

**К ВОПРОСУ ОБ УПРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ
МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ**

А.В. Шишулин¹, А.В. Шишулина²

¹*Pleiades Publ. Ltd*

117342, Россия, Москва, ул. Бутлерова, 176

²*ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет
им. Р.Е. Алексеева»*

603155, Россия, Нижний Новгород, ул. Минина, 24

chichouline_alex@live.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.308

Аннотация: В данной работе рассмотрена зависимость модуля нормальной упругости Юнга мезопористого материала от геометрических характеристик (объема и формы) распределенных в материале пор. Геометрические особенности пор задавались в рамках фрактально-геометрического подхода величинами их эффективного диаметра и фрактальной размерности. Приведенные оценки свидетельствуют о том, что характерный для наноразмерных частиц эффект, связанный с существенной зависимостью модулей упругости от размера и формы частицы, может также реализовываться в мезопористых (характерный размер пор от 5 до 50 нм) материалах, притом что сами мезопористые объекты могут иметь макроскопические размеры. На примере пористого серебра показано, что уменьшение объема пор и «усложнение» их морфологии приводят к заметному снижению модуля нормальной упругости. Результаты получены в рамках когезионной модели.

Ключевые слова: модуль упругости, мезопористые материалы, фрактальная размерность, когезия, распределения по размерам, формула Харди-Рамануджана-Радемахера.

В течение нескольких последних десятилетий интерес исследователей привлекают уникальные свойства микро- и наноразмерных частиц, нетипичные для структур макроскопического размера [1]. Частицы малого объема отличаются зависимостью температур фазовых переходов I и II рода (плавления, магнитных превращений, перехода в сверхпроводящее состояние и т.п. [2-4]), температуры Дебая [5] и транспортных свойств [6], термодинамических [7, 8], механических [9, 10] и других характеристик от морфологии, при этом сами характеристики могут существенно отличаться от значений для макроразмерных объектов. Данные особенности в значительной степени связаны с ростом доли низкосоординированных атомов приповерхностного слоя, обладающих отличными от атомов «в объеме» характеристиками, при уменьшении размера частицы и усложнении ее формы и могут быть описаны в рамках существенно различных подходов. В случае двухкомпонентных (и более [11]) систем от размера и формы частицы зависят состав сосуществующих при данной температуре фаз и весь комплекс температур фазовых переходов (ликвидус, солидус [12, 13], верхняя критическая температура растворения [14, 15] и т.д.), а их зависимость от морфологии связана с

реализацией нескольких механизмов, которые могут быть конкурирующими [16, 17]. Реализация подобных эффектов в наноразмерных частицах и композитах на их основе может существенно изменить физико-химические свойства функциональных наноматериалов [18, 19].

При этом необходимо отметить, что высокие значения удельных поверхностей достижимы не только в случае нанопорошковых или нанокпозиционных материалов, но и в мезопористых материалах (с размерами пор в 5-50 нм), при этом сами мезопористые объекты могут иметь макроскопические размеры. В этом случае комплекс физико-химических свойств таких материалов в значительной степени становится зависящим от морфологии пор. К примеру, предложенные нами в работах [20, 21] оценки свидетельствуют о возможности получения макроскопических образцов ферромагнитных мезопористых материалов с существенно сниженными значениями температур магнитных превращений, зависящими от объема и фрактальной размерности пор. В настоящей работе в рамках когезионной модели рассмотрена зависимость от морфологии пор упругих характеристик мезопористых материалов.

Объектом моделирования является мезопористый материал с заданной объемной долей пор α . Морфология пор описывается с использованием двух параметров – эффективного диаметра поры, d_{eff} , равного диаметру сферы, имеющей тот же самый объем, что и рассматриваемая пора, а также фрактальной размерности поры D , задающей связь ее объема V и площади поверхности A : $A = C(\pi d_{eff}^3 / 6)^{2/D}$ (об использовании данного параметра см. также [6, 16, 19, 22, 23]). Для структур «простой», регулярной геометрической конфигурации $D = 3$, для объектов со «сложной», нерегулярной морфологией $D < 3$ и не является целым числом. Примеры структур с различной фрактальной размерностью приведены, например, на рис. 2(а) в [6]. При равных α величины d_{eff} и D определяют величину удельной поверхности материала A_{sp} , связанной с долей атомов, находящихся на поверхности материала и обладающих отличными от атомов «в объеме» характеристиками, что приводит к существенной зависимости целого ряда свойств мезопористых материалов от характеристик пор (см. подробнее [20, 21]). Для оценки влияния морфологии пор на упругие характеристики материала (модуль нормальной упругости Юнга), воспользуемся предложенной авторами [9, 10] связью модуля Юнга с энергией когезии материала (сравнение полученных авторами зависимостей на примере наночастиц серебра с экспериментальными данными показало удовлетворительное соответствие. Ниже серебро также используется в качестве модельного материала):

$Y_{por}/Y_{bulk} = E_{por}/E_{bulk}$ (здесь Y_{por} и E_{por} – модуль нормальной упругости и энергия когезии пористого материала соответственно; Y_{bulk} и E_{bulk} – те же характеристики для материала в отсутствии пор).

В 1 г пористого материала содержится N атомов, где $N = 6\omega \cdot 1 \text{ g} / (\pi d_{at}^3 \cdot \rho)$, где d_{eff} – атомный диаметр, ω – объемная плотность упаковки кристаллической структуры материала, ρ – плотность материала. Множитель 1 г введен для согласования размерностей. Из них на поверхности пор находится N_s атомов: $N_s = \eta A_{sp} / \pi d_{at}^2 = 6\alpha\eta k \cdot 1 \text{ g} / (\pi \rho d_{at}^2 d_{eff})$, где A_{sp} – удельная поверхность материала, η – поверхностная плотность упаковки кристаллической структуры. Таким образом, N_s связано с N следующим образом:

$$N_s(N) = (6 \cdot 1 \text{ g} / \pi \rho)^{1/3} \cdot \left(\alpha \eta k / \omega^{2/3} d_{eff} \right) \cdot N^{2/3}, \quad k = C (\pi/6)^{2/D-1} d_{eff}^{6/D-3} \quad (1)$$

Здесь k имеет геометрический смысл отношения между площадью поверхности структуры с фрактальной размерностью D и площадью поверхности сферы равного объема. Оценка величин энергии когезии сплошного и пористого материалов производится с использованием соотношений, предложенных Ф. Агга и А. Ауад [24]:

$$E_{bulk} = \frac{1}{2} \beta N \varepsilon_b, \quad E_{por} = \frac{1}{2} \beta \varepsilon_b \left(\frac{1}{4} N_s + (N - N_s) \right). \quad (2)$$

Здесь ε_b – энергия одной связи, β – первое координационное число.

Из приведенных выше соотношений получим:

$$E_{por} = \frac{1}{2} \beta N \varepsilon_b \left(1 - \frac{3}{4} (6 \cdot 1 \text{ g} / \pi \rho)^{1/3} \cdot \left(\alpha \eta k / \omega^{2/3} d_{eff} \right) N^{-1/3} \right), \quad (3)$$

$$Y_{por} = Y_{bulk} \left(1 - \frac{3}{4} (6 \cdot 1 \text{ g} / \pi \rho)^{1/3} \cdot \left(\alpha \eta k / \omega^{2/3} d_{eff} \right) N^{-1/3} \right).$$

Результаты оценки зависимости нормального модуля упругости от морфологии пор приведены на рис. 1. Расчеты произведены для серебра, обладающего ГЦК-структурой во всем диапазоне температур до температуры плавления ($\omega = 0,74$, $\eta = 0,91$ [25]). Для Ag: $d_{at} = 290,8$ пм, $\rho = 10,5$ г/см³ при н.у. Современные методы получения пористых материалов позволяют достигать высоких значений удельных поверхностей (от 500 м²/г [26] до 1000 м²/г [27] и даже нескольких тысяч м²/г [28]). В настоящей работе мы ограничиваемся не слишком высокими значениями A_{sp} не превышающими 200-300 м²/г ($\alpha = 0,85$).

Для сплошного Ag при н.у. $Y_{bulk} \approx 80$ ГПа. Без ограничения общности $C = 4\pi$. Как видно из рис. 1, уменьшение d_{eff} сопровождается ростом

величины $|\partial Y_{por} / \partial d_{eff}|$, что позволяет ожидать еще более заметных изменений упругих модулей при переходе от мезопористых к нанопористым материалам при сохранении значения α . Отметим также, что результаты использования когезионной модели [9, 10] для наночастиц не только подтверждаются сравнением с результатами эксперимента, но и соответствуют аналогичным результатам, полученным в рамках других подходов, например, результатам М.Н. Магомедова с использованием $RP(vac)$ -модели и потенциала Леннарда-Джонса [29], где при изобарно-изотермическом уменьшении объема нанокристалла также зафиксировано падение модуля упругости. На основе данных [30], зависимость сдвигового модуля упругости мезопористого материала от морфологии пор аналогична предложенной выше для модуля Юнга.

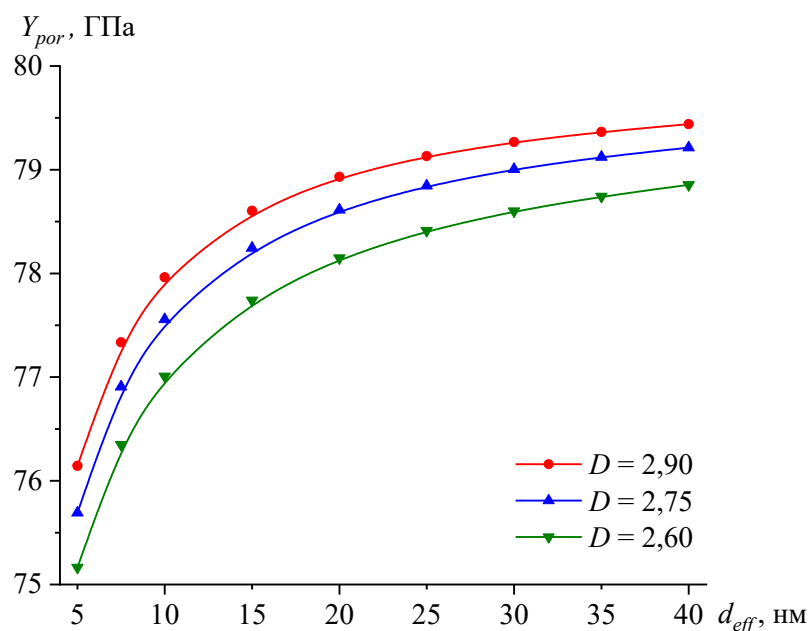


Рис. 1. Оценки зависимости модуля нормальной упругости Юнга Y_{por} для мезопористого серебра от морфологии пор (эффективного диаметра d_{eff} и фрактальной размерности D).

Полученные выше результаты могут быть обобщены переходом от «мономорфологических» мезопористых материалов к «полиморфологическим», характеризуемым функциями распределения пор по морфологическим характеристикам. Комплекс многочисленных экспериментально полученных распределений пор такого рода (см., например, в [31]) позволяет утверждать, что математически они могут быть описаны путем адаптации подходов, изначально предложенных в работах [32-35]. В таком случае средние значения фрактальной размерности поры $\langle D \rangle$, эффективного диаметра $\langle d_{eff} \rangle$, а также среднего

«стехиометрического числа» [32, 33] поры $\langle \phi_p \rangle$ (числа атомов, необходимого для «заполнения» поры до формирования правильной сплошной структуры, $\phi_{por} = \omega(d_{eff}/d_{at})^3$) рассчитываются как [34, 35]

$$\langle D \rangle = \frac{\sum_i D_i \int f_D(D_i, \phi_{por}, N) d\phi_{por}}{\Omega(N)}, \quad \langle \phi_p \rangle = \frac{\sum_i \int \phi_{por} f_D(D_i, \phi_{por}, N) d\phi_{por}}{\Omega(N)}, \quad (4)$$

$$\langle d_{eff} \rangle = \Omega(N)^{-1} d_{at} \sum_i \int f_D(D_i, \phi_{por}) d\phi_{por}, \quad \Omega(N) = \sum_i \int f_D(D_i, \phi_{por}, N) d\phi_{por},$$

где $f_D(\phi_{por}, D, N)$ – функции распределения по размерам пор с фрактальной размерностью D , полученные с использованием теории разбиений и асимптотической оценки для формулы Харди-Рамануджана-Радемахера [34]:

$$f_D(f_{por}, D, N) \sim \exp\left(-\frac{U(f_{por}, D) + RT \ln f_{por}}{RT}\right), \quad (5)$$

$$f_{por} = \frac{N}{N - f_{por}} \exp\left\{\pi\left(\sqrt{\frac{2}{3}}(N - f_{por}) - \sqrt{\frac{2}{3}}N\right)\right\}.$$

Здесь $U(\phi_{por}, D)$ – энергетическая характеристика образования дефектов (пор) с данными стехиометрическим числом и фрактальной размерностью (см. подробнее в [32, 33]). Пределы интегрирования в выражениях (4) соответствуют диапазону рассматриваемых стехиометрических чисел, суммирование же производится для выборки распределений с $D_i \in (2,3)$ и произвольно выбранным шагом.

А.В. Шিশулин выражает искреннюю благодарность диссертационному совету 24.2.340.04 (ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород) за интересную дискуссию в ходе защиты 18 мая 2023 года

Библиографический список:

1. Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М: Академия, 2005. – 192 с.
2. Самсонов, В.М. Комплексный подход к атомистическому моделированию размерных зависимостей температуры и теплоты плавления наночастиц кобальта: молекулярная динамика и метод Монте-Карло / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, И.В. Талызин и др. // Поверхность: рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2019. – № 12. – С. 31-35. DOI: 10.1134/S1028096019120264.
3. Essajai, R. Shape-dependent structural and magnetic properties of Fe nanoparticles studied through simulation methods / R. Essajai, Y. Benhouria, A. Rachadi et al. // RSC Advances. – 2019. – V. 9. – I. 8. – P. 22057-22063. DOI: 10.1039/C9RA03047F.
4. Guisbiers, G. Size-dependent material properties towards a universal equation / G. Guisbiers // Nanoscale Research Letters. – 2010. – V. 5. – P. 1132-1136 DOI: 10.1007/s11671-010-9614-1.
5. Goyal, M. Shape, size and phonon scattering effect on the thermal conductivity of nanostructures / M. Goyal // Pramana: Journal of Physics. – 2018. – V. 91. – I. 6. – Art. № 87. – 5 p. DOI: 10.1007/s12043-018-1660-8.
6. Shishulin, A.V. Several notes on the lattice thermal conductivity of fractal-shaped nanoparticles / A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // Eurasian Physical Technical Journal. – 2022. – V. 19. – I. 3(41). – P. 10-17. DOI: 10.31489/2022No3/10-17.

7. **Сдобняков, Н.Ю.** Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессе плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов. – Тверь: Тверской государственный университет, 2018. – 176 с.
8. **Магомедов, М.Н.** Изменение термодинамических свойств при изохорическом и изобарическом уменьшении нанокристалла кремния / М.Н. Магомедов // Физика твердого тела. – 2019. – Т. 61. – Вып. 4. – С. 757-764. DOI: 10.21883/FTT.2019.04.47426.267.
9. **Goyal, M.** Study of shape, size and temperature-dependent elastic properties of nanomaterials / M. Goyal, B.R.K. Gupta // Modern Physics Letters B. – 2019. – V. 33. – I. 26. – Art. №1950310. – 12 p. DOI: 10.1142/S021798491950310X.
10. **Rawat, K.** Young's modulus and vibrational frequency dependence on shape and size in nanomaterials / K. Rawat, M. Goyal // Materials Today: Proceedings. – 2021. – V. 42. – I. 4. – P. 1633-1637. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.07.188.
11. **Вересов, С.А.** К вопросу изучения процессов структурообразования в четырехкомпонентных наночастицах / С.А. Вересов, К.Г. Савина, А.Д. Веселов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 371-382. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.371.
12. **Шишулин, А.В.** Некоторые особенности высокотемпературных фазовых равновесий в наночастицах системы $\text{Si}_x\text{-Ge}_{1-x}$ / А.В. Шишулин, А.В. Шишулина // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 268-276. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.268.
13. **Shishulin, A.V.** The initial composition as an additional parameter determining the melting behaviour of nanoparticles (a case study on $\text{Si}_x\text{-Ge}_{1-x}$ alloys) / A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // Eurasian Physical Technical Journal. – 2021. – V. 18. – I. 4(38). – P. 5-13. DOI: 10.31489/2021No4/5-13.
14. **Шишулин, А.В.** Равновесный фазовый состав и взаимная растворимость компонентов в наночастицах фрактальной формы тяжелого псевдосплава W-Cr / А.В. Шишулин, А.В. Шишулина // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 380-388. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.380.
15. **Geoffrion, L.-D.** Chemical ordering in $\text{Bi}_{1-x}\text{-Sb}_x$ nanostructures: alloy, janus or core-shell? / L.-D. Geoffrion, G. Guisbiers // Journal of Physical Chemistry C. – 2020. – V. 124. – I. 25. – P. 14061-14068. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c04356.
16. **Shishulin, A.V.** On some peculiarities of stratification of liquid solutions within pores of fractal shape / A.V. Shishulin, V.B. Fedoseev // Journal of Molecular Liquids. – 2019. – V. 278. – P. 363-367. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.01.050.
17. **Shishulin, A.V.** One more parameter determining the stratification of solutions in small-volume droplets / A.V. Shishulin, A.V. Shishulina // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. – 2022. – V. 95. – I. 6. – P. 1374-1382. DOI: 10.1007/s10891-022-02606-8.
18. **Шишулин, А.В.** Фононная теплопроводность и фазовые равновесия в наночастицах системы Bi-Sb фрактальной формы / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев, А.В. Шишулина // Журнал технической физики. – 2019. – Т. 89. – Вып. 4. – С. 556-561. DOI: 10.21883/JTF.2019.04.47311.343-18.
19. **Shishulin, A.V.** Fractal nanoparticles of phase-separating solid solutions: nanoscale effects on phase equilibria, thermal conductivity, thermoelectric performance / A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // Springer Proceedings in Complexity; ed. by C.H. Skiadas, Y. Dimotikalis. – Cham: Springer, 2022. – P. 421-432. DOI: 10.1007/978-3-030-96964-6_30.
20. **Шишулин, А.В.** Изменение температуры Кюри в пористом материале / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев, А.В. Шишулина // Письма в журнал технической физики. – 2020. – Т. 46. – Вып. 14. – С. 6-8. DOI: 10.21883/PJTF.2020.14.49657.18281.
21. **Shishulin, A.V.** On the transition between ferromagnetic and paramagnetic states in mesoporous materials with fractal morphology / A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // Eurasian Physical Technical Journal. – 2021. – V. 18. – I. 2 (36). – P. 6-11. DOI: 10.31489/2021NO2/6-11.
22. **Сдобняков, Н.Ю.** Морфологические характеристики и фрактальный анализ металлических пленок на диэлектрических поверхностях: монография / Н.Ю. Сдобняков, А.С. Антонов, Д.В. Иванов. – Тверь: Тверской государственный университет, 2019. – 168 с.
23. **Анофриев, В.А.** К проблеме автоматизации процесса определения фрактальной размерности / В.А. Анофриев, А.В. Низенко, Д.В. Иванов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 264-276. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.264.
24. **Aqra, F.** Surface free energy of alkali and transition metal nanoparticles / F. Aqra, A. Ayyad // Applied Surface Science. – 2014. – V. 324. – P. 308-313. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.07.004.

25. Attarian Shandiz, M. Effective coordination number model for the size dependency of physical properties of nanocrystals / M. Attarian Shandiz // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2008. – V. 20. – № 32. – Art № 325237. – 9 p. DOI: 10.1088/0953-8984/20/32/325237.
26. Гаев, Д.С. Кинетика образования трещин в пористом кремнии / Д.С. Гаев, С.Ш. Рехвиашвили // *Физика и техника полупроводников*. – 2012. – Т. 46. – Вып. 2. – С. 145-149.
27. Błaszczyński, T. Synthesis of silica aerogel by supercritical drying method / T. Błaszczyński, A. Ślosarczyk, M. Morawski // *Procedia Engineering* – 2013. – V. 57. – P. 200-206. DOI: 10.1016/j.proeng.2013.04.028.
28. Чае, Н.К. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals / Н.К. Чае, D.Y. Siberio-Pérez, J. Kim et al. // *Nature*. – 2004. – V. 427. – P. 523-527. DOI: 10.1038/nature02311.
29. Магомедов, М.Н. Размерная зависимость упругих свойств нанокристалла аргона / М.Н. Магомедов // *Физика твердого тела*. – 2019. – Т. 61. – Вып. 1. – С. 148-153. DOI: 10.21883/FTT.2019.01.46905.175.
30. Bhatt, J.C. Effect of size on the elastic and thermodynamic properties of nanomaterials / J.C. Bhatt, K. Kholiya // *Indian Journal of Pure & Applied Physics*. – 2014. – V. 52. – P. 604-608.
31. Chuvil'deev, V.N. Spark plasma sintering for high-speed diffusion bonding of the ultrafine-grained near- α Ti-5Al-2V alloy with high strength and corrosion resistance for nuclear engineering / V.N. Chuvil'deev, A.V. Nokhrin, V.I. Kopylov et al. // *Journal of Materials Science*. – 2019. – V. 54. – I. 24. – P. 14926-14949. DOI: 10.1007/s10853-019-03926-6.
32. Федосеев, В.Б. Влияние температуры и давления на фрактальную размерность дефектов кристаллической структуры / В.Б. Федосеев // *Бутлеровские сообщения*. – 2010. – Т. 23. – Вып. 14. – С. 36-42.
33. Федосеев, В.Б. Использование фрактальной геометрии при термодинамическом описании трехмерных элементов кристаллической структуры / В.Б. Федосеев // *Письма о материалах*. – 2012. – Т. 2. – Вып. 2. – С. 78-83.
34. Федосеев, В.Б. О распределении по размерам дисперсных частиц фрактальной формы / В.Б. Федосеев, А.В. Шишулин // *Журнал технической физики*. – 2021. – Т. 91. – Вып. 1. – С. 39-45. DOI: 10.21883/JTF.2021.01.50270.159-20.
35. Федосеев, В.Б. Поправка к статье «О распределении по размерам дисперсных частиц фрактальной формы» / В.Б. Федосеев, А.В. Шишулин // *Журнал технической физики*. – 2022. – Т. 92. – Вып. 4. – С. 643-644. DOI: 10.21883/JTF.2022.04.52255.pravka.

References

1. Andriyevskiy R.A. Ragulya A.V. *Nanostrukturnyye materialy* [Nanostructured materials]. Moscow, Akademiya Publ., 2005. 192 p.
2. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Talyzin I.V. et al. Complex approach to atomistic simulation of the size dependences of the temperature and the heat of melting of Co nanoparticles: molecular dynamics and Monte-Carlo method, *Journal of Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2019, vol. 13, issue 6, pp. 1185-1188. DOI: 10.1134/S1027451019060478.
3. Essajai R., Benhouria Y., Rachadi A. et al. Shape-dependent structural and magnetic properties of Fe nanoparticles studied through simulation methods, *RSC Advances*, 2019, vol. 9, issue 8, pp. 22057-22063. DOI: 10.1039/C9RA03047F.
4. Guisbiers G. Size-dependent material properties towards a universal equation, *Nanoscale Research Letters*, 2010, vol. 5, pp. 1132-1136. DOI: 10.1007/s11671-010-9614-1.
5. Goyal M. Shape, size and phonon scattering effect on the thermal conductivity of nanostructures, *Pramana: Journal of Physics*, 2018, vol. 91, issue 6, art. no. 87, 5 p. DOI: 10.1007/s12043-018-1660-8.
6. Shishulin A.V., Potapov A.A., Shishulina A.V. Several notes on the lattice thermal conductivity of fractal-shaped nanoparticles, *Eurasian Physical Technical Journal*, 2022, vol. 19, issue 3(41), pp. 10-17. DOI: 10.31489/2022No3/10-17.
7. Sdobnyakov N.Yu., Sokolov D.N. *Izuchenie termodinamicheskikh i strukturnykh kharakteristik nanochastits metallov v protsessakh plavleniya i kristallizatsii: teoriya i kompyuternoe modelirovanie: monografiya* [The study of thermodynamic and structural characteristics of metal nanoparticles in the processes of melting and crystallization: theory and computer simulation: monograph]. Tver, Tver State University Publ., 2018, 176 p. (In Russian).
8. Magomedov M.N. Changes in the thermodynamic properties at isochoric and isobaric decrease of the silicon nanocrystal size, *Physics of the Solid State*, 2019, vol. 61, issue 4, pp. 642-649. DOI: 10.1134/S106378341904019X.
9. Goyal M., Gupta B.R.K. Study of shape, size and temperature-dependent elastic properties of nanomaterials, *Modern Physics Letters B*, 2019, vol. 33, issue 26, art. no. 1950310, 12 p. DOI: 10.1142/S021798491950310X.

10. Rawat K., Goyal M. Young's modulus and vibrational frequency dependence on shape and size in nanomaterials, *Materials Today: Proceedings*, 2021, vol. 42, issue 4, pp. 1633-1637. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.07.188.
11. Veresov S.A., Savina K.G., Veselov A.D. et al. K voprosu izucheniya protsessov strukturoobrazovaniya v chetyrekhkomponentnykh nanochastitsakh [To the problem of investigating the processes of structure formation in four-component nanoparticles] *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 371-382. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.371. (in Russian).
12. Shishulin A.V., Shishulina A.V. Nekotorye osobennosti vysokotemperaturnykh fazovykh ravnovesij v nanochastitsakh sistemy $\text{Si}_x\text{-Ge}_{1-x}$ [Several peculiarities of high-temperature phase equilibria in nanoparticles of the $\text{Si}_x\text{-Ge}_{1-x}$ system], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2019, issue 11, pp. 268-276. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.268. (in Russian).
13. Shishulin A.V., Potapov A.A., Shishulina A.V. The initial composition as an additional parameter determining the melting behaviour of nanoparticles (a case study on $\text{Si}_x\text{-Ge}_{1-x}$ alloys), *Eurasian Physical Technical Journal*, 2021, vol. 18, issue 4(38), pp. 5-13. DOI: 10.31489/2021No4/5-13.
14. Shishulin A.V., Shishulina A.V. Ravnovesnyj fazovyy sostav i vzaimnaya rastvorimost' komponentov v nanochastitsakh fraktal'noj formy tyazhelogo psevdosplova W-Cr [Equilibrium phase composition and mutual solubilities in fractal nanoparticles of the W-Cr heavy pseudo-alloy], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2019, issue 11, pp. 380-388. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.380 (in Russian).
15. Geoffrion L.-D., Guisbiers G. Chemical ordering in $\text{Bi}_{1-x}\text{-Sb}_x$ nanostructures: alloy, janus or core-shell? *Journal of Physical Chemistry C*, 2020, vol. 124, issue 25, pp. 14061-14068. DOI: 10.1021/acs.jpcc.0c04356.
16. Shishulin A.V., Fedoseev V.B. On some peculiarities of stratification of liquid solutions within pores of fractal shape, *Journal of Molecular Liquids*, 2019, vol. 278, pp. 363-367. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.01.050.
17. Shishulin A.V., Shishulina A.V. One more parameter determining the stratification of solutions in small-volume droplets, *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2022, vol. 95, issue 6, pp. 1374-1382. DOI: 10.1007/s10891-022-02606-8.
18. Shishulin A.V., Fedoseev V.B., Shishulina A.V. Phonon thermal conductivity and phase equilibria of fractal Bi-Sb nanoparticles, *Technical Physics*, 2019, vol. 64, issue 4, pp. 512-517. DOI: 10.1134/S1063784219040200.
19. Shishulin A.V., Potapov A.A., Shishulina A.V. Fractal nanoparticles of phase-separating solid solutions: nanoscale effects on phase equilibria, thermal conductivity, thermoelectric performance, *Springer Proceedings in Complexity*, ed. by C.H. Skiadas, Y. Dimotikalis, Cham, Springer, 2022, pp. 421-432. DOI: 10.1007/978-3-030-96964-6_30.
20. Shishulin A.V., Fedoseev V.B., Shishulina A.V. Variation of the Curie temperature in porous materials, *Technical Physics Letters*, 2020, vol. 46, issue 7, pp. 680-682. DOI: 10.1134/S106378502007024X.
21. Shishulin A.V., Potapov A.A., Shishulina A.V. On the transition between ferromagnetic and paramagnetic states in mesoporous materials with fractal morphology, *Eurasian Physical Technical Journal*, 2021, vol. 18, issue 2 (36), pp. 6-11. DOI: 10.31489/2021NO2/6-11.
22. Sdobnyakov N.Yu., Antonov A.S., Ivanov D.V. *Morfologicheskie kharakteristiki i fraktal'nyj analiz metallicheskih plenok na dielektricheskikh poverkhnostyakh: monografiya* [Morphological characteristics and fractal analysis of metal films on dielectric substrates: monography]. Tver: Tver State University Publ., 2019, 168 p. (In Russian).
23. Anofriev V.A., Nizenko A.V., Ivanov D.V. et al. K probleme avtomatizatsii protsessa opredeleniya fraktal'noj razmernosti [To the problem of automation of the process of determination of the fractal dimension], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 264-276. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.264 (in Russian).
24. Aqra F., Ayyad A. Surface free energy of alkali and transition metal nanoparticles, *Applied Surface Science*, 2014, vol. 324, pp. 308-313. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.07.004.
25. Attarian Shandiz M. Effective coordination number model for the size dependency of physical properties of nanocrystals, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2008, vol. 20, no. 32, art. no. 325237. 9 p. DOI: 10.1088/0953-8984/20/32/325237.
26. Gaev D.S., Rekhviashvili S.S. Kinetics of crack formation in porous silicon, *Semiconductors*, 2012, vol. 46, issue 2, pp. 137-140. DOI: 10.1134/S1063782612020108.
27. Błaszczczyński T., Ślosarczyk A., Morawski M. Synthesis of silica aerogel by supercritical drying method, *Procedia Engineering*, 2013, vol. 57, pp. 200-206. DOI: 10.1016/j.proeng.2013.04.028.

28. Chae H.K., Siberio-Pérez D.Y., Kim J. et al. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals, *Nature*, 2004, vol. 427, pp. 523-527. DOI: 10.1038/nature02311.
29. Magomedov M.N. Size dependence of elastic properties of argon nanocrystals, *Physics of the Solid State*, 2019, vol. 61, issue 1, pp. 23-29. DOI: 10.1134/S1063783419010165.
30. Bhatt J.C., Kholiya K. Effect of size on the elastic and thermodynamic properties of nanomaterials, *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 2014, vol. 52, pp. 604-608.
31. Chuvil'deev V.N., Nokhrin A.V., Kopylov V.I. et al. Spark plasma sintering for high-speed diffusion bonding of the ultrafine-grained near- α Ti-5Al-2V alloy with high strength and corrosion resistance for nuclear engineering, *Journal of Materials Science*, 2019, vol. 54, issue 24, pp. 14926-14949. DOI: 10.1007/s10853-019-03926-6.
32. Fedoseev V.B. Vliyaniye temperatury i davleniya na fraktal'nyuyu razmernost' defektov kristallicheskoj struktury [Influence of the temperature and pressure on the fractal dimension of crystal structure defects], *Butlerovskiy soobsheniye [Butlerov Communications]*, 2010, vol. 23, issue 14, pp. 26-42 (in Russian).
33. Fedoseev V.B. Ispol'zovanie fraktal'noj geometrii pri termodinamicheskom opisani trekhmernykh elementov kristallicheskoj struktury [The use of fractal geometry for the thermodynamic description of the three-dimensional crystal structure elements], *Pis'ma o materialakh [Letters on Materials]*, 2012, vol. 2, issue 2, pp. 78-83.
34. Fedoseev V.B., Shishulin A.V. On the size distribution of dispersed fractal particles, *Technical Physics*, 2021, vol. 66, issue 1, pp. 34-40. DOI: 10.1134/S1063784221010072.
35. Fedoseev V.B., Shishulin A.V. Corrigendum to paper «On the size distribution of dispersed fractal particles», *Technical Physics*, 2022, vol. 67, issue 4, pp. 643-644. DOI: 10.21883/JTF.2022.04.52255.pravka.

Short Communication

SEVERAL NOTES ON THE ELASTIC PROPERTIES OF MESOPOROUS MATERIALS

A.V. Shishulin¹, A.V. Shishulina²

¹*Pleiades Publ. Ltd, Moscow, Russia*

²*R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University, Nizhny Novgorod, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.308

Abstract: In this paper, the dependence of the Young's elastic modulus of a mesoporous material on the geometric characteristics (volume and shape) of pores has been analyzed. The geometric characteristics of pores have been determined in the framework of the fractal-geometry approach by the values of their effective diameter and fractal dimension. The presented estimates demonstrate that the effect (being characteristic of nanoscale particles), which consists a significant dependence of elastic moduli on the size and shape of a particle, can also be realized in mesoporous materials (the pore size being from 5 up to 50 nm) while the mesoporous samples themselves can be of macroscopic dimensions. Using the example of mesoporous silver, it has been shown that reducing the pore size and «complicating» the pore shape lead to a significant decrease in the Young's elastic modulus. The results have been obtained in the framework of the cohesive energy-based model.

Keywords: *elastic modulus, mesoporous materials, fractal dimension, cohesion, size distributions, Hardy-Ramanujan-Rademacher formula.*

Шишулин Александр Владимирович – к.х.н., Pleiades Publ., Ltd.

Шишулина Анна Владимировна – к.х.н., доцент, ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет им. П.Е. Алексеева»

Alexander V. Shishulin – Ph. D., Pleiades Publ., Ltd.

Anna V. Shishulina – Ph. D., Associate Professor, R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University

Поступила в редакцию/received: 06.09.2023; после рецензирования/reviced: 29.09.2023; принята/accepted: 05.10.2023.