

## ПУТИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ НАЛИЧИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЭФФЕКТОВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

В.И. Вигдорович<sup>2</sup>, С.В. Мищенко<sup>1</sup>, Н.В. Шель<sup>2</sup>

*Кафедры: «Автоматизированные системы и приборы» (1),  
«Химия» (2), ГОУ ВПО «ТГТУ»;  
vits21@mail.ru*

**Ключевые слова и фразы:** заряд атомов; изменение; кластер; константа скорости; строение; энергия связи; энтропия.

**Аннотация:** Рассмотрено влияние энтропийного фактора и структуры кластеров на наличие наноразмерных эффектов наноматериалов. Обобщены литературные данные по образованию и особенностям кластеров в условиях адсорбции газов на металлической поверхности.

---

### Введение

Ценность наноструктурированных материалов, целесообразность разработки методов их получения и применения [1, 2] определяются наличием и уровнем проявляемых ими наноразмерных эффектов, под которыми понимаются не только и не столько физические размеры частиц наноматериалов в виде неких наноструктурированных кристаллитов и кластеров, использование которых связано с наличием стерических факторов, сколько, прежде всего, следующие эффекты:

1) резкое, в том числе и скачкообразное возрастание или снижение собственно химической активности атомов и молекул, образующих кластер, ведущие к многократному (в десятки, сотни и более раз) изменению констант скоростей соответствующих реакций;

2) столь же интенсивное возрастание каталитической активности с приближением к скоростям процессов, наблюдаемых в природе;

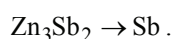
3) создание новых направлений реакций, термодинамически запрещенных в случае взаимодействия макро- и микродисперсных систем. С этих позиций [3, 4] предложена классификация наноматериалов, и рассмотрены некоторые условия, позволяющие при переходе к нанообъектам реализовывать ранее термодинамически запрещенные процессы посредством обращения знака их  $\Delta G$  [4]. С использованием теории абсолютных скоростей реакций показано, что рост изменения энтропии активации  $\Delta S^*$  способствует экспоненциальному возрастанию, а увеличение по абсолютной величине изменения энтальпии активации  $\Delta H^*$  – снижению констант скоростей соответствующих процессов. В качестве экспериментально наблюдаемых примеров реакций, протекающих за счет обращения знака  $\Delta G$ , проанализировано избирательное растворение интерметаллических фаз  $Mg_2Cu$  и  $In_2Bi$ , ведущее к фазовым перегруппировкам, в частности, характеризуемым процессами [5–7]:



и



Высказано предположение [8], что рост уровня дефектности кристаллической решетки интерметаллидов за счет избирательного окисления и перехода в кислый раствор более электроотрицательного компонента в виде ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{In}^{3+}$  ведет к возрастанию числа вакансий с возникновением кластерных образований, обладающих повышенной энергией. Подобная картина, определяющая возникновение собственной фазы сурьмы, наблюдается и при растворении интерметаллидов  $\text{AlSb}$  [7] и  $\text{CdSb}$  и  $\text{Zn}_3\text{Sb}_2$  [7]



Причем, внешняя катодная поляризация и соответствующее смещение потенциала коррозии, обусловленное природой интерметаллической фазы, оказывают идентичное действие. Таким образом, возможность перегруппировки дефектной кристаллической решетки не связана с уровнем металлических свойств более стойкого компонента. Именно рост поверхностной энергии и энергии дефектов обуславливают обращение знака  $\Delta G$  реакции [4, 8]. В свою очередь, константа скорости процесса определяется уравнением [4]:

$$k_c = \chi \frac{kT}{h} e^{\Delta S^*/R} e^{-\Delta H^*/RT}, \quad (4)$$

где  $\chi$ ,  $k$ ,  $T$  и  $h$  – трансмиссионный коэффициент, константа Больцмана, абсолютная температура и постоянная Планка соответственно.

В настоящее время исследование природы наноразмерных эффектов наноструктурированных материалов является одной из актуальнейших научных задач. В числе прочего необходимо изучить:

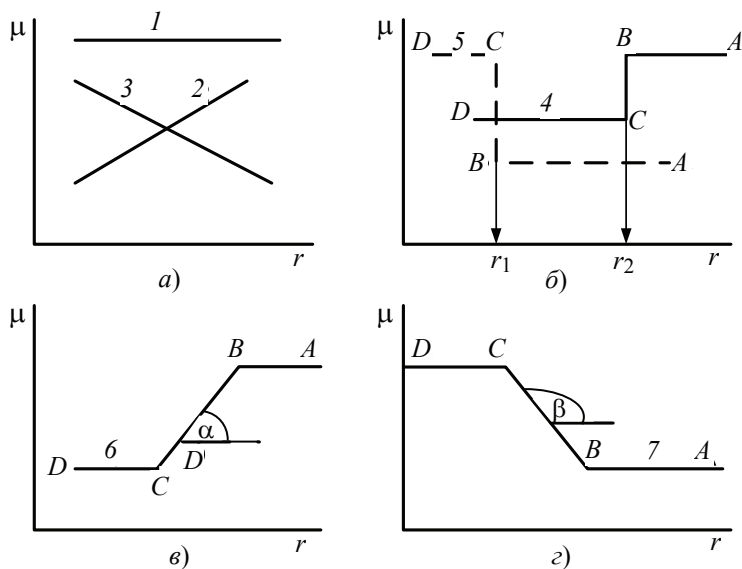
- условия проявления эффектов;
- наличие и влияние многочисленных факторов, стимулирующих их появление при протекании гомогенных и гетерогенных реакций;
- управление их проявлением и его уровнем.

При решении этих и ряда других задач можно будет реально использовать наноматериалы для интенсификации технологических процессов.

### Возможные виды зависимости «размер – свойство» наноматериалов

Прежде всего, отметим, что к наноматериалам относят образования с размером частиц в пределах 0,5...100 нм [1]. При этом возможность скачкообразного изменения их энергетических характеристик, выражающихся в степени проявления наноразмерного эффекта, не является функцией строго фиксированного размерного параметра либо может вообще не наблюдаться. Рассмотрим несколько вероятных вариантов, графически характеризующих зависимость в координатах «свойство – размер» (рис. 1). Пусть  $r$  – эффективный радиус частиц или, в общем случае, их некий параметр;  $\mu$  – уровень свойства.

Кривая 1 указывает на отсутствие наноразмерного эффекта в исследуемом интервале  $\Delta r$ . Кривые 2 и 3 характеризуют протяженный наноразмерный эффект, когда границы с независимостью уровня свойства от  $r$  не обнаружены. Кривые 4 и 5



**Рис. 1. Зависимость фиксируемого свойства от размера частиц  $r$  наноматериалов:**

*a:* 1 – наноразмерный эффект отсутствует; 2, 3 – протяженные наноразмерные эффекты с обратными знаками во всем рассматриваемом интервале; *б:* 4, 5 – скачкообразные наноразмерные эффекты с обратными знаками; *в, г:* 6, 7 – протяженные наноразмерные эффекты с обратными знаками в узком интервале  $\Delta r$

указывают на наличие скачкообразных наноразмерных эффектов с обратными знаками при  $r_1$  и  $r_2$ . В частности, на участке  $AB$  кривой 4  $\Delta G > 0$  и самопроизвольный процесс невозможен, а в области  $CD$  картина обратная и протекает термодинамически разрешенный процесс. Кривая 5 характеризует противоположную картину. При предельно резком переходе от участка  $AB$  к  $CD$  отрезок  $BC$  перпендикулярен оси абсцисс. Кривые 6 и 7 описывают протяженные наноразмерные участки с обратными знаками, когда этот участок растянут по  $r$  в сравнительно узком интервале, в силу чего углы  $\alpha < 90^\circ$ ,  $\beta > 90^\circ$  (см. рис. 1). По существу углы  $\alpha$  и  $\beta$  – критерии скорости перехода уровня рассматриваемого свойства с одного предельного значения до другого. Таким образом, наноразмерный эффект отсутствует при  $\alpha = 0^\circ$  и  $\beta = 180^\circ$ .

Знание вида кривой  $ABCD$  на рис. 1 важно для создания новых процессов, ускорения, прекращения или существенного торможения существующих. Картина, характеризующая изменение скорости реакции, в частности, будет иметь место, если рассматриваемым свойством является величина энергии активации  $E_a$  (изотермические условия), либо собственно константы скорости изучаемого процесса  $k_c$ , учитывая, что для активированных процессов зависимость от  $E_a$  константы скорости подчиняется, в первом приближении, уравнению Аррениуса [9]

$$k_c = \rho \exp(-E_a/RT), \quad (5)$$

где  $\rho$  – предэкспоненциальный множитель, остальные обозначения – общепринятые. Пока нет ответа на вопрос, будет ли выполняться уравнение (5) при переходе от кинетики с участием вещества в молекулярном состоянии (истинные растворы, гомогенные системы) или микродисперсных частиц к взаимодействию систем типа нанокластеров. Кроме того, не ясно, не является ли  $\rho$  в процессе с участием

наноразмерных частиц функцией  $T$  и  $E_a$ . Если это так, то зависимость на участке  $BC$  кривых (см. рис. 1) в общем случае не обязательно линейная. Ее вид может существенно усложниться.

### Роль энтропийного фактора

Из уравнения (4) следует, что характер кривых зависит от соотношения его экспонент правой части (см. рис. 1). Так, если за рассматриваемое свойство принять  $k_c$ , то при  $e^{\Delta S \setminus R} = e^{-\Delta H \setminus RT}$  будет наблюдаться кривая 1 и  $k_c \neq f(r)$ . Когда  $e^{\Delta S \setminus R} > e^{-\Delta H \setminus RT}$ , то наблюдается кривая типа 5, что одновременно связано с изменением в результате реализации наноразмерного эффекта величины  $E_a$ . При обращении последнего неравенства имеет место зависимость типа кривой 6 (см. рис. 1, в), а на участке  $BC$  в координатах «свойство – размер» она будет выражаться экспоненциальной функцией. Такой ее характер обуславливает и обратную картину (кривая 7). Вид кривых  $ABCD$  типа 4 и 6 представляет практический интерес, в частности, в экологии, например при подавлении негативных реакций, либо в процессах синтеза целевых продуктов для торможения побочных взаимодействий. Изложенное дает основание считать, что наличие наноразмерного эффекта в числе прочих определяется следующими факторами:

- 1) увеличением  $\Delta S$  системы (рост  $k_c$ ) при неизменной величине  $\Delta H$  или ее снижении по абсолютной величине;
- 2) характером и свойствами кластеров, участвующих в реакции в качестве реагентов или катализаторов.

Оценим влияние первого фактора. Предварительно примем во внимание, что взаимодействие материальных объектов выражается в переносе от одного из них к другому вполне определенного свойства, присущего обоим. Подобные свойства называются обобщенными координатами (**ОК**) [10]. Таким образом, каждому виду взаимодействия между объектами соответствует своя ОК. Передача ОК от одного объекта к другому через разделяющую их поверхность является определяющим признаком взаимодействия между ними. Согласно гипотезе, на которой базируется термодинамический метод [10], сохраняемостью обладают все ОК, кроме одной – энтропии.

Обозначим ОК через  $q$ . Тогда, в общем случае, для изолированной системы применительно к энтропии  $S$  не выполняются равенства

$$(q_m)_{\text{изол}} = \text{const}; \quad (dq_m)_{\text{изол}} = 0.$$

Отличительной особенностью  $S$  является способность изменяться за счет внутренних процессов в самой рассматриваемой системе.

**Изолированная система.** Для изолированной системы в стационарном равновесном состоянии  $(dS)_{\text{изол}} = 0$ , в нестационарном, неравновесном –  $(dS)_{\text{изол}} > 0$ . Иначе говоря, возрастание энтропии в подобном состоянии закономерно. Следовательно, энтропия изолированной системы может только возрастать. Таким образом, если процессы в кластере протекают в условиях, приближенных к условиям изолированной системы (абсолютной изоляции не существует), то наноматериал на основе таких кластеров будет обладать выраженным наноразмерным эффектом.

**Неизолированная система.** В случае неизолированной системы справедливо выражение

$$dS = d_e S + d_i S. \quad (6)$$

Первое слагаемой правой части обусловлено взаимодействием с окружающей средой. Оно может быть как больше, так меньше нуля. Второе, для которого

возможно только  $d_i S \geq 0$ , вызвано процессами внутри самой системы. Таким образом,  $dS$  в (6) может как также быть как больше, так и меньше нуля.

В нестационарном неравновесном состоянии за счет эффектов диссипации (рассеяния) внутри системы  $d_i S > 0$ . Неравновесный процесс в неизолированной системе всегда необратим. В нестационарном квазиравновесном состоянии  $d_i S \approx 0$ . И, следовательно, в целом, возможно влияние энтропийного фактора в соответствии с уравнением (6), ведущее к возрастанию константы скорости процесса, протекающего внутри системы или с ее участием.

Следует отметить, что резкого торможения, а фактически запрещения протекания тех или иных реакций можно добиться, по существу, в равной мере двояко:

– обращением знака  $\Delta G$  с отрицательного на положительный;

– соотношением  $E_a \rightarrow \infty$ , когда  $k_c \rightarrow 0$ . С практической точки зрения эти пути равноценны, теоретически они далеко не всегда различимы, если это и вообще возможно.

### Роль кластерных образований

Перейдем к рассмотрению влияния второго фактора. Однако прежде обратимся к понятию кластера, которое в настоящее время достаточно широко используется, в том числе и применительно к наноматериалам и процессам, проходящим с их участием. Вместе с тем, пока это чаще всего не более, чем некоторое абстрактное понятие, применяемое для моделирования, часто искусственного, тех или иных протекающих процессов. Естественно, что использование кластера и роль его природы вызывают значительное количество вопросов. Ниже перечислены некоторые из них.

1. При каком минимальном и максимальном количестве частиц (атомов, молекул) их объединение может быть названо кластером?

2. Как сказывается число частиц и структура кластера на межчастичном взаимодействии внутри этого образования и, следовательно, на подвижности (химической и адсорбционной активности) его составляющих?

3. Равноценны ли в энергетическом отношении составляющие кластера?

4. Представляет ли кластер в целом однородную систему?

5. Характерно ли для кластера единое уравнение состояния?

6. Всегда ли кластер является реакционноспособным образованием?

Перечень подобных вопросов можно продолжить, хотя ответить на них без создания единой теории кластеров практически невозможно.

Сравнительно глубоко изучены кластеры применительно к процессам катализа, а их наиболее полная картина приведена в монографии [11], авторы которой обобщили результаты квантомеханических расчетов модельных кластеров, рассмотренных более чем в 700-х статьях, монографиях и обзорах. Исследователями использовались две группы моделей:

1) твердотельные, в которых система адсорбат/адсорбент рассматривается с точки зрения макроскопического твердого тела;

2) молекулярные, типа адсорбционных комплексов, состоящие из «квазилигандов», окруженных атомами твердого тела. При этом в источнике [11] кластер интерпретируется как некое замкнутое образование. Часто молекулярная модель адсорбционного комплекса (кластера) обозначена как включающая адсорбционный атом или молекулу и часть твердого тела. Иначе говоря, предполагается локальный характер образования, объединяющий частицы адсорбата с активными центрами поверхности посредством адсорбционной связи самой различной природы. В наиболее общей классификации связи можно разделить на сильные с энергией адсорбции  $E_{\text{адс}} \sim 0,50 \dots 0,80$  эВ и слабые –  $E_{\text{адс}} \sim 0,05 \dots 0,50$  эВ.

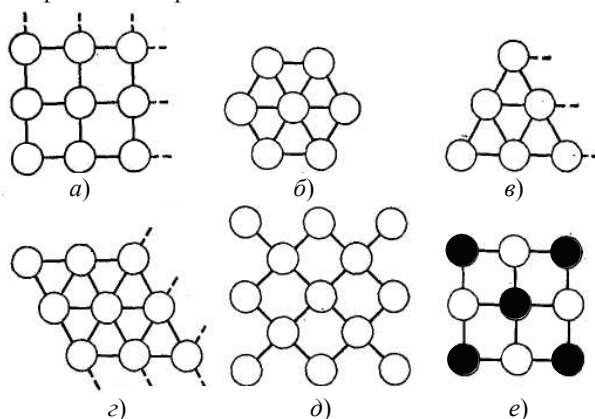
Предполагается, что подобный адсорбционный комплекс может обладать определенной стехиометрией и характеристическими частотами колебаний связи «адсорбат – адсорбент».

Основные требования к используемым моделям применительно к процессам адсорбции и гетерогенного катализа таковы:

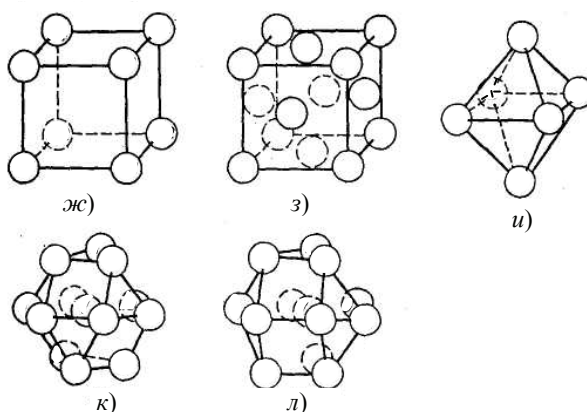
- возможность установления размера кластера, правильно передающего свойства адсорбента;
- адекватная передача влияния структуры и состава;
- учет взаимного влияния кластера и подложки.

С точки зрения использования наноструктурированных материалов это лишь часть, хотя и важная, требований применительно к последующей интерпретации появления или отсутствия наноразмерных эффектов в выше сформулированной трактовке. Самые простые кластеры металлов, по существу, одномерные, состоят из двух атомов –  $Ag_2$ ,  $Pd_2$ ,  $Cd_2$ ,  $Ni_2$  либо иной природы – с линейным размером порядка 0,3...0,4 нм. Они энергетически стабильны [11], а их рассчитанные электронные характеристики выше, чем в макрокристаллах. Более сложными кластерами являются образования, названные аналитическими кластерами, представляющие интерес для изучения их общих закономерностей [11]. Структура таких двух- и трехмерных образований приведена на рис. 2.

#### Двухмерные кластеры



#### Трехмерные кластеры



**Рис. 2. Некоторые типы двух- и трехмерных кластеров [11]:**

*е* – решетка содержит гетероатом; *з* – кубическая гранецентрированная;  
*к* – плотноупакованная кубическая; *л* – плотноупакованная гексагональная решетка;  
 остальное – без пояснений

### Стабильность кластеров и их химическая активность

Зависимость средней (отнесенной к одному атому  $\overline{\Delta E} = \Delta E \setminus n$ , где  $n$  – число атомов) энергии связи существенно зависит от структуры кластера и величины  $n$  (рис. 3). Величина  $\beta$  характеризует прочность связи между атомами  $i$  и  $j$ . Энергетическая стабильность кластеров растет с увеличением числа атомов. Для  $n < 30$  (линейный размер порядка 4,5...6,0 нм) кластеры с четным  $n$  стабильнее, чем с нечетным. При  $n > 50$  средняя энергия в кубических и октаэдрических кластерах (линейный размер  $\sim 7,5$  нм) не очень отличается от  $E_{\text{ср}}$  в макрокристалле. Для них характерна малая энергия стабилизации, что позволяет относительно легко превращаться нестабильным формам в стабильные.

Именно эта особенность кластерных образований и обуславливает перегруппировку нестабильных структур с дефектной кристаллической решеткой, для которой характерен высокий уровень вакансий, в стабильные фазовые формы.

Ранее это было рассмотрено применительно к реакциям с участием реагентов с дефектными кристаллическими решетками [8].

Для кластерных образований характерно наличие различных зарядов атомов в зависимости от их расположения (границы, ребра, вершины). Так, атомы в центре и углах квадрата обладают различной электронной плотностью (рис. 4).

Свойства бинарных гетерогенных кластеров, построенных из атомов различной природы, существенно отличаются от гомогенных образований. Различия проявляются в величинах зарядов на атомах и возрастают по мере увеличения разности их электроотрицательностей  $\Delta X$ . Причем отрыв или присоединение к кластеру даже одного атома может привести к его деструкции, возможность которой также экспериментально подтверждается реакциями (1) – (3).

Взаимодействие кластера с подложкой обуславливает его стабилизацию и, следовательно, меньшую реакционную способность составляющих его атомов. С ростом числа атомов в кластерном образовании этот эффект ослабевает.

**Адсорбция газов.** В общем случае энергия адсорбции газов должна зависеть от размера, структуры и стабильности кластеров. Вместе с тем, независимо от их строения многоцентровая адсорбция атомарного водорода энергетически более выгодна, чем одноцентровая. Принципиально важное значение имеет возможность отрыва атомов от подобных образований, так как это характеризует реакци-





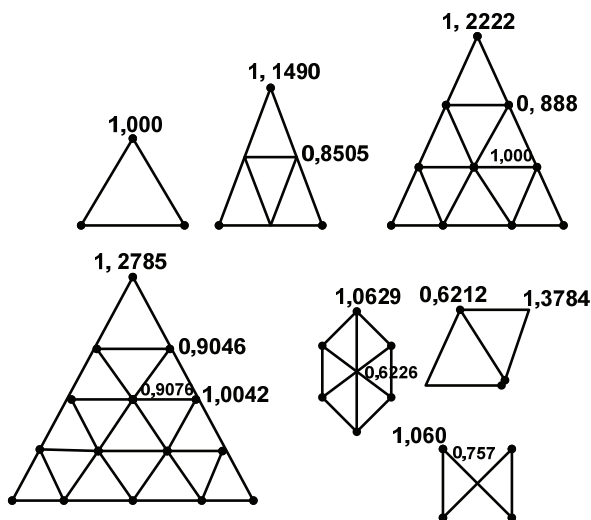
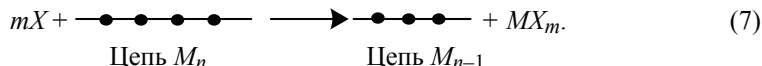


Рис. 4. Электронная плотность на атомах двумерного кластера [11]

онную способность последних. Показано, что энергия сублимации увеличивается с размером кластеров, хотя она должна зависеть от последовательного отрыва атомов. Область, в которой возможен подобный процесс, расширяется с ростом энергии связи адсорбата с поверхностью и уменьшением размера кластера. Таким образом, малые кластерные образования более реакционноспособны. Применительно к процессам типа (7) зависимости показаны на рис. 5.



Отделение от адсорбата поверхностного атома, принадлежащего ему, облегчается, а реакция ускоряется с повышением стабильности образующегося поверхностного кластера. Энергия разрыва связи компенсируется за счет энергии адсорбции. И, наоборот, присоединение атома подложки с поверхности кластера облегчается, если комплекс  $X_m$  и  $M$  связаны энергетически с более благоприятным центром кристалла, для которого отрыв энергетически выгоднее диссоциации комплекса.

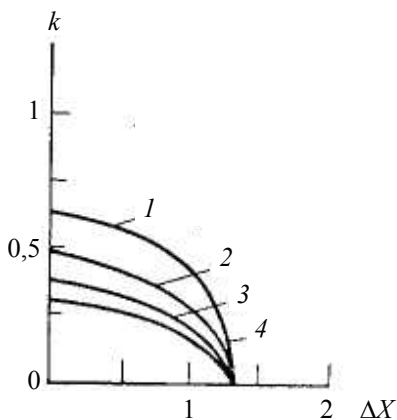


Рис. 5. Связь энергии отрыва атома от цепочечного образования с разностью электроотрицательностей металла и адсорбата и состава кластера [11]:  
 $1 - m = 1$ ;  $2 - m = 2$ ;  $3 - m = 3$ ;  $4 - m = 4$ ;  
 $n \rightarrow \infty$ ;  $\Delta_p E < 0$ ;

Следует отметить, что строение кластеров, в частности, в системе  $Me_n - H$  определяет преимущественную адсорбцию или абсорбцию атомарного водорода. На металлах с малой электроотрицательностью  $X_{Me} < 1,6$  (Sc, Vi, Cr, Mn) энергетически выгоднее адсорбция, при  $X_{Me} > 1,7$  – преобладают абсорбционные формы водорода. При  $\Delta X > 0$  водород становится более электроотрицательным.

В кластерах с  $n = 6, 19$  и  $44$  ( $Me_n$ ) и 1, 6 и 19 атомов водорода в вакансиях октаэдра при  $\Delta X = 0$  и  $\Delta X = -1$ , в частности, картина следующая. В системе  $1H - 6Me$



электрон водорода полностью переносится на решетку металла, а в системе  $6\text{H} - 19\text{Me}$  – такой перенос незначителен. В системе  $19\text{H} - 44\text{Me}$  наблюдается обращение переноса заряда [11].

Значительный интерес представляет выяснение природы связи при адсорбции на кластере частицы адсорбата. Это может позволить оценить энергию соответствующего взаимодействия и природу адсорбции. Однако имеющиеся в литературе данные, к сожалению, относятся к кластерам адсорбентов, достаточно искусственно выделенных на поверхности твердого тела посредством той или иной принятой авторами модели [12], согласно которой возможны два предельных случая. Если резонансный уровень выше или ниже уровня Ферми  $E_F$ , то имеет место перенос заряда от частицы адсорбата к кластеру с образованием ионной связи. Если же резонансный уровень близок к  $E_F$ , то возникают общие электроны адсорбата и кластера с образованием ковалентной связи. Когда частица адсорбата находится вблизи кластера, влияя на распределение заряда подложки, эффективный потенциал, образующий барьер на его поверхности, действует на адсорбат как внешнее поле [12]. Такой эффект снижает энергию валентных электронов атома адсорбата.

Важно выяснить, какие изменения в кластере могут быть вызваны адсорбцией. Согласно [12], использование идеи поверхностного кластера (ПК), как правило, целесообразно для подложек с локализованными орбиталями. Причем, в целом, представление о ПК лучше всего подходит к описанию адсорбции на переходных металлах.

Многочисленные экспериментальные доказательства существования кластеров в области пониженных температур обобщены в [13]. Там же приведены данные по наблюдаемым экспериментально наноразмерным эффектам. Согласно [13], особенности криохимических реакций, обусловленные размерными эффектами, позволяют рассматривать низкотемпературные соконденсаты как системы, аккумулирующие энергию. Возможна стабилизация кластеров, осложненная их высокой химической активностью, мономерами, полимеризующимися при низких температурах [14, 15]. Показано возникновение нанокластеров серебра фотоиндуцированием (80...90 К, УФ-облучение [16]). Отметим, что помимо указанных выше факторов высокая активность кластеров, согласно [13], обусловлена нескомпенсированностью поверхностных связей.

Рассмотренные данные характеризуют лишь самый начальный этап изучения кластеров и роль их природы и строения в возникновении наноразмерных эффектов. По существу, только начинают формироваться задачи исследования. Вместе с тем, скачкообразное изменение свойств при изменении их структуры и строения известно давно. Частным примером является скачкообразное, подчас значительное, изменение свойств соединений, находящихся по соседству в гомологических рядах органических соединений, характеризующих переход количества в качество и изменения физических и химических свойств изомеров, указывающих на обратный качественный переход в количественные параметры. Это в полной мере относится и к нанобъектам. Однако пока не исследованы теоретические закономерности переходов «количество → качество» и «качество → количество», поиск объектов с наноразмерными свойствами и их практическое использование будут решаться малоэффективным методом перебора вариантов.

#### *Список литературы*

1. Вигдорович, В.И. Наноструктурированные материалы и технологии. Современное состояние, проблемы и перспективы / В.И. Вигдорович, С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2007. – (Препринт Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та / Тамб. гос. техн. ун-т. – Препринт № 22. Рубрика 02. – 2007. – Т. 13, № 2. – 40 с.)

2. Мищенко, С.В. / Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение / С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев. – М. : Машиностроение, 2008. – 320 с.
3. Электрохимия наноматериалов и технологии на их основе / В.И. Вигдорович [и др.] // Конденсир. среды и межфаз. границы. – 2008. – Т. 10, № 2. – С. 85–94.
4. Вигдорович, В.И. Природа и роль наноразмерных эффектов при состоянии равновесия и вдали от него / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова. // Конденсир. среды и межфаз. границы. – 2008. – Т. 10, № 3. – С. 213–216.
5. Маршаков, И.К. Фазовые превращения интерметаллических соединений под действием растворов электролитов / И.К. Маршаков, Я.А. Угай, В.И. Вигдорович // Электрохимия. – 1966. – Т. 2, № 2. – С. 254–258.
6. Цыганкова, Л.Е. Влияние pH на коррозионное поведение алюминий-сурьмяных сплавов / Л.Е. Цыганкова, В.И. Вигдорович // Защита металлов. – 1967. – Т. 3, № 1. – С. 106–108.
7. Цыганкова, Л.Е. Механизм растворения некоторых интерметаллических соединений на основе сурьмы / Л.Е. Цыганкова, В.И. Вигдорович. // Электрохимия. – 1967. – Т. 3, № 10. – С. 1216–1219.
8. Вигдорович, В.И. Природа и роль наноразмерных эффектов как термодинамических и кинетических факторов протекания химических процессов / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова. // Конденсир. среды и межфаз. границы. – 2008. – Т. 10, № 4. – С. 223–227.
9. Штиллер, В. Уравнение Аррениуса и неравновесная термодинамика / В. Штиллер. – М. : Мир, 2000. – 186 с.
10. Булатов, Н.К. Термодинамика необратимых физико-химических процессов / Н.К. Булатов, А.Б. Лундин. – М. : Химия, 1984. – 336 с.
11. Дункен, Х.Х. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел / Х.Х. Дункен, В.И. Лыгин. – М. : Мир, 1980. – 288 с.
12. Зенгуил, Э. Физика поверхности / Э. Зенгуил. – М. : Мир, 1990. – 536 с.
13. Сергеев, Г.Б. Нанохимия / Г.Б. Сергеев. – М. : Книжный дом «Университет», 2006. – 336 с.
14. Sergeev, G.B. Nanosize Metal Particles in poly – (para) xylylene films obtained by low temperature co – deposition / G.B. Sergeev, V. Zadorsky, M.A. Petrukina // J. Mater. Chem. – 1995. – Vol. 5, № 1. – P. 31–34.
15. Sergeev, G.B., Encapsulation of Small Metal Particles in Solid Organic Matrices. / G.B.Sergeev, M.A. Petrukina // Progr. Solid St. Chem. – 1996. – Vol. 24, № 2. – P. 183–211.
16. Synthesis and properties of metal – mesogenic nanostructures / T.J. Shabatina [and others] // Mat. Sci and Eng. – 1999. – Vol. 8–9, № 1. – P. 53–56.

---

## Ways of Forecasting Nanosize Effects in Nanomaterials

V.I. Vigdorovich<sup>2</sup>, S.V. Mishchenko<sup>1</sup>, N.V. Shel<sup>2</sup>

*Departments “Automated Systems and Devices” (1),  
“Chemistry and Nanomaterials” (2), TSTU;  
vits21@mail.ru*

**Key words and phrases:** entropy; velocity constant; cluster; cohesive energy; atomic charge.

**Abstract:** The paper studies the effect of entropy factor and cluster structure on the presence of nanosize affects of nanomaterials. The data on the formation and features of clusters in condition of gas adsorption on metal surface are generalized.

---

### **Wege der Prognostizierung des Vorhandenseines von nanodimensionen Effekten der Nanomaterialien**

**Zusammenfassung:** Es ist die Einwirkung des Entropiefaktors und der Clusterstruktur auf das Vorhandensein von nanodimensionen Effekten der Nanomaterialien betrachtet. Es sind die Literaturangaben nach der Bildung und den Besonderheiten der Clusters unter den Bedingungen der Gasenadsorption auf der Metalloberfläche zusammengefasst.

---

### **Voie de la prévision de la présence des effets de nanodimension des nanomatériaux**

**Résumé:** Est examinée l'influence du facteur entropique et de la structure des clusters sur la présence des effets de nanodimension des nanomatériaux. Sont généralisées les données littéraires sur la formation et les particularités des clusters dans les conditions de l'absorption des gaz sur une surface métallique.

---

**Авторы:** *Вигдорович Владимир Ильич* – доктор химических наук, профессор, руководитель секции «Химия наноматериалов» кафедры «Химия»; *Мищенко Сергей Владимирович* – доктор технических наук, профессор, ректор, заведующий кафедрой «Автоматизированные системы и приборы», ГОУ ВПО «ТГТУ»; *Шель Наталья Владимировна* – доктор химических наук, профессор секции «Химия наноматериалов» кафедры «Химия», ГОУ ВПО «ТГТУ».

**Рецензент:** *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Химическая инженерия», ГОУ ВПО «ТГТУ».

---