

# ОБ АНОМАЛЬНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

К. Бактыбаев

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

В статье рассматривается теплоемкость нанокристаллических веществ, представляющихся в виде фрактала заполненного фононным газом. Аномальная теплоемкость наноструктур связывается с возникновением некоторого упорядоченного их состояния, приводящего к фазовым переходам второго рода.

Экспериментальные исследования многих металлических, полупроводниковых и диэлектрических нанокристаллических веществ показали, что их удельная теплоемкость больше теплоемкости макроскопических веществ той же природы, причем теплоемкость увеличивается с уменьшением размеров наночастиц. В работах [1], например, показаны увеличение молярной теплоемкости для некоторых наноструктурированных диэлектриков, а в работах [2] найдены увеличение теплоемкости при переходе к наноразмерам для многих металлических сплавов типа  $N_i - P$  и других соединений. Таким образом, рост теплоемкости с уменьшением размеров, и в особенности при переходе к наноразмерам, является общим физическим свойством вне зависимости от химической природы таких систем.

Аномальную теплоемкость наночастиц ранее объясняли с разных точек зрения: поверхностными волнами [3], ролью колебательной энтропии [4] «смягчением» Фононного спектра относительно объемного материала [5] и другие [6,7].

В данной работе для расчета теплоемкости используется подход, основанный на понятии фрактальной размерности систем, т.е. Нанокристаллическое вещество представляется в виде фрактала, за полненного фононным газом. Известно, фрактальная размерность  $D$  вводится в задаче о покрытии геометрического множества. Число фононов во фрактале связано с частотой фононов  $\omega$  соотношением

$$Z = B\omega^D \quad (1)$$

где  $B$ - некоторое постоянное, зависящее от размеров структуры и физических свойств вещества. Размерность  $D$  изменяется в интервале от 1 до 3. Тогда спектральная плотность фононов равна

$$g(\omega) = \frac{dz}{d\omega} = BD\omega^{D-1} \quad (2)$$

которая должна удовлетворять условию нормировки:

$$\int_0^{\omega_0} g(\omega) d\omega = DN_A \quad (3)$$

Поскольку  $\omega_0$  - дебаевская частота,  $N_A$  - постоянная Авогадро, то равенство (3) показывает равенство числа разрешенных частот числу степеней свободы системы. Исключая константу  $B$ , спектральную плотность фононов запишем в виде:

$$g(\omega) = D^2 N_A \omega^{D-1} / \omega_0 D \quad (4)$$

Тогда средняя энергия фононов равна

$$\langle E \rangle = \int_0^{\omega_0} g(\omega) E(\omega) d\omega = \frac{D^2 N_A}{\omega_0^D} \int_0^{\omega_0} \frac{\hbar \omega^D d\omega}{\exp(\frac{\hbar}{kT}) - 1} \quad (5)$$

Производя замену переменной  $X = \frac{\hbar \omega}{kT}$ , и введя температуру Дебая  $\theta = \frac{\hbar \omega_0}{k}$ , получаем

$$\langle E \rangle = D^2 R \theta \left( \frac{T}{\theta} \right)^{D+1} \int_0^{\theta/T} \frac{X^D dx}{\exp(x) - 1} \quad (6)$$

где  $R$  – газовая постоянная. Этот интеграл не выражается через элементарные функции. Но, при высоких температурах ( $T \gg \theta$ ) из (6) получается выражение для теплоемкости

$$C_v = DR \quad (7)$$

которое представляет собой аналог закона Дюлонга-Пти для фрактала. При низких температурах ( $T \ll \theta$ ), заменяя верхний предел в (6), бесконечностью, получаем

$$C_V = D^2 (D + 1) \xi(D + 1) R \left( \frac{T}{\theta} \right)^D \quad (8)$$

где  $\Gamma(D + 1)$ - гамма-функция Эйлера,  $\xi(D + 1)$ - дзета-функция Римана. Эта формула (8) является аналогом закона Дебая для фрактала. В общем случае из (6) получается следующее выражение для теплоемкости

$$C_V = D^2 R \left( \frac{T}{\theta} \right)^D \int_0^{\theta/T} \frac{x^{D+1} \exp(x) dx}{(\exp(x) - 1)^2} \quad (9)$$

При  $D=3$  из этих выражений получаются классические соотношения модели Дебая. Как и следовало ожидать, в широком температурном диапазоне уменьшение размерности системы сопровождается уменьшением теплоемкости, однако при низких температурах ( $T < 0.10$ ) снижение размерности может приводить и к увеличению теплоемкости. Для подтверждения этого вывода необходимо проведения тщательных экспериментов по измерению теплоемкости в зависимости от фрактальной размерности и температуры.

Причина такой аномальной теплоемкости связана, по видимому с возникновением некоторого упорядоченного состояния, которое характеризуется специальным параметром, принимающим только положительные значения, но равным нулю в состоянии полного хаоса. Такое упорядочения выступает, в нашем случае, показатель  $D$ . Возникновение такого упорядоченного состояния, очевидно, приводит к изменению кристаллической структуры вещества.

А изменение структуры вещества является фазовым переходом второго рода, который может сказываться на теплоемкости системы. Можно показать, что уравнение, вытекающее из экстремума средней энергии  $\langle E \rangle$

$$\frac{d \langle E \rangle}{dD} = 0 \quad (10)$$

представляющее собой условие равновесия для данной структуры, имеет нетривиальное

решение в виде зависимости  $\frac{T}{\theta} (D)$ .

Теперь, более подробно проанализируем причины, по которым подобные наночастицы могут иметь аномальную теплоемкость. С этой целью рассмотрим наночастицы с простой кубической решеткой и произвольной внешней геометрической формой. Большие значение теплоемкости наночастиц по сравнению с объемными образцами обязаны своим происхождением особенностям их колебательного спектра. Для наночастиц с характерным размером порядка  $R$  количество поверхностных частиц пропорционально  $R^2$ . Их вклад в физические свойства такого объекта сильно возрастает с уменьшением размеров частиц. Для правильного описания колебательного спектра исключительно важным является разумный выбор граничных условий для системы. Для упрощения задачи выберем наночастицы  $N$  атомов со свободными граничными условиями с гармоническим взаимодействием ближайших соседей и одинаковыми массами  $m$ .

$$V = \frac{g}{2} \sum_{\langle i, j \rangle}^m (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2 \quad (11)$$

Для простоты элементарная ячейка прятана в виде простой кубической решетки. Суммирование происходит по ближайшим соседям. Причем число соседних частиц меняется от 6 (внутри наночастицы) до 3 в вершине куба. Следует заметить, отсутствие в фоновом спектре оптической ветви и все три фоновые ветви тождественно совпадают. Поэтому все выражения для модели можно упростить и рассматривать по отдельности одномерные колебательные состояния.

Колебательный спектр, т.е. все частоты колебаний  $\omega_k$  ( $k=1,2,\dots,3N$ ) произвольной наночастицы, образованной  $N$  атомами, обычно находят как собственные значения динамической матрицы размерности  $3N \times 3N$ :

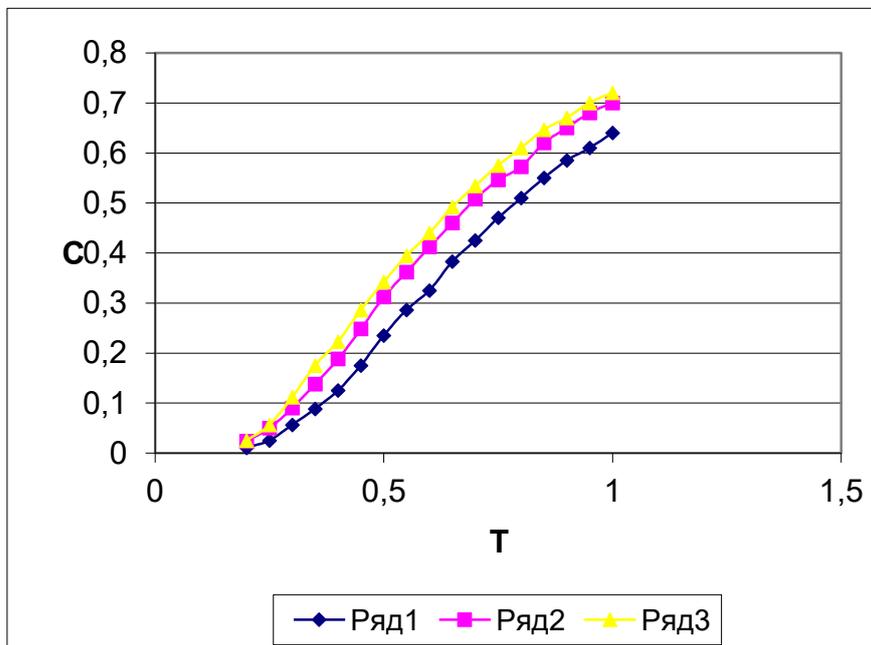
$$H_{ij} = \frac{1}{m} \frac{\partial^2 V}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \quad (12)$$

где  $\xi_i$  – декартовы координаты  $i$ -частицы.

Для численного определения теплоемкости в расчете на одну частицу используем известное выражение

$$C(T) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^M \frac{x_k^2 \exp(x_k)}{(\exp(x_k) - 1)^2}, \quad \text{где } x_k = \frac{\hbar \omega_k}{kT} \quad (13)$$

Результаты будут приводиться в безразмерных единицах, т.е. параметры  $g$ ,  $m$ ,  $k$ , и  $\hbar$  положены равным единице при этом безразмерная температура Дебая для макро-образца в рамках рассматриваемой модели равны  $\theta = \pi \sqrt{6} = 7,69$ .



На рис.1 показаны рассчитанные таким путем теплоемкости двух кубических наночастиц разных размеров в расчете на одну частицу. Видно, что теплоемкость наночастиц при некоторой фиксированной температуре увеличивается по отношению к макроскопическому образцу при уменьшении размеров. На рисунке приведены температурные зависимости удельных теплоемкостей двух кубических наночастиц разных размеров:  $N=3^3=27$  (Ряд 3) и  $N=5^3=125$  (Ряд 2). Для сравнения приведена теплоемкость бесконечного образца ( $N \rightarrow \infty$ ) (Ряд 1).

При этом температурная зависимость теплоемкостей качественно очень похожа на экспериментально наблюдаемую. Кроме того, видно, что в области не слишком низких температур ( $T < 1\text{K}$ ) теплоемкость примерно 2 раза превышает теплоемкости бесконечного образца.

Причина роста теплоемкости заключается в “смягчении”, энергии (частот) колебательных состояний в наночастицах при использовании свободных граничных условий. При этом возрастает, по-видимому, роль частиц на поверхности, динамика которых более “свободная”, по сравнению с частицами внутри кластера.

Естественно, что колебательные состояния с меньшими частотами дают больший вклад в теплоемкость. Абсолютное значение теплоемкости помимо размеров должно зависеть от формы и упорядоченности кластеров.

Для количественно правильного описания теплоемкости конкретных наночастиц реальных материалов необходимо знать гармоническую часть потенциала взаимодействия частиц, а также истинные размеры и форму наночастицы.

### Литература

1. Wang L., Tan Z., Meng S. et al // J. Nanoparticle Res. 2001, V.3, p. 483; Wang L. Tan Z. et al // J. Non-Cryst Solids, 2001, V. 296, p. 139.
2. Lu K., Wang J.T., Wei W.D. // J. Phys. D:Appl. Phys. 1992., V. 25, p. 808.
3. Sommerfeld A. // Ann. Der Physik, 1909, V. 28, p. 665
4. Берри Р.С., Смирнов Б.М. // ЖЭТФ, 2004, т. 98, стр. 366.
5. Лихачев В.Н., Аствахова Т.Ю и др. Хим-физ. 2007, т. 26. №1 стр. 89-93.
6. Рехвиашвили С.Ш. Письма в ЖТФ 2004, том 30, вып. 22, стр. 65.
7. Baletto F. , Ferrando R. // Rev. Mod. Phys. 2005, V. 77, p. 371

## НАНОКРИСТАЛЛДЫ ЗАТТАРДЫҢ АНОМАЛЬДЫ ЖЫЛУСИЫМДЫЛЫҒЫ

**К. Бактыбаев**

Бұл жұмыста нанокристаллды денелердің жылусиымдылығы олардың фракталдық құрлысы фонондық газбен толтырылумен түсіндіреді. Наноқұрылымның аномальды жылусиымдылығы, олардың реттелген құрылысында екінші текті фазалық ауысудың пайда болуымен байланыстырылады.

## ON ANOMALOUS HEAT CAPACITY OF NANOCRYSTALLINE MATTERS

**K. Baktybaev**

Heat capacity of nanocrystalline matters representing in the form of fractal filled by phonon gas is considered in the paper. Anomalous heat capacity of nanostructure is connected with the advent of their well-ordered state leading to second order phase transition.