

## Термодинамика квазиодномерных депозитов на углеродных наносвязках

Т.Н. Анцыгина, И.И. Полтавский, К.А. Чишко

*Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина НАН Украины  
пр. Ленина, 47, г. Харьков, 61103, Украина  
E-mail: chishko@ilt.kharkov.ua*

T.A. Wilson and O.E. Vilches

*Department of Physics, University of Washington, Seattle WA 98195-1560, USA  
E-mail: vilches@phys.washington.edu*

В рамках модели решеточного газа с использованием формализма функций Грина теоретически изучена низкотемпературная термодинамика гелия, адсорбированного во внешние канавки углеродных наносвязок. Предложенная модель описывает как формирование одномерного (1D) конденсата на дне канавок, так и образование двух вторичных цепочек в канавке (трехцепочечная структура) и, таким образом, оказывается адекватной для интерпретации поведения адсорбата в достаточно широкой области покрытий на начальной стадии осаждения. Получены температурные зависимости плотности депозита в первичной и вторичных цепочках. Энергия, теплоемкость и теплота адсорбции системы найдены как функции температуры, а также полной плотности одномерного адсорбата при различных значениях энергии связи с подложкой атомов, осажденных в первичные и вторичные позиции. Рассчитаны изотермы адсорбции (полная плотность адсорбата как функция внешнего давления) для различных температур. Представлены экспериментально измеренные изотермы адсорбции  $^4\text{He}$ , осажденного на связках одностеночных углеродных нанотрубок. Измерения проведены в области температур 2–15 К. Эти эксперименты, а также известные из литературы данные по изотермам адсорбции метана интерпретированы с использованием развитой в работе теоретической модели.

У межах моделі ґраткового газу з використанням формалізму функцій Гріна теоретично вивчена низькотемпературна термодинаміка гелію, адсорбованого у зовнішні канавки вуглецевих нанозв'язок. Запропонована модель описує як формування одновимірного (1D) конденсату на дні канавок, так і утворення двох вторинних ланцюжків у канавці (триланцюжкова структура) і, таким чином, виявляється адекватною для інтерпретації поведінки адсорбату у достатньо широкій області покриття на початковій стадії осадження. Одержано температурні залежності густини депозиту у первинному та вторинних ланцюжках. Енергія, теплоємність і теплота адсорбції системи знайдено як функції температури, а також повної густини одновимірного адсорбату при різних значеннях енергії зв'язку з підкладкою атомів, осаджених у первинні та вторинні позиції. Розраховано ізотерми адсорбції (повна густина адсорбату як функція зовнішнього тиску) для різних температур. Представлено експериментально виміряні ізотерми адсорбції  $^4\text{He}$ , осадженого на зв'язках одностінних вуглецевих нанотрубок. Вимірювання виконано в області температур 2–15 К. Ці експерименти, а також відомі з літератури дані по ізотермах адсорбції метану інтерпретовано з використанням розробленої у роботі теоретичної моделі.

PACS: 67.70.+n, 68.43.-h, 61.48.+c

### 1. Введение

В настоящее время активно ведутся теоретические и экспериментальные исследования депозитов — низкоразмерных криокисталлов, получае-

мых осаждением атомов или молекул из газовой фазы на подложки различных типов [1,2]. Значительная часть работ в указанном направлении связана с изучением структуры и термодинамики двумер-

ных систем, представляющих собой монослой инертных газов [2–9] на плоских атомно-гладких поверхностях графита и металлов. Достижением последнего времени можно считать получение и экспериментальное исследование систем, формирующихся в процессе осаждения молекул или атомов на внутренних и внешних поверхностях углеродных связей [10–17].

Наносвязка представляет собой пучок углеродных нанотрубок [18], имеющий в сечении, перпендикулярном трубкам, гексагональную плотноупакованную структуру [19–21]. Диаметр трубок (от 5 до 14 Å) и их число в отдельной связке (от нескольких десятков до сотен) зависят от технологии приготовления углеродных образцов. Осаждение депозитов осуществляется в несколько возможных позиций. Это, во-первых, внутритрубочные каналы, во-вторых, межтрубные каналы и, наконец, внешняя поверхность связей. Внутритрубочное заполнение возможно только в наносвязках, состоящих из открытых нанотрубок. Осаждение в межтрубные каналы, вследствие их ограниченных размеров, оказывается возможным только для малых атомов и молекул (гелий, неон, водород) [12]. Хотя, как показывают теоретические оценки [22], эти позиции и являются энергетически выгодными [23], однако их роль в реальных системах на сегодняшний день остается предметом дискуссий [10, 12].

Особый интерес представляет интерпретация эффектов, связанных с осаждением частиц на внешней поверхности наносвязки. Для такого осаждения характерно то, что по мере увеличения числа адсорбированных частиц последовательно реализуются стадии одномерного кристалла, трехцепочечной структуры, многослойной квазиодномерной структуры и, наконец, двумерной структуры при больших заполнениях. Естественно, что последовательная смена структур отражается на термодинамических характеристиках системы, непосредственно измеряемых в эксперименте. Таким образом, теоретическое исследование термодинамики депозитов на наносвязках представляет интерес в плане адекватной интерпретации наблюдаемых явлений.

Из значительного числа теоретических работ, относящихся к обсуждаемой тематике, большая часть посвящена расчетам потенциалов адсорбции и механизмам локализации депозитов внутри и на внешней поверхности связей [19–22, 24–27], а также фоновым возбуждениям в плотных депозитах [28]. Лишь в немногих работах обсуждаются отдельные аспекты термодинамического поведения интересующих нас систем [29–31], однако большинство перечисленных теоретических работ основано исключительно на использовании численных методов

машинного моделирования. В этой связи представляется актуальной разработка моделей и подходов, позволяющих получить аналитические результаты в термодинамике низкоразмерных депозитов.

В работе [32] с использованием аналитического подхода в модели решеточного газа исследована термодинамика одномерной системы, формируемой в канавках углеродной наносвязки на начальном этапе осаждения в них атомарного депозита (гелия), и показано, что полученные теоретические результаты количественно согласуются с экспериментальными данными [10]. В настоящей работе предложена модель, которая в рамках единого подхода позволяет адекватно описать термодинамику атомарного депозита не только в процессе формирования и уплотнения одномерного конденсата на дне канавок наносвязки, но также и на начальной стадии формирования трехцепочечной структуры.

## 2. Постановка задачи

Рассмотрим замкнутую систему, содержащую  $N$  частиц, распределенных между двумя подсистемами. Частицы, осаждаемые на внешней поверхности связей, образуют низкоразмерную подсистему (адсорбат). К трехмерной ( $3D$ ) подсистеме относятся частицы, заключенные в свободном объеме изолированной ячейки, внутрь которой помещены наносвязки (адсорбент).  $3D$ -подсистему будем описывать моделью идеального решеточного газа [33]. В таком приближении она представляет собой просто резервуар частиц, осаждаемых на связи.

Специфическая часть задачи — описание низкоразмерной подсистемы. Наиболее выгодными здесь оказываются позиции в канавках между двумя нанотрубками, и на начальной стадии осаждения частицы адсорбируются преимущественно в эти позиции, образуя одномерные линейные цепочки. По мере заполнения первого ряда начинается и развивается формирование двух симметрично расположенных цепочек, параллельных данной, в результате частицы образуют трехцепочечную структуру (рис. 1).

Нас будет интересовать случай, отвечающий начальной стадии формирования верхних цепочек, когда число частиц в них сравнительно мало, так что межчастичным взаимодействием в верхних цепочках можно пренебречь. Будем предполагать, что гамильтониан рассматриваемой системы представим в рамках модели решеточного газа. Разобьем полное число узлов решетки  $B$ , которые могут занимать частицы системы, на три группы. К первой группе отнесем узлы (их число обозначим  $B_3$ ), занимаемые частицами в объеме, ко второй — все возможные узлы ( $B_1$ ), отвечающие положениям частиц в ниж-

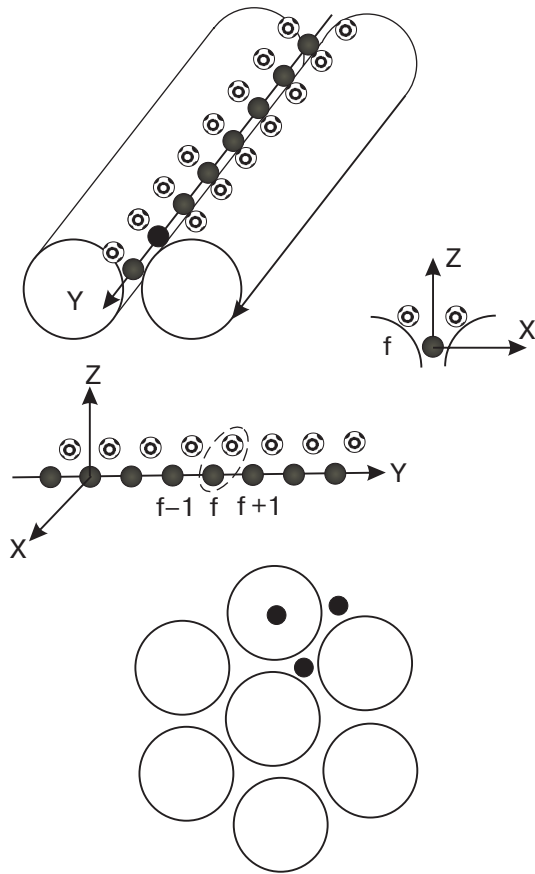


Рис. 1. Конфигурация системы.

ней цепочке (канавке), и к третьей — те узлы ( $2B_1$ ), которые соответствуют положениям частиц в двух верхних цепочках. Обозначим через  $\xi$  долю узлов нижней цепочки в полном числе узлов системы ( $\xi = B_1/B$ ,  $B = 3B_1 + B_3$ ). Распределение частиц между объемом и трехцепочечной подсистемой (которую ниже мы будем также именовать низкоразмерной подсистемой) при фиксированной температуре должно быть найдено из соответствующих условий равновесия. Отметим, что на интересующей нас начальной стадии адсорбции давление и плотность трехмерного газа малы настолько, что 3D-атмосферу можно с хорошей точностью считать идеальным газом вне зависимости от ее конкретного состава, что оправдывает предположение об идеальности 3D-подсистемы.

Гамильтониан рассматриваемой низкоразмерной подсистемы имеет вид

$$H = \varepsilon_0 \sum_f n_f + U \sum_f n_f n_{f+1} + \varepsilon_1 \sum_f n_f n_{f+1} (A_f + B_f), \quad (1)$$

где  $\varepsilon_0$  и  $\varepsilon_1$  — глубины ям для частиц, принадлежащих нижней и верхним цепочкам соответственно;  $U$  — потенциал взаимодействия частиц в нижней цепочке;  $n_f$ ,  $A_f$  и  $B_f$  — числа заполнения позиций

в нижней и двух верхних цепочках соответственно, принимающие значения 0 или 1. Индекс  $f$  нумерует ячейки низкоразмерной подсистемы. Гамильтониан (1) явно учитывает тот факт, что оседание частиц в узлах верхних цепочек ячейки  $f$  возможно только при условии, что в нижней цепочке позиции  $f$  и  $f + 1$  заняты атомами.

Низкоразмерная подсистема находится в контакте с 3D-идеальным газом, термодинамический потенциал (на узел) которого имеет вид [33]

$$\Omega_{3D} = -T \ln [1 + \exp(\beta\mu)], \quad (2)$$

где  $\beta = 1/T$ , а  $\mu$  — химический потенциал (здесь и ниже мы пользуемся системой единиц, в которой постоянная Больцмана равна единице). Обе подсистемы находятся в термодинамическом равновесии друг с другом, т.е. для них имеет место равенство температур  $T$  и химических потенциалов  $\mu$ . Химический потенциал как функция температуры может быть найден из условия сохранения полного числа частиц  $N$  в системе

$$\xi n_{\text{ads}} + (1 - 3\xi)n_{3D} = x. \quad (3)$$

Здесь  $x = N/B$ ,  $n_{\text{ads}} = n + n_{uc}$  — плотность адсорбата в низкоразмерной подсистеме,  $n = \langle n_f \rangle$  (угловые скобки обозначают термодинамическое усреднение),  $n_{uc} = \langle A_f \rangle + \langle B_f \rangle$ , а  $n_{3D}$  — плотность частиц в трехмерной подсистеме, равная

$$n_{3D} = -\frac{\partial \Omega_{3D}}{\partial \mu} = f(0), \quad (4)$$

где  $f(y)$  — фермиевская функция распределения,

$$f(y) = \{1 + \exp[\beta(y - \mu)]\}^{-1}.$$

Нас будут интересовать термодинамические функции низкоразмерной подсистемы: средняя энергия  $E$  и теплоемкость  $C_V$  (на один узел), а также теплота адсорбции  $Q_{\text{ads}}$  [34]:

$$E = \varepsilon_0 n + U c_2 + 2\varepsilon_1 b_2, \quad C_V = \frac{\partial E}{\partial T}, \quad (5)$$

$$Q_{\text{ads}} = T^2 \left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_N.$$

Введены следующие обозначения:

$$c_2 = \langle n_{f+1} n_f \rangle, \quad b_2 = \langle A_f n_{f+1} n_f \rangle = \langle B_f n_{f+1} n_f \rangle, \quad (6)$$

$P$  — давление 3D-идеального решеточного газа,

$$P = \frac{B_3}{v_{3D}} T \ln [1 + \exp(\beta\mu)], \quad (7)$$

где  $v_{3D}$  — объем трехмерной подсистемы. Теплота адсорбции  $Q_{\text{ads}}$  представляет собой энергию, необходимую для переноса частицы из низкоразмерной

подсистемы в трехмерную. При  $T \rightarrow 0$  и  $x \rightarrow 0$  величина  $Q_{\text{ads}}$  должна стремиться к  $\varepsilon_0$ .

Наряду с перечисленными величинами при экспериментальном исследовании адсорбатов находят также семейство изотерм адсорбции, т.е. зависимости числа адсорбированных частиц от давления при различных температурах. Из этого семейства восстанавливают так называемую изостерическую теплоту адсорбции  $Q_{\text{st}}$  [35],

$$Q_{\text{st}} = T^2 \left( \frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_{B_1, n_{\text{ads}}} . \quad (8)$$

Отметим, что изостерическая теплота адсорбции  $Q_{\text{st}}$  совпадает с энергией связи частиц с подложкой  $\varepsilon_0$  в пределе, когда температура и плотность адсорбата стремятся к нулю.

### 3. Система уравнений для средних

Наша цель — вычисление средних  $n$ ,  $c_2$  и  $b_2$ , через которые выражаются термодинамические характеристики системы (5). Для решения задачи воспользуемся методом двухвременных функций Грина [36]. Чтобы найти  $n = \langle c_f^+ c_f \rangle$ , нужно выписать уравнение движения для спектральных компонент антикоммутаторной функции Грина

$$G_f = \langle \langle c_f | c_f^+ \rangle \rangle_{\omega} , \quad (9)$$

где  $c_f^+$ ,  $c_f$  — фермиевские операторы рождения и уничтожения частиц в нижней цепочке. При этом в правой части уравнения движения возникнут функции Грина высших порядков, для которых также следует составить уравнения движения, так что образуется цепочка уравнений. В данном случае благодаря виду гамильтониана системы (1) указанная цепочка обрывается и в результате получается система девяти уравнений:

$$(\Lambda + 2\varepsilon_1 + 2U)G_f = \frac{1}{2\pi} + UK_f(1) + \varepsilon_1 K_f(S) , \quad (10)$$

$$\begin{aligned} (\Lambda + 2\varepsilon_1 + U)K_f(1) = \\ = \frac{n}{\pi} + UR_f(1, 1) + \varepsilon_1 [K_f(S) + R_f(1, S)] , \end{aligned} \quad (11)$$

$$(\Lambda + 2\varepsilon_1)R_f(1, 1) = \frac{n^2}{\pi} + 2\varepsilon_1 R_f(1, S) , \quad (12)$$

$$\begin{aligned} (\Lambda + \varepsilon_1 + U)K_f(S) = \frac{2b_1}{\pi} + UR_f(1, S) + \\ + 2\varepsilon_1 [K_f(\Gamma) + 2R_f(1, \Gamma)] , \end{aligned} \quad (13)$$

$$(\Lambda + \varepsilon_1)R_f(1, S) = \frac{2\lambda_1}{\pi} + 6\varepsilon_1 R_f(1, \Gamma) , \quad (14)$$

$$(\Lambda + U)K_f(\Gamma) = \frac{\tau}{\pi} + UR_f(1, \Gamma) + \varepsilon_1 R_f(S, \Gamma) , \quad (15)$$

$$\Lambda R_f(1, \Gamma) = \frac{\lambda_2}{\pi} + \varepsilon_1 R_f(S, \Gamma) , \quad (16)$$

$$(\Lambda - \varepsilon_1)R_f(S, \Gamma) = \frac{2\lambda_3}{\pi} + 2\varepsilon_1 R_f(\Gamma, \Gamma) , \quad (17)$$

$$(\Lambda - 2\varepsilon_1)R_f(\Gamma, \Gamma) = \frac{\lambda_4}{\pi} , \quad (18)$$

где  $\Lambda = \omega - \varepsilon_0 - 2\varepsilon_1 - 2U$ . В уравнениях (10)–(18) введены функции

$$K_f(P) = \langle \langle (P_f n_{f+1} + P_{f-1} n_{f-1}) c_f | c_f^+ \rangle \rangle_{\omega} ,$$

$$R_f(P, Q) = R_f(Q, P) = \langle \langle (P_f Q_{f-1} + Q_f P_{f-1}) \eta_f c_f | c_f^+ \rangle \rangle_{\omega}$$

(где аргументы  $P$  и  $Q$  представляют собой комбинации чисел заполнения) и операторы

$$S_f = A_f + B_f, \quad \Gamma_f = A_f B_f, \quad \eta_f = n_{f+1} n_{f-1} ,$$

а также средние

$$b_1 = \langle A_f n_f \rangle = \langle B_f n_f \rangle = \langle A_f n_{f+1} \rangle = \langle B_f n_{f+1} \rangle ,$$

$$\tau = \langle \Gamma_f n_f \rangle = \langle \Gamma_f n_{f+1} \rangle ,$$

$$\lambda_1 = \langle A_f \eta_f \rangle = \langle B_f \eta_f \rangle = \langle A_{f-1} \eta_f \rangle = \langle B_{f-1} \eta_f \rangle ,$$

$$\begin{aligned} \lambda_2 = \langle \Gamma_f \eta_f \rangle = \langle \Gamma_{f-1} \eta_f \rangle = \langle A_f A_{f-1} \eta_f \rangle = \\ = \langle B_f B_{f-1} \eta_f \rangle = \langle A_f B_{f-1} \eta_f \rangle = \langle B_f A_{f-1} \eta_f \rangle , \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lambda_3 = \langle \Gamma_f A_{f-1} \eta_f \rangle = \langle \Gamma_f B_{f-1} \eta_f \rangle = \\ = \langle A_f \Gamma_{f-1} \eta_f \rangle = \langle B_f \Gamma_{f-1} \eta_f \rangle , \end{aligned}$$

$$\lambda_4 = \langle \Gamma_f \Gamma_{f-1} \eta_f \rangle .$$

При записи системы в уравнении (12) мы пренебрегли корреляциями между числами заполнения частиц в узлах, находящихся на расстоянии двух шагов вдоль цепочки, т.е. предполагали статистическую независимость величин  $n_{f+1}$  и  $n_{f-1}$ , так что

$$\langle \eta_f \rangle = \langle n_{f+1} n_{f-1} \rangle = n^2 . \quad (19)$$

Точность этого приближения оценена в Приложении.

Решая систему (10)–(18), учитывая соотношение (19) и используя функции  $G_f$  и  $K_f(1)$ , можно найти средние  $n$  и  $c_2$ . Отметим, что уравнения (10)–(18) содержат средние  $b_1$ ,  $\tau$  и  $\lambda_i$ , которые не могут быть определены с помощью входящих в эту систему функций Грина. Чтобы замкнуть систему, ее необходимо дополнить уравнениями для функций Грина, позволяющими найти указанные величины. Как

видно из определения средних  $b_1$ ,  $\tau$  и  $\lambda_i$ , в каждое из них входит хотя бы один из операторов  $A_f = a_f^+ a_f$  или  $B_f = b_f^+ b_f$  ( $a_f^+$ ,  $b_f^+$ ,  $a_f$ ,  $b_f$  — операторы рождения и уничтожения частиц в верхних цепочках). Это дает возможность при вычислении таких средних использовать функции Грина вида  $\langle\langle \hat{L} a_f | a_f^+ \rangle\rangle_\omega$  или  $\langle\langle \hat{L} b_f | b_f^+ \rangle\rangle_\omega$  (где  $\hat{L}$  — оператор, зависящий от чисел заполнения частиц в узлах верхних и нижней цепочек) и тем самым значительно упростить расчеты. Введем для искомым функций Грина следующие обозначения:

$$X_f(P) = \langle\langle P_{f-1} n_f a_f | a_f^+ \rangle\rangle_\omega, Y_f = \langle\langle n_{f+1} n_f a_f | a_f^+ \rangle\rangle_\omega, \\ Z_f(P) = \langle\langle P_{f-1} \eta_f a_f | a_f^+ \rangle\rangle_\omega, W_f = \langle\langle B_f \Gamma_{f-1} \eta_f a_f | a_f^+ \rangle\rangle_\omega.$$

Выполняя необходимые расчеты, получим

$$X_f(1) = F(n, c_2), Y_f = F(c_2, c_2), X_f(B) = F(b_1, b_2), \\ Z_f(1) = F(n^2, c_3), Z_f(A) = F(\lambda_1, s_1), \\ Z_f(\Gamma) = F(\lambda_2, s_2), W_f = F(\lambda_3, s_3),$$

где

$$F(a, b) = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{a-b}{\omega} + \frac{b}{\omega - \varepsilon_1} \right), s_m = c_3 f^m(\varepsilon_1), \\ c_3 = \langle \eta_f n_f \rangle.$$

С помощью найденных функций  $X$ ,  $Z$  и  $W$ , а также дисперсионных соотношений [36] можно выразить  $b_1$ ,  $\tau$  и  $\lambda_i$ , входящие в (10)–(18), и  $b_2$ , необходимое для определения средней энергии (5), через величины  $n$ ,  $c_2$  и  $c_3$  следующим образом:

$$b_1 = \Phi(n, c_2), \quad b_2 = \Phi(c_2, c_2), \quad \tau = \Phi(b_1, b_2), \\ \lambda_1 = \Phi(n^2, c_3), \quad \lambda_{m+1} = \Phi(\lambda_m, s_m), \quad m = 1, 2, 3,$$

где функция  $\Phi(a, b)$  имеет вид

$$\Phi(a, b) = (a - b)f(0) + bf(\varepsilon_1). \quad (20)$$

С другой стороны, средние  $n$ ,  $c_2$  и  $c_3$  определяются непосредственно с помощью функций Грина, которые находятся из (10)–(18). В результате приходим к системе самосогласованных уравнений для  $n$ ,  $c_2$  и  $c_3$ :

$$n = (1 - n)^2 f(\varepsilon_0) + 2c_2 - c_3, \quad (21)$$

$$c_2 = [n(1 - n) + \tau - 2b_1 + 2\lambda_1 - \lambda_2]f(\varepsilon_0 + U) + \\ + 2(b_1 - \tau - \lambda_1 + \lambda_2)f(\varepsilon_0 + \varepsilon_1 + U) + \\ + (\tau - \lambda_2)f(\varepsilon_0 + 2\varepsilon_1 + U) + c_3, \quad (22)$$

$$c_3 = (n^2 - 4\lambda_1 + 6\lambda_2 - 4\lambda_3 + \lambda_4)f(\varepsilon_0 + 2U) + \\ + 4(\lambda_1 - 3\lambda_2 + 3\lambda_3 - \lambda_4)f(\varepsilon_0 + \varepsilon_1 + 2U) +$$

$$+ 6(\lambda_2 - 2\lambda_3 + \lambda_4)f(\varepsilon_0 + 2\varepsilon_1 + 2U) + \\ + 4(\lambda_3 - \lambda_4)f(\varepsilon_0 + 3\varepsilon_1 + 2U) + \lambda_4 f(\varepsilon_0 + 4\varepsilon_1 + 2U). \quad (23)$$

Соотношения (21)–(23) следует дополнить уравнением (3) для определения химического потенциала. При этом входящие в (3) средние  $\langle A_f \rangle$  и  $\langle B_f \rangle$  вычисляются по описанной выше схеме. В результате (3) принимает вид

$$\xi n + 2\xi \Phi(1, c_2) + (1 - 3\xi)f(0) = x. \quad (24)$$

Система уравнений (21)–(24) в общем случае может быть решена только численно.

#### 4. Термодинамические функции системы

Решая систему уравнений (21)–(24), находим химический потенциал  $\mu$  и средние  $n$ ,  $c_2$ ,  $b_2$ , через которые выражаются термодинамические функции адсорбата (5). Представляет интерес проанализировать характер зависимостей этих величин при различных значениях параметров системы  $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_1$ , поскольку они непосредственно определяются как взаимодействием адсорбата со связкой, так и геометрией поверхности, на которую происходит осаждение.

В настоящем разделе в качестве единицы измерения энергии выберем энергию межчастичного взаимодействия  $U$ , сохранив прежние обозначения для переменных соответствующей размерности. Для выполнения расчетов необходимо также задать значения параметров  $\xi$  и  $x$ . В реальном эксперименте величина  $\xi$  зависит, с одной стороны, от структуры связок, а с другой — от величины свободного объема экспериментальной ячейки, а потому является в определенной степени произвольной. Во всех расчетах данного раздела мы полагаем  $\xi = 0,01$ , что, по-видимому, соответствует действительным экспериментальным условиям [10]. И, наконец, будем считать неизменной среднюю концентрацию частиц в системе, выбрав ее равной  $x = 0,04$ , т.е. так, чтобы при заданном полном числе частиц  $N$  заведомо существовала бы область температур, в которой все позиции низкоразмерной подсистемы были бы заполнены адсорбатом.

На рис. 2 представлены температурные зависимости плотностей адсорбата  $n(T)$  и  $n_{uc}(T)$  в нижней и верхних цепочках, а также полная плотность адсорбата  $n_{ads}(T)$  при фиксированном значении полного числа частиц в системе. На рис. 2 видно, что канавка заполняется быстрее, чем верхние цепочки. Это вполне понятно, поскольку, во-первых, имеет место неравенство  $|\varepsilon_0| > |\varepsilon_1|$ , а во-вторых, заполнение каждой из позиций в верхних цепочках возможно только при условии, что соседние позиции в



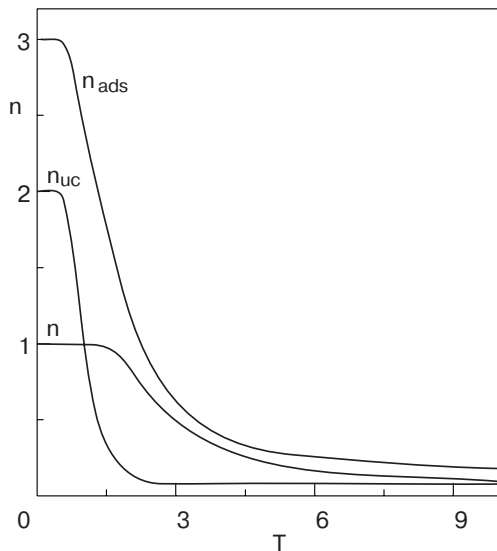


Рис. 2. Температурные зависимости средних плотностей адсорбата в нижней  $n$  и верхних  $n_{uc}$  цепочках, а также полной плотности адсорбата  $n_{ads} = n + n_{uc}$ .

нижней цепочке заняты. Соответственно, полная плотность адсорбата  $n_{ads}(T) \rightarrow 3$  при  $T \rightarrow 0$ , если  $x > 3\xi$ , как это имеет место в нашем случае. С увеличением плотности частиц в системе область температур вблизи нуля, где  $n$  и  $n_{uc}$  близки к своим предельным значениям, расширяется.

При экспериментальном исследовании обсуждаемых систем основные термодинамические величины обычно представляются как функции плотности адсорбата  $n_{ads}$ . На рис. 3,а приведено семейство зависимостей теплот адсорбции  $Q_{ads}$  от  $n_{ads}$  при различных  $\varepsilon_0$  и фиксированном  $\varepsilon_1 = -5$ , а на рис. 3,б — эти же зависимости при различных  $\varepsilon_1$  и неизменном  $\varepsilon_0 = -10$ . На рис. 3,а видно, что при малых  $n_{ads}$  (высокие температуры) теплота адсорбции тем больше, чем больше отношение  $\varepsilon_0/\varepsilon_1$ , в то время как при  $n_{ads}$ , превышающем приблизительно 1,25, напротив,  $Q_{ads}$  уменьшается с ростом  $\varepsilon_0/\varepsilon_1$ . Графики рис. 3,б показывают, что  $Q_{ads}$  увеличивается с ростом отношения  $\varepsilon_1/\varepsilon_0 < 1$ , и по мере приближения его к единице на зависимости  $Q_{ads}(n_{ads})$  появляется максимум в окрестности  $n_{ads} \simeq 1,5$ . Такое поведение  $Q_{ads}$  связано с изменением относительных вкладов в эту величину от частиц нижней и верхних цепочек при изменении соотношения между энергиями  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_0$ . В самом деле, при малых заполнениях вклад нижней цепочки всегда преобладает и оказывается тем больше, чем больше величина отношения  $\varepsilon_0/\varepsilon_1$ . С ростом  $n_{ads}$  нижняя цепочка быстро заполняется и перестает влиять на изменение энергии системы, так что теплота адсорбции формируется за счет частиц верхних цепочек (рис. 2). Энергия локализации в верхней цепочке  $|\varepsilon_1|$  меньше, чем  $|\varepsilon_0|$ , однако верх-

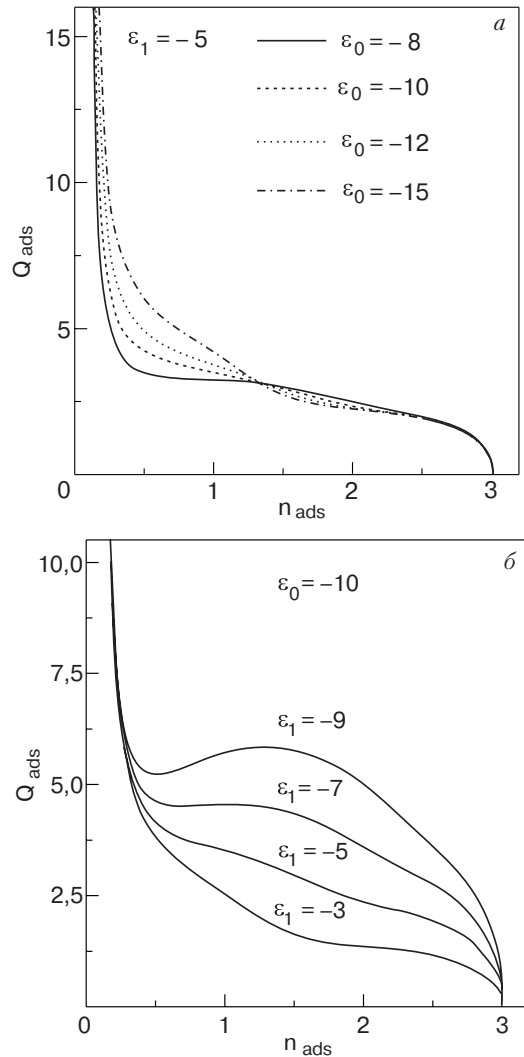


Рис. 3. Зависимости теплоты адсорбции от полной плотности адсорбата при различных значениях  $\varepsilon_0$  (а) и  $\varepsilon_1$  (б).

ний ряд имеет вдвое большее число позиций для адсорбции, так что при сравнимых значениях  $|\varepsilon_1|$  и  $|\varepsilon_0|$  на кривых  $Q_{ads}(n_{ads})$  возникает максимум из-за преобладающего вклада атомов, оседающих в верхние цепочки (см. рис. 3,б).

Температурные зависимости теплоемкости низкоразмерной подсистемы (нормированной на  $B_1$ ) при различных значениях  $\varepsilon_0$  и фиксированном  $\varepsilon_1 = -5$  представлены на рис. 4,а, а те же зависимости для различных  $\varepsilon_1$  и неизменном  $\varepsilon_0 = -10$  — на рис. 4,б. Поведение теплоемкости существенным образом меняется с изменением отношения  $\varepsilon_0/\varepsilon_1$ . При сравнительно большом  $|\varepsilon_0|$  теплоемкость имеет ярко выраженный двухпиковый характер, причем широкий высокотемпературный пик обусловлен заполнением канавки, а узкий низкотемпературный — осаждением частиц в верхние цепочки. По мере уменьшения отношения  $\varepsilon_0/\varepsilon_1$  оба пика растут по амплитуде, сближаясь друг с другом. Такое поведение теплоем-

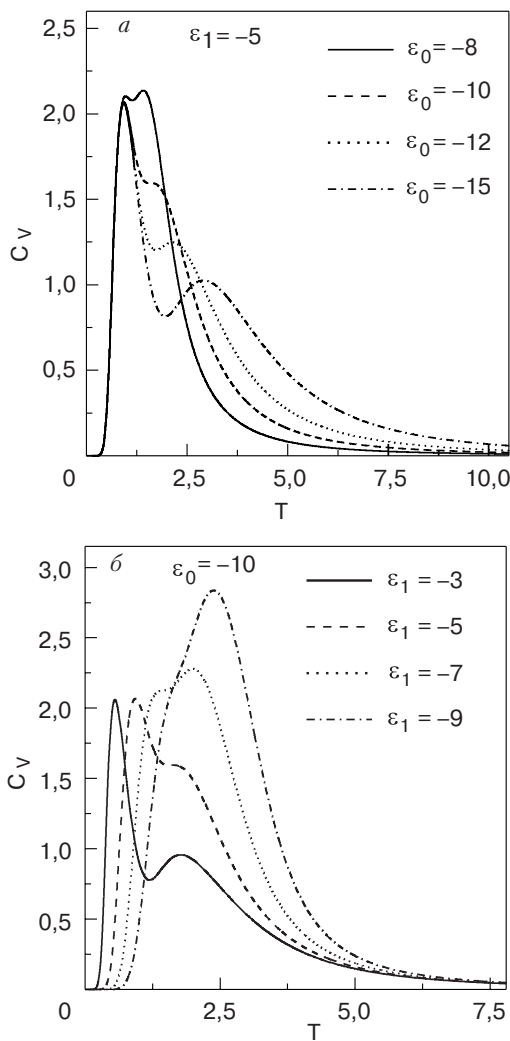


Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости при различных значениях  $\epsilon_0$  (а) и  $\epsilon_1$  (б).

кости объясняется тем, что положения пиков соответствуют областям наиболее быстрого изменения  $n_{\text{ads}}$  с температурой.

На рис. 5 приведены зависимости теплоты адсорбции и теплоемкости от средней плотности  $x$  частиц в системе для трех различных значений температуры, при фиксированных параметрах  $\epsilon_0 = -10$ ,  $\epsilon_1 = -5$ . Из графиков видно, что  $Q_{\text{ads}}$  и  $C_V$  имеют особенности при  $x \approx \xi$  и  $x \approx 3\xi$ . Именно на кривой  $Q_{\text{ads}}(x)$  возникают ступеньки при соответствующих значениях  $x$ , а на зависимости  $C_V(x)$  появляются максимумы, причем указанные особенности тем ярче выражены, чем ниже температура. Это связано с деталями процесса заполнения низко- и высокоэнергетических позиций при различных температурах. Очевидно, что при малых  $T$  частицы оседают преимущественно в позиции канавки, и переход к верхним цепочкам происходит достаточно резко. При высоких же температурах картина, естественно, размывается.

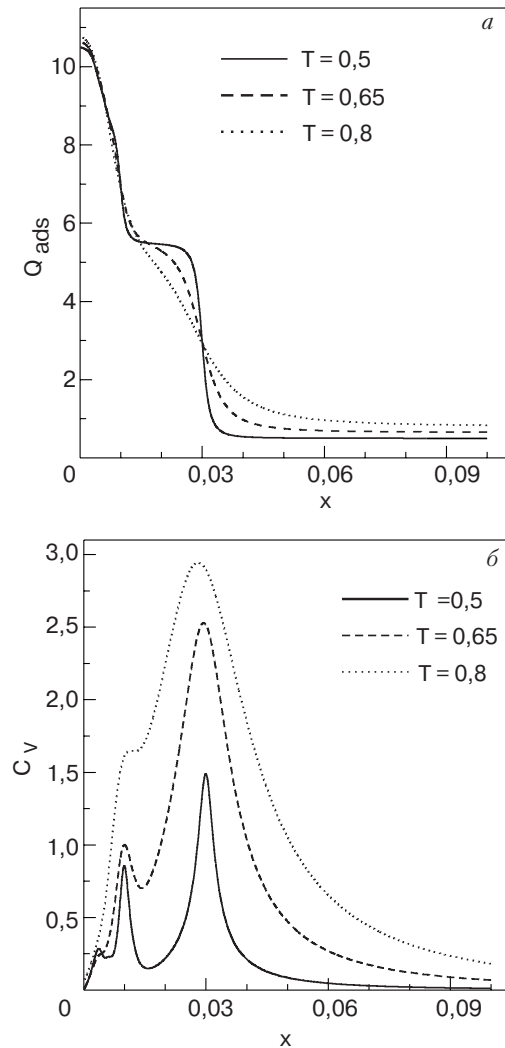


Рис. 5. Зависимости теплоты адсорбции (а) и теплоемкости (б) от плотности частиц при различных температурах.

Кроме того, при температурах ниже  $T \sim 0,5$  и малых плотностях,  $x < \xi$ , на зависимости  $C_V(x)$  возникает третий пик, параметры которого целиком определяются величиной межатомного взаимодействия  $U$ . Наличие максимума теплоемкости при  $T \sim U$  — известное свойство одномерного решеточного газа [33,37].

На рис. 6 приведены зависимости изостерической теплоты  $Q_{\text{st}}$  от числа адсорбированных частиц. Для того, чтобы теоретически определить  $Q_{\text{st}}$ , нет необходимости использовать изотермы адсорбции, как это обычно делается при извлечении  $Q_{\text{st}}$  из экспериментальных данных. В теории эту величину можно найти, дополнив систему уравнений (21)–(24) условием постоянства числа частиц, адсорбированных на наносвязке,  $n_{\text{ads}} = \text{const}$ , и полагая при этом полное число частиц  $x$  в системе переменным. Как видно на рис. 6, с понижением температуры  $Q_{\text{st}}(n_{\text{ads}} \rightarrow 0)$  приближается к  $\epsilon_0$ , т.е. к предельно-

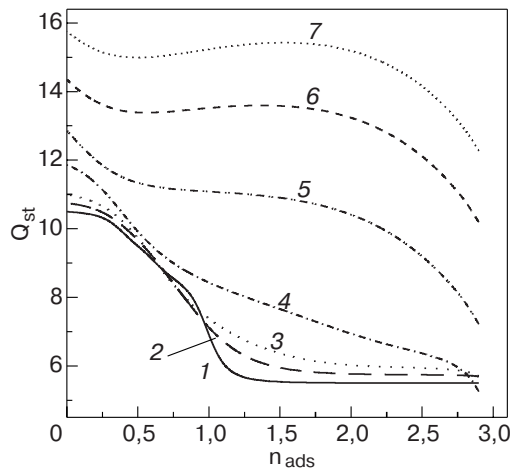


Рис. 6. Зависимость изостерической теплоты от плотности адсорбата при различных температурах: 0,5 (1); 0,75 (2); 1 (3); 2 (4); 5 (5); 8 (6); 10 (7).

му значению, отвечающему энергии связи с канавкой наносвязки, в полном согласии с физическим смыслом  $Q_{st}$ .

Таким образом, проведенный в данном разделе анализ показывает, что изменение каждого из параметров системы,  $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon_1$  и  $U$ , по-разному влияет на характер зависимостей термодинамических величин. Это означает, что при сравнении теории с экспериментом согласие может быть достигнуто только при единственном выборе значений этих параметров.

### 5. Экспериментальные измерения изотерм адсорбции $^4\text{He}$ на наносвязках

Изотермы адсорбции представляют собой традиционную методику, используемую для исследования физических свойств адсорбатов на подложках. Экспериментальная установка состоит из ячейки, в которую помещен адсорбент, и связанного с ней резервуара, в котором приготавливаются известные дозы газа, вводимые в систему. Ячейка поддерживается при низкой температуре  $T$  (температуре измерения) и имеет помимо поверхности, на которую осаждается адсорбат, свободный объем  $V_C$ . Резервуар имеет объем  $V_I$  и поддерживается при комнатной температуре. Оба объема,  $V_C$  и  $V_I$ , должны быть откалиброваны с целью точного определения количества физосорбированного (осажденного на поверхности адсорбента) газа как разности между полным количеством газа, запущенного в систему, и тем его количеством, которое осталось в полном свободном объеме  $V_C + V_I$  измерительной системы.

Эксперимент состоит из  $M$  последовательных стадий, на каждой из которых из объема  $V_I$  в систему добавляются определенные дозы газа, предвари-

тельно приготовленные в резервуаре при комнатной температуре. Таким образом, перед началом  $m$ -й стадии измерений ( $m = 1, \dots, M$ ) в объеме  $V_I$  при комнатной температуре и давлении  $P_I^{(m)}$  содержится известная доза газа  $N_I^{(m)}$ . Эксперимент на  $m$ -й стадии начинается с того, что объем  $V_I$  соединяется с измерительной ячейкой и система выдерживается определенное время, необходимое для установления равновесия. После этого производится измерение установившегося конечного давления  $P_F^{(m)}$  в свободном объеме системы,  $V_C + V_I$ , и вычисляется количество физосорбированного газа  $N_{ads}^{(m)}$ . Вместо  $N_{ads}^{(m)}$  для количественного описания адсорбата удобно ввести величину  $V_{ads}^{(m)}$ , имеющую смысл объема газа, адсорбированного после запуска  $m$  доз, и измеряемую в  $\text{см}^3$  при нормальных условиях (сстп), т.е. при  $T_0 = 273$  К и  $P_0 = 760$  торр. Предполагая, что газ, заполняющий свободный объем системы, является идеальным,  $V_{ads}^{(m)}$  можно вычислить по формуле

$$V_{ads}^{(m)} = \alpha \sum_{j=1}^m (P_I^{(j)} - P_F^{(j)}) - \gamma P_F^{(m)},$$

где  $\alpha = (T_0/T)(V_I/P_0)$  и  $\gamma = (T_0/T)(V_C/P_0)$ . Для равновесных давлений газа ниже приблизительно 2 торр в эту формулу должны быть введены поправки, учитывающие наличие термомолекулярных эффектов. Для этой цели мы пользуемся процедурой, предложенной в работе [38].

Адсорбент, использованный в наших экспериментах, содержал 20 мг неочищенных SWNTB (наносвязок, состоящих из одностеночных углеродных нанотрубок), приготовленных в Montpellier [39]. Диаметр связок, по данным сканирующей электронной микроскопии, составлял 10 нм. Как показали нейтронографические измерения [40], наносвязки имели плотноупакованную структуру со средним расстоянием между нанотрубками 1,7 нм и содержали от 30 до нескольких сотен нанотрубок, в среднем от 30 до 50 нанотрубок/наносвязку. Чистота образца SWNTB составляла около 80%; нейтронография показывает присутствие в адсорбенте остатков катализатора и графитизированных частиц. Из недавних нейтронографических данных [41] известно, что поверхностная плотность  $^4\text{He}$  в полностью завершенном монослое на боковой поверхности наносвязки составляет 8,9 атомов/ $\text{нм}^2$ , так что удельная поверхность в нашем адсорбенте составляет по меньшей мере 240  $\text{м}^2/\text{г}$ . Из изотерм, полученных для других газов, осажденных на очищенные наносвязки, известно, что их удельная площадь оказывается больше, чем 400  $\text{м}^2/\text{г}$ .

На рис. 7 представлен набор измеренных нами изотерм адсорбции  $^4\text{He}$  на SWNTB как зависимость



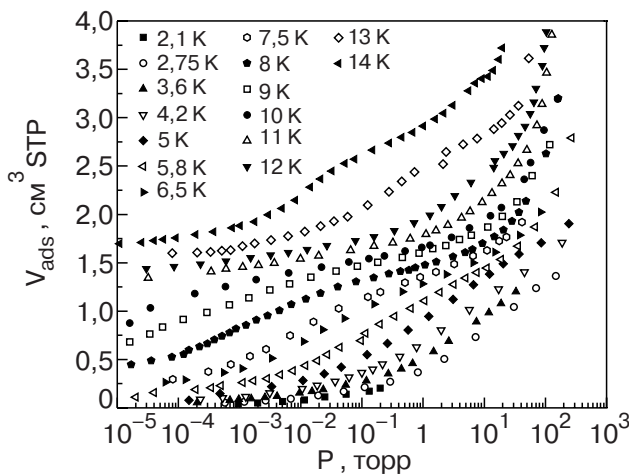


Рис. 7. Изотермы адсорбции для  $^4\text{He}$ , полученные экспериментально при различных температурах.

объема адсорбированного газа  $V_{\text{ads}}^{(m)}$  (в  $\text{cm STP}$ ) от давления  $P_F^{(m)}$  с учетом поправок на термомолекулярные эффекты. Восемь изотерм из этого набора были опубликованы ранее в [10].

Набор изотерм, измеренных с достаточно малым шагом по  $T$ , может быть использован для вычисления изостерической теплоты адсорбции  $Q_{\text{st}}$ , определенной согласно (8). На практике изотермы  $V_{\text{ads}}^{(m)}(\ln P_F^{(m)})$  обрабатываются на компьютере, в результате чего строится график  $\ln P$  как функции  $1/T$  при постоянном  $V_{\text{ads}}$  и полученные зависимости дифференцируются. Результаты вычисления  $Q_{\text{st}}$  в интервале температур от 5,8 до 14 К показывают [10], что после начальной стадии осаждения, когда теплота адсорбции быстро уменьшается (от величин  $Q_{\text{st}} \sim 230$  К) с ростом покрытия, зависимость  $Q_{\text{st}}(n_{\text{ads}})$  выходит на широкое плато при  $Q_{\text{st}} \sim 125$  К, что на 12% меньше значений, соответствующих адсорбции на плоский графит  $Q_{\text{st}} \sim 140$  К [42]. Этого и следовало ожидать, поскольку начальная адсорбция происходит преимущественно в канавки на внешней поверхности наносвязки и несовершенные межтрубочные позиции [23] (если таковые имеются вследствие, например, разброса диаметров трубок, образующих наносвязку), после чего следует адсорбция на графитоподобную поверхность наносвязок. Эта внешняя поверхность состоит из только одного углеродного слоя и, кроме того, она искривлена, а оба эти фактора способствуют уменьшению притяжения к ней по сравнению с плоским графитом. Эти результаты согласуются с опубликованными ранее данными [16,17].

## 6. Обсуждение результатов. Сопоставление теории и эксперимента

Теория, построенная в настоящей работе, позволяет вычислить все существенные физические величины, характеризующие термодинамику атомарных депозитов на внешних поверхностях наносвязок. Представляет интерес сравнить результаты теории с экспериментальными данными, приведенными в предыдущем разделе, а также с другими известными из литературы данными. Здесь мы остановимся на интерпретации изотерм адсорбции  $^4\text{He}$ , приведенных на рис. 7, а также изотерм адсорбции  $\text{CH}_4$ , полученных в работе [43] для интервала температур 159,88–194,68 К. Мы рассчитали изотермы адсорбции для обеих систем, используя для давления выражение (7), и сравнили результаты расчета с указанными выше экспериментальными данными.

При интерпретации результатов по гелию из семейства, приведенного на рис. 7, взяты изотермы, отвечающие интервалу температур 6,5–14 К, поскольку низкотемпературные кривые этого семейства соответствуют покрытиям высокой плотности, для которых наша теория несправедлива. Отметим, что, хотя предложенная модель исходно построена для атомарных депозитов, она может быть применена и к метану, исследованному в [43], поскольку температуры, при которых проведены указанные измерения, значительно превышают вращательную постоянную метана  $B = 7,56$  К [44], так что вращательные степени свободы осаждаемых молекул полностью возбуждены, и молекулы можно рассматривать как сферически симметричные объекты.

Результаты сопоставления теории и эксперимента показаны на рис. 8 и 9. В таблице приведены значения параметров системы, определенные из условия наилучшего согласия теоретических и экспериментальных зависимостей. При сопоставлении результатов теории с данными эксперимента в первую очередь выбирались значения  $\varepsilon_0$  и  $\varepsilon_1$ . В литературе имеются данные только для величины  $\varepsilon_0$  [22,43,45,46], которая рассчитывалась численно и оценивалась из эксперимента, а указаний относительно возможных значений  $\varepsilon_1$  и  $U$  нет. Можно лишь утверждать, что должно иметь место соотношение  $|\varepsilon_1| < |\varepsilon_0|$ , поскольку частицы верхнего ряда, очевидно, связаны с подложкой слабее, нежели адсорбат на дне канавки.

Таблица. Значения параметров системы при сравнении теории с экспериментом

Система	$\varepsilon_0$ , К	$\varepsilon_1$ , К	$U$ , К
$^4\text{He}$	-195	-118	17
$\text{CH}_4$	-3030	-2590	5

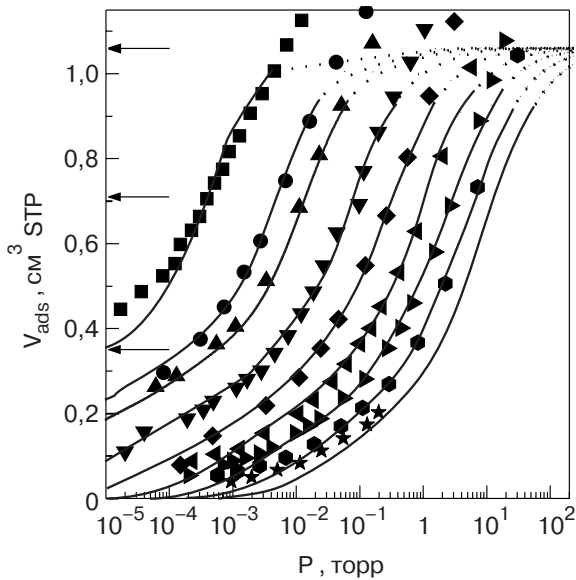


Рис. 8. Изотермы адсорбции  $^4\text{He}$ . Символы — экспериментальные данные настоящей работы при температурах  $T$ , К (слева направо): 6,5; 7,5; 8; 9; 10; 11; 12; 13; 14. Кривые — настоящая теория. Штриховкой обозначена область, в которой теория становится неприменимой. Стрелки показывают число позиций в одной, двух и трех цепочках.

Проблема оценки  $U$  вообще не обсуждалась до настоящего времени. Проведенный нами анализ показал, что хорошее количественное согласие теории с экспериментом для всего семейства кривых на рис. 8 и 9 можно получить только в предположении, что между частицами имеется отталкивание ( $U > 0$ ). Это не удивительно, поскольку в интересующей нас области плотностей адсорбата число заполненных позиций в нижней цепочке достаточно велико, а средние расстояния между частицами малы, так что основную роль играет отталкивание между частицами адсорбата на соседних узлах. При этом система в целом стабилизируется за счет сильного притяжения к подложке.

Отметим, что на начальной стадии заполнения нижней цепочки, когда число молекул адсорбата мало, а расстояния между ними велики, свойства системы определяются преимущественно притяжением между молекулами [32].

Оценка параметра  $\xi$  и отношения  $B_3/v_{3D}$ , входящего в выражение (7), представляется проблематичной в связи с тем, что как свободный объем экспериментальной системы, так и доступная для адсорбции величина поверхности наносвязок не известны с достаточной точностью. Однако, как показал анализ, результаты подгонки малочувствительны к конкретному значению  $\xi$ , а принципиальным

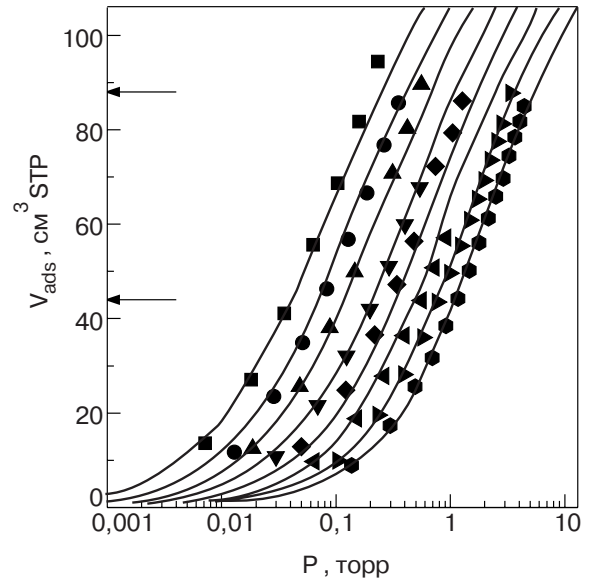


Рис. 9. Изотермы адсорбции метана. Символы — экспериментальные данные [43] при температурах  $T$ , К (слева направо): 159; 164; 169; 174; 179; 184; 189; 194. Кривые — настоящая теория. Стрелки показывают число позиций в одной и двух цепочках.

является то, чтобы при любом фиксированном  $\xi$  величина  $x$  пробегала значения от 0 до  $x > 3\xi$ , при которых общее количество газа перекрывает емкость низкоразмерной подсистемы. Отношение же  $B_3/v_{3D}$  определялось из условия наилучшего согласия теории и эксперимента.

Для перехода от безразмерных единиц теории к размерной плотности адсорбата (в  $\text{cm}^3$  при нормальных условиях, ccSTP) воспользуемся тем, что число частиц адсорбата, соответствующее полному заполнению трех цепочек ( $n_{\text{ads}} = 3$ ), может быть оценено из эксперимента [11,43]. Это позволяет однозначно установить соответствие между единицами измерения плотности.

Необходимо подчеркнуть, что при указанном однозначном выборе численных значений параметров системы (см. таблицу) семейства расчетных изотерм адсорбции автоматически ложатся на соответствующие семейства экспериментальных кривых (рис. 7, 8) вплоть до давлений, при которых рассматриваемая модель становится неприменимой, и следует принимать во внимание наличие, например, двумерных позиций, межчастичного взаимодействия в верхних цепочках и т.д. При этом найденные нами величины  $\epsilon_0$  как для гелия, так и для метана находятся в хорошем согласии со значениями, полученными независимо из эксперимента [43,46] и с помощью машинного моделирования [22,45].

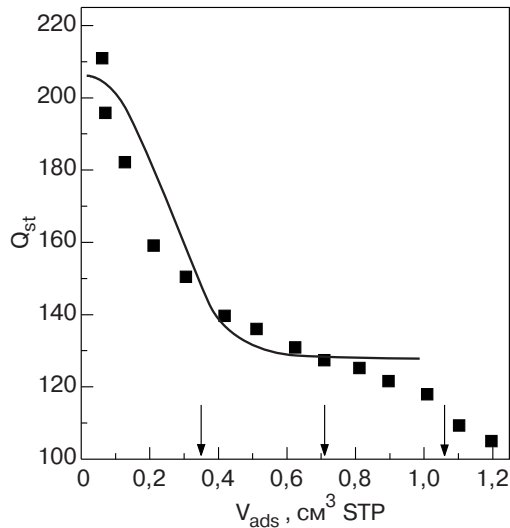


Рис. 10. Изостерическая теплота как функция плотности адсорбата. Символы — экспериментальные данные [10]. Кривая — настоящая теория. Стрелки показывают число позиций в одной, двух и трех цепочках.

На рис. 10 представлены результаты сравнения усредненной по температуре расчетной кривой  $Q_{st}$  для гелиевого депозита с соответствующей зависимостью, полученной экспериментально в [10,11].

### 7. Заключение

Теория, построенная в настоящей работе, дает хорошее количественное описание реально наблюдаемых экспериментальных данных, в частности правильно воспроизводит поведение изотерм адсорбции и изостерической теплоты адсорбции в окрестности перехода от завершения осаждения на дне канавок к формированию депозита в верхних цепочках. Эффективность предложенной модели связана с адекватным учетом механики заполнения позиций верхнего ряда, что, с одной стороны, позволяет достичь реального количественного согласия теории с экспериментом, а с другой — указывает путь для описания других эффектов, сопровождающих процессы формирования атомарных или молекулярных адсорбатов на наносвязках. Модель может быть обобщена для учета межтрубчатого и внутритрубчатого осаждения, а также наличия позиций высшего порядка — многоцепочечных квазиодномерных и квазидвумерных. Кроме того, возможен более последовательный учет межчастичного взаимодействия.

Достоинством предложенного метода является то, что он позволяет оценить величину энергии связи  $\epsilon_0$  на основе экспериментальных данных при достаточно больших плотностях адсорбата, т.е. в области, где измерения могут быть выполнены с высокой точностью. Кроме того, предложенная теория по-

зволяет оценить такие важные параметры системы, как  $\epsilon_1$  и  $U$ . В этой связи отметим, что, поскольку указанные параметры отвечают за характер и положение аномалий на зависимостях термодинамических величин от плотности адсорбата, точность их извлечения из экспериментальных данных будет тем выше, чем ниже температура, при которой проведены измерения, поскольку с понижением температуры аномалии термодинамических функций системы становятся более выраженными. Это означает также, что для более глубокого исследования интересующих нас систем актуально продвижение эксперимента в область низких температур.

Авторы выражают благодарность фонду NSF за поддержку работы (гранты DMR 0245423 и DMR 98-76763, Kharkov Exchange Supplement).

### Приложение

Исследуем, насколько точным является предположение о статистической независимости величин  $n_{f+1}$  и  $n_{f-1}$ . Для этого рассмотрим случай, когда частицы могут адсорбироваться только в нижнюю цепочку узлов ( $\epsilon_1 = 0$ ) либо находиться в трехмерной подсистеме. Тогда гамильтониан одномерной (1D) подсистемы имеет вид

$$H_1 = \epsilon_0 \sum_f n_f + U \sum_f n_f n_{f+1}. \quad (\text{П.1})$$

Задача о вычислении термодинамических функций системы в модели (П.1) допускает точное решение (см., например, [33,47]), с другой стороны, это решение может быть получено методом функций Грина с использованием приближения (19), и таким образом может быть оценена точность указанного приближения.

Точное выражение для термодинамического потенциала (на один узел) одномерной подсистемы, отвечающего большому каноническому ансамблю, имеет вид [33]

$$\Omega_{1D} = -T \ln \lambda, \quad (\text{П.2})$$

где

$$\lambda = \frac{1}{2} [1 + R + \exp(\alpha + K)],$$

$$R = \sqrt{[1 - \exp(\alpha + K)]^2 + 4 \exp \alpha},$$

$$\alpha = \frac{\mu - \epsilon_0}{T}, \quad K = -\frac{U}{T}. \quad (\text{П.3})$$

Среднее значение  $n = \langle n_f \rangle$  равно

$$n = -\frac{\partial \Omega_{1D}}{\partial \mu} = \frac{1}{2} \left[ 1 + \frac{\exp(\alpha + K) - 1}{R} \right], \quad (\text{П.4})$$

а коррелятор  $c_2 = \langle n_f n_{f+1} \rangle$  определяется соотношением

$$c_2 = \frac{\partial \Omega_{1D}}{\partial U} = \frac{n}{\lambda} \exp(\alpha + K).$$

Химический потенциал находится из уравнения, выражающего сохранение полного числа частиц в системе:

$$x = \xi_0 n + (1 - \xi_0) f_F(0), \quad (\text{П.5})$$

где  $x = N/B$ ,  $\xi_0 = B_1/B$ ,  $B = B_1 + B_3$ .

С другой стороны, средние значения  $n$  и  $c_2$  для одномерной подсистемы можно вычислить, используя метод функций Грина. Выполняя расчет по стандартной схеме, получаем следующую систему трех уравнений:

$$(\omega - \varepsilon_0) \langle \langle c_f | c_f^+ \rangle \rangle_\omega = \frac{1}{2\pi} + 2U \langle \langle n_{f+1} c_f | c_f^+ \rangle \rangle_\omega, \quad (\text{П.6})$$

$$(\omega - \varepsilon_0 - U) \langle \langle n_{f+1} c_f | c_f^+ \rangle \rangle_\omega = \frac{n}{2\pi} + U \langle \langle \eta_f c_f | c_f^+ \rangle \rangle_\omega,$$

$$(\omega - \varepsilon_0 - 2U) \langle \langle \eta_f c_f | c_f^+ \rangle \rangle_\omega = \frac{\langle \eta_f \rangle}{2\pi}.$$

Система (П.6) не замкнута, поскольку в правой части последнего из ее уравнений содержится среднее  $\langle \eta_f \rangle$ , которое не может быть вычислено с помощью функций Грина, входящих в (П.6). Однако если расцепить указанный коррелятор согласно (13), то система (П.6) замыкается. Решая полученную систему уравнений и используя дисперсионные соотношения [36], находим искомые средние  $n$  и  $c_2$ :

$$(1 - n)^2 f_F(\varepsilon_0) + 2n(1 - n) f_F(\varepsilon_0 + U) + n^2 f_F(\varepsilon_0 + 2U) - n = 0. \quad (\text{П.7})$$

$$c_2 = n(1 - n) f_F(\varepsilon_0 + U) + n^2 f_F(\varepsilon_0 + 2U). \quad (\text{П.8})$$

Уравнения (П.7) и (П.5) образуют систему для нахождения величин  $\mu$  и  $n$ .

Средняя энергия  $E_{1D}$  одномерной подсистемы равна

$$E_{1D} = \varepsilon_0 n + U c_2 \quad (\text{П.9})$$

и может быть найдена с использованием как точных, так и приближенных выражений для  $n$  и  $c_2$ . Анализ показывает, что как средняя энергия, так и теплоемкость (характеристика, более чувствительная к изменению температуры), вычисленные с использованием расцепления (19), практически не отличаются от точных: ошибка составляет меньше одной десятой процента во всей области температур. Следовательно, можно считать, что применение метода функций Грина с таким способом расцепления позволяет решить рассматриваемую задачу с достаточно высокой точностью.

1. И.Ф. Люксютов, А.Г. Наумовец, В.Л. Покровский, *Двумерные кристаллы*, Киев, Наукова думка (1988).
2. J.G. Dash, *ФНТ* **1**, 839 (1975).
3. G.A. Stewart and J.G. Dash, *J. Low. Temp. Phys.* **5**, 1 (1971).
4. M. Bretz, G.B. Huff, and J.G. Dash, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 729 (1972).
5. M. Bretz, J.G. Dash, D.C. Hickernell, E.O. McLean, and O.E. Vilches, *Phys. Rev.* **A8**, 1589 (1973).
6. R.L. Elgin and D.L. Goodstein, *Phys. Rev.* **A9**, 2657 (1974).
7. D.S. Greywall, *Phys. Rev.* **B47**, 309 (1993).
8. J.T. Birmingham and P.L. Richards, *J. Low. Temp. Phys.* **109**, 267 (1997).
9. T.N. Antsygina, K.A. Chishko, and I.I. Poltavsky, *J. Low Temp. Phys.* **126**, 15 (2002).
10. T. Wilson and O.E. Vilches, *Physica* **B329–333**, 278 (2003).
11. T. Wilson and O.E. Vilches, *ФНТ* **29**, 975 (2003).
12. S. Talapatra, A. Zambano, S.E. Weber, and A.D. Migone, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 138 (2000).
13. J.C. Lasjounias, K. Biljaković, Z. Benes, J.E. Fischer, and P. Monceau, *Phys. Rev.* **B65**, 113409 (2002).
14. T. Wilson, A. Tyburski, M.R. DePies, O.E. Vilches, D. Becquet, and M. Bienfait, *J. Low. Temp. Phys.* **126**, 403 (2002).
15. Y.H. Kahng, R.B. Hallock, E. Dujardin, and T.W. Ebbesen, *J. Low. Temp. Phys.* **126**, 223 (2002).
16. W. Teizer, R.B. Hallock, E. Dujardin, and T.W. Ebbesen, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5305 (1999).
17. W. Teizer, R.B. Hallock, E. Dujardin, and T.W. Ebbesen, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1844 (2000).
18. P.J.F. Harris, *Carbon Nanotubes and Related Structures*, Cambridge Univ. Press (1999).
19. A. Čiber and H. Buljan, *Phys. Rev.* **B66**, 075415 (2002).
20. A. Čiber, *Phys. Rev.* **B66**, 205406 (2002).
21. M.M. Calbi, M.W. Cole, S.M. Gatica, M.J. Bojan, and G. Stan, *Rev. Mod. Phys.* **73**, 857 (2001).
22. G. Stan, M.J. Bojan, S. Curtarolo, S.M. Gatica, and M.W. Cole, *Phys. Rev.* **B62**, 2173 (2000).
23. W. Shi and J.K. Johnson, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 015504 (2003).
24. A. Čiber, *Phys. Rev.* **B67**, 165426 (2003).
25. A. Čiber, *Phys. Rev.* **B68**, 033406 (2003).
26. M. Boninsegni, S.-Y. Lee, and V.H. Crespi, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3360 (2001).
27. J. Boronat, M.C. Gordillo, and J. Casulleras, *J. Low. Temp. Phys.* **126**, 199 (2002).
28. M.T. Cvitaš and A. Čiber, *Phys. Rev.* **B67**, 193401 (2003).
29. M.W. Cole, V.H. Crespi, G. Stan, C. Ebner, J.M. Hartman, S. Moroni, and M. Boninsegni, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 3883 (2000).
30. M.M. Calbi and M.W. Cole, *Phys. Rev.* **B66**, 115413 (2002).
31. M.C. Gordillo, J. Boronat, and J. Casulleras, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2348 (2000).

32. T.N. Antsygina, I.I. Poltavsky, and K.A. Chishko, *J. Low. Temp. Phys.* **138**, 223 (2005).
33. Т. Хилл, *Статистическая механика*, Изд-во иностр. лит., Москва (1960).
34. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, Москва (1964).
35. J.G. Dash, *Films on Solid Surfaces*, Academic Press (1975).
36. Д.Н. Зубарев, *Неравновесная статистическая термодинамика*, Наука, Москва (1971).
37. Т.Н. Анцыгина, В.А. Слюсарев, К.А. Чишко, *ФНТ* **21**, 583 (1995).
38. T. Takaishi and Y. Sensui, *Trans. Faraday Soc.* **59**, 2503 (1963).
39. C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, and J.E. Fisher, *Nature (London)* **388**, 756 (1997).
40. M. Bienfait, P. Zeppenfeld, N. Dupont-Pavlovsky, M. Muris, M.R. Johnson, T. Wilson, M. DePies, and O.E. Vilches, *Phys. Rev.* **B70**, 035410 (2004).
41. J. Pearce, M.A. Adams, O.E. Vilches, M.R. Johnson, and H.R. Glyde, *Phys. Rev. Lett.* **99** (2005).
42. G. Vidali, G. Ihm, H.-Y. Kim, and M.W. Cole, *Surf. Sci. Rep.* **12**, 133 (1991).
43. S.E. Weber, S. Talapatra, C. Journet, A. Zambano, and A.D. Migone, *Phys. Rev.* **B61**, 13150 (2000).
44. *Physics of Cryocrystals*, V.G. Manzhelii, Yu.A. Freeman, M.L. Klein, A.A. Maradudin (eds.), Woodbury, NY (1996).
45. M. Aichinger, S. Kilić, E. Krotscheck, and L. Vranješ, *Phys. Rev.* **B70**, 155412 (2004).
46. S. Talapatra and A.D. Migone, *Phys. Rev.* **B65**, 045416 (2002).
47. Р. Бэкстер, *Точно решаемые модели в статистической механике*, Мир, Москва (1985).

### Thermodynamics of quasi-one-dimensional deposits on carbon nanobundles

T.N. Antsygina, I.I. Poltavsky, K.A. Chishko, T.A. Wilson and O.E. Vilches

The low-temperature thermodynamics of helium adsorbed in external grooves on carbon nanotube bundles has been investigated theoretically. The basis of the theory is the lattice gas model treated within the method of Green functions. The proposed model describes properly not only the formation of one-dimensional (1D) condensate at the bottom of the groove but also the promotion of two secondary 1D chains (three-chain structure) and thus is adequate to study rather wide range of coverages at an initial stage of deposition. Temperature dependences of the deposit density in primary and secondary chains have been obtained. The energy, heat capacity and adsorption heat have been found as functions of both temperature and the total density of low-dimensional adsorbate for various magnitudes of binding energies in primary and secondary positions. The adsorption isotherms (adsorbate total density versus pressure) have been calculated for different temperatures. Experimentally measured set of adsorption isotherms of  $^4\text{He}$  deposited on single-wall carbon nanotube bundles have been presented. The measurements were performed in the temperature range 2–15 K. These experiments as well as known from literature data on methane adsorption isotherms are interpreted on the basis of proposed theoretical model.