

01:05

О существовании макро- и наноструктур с фоннными спектрами малой фрактальной размерности

© В.М. Кузнецов, В.И. Хромов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Москва
E-mail: vikhromov@mail.ru

Поступило в Редакцию 27 сентября 2011 г.

Предсказанные ранее фрактальной теорией теплоемкости структуры с преимущественно низкочастотными колебательными спектрами и показателями размерности фоннного спектра $d_f < 1$ существуют среди природных объектов. В настоящее время они представлены кластерным состоянием вещества.

Этот вывод основан на анализе частотных спектров колебаний молекул в кластерах воды, содержащих $N = 10-22$ частиц, рассчитанных методами *ab initio*. Оказалось, что размерности их фоннных спектров лежат в диапазоне значений $d_f = 0.3-0.5$. Температурные зависимости теплоемкости $C(T)$ таких кластеров отличаются от соответствующих массивным образцам того же химического состава (макрообразцам льда, например, у которых $d_f \approx 1.4$). Эти различия в поведении $C(T)$ еще более заметны при сравнении с веществами, для которых выполняется „традиционный“ закон Дебая ($d_f = 3$).

В теории теплоемкости Дебая твердые тела различают по значениям характеристической (дебаевской) температуры $\theta_H = (\hbar\omega_{\max})/k_B$, где \hbar , k_B — постоянные Планка и Больцмана соответственно, ω_{\max} — частота колебаний, связанная с постоянной решетки кристалла (или межатомным расстоянием). Другой важный параметр — показатель d_f пространственной размерности фоннного спектра — долгое время полагался фиксированным и равным значению 3 (закон Дебая), а позже 1 и 2, что соответствует распространению волн в определенных направлениях, например в линейной (цепочечной) и плоской структурах. Впоследствии было обнаружено, что экспериментальные температурные зависимости теплоемкости $C(T)$ многих веществ соответствуют не целым, а дробным значениям d_f из интервала $1 \leq d_f \leq 3$, в связи с чем были предложены различные обобщенные модели теплоемкости,

развивающие модель Дебая [1]. Среди них и так называемая фрактальная [2], применимая для всего диапазона возможных значений показателя размерности фононного спектра $0 \leq d_f \leq \infty$, включая и дробные. Классификация веществ по параметру d_f , основанная на ходе соответствующей температурной зависимости $C(T)$ для указанного диапазона значений, впервые предложена в [3].

В развитие обсуждаемого подхода значительный интерес представляет область размерностей $d_f \leq 1$, оставшаяся без внимания исследователей благодаря отсутствию экспериментальных данных по температурной зависимости теплоемкости $C(T)$ для реальных (природных или искусственных) объектов, которые бы ей соответствовали.

Положение меняется, если обратить внимание на кластерное состояние веществ, в частности на структуру фононных спектров кластеров, которую можно рассчитать из их колебательного частотного спектра. Такие спектры можно получить методами *ab initio*. С этой целью воспользуемся результатами расчетов частот колебаний молекул воды в кластерах с числом частиц $N = 10-22$, приведенных в виде таблиц в работе [4]. Пример обработки результатов этих расчетов представлен на рис. 1, *a* и *b* для двух конфигураций, различающихся пространственными потенциалами (sp) кластеров-изомеров с числом частиц $N = 21$. На гистограммах рис. 1, *a*, *b* диапазон от 0 до $N^* = 6N - 6$ соответствует межмолекулярным (акустическим) колебаниям, остальные моды — внутримолекулярные (оптические) колебания.

Размерность d_f фононного спектра кластеров можно определить исходя из выражения для средней частоты $\langle \omega \rangle$ спектра [2,3].

$$\langle \omega \rangle = \frac{1}{N^*} \int_{\omega_{\min}}^{\omega_{\max}} \omega g(\omega) d\omega = \frac{d_f}{d_f + 1} \omega_{\max} \frac{1 - (\omega_{\min}/\omega_{\max})^{d_f+1}}{1 - (\omega_{\min}/\omega_{\max})^{d_f}}, \quad (1)$$

где $g(\omega) = (N^* d_f \omega^{d_f-1}) / (\omega_{\max}^{d_f} - \omega_{\min}^{d_f})$ (для $d_f > 0$) и $g(\omega) = N^* / (\omega \ln \omega_{\max}/\omega_{\min})$ (для $d_f = 0$) — плотности состояний фононного спектра. Значения ω_{\max} и ω_{\min} берутся для каждого кластера непосредственно из спектра частот ω_i , определенного расчетами *ab initio*. Средняя частота определяется из тех же расчетов как $\langle \omega \rangle = \frac{1}{N^*} \sum_{i=1}^{N^*} \omega_i$.

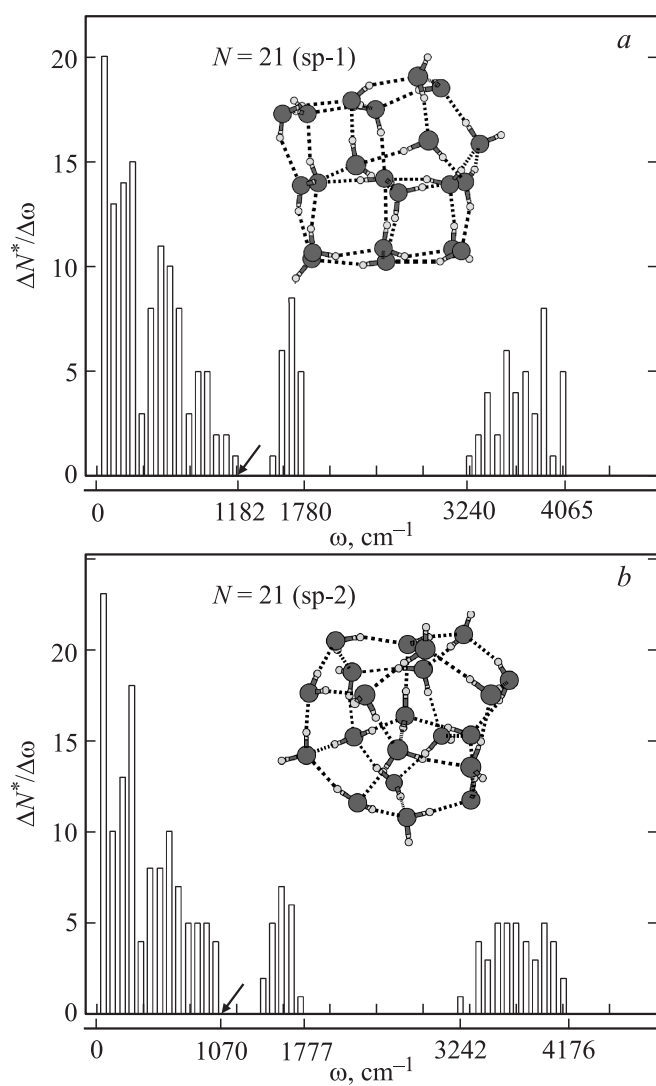


Рис. 1. Гистограммы фонных спектров кластеров воды двух аллотропных структур: *a* — кластер $N = 21$ (sp-1); *b* — кластер $N = 21$ (sp-2). Стрелками указаны границы межмолекулярных колебаний.

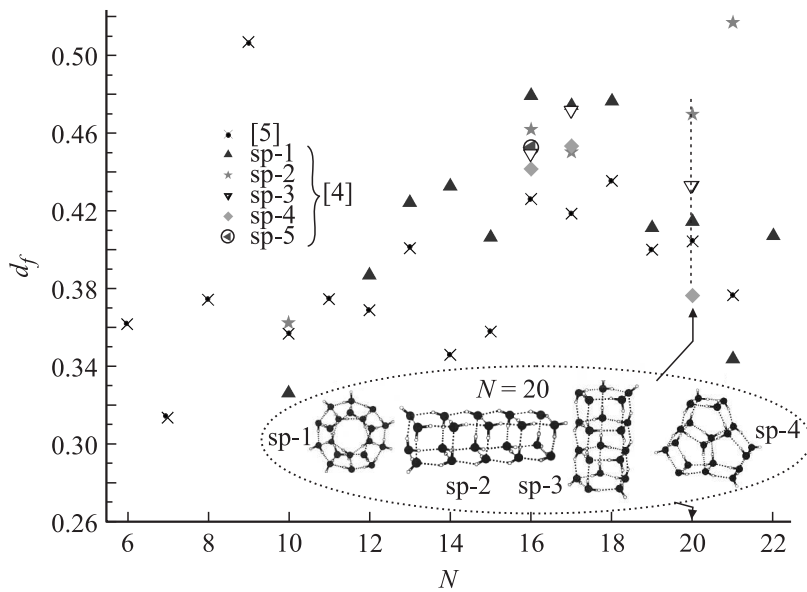


Рис. 2. Показатели размерности фоннных спектров кластеров воды, определенные по данным расчета частот молекулярных колебаний из работ [4,5].

На рис. 2 для кластеров с числом частиц $N = 10-22$ с учетом их изомеров приведены данные расчетов показателя d_f , который изменяется в диапазоне $d_f \approx 0.3-0.5$, т.е. фоннные спектры являются малоразмерными, с доминированием низких частот. Подобные спектры являются „зеркальными“ по отношению к спектрам „дебаевского“ типа с $d_f > 1$ [2,3].

Как и во всех расчетных методах, в *ab initio* заложены определенные допущения и приближения, приводящие к погрешности вычислений, которую не всегда можно определенно установить. Поэтому на рис. 2 для сравнения приведены данные расчетов d_f , основанные на частотных спектрах колебаний кластеров воды (без изомеров), полученных ранее методами *ab initio* авторами работы [5]. Имеющиеся расхождения не влияют на основной вывод о реальности существования структур с размерностями фоннных спектров $d_f < 1$.

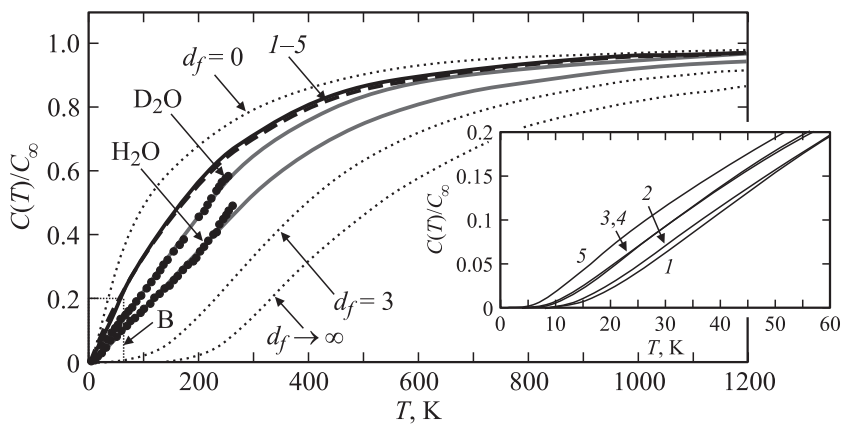


Рис. 3. Температурные зависимости теплоемкости D_2O -льда ($d_f = 1.1$, $\theta_H = 1380$ K); H_2O -льда ($d_f = 1.4$, $\theta_H = 1660$ K) и кластеров $(H_2O)_N$ воды с различным числом молекул и в разных аллотропных модификациях: 1 — $N = 10$ (sp-1) ($d_f = 0.33$, $\theta_H = 1487$ K, $\theta_H/\theta_N = 18.6$); 2 — $N = 12$ (sp-1) ($d_f = 0.39$, $\theta_H = 1508$ K, $\theta_H/\theta_N = 21.5$); 3 — $N = 16$ (sp-4) ($d_f = 0.44$, $\theta_H = 1529$ K, $\theta_H/\theta_N = 29.4$); 4 — $N = 18$ (sp-1) ($d_f = 0.48$, $\theta_H = 1531$ K, $\theta_H/\theta_N = 31.9$); 5 — $N = 21$ (sp-2) ($d_f = 0.52$, $\theta_H = 1540$ K, $\theta_H/\theta_N = 48.1$). Точки на графике представляют экспериментальные данные [6,7] для теплоемкостей D_2O - и H_2O -льда. Вставка — выделенный на основном графике фрагмент зависимости $C(T)$ в области температур $0 < T \leq 60$ K для 1–5 $(H_2O)_N$ -кластеров в увеличенном масштабе.

По этим данным (рис. 2) трудно сделать выводы о конкретном характере зависимостей $d_f(N)$ в случае $N \rightarrow \infty$. Поэтому интересно сравнить эти результаты с теми, что известны для массивных образцов, например замороженной воды (льда). Экспериментальные результаты измерения температурной зависимости теплоемкости $C(T)$ обычного (H_2O) и „тяжелого“ (D_2O) льда были получены в [6,7]. По этим данным, с использованием нелинейного метода наименьших квадратов и фрактальной теории теплоемкости [2,3] построены теоретические кривые с оптимальными параметрами d_f и θ_H (рис. 3). Что касается кластеров, то для них значения d_f , θ_H и $\theta_N = (\hbar\omega_{\min})/k_B$ известны из расчетов (рис. 1 и 2). Поэтому зависимости $C(T)$ строятся по формулам фрактальной теории теплоемкости [2,3], которые в безразмерной форме

ИМЕЮТ ВИД

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

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

где $x_{\min} = \theta_N/T$, $x_{\max} = \theta_H/T$, $C_\infty = 3\mu R = 9R$ для H_2O - и D_2O -льда, $C_\infty = k_B N^*$ для кластеров и $\mu = 3$ — число атомов в молекуле воды. Кривая $C(T)$ для $d_f = 0$ рассчитана для отношения $\theta_H/\theta_N = 30$, являющегося слабо изменяющейся величиной для всех кластеров $(\text{H}_2\text{O})_N$, и приведена для сравнения как предельная кривая для веществ, имеющих структуру фоновго спектра типа (1). Представлены также кривые, соответствующие значениям $d_f = 3$ (закон Дебая) и $d_f \rightarrow \infty$ ($\theta_H = 1600 \text{ K}$, $\theta_N = 0$). Расчетные данные для кластеров, приведенные на рис. 3, свидетельствуют о том, что различия в температурной зависимости их теплоемкости невелики, но все же имеют место (вставка на рис. 3 — выделенный фрагмент зависимости $C(T)$ для кластеров $(\text{H}_2\text{O})_N$). Это является следствием того, что, согласно данным [4], средняя частота $\langle \omega \rangle$ у всех кластеров $(\text{H}_2\text{O})_N$ практически одинакова (различия составляют $\approx 5\%$). Поэтому эйнштейновская температура $\theta_E = (\hbar \langle \omega \rangle)/k_B$ и нулевые энергии всех рассмотренных кластеров мало отличаются друг от друга. Конкуренция двух эффектов: обратного, когда $C(T)$ уменьшается с ростом d_f , и прямого — рост $C(T)$ с увеличением „размерного“ фактора (отношения θ_H/θ_N , пропорционального линейному размеру образца) — приводит при $d_f < 1$ к доминированию последнего в кластерах воды. Это отражается в соответствующем увеличении для них значений зависимости $C(T)$ во всем температурном диапазоне при одновременном росте d_f и θ_H/θ_N (см. порядок расположения кривых на вставке рис. 3 в зависимости от d_f и θ_H/θ_N).

Наблюдаемые различия в значениях d_f , θ_H и θ_N разных кластеров $(\text{H}_2\text{O})_N$, и соответственно отличия в температурных зависимостях их теплоемкости, позволяют говорить о них, как о веществах с различными физико-химическими свойствами, в которых наглядно проявляются как аллотропный, так и размерный эффекты, что характерно для наноструктур.

Кривые с указателями D_2O и H_2O на рис. 3 описывают зависимости $C(T)$ в соответствии с (2) и экстраполируют экспериментальные данные для двух модификаций воды (льда) выше температуры плавления ($T_m = 273$ К для H_2O и $T_m = 277$ К для D_2O), а для кластеров эта область отмечена приблизительно — пунктир на слившихся кривых 1–5. Полученные размерности d_f для H_2O -льда ($d_f \approx 1.4$) и D_2O -льда ($d_f \approx 1.1$) характерны для материалов, близких по строению к полимерным или, согласно [1], стеклообразным.

Другой характерной особенностью расчета температурных зависимостей $C(T)$ твердой фазы воды являются высокие значения характеристических (дебаевских) температур. Так, для H_2O -льда величина $\theta_H \approx 1660$ К, для D_2O -льда — $\theta_H \approx 1380$ К. Для кластеров воды максимальные и минимальные частоты межмолекулярных колебаний (в спектроскопических единицах) равны $\omega_{\max} = 1033.66 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{\min} = 55 \text{ cm}^{-1}$ ($N = 10$ для sp-1) и $\omega_{\max} = 1182.63 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{\min} = 36 \text{ cm}^{-1}$ ($N = 21$ для sp-1) соответственно [4]. Им соответствуют характеристические температуры $\theta_H \approx 1490$ К, $\theta_N \approx 80$ К ($N = 10$) и $\theta_H \approx 1740$ К, $\theta_N \approx 51$ К ($N = 21$). Интересно, что область малых размерностей d_f позволяет расширить рамки применимости континуальных моделей в сторону меньшего числа N частиц, составляющих исследуемый объект.

Для дебаевского ($d_f = 3$) спектра условие его непрерывности при температуре T выполняется при $N^* \gg (\theta_H/T)^3$ [8]. Для спектра $g(\omega)$ с произвольным значением d_f будем иметь $N^* \gg (\theta_H/T)^{d_f}$, что для рассматриваемых кластеров выполняется при значениях $\theta_H \sim 1500$ К, $d_f \sim 0.3$ и температуре $T = 1$ К, а само неравенство реализуется уже при $N = 3$.

Малоразмерными фоннными спектрами обладают, по-видимому, кластеры и других молекул, в том числе построенных на водородных связях. Не исключено, что природных объектов с размерностями $d_f < 1$ даже больше, чем веществ с фоннным спектром, соответствующим закону Дебая.

Список литературы

- [1] Тарасов В.В. Проблемы физики стекла. М.: Стройиздат, 1979. 256 с.
- [2] Байков Ю.А., Кузнецов В.М. Физика конденсированного состояния. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2011. 293 с.
- [3] Кузнецов В.М., Хромов В.И. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 11. С. 98–103.

-
- [4] Wang Y., Huang X., Shepler B.C., Braams B.J., Bowman J.M. // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. P. 094509.
- [5] Егоров Б.В., Коцеев А.В., Маркачев Ю.Е. // Матем. моделирование. 2002. Т. 14. № 9. С. 109.
- [6] Flubacher P., Leadbetter A.J., Morrison J.A. // J. Chem. Phys. 1960. V. 33. P. 1751.
- [7] Matsuo et al. // J. Chem. Phys. Solids. 1986. V. 47. P. 165.
- [8] Куммель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с. (Kittel C. Introduction to Solid State Physics. New York: Wiley, 1976; Moscow: Nauka, 1978).