

УДК 532.614.2+536.631.2+541.182.021

О ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ И ТЕПЛОЕМКОСТИ НАНОКРИСТАЛЛА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

М.Н. Магомедов

*Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН,
367030, г. Махачкала, пр-т Шамиля, 39-а, mahmag@dinet.ru*

Изучена температурная зависимость удельной энтропии и теплоемкости нанокристалла с учетом температурной зависимости поверхностной энергии σ . Показано, что максимум поверхностного вклада в удельную теплоемкость достигается при $T/\Theta = 0.2026$, и равен: $c_{sf}/k_b = 1.0115$. Здесь Θ – характеристическая температура, которая зависит от размера и формы нанокристалла. Изучена корректность правила Грюнайзена применительно к нанокристаллу как при низких, так и при высоких температурах.

Зависимость удельной (на атом) теплоемкости c нанокристалла от температуры T изучается уже давно [1–5], но и до сих пор не вполне ясно: какие факторы являются определяющими в этой зависимости [6]. Предложенные в последнее время ряд моделей [2–5] исходят из предположений либо об изменении фононного спектра [2,3], либо об изменении фрактальной структуры [4,5] нанокристалла. При этом совершенно не учитывалось, что удельная (на единицу площади) поверхностная энергия (σ) тоже зависит от температуры и вносит вклад в теплоемкость нанокристалла. Поэтому в данной работе получены аналитический вид зависимостей $\sigma(T)$ и $c(T)$, указаны условия, которым они должны удовлетворять, и показана роль поверхности в «аномальной» теплоемкости нанокристалла.

Рассмотрим конденсированную систему из N одинаковых атомов при температуре T и давлении P . Изменение удельной (на атом) свободной энергии такой системы при вариации температуры, удельного объема v , числа атомов и площади поверхности Σ равно:

$$d(F/N) = -s dT - P dv + (\mu/N) dN + \sigma d(\Sigma/N).$$

Здесь s , μ и σ – удельная энтропия, химический потенциал и удельная поверхностная свободная энергия: $\sigma(T, v, N) = (\partial F/\partial \Sigma)_{T, v, N}$.

Пусть число частиц не изменяется $dN=0$. Тогда удельная энтропия всей ограниченной поверхностью Σ системы определится выражением:

$$s = - \left[\frac{\partial(F/N)}{\partial T} \right]_{v, N} - \left[\frac{\partial(\sigma \Sigma/N)}{\partial T} \right]_{v, N} = s_{in} - \left[\left(\frac{\Sigma}{N} \right) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{v, N} + \left(\frac{\sigma}{N} \right) \left(\frac{\partial \Sigma}{\partial T} \right)_{v, N} \right],$$

где $s_{in} = -[\partial(F/N)/\partial T]_{v, N}$ – удельная энтропия, без учета поверхности.

Если форма поверхности и кристаллическая структура не меняются с температурой при постоянных v и N , то для удельных энтропии, изохорной теплоемкости c , и для произведения коэффициент теплового расширения: $\alpha_p = [\partial \ln(v)/\partial T]_P$, на модуль упругости: $B_T = -v(\partial P/\partial v)_T$, получим:

$$s = s_{in} - \left(\frac{\Sigma}{N}\right) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{v,N}, \quad c = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{v,N} = c_{in} - \left(\frac{\Sigma}{N}\right) T \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2}\right)_{v,N},$$

$$\alpha_p B_T = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = (\alpha_p B_T)_{in} - \left\{ \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{v,N} \left[\frac{\partial(\Sigma/N)}{\partial v} \right]_{T,N} + \left(\frac{\Sigma}{N}\right) \left[\frac{\partial(\partial \sigma / \partial T)_{v,N}}{\partial v} \right]_{T,N} \right\}, \quad (1)$$

где $c_{in} = T(\partial s_{in} / \partial T)_{v,N}$ и $(\alpha_p B_T)_{in} = (\partial s_{in} / \partial v)_{T,N}$ – удельная изохорная теплоемкость и произведение $\alpha_p B_T$ без учета поверхностного члена в выражении для энтропии.

При $T=0$ К согласно третьему началу термодинамики в «сильной» формулировке Планка должно выполняться:

$$\lim_{T \rightarrow 0K} s = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0K} c = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0K} \alpha_p B_T = 0.$$

Тогда, используя термодинамическое тождество: $(\partial \sigma / \partial T)_p = (\partial \sigma / \partial T)_v + \alpha_p v (\partial \sigma / \partial v)_T$, получим соотношения, которые должны выполняться для соблюдения третьего начала:

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{v,N} = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{p,N} = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0K} \left[\frac{\partial(\partial \sigma / \partial T)_{v,N}}{\partial v} \right]_{T,N} = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0K} T \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2}\right)_{v,N} = 0. \quad (2)$$

Предельные значения (2) справедливы при любом размере и форме нанокристалла, для любой кристаллической структуры, при любом удельном объеме и давлении в веществе.

Как и в работах [7-9] рассмотрим нанокристалл со свободной поверхностью, который имеет вид прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием, ограниченный гранями (100). Величина $f = N_{ps} / N_{po}$ – это параметр формы, который определяется отношением числа атомов на боковом ребре N_{ps} к числу атомов на ребре основания N_{po} . Для нанокристалла стержневидной формы $f > 1$, для куба $f = 1$, а для нанокристалла с пластинчатой формой $f < 1$. Число атомов в нанокристалле, равное: $N = f N_{po}^3 / \alpha$, изменяется в пределах: $2^3 / \alpha \leq N \leq \infty$, где $\alpha = \pi / (6k_p)$ – параметр структуры, k_p – коэффициент упаковки кристаллической структуры нанокристалла.

Объем и площадь поверхности для прямоугольного параллелепипеда с варьируемой формой поверхности равны [7-9]:

$$V = N \alpha \lambda^3 = N v, \quad \Sigma = 6 \lambda^2 \alpha^{2/3} (N \alpha)^{2/3} Z_s(f) = 6 \alpha^{2/3} V^{2/3} Z_s(f), \quad (3)$$

где $\lambda(N, f)$ – среднее (по всему объему нанокристалла) расстояние между центрами ближайших атомов, $Z_s(f) = (1 + 2f) / (3f^{2/3})$ – функция формы, которая достигает минимума равного единице при $f = 1$, т.е. для наиболее термодинамически устойчивой кубической формы параллелепипеда. Для пластинчатых ($f < 1$) или стержневидных ($f > 1$) форм имеем: $Z_s(f \neq 1) > 1$.

Как показано в [7, 8], для нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда с варьируемой формой поверхности, при использовании модели колебательного спектра Эйнштейна и приближения

взаимодействия «только ближайших соседей» для изохорной производной удельной поверхностной энергии по температуре можно получить:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{v,N} = -\left[\frac{\sigma'_{\infty}}{k_n^*(N,f)}\right] F_E(y) < 0, \quad F_E(y) = \frac{y^2 \exp(y)}{[\exp(y) - 1]^2}, \quad y = \Theta_e(N, f)/T, \quad (4)$$

где Θ_e – температура Эйнштейна (метод ее расчета описан в [10]), $k_n(N, f)$ – среднее (по всему нанокристаллу) значение координационного числа:

$$k_n^*(N, f) = \frac{k_n(N, f)}{k_n(N = \infty)} = 1 - Z_s(f) \left(\frac{\alpha^2}{N}\right)^{1/3}, \quad (5)$$

$$\sigma'_{\infty} = -\lim_{T \rightarrow \infty} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{v,N=\infty} \cong \frac{k_b}{4 v^{2/3}},$$

где k_b – постоянная Больцмана, функция $F_E(y)$ описывает поведение изохорной теплоемкости в модели макро-кристалла Эйнштейна:

$$c_{in} / k_b = 3 F_E(y), \quad F_E(T = 0 \text{ K}) = 0, \quad F_E(T \gg \Theta) = 1.$$

Отметим, что при получении (4) мы считали величину Θ_e независимой от температуры. В случае же если величина Θ_e изменяется с температурой, то в выражения (4) войдут члены с производной функции $\Theta_e(T)$ по температуре [10], что значительно усложнит расчеты. Это и было упущено в [4]. Отметим так же, что если фрактальная размерность (d) оказывается зависящей от температуры: $d(T)$, то в функцию (4) должны войти члены с производными: $d(T)'$ и $d(T)''$. Это, к сожалению, не было учтено во фрактальных подходах [4, 5].

Зависимость характеристической температуры от размера и формы нанокристалла учтем путем использования ее зависимости от размерного аргумента $k_n(N, f)^*$ в виде [9]:

$$\Theta_e(k_n^*) \cong \Theta_e(\infty) [k_n(N, f)^*]^{1/2}.$$

На рис. 1 показана зависимость приведенной изохорной температурной производной удельной поверхностной энергии: $\sigma_T^* = (1 / \sigma'_{\infty})(\partial \sigma / \partial T)_{v, N} = - F_E(y) / k_n^*(N, f)$ от относительной температуры: $1/y = T/\Theta_e(k_n^*)$, при разных значениях размерного аргумента: $k_n^* = 1$ – верхняя сплошная линия, $k_n^* = 0.75$ – средняя пунктирная линия, $k_n^* = 0.5$ – нижняя точечная линия. Величина размерного аргумента $k_n^* = 0.5$ является минимальной в рамках используемой модели для минимально-возможного нанокристалла в форме куба.

Используя (4) и (5), можно получить следующие соотношения:

$$T \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2}\right)_{v,N} = \left[\frac{\sigma'_{\infty}}{k_n^*(N, f)}\right] y \left[\frac{\partial F_E(y)}{\partial y}\right], \quad (6)$$

$$\left[\frac{\partial(\partial \sigma / \partial T)_{v,N}}{\partial v}\right]_{T,N} = \left[\frac{\sigma'_{\infty}}{v k_n^*(N, f)}\right] \left\{ \frac{2}{3} F_E(y) + \gamma_{\Theta} y \left[\frac{\partial F_E(y)}{\partial y}\right] \right\},$$

$$y \left[\frac{\partial F_E(y)}{\partial y} \right] = y^2 \exp(y) \left\{ \frac{2[\exp(y)-1]^2 - y[\exp(y)-1]}{[\exp(y)-1]^3} \right\} < 0,$$

где $\gamma_\Theta = -[\partial \ln(\Theta_e) / \partial \ln(V)]_T$ – изотермический «частотный» параметр Грюнайзена, который (так же как и Θ_e) не зависит от температуры.

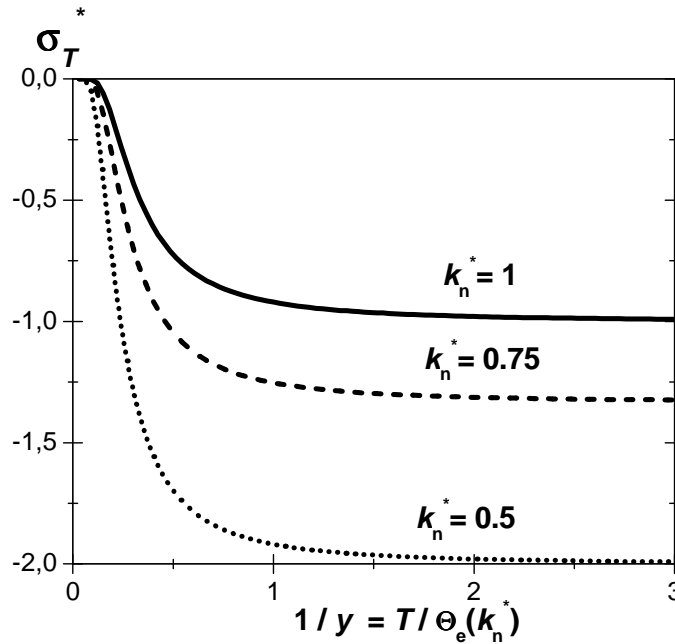


Рис. 1. Зависимость приведенной изохорной температурной производной удельной поверхностной энергии от относительной температуры при разных значениях размерного аргумента

Для модели нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда с варьируемой формой поверхности выполняется:

$$\left(\frac{\Sigma}{N} \right) \left[\frac{\sigma'_\infty}{k_n^*(N, f)} \right] = \left(\frac{3}{2} \right) k_b \left[\frac{1 - k_n^*(N, f)}{k_n^*(N, f)} \right].$$

Тогда из (1) и (6) можно получить выражения для поверхностных вкладов в удельную энтропию и теплоемкость, в виде:

$$\begin{aligned} \frac{s_{sf}}{k_b} &= \frac{(s - s_{in})}{k_b} = - \left(\frac{\Sigma}{N} \right) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{v, N} = \left(\frac{3}{2} \right) \left[\frac{1 - k_n^*(N, f)}{k_n^*(N, f)} \right] F_E(y), \\ \frac{c_{sf}}{k_b} &= \frac{(c - c_{in})}{k_b} = - \left(\frac{\Sigma}{N} \right) T \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2} \right)_{v, N} = - \left(\frac{3}{2} \right) \left[\frac{1 - k_n^*(N, f)}{k_n^*(N, f)} \right] y \left[\frac{\partial F_E(y)}{\partial y} \right]. \end{aligned} \quad (7)$$

На рис. 2 и 3 показаны рассчитанные по (7) температурные зависимости поверхностного вклада в удельную теплоемкость, и общей удельной теплоемкости: $c/k_b = 3F_E(y) + c_{sf}/k_b$, при различных значениях размерного аргумента k_n^* : от $k_n^* = 1$ – для макрокристалла, до $k_n^* = 0.5$.

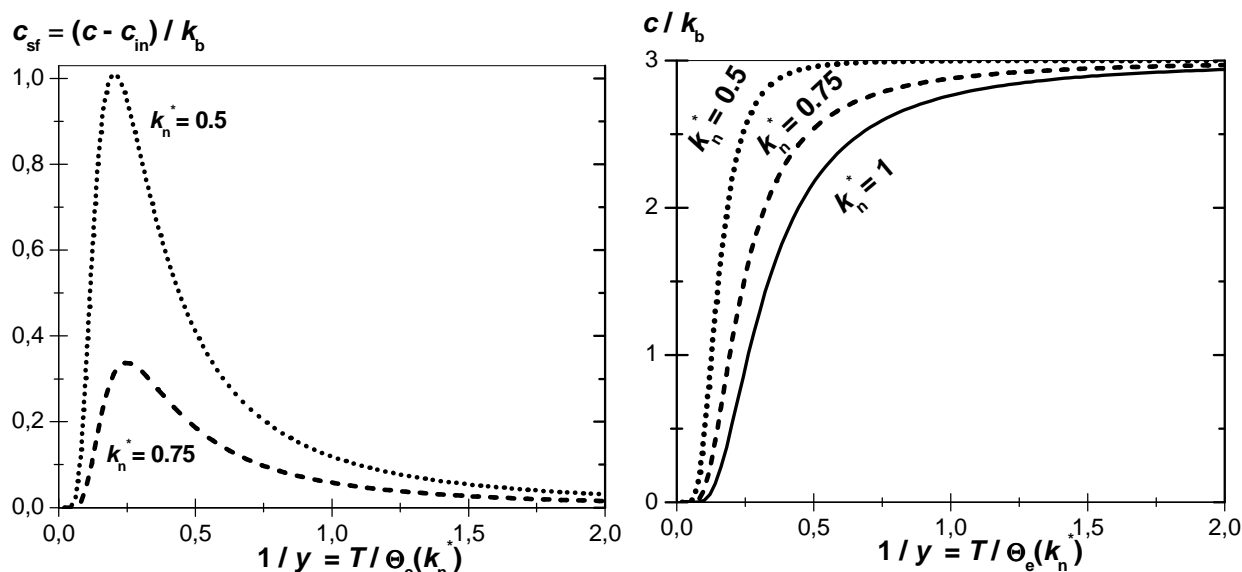


Рис. 2, 3. Температурные зависимости поверхностного вклада в удельную теплоемкость и общей теплоемкости при различных значениях размерного аргумента

Из полученных результатов легко видеть, что при данном значении T/Θ_e функции: $|\sigma_T^*|$, s_{sf}/k_b , c_{sf}/k_b и c/k_b растут при уменьшении размерного аргумента: $k_n^*(N, f)$, т.е. либо при «изоморфном» (при данном f) уменьшении размера нанокристалла, либо при «изомерном» (при данном N) отклонении формы нанокристалла от формы куба. Так как в рамках используемой модели минимально-возможный нанокристалл имеет $k_n^*(N_{min}, f=1) = 0.5$, то из полученных результатов видно, что выполняются следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \text{MIN}(\sigma_T^*) &= \lim_{T \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{\sigma_\infty'} \right) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{v, N_{min}} = -2, \\ \text{MAX} \left(\frac{s_{sf}}{k_b} \right) &= \lim_{T \rightarrow \infty} \left[\frac{s_{sf}(N_{min})}{k_b} \right] = \frac{3}{2}, \\ \text{MAX} \left(\frac{c_{sf}}{k_b} \right) &= \text{MAX} \left[\frac{c_{sf}(N_{min})}{k_b} \right] = \frac{c_{sf} \left(N_{min}, \frac{T}{\Theta_e(N_{min})} = 0.2026 \right)}{k_b} = 1.0115. \end{aligned}$$

Отсюда видно, что, так же как это и наблюдается в экспериментах (см. [1-5]) максимальное значение поверхностного вклада в теплоемкость наблюдается при низких температурах ($T/\Theta_e \ll 1$).

Природа этой «аномальной» теплоемкости обусловлена температурной зависимостью поверхностной энергии. Причем функция: $c/c_{in} = 1 + (c_{sf}/c_{in})$, при $T \rightarrow 0$ К уходит в бесконечность. Это есть следствие того, что функция $c_{sf}(T)$ убывает медленнее, чем функция $c_{in}(T)$, как это видно на рис. 3 и 4.

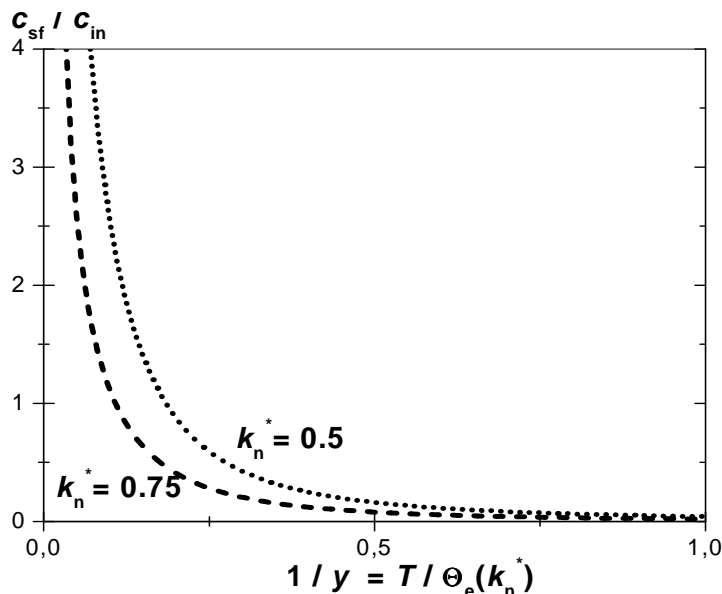


Рис. 4. Зависимость отношения поверхностного вклада в удельную изохорную теплоемкость к объемному значению c_{sf}/c_{in} от относительной температуры: $1/y = T/\Theta_e(k_n^*)$, при разных значениях размерного аргумента: $k_n^* = 0.75$ – пунктирная линия, $k_n^* = 0.5$ – верхняя точечная линия. При $k_n^* = 1$ поверхностный вклад равен нулю.

Из (1), (6) и (7) получим выражение для «термодинамического» параметра Грюнайзена в виде:

$$\gamma_T = \frac{\alpha_p B_T v}{c} = \gamma_{Tin} \left[1 + \left(\frac{c_{sf}}{c_{in}} \right) \left(\frac{\gamma_\Theta}{\gamma_{Tin}} \right) \right] / \left[1 + \left(\frac{c_{sf}}{c_{in}} \right) \right], \quad (8)$$

где $\gamma_{Tin} = (\alpha_p B_T)_{in} v / c_{in}$ – «термодинамический» параметр Грюнайзена без учета поверхностного члена в выражении для энтропии (1),

$$\frac{c_{sf}}{c_{in}} = - \left[\frac{1 - k_n^*(N, f)}{k_n^*(N, f)} \right] \left[\frac{y}{2 F_E(y)} \right] \left[\frac{\partial F_E(y)}{\partial y} \right]. \quad (9)$$

Из (8) видно, что если выполняется: $\gamma_{Tin} = \gamma_\Theta$, то наличие поверхностного члена не влияет на величину «термодинамического» параметра Грюнайзена: $\gamma_T = \gamma_{Tin}$. Из рис. 4 видно, что если $T/\Theta_e(N, f) < 0.1$, то выполняется: $\gamma_T = \gamma_\Theta$. А если $T/\Theta_e(N, f) > 1$, тогда: $\gamma_T = \gamma_{Tin}$. В случае, если $\gamma_\Theta \neq \gamma_{Tin}$, то функция $\gamma_T(T/\Theta_e)$ будет меняться, переходя от значения γ_Θ при низких температурах к величине γ_{Tin} при высоких температурах.

Из полученных результатов можно сделать следующие выводы:

1. Температурная зависимость функции: $(\partial\sigma/\partial T)_{v, N}$, а потому и поверхностного вклада в удельную энтропию определяются той же функцией, которая определяет температурную зависимость изохорной теплоемкости макро-кристалла: $F_E(y)$, где $y = \Theta_e(N, f) / T$. Поэтому при $T \rightarrow 0$ К первая производная поверхностной энергии по температуре, а также производная σ по температуре и удельному объему стремятся к нулю при любом размере и форме нанокристалла, для любой кристаллической

структуры, при любом удельном объеме и давлении в веществе. Максимум поверхностного вклада в удельную энтропию достигается для минимально-возможного (в рамках используемой модели) нанокристалла при $T/\Theta_e(N_{\min}) > 2$ и равен: $s_{\text{sf}}(N_{\min})/k_b = 3/2$.

2. Температурная зависимость функции: $T (\partial^2 \sigma / \partial T^2)_{v, N}$, а потому и поверхностного вклада в удельную теплоемкость определяются функцией: $y [\partial F_E(y) / \partial y]$. Поэтому при $T \rightarrow 0$ К или при $T/\Theta_e(N, f) > 2$ поверхностный вклад в удельную теплоемкость равен нулю. Максимум поверхностного вклада в удельную теплоемкость достигается для минимально-возможного нанокристалла при $T/\Theta_e(N_{\min}) = 0.2026$ и равен: $c_{\text{sf}}(N_{\min})/k_b = 1.0115$.

3. Если «частотный» и «термодинамический» параметры Грюнайзена для макро-кристалла не совпадают: $\gamma_{\Theta} \neq \gamma_{\text{Tin}}$, то «термодинамический» параметр Грюнайзена нанокристалла будет меняться, переходя от значения γ_{Θ} при низких температурах к величине γ_{Tin} при высоких температурах.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект № 12.1.19) и РФФИ (грант № 09 – 08 – 96508-р-юг-а).

Библиографический список

1. Гусев, А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А.И. Гусев. – М.: Физматлит, 2009. – 416 с.
2. Likhachev, V.N., Anomalous Heat Capacity of Nanoparticles / V.N. Likhachev, G.A. Vinogradov, M.I. Alymov // Physics Letters A. – 2006. – V. 357. – № 3. – P. 236 – 239.
3. Лихачев, В.Н. Аномальная теплоемкость наночастиц / В.Н. Лихачев, Т.Ю. Астахова, Г.А. Виноградов, М.И. Алымов // Химическая физика. – 2007. – Т. 26. – № 1. – С. 89 – 93.
4. Кузнецов, В.М., Фрактальное представление теории Дебая для исследования теплоемкости макро- и наноструктур / В.М. Кузнецов, В.И. Хромов // ЖТФ. 2008. – Т. 78. – № 11. – С. 11 – 16.
5. Рехвиашвили, С.Ш. Теплоемкость твердых тел фрактальной структуры с учетом ангармонизма колебаний атомов / С.Ш. Рехвиашвили // ЖТФ. – 2008. – Т. 78. – № 12. – С. 54 – 58.
6. Michaelian, K. Critical Analysis of Negative Heat Capacity in Nanoclusters / K. Michaelian, I. Santamaria-Holen // Europhys. Letters. – 2007. – V. 79. – № 4. – P. 4300 (1-5).
7. Магомедов, М.Н. О зависимости поверхностной энергии от размера и формы нанокристалла / М.Н. Магомедов // ФТТ. – 2004. – Т. 46. – № 5. – С. 924 – 937.
8. Магомедов, М.Н. О поверхностном давлении для ограниченного нанокристалла / М.Н. Магомедов // Письма в ЖТФ. – 2005. – Т. 31. – № 1. – С. 24 – 33.
9. Магомедов, М.Н. О зависимости температуры фазового перехода кристалл-жидкость от размера и формы простого нанокристалла / М.Н. Магомедов // Теплофизика Высоких Температур. – 2009. – Т. 47. – № 1. – С. 49 – 60.
10. Магомедов М.Н. Об определении температуры Дебая из экспериментальных данных // ФТТ. – 2003. – Т. 45. – № 1. – С. 33 – 36.