

PACS numbers: 05.70.Ce, 63.22.-m, 64.70.Nd, 64.75.Jk, 65.80.-g, 82.60.Fa, 82.60.Qr

Калоричні ефекти у нанорозмірних системах

А. І. Карасевський, А. Ю. Наумук

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

Показано, що розмірна залежність термодинамічних характеристик нанокристалів може бути зумовленою, зокрема, розмірним квантуванням коливних мод нанокристалів і приводить до розмірнокалоричного ефекту в нанокристалах. Цей ефект проявляється в надлишковому тиску фононного газу, зростанні теплоємності, зменшенні температури топлення та поглинання тепла нанокристалом зі зменшенням їхнього розміру. Наслідком цих розмірозалежних ефектів у нанокристалах є неадитивність енергії, що може реалізуватися в зворотньому перенесенні тепла від холодного до гарячого тіла.

Ключові слова: термодинаміка нанокристалу, спектр власних коливань атомів нанокристалу, вільна енергія нанокристалу, ізобарична теплоємність, поглинання тепла, розмірнокалоричні ефекти в нанокристалах.

As shown, the dimensional dependence of the thermodynamic characteristics of nanocrystals is due to the dimensional quantization of vibrational modes of nanocrystals and leads to the dimensional caloric effect in nanocrystals. This effect manifests itself in the excess pressure of the phonon gas, an increase in the heat capacity, a decrease in the melting temperature, and heat absorption by nanocrystals as their size decreases. The consequence of these size-dependent effects in nanocrystals is the non-additivity of energy, which can be realized in the reverse transfer of heat from a cold body to a hot one.

Key words: thermodynamics of a nanocrystal, spectrum of natural oscilla-

Corresponding author: Anatoliy Illich Karasevsky
E-mail: akarasevskii@gmail.com

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: A. I. Karasevsky and A. Yu. Naumuk, Caloric Effects in Nanoscale Systems, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 45, No. 12: 1385–1399 (2023).
DOI: [10.15407/mfint.45.12.1385](https://doi.org/10.15407/mfint.45.12.1385)

tions of atoms of a nanocrystal, free energy of a nanocrystal, isobaric heat capacity, heat absorption, size-caloric effects in nanocrystals.

(Отримано 12 листопада 2023 р.; остаточн. варіант — 13 листопада 2023 р.)

1. ВСТУП

Магнетокалоричний [1], електрокалоричний [2] та еластокалоричний [3] ефекти пов'язані зі зміною температури або ентропії середовища під дією магнетного, електричного чи то пружного полів. Достатньо часто розглядаються також мультикалоричні ефекти, які є результатом одночасної дії на зразок декількох типів силових полів [4]. Незважаючи на достатньо солідний термін проведення калоричних досліджень [5], інтерес до дослідження калоричних ефектів в останні роки значно зріс, що зумовлено можливістю створення на основі калоричного ефекту систем охолодження для сучасної мікроелектроніки. Очевидно, що в цьому випадку розмір активної частини охолоджувальної системи має становити декілька нанометрів. В зв'язку з цим необхідно дослідити фізичні процеси, які відбуваються в нанокристалічних системах зі зміною їхнього розміру, температури та зовнішнього тиску.

Відомо [6], що нанокристалічним системам притаманна сильна залежність їхніх фізичних і термодинамічних властивостей від форми та розміру нанокристалів, що пов'язано, головним чином, з розмірною залежністю спектру власних коливань атомів нанокристалів. Було встановлено [6], що ентропія, ізобарна й ізохорна теплоємності, Дебайова температура, температура топлення й інші термодинамічні характеристики нанокристалів залежать від розміру нанокристалів. Тобто форма та розмір нанокристалу є додатковими чинниками, які істотно впливають на термодинамічні характеристики системи.

2. ТЕОРЕТИЧНА МЕТОДИКА

2.1. Фазові переходи у нанокристалах

Описуючи фазову рівновагу в нанокристалічних системах, будемо виходити з того, що фазовий стан однокомпонентної речовини визначається двома термодинамічними величинами — тиском P і температурою T . Тому зміна $\Delta T = T - T_m$ температури фазового переходу T_m однокомпонентного нанокристалу може відбуватися тільки внаслідок зміни тиску $\Delta P = P - P_m$, що слідує, наприклад, з рівняння Клапейрона–Клаузіуса [7], яке пов'язує зміну температури фазового переходу ΔT зі зміною тиску в системі ΔP :

$$\Delta T = \frac{T_m (v_l - v_s)}{q_m} \Delta P. \quad (1)$$

У випадку топлення $q_m = T_m(s_l - s_s)$ є питома теплота топлення, v_s , v_l , s_s і s_l — молекулярні об'єми й ентропії твердої та рідкої фаз. На кривій топлення q_m дорівнює різниці питомих ентальпій твердої ($j = S$) і рідкої ($j = l$) фаз $w_j = \varepsilon_j + P_j v_j + \sigma_j^* S_j / (\rho_j V_j)$,

$$q_m = q_{m,0} + \Delta P_l v_l - \Delta P_s v_s + \frac{\sigma_l^* S_l}{\rho_l V_l} - \frac{\sigma_s^* S_s}{\rho_s V_s} \left(\frac{\pi}{2} - \theta \right), \quad (2)$$

де ε_j — молекулярна енергія j -ї фази, $\Delta P_j = P_j - P_0$ — додатковий тиск у наночастинці, що знаходиться в j -му стані, σ_j — поверхневий натяг міжфазної межі, S_j , V_j — площа поверхні й об'єм нанокристалу, $\rho_s V_s$ — число атомів (молекул) у нанокристалі, $\sigma_j^* = \sigma_j - T d\sigma_j/dT$ — ефективна поверхнева енергія наночастинки. Якщо знехтувати в (2) різницею ε_j і v_j для масивної та нанокристалічної фаз, то $q_{m,0} = (\varepsilon_l - \varepsilon_s) + P_0(v_l - v_s)$ — питома теплота фазового перетворення в масивній фазі. Одержаний вираз (2) для q_m явно вказує на залежність питомої теплоти топлення нанокристалів від їхніх розмірів, що пов'язане зі зміною поверхневої енергії під час топлення нанокристалу та зміною внутрішнього тиску через зміну розміру та фазового стану нанокристалу.

Наприклад, прийнято вважати, що кристал топиться, коли внаслідок зміни температури та тиску в кристалі досягається стан ангармонічної нестійкості [8]. З наближенням до точки нестійкості аномально зростають теплоємність, теплове розширення ґратниці, середньоквадратичні зміщення атомів (Ліндеманив критерій) тощо. Воднораз різко спадає енергія утворення структурних дефектів ґратниці [8], внаслідок чого зростає концентрація дефектів і руйнується кристалічний порядок, що і стає причиною топлення (структурного розупорядкування) кристалу. Саме така картина топлення дає змогу обґрунтувати застосовність однофазних моделей топлення (для дослідження точки ангармонічної нестійкості ґратниці) — Ліндеманного критерію, Борнового критерію тощо.

Як впливає з (1), причиною зміни температури топлення у випадку наночастинок є розмірозалежна зміна тиску ΔP у наночастинці, яка переводить кристалічну фазу в ангармонічно нестійкий стан. Перехід між кристалічною та рідкою фазами наночастинок супроводжується зміною енергії їхніх атомів, стрибком тиску між твердою та рідкою фазами та зміною поверхневого натягу на межі наночастинок. Саме ці зміни і дають внесок до теплоти топлення нанокристалів (2).

Існує проблема у визначенні поверхневого тиску $P_\sigma(l)$ у наночастинці. Як було показано в [9], причиною розмірозалежної зміни ти-

ску в нанокристалах є розмірне квантування коливних мод (власних значень енергії коливань) кристалу, яке приводить до залежності вільної енергії коливань f_{vibr} від розміру нанокристалу l і, як наслідок, до виникнення розмірозалежного тиску фононного газу $P_{\text{ph}} = -\partial f_{\text{vibr}}/\partial l$ у наночастинці. Сила тиску фононного газу P_{ph} у вільних наночастинках напрямлена назовні кристалу, тобто приводить до зменшення тиску в наночастинці $\Delta P < 0$. У випадку нанокристалів, що містяться у середовищі, ΔP може мати як додатне, так і негативне значення. Негативне значення ΔP зменшує температуру фазового переходу та зсуває термодинамічні характеристики нанокристалу до низькотемпературної області, тоді як додатня зміна ΔP переводить наноречовину в область високих температур.

Таким чином, відмітною особливістю нанокристалічної речовини є наявність у ній надлишкового тиску фононного газу P_{ph} , величина якого залежить від розміру наночастинок й істотно впливає на механічні та термодинамічні характеристики наносистем.

2.2. Тиск фононного газу

Зменшення розміру кристалу супроводжується перебудовою спектру коливань його атомів. У випадку кристалів мезоскопічного розміру найістотніші зміни відбуваються у довгохвильовій частині спектру з хвильовими векторами $k \cong \pi/l$. У цій області коливань, що описуються рівняннями теорії пружності, коливний спектр є дискретним із кроком дискретності $\Delta k \cong \pi/l$, величина якого зростає зі зменшенням розміру наночастинок.

У відповідності зі статистичною механікою [10], за високих температур розподіл ймовірностей для координат атомових зміщень q_j ($j = 1, 2, \dots, N$) у нанокристалі визначається виразом

$$f_N(q_1, q_2, \dots, q_N) = e^{-\frac{\Delta U}{k_B T}} = \prod_{j=1,2,\dots,N} \exp\left[-\frac{\beta_1}{k_B T} \sum_{\alpha=x,y,z} n_{j,\alpha} q_{j,\alpha}^2\right], \quad (3)$$

в якому ΔU — зміна потенціальної енергії атомів нанокристалу через їхні гармонічні зміщення з положень рівноваги, β_1 — параметер квазіпружного зв'язку між найближчими атомами кристалу, коефіцієнти $n_{j,\alpha}$ визначаються коливним спектром кристалу [10]:

$$n_{j,\alpha} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \tilde{\omega}_{\mathbf{k}}^2 e_{j,\alpha}(\mathbf{k}) e_{j,\alpha}(\mathbf{k}), \quad (4)$$

де $e_{j,\alpha}(\mathbf{k})$ — α -проекція власного вектора динамічної матриці, $j = 1, 2, \dots, N$ — номер атома, $\tilde{\omega}_{\mathbf{k}} = \sqrt{M/\beta_1} \omega_{\mathbf{k}}$ — зведена частота \mathbf{k} -моди коливань.

У обчисленні $n_{j,\alpha}$ для нанокристалів мезоскопічного розміру вра-

ховувалося [6], що в нанокристалах не можуть збуджуватися коливання з довжиною хвилі $\lambda > 2l$ ($k_{\min} \geq \pi/l$) і що коливний спектр в області довгих хвиль має квазидискретний характер. Для атомів, що перебувають в об'ємі нанокристалу, розподіл їхніх зміщень поблизу вузлів ґратниці є сферично симетричним ($n_{j,x} = n_{j,y} = n_{j,z} = n(l)$), і з (4) для $n(l)$ було одержано [6, 9]

$$n(l) = n_0 \left(1 + \gamma \frac{R}{l} \right), \quad (5)$$

де n_0 — значення $n(l)$ для масивного кристалу (наприклад, $n_0 = 2$ для ГЦК-кристалу [10]), R — міжатомова віддаль, значення параметра $\gamma \cong 1$ залежить від речовини, форми й оточення наночастинки. Для обчислення рівноважного значення вільної енергії, тиску фононного газу та термодинамічних властивостей нанокристалів можна скористатися варіаційним підходом, запропонованим у [6, 8] для дослідження термодинамічних властивостей масивних кристалів і використанам у [6, 9] для опису нанокристалів. Потенціал міжатомової взаємодії зручно вибрати у вигляді трипараметричного потенціалу Морзе:

$$u(r) = A \left[e^{-2\alpha(r-R_0)} - 2e^{-\alpha(r-R_0)} \right]. \quad (6)$$

Проста форма потенціалу (6) і три вільних параметри (A, α, R_0), які визначаються за експериментальними даними, забезпечують хорошу апроксимацію потенціального рельєфу поблизу вузлів ґратниці [11], що уможливило успішно використовувати потенціал Морзе для опису термодинамічних властивостей не лише простих кристалів, що перебувають у нормальних умовах [11], але й кристалів під тиском [12]. За високої температури нанокристали мезоскопічного розміру можна описувати функціоналом Гельмгольцової вільної енергії [11]:

$$f(\tau, \nu, c, b) = \frac{F}{AN} = \left\{ \frac{\tau}{3} + 3\tau \log \frac{c\Lambda}{\tau} + \frac{z}{2} \left[e^{-2b + \frac{2\tau}{n(l)c^2}} - 2e^{-b + \frac{\tau}{2n(l)c^2}} \right] - \right. \\ \left. - \frac{a_3 \tau^2}{c^6} \left[e^{-2b + \frac{2\tau}{n(l)c^2}} - \frac{1}{4} e^{-b + \frac{\tau}{2n(l)c^2}} \right]^2 \right\} + \frac{K}{(\alpha R_0 + b)^2} + \left(\frac{\sigma \nu}{A} \right) \frac{S}{V}, \quad (7)$$

$$K = \frac{3}{5} \left(\frac{3\pi^2}{2} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2 \alpha^2}{m_e^* A}.$$

У виразі (7) $\tau = k_B T / A$ — зведена температура, $\Lambda = \hbar \alpha (AM)^{-1/2}$ — параметер де Бюра для потенціалу Морзе, $V = N\nu$ — об'єм кристалу, S

— площа поверхні наночастинки. Першим доданком у фігурних дужках визначається ентропійна частина вільної енергії коливань, другим — середнє значення потенціальної енергії міжатомової взаємодії, останнім доданком у фігурних дужках враховано високотемпературну поправку ($\tau > c\Lambda$) до вільної енергії коливань внаслідок кубічного ангармонізму. У випадку простих металів вираз (7) для вільної енергії має включати додатковий (третій) внесок від кінетичної енергії електронного газу

$$\varepsilon_{el} = \frac{3}{5} \left(\frac{3\pi^2}{2} \right)^{2/3} \frac{\hbar^2 \alpha^2}{m_e^* (\alpha R_0 + b)^2 A} \quad (8)$$

(m_e^* — ефективна маса електрона).

Значення параметрів для Au наведено в Табл. 1.

Варіаційні параметри $b = \alpha\{R - R_0\}$ і $c = \sqrt{\beta_1 / (A\alpha^2)}$, що визначають, відповідно, розширення ґратниці та квазіпружній зв'язок атомів кристалу, одержують з умов мінімуму функціоналу (7):

$$\left. \frac{\partial f}{\partial b} \right|_{\tau, c} = 0, \quad (9)$$

$$\left. \frac{\partial f}{\partial c} \right|_{\tau, b} = 0. \quad (10)$$

Область температур, в якій можна застосовувати вираз (7), визначається нерівністю $\tau > c\Lambda$.

Треба зазначити, що варіаційний підхід, особливо для ангармонічних кристалів зі складним потенціалом міжатомової взаємодії або для кристалів, які зазнають зовнішнього впливу, значно спрощує дослідження їхніх рівноважних властивостей.

На рисунках 1 і 2 представлено рівноважні значення варіаційних параметрів для різних температур в залежності від розміру кристалу. Як випливає з цих рисунків, параметри c_0 і b_0 проявляють найбільшу чутливість до розміру нанокристалу поблизу температури топлення кристалу.

Критична зведена температура, до якої можна нагріти нанокристал, визначається простим виразом

ТАБЛИЦЯ 1. Параметри потенціалу Морзе (6) для Au.

TABLE 1. Parameters of Morse potential (6) for Au.

A/k_B (K)	R_0 (Å)	α (Å ⁻¹)	a_3	Λ
6965	2,78	2,13	1,86	1,18

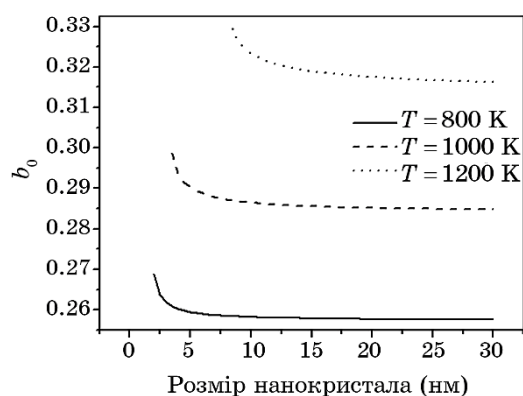


Рис. 1. Зведена міжатомова віддаль $b_0(l)$ в залежності від радіуса нанокристалу золота.

Fig. 1. Reduced interatomic distance $b_0(l)$ as a function of the radius of a gold nanocrystal.

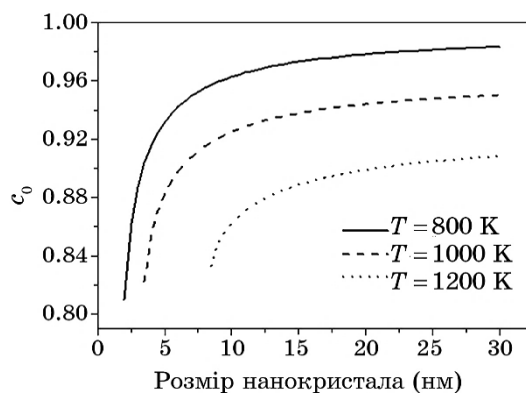


Рис. 2. Залежність параметра квазіпружного зв'язку $c_0(l)$ від розміру нанокристалу золота.

Fig. 2. Dependence of the quasi-elastic parameter $c_0(l)$ on the size of a gold nanocrystal.

$$\tau_c = \frac{4p^3}{qa_3 n_0^3 \left(1 + \gamma \frac{R_0}{l}\right)^3}, \quad (11)$$

де $q \approx 1$;

$$c_0|_{\tau \rightarrow \tau_c} = \sqrt{\frac{2p}{n(l)}} \left(\frac{\tau}{\tau_c} \right)^{1/4} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{3}} \sqrt{1 - \frac{\tau}{\tau_c}} \right)^{-1/2}. \quad (12)$$

Як слідує з (12), для $\tau > \tau_c$ $c_0(l)$ стає уявною величиною, і коливна підсистема кристалу втрачає стійкість. Необхідно зазначити, що цю нестійкість зумовлено виключно кубічним ангармонізмом коливань атомів кристалу, причому у безпосередній близькості від τ_c параметер квазіпружного зв'язку кристалу лишається скінченною величиною. Скінченність величини параметра квазіпружного зв'язку c_0 вказує на стабільність кристалічної ґратниці у всій температурній області аж до температури топлення кристалу.

В роботах [9, 13] було показано, що зменшення розміру кристалу супроводжується зростанням тиску фононного газу P_{ph} , який напрямлений зовні нанокристалу, тобто є негативним. Як було відмічено в [9, 13], саме P_{ph} є відповідальним за розмірну залежність як температури фазового перетворення нанокристалів, так і їхніх термодинамічних властивостей.

Якщо нехтувати поверхневим тиском $P_\sigma(l)$, то різниця між нанокристалом і масивним кристалом зводиться до наявності в нанокристалах розмірозалежного тиску фононного газу P_{ph} , який має братися до уваги у дослідженні термодинамічних властивостей нанокристалів. Іншими словами, термодинамічні властивості речовини в нанокристалі еквівалентні властивостям масивного кристалу ($l \rightarrow 0$ або $\gamma \rightarrow 0$), що знаходиться під зовнішнім тиском P_{ph} . В зв'язку з цим, нанокристалічне середовище має описуватися Гіббсовим термодинамічним потенціалом $\Phi = F + P_{ph}V$; водночас умови мінімуму Φ по b дадуть вираз для P_{ph} :

$$P_{ph} = -\frac{A}{\partial v / \partial b} \left\{ \frac{\partial f}{\partial b} \Big|_{b_0, c_0, \gamma=0} - \frac{\partial f}{\partial b} \Big|_{b_0, c_0, \gamma \neq 0} \right\}, \quad (19)$$

де b_0 і c_0 є значеннями рівноважних параметрів нанокристалу; з (19) одержуємо

$$P_{ph} = -4\sqrt{2}\gamma \frac{R_0}{l} \alpha \frac{k_B T}{(R_0 + b_0/\alpha)^2} \varphi_1(c_0, b_0). \quad (20)$$

Функція $\varphi_1(c_0, \tau) \approx 0,5$ і слабо залежить від розміру нанокристалу та температури.

На рисунках 3 і 4 представлено залежності надлишкового тиску фононного газу P_{ph} від розміру нанокристалу та температури відповідно. Залежність P_{ph} від розміру нанокристалу достатньо добре описується гіперболічною функцією від l ; в той же час температурна залежність P_{ph} виявляє ряд специфічних рис.

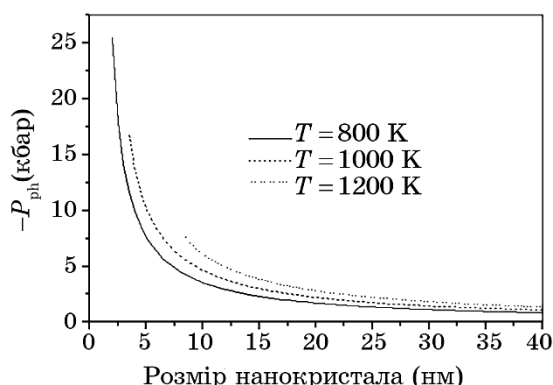


Рис. 3. Розмірна залежність надлишкового тиску P_{ph} фонованого газу в нанокристаллах Au, обчислена з (20) за різних температур.

Fig. 3. Size dependence of the excess pressure of the phonon gas P_{ph} inside the Au nanocrystals calculated from (20) at different temperatures.

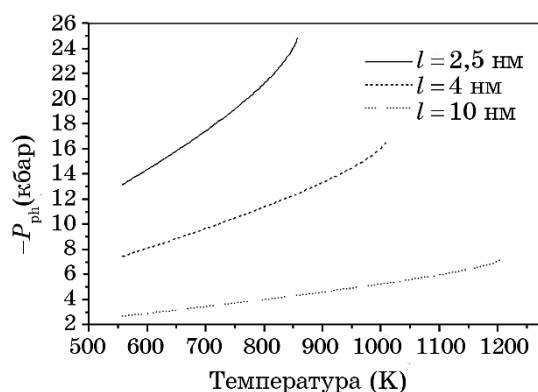


Рис. 4. Температурна залежність надлишкового тиску фонованого газу, обчисленого з (20) для різних розмірів нанокристалів.

Fig. 4. Temperature dependence of the excess pressure of the phonon gas calculated from (20) for various sizes of nanocrystals.

Лінійна залежність P_{ph} від температури за низьких температур вказує на ідеальність фонованого газу. З наближенням температури до точки топлення ангармонізм коливань приводить до взаємодії між фононами й істотно нелінійної поведінки P_{ph} (рис. 4).

2.3. Топлення нанокристалів

Припустимо, що надлишковий тиск у нанокристалі пов'язаний

тільки з тиском фононного газу (20), тобто будемо вважати, що $P_\sigma = 0$. Використовуючи рівняння (3), яке зв'язує зміну температури фазового перетворення зі зміною тиску в системі, можна одержати явний вираз для залежності температури фазового перетворення від розміру нанокристалу:

$$T_m = \frac{T_{m,b}}{\left(1 + 4\gamma \frac{R_0}{l} \alpha R_0 \frac{k_B T_{m,b}}{q_m} \frac{v_l - v_S}{v_S} \varphi_1\right)}. \quad (21)$$

Область застосовності рівняння (21) визначається умовою $l \gg R_0$ і $q_m = q_{m,b}$. Однак, як слідує з (4) і результатів експерименту, q_m також являється розмірозалежною величиною. Згідно з (4), для сферичної частинки ця залежність записується як

$$q_m = q_{m,b} \left[1 - \frac{(\Delta P_S - \Delta P_l) v_S}{q_{m,b}} - \frac{3(\sigma_S^* - \sigma_l^*)}{q_{m,b} \rho_S} \frac{1}{l} \right]. \quad (22)$$

В рівнянні (22) припускається, що $v_S \approx v_l$ і $\rho_S \approx \rho_l$. Зазвичай, для більшості систем $\sigma_S^* > \sigma_l^*$, і останній доданок в (22) приводить до гіперболічного зменшення q_m зі зменшенням розміру наночастинки. Оскільки $\Delta P_S > \Delta P_l$ і $\Delta P_j \cong 1/l$, то і другий доданок в (22) також приводить до зменшення величини q_m із зменшенням наночастинки.

На рисунку 5 наведено залежність температури топлення сферичних наночастинок золота від їхнього радіуса. Теоретичну криву $T_m(l)$ обчислено за формулою (21) із врахуванням залежності $q_m(l)$

$$q_m = q_{m,b} \left(1 - \frac{\beta}{l} \right), \quad (23)$$

де $\beta \cong 1,8$ нм. Для розрахунків використовувалися параметри нанокристалу золота, яких наведено в Табл. 2.

2.4. Неадитивність енергії нанокристалів. Зворотнє перенесення тепла у наносистемах

Розмірний ефект, пов'язаний з квантуванням фононних мод нанокристалів, зумовлює неадитивність термодинамічних величин нанокристалу, зокрема енергії, тобто термодинаміка нанокристалічних систем являється неекстенсивною. Коли така система ділиться на декілька підсистем, то повна енергія системи не дорівнює сумі енергій підсистем. Добре відомим прикладом таких систем є атомо-

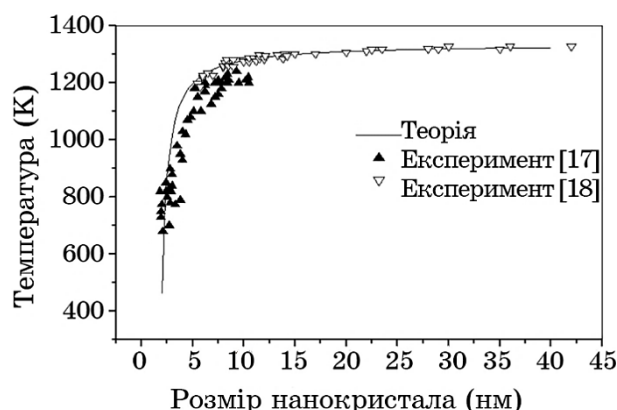


Рис. 5. Розмірна залежність температури топлення сферичної наночастинки золота. Теоретичну криву одержано з (21) із врахуванням залежності $q_m(l)$.

Fig. 5. Size dependence of the melting temperature of a spherical gold nanoparticle. Theoretical curve is obtained from (21) considering the dependence of $q_m(l)$.

ТАБЛИЦЯ 2. Параметри нанокристалу Au, які використовувались у теоретичних розрахунках.

TABLE 2. Parameters of Au nanocrystal used for theoretical calculations.

$q_{m,b}$ (кДж/моль)	σ_s (Дж/м ²)	$d\sigma_s/dT$ (Дж/м ² ·К)	σ_l (Дж/м ²)	$d\sigma_l/dT$ (Дж/м ² ·К)	ρ_s (кг/м ³)	ρ_l (кг/м ³)	$\Delta v/v_s$
12,41	1,38	$-4,33 \cdot 10^{-4}$	1,13	$-1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,84 \cdot 10^4$	$1,728 \cdot 10^4$	$5,1 \cdot 10^{-2}$

ві ядра й астрономічні системи. В наносистемах ефект неадитивності може привести до негативного значення теплоємності, зумовленого або мікроканонічною природою наночастинок [14–16], або бімодальною енергією розподілу наночастинок поблизу точки фазового переходу.

Розглянемо вільні нанопластили товщиною $l \gg R$. Якщо дві такі нанопластили привести в тісний механічний контакт, коливні моди з довжиною хвиль, більшою, ніж характерна товщина контакту, колективізуються, і їхні частоти стають рівними частотам відповідних мод кристалу товщиною $2l$. Розрив контакту, тобто розділення пластин, приводить до зворотнього перерозподілу їхнього коливного спектру та супроводжується зміною внутрішньої енергії системи $\Delta \varepsilon_l$. Очевидно, що зміна енергії з утворенням контакту між пластинами — $-\Delta \varepsilon_l$. Якщо пластили ізольовані, зміна енергії приводить до зміни температури нанокристалів $\Delta T = \Delta \varepsilon_l / c_V$, де c_V ізохорична теплоємність.

На рисунку 6 представлено величину зміни температури ΔT вна-

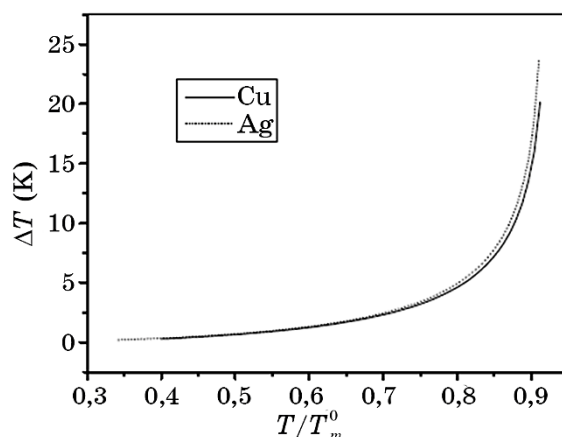


Рис. 6. Зміна температури за механічного контакту нанопластин Cu і Ag ($l = 5,1$ нм).

Fig. 6. Temperature change by the mechanical contact of nanoplates of Cu and Ag ($l = 5.1$ nm).

слідок контакту двох тонких пластин міді та срібла ($l = 5,1$ нм) в залежності від зведеної початкової температури $T/T_{m,b}$. Як слідує з представлених на рис. 6 результатів, максимальна зміна ΔT досягається в тому випадку, коли початковий стан нанопластин наближений до їхньої температури топлення.

Контактна різниця температури ΔT між нанокристалічним кластером і оточуючим середовищем повинна ініціювати перенос тепла від наночастинок до навколишнього середовища. Можна оцінити кількість тепла, яке акумульоване наночастиною маси m і розміром l за температури T :

$$Q = m \int_0^T c_p(t, l) dt, \quad (24)$$

де $c_p(t, l)$ — ізобарична теплоємність. Зазвичай зміни Q пов'язані зі змінами температури в середовищі. Однак у випадку контакту нанокристалів, чия температура близька до температури топлення, $c_p(t, l)$ помітно змінюється; тому

$$\Delta Q = m \int_0^{T_m} [c_p(T, 2l) - c_p(t, l)] dT. \quad (25)$$

Очевидно, величина ΔQ помітно зростає, коли нанокристали наближаються до точки топлення (рис. 7). Так, наприклад, було встановлено, що виділення тепла за контакту двох нанопластин Cu то-

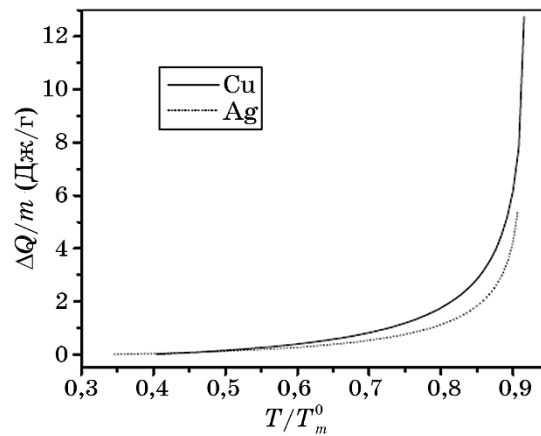


Рис. 7. Кількість перенесеного тепла в залежності від температури.

Fig. 7. Quantity of transferred heat as a function of temperature.

вциною $l = 5,1$ нм поблизу $T_m(l) = 1310$ К буде порядку 12 Дж/г.

Якщо $\Delta T \cong 10\text{--}100$ К, ефект контактної зміни температури може бути використаний для механічного перенесення тепла від середовища з низькою температурою до середовища з високою температурою. Дійсно, перехід нанокристалів розміру l з середовища 1 з температурою T_1 до середовища 2 з температурою $T_2 > T_1$ і кластеризація їх у середовищі 2 приводить до нагріву нанокристалів і подальшого перенесення тепла від нанокристалів до середовища 2. Наступний крок — це повернення нанокристалічного кластера до середовища 1 і його декластеризація, що приводить до охолодження відокремлених наночастинок і перенесення тепла з середовища 1 на окремі нанокристали. Реалізація такого циклічного процесу привела б до теплового насоса й одержання теплової енергії з низькотемпературних середовищ. Можливість побудови подібних пристроїв активно обговорюється в літературі. Важливо, що така схема включає механічну роботу, тобто не суперечить другому закону термодинаміки, який у трактовці Клаузіуса стверджує: «Тепло, звичайно, не може переноситися спонтанно від тіл з низькою температурою до тіл з високою температурою».

3. ВИСНОВКИ

Розмірне квантування коливних мод у нанокристалах мезоскопічного розміру приводить до виникнення тиску фононного газу в нанокристалах, який зумовлює зміну термодинамічних властивостей нанокристалів, зокрема температури фазових перетворень у нанок-

ристаллах.

Розмірну залежність термодинамічних характеристик нанокристалів зумовлено розмірним квантуванням коливних мод нанокристалів; вона приводить до розмірнокалоричного ефекту в нанокристаллах. Цей ефект проявляється в надлишковому тиску фононного газу, зростанні теплоємності, зменшенні температури топлення та поглинання тепла нанокристаллами зі зменшенням їхнього розміру.

Наслідком розмірозалежних ефектів у нанокристаллах є неадитивність енергії, що може реалізуватися в зворотньому перенесенні тепла від холодного до гарячого тіла.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, *Phys. Rev. Lett.*, **78**: 4494 (1997).
2. S. Mischenko, Q. Zhang, R. W. Whatmore, J. F. Scott, and N. D. Mathur, *Appl. Phys. Lett.*, **89**: 242912 (2006).
3. M. P. Annaorazov, S. A. Nikitin, A. L. Tyurin, K. A. Asatryan, and A. Kh. Dovletov, *J. Appl. Phys.*, **79**: 1689 (1996).
4. А. С. Старков, И. А. Старков, *ЖЭТФ*, **146**: 297 (2014).
5. W. Thomson, *Phil. Mag.*, **5**, No. 28: 4 (1878).
6. A. I. Karasevskii and V. V. Lubashenko, *Eur. Phys. J. B*, **66**: 375 (2008).
7. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика* (Москва: Наука: 1976).
8. A. I. Karasevskii and V. V. Lubashenko, *Phys. Rev. B*, **71**: 012107 (2005).
9. A. I. Karasevskii, *Solid State Commun.*, **15**, No. 5: 360 (2011).
10. Р. Фейнман, *Статистическая механика* (Москва: Мир: 1978) (пер. з англ.).
11. A. I. Karasevskii and V. V. Lubashenko, *Phys. Rev. B*, **66**: 054302 (2002).
12. A. I. Karasevskii and W. B. Holzapfel, *Phys. Rev. B*, **67**: 224301 (2003).
13. A. I. Karasevskii, *Eur. Phys. J. B*, **86**: 123 (2013).
14. A. A. Shvartsburg and M. F. Jarrold, *Phys. Rev. Lett.*, **85**: 2530 (2000).
15. J. A. Reyes-Nava, I. L. Garzon and K. Michaelian, *Phys. Rev. B*, **67**: 165401 (2003).
16. M. Schmidt, R. Kusche, T. Hippler, J. Donges, W. Kronmüller, B. Issendorff, and H. Haberland, *Phys. Rev. Lett.*, **86**: 1191 (2001).
17. P. Buffat and J.P. Borel, *Phys. Rev. A*, **13**: 2287 (1976).
18. J. P. Sumbless, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **324**, No. 1558: 339 (1971).

REFERENCES

1. V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, *Phys. Rev. Lett.*, **78**: 4494 (1997).
2. S. Mischenko, Q. Zhang, R. W. Whatmore, J. F. Scott, and N. D. Mathur, *Appl. Phys. Lett.*, **89**: 242912 (2006).
3. M. P. Annaorazov, S. A. Nikitin, A. L. Tyurin, K. A. Asatryan, and A. Kh. Dovletov, *J. Appl. Phys.*, **79**: 1689 (1996).
4. A. S. Starkov and I. A. Starkov, *JETP*, **146**: 297 (2014) (in Russian).
5. W. Thomson, *Phil. Mag.*, **5**, No. 28: 4 (1878).

6. A. I. Karasevskii and V. V. Lubashenko, *Eur. Phys. J. B*, **66**: 375 (2008).
7. L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statisticheskaya Fizika* [Statistical Physics] (Moskva: Nauka: 1976) (in Russian).
8. A. I. Karasevskii and V. V. Lubashenko, *Phys. Rev. B*, **71**: 012107 (2005).
9. A. I. Karasevskii, *Solid State Commun.*, **15**, No. 5: 360 (2011).
10. R. Feynman, *Statisticheskaya Mekhanika* [Statistical Mechanics] (Moskva: Mir: 1978) (Russian translation).
11. A. I. Karasevskii and V. V. Lubashenko, *Phys. Rev. B*, **66**: 054302 (2002).
12. A. I. Karasevskii and W. B. Holzappel, *Phys. Rev. B*, **67**: 224301 (2003).
13. A. I. Karasevskii, *Eur. Phys. J. B*, **86**: 123 (2013).
14. A. A. Shvartsburg and M. F. Jarrold, *Phys. Rev. Lett.*, **85**: 2530 (2000).
15. J. A. Reyes-Nava, I. L. Garzon, and K. Michaelian, *Phys. Rev. B*, **67**: 165401 (2003).
16. M. Schmidt, R. Kusche, T. Hippler, J. Donges, W. Kronmüller, B. Issendorff, and H. Haberland, *Phys. Rev. Lett.*, **86**: 1191 (2001).
17. P. Buffat and J. P. Borel, *Phys. Rev. A*, **13**: 2287 (1976).
18. J. P. Sumbless, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **324**, No. 1558: 339 (1971).