

Температурные изменения решёточной теплоёмкости в малых кластерах

В.М. Кузнецов¹, К.Б. Терешкина²¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия² Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва, Россия

Введенная в [1,2] фрактальная модель континуальной среды обобщает известную твердотельную модель Дебая с показателями размерности колебательных спектров $d_f=1, 2, 3$ на весь диапазон их целых и дробных значений $-\infty \leq d_f \leq +\infty$. Учитывая, что долгое время полагали, что для большинства кристаллических веществ должен выполняться закон Дебая ($d_f=3$) с возможными отклонениями в диапазоне $1 \leq d_f \leq 3$, представляет интерес выяснить, существуют ли реально вещества с иными значениями показателя d_f . С помощью упомянутой модели [1,2] и вычисления частот колебательных спектров методами *ab initio* с использованием универсального пакета квантово-химических программ Firefly с набором базисных функций 6-31G(d,p), 6-31G++(d,p) [3] были впервые обнаружены вещества (молекулярные кластеры) с размерностью спектров $d_f < 1$, $d_f = 0$, $d_f < 0$ [4,5]. Ими оказались, например, димеры $(N_2)_2$ ($d_f=0$), $(H_2O)_2$ ($d_f=-0.7$), кластеры $(H_2O)_{10-22}$ ($d_f=0.3-0.4$). В данной работе впервые получено, что размерность колебательного спектра в веществах может существенно превышать значения $d_f=3$. Так, для различных аллотропных модификаций димеров метана получены значения размерности $d_f=3.7$, $d_f=4.8$ и даже $d_f=5.4$. Соответствующие кривые низкотемпературных теплоемкостей C , нормированные к соответствующим закону Дюлонга-Пти C_∞ , приведены на рис. 1.

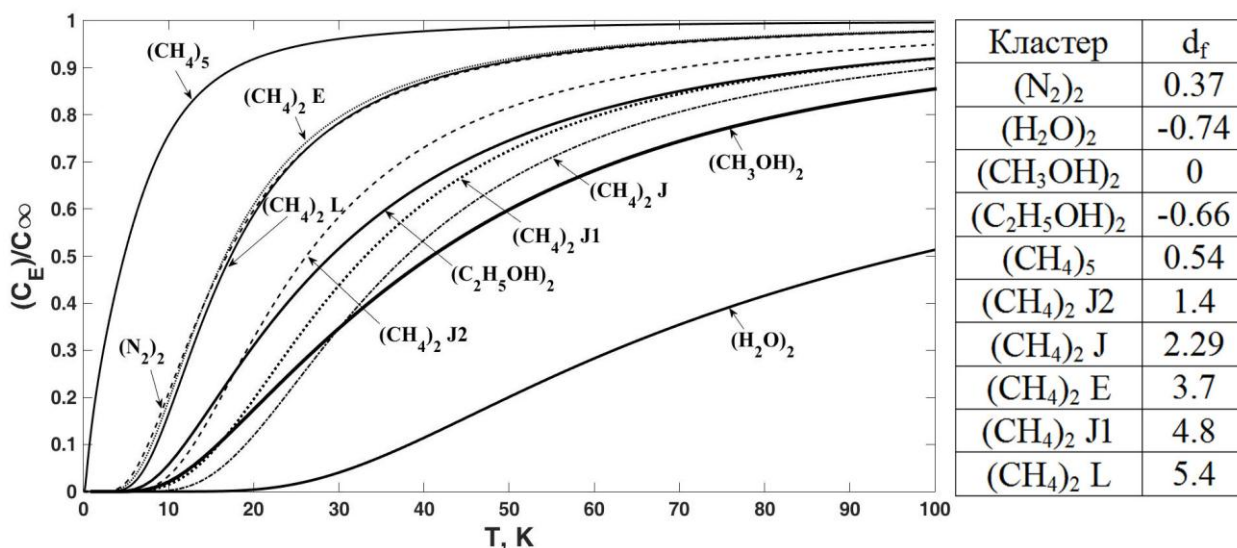


Рис. 1. Кривые низкотемпературных теплоемкостей ряда веществ.

У фрактальной модели выражения для функции плотности частотного спектра $g(\omega)$ и температурной зависимости теплоёмкости $C(T)$ имеют вид [1-2, 6]:

$$g(\omega) = \frac{N^*}{\omega \ln(\omega_{\max}/\omega_{\min})},$$

$$\frac{C(T)}{C_\infty} = \frac{1}{\ln(\theta_H/\theta_N)} \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \frac{x \exp x}{(\exp x - 1)^2} dx \quad \text{для } d_f = 0 \quad (1)$$

$$g(\omega) = \frac{N^* d_f \omega^{d_f-1}}{\omega_{\max}^{d_f} - \omega_{\min}^{d_f}},$$

$$\frac{C(T)}{C_\infty} = \frac{d_f}{(\theta_H/T)^{d_f} - (\theta_N/T)^{d_f}} \int_{x_{\min}}^{x_{\max}} \frac{x^{d_f+1} \exp x}{(\exp x - 1)^2} dx \text{ для } d_f \neq 0 \quad (2)$$

где $x_{\min} = \theta_N/T$, $x_{\max} = \theta_H/T$, C_∞ - значение теплоёмкости, соответствующее закону Дюлонга и Пти, $N^* = 6N - 6$ - число межмолекулярных колебательных мод, N - число молекул в исследуемом кластере или наноструктуре. Как установлено в [6], у многих димеров

средняя частота межмолекулярных колебаний $\bar{\omega} = \frac{1}{N^*} \sum_{i=1}^{N^*} \omega_i$ близка или практически совпадает

со средним значением частоты $\langle \omega \rangle_0$ непрерывного спектра при $d_f = 0$

$$\bar{\omega} \approx \langle \omega \rangle_0 = \frac{1}{N^*} \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} \omega g(\omega) d\omega = \frac{\omega_{\max} - \omega_{\min}}{\ln(\omega_{\max}/\omega_{\min})} \quad (3)$$

Кроме того, несмотря на малое число спектральных линий (у димеров $N^*=4$ для линейных и $N^*=6$ для нелинейных молекул), условие непрерывности спектра $N^* \gg (\theta_H/T)^{d_f}$ при $d_f \approx 0$ и низких температурах $T \sim 1\text{K}$ формально выполняется. Это означает, что температурные зависимости теплоёмкости, рассчитываемые по суммарному вкладу соответствующих эйнштейновских осцилляторов ω_i

$$\frac{C_e(T)}{C_\infty} = \frac{1}{N^*} \sum_{i=1}^{N^*} \frac{(\theta_i/T)^2 e^{\theta_i/T}}{(e^{\theta_i/T} - 1)^2} \quad (4)$$

где $\theta_i = \hbar\omega_i/k_B$, и формулам непрерывного спектра (1) должны совпадать, о чем и свидетельствуют результаты, показанные на рис. 2.

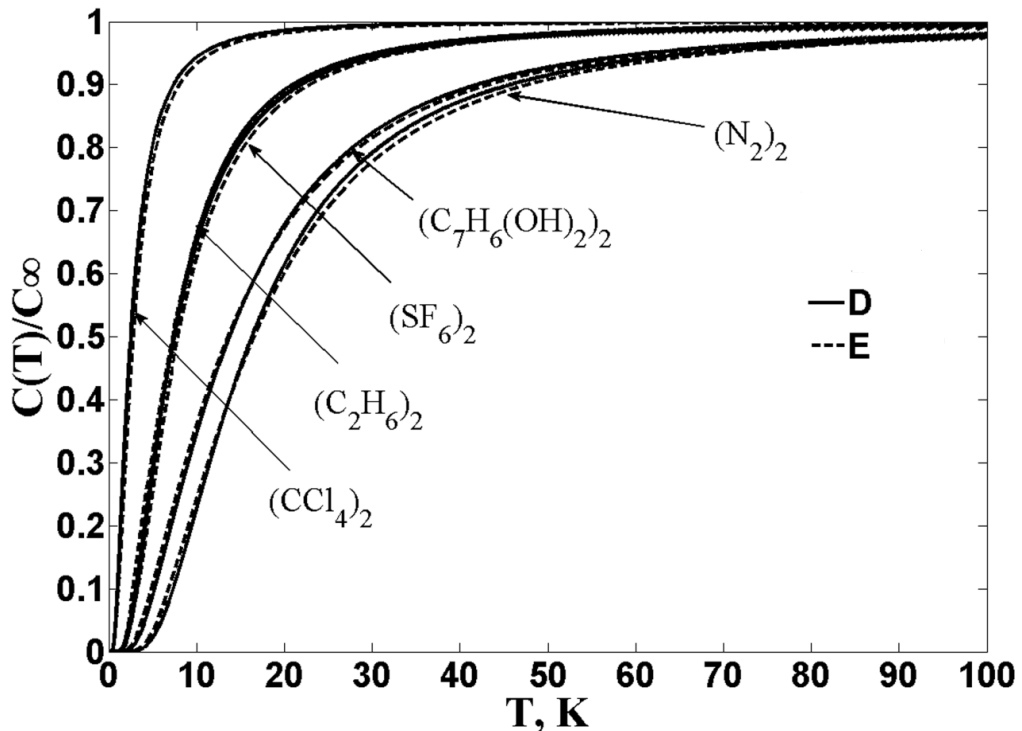


Рис. 2 Теплоёмкость димеров. E – дискретная модель (4), D – континуальная модель (1).

Таким образом, из фрактальной теории теплоёмкости следует, что континуальное представление о состоянии вещества возможно не только тогда, когда количество составляющих его атомов или молекул велико, но и когда оно незначительно, т.е. в наноструктурах, кластерах и даже для димеров, представляющих минимально возможное связанное состояние частиц в природе.

К.Б. Терешкина благодарит МСЦ РАН за доступ к компьютерным кластерам для проведения расчётов.

Литература

1. Кузнецов В.М., Хромов В.И. Фрактальное представление теории Дебая для исследования теплоемкости макро- и наноструктур. // ЖТФ. 2008. Т. 78. № 11. С. 11-16.
2. Кузнецов В.М., Хромов В.И. О существовании макро и наноструктур с фононными спектрами малой фрактальной размерности.// ПЖТФ. 2012. Т. 38. № 5. С. 11-18.
3. Granovsky A.A. Firefly version 8. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
4. Кузнецов В.М., Терешкина К.Б. Теплоемкость веществ с колебательными спектрами малой и нулевой размерности Вестник МГОУ. Сер. «Физ. Мат.». 2, 46-51 (2014).
5. Кузнецов В.М., Терешкина К.Б. О веществах с отрицательной размерностью колебательных спектров Вестник МГОУ. Сер. «Физ. Мат.». 4, 69-75 (2014).
6. Kuznetsov V.M., Tereshkina K.B. Debye Limiting Law Violation in Clusters and Nanostructures. - Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties. - 2013. - V.2. - N. 1. - 01PCSI02(2pp). - <http://nap.sumdu.edu.ua/index.php/nap/nap2013/paper/view/898/339>