

ФИЗИКА МЕЖФАЗНЫХ ЯВЛЕНИЙ И НАНОСИСТЕМ

УДК 532.6:546.22

О ПРОБЛЕМЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ НАНОКЛАСТЕРОВ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В. М. Самсонов

Тверской государственный университет
кафедра теоретической физики

Проблема аномально высоких экспериментальных значений теплоемкости нанокластеров проанализирована с использованием термодинамики поверхностей, принимая во внимание поверхностную энтальпию, введенную в свое время Э. Гугенгеймом. Показано, что теплоемкость кластера C_p должна превышать теплоемкость $C_p^{(b)}$ соответствующей однородной объемной фазы. Однако вплоть до очень малых размеров кластеров, содержащих ~ 100 атомов приведенное значение $(C_p - C_p^{(b)})/C_p^{(b)}$ не должно превышать 15 %. Теоретические результаты согласуются с результатами компьютерных экспериментов (молекулярной динамики и Монте-Карло). В связи с этим ставится вопрос о корректности имеющихся экспериментальных данных по теплоемкости металлических кластеров, согласно которым значения C_p namного (в 2...5 раз) превышают $C_p^{(b)}$.

Ключевые слова: *поверхностная энтальпия, теплоемкость, металлические нанокластеры*

Введение. Теплоемкость относится к основным теплофизическим свойствам конструкционных и функциональных материалов, которые учитываются при их применении. Вместе с тем, с поведением теплоемкости наночастиц (нанокластеров) и наноструктурированных материалов связана важная нерешенная проблема: эксперименты дают значения теплоемкости таких материалов, превышающие теплоемкость, соответствующих однородных объемных материалов в 2...5 раз. Так, согласно [1], теплоемкость кластеров крупнозернистой меди (coarse grained Cu nanoclusters) размером порядка 50 нм превышает теплоемкость обычной меди (bulk copper) в 1,2...2,0 раза при температурах от 200 К до 450 К. Аналогичные результаты были получены для наночастиц никеля

диаметром 22 нм: их теплоемкость была в два раза выше, чем теплоемкость объемного никеля (bulk nickel) при температурах 300...800 К [2]. Исследование теплоемкости наноструктур состоящих из кластеров никеля диаметром 10 нм методом рассеяния быстрых нейтронов [3] также демонстрировало увеличение теплоемкости таких материалов в 1,5...2 раза по сравнению с обычными материалами.

Во всех указанных примерах речь идет о высокотемпературной области, т.е. области температур, заведомо превышающих характерные температуры Эйнштейна и Дебая [4], в которой не проявляются квантовые эффекты. Учитывая загадочное поведение теплоемкости нанокластеров и наноструктурированных материалов, в [5] теплоемкость металлических нанокластеров (никеля и меди) исследовалось нами с использованием компьютерного молекулярно-динамического эксперимента с использованием потенциала сильной связи. В этих экспериментах действительно было обнаружено увеличение теплоемкости по сравнению с теплоемкостью соответствующей объемной фазой, но далеко не столь значительное, как в указанных выше экспериментальных работах. Так, для нанокластеров никеля диаметром 2 нм увеличение теплоемкости по сравнению с табличным значением теплоемкости никеля составляло 14 %, с ростом размера кластеров до 6 нм в диаметре эффект уменьшался до 10 %. В [6] поведение теплоемкости металлических нанокластеров (золота, меди и алюминия) исследовалось на основе альтернативного метода моделирования – метода Монте-Карло и с использованием другого коллективного потенциала – потенциала Гупта. При размерах нанокластеров порядка 1 нм эффект увеличения теплоемкости составлял 30...40 %, что согласуется в целом с результатами молекулярно-динамических экспериментов. Следует однако отметить, что в [6] рассматривалась температурная область, отвечающая окрестности температуры плавления.

В работе [5] мы предположили, что экспериментально наблюдавшееся значительное увеличение теплоемкости наноструктурированных металлов в 1,5...5 раз может быть обусловлено какими-либо эффектами агломерации кластеров. Однако к настоящему времени такое объяснение представляется автору физически неадекватным. Действительно, удельная изохорическая теплоемкость как идеального газа, так и кристалла в высокотемпературном приближении может быть представлена формулой

$$c_v = \frac{i}{2} k, \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана, i – число степеней свободы. Для идеального газа с одноатомными молекулами $i=3$ и, соответственно, $c_v = (3/2)k$. Для кристалла $i=6$, а $c_v = 3k$ (закон Дюлонга и Пти), т.е. теплоемкости кристалла и разреженного газа различаются примерно в полтора раза. С этой точки зрения, представляется нереальным, чтобы теплоемкость жидкости, а также диспергированной жидкой или твердой фазы могла отличаться от теплоемкости объемной кристаллической фазы в 2...5 раз. Ниже будет представлено более детальное термодинамическое обоснование этого заключения.

Термодинамический анализ проблемы теплоемкости нанокластера. Будем далее рассматривать изобарическую теплоемкость C_p наночастицы, поскольку условие постоянства давления ($p = \text{const}$) более адекватно реальным наночастицам и наносистемам. Теплоемкость C_p может быть найдена дифференцированием энтальпии наночастицы H по температуре T [7]:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p. \quad (2)$$

Отличительная особенность рассмотрения теплоемкости нанокластера сводится к тому, что в энтальпию H необходимо включить не только энтальпию объемной фазы H_b , но и поверхностную энтальпию H_s :

$$H = H_b + H_s. \quad (3)$$

Понятие поверхностной энтальпии ввел в свое время Э. Гуггенгейм [8]. Поскольку неавтономная поверхностная фаза не характеризуется давлением p , поверхностная энтальпия совпадает с избыточной поверхностной энергией.

$$H_s = w\omega. \quad (4)$$

Здесь w – удельная полная поверхностная энергия, ω – площадь поверхности частицы.

В дальнейшем предполагается, что под радиусом частицы R понимается радиус эквимолекулярной разделяющей поверхности, т.е. избыточное число атомов и автоадсорбция на разделяющей поверхности [9, 10] будут равны нулю. С учетом (3) и (4) соотношение (2) переписывается в виде:

$$C_p = C_p^{(b)} + C_p^{(s)} = c_p^{(b)}N + \partial(w\omega) / \partial T. \quad (5)$$

Площадь разделяющей поверхности ω можно выразить через число атомов (молекул) N и плотность числа атомов (молекул) n :

$$\omega = 4\pi R^2 = (4\pi)^{1/3} \left(\frac{3N}{n} \right)^{2/3}. \quad (6)$$

Соответственно, выражения для поверхностной энтальпии и ее температурной производной запишутся следующим образом:

$$H_s = w(4\pi)^{1/3} 3^{2/3} \left(\frac{N}{n} \right)^{2/3} = (4\pi)^{1/3} 3^{2/3} (N)^{2/3} v^{2/3} w, \quad (7)$$

$$\left(\frac{\partial H_s}{\partial T} \right)_{p,N} = (4\pi)^{1/3} 3^{2/3} (N)^{2/3} \left[v^{2/3} \frac{\partial w}{\partial T} + \frac{2}{3} w v^{2/3} \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right], \quad (8)$$

где $v = n^{-1}$ – удельный объем.

Первое слагаемое в квадратных скобках отрицательно, а второе – положительно. Вместе с тем, как отмечается в [11], удельная полная поверхностная энергия слабо уменьшается с ростом температуры, и ее резкий спад имеет место только в окрестности критической точки, тогда как удельная избыточная свободная энергия σ , совпадающая для эквимолекулярной разделяющей поверхности с поверхностным натяжением γ уменьшается с ростом температуры по линейному, в первом приближении, закону. Соответственно, в первом приближении членом $v^{2/3} \partial w / \partial T$ можно пренебречь. Тогда получим следующее выражение для относительной поверхностной теплоемкости:

$$\frac{C_p^{(s)}}{C_p^{(b)}} = (4\pi)^{1/3} 3^{2/3} \frac{2}{3} \frac{1}{c_p^{(b)}} \frac{w \alpha_p}{N^{1/3}} v^{2/3}, \quad (9)$$

где $c_p^{(b)}$ – удельная теплоемкость объемной фазы (в расчете на одну молекулу или один атом). Окончательное выражение для относительной поверхностной (избыточной) теплоемкости кластера $\xi^{(s)} = C_p^{(s)} / C_p^{(b)}$ примет вид

$$\xi^{(s)} = 2 \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} \frac{w}{c_p^{(b)}} \alpha_p \left(\frac{M}{\rho} \right)^{2/3} \frac{1}{N^{1/3} N_A^{2/3}} = 2 \left(\frac{4\pi}{3} \right)^{1/3} \frac{w}{\bar{C}_p^{(b)}} \alpha_p \left(\frac{M}{\rho} \right)^{2/3} \left(\frac{N_A}{N} \right)^{1/3}, \quad (10)$$

где $\alpha_p = v^{-1}(\partial v / \partial T)_p$ – изобарический коэффициент теплового расширения, $\widehat{C}_p^{(b)}$ – молярная теплоемкость объемной фазы, M – масса моля, ρ – плотность материала, отвечающего наночастице, N_A – число Авогадро. Относительная теплоемкость кластера $\xi = C_p / C_p^{(s)}$ может быть найдена по формуле: $\xi = (C_p^{(b)} + C_p^{(s)}) / C_p^{(b)} = 1 + \xi^{(s)}$.

Результаты оценок относительной теплоемкости нанокластеров никеля при температуре $T=200$ К представлены в таблице. Необходимые для оценок $\xi^{(s)}$ значения параметров ρ , $\widehat{C}_p^{(b)}$ и коэффициента линейного расширения $\alpha_p^{(l)}$ были взяты из справочника [12]. Коэффициент объемного расширения α_p находился по обычной формуле: $\alpha_p = 3\alpha_p^{(l)}$. Значение удельной полной поверхностной энергии w находилось по удельной свободной энергии (поверхностного натяжения) σ и его температурной производной $d\sigma/dT$ с использованием термодинамического соотношения Гиббса-Гельмгольца

$$\sigma = w + Td\sigma/dT.$$

Экспериментальные значения σ и $d\sigma/dT$ для металлов в твердом состоянии, в том числе для никеля при температуре 1070 К представлены в обзоре Х.Б. Хоконова [13] и в монографии В. Миссола [14]. Необходимо отметить, что экспериментальных данных по поверхностному натяжению твердых тел, включая металлы в твердом состоянии, довольно мало, и это направление физики межфазных явлений практически не развивается. Примечательно, что для σ в указанных источниках дается одно и то же значение 1820 мДж/м², тогда как для температурной производной $d\sigma/dT$ в [13] и [14] представлены разные значения: –0,5 мДж/(м²К) и –1,1 мДж/(м²К) соответственно. По этой причине в таблице представлен интервал значений $\xi^{(s)}$, границы которого отвечают двум указанным выше значениям температурной производной поверхностного натяжения. По мнению автора, значение –1,1 мДж/(м²К) представляется более достоверным, поскольку для расплава никеля, т.е. более удобной для измерения поверхностного натяжения фазы, $d\sigma/dT = 0,98$ мДж/(м²К) [14]. Для сравнения в этой же таблице представлены значения $\xi^{(s)}$, рассчитанные по результатам молекулярно-динамических экспериментов [4]. Как видно из таблицы, термодинамические оценки удовлетворительно согласуются с молекулярно-динамическими результатами. В таблице представлены

также значения приведенного радиуса кластера $R^* = R/d$, где d – эффективный диаметр атома. В данной работе в качестве величины d было взято удвоенное значение неполяризованного ионного радиуса никеля, равное 0,127 нм [15]. При $N < 100$ применение формулы (10) становится некорректным, поскольку при очень малых R необходимо учитывать размерную зависимость поверхностной энергии. Так, согласно [16], при $R^* < 2,5$ для металлических наночастиц имеет место резкий спад удельной свободной поверхностной энергии σ . Однако анализ проблемы теплоемкости для области очень малых размеров кластеров затруднителен (см. раздел «Обсуждение результатов»).

Т а б л и ц а . Оценка относительной поверхностной теплоемкости $\xi^{(s)}$ нанокластеров никеля

N	R , нм	R^*	$\xi^{(s)} = C_p / C_p^{(b)}$, %	
			Теория	Молекулярная динамика [4]
100	0,7	2,8	9–12	17
256	1,0	3,9	6–9	14
1000	1,6	6,3	4–5	13

Обсуждение результатов. В соответствии с результатами данной работы, а также работ [5] и [6], можно сделать вывод о том, что теплоемкость наноразмерных объектов действительно должна превышать теплоемкость соответствующей объемной фазы, но не в несколько раз. Очевидно, рассмотрение теплоемкости наноструктурированного материала должно исходить из той или иной перколяционной модели. Иными словами, в соответствии с формулой (1), дополнительным степеням свободы, которые могли бы обеспечить многократное увеличение теплоемкости наночастицы или наноструктурированного материала просто неоткуда взяться. Таким образом, теплоемкость такого материала должна принимать некоторое промежуточное значение между теплоемкостью свободных наночастиц и теплоемкостью соответствующего однородного материала (разумеется, речь идет об удельной или молярной теплоемкости). Таким образом, результаты экспериментальных работ [1–3], предсказывающие многократное увеличение теплоемкости нанокластеров и наноструктурированных материалов, являются, очевидно, ошибочными. Рассмотрение природы этих ошибок выходит за рамки данного сообщения.

Следует обсудить еще два важных аспекта, связанных с возможностью дальнейшего развития и уточнения предложенной

теории. Первый из них отвечает учету размерной зависимости поверхностных характеристик, т.е. зависимости величин σ и w от радиуса частицы R . Для очень малых R А.И. Русанов [17] предложил линейную формулу

$$\sigma = KR, \quad (11)$$

где K – коэффициент пропорциональности, зависящий от температуры и давления. В наших предыдущих работах формула (11) подтверждается как на основе теоретического рассмотрения [16], так и на основе компьютерного моделирования [18, 19]. Однако необходимо иметь в виду, что σ и w будут характеризоваться различными значениями коэффициента пропорциональности K . Кроме того, по параметру K практически отсутствуют экспериментальные данные. Единственная известная нам работа в этом направлении – краткое сообщение Э.Н. Витоля [20]. К тому же, нужно учитывать, что кластеры одного и того же металла могут иметь разную структуру, которая будет определять величину коэффициента K . В [21] нами было показано, что при $N < 300$ кластеры никеля могут характеризоваться как ГЦК, так и икосаэдрической структурой «onion like structure». Таким образом, переход от оценок, использующих табличные макроскопические значения поверхностного натяжения к оценкам с использованием параметра K далеко не тривиален.

Второй аспект, тесно связанный с первым, это необычное подчас поведение «объемных» характеристик нанокластеров. Так, в литературе отмечаются аномалии в поведении коэффициента теплового расширения применительно к наночастицам. Имеются сообщения о том, что для наночастиц коэффициент теплового расширения α_p может существенно превышать соответствующую характеристику объемного материала [22]. Вместе с тем, сообщается даже об отрицательности указанной величины [23, 24]. В соответствии с выводом расчетной формулы (10) в ней фигурирует значение α_p , отвечающее именно кластеру, а не соответствующей объемной фазы. Таким образом, на первый взгляд, остается лишь подставить аномальное значение параметра α_p в эту формулу. На самом же деле, в общем случае этого делать нельзя. Действительно, аномалия коэффициента α_p отвечает некоторой аномалии структуры наночастицы, которая повлияет на значение поверхностной энергии. В [25] автор отмечал, что при распространении метода поверхностных фаз Гиббса на наночастицы возможен различный выбор фазы сравнения, т.е. объемной фазы, по отношению к которой находится избыточная энергия. Если в качестве фазы сравнения выбирается обычная объемная фаза, характерная для

данного материала, а кластер характеризуется совершенно иной структурой, то использование табличных экспериментальных значений σ , совершенно не учитывающих особенности структуры наночастицы, будет некорректным. Если же в качестве фазы сравнения выбрать виртуальную структуру, отвечающую асимптотическому состоянию данного кластера при $R \rightarrow \infty$, то предварительно нужно описать свойства такой виртуальной объемной фазы. Для неё даже в случае плоской границы раздела поверхностное натяжение также будет отличаться от его табличного значения, но зато геометрический вклад в размерный эффект можно будет учесть, используя уже имеющиеся подходы. Таким образом, дальнейшее развитие данной работы в указанных выше направлениях (учет размерного эффекта поверхностной энергии и аномалий коэффициента теплового расширения), несомненно, будет представлять интерес, но связано с целым рядом трудностей.

Вместе с тем, как уже отмечалось выше, отсутствуют какие-либо основания полагать, что даже существенные структурные перестройки в наночастицах (по сравнению с объемной фазой) могут приводить к существенным изменениям удельной и молярной теплоемкости, т.е. к таким изменениям, которые превышают разность между теплоемкостями кристалла и пара.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (2009–2013 гг.), а также при поддержке РФФИ (грант 11-02-98003-р_сибирь_a).

Автор признателен за дискуссию Ю.М. Гуфану и К.С. Гавричеву, которые также сомневаются в достоверности экспериментальных данных, свидетельствующих о многократном изменении величины теплоемкости нанокластеров и наноструктурированных материалов.

Список литературы

1. Chen Y.Y., Yao Y.D., Lin B.T. et al. Specific heat of fine copper particles // Nanostruct. Matter. 1995. V. 6. P. 597–600.
2. Yao Y.D., Chen Y.Y., Hsu C.M. et al. Thermal and magnetic studies of nanocrystalline Ni // Nanostruct. Matter. 1995. V. 6. P. 933–936.
3. Trampenau J., Bauszur K., Petry W., Herr U. Vibrational behavior of nanocrystalline Ni // Nanostruct. Matter. 1995. V. 6. P. 551–554.
4. Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела. М.: Мир, 1975. С. 100–119.
5. Gafner S.L., Redel L.V., Gafner Yu.Ya., Samsonov V.M. Peculiar features of heat capacity for Cu and Ni nanoclusters // Journal Nanoparticle Research. Published online: 11 May 2011.

6. Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В., Самсонов В.М. О размерной зависимости теплоёмкости наночастиц металлов // Первый Междисциплинарный международный симпозиум “Физика межфазных границ и фазовые переходы (МГФП-1)-(ПВРТ-1)”, г. Нальчик-п. Лоо, 19–23 сентября 2011 г. Труды Симпозиума. Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2011. С. 133–136.
7. Базаров И.П. Термодинамика. М.: Высшая школа. 1983. С. 95.
8. Гуггенгейм Э. Современная термодинамика. Л.-М., ГНТИХЛ, 1941. 188 с.
9. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия, 1967. 388 с.
10. Щербаков Л. М., Самсонов В. М Термодинамика поверхностных явлений. Калинин, 1985. 85 с.
11. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. 568 с.
12. Физические величины. Справочник. М.: Энергоатомиздат. 1991. 1232 с.
13. Хоконов Х.Б. Методы измерения поверхностной энергии и натяжения металлов и сплавов в твердом состоянии // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Кишинев: Штиинца, 1974. С. 190–201.
14. Миссол В. Поверхностная энергия раздела фаз в металлах. М.: Металлургия, 1978. С. 34.
15. Регель А.Р., Глазов В.М. Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1978. С. 81.
16. Сдобняков Н.Ю., Базулев А.Н., Самсонов В.М., Кульпин Д.А., Соколов Д.Н. Исследование удельной свободной поверхностной энергии наночапель алюминия с использованием потенциала Шоммерса // Журнал структурной химии. 2009. Т. 50. № 6. С. 1223–1228.
17. Русанов А.И. Термодинамика поверхностных явлений. Л.: Издательство Ленинградского университета, 1960. С. 128.
18. Самсонов В.М., Хашин В.А., Дронников В.В. Молекулярно-динамическое исследование структурных и термодинамических характеристик наночапель простого флюида // Коллоидный журнал. 2008. Т. 70. № 6. С. 816–823.
19. Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В., Соколов Д.Н., Самсонов В.М. Исследование термодинамических характеристик нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта // Физика металлов и металловедение. 2011. Т. 111. № 1. С. 15–22.
20. Витоль Э.Н. Определение зависимости поверхностного натяжения металлов от кривизны поверхности раздела фаз // Коллоидный журнал. 1992. Т. 54. № 3. С. 21–22.
21. Гафнер С.Л., Редель Л.В., Головенько Ж.В., Гафнер Ю.Я., Самсонов В.М., Харечкин С.С. Структурные переходы в малых кластерах никеля // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 89. Вып. 7. С. 425–431.
22. Николаев В.И., Шипилин А.М. О тепловом расширении наночастиц // Физика твердого тела. 2000. Т. 42. Вып. 1. С. 109–110.

23. Zheng X.G., Kubozono H., Yamada H., Kato K., Ishiwata Y., Xu C.N. Giant negative thermal expansion in magnetic nanocrystals // *Nature Nanotechnology*. 2008. V. 3. P. 724–726.
24. Li W.-H., Wu S.Y., Yang C.C., Lai S.K., Lee K.C., Huang, Yang H.D. Thermal Contraction of Au Nanoparticles // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 89. P. 135504–135507.
25. Самсонов В.М. Условия применимости термодинамического описания высокодисперсных и микрогетерогенных систем. // *ЖФХ*. 2002. Т. 76. № 11. С. 2063–2067.

ON THE PROBLEM OF HEAT CAPACITY OF NANOCLUSTERS AND NANOSTRUCTURAL MATERIALS

V. M. Samsonov

Tver State University
Chair of Theoretical Physics

The problem of heat capacity of nanoclusters was examined using thermodynamics of surfaces, taking into account the surface enthalpy introduced in due time by E. Guggenheim. It is shown that the cluster heat capacity C_p should be greater than the capacity $C_p^{(b)}$ of the corresponding bulk phase. However down to the smallest size of the clusters of ~ 100 atoms the reduced ratio $(C_p - C_p^{(b)})/C_p^{(b)}$ should not exceed 15 %. Theoretical values are in agreement with the results of molecular dynamics and Monte-Carlo simulations. In this connection a question is raised on the correctness of the available experimental data according to which the C_p values are much larger (by a factor of 2...5) than $C_p^{(b)}$.

Keywords: *surface enthalpy, heat capacity, metallic nanoclusters*

Об авторах:

САМСОНОВ Владимир Михайлович – доктор физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической физики ТвГУ, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33; *e-mail*: samsonoff@inbox.ru.