

К ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКЕ НАНОСИСТЕМ: ОБЪЕМНЫЙ (ВАКАНСИОННЫЙ) ЭФФЕКТ¹

© 2020 г. **В. И. Вигдорович¹**, **М. В. Вигдорович^{2,*}**, **Л. Е. Цыганкова^{1,3}**

¹ ФГБНУ “Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве”, Тамбов, 392022 Россия

² Angara GmbH, Дюссельдорф, 40599 Германия

³ Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Тамбов, 392000 Россия

*e-mail: mv016@yahoo.com

Поступила в редакцию 06.10.2020 г.

После доработки 07.11.2020 г.

Принята к публикации 24.11.2020 г.

Сформулирована и решена аналитически задача о понижении термодинамических потенциалов (в т.ч. — энергии Гиббса) нановещества за счет размерного вакансионного эффекта по сравнению с макровеществом в ансамбле наночастиц. Рассмотрены реализации равномерной, линейной, экспоненциальной и нормальной (гауссиан) функций распределения частиц по их размерам. Результаты применены к наноструктурам на основе индия и золота. Продемонстрировано, что понижение термодинамических потенциалов для наноструктур из металлических частиц по сравнению с массивным кристаллом тем существеннее, чем ниже температура плавления металла, поскольку при этом концентрация равновесных вакансий велика. Чем крупнее частицы в ансамбле, тем меньше по абсолютной величине понижение термодинамических потенциалов, что является следствием приближения наноструктуры к массивному кристаллу. Функции распределения, приводящие к увеличению числа ультрамалых и к уменьшению числа крупных частиц, обеспечивают более значительное понижение термодинамических потенциалов. Показано, что наибольшее по абсолютной величине понижение реализуется при экспоненциальной функции распределения частиц, наименьшее — при линейно убывающей функции распределения. Диспергирование вещества в виде наночастиц способно инициировать химические превращения с энергетическим барьером порядка 10^{-18} Дж для индия и 10^{-8} Дж для золота (в расчете на 1 частицу при 300 К).

DOI: 10.1134/S2304487X20060115

ВВЕДЕНИЕ

Генезис наноматериаловедения

Одними из первых работ по наноматериаловедению считаются [1, 2] публикации Г. Гляйтера с соавторами [3, 4]. В этих работах были предложены материалы, названные нанокристаллинами и имеющие газоподобную структуру с характерными размерами до 10 нм. Однако еще в 1883 г. Б. Срезневским [5] было получено уравнение

$$\Delta\lambda = \frac{a^2(1 - \alpha T)}{r}, \quad (1)$$

описывающее понижение теплоты испарения для малых капель (a^2 — т.н. капиллярная постоянная, α — температурный коэффициент, r — радиус кап-

ли). Аналогичные выражения впоследствии были предложены Р. Гельмгольцем [6] и Л. Уллевигом [7]. В 1939 г. П.Э. Стребейко выполнил по тематике “малых объектов” диссертационную работу [8], а с 1952 по 1966 г. А.М. Шербаковым и сотрудниками была опубликована серия работ [9–12], в которой авторы предложили термодинамическое описание “малых объектов” и, в частности, указали на неточность коэффициента уравнения (1), а также получили зависимость поверхностного натяжения от эффективного размера частиц [12]:

$$\sigma(r) = \sigma_\infty \left(1 - \frac{b}{r}\right),$$

где b — толщина приповерхностного слоя “малого объекта”, подтвержденную впоследствии в [13]:

$$\sigma(r) = \sigma_\infty \left(1 - \frac{2\delta}{r}\right),$$

где δ — расстояние между эквимольной разделяющей поверхностью и поверхностью натяжения,

¹ Работа была начата Заслуженным деятелем науки и техники РФ, доктором хим. наук, профессором В.И. Вигдоровичем (*1937–2018) и выполнена при частичном (В.В. Л.Ц.) финансировании Российского научного фонда, проект № 18-16-00006.

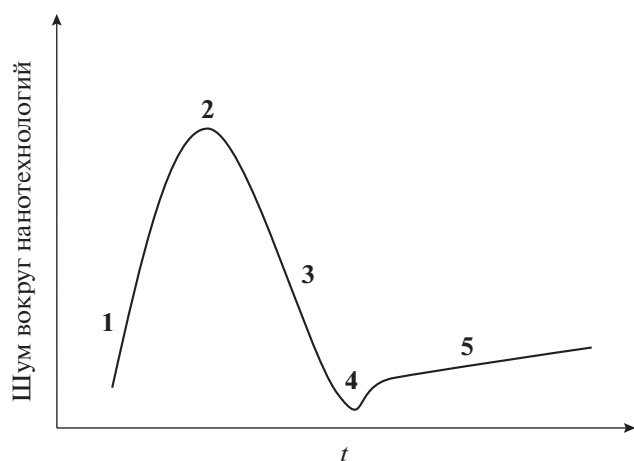


Рис. 1. Этапы развития нанотехнологий по Ю.Д. Третьякову [16].

индекс “ ∞ ” характеризует соответствующую величину применительно к макрообъекту той же природы (“материнская фаза” по терминологии А.И. Русанова).

Однако, публикации [5–13] не вызвали какого-либо резонанса как в научно-технической, так и в более широкой среде, хотя, по существу, явились зародышем теоретического наноматериаловедения (материаловедения в части объектов размерами от 1 до 100 нм). Напротив, работы [3, 4] и последующие публикации в этом направлении привели к совершенно необоснованному и неоправданному представлению, предвещающим чуть ли не рождение новой эры в промышленности и неограниченные экономические перспективы, в целом. Вездесущие средства массовой информации поставили вопрос об эре наноматериалов. На исследования по этой тематике, особенно прикладного характера, обещающие быстрое решение с внедрением выдающихся результатов, направлялись и до сих пор направляются крупные средства. И сегодня развитие индустрии наносистем является одним из приоритетных направлений научных и особенно прикладных исследований [14, 15]. Между тем, достаточно быстро стало понятно, что без развития серьезной теоретической базы ближайшие 25–30 лет говорить о нанотехнологиях не приходится, а говорить об экономических и технологических эффектах в 20–30% не имеет смысла. Хорошо известно, что производительность труда в Японии в 5–6 раз выше, чем в РФ, и без нанотехнологий.

Критический взгляд в отношении близких перспектив наноматериалов и нанотехнологий был высказан Ю.Д. Третьяковым [16–18], предложившим свой взгляд на этапы развития теоретического материаловедения и, в целом, индустрии наносистем (рис. 1).

На рис. 1 участок 1–2 характеризует период гиперболизированных ожиданий, участок 2–3 период разочарований, минимум 4 – потенциальная яма разочарований, участок 4–5 – период создания систематических представлений о нанобъектах индустрии наносистем.

Ранее интерпретация отличия температуры плавления и полиморфных превращений в малых частицах по сравнению с массивными образцами вследствие увеличения роли поверхностной энергии при уменьшении размера частиц была предложена в работах [19, 20]. Их авторы получили зависимость

$$C_r = C_\infty \exp\left(\frac{B \Delta v}{r k T}\right), \quad (2)$$

где C_r и C_∞ – соответственно средние концентрации вакансий в веществе с размером частиц r и макрофазе, Δv – изменение объема при замене атома вакансией, B – характеристика материала.

Затем, в серии работ [21–25] возникающие сложности в термодинамике наносистем были рассмотрены более подробно и высказаны представления об особом, крайне неустойчивом наносостоянии вещества и роли малокомпонентных кластеров в этих процессах [25]. Предтечей настоящей работы является упрощенный оценочный расчет областей неустойчивости наносистем из атомов индия и золота, выполненный в связи с вакансионным эффектом [26].

Таким образом, рассматривая потенциал индустрии наносистем, необходимо иметь в виду и особенности в закономерностях поведения наноструктурированных материалов. Следует отдавать себе отчет в том, что, подобно термодинамическим, кинетические и структурные особенности, как правило, играют решающую роль в процессах, протекающих в наносистемах и с наносистемами, определяя функциональные свойства объектов соответствующей индустрии [14, 15, 21–26].

Основы термодинамики нановещества

Рассмотрим некоторое наносостояние вещества [21], характерное для определенных идеализированных условий существования наносистемы, когда поверхность наночастиц не взаимодействует с окружающей средой. В первом приближении, это некоторое промежуточное состояние вещества между его существованием в виде отдельных атомов и молекул с очень малой энергией кооперативного взаимодействия и, напротив, в виде конденсированной фазы с размером частиц более 100 нм. В таком промежуточном состоянии многократно повышена реакционная способность активных центров, а само состояние представляется весьма неустойчивым. Примером системы такого типа является, например, мета-

стабильная свежееобразованная поверхность металла, ювенильные высокоактивные центры которой быстро блокируются молекулами веществ, адсорбирующимися из окружающей среды [14, 15, 22].

Несомненно, что всякое взаимодействие наноструктурированных веществ (НСВ) независимо от их химической природы имеет общие термодинамические особенности. Применительно к НСВ, эффективный размер частиц становится термодинамическим параметром, от которого зависят свойства вещества так же или даже более существенно, чем, например, от температуры. В частности, химический потенциал вещества μ_∞ при некотором стандартном состоянии, выбираемом достаточно произвольно, является постоянным только для массивных частиц с эффективным размером $r > 100$ нм. В наноразмерной области дисперсности вещества при прочих неизменных условиях действительна зависимость [14, 15, 23]:

$$\mu_i = \mu_{i,\infty} + f_i(r), \quad i = \overline{1...m}, \quad (3)$$

где r — размер частицы как термодинамический параметр, индекс i нумерует частицы разного размера.

Принципиальное решение проблемы наноразмерности предложено в [20]. Поверхностная энергия является функцией дисперсности частиц и наличия дефектов, связь концентрации вакансий с размером частиц передается уравнением (2), а размер частиц r играет роль термодинамического параметра. При $r \leq 10$ нм вклад концентрации вакансий становится особенно существенным. При диспергировании оценка энергетического сдвига связана с изменением потенциала Гиббса за счет двух слагаемых, одно из которых отражает изменение поверхностной энергии (поверхностный фактор), а другое — наличие вакансий или, иначе говоря, малую размерность дисперсной фазы — “наночастиц” (объемный, или вакансионный, фактор):

$$\delta G = \frac{A}{\rho N_A} \frac{B}{r} - kT(C_r - C_\infty), \quad (4)$$

где ρ — плотность, A — атомный вес, N_A — число Авогадро. В [20] сделан вывод, что диспергирование материала способно инициировать химические превращения с энергетическим барьером порядка 10–100 кДж/моль. Как непосредственно следует из [19, 20], функция $f_i(r)$ в уравнении (3) в случае малых частиц принимает вид:

$$f_i(r_i) = -kT C_\infty \left(\exp \left(\frac{B \Delta v}{kT} \cdot \frac{1}{r_i} \right) - 1 \right) \quad (5)$$

Тогда широко известное уравнение первого начала термодинамики, когда, помимо механической работы имеет место превращение вещества [27]

$$\partial Q = du + pdv + \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i,$$

принимает вид

$$\partial Q = du + pdv + \sum_{i=1}^m [\mu_{i,\infty} + f_i(r)] dN_i \quad (6)$$

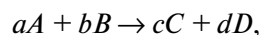
Для того же случая вместо уравнения [15]

$$dU = TdS - pdv + \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i$$

следует использовать зависимость [14, 15, 23]:

$$dU = TdS - pdv + \sum_{i=1}^m [\mu_{i,\infty} + f_i(r)] dN_i \quad (7)$$

Следовательно, изменение внутренней энергии системы связано с эффективным размером частиц любого из претерпевающих превращение веществ. При этом в качестве химического взаимодействия следует рассматривать не только процессы типа



но и адсорбционные явления, взаимную растворимость веществ в твердом состоянии и многие смежные с ними.

Те же особенности характерны для связи изменения свободной энергии Гельмгольца (F) и Гиббса (G) с термодинамическими параметрами системы

$$dF = -pdv - SdT + \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i \quad (8)$$

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^m \mu_i dN_i \quad (9)$$

и др., когда в случае наноструктурированных систем последний член правых частей уравнений (6)–(9) должен быть учтен в виде:

$$\sum_{i=1}^m [\mu_{i,\infty} + f_i(r)] dN_i \quad (10)$$

Известно, что малоатомные кластеры играют подчас решающую роль в процессах с участием наноразмерных частиц [25]. Согласно [25], уравнение (3) для таких кластеров Cu_m , Ag_m , Au_m может принимать вид:

$$\mu_i = \mu_{i,\infty} + \hat{f}_i(m)$$

где m — число атомов в малоатомном кластере.

Основы кинетики процессов с нановеществом

Существенное влияние должно, несомненно, оказывать наносостояние вещества и на кинетику

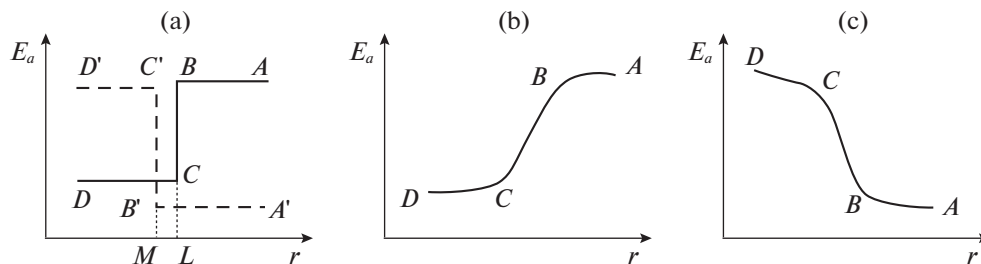


Рис. 2. Некоторые типы зависимости $E_a = f(r)$ для наносистем.

процессов, протекающих с его участием. Можно рассмотреть влияние эффективных размеров наночастиц на кинетические показатели процессов — константы скоростей прямых или обратных реакций, коэффициенты диффузии, состав промежуточных комплексов и т.д. Но целесообразнее оценивать влияние эффективных параметров наноразмерных частиц на интегральный кинетический фактор — энергию активации E_a , описываемую уравнением Аррениуса [28].

$$E_a = -\ln(k_r/k_0)RT,$$

где k_r — константа скорости, T — абсолютная температура, k_0 — размерная константа, R — универсальная газовая постоянная. Отметим, что k_0 и E_a не зависят или слабо зависят от температуры в определенном ее интервале. Однако, подобная картина имеет место лишь для макроразмерных ($r > 100$ нм) участников химических процессов. В случае наноструктурированных систем при $T = \text{const}$ наличие зависимости

$$E_a = f(r) \quad (11)$$

несомненно. Возможные варианты зависимости (11) графически представлены на рис. 2.

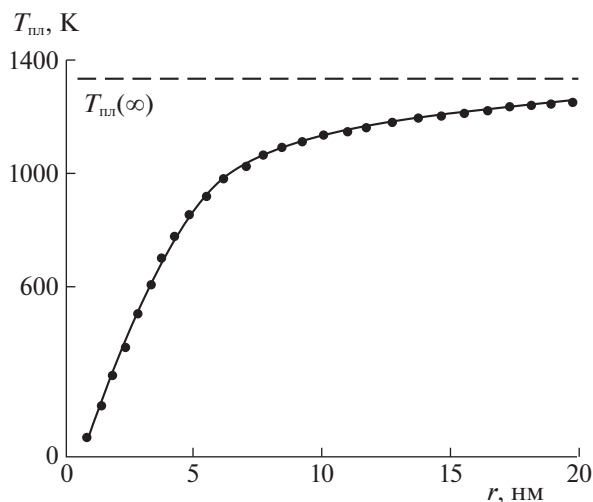


Рис. 3. Зависимость температуры плавления золота от размера частиц.

Их вид вытекает из данных рис. 3 и более широко из результатов, приведенных в [28]. Рассмотрим вид зависимости (11) более подробно. На рис. 2а (сплошная линия) и рис. 2б имеет место снижение величины E_a с уменьшением размера частиц r . Одновременно на рис. 2а (пунктир) и 2с наблюдается повышение E_a с уменьшением r . Рис. 2а представляет ступенчатые, а рис. 2б,с — плавные зависимости E_a от r .

На рис. 2а в области величин r , соответствующих участку AB , взаимодействуют микро- или наноструктуры ($r < 100$ нм), которые не обладают наноэффектом. При этом под наноэффектом понимается влияние размера частиц на E_a , обусловленную энергетикой процесса, а не абсолютные значения их эффективных размеров или удельной поверхности ($S_{уд}$), которые связаны между собой зависимостью [29, 30]:

$$S_{уд} = \omega/r,$$

где $S_{уд}$ характеризует отношение эффективной поверхности частиц к их объему, ω — безразмерная константа, определяемая формой частиц, r — их размер. В точках, соответствующих $r = L$ или $r = M$ (рис. 2а), происходит резкое изменение рассматриваемого кинетического параметра, в данном случае — E_a . При этом L и M не являются фундаментальными константами, независимыми от природы систем и условий, при которых протекает взаимодействие.

С последующими изменениями r , т.е. при $r < L$ или $r < M$ (рис. 2а), система становится наноструктурированной и находится в наносостоянии, которое может нарушаться внешним воздействием (например, адсорбцией микропримесей воздуха). Завершается это состояние по мере снижения величины r переходом к атомным и молекулярным системам (газы).

Как следует из рис. 2, рассматриваемый характер E_a может, в принципе, привести как к возрастанию, так и к снижению энергии активации процесса. В технологическом плане интересны оба маршрута. Маршрут $ABCD$ (рис. 2а) ведет к повышению скорости реакции и, следовательно, интересен по отношению к процессам, связанным с

получением целевого продукта (ЦП). Маршрут $A'B'C'D'$ (рис. 2а) ведет к накоплению побочных продуктов (ПП) и снижает выход по ЦП.

Вместе с тем, вариант показанных на рис. 2а маршрутов является упрощенным модельным случаем. Более вероятны зависимости, приведенные на рис. 2б и 2с. Характерный, экспериментально наблюдаемый пример такой зависимости приведен на рис. 3 [15].

Причины неустойчивости наносоостояния могут быть множественными и связаны с изменением термодинамических потенциалов вещества в дисперсионном состоянии по сравнению с макровеществом.

ЗАДАЧА О ВАКАНСИОННОМ ПОНИЖЕНИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Очевидно, что более выраженный эффект понижения термодинамических потенциалов (в частности, энергии Гиббса) придает наносистеме большую устойчивость, повышая ее резистентность по отношению к вышеупомянутым внешним воздействиям. Потому моделирование понижения термодинамических потенциалов является важным для понимания вопросов устойчивости наносистем. Настоящая работа представляет такое моделирование в зависимости от распределения частиц по их размерам (радиусам) с учетом объемного (вакансионного) фактора в уравнении (4).

Решение в квадратурах задачи о вакансионном понижении термодинамических потенциалов

В этих целях обратимся к введенному выше уравнению (3), корректирующему классический химический потенциал системы одномерных частиц i -го сорта, характеризующихся радиусом r_i , на величину (5). Характеристика вещества B и объем возникающей вакансии Δv при покидании частицы атомом от сорта частиц не зависят. Таким образом, индекс i нумерует группы частиц общим количеством m по их размерам от $r_{\min}$ ($i = 1$) до $r_{\max}$ ($i = m$).

Величина $f_i(r)dN_i$ определяет изменение приведенных выше термодинамических потенциалов за счет объемного (вакансионного) эффекта наноструктуры i -го сорта частиц, а именно (используем далее обозначение δE для изменения каждого из термодинамических потенциалов, т.е. $\delta Q = \delta U = \delta F = \delta G \equiv \delta E$)

$$\delta E_i = -kTC_{\infty} \left(e^{\frac{B\Delta v}{kT} \frac{1}{r_i}} - 1 \right) \delta N_i$$

или в интегральном виде с учетом числа частиц в единице объема $n_i(r_i) = N_i(r_i)/V$

$$\begin{aligned} \delta E &= -kTC_{\infty} \sum_{i=1}^m \left(e^{\frac{B\Delta v}{kT} \frac{1}{r_i}} - 1 \right) \delta N_i = \\ &= -kTC_{\infty} V \sum_{i=1}^m \left(e^{\frac{B\Delta v}{kT} \frac{1}{r_i}} - 1 \right) \delta n_i(r_i) = \dots \end{aligned}$$

Рассмотрим функции под знаком суммы. Концентрация частиц n_i из физических соображений не может представлять собой функцию с особенностями типа разрывов и с очевидностью принадлежит классу как минимум непрерывно дифференцируемых функций. Первый член в скобках является монотонно убывающей до нуля функцией r_i во всей рассматриваемой области определения. При достаточно больших $r_{\max}$ значение этого члена близко к нулю. Эти соображения делают правомерным следующий переход от суммы к интегралу

$$\dots = -kTC_{\infty} V \int_{r_{\min}}^{r_{\max} + \delta r_{\max}} \left(e^{\frac{B\Delta v}{kT} \frac{1}{r}} - 1 \right) n(r) dr,$$

где $\delta r_{\max} > 0$, непрерывная функция $n(r)$ принимает смысл распределения числа частиц по их радиусам. Точное определение верхнего предела интегрирования является в общем случае непросто задачей, однако в данном случае решать ее не требуется по той причине, что член в скобках в подынтегральном выражении экспоненциально стремится к нулю в области $r_{\max}$, делая вклад в интеграл на сегменте $[r_{\max}, r_{\max} + \delta r_{\max}]$ экспоненциально малым. Это позволяет пренебречь $\delta r_{\max}$:

$$\delta E \approx -kTC_{\infty} V \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \left(e^{\frac{B\Delta v}{kT} \frac{1}{r}} - 1 \right) n(r) dr \quad (12)$$

Уравнение (12) представляет собой решение в квадратурах задачи о вакансионном понижении термодинамических потенциалов наноструктуры по сравнению с макровеществом. Интегрирование в (12) проводится от минимального до максимального размера наноструктур, т.е. в общем случае от 1 до 100 нм. Это понижение энергии, очевидно, исчезает при переходе к макроструктурам, так как при таком переходе имеем $r_{\min} \rightarrow r_{\max} \rightarrow \infty$, и в силу очевидной непрерывности подынтегральных функций интеграл стремится к нулю в смысле Римана.

Распределения частиц по радиусам

Рассмотрим следствия уравнения (12) для различных распределений числа частиц $n(r)$ по их радиусам, вводя нормировку на общее число n_i частиц всех размеров в единице объема:

$$\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} n(r) dr = n_i \quad (13)$$

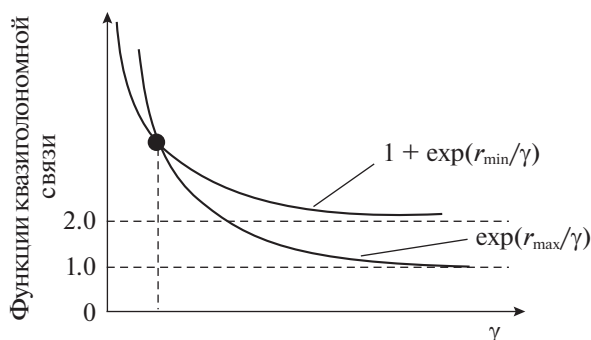


Рис. 4. Функции квазиголономной связи экспоненциально возрастающего распределения (22).

В качестве таковых рассмотрим равномерное распределение числа частиц (т.е. n не зависит от радиуса частиц)

$$n(r) = \frac{n_t}{r_{\max} - r_{\min}}, \quad (14)$$

линейные распределения – возрастающее

$$n(r) = n_t[n_{\min} + g(r - r_{\min})] \quad (15)$$

и убывающее

$$n(r) = n_t[n_{\max} - g(r - r_{\min})] \quad (16)$$

с градиентом концентрации

$$g = \frac{n_{\max} - n_{\min}}{r_{\max} - r_{\min}} = \frac{2}{r_{\max} - r_{\min}} \left[\frac{1}{r_{\max} - r_{\min}} - n_{\min} \right],$$

накладываемые, в силу нормировки (13), квазиголономную связь на допустимые концентрации самых мелких и самых крупных частиц

$$n_{\max} + n_{\min} = \frac{2}{r_{\max} - r_{\min}}, \quad (17)$$

экспоненциально возрастающее распределение

$$n(r) = n_t \frac{1}{\gamma} e^{r/\gamma}, \quad (18)$$

где $\gamma > 0$ обычно называется модулем распределения и определяется квазиголономной связью, следующей из нормировки (13) в виде

$$e^{r_{\max}/\gamma} - e^{r_{\min}/\gamma} = 1, \quad (19)$$

а также нормальное (в общем случае, несимметрично усеченное) распределение

$$n(r) = n_t \frac{1}{\sigma} \exp \left[-\frac{(r - r_0)^2}{2\sigma^2} \right], \quad (20)$$

где $r_{\min} < r_0 < r_{\max}$, с квазиголономной связью вследствие нормировки (13)

$$\Phi \left(\frac{r_{\max} - r_0}{\sqrt{2}\sigma} \right) - \Phi \left(\frac{r_{\min} - r_0}{\sqrt{2}\sigma} \right) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \quad (21)$$

между дисперсией σ^2 , предельными радиусами частиц и наиболее вероятным значением радиуса частиц r_0 , где $\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$ – интеграл ошибок [31].

Квазиголономная связь (17) в случае линейных распределений (15) и (16) накладывает естественное ограничение на $r_{\max}$, при которых распределение имеет смысл, а именно – $n_{\max}$ в квазиголономной связи должно удовлетворять условию

$$n_{\max} = \frac{2}{r_{\max} - r_{\min}} - n_{\min} > n_{\min},$$

откуда немедленно следует

$$r_{\max} < \frac{1}{n_{\min}} + r_{\min}$$

И наоборот, из последнего уравнения можно определить, какие $n_{\min}$ являются допустимыми при минимальном и максимальном радиусах линейно распределенных частиц:

$$n_{\min} < \frac{1}{r_{\max} - r_{\min}}$$

При рассматриваемых в настоящей работе предельных значениях радиусов частиц получаем $n_{\min} \leq 0.01 \text{ нм}^{-1}$.

Квазиголономная связь (19) в случае экспоненциально возрастающего распределения (18) позволяет найти модуль распределения γ . Запишем квазиголономную связь (19) в следующем виде (рис. 4):

$$e^{r_{\max}/\gamma} = 1 + e^{r_{\min}/\gamma} \quad (22)$$

Решение уравнения (22) относительно γ может быть найдено методом последовательных приближений. В качестве нулевого приближения рассмотрим предел $\gamma \rightarrow \infty$ и разложим экспоненты в ряд Маклорена по степеням $1/\gamma$, ограничившись двумя первыми слагаемыми:

$$\gamma^{(0)} = r_{\max} - r_{\min} \quad (23)$$

Последующие, k -е, приближения ищем по рекуррентному уравнению на основе уравнения (22)

$$e^{r_{\max}/\gamma^{(k+1)}} = 1 + e^{r_{\min}/\gamma^{(k)}}, \quad k = 0, 1, \dots,$$

что позволяет построить последовательность $\{\gamma^{(k)}\}$, сходящуюся к решению:

$$\gamma^{(k)} = r_{\max} \ln^{-1} \left[1 + \left[1 + \dots \left(1 + e^{\frac{r_{\min}}{r_{\max} - r_{\min}}} \right)^{\frac{r_{\min}}{r_{\max}}} \right]^{\frac{r_{\min}}{r_{\max}}} \right] \quad \{(k-1) \text{ раз}\} \quad (24)$$

Так, для $\gamma^{(3)}$ имеем

$$\gamma^{(3)} = \frac{r_{\max}}{\ln \left[1 + \left[1 + \left(1 + e^{\frac{r_{\min}}{r_{\max} - r_{\min}}} \right)^{\frac{r_{\min}}{r_{\max}}} \right]^{\frac{r_{\min}}{r_{\max}}} \right]}$$

В единицах измерения r получаем, в частности, последовательность решений для различных комбинаций $r_{\min}$ и $r_{\max}$, представленную в табл. 1. Как следует из ее данных, чем шире диапазон радиусов частиц $r_{\max} - r_{\min}$, тем быстрее сходится последовательность решений. При нахождении решений с достаточно широким диапазоном нет необходимости прибегать к пяти и более итерациям.

Квазиголономная связь (21) в случае нормального распределения (20) позволяет приближенно находить корень из дисперсии σ^2 методом возмущений. Будем искать решение уравнения (21) в виде

$$\sigma = \sigma^{(0)} + \sigma^{(1)} + \sigma^{(2)} \quad (25)$$

Подставляя его в уравнение (21), с учетом асимптотической аппроксимации интеграла ошибок $\Phi(x)$ первыми тремя членами разложения [31]

$$\Phi(x) \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(x - \frac{x^3}{3} + \frac{x^5}{10} \right)$$

при малых значениях аргумента получим

$$\frac{r_{\max} - r_{\min}}{\sigma^{(0)} \left(1 + \frac{\sigma^{(1)}}{\sigma^{(0)}} + \frac{\sigma^{(2)}}{\sigma^{(0)}} \right)} + \frac{(r_{\min} - r_0)^3 - (r_{\max} - r_0)^3}{6\sigma^{(0)3} \left(1 + \frac{\sigma^{(1)}}{\sigma^{(0)}} + \frac{\sigma^{(2)}}{\sigma^{(0)}} \right)^3} - \frac{(r_{\min} - r_0)^5 - (r_{\max} - r_0)^5}{40\sigma^{(0)5} \left(1 + \frac{\sigma^{(1)}}{\sigma^{(0)}} + \frac{\sigma^{(2)}}{\sigma^{(0)}} \right)^5} = 1$$

Преобразование трехчленов в знаменателях по формуле Маклорена приводит к следующему уравнению:

$$\begin{aligned} & \frac{r_{\max} - r_{\min}}{\sigma^{(0)}} \left(1 - \frac{\sigma^{(1)}}{\sigma^{(0)}} - \frac{\sigma^{(2)}}{\sigma^{(0)}} + \frac{1}{2} \frac{\sigma^{(1)2}}{\sigma^{(0)2}} + \dots \right) + \\ & + \frac{(r_{\min} - r_0)^3 - (r_{\max} - r_0)^3}{6\sigma^{(0)3}} \times \\ & \times \left(1 - 3 \frac{\sigma^{(1)}}{\sigma^{(0)}} - 3 \frac{\sigma^{(2)}}{\sigma^{(0)}} + 6 \frac{\sigma^{(1)2}}{\sigma^{(0)2}} + \dots \right) - \\ & - \frac{(r_{\min} - r_0)^5 - (r_{\max} - r_0)^5}{40\sigma^{(0)5}} \times \\ & \times \left(1 - 5 \frac{\sigma^{(1)}}{\sigma^{(0)}} - 5 \frac{\sigma^{(2)}}{\sigma^{(0)}} + 15 \frac{\sigma^{(1)2}}{\sigma^{(0)2}} + \dots \right) = 1 \end{aligned}$$

Таблица 1. Первые 5 членов последовательности $\gamma^{(k)}$ решений уравнения (22), рассчитанные по уравнениям (23) и (24), для различных комбинаций $r_{\min}$ и $r_{\max}$

$r_{\min}$	$r_{\max}$	$\gamma^{(0)}$	$\gamma^{(1)}$	$\gamma^{(2)}$	$\gamma^{(3)}$	$\gamma^{(4)}$
1	15	14	20.56	21.57	20.93	20.91
	35	34	49.44	50.46	49.78	49.77
	75	74	107.15	108.19	107.48	107.48
	100	99	143.22	144.26	143.55	143.55
15	100	85	127.34	141.76	133.79	133.20
35	100	65	100.18	129.64	119.44	117.60
75	100	25	32.80	74.49	75.86	76.63

Рассматривая его как разложение по степеням малости $\frac{\sigma^{(i)}}{\sigma^{(0)}}$, получим следующие уравнения: для

$\sigma^{(0)}$ с учетом первых степеней при $i = 0$

$$\frac{r_{\max} - r_{\min}}{\sigma^{(0)}} = 1,$$

откуда получаем

$$\sigma^{(0)} = r_{\max} - r_{\min}, \quad (26)$$

для $\sigma^{(1)}$ с учетом первых степеней при $i = 1$ имеем уравнение

$$\begin{aligned} & \frac{(r_{\min} - r_0)^3 - (r_{\max} - r_0)^3}{6\sigma^{(0)3}} = \\ & = \frac{\sigma^{(1)}}{\sigma^{(0)}} \left[\frac{(r_{\min} - r_0)^3 - (r_{\max} - r_0)^3}{2\sigma^{(0)3}} + 1 \right], \end{aligned}$$

откуда путем простых алгебраических преобразований получаем

$$\sigma^{(1)} = \frac{\sigma^{(0)}}{3} \frac{(r_{\min} - r_0)^3 - (r_{\max} - r_0)^3}{(r_{\min} - r_0)^3 - (r_{\max} - r_0)^3 + 2\sigma^{(0)3}}, \quad (27)$$

для $\sigma^{(2)}$ с учетом первых степеней при $i = 2$ и вторых степеней при $i = 1$ имеем уравнение

$$\begin{aligned} & \frac{\sigma^{(2)}}{\sigma^{(0)}} \left[-1 - \frac{1}{2} \frac{(r_{\min} - r_0)^3 - (r_{\max} - r_0)^3}{\sigma^{(0)3}} + \right. \\ & + \left. \frac{1}{8} \frac{(r_{\min} - r_0)^5 - (r_{\max} - r_0)^5}{\sigma^{(0)5}} \right] + \\ & + \frac{\sigma^{(1)2}}{\sigma^{(0)2}} + \frac{(r_{\min} - r_0)^3 - (r_{\max} - r_0)^3}{\sigma^{(0)3}} \frac{\sigma^{(1)2}}{\sigma^{(0)2}} - \\ & - \frac{1}{40} \frac{(r_{\min} - r_0)^5 - (r_{\max} - r_0)^5}{\sigma^{(0)5}} \times \\ & \times \left(1 - 5 \frac{\sigma^{(1)}}{\sigma^{(0)}} + 15 \frac{\sigma^{(1)2}}{\sigma^{(0)2}} \right) = 0 \end{aligned}$$

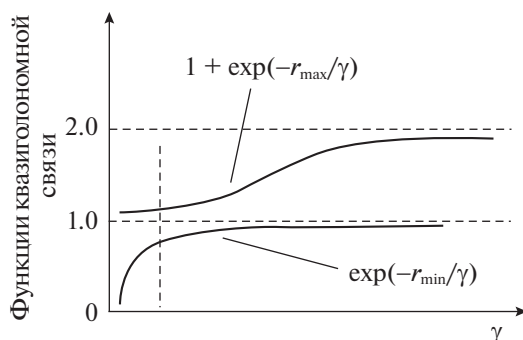


Рис. 5. Функции квазиголономной связи экспоненциально убывающего распределения.

откуда получаем

$$\sigma^{(2)} = \frac{\frac{1}{40} \frac{(r_{\min} - r_0)^5 - (r_{\max} - r_0)^5}{\sigma^{(0)5}} \left(1 - 5 \frac{\sigma^{(1)}}{\sigma^{(0)}} + 15 \frac{\sigma^{(1)2}}{\sigma^{(0)2}} \right) - \frac{\sigma^{(1)2}}{\sigma^{(0)2}} - \frac{(r_{\min} - r_0)^3 - (r_{\max} - r_0)^3}{\sigma^{(0)3}} \frac{\sigma^{(1)2}}{\sigma^{(0)2}}}{-\sigma^{(0)} - \frac{1}{2} \frac{(r_{\min} - r_0)^3 - (r_{\max} - r_0)^3}{\sigma^{(0)2}} + \frac{1}{8} \frac{(r_{\min} - r_0)^5 - (r_{\max} - r_0)^5}{\sigma^{(0)4}}} \quad (28)$$

Численное нахождение корня из дисперсии σ^2 позволяет оценить, насколько удачным является приближенное решение с использованием вышеприведенных уравнений. Таблица 2 представляет такое сопоставление для различных значений $r_{\min}$, $r_{\max}$ и абсциссы вершины гауссиана r_0 . Как следует из ее данных, уравнения (25)–(28) дают хорошее приближение в случае симметрично усеченного гауссиана, которое ухудшается по мере увеличения асимметричности последнего. Кроме того, при малых разностях между $r_{\max}$ и $r_{\min}$ (в пределах 1 нм) погрешность расчета по вышеприведенным уравнениям также увеличивается (в таблице не приведено), однако, такие разности не имеют большого практического значения. Отметим также, что во многих случаях достаточно ограничиться первым приближением $\sigma^{(0)} + \sigma^{(1)}$, относительная погрешность при этом незначительно отличается от таковой при использовании $\sigma^{(0)} + \sigma^{(1)} + \sigma^{(2)}$.

В случае экспоненциально убывающего распределения

$$n(r) = n_t \frac{1}{\gamma} e^{-r/\gamma}$$

квазиголономная связь

$$e^{-r_{\min}/\gamma} - e^{-r_{\max}/\gamma} = 1$$

не позволяет найти γ на множестве $\mathbb{R}$, так как решение данного уравнения в $\mathbb{R}$ отсутствует (рис. 5). Действительно, для любого γ имеют место неравенства $1 < 1 + e^{-r_{\max}/\gamma} < 2$ и $e^{-r_{\min}/\gamma} < 1$. Решения

могут быть найдены только на множестве $\mathbb{C}$ комплексных чисел, что лишает $n(r)$ смысла функции распределения. Данный вывод о невозможности экспоненциально убывающего распределения наночастиц по их радиусам не связан с предельным переходом от суммы к интегралу в предыдущем разделе, поскольку данная квазиголономная связь не имеет решения на $\mathbb{R}$ и при замене $r_{\max} \rightarrow r_{\max} + \delta r_{\max}$. Таким образом, недопустимость экспоненциально убывающего распределения следует непосредственно из природы дисперсности вещества в наноразмерной области [19]. Поскольку данный вывод непосредственно связан с термодинамическим описанием наносистемы, он ограничен исключительно равновесными системами. Другими словами, при искусственном создании такого распределения, не обоснованного термодинамически, оно будет впоследствии в отсутствие внешних воздействий мигрировать в сторону одного из равновесно устойчивых распределений.

Расчет вакансионного понижения термодинамических потенциалов

Введем обозначение $\alpha = \frac{B\Delta v}{kT}$, где α — параметр размерности длины, зависящий от свойств материала — энергетических (B) и геометрических (Δv).

1. Равномерное распределение частиц по радиусам

Рассмотрим понижение энергии для случая равномерного распределения (14) числа частиц

Таблица 2. Приближенное решение уравнения (21) методом возмущений по уравнениям (25)–(28) и численное решение для различных предельных и наиболее вероятного радиусов частиц

$r_{\min}$, нм	$r_{\max}$, нм	r_0 , нм	σ , нм (численно)	σ , нм (методом возмущений)	Относительная погрешность
1	100	50.50	94.668	94.286	0.404%
		34.00	93.209	92.400	0.867%
		67.00	93.209	92.400	0.867%
		1.00	77.643	66.001	14.995%
		100.00	77.643	66.001	14.995%
	75	38.00	70.749	70.476	0.385%
		25.67	69.671	69.067	0.867%
		50.33	69.671	69.067	0.867%
		1.00	58.036	49.334	14.994%
		75.00	58.036	49.334	14.994%
	50	25.50	46.858	46.667	0.409%
		17.33	46.120	45.733	0.839%
		33.67	46.120	45.733	0.839%
		1.00	38.414	32.668	14.956%
		50.00	38.414	32.668	14.956%
	25	13.00	22.946	22.857	0.385%
		9.00	22.596	22.400	0.866%
		17.00	22.596	22.400	0.866%
		1.00	18.823	16.004	14.977%
		25.00	18.823	16.004	14.977%
25	100	62.50	71.721	71.429	0.408%
		50.00	70.613	70.000	0.867%
		75.00	70.613	70.000	0.867%
		25.00	58.821	50.001	14.994%
		100.00	58.821	50.001	14.994%
50	100	75.00	47.804	47.619	0.387%
		66.67	47.062	46.667	0.840%
		83.33	47.062	46.667	0.840%
		50.00	39.197	33.335	14.956%
		100.00	39.197	33.335	14.956%
75	100	87.50	23.907	23.810	0.408%
		83.33	23.538	23.334	0.866%
		91.67	23.538	23.334	0.866%
		75.00	19.607	16.670	14.978%
		100.00	19.607	16.670	14.978%

по их радиусам. Подставив уравнение (14) в уравнение (12), получим:

$$\frac{\delta E_e}{kTC_\infty V n_t} = -\frac{1}{r_{\max} - r_{\min}} \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \left(e^{\frac{\alpha}{r}} - 1 \right) dr =$$

$$= -\frac{1}{r_{\max} - r_{\min}} \left[\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} e^{\frac{\alpha}{r}} dr - (r_{\max} - r_{\min}) \right] = \dots$$

Проведем замену переменной интегрирования $t \equiv 1/r$, в результате чего получим

$$\dots = -\frac{1}{r_{\max} - r_{\min}} \left[\int_{\frac{1}{r_{\max}}}^{\frac{1}{r_{\min}}} e^{\alpha t} t^{-2} dt - (r_{\max} - r_{\min}) \right]$$

Присутствующий в правой части интеграл берется с использованием специальной функции мате-

матической физики – интегральной показательной функции:

$$\frac{\delta E_e}{kTC_\infty Vn_t} = -\frac{1}{\frac{r_{\max}}{r_{\min}} - 1} \times \left\{ \frac{r_{\max}}{r_{\min}} e^{\frac{\alpha}{r_{\max}}} - e^{\frac{\alpha}{r_{\min}}} + \frac{\alpha}{r_{\min}} \left[\text{Ei}^*\left(\frac{\alpha}{r_{\min}}\right) - \text{Ei}^*\left(\frac{\alpha}{r_{\max}}\right) \right] \right\} + 1, \quad (29)$$

где $\text{Ei}^*(z) = \text{Ei}(z) + \pi i$, $\text{Ei}(z)$ – интегральная показательная функция, определяемая на действительной оси x как $\text{Ei}(x) = \int_{-\infty}^x \frac{e^y}{y} dy$ при $x < 0$ и

$$\text{Ei}(x) = -\lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \left[\int_{-x}^{-\varepsilon} \frac{e^{-t}}{t} dt + \int_{\varepsilon}^{+\infty} \frac{e^{-t}}{t} dt \right] \text{ при } x > 0 \quad [31].$$

Поскольку в малых частицах имеет место повышенное содержание вакансий [19], т.е. $C_r > C_\infty$, то $\Delta v > 0$ и, следовательно, $\alpha > 0$. Отсюда следует выбор ветви функции $\text{Ei}(x)$ при расчетах.

Рассмотрим асимптотическое поведение² δE_e по α . При $\alpha \rightarrow 0$ имеет место линейное убывание по абсолютной величине:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_e}{kTC_\infty Vn_t} &\sim -\frac{1}{r_{\max} - r_{\min}} \left\{ r_{\max} \left(1 + \frac{\alpha}{r_{\max}} \right) - r_{\min} - \frac{\alpha}{r_{\min}} + \right. \\ &\quad \left. + \alpha \left[\ln \frac{\alpha}{r_{\min}} - \ln \frac{\alpha}{r_{\max}} - \frac{\alpha}{r_{\min}} + \frac{\alpha}{r_{\max}} \right] - r_{\max} + r_{\min} \right\} \\ &= -\frac{\alpha}{r_{\max} - r_{\min}} \ln \frac{r_{\max}}{r_{\min}} \end{aligned}$$

При $\alpha \rightarrow +\infty$, действуя аналогично, с учетом $\text{Ei}^*(x \rightarrow +\infty) \sim \frac{e^x}{x} \left(1 + \frac{1!}{x} \right)$ получаем экспоненциальный рост по модулю:

$$\frac{\delta E_e}{kTC_\infty Vn_t} \sim -\frac{r_{\min}^2}{r_{\max} - r_{\min}} \frac{e^{\frac{\alpha}{r_{\min}}}}{\alpha}$$

характерный и для рассматриваемых ниже распределений.

2. Линейные распределения частиц по радиусам

Рассмотрим понижение энергии в случае линейно возрастающего и линейно убывающего распределений числа частиц по их радиусам. При возрастающем распределении (15), когда число частиц большего радиуса доминирует над числом частиц меньшего радиуса, после подстановки в уравнение (12) имеем

² Символ “~” здесь и далее означает, что соотношение выражений слева и справа от “~” равно 1 в рассматриваемом пределе, т.е. выражение справа является асимптотическим приближением выражения слева.

$$\frac{\delta E_{li}}{kTC_\infty Vn_t} =$$

$$= -\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \left[n_{\min} + (n_{\max} - n_{\min}) \frac{r - r_{\min}}{r_{\max} - r_{\min}} \right] \left(e^{\frac{\alpha}{r}} - 1 \right) dr$$

В правой части присутствует более сложный интеграл $\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} r e^{\frac{\alpha}{r}} dr$, нежели выше, который берется с использованием такой же замены переменной и последующим интегрированием по частям (см. также [32]). В итоге получаем

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_{li}}{kTC_\infty Vn_t} &= -\frac{n_{\min} r_{\min}}{\left(\frac{r_{\max}}{r_{\min}} - 1 \right)} \times \left\{ \left[\frac{r_{\max}}{r_{\min}} - \frac{n_{\max}}{n_{\min}} \right] \times \right. \\ &\quad \times \left[\frac{r_{\max}}{r_{\min}} e^{\frac{\alpha}{r_{\max}}} - e^{\frac{\alpha}{r_{\min}}} + \frac{\alpha}{r_{\min}} \times \right. \\ &\quad \times \left(\text{Ei}^*\left(\frac{\alpha}{r_{\min}}\right) - \text{Ei}^*\left(\frac{\alpha}{r_{\max}}\right) \right) \left. \right] + \frac{1}{2} \left[\frac{n_{\max}}{n_{\min}} - 1 \right] \times \\ &\quad \times \left[\frac{r_{\max}^2}{r_{\min}^2} e^{\frac{\alpha}{r_{\max}}} - e^{\frac{\alpha}{r_{\min}}} + \frac{\alpha}{r_{\min}} \left(\frac{r_{\max}}{r_{\min}} e^{\frac{\alpha}{r_{\max}}} - e^{\frac{\alpha}{r_{\min}}} \right) + \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{\alpha^2}{r_{\min}^2} \left(\text{Ei}^*\left(\frac{\alpha}{r_{\min}}\right) - \text{Ei}^*\left(\frac{\alpha}{r_{\max}}\right) \right) \right] \right\} + 1 \end{aligned} \quad (30)$$

Аналогично для убывающего распределения (16), когда частицы меньшего радиуса преобладают, подстановка в уравнение (12) приводит к уравнению

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_{ld}}{kTC_\infty Vn_t} &= -\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \left[n_{\max} - (n_{\max} - n_{\min}) \frac{r - r_{\min}}{r_{\max} - r_{\min}} \right] \times \\ &\quad \times \left(e^{\frac{\alpha}{r}} - 1 \right) dr = -\frac{n_{\min} r_{\min}}{\left(\frac{r_{\max}}{r_{\min}} - 1 \right)} \times \\ &\quad \times \left\{ \left[\frac{n_{\max} \frac{r_{\max}}{r_{\min}} - 1}{\frac{r_{\max}}{r_{\min}} - 1} \right] \left[\frac{r_{\max}}{r_{\min}} e^{\frac{\alpha}{r_{\max}}} - e^{\frac{\alpha}{r_{\min}}} + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{\alpha}{r_{\min}} \left(\text{Ei}^*\left(\frac{\alpha}{r_{\min}}\right) - \text{Ei}^*\left(\frac{\alpha}{r_{\max}}\right) \right) \right] - \frac{1}{2} \frac{n_{\max} - 1}{\frac{r_{\max}}{r_{\min}} - 1} \right. \\ &\quad \left. \left[\frac{r_{\max}^2}{r_{\min}^2} e^{\frac{\alpha}{r_{\max}}} - e^{\frac{\alpha}{r_{\min}}} + \frac{\alpha}{r_{\min}} \left(\frac{r_{\max}}{r_{\min}} e^{\frac{\alpha}{r_{\max}}} - e^{\frac{\alpha}{r_{\min}}} \right) + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{\alpha^2}{r_{\min}^2} \left(\text{Ei}^*\left(\frac{\alpha}{r_{\min}}\right) - \text{Ei}^*\left(\frac{\alpha}{r_{\max}}\right) \right) \right] \right\} + 1 \end{aligned} \quad (31)$$

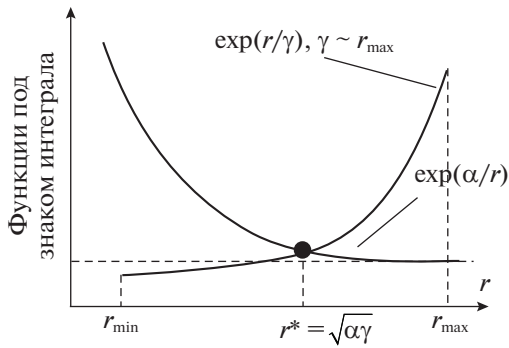


Рис. 6. Функции под знаком интеграла $\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} e^{\frac{r}{\gamma} + \frac{\alpha}{r}} dr$ при экспоненциальном распределении.

3. Экспоненциальное распределение частиц по радиусам

Подстановка уравнения (18) в уравнение (12) дает

$$\frac{\delta E_{ei}}{kTC_{\infty}Vn_i} = -\frac{1}{\gamma} \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} e^{r/\gamma} \left(e^{\frac{\alpha}{r}} - 1 \right) dr$$

Значение интеграла $\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} e^{\frac{r}{\gamma} + \frac{\alpha}{r}} dr$ в правой части не известно ни в элементарных, ни в специальных функциях. Рассмотрим свойства этого интеграла. В случае, если соотношение констант γ и α и нормировка на n_i приводят физически к тому, что предел интегрирования $r_{\max}$ может трактоваться как близкий к $+\infty$ для e^r , но ограниченный для $e^{\frac{\alpha}{r}}$, то область динамического экспоненциального роста подынтегральной функции не успевает наступить. Физически такое распределение приведет к следствиям, сходным с рассмотренным выше для линейно возрастающего распределения. Если же динамичный экспоненциальный рост подынтегральной функции имеет место (т.е. $e^{\frac{\alpha}{r}}$ принимает весьма большие значения, и число частиц большого радиуса на порядок и более превышает число частиц малого радиуса), то имеет место следующая картина (рис. 6).

При этом можно приближенно считать ($r^* = \sqrt{\alpha\gamma}$ – точка пересечения функций $y = e^r$ и $y = e^{\frac{\alpha}{r}}$)

$$\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} e^{\frac{r}{\gamma} + \frac{\alpha}{r}} dr \approx \int_{r_{\min}}^{r^*} e^{\frac{r}{\gamma}} dr + \int_{r^*}^{r_{\max}} e^{\frac{\alpha}{r}} dr \quad (32)$$

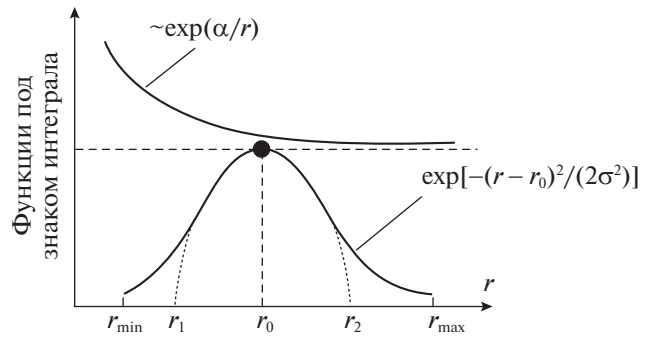


Рис. 7. Функции под знаком интеграла (34) при нормальном распределении.

поскольку при $r_{\min} < r < r^*$ имеет место $e^{\frac{r}{\gamma}} = O(1)$, а при $r^* < r < r_{\max}$, напротив, $e^{\frac{\alpha}{r}} = O(1)$. Приведенные в правой части уравнения (32) интегралы легко берутся с учетом изложенного выше, в результате чего получаем

$$\frac{\delta E_{ei}}{kTC_{\infty}Vn_i} \approx -\left\{ \sqrt{\frac{\alpha}{\gamma}} e^{\sqrt{\alpha/\gamma}} - \frac{r_{\min}}{\gamma} e^{\frac{\alpha}{r_{\min}}} + \frac{\alpha}{\gamma} \left[\text{Ei}^*\left(\frac{\alpha}{r_{\min}}\right) - \text{Ei}^*\left(\sqrt{\frac{\alpha}{\gamma}}\right) \right] + e^{\frac{r_{\max}}{\gamma}} - e^{\frac{\alpha}{\sqrt{\gamma}}} \right\} + 1 \quad (33)$$

4. Нормальное (усеченное) распределение частиц по радиусам

Подстановка уравнения (20) в уравнение (12) дает

$$\frac{\delta E_G}{kTC_{\infty}Vn_i} = -\frac{1}{\sigma} \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \exp\left[-\frac{(r-r_0)^2}{2\sigma^2}\right] \left(e^{\frac{\alpha}{r}} - 1 \right) dr \quad (34)$$

Значение интеграла $\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \exp\left[-\frac{(r-r_0)^2}{2\sigma^2}\right] e^{\frac{\alpha}{r}} dr$ в правой части не известно ни в элементарных, ни в специальных функциях. Для его оценки воспользуемся методом перевала [33]. Подынтегральная функция представляет собой произведение двух функций, представленных на рис. 7.

Заменим гауссиан на рис. 7 параболой, так что их вершины $(r_0, 1)$ совпадают, а ветви параболы пересекают ось абсцисс в точках $r_0 - \sqrt{2}\sigma$ и $r_0 + \sqrt{2}\sigma$. Уравнение параболы при этом имеет вид

$$y(r) = 1 - \frac{(r - r_0)^2}{2\sigma^2}$$

Замена гауссиана параболой в рассматриваемом интеграле дает

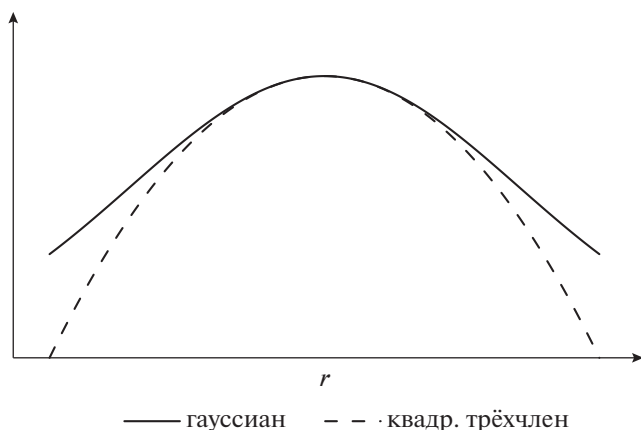


Рис. 8. Метод перевала применительно к вычислению интеграла в уравнении (34).

$$\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \exp\left[-\frac{(r-r_0)^2}{2\sigma^2}\right] e^{\frac{\alpha}{r}} dr \approx \int_{r_1}^{r_2} \left[1 - \frac{(r-r_0)^2}{2\sigma^2}\right] e^{\frac{\alpha}{r}} dr \quad (35)$$

$$\text{где } r_1 = \begin{cases} r_0 - \sqrt{2}, & \text{если } r_0 - \sqrt{2}\sigma > r_{\min} \\ r_{\min}, & \text{если } r_0 - \sqrt{2}\sigma \leq r_{\min} \end{cases},$$

$$r_2 = \begin{cases} r_0 + \sqrt{2}\sigma, & \text{если } r_0 + \sqrt{2}\sigma < r_{\max} \\ r_{\max}, & \text{если } r_0 + \sqrt{2}\sigma \geq r_{\max} \end{cases}$$

Аналогично ранее рассмотренному, приведенные в правой части уравнения (35) интегралы могут быть вычислены, что дает нижеследующее уравнение для понижения термодинамических потенциалов:

$$\begin{aligned} \frac{\delta E_G}{kTC_\infty V n_t} \approx & -\frac{1}{\sigma} \left\{ \left[1 - \frac{r_0^2}{2\sigma^2} \right] \left[r_2 e^{\frac{\alpha}{r_2}} - r_1 e^{\frac{\alpha}{r_1}} + \right. \right. \\ & + \alpha \left(\text{Ei}^*\left(\frac{\alpha}{r_1}\right) - \text{Ei}^*\left(\frac{\alpha}{r_2}\right) \right) \left. \right] + \frac{r_0}{2\sigma^2} \times \\ & \times \left[r_2^2 e^{\frac{\alpha}{r_2}} - r_1^2 e^{\frac{\alpha}{r_1}} + \alpha \left(r_2 e^{\frac{\alpha}{r_2}} - r_1 e^{\frac{\alpha}{r_1}} \right) + \right. \\ & + \alpha^2 \left(\text{Ei}^*\left(\frac{\alpha}{r_1}\right) - \text{Ei}^*\left(\frac{\alpha}{r_2}\right) \right) \left. \right] - \frac{1}{6\sigma^2} \times \\ & \times \left[r_2^3 e^{\frac{\alpha}{r_2}} - r_1^3 e^{\frac{\alpha}{r_1}} + \frac{\alpha}{2} \left(r_2^2 e^{\frac{\alpha}{r_2}} - r_1^2 e^{\frac{\alpha}{r_1}} \right) + \right. \\ & \left. \left. + \frac{\alpha^2}{2} \left(r_2 e^{\frac{\alpha}{r_2}} - r_1 e^{\frac{\alpha}{r_1}} \right) + \frac{\alpha^3}{2} \left(\text{Ei}^*\left(\frac{\alpha}{r_1}\right) - \text{Ei}^*\left(\frac{\alpha}{r_2}\right) \right) \right] \right\} + 1 \end{aligned} \quad (36)$$

Используемое при этом приближение имеет тот недостаток, что, вследствие заниженной оценки интеграла от функции $\exp\left[-\frac{(r-r_0)^2}{2\sigma^2}\right] e^{\frac{\alpha}{r}}$

при замене гауссиана параболой (рис. 8) при достаточно больших соответствующее слагаемое дает недостаточный вклад, и физически необоснованное доминирование второго интегрируемого слагаемого в уравнении (34) может приводить к неверному знаку в изменении термодинамического потенциала, если рассматриваемый диапазон радиусов частиц $[r_{\min}, r_{\max}]$ недостаточно велик.

Данный эффект проявился, в частности, в представленных ниже расчетах на золоте при $r_{\max} - r_{\min} < 15$ нм. Его можно было бы избежать, аппроксимируя гауссиан параболой и во втором интегрируемом слагаемом уравнения (34) тоже. Это повлекло бы за собой, однако, необходимость перенормировки с гауссиана на параболу, а также решение совершенно иного уравнения (без интегралов ошибок) для определения дисперсии вместо уравнения (21). В результате данные действия привели бы к фактическому исследованию результатов не нормального, но параболического распределения, в связи с чем было принято решение отказаться от дополнительной аппроксимации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные в предыдущем разделе уравнения были применены к наноструктурам из атомов индия и золота. Для каждого из металлов вычислялось удельное понижение термодинамического потенциала $\frac{\delta E}{n_t V}$ (в расчете на 1 частицу). С учетом того, что в объеме присутствует то или иное распределение частиц по их радиусам, это дает возможность сопоставить усредненное по ансамблю среднее удельное понижение термодинамического потенциала. Расчеты проводились при 300 К. Коэффициент α , характеризующий металлы, был рассчитан на основании данных о понижении давления в металлах в зависимости от обратного радиуса малых частиц [19]. Получены значения $\alpha_{\text{In}} = 19.2$ нм, $\alpha_{\text{Au}} = 67.0$ нм. Изменение объема наночастицы при возникновении вакансий бралось равным объему шара с радиусом атома соответствующего металла ($r_{\text{In}} = 0.156$ нм, $r_{\text{Au}} = 0.174$ нм). Концентрация вакансий C_∞ , представляющая собой соотношение предельного числа равновесных точечных дефектов к общему числу атомов в объеме массивного кристалла, рассчитывалась по уравнению [34, 35]

$$C_\infty = \exp(S_\infty/k) \exp(E_a/(kT)),$$

где S_∞ — энтропия формирования вакансий, E_a — энергия активации образования точечного дефекта. Использованы значения $E_a^{\text{In}} = 0.425$ эВ и $S_\infty^{\text{In}}/k = 3.95$, $E_a^{\text{Au}} = 1$ эВ и $S_\infty^{\text{Au}}/k = 3.15$ [35].

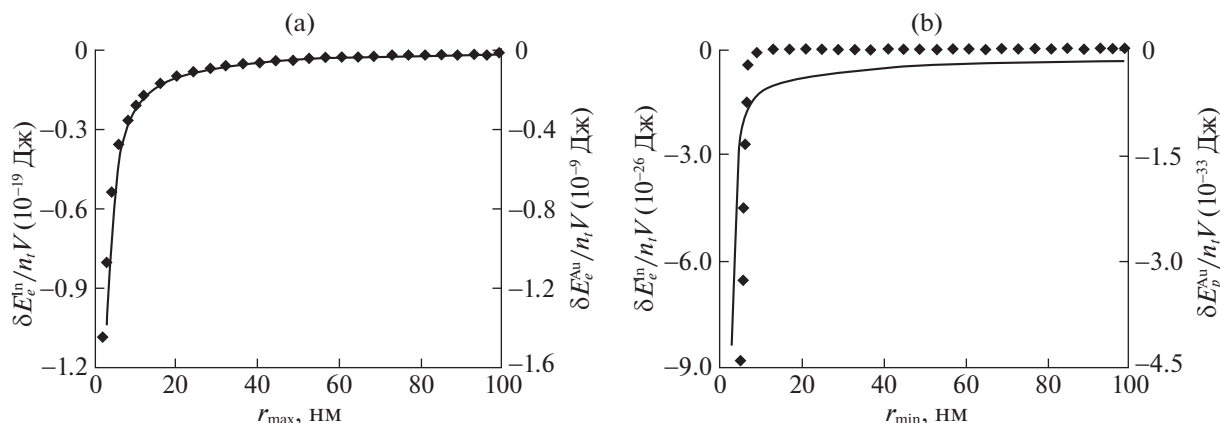


Рис. 9. Удельное понижение термодинамических потенциалов $\frac{\delta E_e}{Vn_t}$ при равномерном распределении (14) в зависимости от: а. максимального радиуса частиц в ансамбле, $r_{\min} = 1$ нм; б. минимального радиуса частиц, $r_{\max} = 100$ нм.

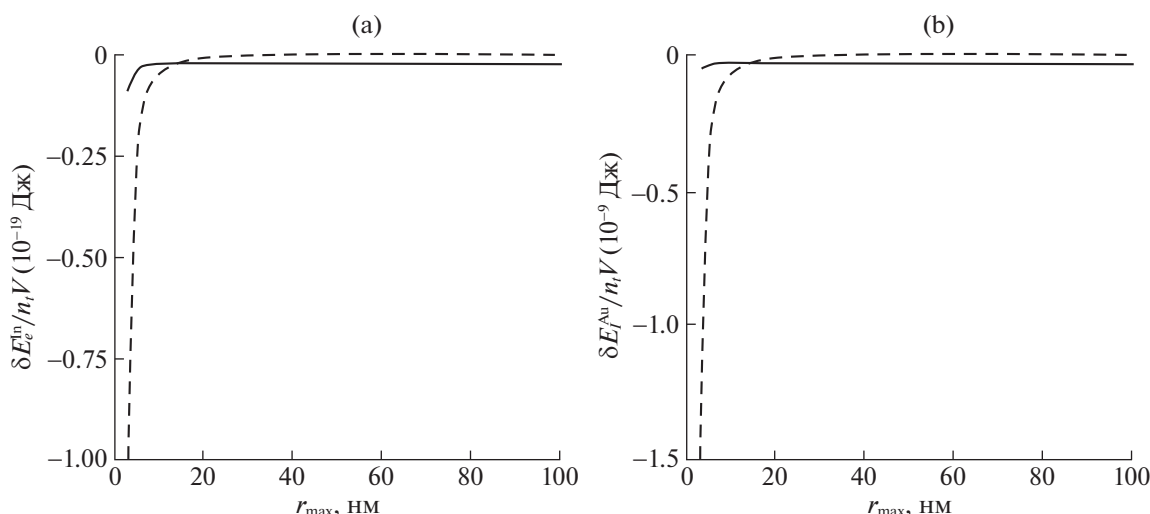


Рис. 10. Удельное понижение термодинамических потенциалов при линейном распределении. а. In; б. Au. — зависимость $\frac{\delta E_{ji}}{Vn_t}$ при линейно возрастающем распределении (концентрация частиц увеличивается с ростом радиуса частиц) по уравнению (15), $-\frac{\delta E_{ld}}{Vn_t}$ при линейно убывающем распределении (концентрация частиц снижается с ростом радиуса) по уравнению (16). $r_{\min} = 1$ нм.

Для равновесной концентрации вакансий при 300 К получены значения $C_{\infty}^{\text{In}} = 3.918 \cdot 10^{-6}$, $C_{\infty}^{\text{Au}} = 3.638 \cdot 10^{-16}$ (для сравнения — температура плавления индия 423 К, золота 1337 К).

На рис. 9 представлено понижение термодинамических потенциалов при равномерном распределении частиц по их радиусам, рассчитанное по уравнению (29).

Его данные показывают, что понижение термодинамических потенциалов для наноструктур по сравнению с массивным кристаллом более существенно для золота, чем для индия, при той же температуре. И в том, и другом случае особенно значительное понижение имеет место для ансамблей, максимальный радиус частиц в которых находится в пределах 20 нм (рис. 9а, б). Чем больше

минимальный радиус частиц в ансамбле (рис. 9с, д по ср. с рис. 9а, б соответственно), тем меньше по абсолютной величине понижение термодинамических потенциалов, что физически оправданно, поскольку чем больше минимальный радиус частиц в ансамбле, тем ближе наноструктура к массивному кристаллу. Исключение частиц с малым радиусом для наноструктур оказывается особо чувствительным в случае золота, при таком исключении понижение термодинамического потенциала резко уменьшается по абсолютной величине (рис. 9с, д).

На рис. 10 представлено понижение термодинамических потенциалов при линейном распределении частиц по их радиусам, рассчитанное по уравнениям (30) и (31).

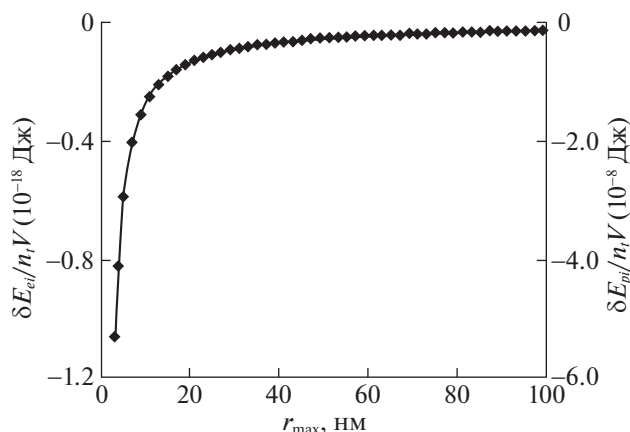


Рис. 11. Удельное понижение термодинамических потенциалов $\frac{\delta E_{ei}}{V n_i}$ при экспоненциально возрастающем распределении (18). — In; ♦ Au (ось ординат справа). $r_{min} = 1$ нм.

Его данные физически обоснованно показывают, что линейно возрастающее распределение, приводя к большому количеству крупных частиц, стоит ближе к массивному кристаллу, в связи с чем понижение термодинамических потенциалов является меньшим по абсолютной величине.

Рисунок 11 представляет понижение термодинамических потенциалов при экспоненциальном (возрастающем) распределении частиц по их радиусам, рассчитанное по уравнению (33).

Рисунок 12 представляет понижение термодинамических потенциалов при нормальном распределении частиц по их радиусам, рассчитанное по уравнению (36).

Его данные показывают, как влияет смещение наиболее вероятного радиуса частиц на понижение термодинамических потенциалов. При смещении в сторону меньших радиусов понижение термодинамических потенциалов увеличивается по абсолютной величине, а в сторону более крупных частиц — уменьшается. При малых r_{max} такие изменения имеют до одного порядка величины (от $-2 \cdot 10^{-20}$ Дж до $-1.4 \cdot 10^{-19}$ Дж на рис. 12а). Относительное изменение понижения термодинамических потенциалов у индия и золота при этом близко, хотя абсолютное изменение различается на 10 порядков.

Таблица 3 представляет сравнение понижения абсолютных величин термодинамических потенциалов для рассмотренных распределений.

Ее данные не противоречат приведенной выше оценке удельного энергетического барьера в $10^{-19} - 10^{-18}$ Дж для химических превращений [20].

Таким образом, из всех рассмотренных распределений, наибольшее понижение термодинамических потенциалов по абсолютной величине обеспечивается экспоненциально возрастающим распределением. Условие, накладываемое квазиголономной связью (19) на модуль распределения γ , определяет достаточно большие значения последнего, ограничивающие экспоненциальный рост в рассматриваемом диапазоне радиусов частиц. При этом функция распределения (18) частиц по радиусам представлена на рис. 13.

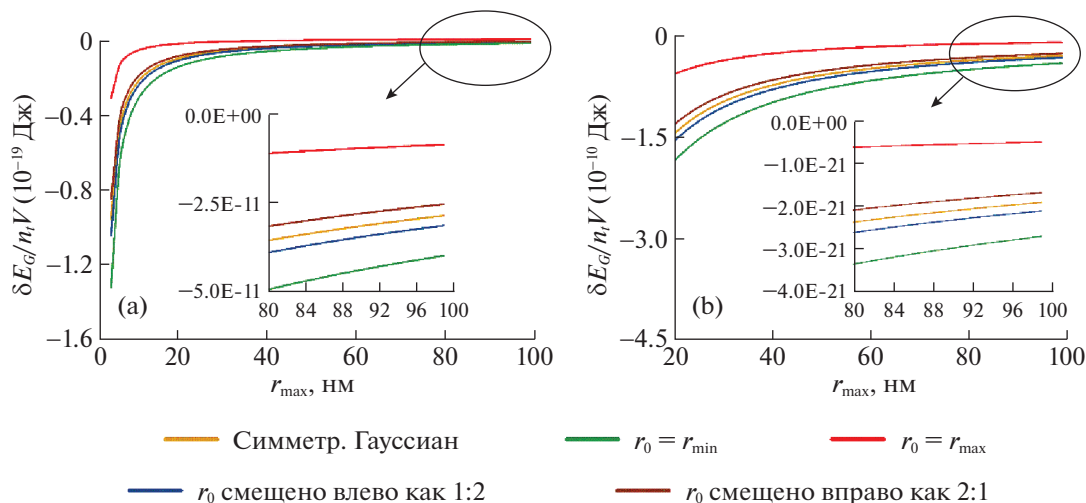


Рис. 12. Удельное понижение термодинамических потенциалов $\frac{\delta E_G}{V n_i}$ при нормальном распределении (20). а. In; б. Au. $r_{min} = 1$ нм. r_0 — наиболее вероятный радиус частиц (вершина гауссиана). Все распределения, кроме симметричного гауссиана, асимметрично усечены.

Таблица 3. Порядок величин понижения термодинамических потенциалов, Дж. $r_{\min} = 1$ нм

Распределение	In		Au	
	$r_{\max}$ вблизи 10 нм	$r_{\max}$ вблизи 100 нм	$r_{\max}$ вблизи 10 нм	$r_{\max}$ вблизи 100 нм
Равномерное	10^{-20}	10^{-21}	10^{-10}	10^{-11}
Линейно возрастающее	10^{-21}	10^{-21}	10^{-11}	10^{-11}
Линейно убывающее	10^{-21}	10^{-23}	10^{-11}	10^{-13}
Экспоненциально возрастающее	10^{-18}	10^{-20}	10^{-8}	10^{-9}
Нормальное	10^{-20}	10^{-21}	10^{-10}	10^{-11}

Наименьшее по абсолютной величине понижение энергии имеет место при линейно убывающем распределении (16).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках термодинамического подхода к описанию наносистем рассмотрен генезис данной области знания, включая термодинамику и кинетику процессов с нановеществом. Сформулирована и аналитически приближенно решена задача о понижении термодинамических потенциалов (в том числе — энергии Гиббса) нановещества за счет вакансионного эффекта [19, 20] по сравнению с макровеществом при реализации различных функций распределения наночастиц по их размерам в ансамбле. Рассмотрены равномерное, линейное, экспоненциальное и нормальное распределения. Решение задачи представлено детально с учетом особенностей поведения функций и приближенных методов решения, что позволит легко воспроизвести полученные результаты. Показано, что экспоненциально убыва-

ющее распределение является термодинамически неустойчивым. Результаты применены к наноструктурам на основе индия и золота. Показано, что по сравнению с массивными кристаллами той же природы, наибольшее понижение термодинамических потенциалов за счет вакансионного эффекта обеспечивает, из числа рассмотренных, экспоненциально возрастающее распределение частиц по их размеру. Удельное понижение (на 1 частицу при 300 К) может составлять до 10^{-18} Дж для индия и 10^{-8} Дж для золота (рис. 11). Наименьшее понижение обеспечивает линейно убывающее распределение (10^{-21} Дж и 10^{-13} Дж соответственно, при 300 К).

Полученные результаты находятся в хорошем количественном соответствии с результатами оценочного расчета в [26].

Диспергирование вещества в виде наночастиц с их соответствующим распределением в ансамбле по размеру способно инициировать химические превращения с энергетическим барьером порядка указанных величин.

Работа выполнена при финансировании Российского научного фонда, проект № 18-16-00006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. IAAM. Advanced Materials Laureate 2019: Professor Herbert Gleiter — one of the highest awards in the field of Advanced Materials (press-release). Ulrika, Sweden, 28.11.2019. <https://mb.cision.com/Main/17860/2975167/1152033.pdf>.
2. Nordmann A. Invisible Origins of Nanotechnology: Herbert Gleiter // Materials Science, and Questions of Prestige. Perspectives on Science. 2009. V. 17. № 2. P. 123–143.
3. Gleiter H., Marquardt P. Nanokristalline Strukturen — ein Weg zu neuen Materialien? // Z. Metallkunde. 1984. B. 75. № 4. S. 263–267.
4. Birringer R., Gleiter H., Klein H.-P., Marquardt P. Nanocrystalline materials an approach to a novel solid structure with gas-like disorder? // Physics Letters A. 1984. V. 102. № 8. P. 365–369.

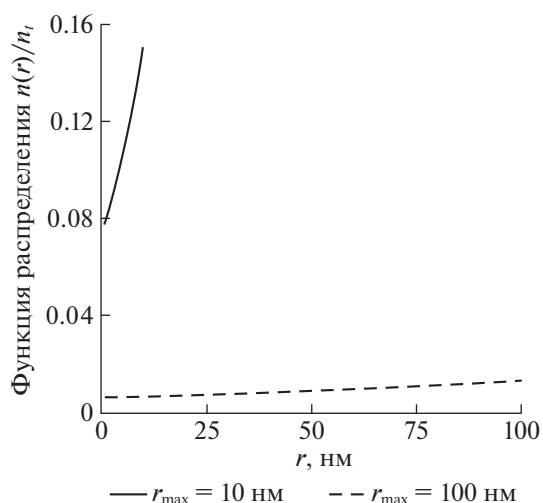


Рис. 13. Функции распределения частиц по радиусам при экспоненциально возрастающем распределении.

5. Срезневский Б. Об испарении жидкостей // Журнал Русского физико-химического общества, ч. физ. 1883. Т. 15. С. 39.
6. Helmholtz R. Untersuchungen über Dämpfe und Nebel, besonders über solche von Lösungen // Ann. Phys. 1886. В. 27. № 5. Р. 508–515.
7. Houllevigue L. Sur la chaleur de vaporisation et les dimensions moléculaires // J. Phys. Theor. Appl. 1896. V. 5. № 1. Р. 159–163.
8. Стребейко П.Э. Дисс....д.н. О влиянии измельчения на температуру перехода. М.: ИОНХ АН СССР, 1939. 257 с.
9. Щербаков Л.М. О поверхностном натяжении капель малого размера // Коллоидный журнал. 1952. Т. 14. № 5. С. 379–382.
10. Щербаков Л.М., Рыков В.И. О теплоте испарения малых капель // Коллоидный журнал. 1961. Т. 23. № 2. С. 221–227.
11. Щербаков Л.М. О статистической оценке избыточной свободной энергии малых объектов в термодинамике микрогетерогенных систем // Докл. АН СССР. 1966. Т. 168. № 2. С. 388–391.
12. Щербаков Л.М. О поверхностном натяжении твердого тела по границе раздела с собственным расплавом // Коллоидный журнал. 1961. Т. 23. № 2. С. 215–220.
13. Русанов А.И. Термодинамика поверхностных явлений. Л.: Химия, 1960. С. 128.
14. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Физикохимия наноструктурированных материалов. Тамбов. Изд-во Першина Р.В., 2012. 234 с.
15. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В., Бернацкий П.Н. Теоретические и прикладные вопросы нанотехнологий (современное состояние и проблемы). Тамбов. Изд-во Першина Р.В., 2016. 186 с.
16. Еремин В.В., Плутенко А.Д. Нанотехнологическое образование: проблемы и перспективы В кн.: Современные тенденции развития химического образования: фундаментальность и качество / Под ред. В.В. Лунина. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2009. С. 141–153.
17. Третьяков Ю.Д. Процессы самоорганизации в химии материалов // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 8. С. 731–763.
18. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // Успехи химии. 2009. Т. 72. № 9. С. 867–887.
19. Морохов И.Д., Чижик С.П., Гладких Н.Т., Григорьева Л.К., Степанова С.В. Размерный вакансионный эффект // Докл. АН СССР. 1979. Т. 248. № 3. С. 603–604.
20. Лидоренко Н.С., Чижик С.П., Гладких Н.П., Григорьева Л.К., Ку克林 Р.Н. О роли размерного фактора в сдвиге химического равновесия // Докл. АН СССР. 1981. Т. 257. № 5. С. 1114–1118.
21. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Осетров А.Ю. Наносостояние вещества как основа реакционной способности наноматериалов // Физикохимия поверхностей и защита материалов. 2011. Т. 47. № 3. С. 330–336. <https://doi.org/10.1134/S207020511103018X>
22. Вигдорович В.И., Стрельникова К.О. Подавление наноразмерных эффектов наноматериалов из газовой и жидкой фаз // Физикохимия поверхностей и защита материалов. 2012. Т. 48. № 3. С. 316–320. <https://doi.org/10.1134/S2070205112030197>
23. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. К термодинамике наноструктурированных материалов // Физикохимия поверхностей и защита материалов. 2012. Т. 48. № 5. С. 415–421. <https://doi.org/10.1134/S2070205112050152>
24. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Роль предшествующей химической реакции и реакционноспособных кластеров в процессах фазовых превращений интерметаллических соединений // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 6. С. 512–514. <https://doi.org/10.1134/S2070205112060184>
25. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Шель Н.В. Зависимость энергии связи атомов малоактивных кластеров от числа образующих частиц. Кластеры Cu_n, Ag_n, Au_n // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 4. С. 420–427. <https://doi.org/10.1134/S2070205115040346>
26. Vigdorowitsch M., Tsygankova L.E., Vigdorovich V.I., Knyazeva L.G. To the thermodynamic properties of nano-ensembles // Materials Science & Engineering B. 2021. V. 263. С. 114897.
27. Пригожин И., Кондепуди Д. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур. М.: Мир, 2009. 461 с.
28. Штиллер В. Уравнение Аррениуса и неравновесная кинетика. М.: Мир, 2000. 175 с.
29. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1964. 575 с.
30. Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Изд-во МГУ, 2007. 336 с.
31. Янке Е., Эмде Ф., Леш Ф. Специальные функции. М.: Наука, 1968. С. 70–71.
32. Градштейн И.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: ГИФМЛ, 1963. С. 106–107.
33. Олвер Ф. Асимптотика. Интегралы и специальные функции. М.: Наука, 1990. С. 126–128.
34. Гончарова Е.В., Макаров А.С., Кончаков Р.А., Кобелев Н.П., Хоник В.А. Предплавильная генерация межузельных дефектов в поликристаллическом индии // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 106. № 1. С. 39–44. <https://doi.org/10.7868/S0370274X17130082>
35. Kraftmakher Ya. Equilibrium vacancies and thermophysical properties of metals // Phys. Rep. 1998. V. 299. № 2–3. Р. 164.

To the Thermodynamic Characteristics of Nanosystems: Bulk (Vacancy-Related) Effect

V. I. Vigdorovich^a, M. Vigdorowitsch^{b, #}, and L. E. Tsygankova^{a, c}^a All-Russian Scientific Research Institute for the Use of Machinery and Oil Products in Agriculture, Tambov, 392022 Russia^b Angara GmbH, 40599 Düsseldorf, Germany^c Tambov State University, Tambov, 392000 Russia[#] e-mail: mv016@yahoo.com

Received October 6, 2020; revised November 7, 2020; accepted November 24, 2020

Abstract—The problem of the reduction of thermodynamic potentials of a nanomaterial compared to a macromaterial because of a dimensional vacancy-related effect in an ensemble of nanoparticles has been solved. Various particle size distributions such as uniform, linear, exponential, and normal (Gaussian) distribution functions have been considered. The results have been applied to nanostructures based on indium and gold. The reduction of thermodynamic potentials for nanostructures with metallic particles compared to that for massive crystals has been shown to be more considerable for metals with a lower melting temperature since it makes the vacancy concentration higher. The larger the particles in an ensemble, the smaller the reduction of thermodynamic potentials in its absolute value, which is a direct consequence of a greater resemblance between the nanostructure and massive crystal of the same nature. Distribution functions corresponding to an increased number of ultrasmall particles and a decreased number of relatively large particles provide a greater reduction of thermodynamic potentials. It has been shown that the exponential distribution and linearly decreasing functions ensure the maximum and minimum reduction in its absolute value, respectively. The dispersion of a material in the form of nanoparticles is capable of promoting the chemical transformations with the energy barrier (per particle at 300 K) of $\sim 10^{-18}$ and 10^{-8} J for indium and gold, respectively.

DOI: 10.1134/S2304487X20060115

REFERENCES

1. IAAM. Advanced Materials Laureate 2019: Professor Herbert Gleiter — one of the highest awards in the field of Advanced Materials (press-release). Ulrika, Sweden, 28.11.2019. <https://mb.cision.com/Main/17860/2975167/1152033.pdf>.
2. Nordmann A. Invisible Origins of Nanotechnology: Herbert Gleiter, *Materials Science, and Questions of Prestige. Perspectives on Science*. 2009. V. 17. No. 2. P. 123–143.
3. Gleiter H., Marquardt P. Nanokristalline Strukturen — ein Weg zu neuen Materialien? *Z. Metallkunde*. 1984. B. 75. № 4. S. 263–267.
4. Birringer R., Gleiter H., Klein H.-P., Marquardt P. Nanocrystalline materials an approach to a novel solid structure with gas-like disorder? *Physics Letters A*. 1984. V. 102. No. 8. P. 365–369.
5. B. Sreznevsky. Ob isparenii chastits [About evaporation of liquids]. *Journal of Russian Physico-Chemical Society. Part Physics*. 1883. V. 15. P. 39. (in Russian)
6. Helmholtz R. Untersuchungen über Dämpfe und Nebel, besonders über solche von Lösungen. *Ann. phys.* 1886. B. 27. Nr. 5. P. 508–515.
7. Houllevigue L. Sur la chaleur de vaporisation et les dimensions moléculaires. *J. Phys. Theor. Appl.* 1896. V. 5. No. 1. P. 159–163.
8. Strebeiko P.E. Dissertation...doctor of sci. *O vliyaniy izmelcheniya na temperaturu perekhoda* [About the milling effect on transition temperature]. Moscow, Institute of General and Inorganic Chemistry. USSR. 1939. 257 p.
9. Scherbakov L.M. O poverkhnostnom natyazhenii kapel malogo razmera [About the surface tension of small size droplets]. *Colloid Journal*. 1952. V. 14. No. 5. P. 379–382. (in Russian)
10. Scherbakov L.M., Rykov V.I. O teplote ispareniya malykh kapel [About evaporation heat of small droplets]. *Colloid Journal*. 1961. V. 23. No. 2. P. 221–227. (in Russian)
11. Scherbakov L.M. O statisticheskoy otsenke izbytochnoy svobodnoy energii malykh obyektov v termodinamike mikroheterogennykh sistem [About statistical estimate of redundant free energy of small objects in thermodynamics of micro-heterogeneous systems]. *Doklady AN SSSR*. 1966. V. 168. No. 2. P. 388–391. (in Russian)
12. Scherbakov L.M. O poverkhnostnom natyazhenii tverdogo tela po granitse razdela s sobstvennym rasplavom [About surface tension of a solid at its interface with own melt]. *Colloid Journal*. 1961. V. 23. No. 2. P. 215–220. (in Russian)
13. Rusanov A.I. *Termodinamika poverkhnostnykh yavleniy* [Thermodynamics of surface phenomena]. Leningrad, Khimiya. 1960.

14. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E. *Fiziko-khimiya nanostrukturirovannykh materialov* [Physico-chemistry of nano-structured materials]. Tambov. R.V. Pershin's publishing house. 2012.
15. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Shel N.V., Bernatsky P.N. *Teoreticheskie i prikladnye voprosy nanotekhnologii (sovremennoe sostoyanie i problemy)* [Theoretical and applied issues of nano-technologies (actual state and problems)]. Tambov. R.V. Pershin's publishing house. 2016.
16. Eremin V.V., Plutenko A.D. Nanotekhnologicheskoye obrazovaniye: problemy i perspektivy [Nanotechnological education: problems and perspectives]. In: *Sovremennyye tendentsii razvitiya khimicheskogo obrazovaniya: fundamentalnost i kachestvo* [Modern tendencies in development of chemical education: fundamentality and quality]. Ed. V.V. Lunin. Moscow, Moscow State University, 2009. P. 141–153.
17. Tretyakov Yu.D. Self-organisation processes in chemistry of materials. *Russian Chemical Reviews*. 2003. V. 72. No. 8. P. 651–679. (in Russian)
18. Tretyakov Yu.D., Gudilin E.A. Osnovnye napravleniya fundamental'nykh i orientirovannykh issledovaniy v oblasti nanomaterialov [Key trends in basic and application-oriented research on nanomaterials]. *Russian Chemical Reviews*. 2009. V. 72. No. 9. P. 801–820. (in Russian)
19. Morokhov I.D., Chizhik S.P., Gladkikh N.T., Grigorieva L.K., Stepanova S.V. Razmernyy vakantsionnyy efekt [Dimensional vacancy-related effect]. *Doklady AN SSSR*. 1979. V. 248. No. 3. P. 603–604. (in Russian)
20. Lidorenko N.S., Chizhik S.P., Gladkikh N.T., Grigorieva L.K., Kuklin R.N. O roli razmernogo faktora v sdvige khimicheskogo ravnovesiya [About the role of dimensional factor in a chemical equilibrium shift]. *Doklady AN SSSR*. 1981. V. 257. No. 5. P. 1114–1118. (in Russian)
21. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Osetrov A.Y. Nanosostoyanie veshchestva kak osnova reakcionnoy sposobnosti nanomaterialov [Nanostate of compound as basis for nanomaterial reactivity]. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2011. V. 47. No. 3. P. 410–415. (in Russian)
DOI: 10.1134/S207020511103018X
22. Vigdorovich V.I., Strel'nikova K.O. Podavlenie nanorazmernykh effektov nanomaterialov iz gazovoy i zhidkoj faz [Suppression of nanoscale effects in nanomaterials by gas- and liquid-phase adsorbates]. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2012. V. 48. No. 3. P. 383–387. (in Russian)
DOI: 10.1134/S2070205112030197
23. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E. K termodinamike nanostrukturirovannykh materialov [Thermodynamics of nanostructured materials]. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2012. V. 48. No. 5. P. 501–507. (in Russian)
DOI: 10.1134/S2070205112050152.
24. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E. Rol' predshestvuyushchej himicheskoy reakcii i reakcionnosposobnykh klasterov v processakh fazovykh prevrashcheniy intermetallicheskikh soedineniy. [The role of a preceding chemical reaction and reactive clusters in phase transitions of intermetallic compounds]. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2012. V. 48. No. 6. P. 608–613. (in Russian)
DOI: 10.1134/S2070205112060184.
25. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Shel' N.V. Zavisimost' energii svyazi atomov maloaktivnykh klasterov ot chisla obrazuyushchih chastic. Klasteriy Cun, Agn, Aun [Dependence of binding energy of atoms in low-nuclear clusters on number of particles forming them. Cu_n, Ag_n, and Au_n clusters]. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2015. V. 51. No. 4. P. 567–574. (in Russian)
DOI: 10.1134/S2070205115040346.
26. Vigdorowitsch M., Tsygankova L.E., Vigdorovich V.I., Knyazeva L.G. To the thermodynamic properties of nano-ensembles. *Materials Science & Engineering: B*. 2021. V. 263. C. 114897.
27. Kondepudi D., Prigogine I. Sovremennaya termodinamika. Ot teplovykh dvigatelej do dissipativnykh struktur [Modern Thermodynamics: From Heat Engines to Dissipative Structures]. Moscow, Mir, 2009. 461 p.
28. Stiller W. *Uravnenie Arreniusa i neravnovesnaya kinetika* [Arrhenius Equation and Non-Equilibrium Kinetics]. Moscow, Mir, 2000. 175 p.
29. Voyutsky S.S. *Kurs kolloidnoy khimii* [Kurs of colloid chemistry]. Moscow, Khimiya, 1964. 575 p.
30. Sergeev G.B. *Nanokhimiya* [Nanotechnology]. Moscow, Moscow State University, 2007. 336 p.
31. Janke E., Emde F., *Special'nye funktsii* [Special functions]. Moscow, Nauka, 1968. pp. 70–71.
32. Gradstein I.S., Ryzhik I.M. *Tablitsy integralov, summ, ryadov i proizvedeniy* [Tables of integrals, sums, series and products]. Moscow, GIFML, 1963. P. 106–107.
33. Olver F.W.J. *Asymptotics and Special Functions*, Academic Press, New York, London, 1974.
34. Goncharova E.V., Makarov A.S., Konchakov R.A., Kobelev N.P., Honik V.A. Premelting generation of interstitial defects in polycrystalline indium. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*. 2017. V. 106. No. 1. P. 35–39. (in Russian)
DOI: 10.7868/S0370274X17130082
35. Kraftmakher Ya. Equilibrium vacancies and thermophysical properties of metals. *Phys. Rep.* 1998. V. 299. No. 2–3. P. 164.