

К ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ХАРАКТЕРИСТИКЕ НАНОСИСТЕМ. II. ЭФФЕКТ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ¹

© 2021 г. М. В. Вигдорович^{1,2,3,*}, Л. Е. Цыганкова⁴, В. И. Вигдорович³

¹ Angara GmbH, Дюссельдорф, 40470, Германия

² Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, 392000, Россия

³ ФГБНУ “Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве”, Тамбов, 392022, Россия

⁴ Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Тамбов, 392000, Россия

*e-mail: mv016@yahoo.com

Поступила в редакцию 26.03.2021 г.

После доработки 26.04.2021 г.

Принята к публикации 27.04.2021 г.

Сформулирована и аналитически решена задача повышения термодинамических потенциалов ансамбля наночастиц, по сравнению с массивным кристаллом, вследствие эффекта поверхностного натяжения. Результаты применены к ансамблям частиц индия и золота, характеризующихся различными распределениями по их размерам, в том числе равномерным, линейным, экспоненциальным и нормальным. Наибольшее удельное повышение термодинамических потенциалов на индии ($9.44 \cdot 10^{-29}$ Дж в расчете на одну частицу) имеет место при линейно убывающем распределении, а на золоте ($1.19 \cdot 10^{-28}$ Дж) – в одной из конфигураций нормального распределения. Результат физически обоснован, так как в обоих случаях в ансамблях количеством абсолютно доминируют особо малые наночастицы, имеющие определяющее значение для изученного эффекта. Эффект поверхностного натяжения при прочих равных условиях более выражен на золоте, чем на индии. Наличие в ансамбле особо малых наночастиц обуславливает доминирование вакансионного эффекта, понижающего термодинамические потенциалы системы, над эффектом поверхностного натяжения, что определяет устойчивость системы. При уменьшении содержания в ансамбле особо малых наночастиц вакансионный эффект начинает резко уменьшаться и при определенных условиях может по абсолютной величине стать меньше эффекта поверхностного натяжения. Совокупное повышение термодинамических потенциалов при этом может приводить к утрате системой устойчивости.

Ключевые слова: наночастицы, термодинамические потенциалы, распределение частиц, поверхностная энергия, вакансии

DOI: 10.1134/S2304487X21020127

ВВЕДЕНИЕ

В конце 70-х—начале 80-х гг. была решена задача об изменении термодинамических потенциалов системы “малых частиц”, имеющих место при ультрадиспергировании реагентов, в частности – кристаллов [1, 2]. Данный фактор и соответствующий ему эффект были названы размерными, а сами работы оказались в настоящее время в высшей степени актуальными вследствие фактического возникновения отдельной отрасли знания, связанной с нановеществом и нанотехнологиями. Авторы работ [1, 2] получили уравне-

ния для изменения энергии Гиббса системы в зависимости от размера ультрадисперсных, или наночастиц.

Естественным обобщением данной задачи является расчет изменения термодинамических потенциалов в случае, когда формируется ансамбль наночастиц с их некоторым распределением по размерам. Данная задача была сформулирована и решена в части влияния объемного, или вакансионного фактора в [3]. Было показано, в какой мере данный эффект приводит к понижению термодинамических потенциалов для ансамбля металлических частиц, в частности – соответствующему изменению энергии Гиббса.

Наряду с вакансионным понижением термодинамических потенциалов, описываемым вторым слагаемым уравнения [2]

¹ Данный цикл работ по термодинамике наносистем был запущен Заслуженным деятелем науки и техники РФ, доктором хим. наук, профессором В.И. Вигдоровичем (1937–2018) и выполнен при частичном (В.В., Л.Ц.) финансировании Российским научным фондом, проект № 18-16-00006.

$$\delta E_T = \frac{A}{\rho N_A} \frac{B}{r} - kT(c_r - c_\infty), \quad (1)$$

где A – атомный вес, B – связанная с поверхностным натяжением характеристика материала, ρ – плотность вещества (массивный кристалл), r – размер мелкодисперсной частицы, c_r и c_∞ – концентрация вакансий [4] в мелкодисперсной частице и в массивном кристалле соответственно, противоположный – повышающий – вклад дает эффект поверхностного натяжения, выражающийся первым слагаемым в (1).

Настоящая работа представляет постановку и решение задачи вычисления повышения термодинамических потенциалов ансамбля наночастиц вследствие эффекта поверхностного натяжения. При этом рассмотрены те же распределения частиц по размерам, что и в предыдущей работе [3].

ЗАДАЧА ОБ ИЗМЕНЕНИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ВСЛЕДСТВИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ. РЕШЕНИЕ В КВАДРАТУРАХ

В силу знака, эффект повышения термодинамических потенциалов (энергии Гиббса) ухудшает устойчивость наносистемы, понижая ее резистентность по отношению к внешним воздействиям, в частности – флуктуационным. Поэтому моделирование повышения термодинамических потенциалов является важным для понимания вопросов устойчивости наносистем. Настоящая работа представляет такое моделирование в зависимости от распределения частиц по их размерам с учетом фактора поверхностного натяжения.

Плотность дисперсной частицы связана с наличием в ней вакансий (дефектов). Пусть плотность массивного кристалла ρ_∞ (стандартное справочное значение). Очевидно, при этом в массивном кристалле имеются вакансии концентрации c_∞ . С переходом от массивного кристалла к наночастицам концентрация вакансий растет, а плотность наночастиц падает. Пусть V_a – объем атома, V_v – объем свободного пространства кристаллической решетки, приходящегося на один атом. При этом справедливо выражение для плотности

$$\rho_\infty = \frac{N_A A - N_A A c_\infty}{N_A V_a + N_A V_v}, \quad (2)$$

где в числителе вес атомов в кристалле при идеальной решетке (первое слагаемое) скорректирован на вес атомов, замененных вакансиями, а в знаменателе учтены объем, занимаемый непосредственно атомами решетки, и объем свободного пространства решетки.

Для наночастицы имеем уравнение для плотности, аналогичное (2), с заменой c_∞ на c_r :

$$\rho_r = \frac{N_A A - N_A A c_r}{N_A V_a + N_A V_v}. \quad (3)$$

Уравнение (2) позволяет найти V_v :

$$V_v = \frac{A(1 - c_\infty) - \rho_\infty V_a}{\rho_\infty}. \quad (4)$$

Подстановка уравнения (4) в уравнение (3) позволяет связать плотность наночастицы с плотностью массивного кристалла той же природы вещества:

$$\rho_r = \rho_\infty \frac{1 - c_r}{1 - c_\infty}. \quad (5)$$

При этом с учетом

$$c_r = c_\infty \exp\left(\frac{B \Delta v}{r k T}\right), \quad (6)$$

где Δv – изменение объема при замене атома вакансией, получаем уравнение для удельного (на 1 частицу) повышения энергии вследствие поверхностного натяжения:

$$\delta E_i = \frac{AB}{N_A \rho_\infty} \frac{1 - c_\infty}{1 - c_\infty \exp(\alpha/r) r}, \quad (7)$$

где $\alpha = \frac{B \Delta v}{k T}$ – параметр размерности длины, зависящий от энергетических (B) и геометрических (Δv) свойств материала.

При переходе к ансамблю наночастиц различного радиуса, уравнение (7) трансформируется в следующее:

$$\delta E_T = \frac{AB}{N_A \rho_\infty} \sum_{i=1}^m \frac{1 - c_\infty}{1 - c_\infty \exp(\alpha/r_i) r_i} \frac{1}{r_i} \delta N_i, \quad (8)$$

где индекс i нумерует группы (общим количеством m) частиц по размерам последних от r_{\min} ($i = 1$) до r_{\max} ($i = m$).

С учетом числа частиц в единице объема $n_i(r_i) = N_i(r_i)/V$, преобразуем уравнение (8) к виду

$$\delta E_T = \frac{ABV}{N_A \rho_\infty} \sum_{i=1}^m \frac{1 - c_\infty}{1 - c_\infty \exp(\alpha/r_i) r_i} \frac{1}{r_i} \delta n_i(r_i). \quad (9)$$

Рассмотрим функции под знаком суммы. Концентрация частиц n_i из физических соображений не может быть функцией с особенностями типа разрывов или сингулярностей и с очевидностью принадлежит классу как минимум непрерывно дифференцируемых функций. $\frac{1 - c_\infty}{1 - c_\infty \exp(\alpha/r_i) r_i}$ асимптотически стремится к нулю при достаточно больших r_{\max} . Эти соображения делают право-

мерным следующий переход от суммы в уравнении (9) к интегралу

$$\delta E_T = \frac{ABV}{N_A \rho_\infty} \int_{r_{\min}}^{r_{\max} + \delta r_{\max}} \frac{1 - c_\infty}{1 - c_\infty \exp(\alpha/r) r} \frac{1}{r} n(r) dr,$$

где $\delta r_{\max} > 0$, и непрерывная функция $n(r)$ принимает смысл распределения числа частиц по их радиусам. Точное определение верхнего предела интегрирования является в общем случае непростой задачей, однако в данном случае решать ее не требуется, так как подынтегральное выражение стремится к нулю в области r_{\max} , делая вклад в интеграл на сегменте $[r_{\max}, r_{\max} + \delta r_{\max}]$ пренебрежимо малым. Это остается фактически справедливым даже в том случае, когда $n(r)$ является возрастающей функцией, поскольку она при этом остается ограниченной. Данные обстоятельства позволяют пренебречь δr_{\max} :

$$\delta E_T \approx \frac{ABV(1 - c_\infty)}{N_A \rho_\infty} \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{1}{1 - c_\infty \exp(\alpha/r) r} \frac{n(r)}{r} dr. \quad (10)$$

Уравнение (10) представляет собой решение в квадратурах задачи о повышении термодинамических потенциалов наноструктуры, по сравнению с макровеществом, за счет поверхностного натяжения. В общем случае, интегрирование в (10) проводится от минимального до максимального размера наноструктур, т.е. в широком случае от 1 до 100 нм. Нижний предел интегрирования требует, тем не менее, уточнения. Это связано с тем, что при очень малых r уравнения (5)–(7) утрачивают применимость, приводя к отрицательным значениям плотности, а также технически – к неограниченному возрастанию подынтегральной функции. Соответствующее пороговое значение r_{th} можно рассчитать из условия

$$1 - c_\infty \exp\left(\frac{\alpha}{r_{\text{th}}}\right) = 0,$$

откуда непосредственно следует

$$r_{\text{th}} = -\frac{\alpha}{\log c_\infty}.$$

Для параметров, характеризующих индий и золото (рассчитаны ниже), получаем значения $r_{\text{th}}^{\text{In}} = 1.54$ нм, $r_{\text{th}}^{\text{Au}} = 1.88$ нм. Поскольку сингулярность $\frac{1}{1 - C_\infty \exp(\alpha/r)}$ в интеграле (10) не является при интегрировании устранимой при $r \rightarrow r_{\text{th}}$, интегрирование следует обрывать при $r = r_{\text{th}} + \delta r_{\min}$, где $\delta r_{\min} > 0$. Эта логарифмическая расходимость интеграла в уравнении (10) по своей природе происходит из уравнения (6) для равновесной концентрации вакансий в малых частицах, утрачивающего практическую применимость в случае на-

ночастиц особо малого размера – грубо говоря, частица стремящегося к нулю радиуса располагает неограниченной концентрацией вакансий. Однако, очевидно, что частицы размеров порядка размера атома перестают обладать коллективными свойствами вещества, и методы статистической физики перестают быть адекватным инструментом их описания.

Изменение термодинамических потенциалов, определяемое уравнением (10), очевидно, исчезает при переходе к макроструктурам, так как при таком переходе имеем $r_{\min} \rightarrow +\infty$ и $r_{\max} \rightarrow +\infty$, и, в силу очевидной непрерывности подынтегральных функций при таких r , интеграл стремится к нулю.

ПОВЫШЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПОТЕНЦИАЛОВ ВСЛЕДСТВИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ЧАСТИЦ

Рассмотрим следствия уравнения (10) для различных распределений числа частиц $n(r)$ по их радиусам, рассмотренных в [3], вводя нормировку на общее число n_t частиц всех размеров в единице объема:

$$\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} n(r) dr = n_t. \quad (11)$$

Для равномерного распределения частиц (т.е. n не зависит от радиуса частиц)

$$n(r) = \frac{n_t}{r_{\max} - r_{\min}}, \quad (12)$$

удельное (на одну частицу в единице объема) повышение энергии, как следует из уравнения (10), принимает вид:

$$\frac{\delta E_T^e}{n_t V} \approx \frac{AB}{N_A \rho_\infty} \frac{1 - C_\infty}{r_{\max} - r_{\min}} \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{1}{1 - C_\infty \exp(\alpha/r) r} \frac{dr}{r}. \quad (13)$$

Рассмотрим подынтегральную функцию в уравнении (13), чтобы уточнить условия обрезания интегрирования при малых r_{\min} . Рисунок 1 представляет поведение составляющих ее функций. В то время как гиперболическая функция $\sim 1/r$ испытывает ограниченное возрастание в рассматриваемой области при убывании размера частицы, функция $f(r) = \frac{1}{1 - C_\infty \exp(\alpha/r)}$ при уменьшении r менее 2 нм в случае золота и 1.7 нм в случае индия начинает резко возрастать, обуславливая указанную ранее расходимость интеграла. Поэтому обрезание интеграла при данных значениях $r_{\text{cut-off}}$ приведет к физически обоснованным результатам. Произведем некоторые

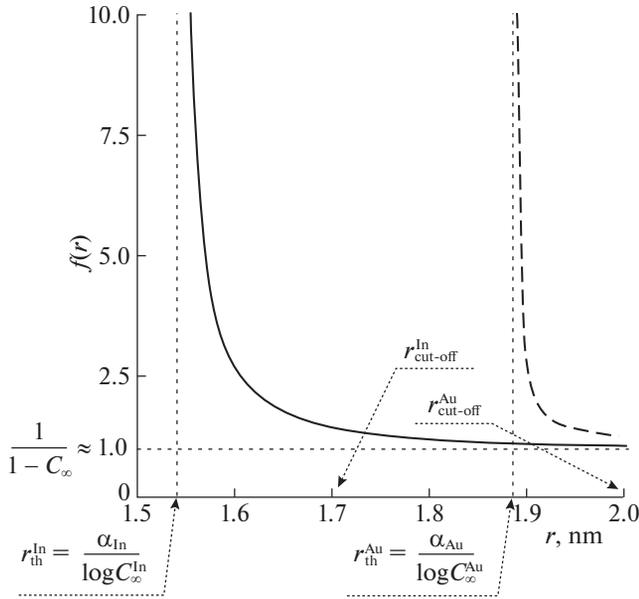


Рис. 1. Устранение расходимости интеграла в уравнении (19). — In, - - Au.

оценки. Постоянная кубической решетки золота приблизительно равна 0.4 нм, меньшая постоянная тетрагональной решетки индия 0.325 нм. Следовательно, неконтролируемый рост функции $f(r)$ еще не наблюдается в случае наночастиц золота с $2 \text{ нм}/0.4 \text{ нм} = 5$ выстроенными в линию звеньями кристаллической решетки, или с 6 атомами. Аналогичный результат получается и для наночастиц индия: $1.7 \text{ нм}/0.325 \text{ нм} = 5$.

В целях осуществления технического интегрирования в уравнении (13), произведем замену переменной $t \equiv \alpha/r$, в результате чего получим

$$\frac{\delta E_T^e}{n_i V} \approx \frac{AB}{N_{A\rho_\infty} r_{\max} - r_{\min}} \int_{\frac{\alpha}{r_{\max}}}^{t_0} \frac{1}{1 - C_\infty e^t} dt = \dots, \quad (14)$$

$$\text{где } t_0 = \begin{cases} \frac{\alpha}{r_{\min}}, & \text{если } r_{\min} \geq r_{\text{cut-off}} \\ \frac{\alpha}{r_{\text{cut-off}}}, & \text{если } r_{\min} < r_{\text{cut-off}} \end{cases}.$$

Поскольку неравенство $c_\infty e^t < 1$ справедливо с учетом введенных ограничений всегда, представим дробно-рациональную функцию с экспонентой в знаменателе рядом Маклорена:

$$\dots = \frac{AB}{N_{A\rho_\infty} r_{\max} - r_{\min}} \frac{1 - c_\infty}{\alpha} \int_{\frac{\alpha}{r_{\max}}}^{t_0} \sum_{k=0}^{\infty} c_\infty^k \frac{e^{kt}}{t} dt.$$

Произведем интегрирование под знаком суммы (обоснование правомерности дано далее), в результате чего получим уравнение для удельного

повышения термодинамических потенциалов ансамбля наночастиц с их равномерным распределением по размерам, по сравнению с массивным кристаллом, за счет изменения поверхностной энергии:

$$\frac{\delta E_T^e}{n_i V} \approx \frac{AB}{N_{A\rho_\infty} r_{\max} - r_{\min}} \frac{1 - C_\infty}{\alpha} \times \left\{ \ln \frac{r_{\max}}{\alpha/t_0} + \sum_{k=1}^{\infty} c_\infty^k \left[\text{Ei}^*(kt_0) - \text{Ei}^* \left(k \frac{\alpha}{r_{\max}} \right) \right] \right\}, \quad (15)$$

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

$$\text{Ei}(x) = - \lim_{\varepsilon \rightarrow +0} \left[\int_{-x}^{-\varepsilon} \frac{e^{-t}}{t} dt + \int_{\varepsilon}^{+\infty} \frac{e^{-t}}{t} dt \right] \text{ при } x > 0 \text{ [5].}$$

Все члены функционального ряда в уравнении (15) положительны. Покажем, что ряд в уравнении (15) сходится. Воспользуемся для этого признаком д’Аламбера сходимости числового ряда и асимптотическим поведением функции Ei^* при больших значениях аргумента $\text{Ei}^*(x) \sim \exp(x)/x$ [5]:

$$\begin{aligned} \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{c_\infty^{k+1} \left[\text{Ei}^*((k+1)t_0) - \text{Ei}^* \left((k+1) \frac{\alpha}{r_{\max}} \right) \right]}{c_\infty^k \left[\text{Ei}^*(kt_0) - \text{Ei}^* \left(k \frac{\alpha}{r_{\max}} \right) \right]} &= \\ &= \frac{\exp((k+1)t_0)}{\exp(kt_0)} \\ &= c_\infty \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{(k+1)t_0}{kt_0} = \\ &= c_\infty \exp(t_0) \lim_{k \rightarrow \infty} \frac{k}{k+1} = c_\infty \exp(t_0) < 1 \end{aligned}$$

Таким образом, согласно теореме Леви о монотонной сходимости [6], переменная порядка интегрирования и суммирования правомерна.

Исследование свойств решения (15) показывает, что ряды сходятся весьма быстро. При малых r_{\min} , достаточно удаленных от r_{\max} (т.е. когда диапазон размеров наночастиц весьма широк), сла-

гаемое $\text{Ei}^* \left(k \frac{\alpha}{r_{\max}} \right)$ ряда вообще не влияет на результат. Если диапазон размеров наночастиц узок, так что $r_{\min} \sim r_{\max}$, и расположен вблизи r_{\min} , то в уравнении (15) можно ограничиться единственным слагаемым с $\frac{\alpha}{r_{\max}}$ при $k = 1$ и тремя первыми слагаемыми с kt_0 при $k = 1..3$. Не учитываемые при этом члены ряда характеризуются величинами на много порядков меньше учтенных.

При перемещении r_{\min} вправо по оси r нужно учи-

тывать большее количество членов ряда для каждого из слагаемых с $k \frac{\alpha}{r_{\max}}$ и с kt_0 , которое, однако, обоснованно можно ограничить пятью с достижением высокой точности вычислений.

Рассмотрим линейные распределения – возрастающее

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

и убывающее

$$n(r) = n_t[n_{\max} - g(r - r_{\min})] \quad (17)$$

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 (11), квази-голономную связь на допустимые концентрации самых мелких и самых крупных частиц:

$$n_{\max} + n_{\min} = \frac{2}{r_{\max} - r_{\min}}. \quad (18)$$

Подставляя уравнение (16) в уравнение (10), получаем для удельного повышения термодинамических потенциалов уравнение

$$\frac{\delta E_T^{li}}{n_t V} \approx \frac{AB}{N_A \rho_{\infty}} \frac{1 - c_{\infty}}{r_{\max} - r_{\min}} \times \left[(n_{\min} r_{\max} - n_{\max} r_{\min}) \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{1}{1 - c_{\infty} \exp(\alpha/r)} \frac{dr}{r} + (n_{\max} - n_{\min}) \alpha \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{d(r/\alpha)}{1 - c_{\infty} \exp(\alpha/r)} \right]$$

Интеграл в первом слагаемом идентичен такому в уравнении (13). Интеграл во втором слагаемом рассмотрим отдельно, производя в нем замену переменной $x \equiv 1/t$ и обрезая интегрирование аналогично ранее рассмотренному:

$$I = \int_{r_{\min}/\alpha}^{r_{\max}/\alpha} \frac{dx}{1 - c_{\infty} \exp x} = \int_{\alpha/r_{\max}}^{t_0} \frac{1}{1 - c_{\infty} \exp(t)} \frac{dt}{t^2} = \dots$$

Вновь представим знаменатель дробно-рациональной функции с экспонентой рядом Маклорена, произведем интегрирование с учетом [7] и выделим отдельно слагаемое ряда с $k = 0$:

$$\dots = \frac{r_{\max}}{\alpha} - \frac{1}{t_0} + \sum_{k=1}^{\infty} c_{\infty}^k \times \left[\frac{r_{\max}}{\alpha} e^{\frac{k\alpha}{r_{\max}}} - \frac{1}{t_0} e^{kt_0} + k \left[\text{Ei}^*(kt_0) - \text{Ei}^* \left(k \frac{\alpha}{r_{\max}} \right) \right] \right] \quad (19)$$

Собирая вместе полученные результаты, приходим к окончательному выражению для удельного повышения термодинамических потенциа-

лов при линейно возрастающем распределении частиц:

$$\frac{\delta E_T^{li}}{n_t V} \approx \frac{AB}{N_A \rho_{\infty}} \frac{1 - c_{\infty}}{r_{\max} - r_{\min}} \times \left\{ (n_{\min} r_{\max} - n_{\max} r_{\min}) \left[\ln \frac{r_{\max}}{a/t_0} + \sum_{k=1}^{\infty} c_{\infty}^k \left[\text{Ei}^*(kt_0) - \text{Ei}^* \left(k \frac{\alpha}{r_{\max}} \right) \right] \right] \right\} + (n_{\max} - n_{\min}) \alpha \left[\frac{r_{\max}}{\alpha} - \frac{1}{t_0} + \sum_{k=1}^{\infty} c_{\infty}^k \times \left(\frac{r_{\max}}{\alpha} e^{\frac{k\alpha}{r_{\max}}} - \frac{1}{t_0} e^{kt_0} + k \left[\text{Ei}^*(kt_0) - \text{Ei}^* \left(k \frac{\alpha}{r_{\max}} \right) \right] \right) \right] \right\}. \quad (20)$$

Аналогично, подстановка линейно убывающего распределения частиц (17) в уравнение (10) дает уравнение

$$\frac{\delta E_T^{ld}}{n_t V} \approx \frac{AB}{N_A \rho_{\infty}} \frac{1 - c_{\infty}}{r_{\max} - r_{\min}} \times \left[(n_{\max} r_{\max} - n_{\min} r_{\min}) \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{1}{1 - c_{\infty} \exp(\alpha/r)} \frac{dr}{r} - (n_{\max} - n_{\min}) \alpha \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{d(r/\alpha)}{1 - c_{\infty} \exp(\alpha/r)} \right],$$

которое приводится к окончательному уравнению для повышения термодинамических потенциалов:

$$\frac{\delta E_T^{ld}}{n_t V} \approx \frac{AB}{N_A \rho_{\infty}} \frac{1 - c_{\infty}}{r_{\max} - r_{\min}} \times \left\{ (n_{\max} r_{\max} - n_{\min} r_{\min}) \left[\ln \frac{r_{\max}}{a/t_0} + \sum_{k=1}^{\infty} c_{\infty}^k \left[\text{Ei}^*(kt_0) - \text{Ei}^* \left(k \frac{\alpha}{r_{\max}} \right) \right] \right] - (n_{\max} - n_{\min}) \alpha \left[\frac{r_{\max}}{\alpha} - \frac{1}{t_0} + \sum_{k=1}^{\infty} c_{\infty}^k \times \left(\frac{r_{\max}}{\alpha} e^{\frac{k\alpha}{r_{\max}}} - \frac{1}{t_0} e^{kt_0} + k \left[\text{Ei}^*(kt_0) - \text{Ei}^* \left(k \frac{\alpha}{r_{\max}} \right) \right] \right) \right] \right\} \quad (21)$$

Рассмотрим экспоненциальное распределение²

$$n(r) = n_t \frac{1}{\gamma} \exp(r/\gamma) \quad (22)$$

² Ранее [3] было показано, что экспоненциально убывающее распределение не является статистически устойчивым, поэтому в настоящей статье под экспоненциальным понимается экспоненциально возрастающее распределение.

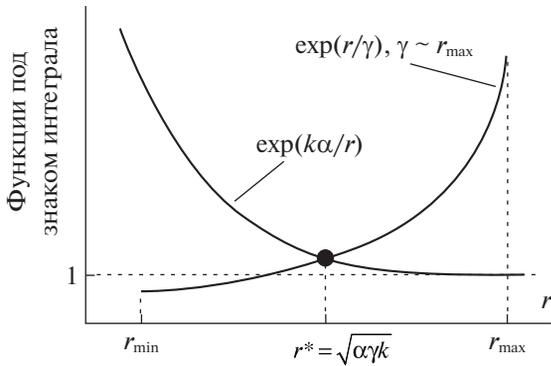


Рис. 2. Интегрируемые функции при экспоненциально возрастающем распределении.

с вытекающей из нормировки (11) квазиголономной связью

$$e^{r_{\max}/\gamma} - e^{r_{\min}/\gamma} = 1, \tag{23}$$

решения которой для γ были получены в различных вариантах в [3] и сохраняют здесь свое значение без каких-либо изменений.

Подстановка уравнения (22) в уравнение (10) дает следующее уравнение для удельного повышения термодинамических потенциалов:

$$\frac{\delta E_T^{ei}}{n_i V} \approx \frac{AB}{N_A \rho_\infty} \frac{1 - c_\infty}{\gamma} \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{\exp(r/\gamma)}{1 - c_\infty \exp(\alpha/r)} \frac{dr}{r} = \dots$$

Как и ранее, обрежем интегрирование аналогично ранее рассмотренному и представим экспоненту в знаменателе дробно-рациональной функции рядом Маклорена:

$$\dots = \frac{AB}{N_A \rho_\infty} \frac{1 - c_\infty}{\gamma} \left[\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} e^{\gamma} \frac{dr}{r} + \sum_{k=1}^{\infty} c_\infty^k \int_{\alpha/t_0}^{r_{\max}} e^{\gamma + k \frac{\alpha}{r}} \frac{dr}{r} \right] = \dots$$

В [3] было показано, что слева от точки r^* , в которой пересекаются функции вида e^{γ} и $e^{\frac{\alpha}{r}}$ (рис. 2), асимптотически имеет место $e^{r/\gamma} \sim O(1)$, тогда как справа от r^* имеем $e^{\alpha/r} \sim O(1)$, что в целях приближенного расчета позволяет произвести следующее преобразование:

$$\dots \approx \frac{AB}{N_A \rho_\infty} \frac{1 - c_\infty}{\gamma} \times \left[\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} e^{\gamma} \frac{dr}{r} + \sum_{k=1}^{\infty} c_\infty^k \left(\int_{\alpha/t_0}^{r^*} e^{k \frac{\alpha}{r}} \frac{dr}{r} + \int_{r^*}^{r_{\max}} e^{\gamma} \frac{dr}{r} \right) \right] = \dots$$

Само значение точки пересечения определяется выражением $r^* = \sqrt{\alpha \gamma k}$. Естественно, практически надуманный случай $r^* \leq \alpha/t_0$ не рассматривается. Сделав в первом интеграле замену переменной $t \equiv \alpha/r$:

$$\dots \approx \frac{AB}{N_A \rho_\infty} \frac{1 - c_\infty}{\gamma} \times \left[\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} e^{\gamma} \frac{dr}{r} + \sum_{k=1}^{\infty} c_\infty^k \left(\int_{\alpha/r^*}^{t_0} \frac{e^{-kt}}{t} dt + \int_{r^*/\gamma}^{r_{\max}/\gamma} \frac{e^{-t}}{t} dt \right) \right] = \dots$$

получаем табличные (см. [7]) интегралы, приводящие к окончательному уравнению для удельного повышения термодинамических потенциалов:

$$\frac{\delta E_T^{ei}}{n_i V} \approx \frac{AB}{N_A \rho_\infty} \frac{1 - c_\infty}{\gamma} \left\{ \text{Ei}^* \left(\frac{r_{\max}}{\gamma} \right) - \text{Ei}^* \left(\frac{r_{\min}}{\gamma} \right) + \sum_{k=1}^{\infty} c_\infty^k \left[\text{Ei}^* (kt_0) + \text{Ei}^* \left(\frac{r_{\max}}{\gamma} \right) - 2\text{Ei}^* \left(\sqrt{\frac{k\alpha}{\gamma}} \right) \right] \right\}. \tag{24}$$

Обратимся к нормальному распределению

$$n(r) = n_i \frac{1}{\sigma} \exp \left[-\frac{(r - r_0)^2}{2\sigma^2} \right], \tag{25}$$

где $r_{\min} < r_0 < r_{\max}$, с квазиголономной связью

$$\Phi \left(\frac{r_{\max} - r_0}{\sqrt{2}\sigma} \right) - \Phi \left(\frac{r_{\min} - r_0}{\sqrt{2}\sigma} \right) = \sqrt{\frac{2}{\pi}}, \tag{26}$$

следующей из условия нормировки (11). Способы решения уравнения (26) относительно σ были детально рассмотрены в [3] и сохраняют здесь свое значение без изменений. Подстановка уравнения (25) в уравнение (10) дает следующее уравнение для удельного повышения термодинамических потенциалов:

$$\frac{\delta E_T^G}{n_i V} \approx \frac{AB}{N_A \rho_\infty} \frac{1 - c_\infty}{\sigma} \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} \frac{\exp \left[-\frac{(r - r_0)^2}{2\sigma^2} \right]}{1 - c_\infty \exp(\alpha/r)} \frac{dr}{r} = \dots$$

Аналогично преобразованиям для предыдущих распределений, обрежем интегрирование и представим экспоненту в знаменателе дробно-рациональной функции разложением в ряд Маклорена (слагаемое с $k = 0$ выделено из общей суммы, поскольку расходимость при малых r для него не свойственна, и обрезать в нем интегрирование незначет):

$$\dots = \frac{AB}{N_A \rho_\infty} \frac{1 - c_\infty}{\sigma} \times \left[\int_{r_{\min}}^{r_{\max}} e^{-\frac{(r-r_0)^2}{2\sigma^2}} \frac{dr}{r} + \sum_{k=1}^{\infty} c_\infty^k \int_{\alpha/t_0}^{r_{\max}} e^{-\frac{(r-r_0)^2}{2\sigma^2}} e^{k \frac{\alpha}{r}} \frac{dr}{r} \right] = \dots \tag{27}$$

Интегралы в уравнении (27) выражения в элементарных функциях не имеют, в специальных функциях с определенными пределами интегрирования авторам неизвестны. Применение для их

вычисления метода перевала [8], соответствующая задаче реализация которого детально рассмотрена в [3], позволяет перейти к следующему уравнению:

$$\dots = \frac{AB}{N_A \rho_\infty} \frac{1 - c_\infty}{\sigma} \times \left\{ \int_{r_1}^{r_2} \left[1 - \frac{(r - r_0)^2}{2\sigma^2} \right] \frac{dr}{r} + \sum_{k=1}^{\infty} c_\infty^k \int_{r_1}^{r_2} \left[1 - \frac{(r - r_0)^2}{2\sigma^2} \right] e^{\frac{k\alpha}{r}} \frac{dr}{r} \right\} = \dots, \quad (28)$$

$$\text{где } r_1 = \begin{cases} r_0 - \sqrt{2}\sigma, & \text{если } r_0 - \sqrt{2}\sigma > \alpha/t_0, \\ r_{\min}, & \text{если } r_0 - \sqrt{2}\sigma \leq \alpha/t_0, \end{cases}$$

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

$$r_1^* = \begin{cases} r_0 - \sqrt{2}\sigma, & \text{если } r_0 - \sqrt{2}\sigma > r_{\min}, \\ r_{\min}, & \text{если } r_0 - \sqrt{2}\sigma \leq r_{\min} \end{cases}, \text{ а } r = r_0 \pm \sqrt{2}\sigma -$$

точки пересечения параболы, заменяющей гауссиан, с осью абсцисс (рис. 3).

Интеграл в первом слагаемом уравнения (28) выражается в элементарных функциях, во втором слагаемом после приведения подобных распадается на 3 табличных интеграла [7], аналогичных рассмотренным ранее, с использованием новой переменной интегрирования $t \equiv \alpha/r$:

$$\int_{r_1}^{r_2} \left[1 - \frac{(r - r_0)^2}{2\sigma^2} \right] e^{\frac{k\alpha}{r}} \frac{dr}{r} = \left(1 - \frac{1}{2} \frac{r_0^2}{2\sigma^2} \right) \times \times \int_{\alpha/r_2}^{\alpha/r_1} e^{kt} \frac{dt}{t} + \frac{\alpha r_0}{\sigma^2} \int_{\alpha/r_2}^{\alpha/r_1} e^{kt} \frac{dt}{t^2} - \frac{1}{2} \frac{\alpha^2}{\sigma^2} \int_{\alpha/r_2}^{\alpha/r_1} e^{kt} \frac{dt}{t^3}. \quad (29)$$

Интегрирование уравнения (28) с учетом уравнения (29) дает следующий окончательный результат для повышения термодинамических потенциалов в рассматриваемом случае:

$$\frac{\delta E_T^G}{nV} \approx \frac{AB}{N_A \rho_\infty} \frac{1 - c_\infty}{\sigma} \times \left\{ \left(1 - \frac{1}{2} \frac{r_0^2}{2\sigma^2} \right) \ln \frac{r_2}{r_1^*} + \frac{r_0}{\sigma^2} (r_2 - r_1^*) - \frac{1}{4\sigma^2} (r_2^2 - r_1^{*2}) + \right. \\ \left. + \sum_{k=1}^{\infty} c_\infty^k \left[\text{Ei}^* \left(k \frac{\alpha}{r_1} \right) - \text{Ei}^* \left(k \frac{\alpha}{r_2} \right) \right] \times \right. \\ \left. \times \left[1 - \frac{1}{2} \frac{r_0^2}{2\sigma^2} + \frac{\alpha r_0}{\sigma^2} k - \frac{1}{4} \frac{\alpha^2}{\sigma^2} k^2 \right] \right. \\ \left. + \frac{\alpha r_0}{\sigma^2} \sum_{k=1}^{\infty} c_\infty^k \left(\frac{r_2}{\alpha} e^{\frac{k\alpha}{r_2}} - \frac{r_1}{\alpha} e^{\frac{k\alpha}{r_1}} \right) - \right. \\ \left. - \frac{1}{4} \frac{\alpha^2}{\sigma^2} \sum_{k=1}^{\infty} c_\infty^k \left[\frac{r_2}{\alpha} e^{\frac{k\alpha}{r_2}} \left(\frac{r_2}{\alpha} + k \right) - \frac{r_1}{\alpha} e^{\frac{k\alpha}{r_1}} \left(\frac{r_1}{\alpha} + k \right) \right] \right\} \quad (30)$$

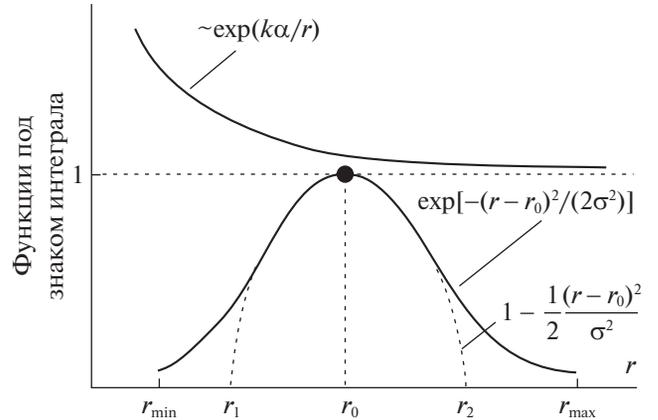


Рис. 3. Интегрируемые функции во 2-м слагаемом уравнения (28).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные в предыдущем разделе уравнения были применены к наноструктурам из атомов индия и золота. Для каждого из металлов вычислялось удельное повышение термодинамического потенциала $\frac{\delta E_T}{nV}$ за счет эффекта поверхностного

натяжения в расчете на 1 частицу. 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 [1]. Получены значения $\alpha_{\text{In}} = 19.2$ нм, $\alpha_{\text{Au}} = 67.0$ нм. Изменение объема наночастицы при возникновении вакансии 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 [4, 9]

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

где S_∞ — энтропия формирования вакансии, 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 $S_\infty^{\text{Au}}/k = 3.15$ [4].

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 — температуры плавления индия 423 К, золота 1337 К). Использованы следующие значения атомных весов: для индия 0.115 кг/моль, для золота 0.197 кг/моль. Плотность массивного кристалла индия $7.31 \cdot 10^3$ кг/м³, золота — $19.31 \cdot 10^3$ кг/м³. Характеристика матери-

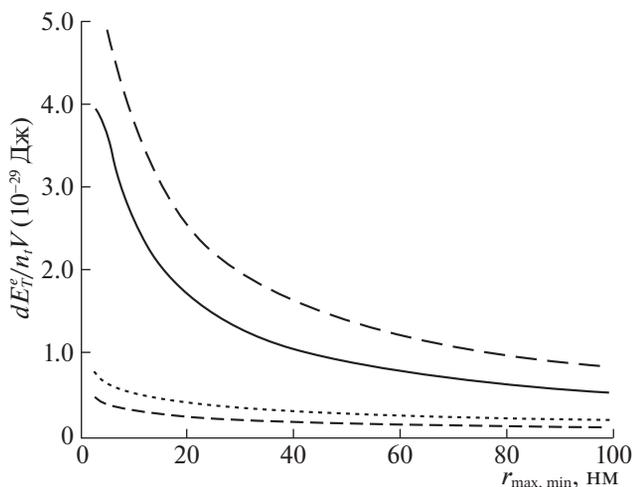


Рис. 4. Удельное повышение термодинамических потенциалов $\frac{\delta E_T^e}{V n_i}$ при равномерном распределении (12): — (In) и - - (Au) — в зависимости от максимального радиуса частиц в ансамбле при $r_{\min} = 1$ нм; ··· (In) и - ··· (Au) — от минимального радиуса частиц при $r_{\max} = 100$ нм.

ала B вычислена по данным [1] и составляет 5.0 Н/м для индия и 12.5 Н/м для золота.

На рис. 4 представлено повышение термодинамических потенциалов при их равномерном распределении по размерам, вычисленное по уравнению (15). Его данные показывают, что повышение термодинамических потенциалов является более заметным для золота, по сравнению с индием. Сравнение результатов при изменяющемся r_{\min} с таковыми при изменяющемся r_{\max} свидетельствует, что в первом из этих случаев $\frac{\delta E_T^e}{V n_i}$ уменьшается более быстро, чем во втором. Действительно, большие r_{\min} означают, что особо малые наночастицы удалены из ансамбля, сродство с массивным кристаллом при этом увеличивается, и эффект уменьшается. При росте же r_{\max} и фиксированном r_{\min} сродство с массивным кристаллом тоже увеличивается, но не за счет удаления из ансамбля особо малых частиц, а за счет добавления более крупных наночастиц. Как следует из представленных данных, второе оказывает меньшее влияние на наноэффект, чем первое. Таким образом, для заметного появления наноэффекта критически важно наличие в ансамбле особо малых наночастиц размером $\sim 5-10$ нм.

На рис. 5 представлено повышение термодинамических потенциалов при линейном распределении частиц по их радиусам, рассчитанное по уравнениям (20) и (21). При линейно убывающем распределении (большим размерам частиц соот-

ветствуют меньшие концентрации, и наоборот) повышение термодинамических потенциалов несколько больше, чем при линейно возрастающем распределении (меньшим размерам частиц соответствует меньшее их количество, и наоборот), что естественно, поскольку при линейно убывающем распределении частицы меньшего размера преобладают, и сродство с массивным кристаллом меньше.

В случае золота эффект повышения термодинамических потенциалов является несколько более выраженным, чем в случае индия.

Рисунок 6 представляет повышение термодинамических потенциалов при экспоненциально возрастающем распределении частиц по их размерам, рассчитанное по уравнению (24). Повышение термодинамических потенциалов для обоих металлов близко, но чуть более выражено для золота.

Рисунок 7 представляет повышение термодинамических потенциалов при нормальном распределении частиц, рассчитанное по уравнению (30).

Его данные показывают, как влияет смещение наиболее вероятного радиуса r_0 частиц на повышение термодинамических потенциалов. При смещении r_0 в сторону меньших размеров $\frac{\delta E_T^G}{n_i V}$ растет, а в сторону более крупных частиц — снижается. Относительное повышение термодинамических потенциалов для индия и золота выражено здесь существенно слабее, чем в случае вакансионного эффекта, а характерные значения для этих металлов близки.

Таблица 1 представляет наибольшее повышение термодинамических потенциалов в области малых значений r_{\max} .

В целом, наибольший эффект повышения термодинамических потенциалов для индия обеспечивает линейно убывающее распределение, а для золота — асимметрично усеченное нормальное распределение со смещением пика распределения в сторону меньших частиц. В каждом из этих распределений особо малые наночастицы по своему количеству доминируют.

Сопоставление эффекта поверхностного натяжения с вакансионным эффектом [3] позволяет, в свою очередь, сделать следующие выводы. Для большинства рассмотренных распределений эффект поверхностного натяжения уступает по абсолютной величине вакансионному эффекту на несколько порядков. Однако, ситуация может измениться при удалении из ансамбля особо малых частиц, что демонстрирует сравнение рис. 4 с рис. 9 в [3] на примере золота. В отсутствие особо малых частиц, вакансионный эффект резко уменьшается по абсолютной величине, и начинает доминировать эффект поверхностного натяже-

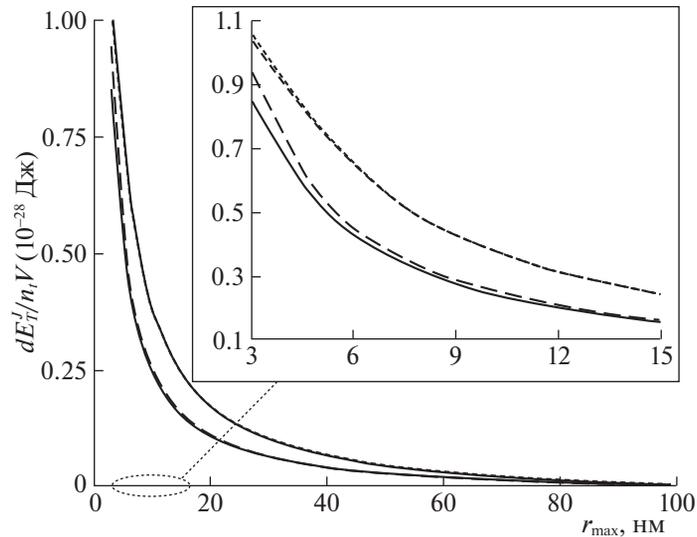


Рис. 5. Удельное повышение термодинамических потенциалов $\frac{\delta E_T^1}{V n_i}$ при линейном распределении частиц согласно уравнениям (16) и (17). In: — при возрастающем распределении, - - при убывающем; Au: - - при возрастающем; при убывающем. $r_{\min} = 1$ нм.

ния. Подтверждение, таким образом, находит тот факт, что наноэффекты определяются, главным образом, наличием в системе наночастиц особо малого размера. На индии при 300 К данный эффект не проявляется. Очевидной причиной этого является различие в температурах плавления металлов и, следовательно, резко различающееся количество вакансий. Существенно большее количество вакансий в частицах из атомов индия позволяет удерживать вакансионный эффект в “конкурентоспособном” состоянии по отноше-

нию к эффекту поверхностного натяжения. В случае частиц из атомов золота этого не происходит, так как вакансий существенно меньше.

В заключение, рассмотрим декомпозицию эффекта поверхностного натяжения и вакансионного эффекта [3] на играющие роль факторы. Среди последних выделим атомный вес A , плотность ρ_∞ и концентрацию вакансий C_∞ соответствующего массивного кристалла, температурный фактор kT и собственно размерный фактор, включающий в себя энергетическую характеристику B (в случае эффекта поверхностного натяжения — и в составе мультипликативного фактора). Таблица 2 представляет такую декомпозицию общих величин изменения термодинамических потенциалов для нормального распределения с симметричным гауссианом.

Таким образом, размерный фактор является весьма выраженным именно при вакансионном эффекте и фактически составляет сущность последнего.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформулирована и аналитически (в квадратурах и специальных функциях) решена задача повышения термодинамических потенциалов ансамбля наночастиц, по сравнению с массивным кристаллом, вследствие эффекта поверхностного натяжения. Результаты применены к наноансамблям из частиц индия и золота. Для описания ансамблей использованы равномерное, линейное, экспоненциальное и нормальное распределения

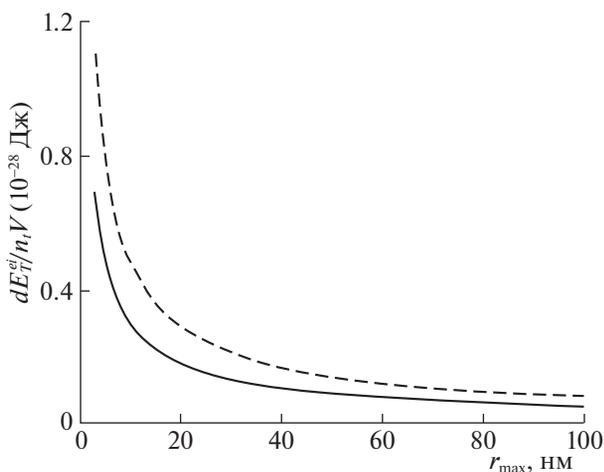


Рис. 6. Удельное повышение термодинамических потенциалов при экспоненциально возрастающем распределении (18). In: —; Au: - -. $r_{\min} = 1$ нм.

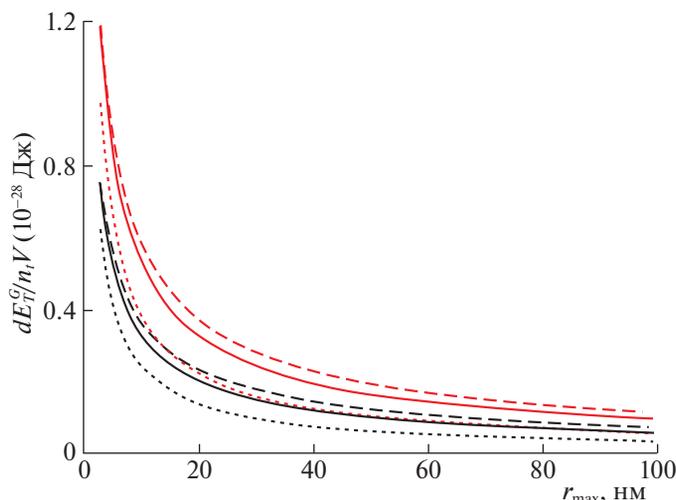


Рис. 7. Удельное повышение термодинамических потенциалов при нормальном распределении (20). Черные кривые: In, коричневые: Au. r_0 – наиболее вероятный радиус частиц (вершина гауссиана). Наиболее вероятный радиус частиц (вершина гауссиана): — $r_0 = \frac{r_{\min} + r_{\max}}{2}$ (симметричный гауссиан); - - $r_0 = r_{\min}$ (здесь и далее – асимметрично усеченный гауссиан); ···· $r_0 = r_{\max} \cdot r_{\min} = 1$ нм.

частиц по их размерам. Показано, что наибольшее удельное повышение термодинамических потенциалов на индии ($9.44 \cdot 10^{-29}$ Дж в расчете на 1 частицу) обеспечивается линейно убывающей функцией распределения, а на золоте ($1.19 \cdot 10^{-28}$ Дж) – нормальным распределением при условии смещения вершины гауссиана в область малых значений (асимметричный гауссиан, при котором наночастицы минимального размера доминируют в количестве). Результат является физически обоснованным, поскольку в ансамблях количество абсолютно доминируют особо малые наночастицы, имеющие определяющее значение для изученного эффекта.

Эффект поверхностного натяжения при прочих равных условиях более выражен на золоте, чем на индии. Вклад в это обеспечивается энергетической характеристикой металла, связанной непосредственно с поверхностным натяжением (табл. 2).

В целом, совокупный размерный эффект от вакансионной компоненты и поверхностного натяжения также более выражен на золоте. Это является прямым следствием свойств электронных подсистем, определяющих поверхностную энергию, и объема атомов. Как следует из всех полученных уравнений для изменения термодинамических потенциалов, их зависимость от назван-

Таблица 1. Повышение термодинамических потенциалов для наноансамблей на основе индия и золота с $r_{\max} < 10$ нм для разных функций распределения частиц по их размерам. $r_{\min} = 1$ нм

Распределение		Повышение термодинамических потенциалов, Дж	
		In	Au
Равномерное		$3.94 \cdot 10^{-29}$	$4.34 \cdot 10^{-29}$
Линейное	возрастающее	$8.51 \cdot 10^{-29}$	$1.04 \cdot 10^{-28}$
	убывающее	$9.44 \cdot 10^{-29}$	$1.06 \cdot 10^{-28}$
Экспоненциальное		$6.91 \cdot 10^{-29}$	$1.11 \cdot 10^{-28}$
Нормальное	симметричное	$7.38 \cdot 10^{-29}$	$1.16 \cdot 10^{-28}$
	со смещением вершины гауссиана на границу r_{\min}	$7.54 \cdot 10^{-29}$	$1.19 \cdot 10^{-28}$
	со смещением вершины гауссиана на границу r_{\max}	$6.17 \cdot 10^{-29}$	$9.70 \cdot 10^{-29}$

Таблица 2. Декомпозиция изменений термодинамических потенциалов для наноансамбля с размерами частиц от 1 нм (с обрезывающей интегрирование корректировкой) до 100 нм

Фактор	Порядок величины соответств. фактора			
	Эффект поверхностного натяжения		Вакансионный эффект	
	In	Au	In	Au
<i>Общий порядок</i>	-29	-28	-20	-10
Атомный вес A (кг/моль)	-1			
Плотность ρ_{∞} (кг/м ³)	-4			
Концентрация вакансий C_{∞} (безразм.)			-6	-17
Температурный фактор kT (Дж)			-21	
Размерный фактор (Н/м ² (эффект пов. натяжения) или безразм. (ваканс. эффект))	-24	-23	+7	+28

ных факторов можно грубо представить (по абсолютной величине) в виде $\sim e^{\alpha/r_{\min}}$, причем α включает в себя и B (удвоенная поверхностная энергия, определяемая электронной подсистемой металла) and Δv . Каждая из этих констант имеет большее значение в случае золота. В результате, аргумент экспоненты для золота превышает таковой для индия почти в 3.5 раза, что и предопределяет более ярко выраженный эффект в целом именно на золоте.

Сравнение полученных результатов с результатами [3] показывает, что при наличии в ансамбле особо малых наночастиц изученный в [3] вакансионный эффект, вызывающий понижение термодинамических потенциалов, на много порядков превышает их повышение вследствие эффекта поверхностного натяжения, и в целом это обеспечивает устойчивость наносистемы. Однако, при уменьшении содержания в ансамбле особо малых наночастиц вакансионный эффект начинает резко уменьшаться и при определенных условиях (продемонстрировано в настоящей работе на примере золота) может по абсолютной величине стать меньше эффекта поверхностного натяжения. При этом происходит совокупное повышение термодинамических потенциалов, в т.ч. свободной энергии Гиббса, и наносистема утрачивает устойчивость.

Результаты, полученные в [3] и в настоящей работе, находят хорошее количественное соответствие результатам исследований, выполненных оценочно в [2, 10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Лидоренко Н.С., Чижик С.П., Гладких Н.П., Григорьева Л.К., Куклин Р.Н. О роли размерного фактора в сдвиге химического равновесия // Докл. АН СССР. 1981. Т. 257. № 5. С. 1114–1118.
3. Вигдорович В.И., Вигдорович М.В., Цыганкова Л.Е., Князева Л.Г. К термодинамической характеристике наносистем. 1. Объемный (вакансионный) эффект. Вестник НИЯУ МИФИ // 2020. Т. 9. № 6. С. 493–510.
4. Kraftmakher Ya. Equilibrium vacancies and thermophysical properties of metals. Phys. Rep. 1998. V. 299. № 2–3. P. 164.
5. Янке Е., Эмде Ф., Леш Ф. Специальные функции. М.: Наука, 1968. С. 70–71.
6. Колмогоров А.Н., Фомин С.В. Элементы теории функций и функционального анализа. М.: Наука, 1989. С. 348–350.
7. Градштейн И.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М.: ГИФМЛ, 1963. С. 107.
8. Олвер Ф. Асимптотика. Интегралы и специальные функции. М.: Наука, 1990. С. 126–128.
9. Гончарова Е.В., Макаров А.С., Кончаков Р.А., Кобелев Н.П., Хоник В.А. Предплавиная генерация межзельных дефектов в поликристаллическом индии // Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 106. № 1. С. 39–44.
10. Vigdorowitsch M., Tsygankova L.E., Vigdorovich V.I., Knyazeva L.G. To the thermodynamic properties of nano-ensembles // Materials Science and Engineering: B. 2021. V. 263. 114897. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114897>

To the Thermodynamic Characteristics of Nanosystems. II. Surface Tension Effect

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

Received March 26, 2021; revised April 26, 2021; accepted April 27, 2021

Abstract—The problem of an increase in the thermodynamic potentials of an ensemble of nanoparticles compared to a microcrystal because of the surface tension effect has been formulated and solved. The results have been applied to nanostructures composed of indium and gold with different size distributions including even, linear, exponential, and normal. The largest increase for indium ($9.44 \cdot 10^{-29}$ J per particle at 300 K) and gold ($1.19 \cdot 10^{-28}$ J) occurs with the linearly decreasing distribution function and with one of configurations of the normal distribution, respectively. Physically, the results appear to be reasonable because ultrasmall nanoparticles, which has a particular meaning for the effect, dominate in both cases. The surface tension effect in gold is more pronounced than in indium. The presence of ultrasmall nanoparticles in an ensemble has the vacancy-related effect that reduces thermodynamic potentials of the system to dominate over the surface tension effect, which determine the stability of the system. The vacancy-related effect drops sharply with a decrease in the number of ultrasmall nanoparticles and, under certain conditions, can become smaller than the surface tension effect. An overall increase in the thermodynamic potentials can potentially result in the loss of the system stability.

Keywords: nanoparticles, thermodynamic potentials, particle distribution, surface tension, vacancy

DOI: 10.1134/S2304487X21020127

REFERENCES

- Morokhov I.D., Chizhik S.P., Gladkikh N.T., Grigorjeva L.K., Stepanova S.V., Razmernyy vakansionnyy effect [Dimensional vacancy-related effect], *Doklady AN SSSR*, 1979, vol. 248, no. 3, pp. 603–604.
- Lidorenko N.S., Chizhik S.P., Gladkikh N.T., Grigorjeva 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, vol. 257, no. 5, pp. 1114–1118.
- Vigdorovich V.I., Vigdorowitsch M., Tsygankova L.E., To the thermodynamic characteristics of nano-systems. I. Bulk (vacancy-related) effect, *Vestnik NIYaU MIFI*, 2020, vol. 9, no. 6, pp. 493–510.
- Kraftmakher Ya., Equilibrium vacancies and thermophysical properties of metals, *Phys. Rep.*, 1998, vol. 299, no. 2–3, p. 164.
- Janke E., Emde F., Lösch F., *Special'nye funktsii* [Special functions], Moscow, Nauka Publ., 1968, pp. 70–71.
- Kolmogorov A.N., Fomin S.V., *Elementy teorii funktsiy i funktsionalnogo analiza* [Elements of theory of functional and functional analysis], Moscow, Nauka Publ., 1989, pp. 348–350.
- Gradstein I.S., Ryzhik I.M., *Tablitsy integralov, summ, ryadov i proizvedenij* [Tables of integrals, sums, series and products], Moscow, GIFML Publ., 1963, pp. 106–107.
- Olver F., *Asimptotika. Integraly i special'nye funktsii* [Asymptotics and Special Functions], Moscow, Nauka Publ., 1990, pp. 126–128.
- 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, vol. 106, no. 1, pp. 35–39. <https://doi.org/10.7868/S0370274X17130082>
- Vigdorowitsch M., Tsygankova L.E., Vigdorovich V.I., Knyazeva L.G., To the thermodynamic properties of nano-ensembles, *Materials Science and Engineering: B*, 2021, vol. 263, 114897. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114897>