

Теплоемкость ксенона, адсорбированного в канавках наносвязок

К.А. Чишко, Е.С. Соколова

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

Статья поступила в редакцию 4 ноября 2015 г., опубликована онлайн 23 декабря 2015 г.

Модель одномерного неидеального газа во внешнем поперечном силовом поле применена для интерпретации экспериментально наблюдаемых термодинамических свойств ксенона, осажденного в канавки на поверхности углеродных наносвязок. Неидеально газовая модель с парным взаимодействием не вполне адекватна для описания плотных адсорбатов (при низких температурах), однако она позволяет легко учесть обмен частицами между 1D адсорбатом и 3D атмосферой, который становится существенным фактором при промежуточных (для ксенона — порядка 35 K) и особенно высоких (~ 100 K) температурах. В настоящей работе мы рассматриваем 1D реальный газ с учетом только парного взаимодействия Леннарда-Джонса, однако при наличии точных условий равновесия по числу частиц между одномерным адсорбатом и трехмерной атмосферой измерительной ячейки. Низкотемпературная ветвь теплоемкости подгоняется независимо в модели упругой цепочки таким образом, чтобы получить наилучшее согласие теории и эксперимента в как можно более широкой области, начиная от нуля температур. Газовое приближение включается от температур, при которых фононная теплоемкость цепочки практически выходит на одномерный закон равномерного распределения. При этом принципиальные параметры обеих моделей могут быть выбраны так, что теплоемкость $C(T)$ цепочки практически непрерывно переходит в соответствующую зависимость газового приближения. Таким образом, можно ожидать, что адекватная интерпретация реальных температурных зависимостей теплоемкости низкоразмерных атомарных адсорбатов может быть достигнута путем разумного сочетания подходов, основанных как на фононном, так и на газовом приближениях. Основные параметры газового приближения (такие, как энергия десорбции), найденные из подгонки теории и эксперимента для теплоемкости ксенона, хорошо коррелируют с известными литературными данными.

Модель одновимірного неідеального газу у зовнішньому поперечному силовому полі застосовано для інтерпретації експериментально спостережуваних термодинамічних властивостей ксенону, осащеного в канавки на поверхні вуглецевих нанозв'язків. Неідеально газова модель з парною взаємодією не є цілковито адекватною для опису щільних адсорбатів (при низьких температурах), але вона дозволяє легко врахувати обмін частками між 1D адсорбатом та 3D атмосферою, який стає істотним фактором при проміжних (для ксенону приблизно 35 K) та особливо при високих (~ 100 K) температурах. У даній роботі ми розглядаємо 1D реальный газ з врахуванням лише парної взаємодії Леннарда-Джонса, але за наявності точних умов рівноваги по числу часток між одновимірним адсорбатом та тривимірною атмосферою вимірювальної комірки. Низькотемпературна гілка теплоємності підганяється незалежно в моделі пружного ланцюжка таким чином, щоб отримати найкращу згоду теорії та експеримента у якомога ширшій області, починаючи з нуля температур. Газове наближення включється від температур, за яких фононна теплоємність ланцюжка практично виходить на одновимірний закон рівнорозподілу. При цьому принципові параметри обох моделей можуть бути підібрані таким чином, що теплоємність $C(T)$ ланцюжка практично неперервно переходить у відповідну залежність газового наближення. Таким чином, можна очікувати, що адекватна інтерпретація реальних температурних залежностей теплоємності низьковимірних атомарних адсорбатів може бути досягнута шляхом розумного поєднання підходів, що ґрунтуються як на фононному, так і на газовому наближеннях. Основні параметри газового наближення (такі, як енергія десорбції), знайдені підгонкою теорії до експеримента для теплоємності ксенону, добре корелюють з відомими літературними даними.

PACS: **05.70.–a** Термодинамика;**81.07.–b** Наноматериалы и структуры: синтез и определение характеристик.

Ключевые слова: углеродные наносвязки, низкоразмерный адсорбат, теплоемкость.

1. Введение

Цель настоящей работы — установление границ применимости моделей квазиодномерных моноатомных цепочек с упругими связями (гармоническое приближение), широко применяемых в настоящее время для описания термодинамических свойств низкоразмерных адсорбатов на углеродных наносвязках, и предложение альтернативных подходов для решения такого рода задач. Теоретический анализ будет проведен в непосредственной связи с экспериментальными измерениями теплоемкости ксенона [1–3], осажденного в канавки на поверхности наносвязок. Авторы указанных работ интерпретируют результаты своих измерений с использованием модели фононов в одномерной одноатомной упругой цепочке, помещенной во внешнее силовое поле канавки на внешней поверхности наносвязки.

Преимуществом фононных моделей в цепочках является учет кинетической энергии атомов плотного адсорбата, что обеспечивает правильное поведение рассчитанных термодинамических функций системы при низких температурах. Недостаток простых фононных моделей состоит в том, что с повышением температуры, когда плотность адсорбата в канавках уменьшается, существенную роль начинают играть ангармонизмы, а затем делокализация отдельных атомов становится такой, что значительную часть времени они движутся как свободные частицы, взаимодействующие с соседями только при сравнительно редких взаимных столкновениях, и, наконец, атомы из канавок начинают активно десорбироваться в 3D атмосферу измерительной ячейки. Такие взаимодействия лишь весьма условно могут быть охарактеризованы как «пружинные» связи, и, соответственно, гармоническое приближение пригодно только при низких температурах. Более существенной проблемой оказывается то, что стандартные

модели цепочек не позволяют корректно учесть обмен частицами между низкоразмерным адсорбатом и трехмерной атмосферой, с которой находится в контакте измерительная ячейка, поскольку химический потенциал фононной подсистемы тождественно равен нулю [4,5], а нефононная часть свободной энергии не может быть непосредственно получена в рамках простого гармонического приближения [6,7].

Альтернативой здесь является, например, модель многослойной адсорбции в концепции решеточного газа [8–10], которая дает прекрасное согласие с известными экспериментальными данными [11–17] по гелию и метану. Модель решеточного газа позволяет естественным образом учесть процессы адсорбции–десорбции атомов на связках, однако решеточный газ по существу игнорирует наличие кинетической энергии атомов низкоразмерной подсистемы, а этот вклад может быть заметным при промежуточных температурах и умеренных плотностях, в особенности для системы, состоящей из тяжелых атомов. Поправки к стандартному решеточному газу, учитывающие кинетическую энергию адсорбата, естественным образом получаются в модели бозонов с твердой сердцевиной [18] (так называемый квантовый решеточный газ [19–21]), однако в данной работе мы ограничимся более простым подходом, основанным на известных методах статистической механики, используемых в теории реальных газов [4,22–28].

2. Теплоемкость цепочки в канавке

В приближении ближайших соседей гамильтониан одномерной цепочки из N атомов, связанных потенциалом межатомного взаимодействия $V(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$, которая помещена в канавку на внешней поверхности наносвязки (полагаем, что канавка ориентирована вдоль оси x), может быть представлен в виде:

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{n=1}^N \mathbf{p}_n^2 + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N \{V(|a_- \mathbf{v}_- + \mathbf{u}_n - \mathbf{u}_{n-1}|) + V(|a_+ \mathbf{v}_+ + \mathbf{u}_{n+1} - \mathbf{u}_n|)\} + \sum_{n=1}^N V_{\text{sub}}(\mathbf{u}_n). \quad (1)$$

Здесь $\mathbf{p}_n = (p_n^x, p_n^y, p_n^z)$ и $\mathbf{u}_n = (u_n^x, u_n^y, u_n^z)$ — соответственно импульсы и смещения атомов в узле n , a_{\pm} — равновесное расстояние до ближайших соседей, расположенных соответственно справа и слева от узла n одномерной решетки, $\mathbf{v}_{\pm} = (v_x, v_y, v_z)$ — единичный вектор в направлении на соответствующего ближайшего соседа в цепочке и $V_{\text{sub}}(\mathbf{u}_n)$ — потенциал поля подложки, отсчитанный от положения равновесия атома с номером n . В общем случае канавка на поверхности связки образована соседними трубками разных

диаметров и разной киральности [29], так что равновесная конфигурация цепочки будет представлять собой трехмерную ломаную линию, отрезки которой соединяют узлы, расположенные на разных расстояниях друг от друга ($a_+ \neq a_-$). Другими словами, равновесная конфигурация цепочки представляет собой одномерный массив дислокаций Френкеля–Конторовой [30–33] (массив дискретных солитонов), образованных в квазиодномерном (а фактически — трехмерном) несоизмеримом внешнем поле канавки. Соответственно, динамика

[34,35], а следовательно, и термодинамика такой системы будут существенно отличны от того, что принято обсуждать в модели простой одноатомной цепочки.

Если соседние трубки на поверхности связки имеют разные диаметры, смещение адсорбированного атома вдоль z -направления должно сопровождаться появлением силы, направленной вдоль оси y , и величина этой силы будет зависеть от величины смещения u_z . Если соседствующие трубки обладают разной киральностью, то смещение атома вдоль канавки будет сопровождаться кручением вектора смещения u с ненулевыми компонентами u_y и u_z вокруг x -оси, а также поворотом вектора смещения, который первоначально имел отличной от нуля только компоненту u_x . Кроме того, ввиду наличия собственного потенциального рельефа на поверхности трубок суммарный потенциал поля в канавке может быть как периодическим, так и аperiodическим в зависимости от диаметра и киральности трубок-соседей. И, наконец, если при всех перечисленных возможностях оказывается существенным потенциальный рельеф в x -направлении, движение одномерного адсорбата сведется к колебаниям цепочки взаимодействующих солитонов, обладающих внутренними степенями свободы.

Для получения полуколичественных результатов, пригодных для интерпретации реальных экспериментов, обычно используется упрощенная модель [36], в которой канавка образована гладкими трубками одинакового диаметра. В этом случае атомный рельеф подложки игнорируется и система представляет собой прямолинейную периодическую цепочку атомов, движущуюся в поперечном потенциале подложки, не зависящем от координаты вдоль цепочки. В настоящей работе мы будем использовать эту модель применительно к интересующей нас проблеме ксенона, адсорбированного на наносвязках, поскольку тяжелые атомы Хе имеют атомный радиус, превышающий период потенциального рельефа на трубках, так что при достаточно высоких плотностях покрытий (низкие температуры) атомы адсорбата не имеют хорошо определенных устойчивых позиций в поле канавки в направлении оси x .

Пусть связка составлена из бесконечных прямолинейных параллельных оси x атомно-гладких нанотрубок, так что в глобальных цилиндрических координатах (x, \mathbf{R}) , ось x которых расположена внутри связки (следовательно, $R^2 = y^2 + z^2$), координаты осей отдельных трубок будут \mathbf{R}_p ($p = 1, 2, \dots, \mathcal{N}$), а диаметры трубок D_p различны. Рассмотрим канавку между двумя произвольно выбранными трубками-соседами на внешней поверхности связки. Выберем локальную декартову систему координат для канавки таким образом, чтобы ось y этой системы была параллельна отрезку, соединяющему центры соседей, образующих канавку, а ось z была параллельна общей касательной к соприкасающимся эквипотенциальным поверхностям соседних трубок; при этом x -оси локальной и глобальной систем парал-

лельны. Посредством параллельного переноса в плоскости yz начало координат локальной системы фиксируется в минимуме межтрубочного потенциала. Движение индивидуального атома в потенциале подложки представляет собой достаточно сложную квантово-механическую задачу, и здесь мы сначала, следуя [36], ограничимся простейшим гармоническим приближением. Записанный в этом приближении потенциал взаимодействия с подложкой будет иметь вид

$$V_{\text{sub}}(\mathbf{u}_n) = \frac{\kappa_{ik}^{\text{sub}}}{2} u_n^i u_n^k, \quad (2)$$

где девять силовых констант из набора κ_{ik}^{sub} составляют тензор второго ранга. Потенциал подложки для атома в канавке в общем случае будет сложной функцией координат, если канавка образована соседними трубками разного диаметра и разной киральности, и поэтому вопрос о симметрии тензора κ_{ik}^{sub} может быть решен только после выбора конкретной модели для структуры трубок, составляющих связки. Мы, однако, предполагаем, что связка составлена из бездефектных гладких трубок одинакового радиуса. В этом случае тензор κ_{ik}^{sub} симметричен и оси локальной системы координат являются его главными осями, а $\kappa_{xx}^{\text{sub}} = 0$, так что

$$V_{\text{sub}}(\mathbf{u}_n) = \frac{\kappa_{yy}^{\text{sub}}}{2} (u_n^y)^2 + \frac{\kappa_{zz}^{\text{sub}}}{2} (u_n^z)^2, \quad (3)$$

причем

$$\kappa_{yy}^{\text{sub}} = \frac{\partial^2}{\partial y^2} V_{\text{sub}}(0); \quad \kappa_{zz}^{\text{sub}} = \frac{\partial^2}{\partial z^2} V_{\text{sub}}(0).$$

В такой геометрии постановка нашей задачи для одной цепочки в целом совпадает с формулировкой Шибера [36] за тем исключением, что в нашей системе координат ось y не совпадает с отрезком, соединяющим центры соседних трубок (как это принято в [36]), а только параллельна ему, и этот перенос необходим для помещения начала локальной системы координат в минимум подложечного потенциала.

Для записи в гармоническом приближении полного исходного гамильтониана (1) наряду с разложением поля подложки необходимо разложить потенциал взаимодействия ближайших соседей в цепочке. Здесь мы воспользуемся результатами нашей работы [37] (см. также [38]), откуда необходимый нам результат следует автоматически:

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{n=1}^N \mathbf{p}_n^2 + \frac{\kappa}{2} \sum_{n=1}^N [(u_n^x - u_{n-1}^x)^2 + (u_{n+1}^x - u_n^x)^2] + \frac{\lambda}{2} \sum_{n=1}^N [(\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_{n-1})^2 + (\mathbf{u}_{n+1} - \mathbf{u}_n)^2] + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N [\kappa_{yy}^{\text{sub}} (u_n^y)^2 + \kappa_{zz}^{\text{sub}} (u_n^z)^2], \quad (4)$$

где

$$\kappa = \frac{1}{2} \left[V''(a) - \frac{V'(a)}{a} \right] = \frac{V''(a)}{2} - \lambda(a), \quad \lambda = \frac{V'(a)}{2a}, \quad (5)$$

и мы получаем систему из трех независимых уравнений движения для каждой из компонент вектора смещений u_n :

$$\begin{aligned} \ddot{u}_n^x + \Omega_0^2 [2u_n^x - (u_{n+1}^x + u_{n-1}^x)] &= 0, \\ \ddot{u}_n^y + D [2u_n^y - (u_{n+1}^y + u_{n-1}^y)] + \Omega_y^2 u_n^y &= 0, \\ \ddot{u}_n^z + D [2u_n^z - (u_{n+1}^z + u_{n-1}^z)] + \Omega_z^2 u_n^z &= 0, \end{aligned} \quad (6)$$

причем

$$\Omega_0^2 = \frac{\kappa + \lambda}{m}; \quad D = \frac{\lambda}{m}; \quad \Omega_y^2 = \frac{\kappa_{yy}^{\text{sub}}}{m}; \quad \Omega_z^2 = \frac{\kappa_{zz}^{\text{sub}}}{m}.$$

Уравнения системы (6) с точностью до обозначений совпадают с аналогичными формулами, приведенными в работе [36].

Вторая силовая константа $\lambda \neq 0$ возникает, когда цепочка растянута или сжата так, что позиции узлов, расположенных в точках $x = an$, не совпадают с минимумом потенциала межатомного взаимодействия $V(x, \mathbf{R})$. В трехмерном кристалле это происходит при наличии статических деформаций решетки под действием однородной внешней нагрузки, однако в случае цепочки ситуация оказывается более сложной. Во-первых, роль внешней нагрузки для цепочки играет несоизмеримый рельеф подложки, приводящий к образованию мисфит-дислокаций. В случае, когда рельеф подложки несущественен, деформация цепочки могла бы осуществляться за счет внедрения в цепочку дополнительного атома. С другой стороны, акт внедрения сопровождается расталкиванием атомов цепочки, и если канавка достаточно плотно заполнена адсорбатом, то крайний атом в цепочке (если он не закреплен на каком-либо стопоре типа структурного дефекта нанотрубки) может быть вытолкнут из канавки, и число атомов в канавке останется прежним. Более вероятной оказывается, однако, ситуация, когда «лишний» атом не внедряется в цепочку, а оседает в позицию поверх нее. Если таких атомов не слишком много (по сравнению с числом N атомов цепочки), они воспринимаются как локальные дефекты на одномерной цепочке. Если же число атомов второго слоя сравнимо с $2N$, то конфигурация одномерного адсорбата в канавках близка к двух- или трехцепочечной структуре. Термодинамика трехцепочечного адсорбата детально изучена в работах [9,10] методом трансфер-матрицы в модели решеточного газа при произвольном заполнении позиций второго слоя. Если позиции верхнего ряда полностью заполнены, одномерный адсорбат может рассматриваться как трехцепочечный квазиодномерный кристалл [39]. Во всяком

случае ясно, что заметно сдеформировать цепочку можно только при наличии существенного рельефа подложки, при этом статическая конфигурация цепочки будет заметно отличаться от прямой линии, и модуль D может оказаться не малым. В случае же гладкой канавки всегда выполняется условие $|D| \ll \Omega_y^2, \Omega_z^2$, и система уравнений (6) упрощается:

$$\begin{aligned} \ddot{u}_n^x + \Omega_0^2 [2u_n^x - (u_{n+1}^x + u_{n-1}^x)] &= 0, \\ \ddot{u}_n^y + \Omega_y^2 u_n^y &= 0, \\ \ddot{u}_n^z + \Omega_z^2 u_n^z &= 0. \end{aligned} \quad (7)$$

Спектр такой задачи получается элементарно [22,40,41]. Он имеет три ветви, две из которых, ω_y и ω_z , отвечают эйнштейновским осцилляторам, а одна, ω_x , представляет собой одномерные продольные фононы:

$$\omega_x^2(k) = \Delta^2 + 4\Omega_0^2 \sin^2 \frac{ka}{2}, \quad \omega_y^2(k) = \Omega_y^2, \quad \omega_z^2(k) = \Omega_z^2. \quad (8)$$

Здесь

$$k = \frac{2\pi}{aN} j, \quad \left(j = -\left(\frac{N}{2}-1\right) \dots -1, 0, +1, \dots \left(\frac{N}{2}-1\right), \frac{N}{2} \right),$$

есть одномерный волновой вектор вдоль оси x , а число частиц N в цепочке без ограничения общности можно считать четным, либо ограничивать зону целой частью числа $N/2$ ввиду очевидного условия $N \gg 1$ [40]. В спектр $\omega_x(k)$ введена щель Δ , связанная как с конечностью размера цепочки, так и с наличием малого, но все же конечного потенциального рельефа вдоль канавки, вклад которого становится определяющим при $k \rightarrow 0$ [42]. Поскольку для ксенона можно положить $\Delta \ll 2\Omega_0$, в дальнейших расчетах мы пренебрежем этой величиной, понимая, что тем самым мы не описываем теплоемкость при самых низких ($0 \leq T \leq \Delta$) температурах.

Статистическая сумма системы Z есть, таким образом, произведение трех сомножителей

$$\mathcal{Z}_N = \mathcal{Z}_N^{(x)} \mathcal{Z}_N^{(y)} \mathcal{Z}_N^{(z)}, \quad (9)$$

где $\mathcal{Z}_N^{(x)}$ — статсумма одномерной цепочки [6], а $\mathcal{Z}_N^{(y)}$ и $\mathcal{Z}_N^{(z)}$ — статсуммы одномерных гармонических осцилляторов [22], для которых мы будем использовать ниже соответствующие квантовые выражения, поскольку нам необходимо получить адекватное описание системы прежде всего в области низких температур. В связи с этим необходимо отметить, что приближение гармонического осциллятора для поперечного движения атомов цепочки является довольно грубым, так как гармонический осциллятор движется в бесконечно глубокой параболической яме, в то время как реальный адсорбат находится в яме конечной глубины, форма которой соответствует параболе только вблизи ее дна. По этой причине для описания термоди-

намики цепочки при промежуточных температурах необходимо, как минимум, учет ангармонизмов [22,43]; к обсуждению этого вопроса мы вернемся ниже*.

Итак, свободная энергия цепочки из N атомов в гладком желобе может быть представлена в виде [6,7,22]

$$F_N(T) = \frac{N}{\pi} T \int_0^{\pi} dq \ln \{1 - \exp[-\beta \omega_x(q)]\} + NT \sum_{v=y,z} \ln \{1 - \exp[-\beta \Omega_v]\}, \quad (10)$$

где $\beta = T^{-1}$ и $q = ak$, а также обычным образом произведен переход от суммирования к интегрированию по k в пределах первой зоны [6] и опущены не зависящие от температуры слагаемые, несущественные для вычисления теплоемкости. Формула (10) записана в безразмерной энергетической системе единиц, где постоянная Больцмана и постоянная Планка равны единице, и, таким образом, энергия и частота измеряются в градусах Кельвина. При необходимости переход к размерным единицам осуществляется умножением свободной энергии (10) на постоянную Больцмана, а теплоемкость адсорбата, приходящаяся на одну частицу при фиксированном N , получается стандартным образом [6,22],

$$C_N(T) = -\frac{T}{N} \left(\frac{\partial^2 F_N(T)}{\partial T^2} \right)_N = \frac{N}{\pi} \int_0^{\pi} dq (\beta \omega_x(q))^2 \frac{\exp(-\beta \omega_x(q))}{[1 - \exp(-\beta \omega_x(q))]^2} + \sum_{v=y,z} (\beta \Omega_v)^2 \frac{\exp(-\beta \Omega_v)}{[1 - \exp(-\beta \Omega_v)]^2}. \quad (11)$$

Теперь посмотрим, в какой мере выражение (11) позволяет описать реальный эксперимент [1–3]. Подгонка осуществляется выбором энергетических параметров $\Omega_0, \Omega_y, \Omega_z$ (без существенного ограничения общности можно полагать $\Omega_y = \Omega_z$), а также заданием максимального числа частиц N в одномерном адсорбате. При подгонке теплоемкости в размерных единицах (гауссова система) число частиц одномерной подсистемы мы будем характеризовать произведением $k_B N = \nu_0 R$ (где ν_0 — число молей низкоразмерного адсорбата в цепочках, а R — газовая постоянная). Совершенно очевидно, что модель одномерной цепочки пригодна для описания плотного адсорбата, т.е. предельно низкотемпературной ветви теплоемкости, и, следовательно, подгонку в рамках цепочечной модели необходимо производить именно в низкотемператур-

ной области. Несмотря на то что основными параметрами такой подгонки являются частоты Ω_0, Ω_y и Ω_z , необходимо подчеркнуть важность подгонки по значению ν_0 . Дело в том, что в эксперименте *a priori* не может быть точно определено количество газа, осажденного в низкоразмерной подсистеме, в особенности, если эта подсистема содержит несколько типов позиций с разными энергиями адсорбции. Именно это обстоятельство вынуждает считать ν_0 подгоночным параметром и выполнять привязку по этому параметру, учитывая некоторые специфические особенности экспериментальной кривой теплоемкости. Более подробно вернемся к этому вопросу в конце следующего раздела.

На рис. 1 представлен результат такой подгонки для значений параметров $\Omega_0 = 20,5$ К, $\Omega_y = \Omega_z = 41$ К, $k_B N = 3,15$ эрг/К. Несмотря на то что эта подгонка выглядит несколько лучше, чем та, которая предложена в [1–3], она все же относится только к низкотемпературной части кривой теплоемкости и совершенно не подходит для объяснения экспериментальных зависимостей при температурах выше 30 К. Причина этого вполне понятна. При температурах выше 30 К существенную роль начинают играть процессы десорбции, в результате чего адсорбат в канавках становится разреженным. Это вначале приводит к тому, что эффективные силовые константы в 1D подсистеме уменьшаются, затем включаются ангармонизмы и, наконец, одномерный адсорбат начинает вести себя как одномерный неидеальный газ, плотность которого понижается с увеличением температуры. Десорбированные

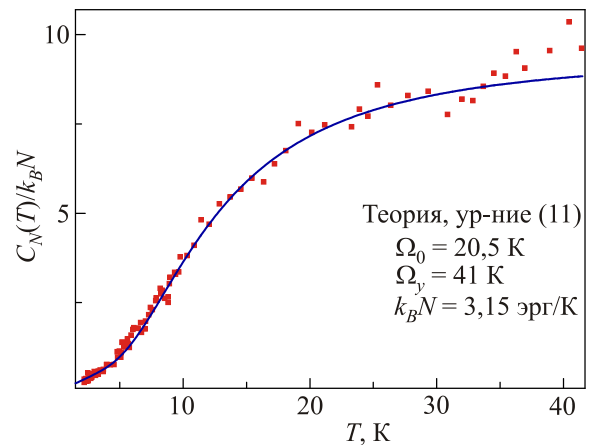


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости ксенона, адсорбированного в канавках наносвязок. Точки — эксперимент [1–3], сплошная линия — зависимость, даваемая выражением (11). Значения подгоночных параметров указаны на рисунке. Начальный участок (0–1,5 К) теоретической кривой исключен из рассмотрения (см. пояснения в разд. 4).

* Отметим здесь же, что при изучении низкотемпературной термодинамики молекулярного адсорбата в грубом приближении сюда непосредственно может быть включена вращательная (либронная) статсумма молекул, однако строгий подход к этой задаче требует учета трансляционно-ротационного взаимодействия в молекулярном кристалле [44,45], что приведет в конечном итоге не только к вращательным поправкам, но и к перенормировке фоннного спектра.

атомы переходят в трехмерную атмосферу замкнутой измерительной ячейки, и существенную роль начинает играть массообмен между 1D и 3D подсистемами. В процессе эксперимента фактически измеряется суммарная теплоемкость низкоразмерного адсорбата на наносвязках и заключенной в измерительной ячейке трехмерной газовой атмосферы, которая находится в равновесии с адсорбатом. Таким образом, N атомов газа, запущенные в ячейку, распределяются между 1D подсистемой, осажденной на связки (число атомов N_{1D}), и 3D атмосферой (число атомов N_{3D}), причем $N = N_{1D} + N_{3D}$. При изменении температуры соотношение между N_{1D} и N_{3D} изменяется вследствие адсорбции–десорбции атомов, а сами эти величины определяются из условий термодинамического равновесия между подсистемами. Ниже мы переходим к рассмотрению такой ситуации с использованием простой качественной модели одномерного неидеального газа, находящегося в поперечном силовом поле, которое задается потенциальной ямой конечной глубины.

3. Одномерный неидеальный газ в канавке

Задача об одномерном неидеальном газе впервые рассматривалась в работе [46] и в дальнейшем подробно изучалась в различных аспектах [23,25–28]. Специфика нашего рассмотрения состоит в том, что низкоразмерный адсорбат представляет собой плотный 1D газ во внешнем поперечном поле. При рассмотрении цепочки в предыдущем разделе мы полагали, что атомы цепочки совершают поперечное движение в параболической яме бесконечной глубины и, соответственно, импульс продольного движения может быть произвольным. Здесь мы рассмотрим задачу об одномерном одноатомном газе, движущемся в канавке, где потенциальная яма для поперечного движения имеет конечную глубину. Нижайший уровень в этой яме, $-E_0 < 0$, есть энергия связи атома с канавкой. Для простоты будем считать, что в яме присутствует только один уровень $-E_0$. В этом случае статсумма для поперечных степеней свободы приобретает вид

$$\mathcal{Z}_N^{(y)} \mathcal{Z}_N^{(z)} = \left[1 + \exp\left(\frac{E_0}{T}\right) \right]^{2N}. \quad (12)$$

Соответственно, импульс продольного движения $p_x \equiv p$ также ограничен сверху предельным значением $|p| \leq p_m \sim \sqrt{2mE_p}$ (частицы с импульсом $p > p_m$ десорбируются в 3D атмосферу), так что гамильтониан одномерной подсистемы есть

$$H = \frac{1}{2m} \sum_{n=1}^N p_n^2 + \sum_{n=1}^N V(|x_{n+1} - x_n|). \quad (13)$$

$|p_n| \leq p_m$

Здесь мы снова ограничиваемся приближением ближайших соседей, но, в отличие от работ [26–28], принимаем, что атомы связаны стандартным потенциалом Леннард-Джонса (LD), дополненным жесткой сердцевиной при $x < x_c = 2r_a$ (r_a — атомный радиус жесткой сферы),

$$V(x) = \begin{cases} +\infty, & \text{при } x < x_c \\ 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{x}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{x}\right)^6 \right] & \text{при } x > x_c \end{cases}, \quad (14)$$

где ϵ и σ — параметры LD потенциала [5,47]. Принятые в литературе значения этих параметров есть $4\epsilon = 221\text{--}230$ К, $\sigma = 3,92\text{--}4,10$ Å [47,48]. Минимум LD потенциала, равный $V(x_0) = -\epsilon$, достигается при $x_0 = 2^{1/6}\sigma$.

Сразу подчеркнем, что такая модель дает теплоемкость, не зависящую от температуры, а потому она непригодна для описания плотных адсорбатов, для которых как раз более адекватной оказывается рассмотренная выше модель упругой цепочки. Модель одномерного неидеального газа оказывается полезной при промежуточных и высоких температурах, где существенный вклад в термодинамику вносят процессы десорбции атомов с различных позиций на сложной системе связок, что невозможно интерпретировать в модели цепочек, тепловые свойства которых формируются одномерными фононами, химический потенциал которых равен нулю. Процессы адсорбции–десорбции и обмен частицами между подсистемами разной размерности могут быть эффективно учтены в модели решеточного газа с помощью известных условий равновесия [9,10], однако решеточный газ в стандартной постановке игнорирует наличие кинетической энергии атомов адсорбата, что вполне допустимо для описания адсорбции легких газов, таких как гелий или метан, но может оказаться недостаточным для тяжелых элементов, таких как ксенон.

Входящая в (9) каноническая статсумма $\mathcal{Z}_N^{(x)}$ одномерного адсорбата из N атомов, размещенных в канавке длины L , будет иметь вид

$$\mathcal{Z}_N^{(x)} = \mathcal{Z}_N^{(id)} \left\{ 1 + \frac{B_2(T, l_0)}{l_0} \right\}^{N-1}. \quad (15)$$

Здесь $B_2(T, l_0)$ — второй вириальный коэффициент [4,5,24],

$$B_2(T, l_0) = \int_0^{l_0} dy \{ \exp[-\beta V(y + x_c)] - 1 \}, \quad (16)$$

а $l_0 = L - Nx_c$ — «свободный» объем 1D подсистемы. Нам удобно ввести в качестве $B_2(T, l_0)$ величину, вдвое большую по сравнению с обычным ее определением в трехмерном случае [4]. Это связано с тем, что в трехмерном газе второй вириальный коэффициент

учитывает взаимодействие из $C_N^2 = N(N-1)/2 \sim N^2/2$ парных столкновений, в то время как в одномерной канавке (цепочке) столкновения возможны только с ближайшими соседями, а их число пропорционально N . Далее,

$$\mathcal{Z}_N^{(id)} = \frac{l_0^N}{(2\pi\hbar)^N N!} \left[\sqrt{2\pi m T} \operatorname{erf}(\sqrt{\beta E_p}) \right]^N \quad (17)$$

есть статсумма одномерного адсорбата из невзаимодействующих атомов — одномерного «идеального» газа твердых шаров с конечным импульсом десорбции $p_m < \infty$, где $\operatorname{erf}(x)$ — интеграл вероятности (error function) [49,50] (напомним, что ниже мы используем систему единиц, в которой $k_B = \hbar = 1$). Поскольку $N \gg 1$, то

$$l_0 = L \left(1 - \frac{N}{\mathcal{B}} \right) = L(1 - \rho),$$

где $\mathcal{B} = L/x_c$ — число ячеек решеточного газа размером x_c на длине канавки L , а ρ — линейная плотность 1D адсорбата в канавке.

Свободная энергия одномерного газа $F(T, l_0)$ в термодинамическом пределе $N \gg 1$ равна

$$\begin{aligned} \frac{F(T, l_0)}{TN} = & -\frac{1}{N} \ln \mathcal{Z}_N = \ln N - 1 - \ln[\gamma(\mathcal{B} - N)\sqrt{T}] - \\ & - \ln \operatorname{erf}(\sqrt{\beta E_p}) - \ln \left[1 + \frac{B_2(T, l_0)}{l_0} \right] - 2 \ln[1 + \exp(\beta E_0)], \end{aligned} \quad (18)$$

причем коэффициент

$$\gamma^2 = \frac{mk_B x_c^2}{2\pi\hbar^2},$$

записанный в размерном виде, представляет собой обратную температуру. Второй вириальный коэффициент (16) с учетом (14) может быть преобразован к виду

$$\begin{aligned} B_2(T, l_0) = & \int_0^{l_0} dy \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(4\beta\varepsilon)^n}{n!} \left(\frac{\sigma}{y+x_c} \right)^{6n} \sum_{k=0}^n (-1)^k C_n^k \left(\frac{\sigma}{y+x_c} \right)^{6k} = \\ = & \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(4\beta\varepsilon)^n}{n!} \sum_{k=0}^n (-1)^k C_n^k \frac{\sigma^{6(n+k)}}{6(n+k)-1} \left[\left(\frac{1}{x_c} \right)^{6(n+k)-1} - \left(\frac{1}{l_0+x_c} \right)^{6(n+k)-1} \right], \end{aligned} \quad (19)$$

и в таком представлении мы получаем фактически точное выражение для свободной энергии одномерного неидеального газа с LD взаимодействием. В разложении (19) достаточно ограничиться первым слагаемым с $n = 1$, так что

$$\begin{aligned} \frac{B_2(T, l_0)}{l_0} = & \\ = & \frac{4\alpha\beta\varepsilon}{\mathcal{B} - N} \left\{ \frac{1}{5} - \frac{\alpha}{11} - \frac{1}{(\mathcal{B} - N + 1)^5} \left[\frac{1}{5} - \frac{\alpha}{11(\mathcal{B} - N + 1)^6} \right] \right\}, \end{aligned} \quad (20)$$

где

$$\alpha = \left(\frac{\sigma}{x_c} \right)^6.$$

Кроме того, надо учесть, что, несмотря на конечный предел выражения (19) при $N \rightarrow \mathcal{B}$, т.е. для плотных покрытий ($\rho \rightarrow 1$), само приближение второго вириального коэффициента справедливо именно в «газовой» фазе, т.е. при не слишком близких к единице плотностях одномерного адсорбата [4,5,24], в противном случае необходимо учитывать следующие члены разложения по степеням плотности, т.е., по существу, многочастичное взаимодействие. Поскольку обсуждаемая модель в целом непригодна для описания одномерной подсистемы при $T \rightarrow 0$, ограничимся случа-

ем умеренно плотных покрытий, когда обмен частицами между 1D и 3D подсистемами становится уже существенным, но все же $\mathcal{B} - N \gg 1$, так что можно написать

$$\frac{B_2(T, l_0)}{l_0} = \frac{4\beta\varepsilon b}{\mathcal{B} - N} = \frac{4\beta\varepsilon_0 b}{1 - \rho} = \varphi(\rho, T), \quad (21)$$

где

$$\varepsilon_0 = \frac{\varepsilon}{B}, \quad b = \alpha \left(\frac{1}{5} - \frac{\alpha}{11} \right).$$

После этого выпишем условие равновесия, для чего химический потенциал низкоразмерной подсистемы

$$\mu_{1D} = \frac{\partial F(T, l_0)}{\partial N} = \mu_{3D} \quad (22)$$

приравняем к химическому потенциалу трехмерной атмосферы μ_{3D} , в качестве которой будем рассматривать идеальный газ [22]. В результате получаем трансцендентное уравнение для определения плотности низкоразмерного адсорбата,

$$\begin{aligned} \ln \frac{\rho}{1-\rho} + \frac{\rho}{1-\rho} - \ln[\xi(\eta - \rho)] - \ln(1 + \kappa(\rho, T)) - \\ - \frac{\rho}{1-\rho} \left[\frac{\varphi(\rho, T)}{1 + \varphi(\rho, T)} \right] = \Phi(T). \end{aligned} \quad (23)$$

Здесь

$$\eta = \frac{\mathcal{N}}{\mathcal{B}}, \quad \xi = \frac{\mathcal{B}}{\mathcal{B}_3}, \quad (24)$$

$\mathcal{N} = N + N_3$ — полное число частиц в замкнутой 1D+3D системе, N_3 — число частиц в трехмерной атмосфере, \mathcal{B}_3 — емкость 3D подсистемы (число ячеек 3D решеточного газа), а правая часть уравнения (23) есть функция только температуры, имеющая вид

$$\Phi(T) = \ln \frac{\operatorname{erf}(\sqrt{\beta E_p}) [1 + \exp(\beta E_0)]^2}{\gamma^2 T}. \quad (25)$$

Решение уравнения (23) осуществляется с помощью несложной численной процедуры, для выполнения которой, однако, необходимо корректно задать параметры системы, определяемые согласно (24). Наиболее существенным параметром из этого набора является перенормированная энергия взаимодействия в адсорбате ε_0 . Формально это есть глубина потенциальной ямы LD, распределенная по \mathcal{B} ячейкам 1D решеточного газа, однако в плотном адсорбате (упругой цепочке) этот параметр фактически теряет смысл: термодинамика газа с парным LD взаимодействием индивидуальных атомов реализуется только при малых плотностях (т.е. буквально в газовой фазе), в то время как свойства упругой цепочки есть результат коллективного взаимодействия (как в обычном кристалле). В наших терминах это означает, что гамильтониан 1D подсистемы должен быть устроен таким образом, чтобы при малых плотностях он соответствовал бы газовому пределу (13), а с повышением плотности ρ переходил бы в гамильтониан цепочки (1). Реализация такой схемы означает описание в рамках единой концепции фазового перехода газ–жидкость–кристалл в 1D геометрии, что на сегодняшний день остается нерешенной проблемой, обсуждение которой выходит далеко за рамки настоящей работы. По этой причине будем рассматривать ε_0 как эффективный подгоночный параметр, имеющий смысл энергии межатомного взаимодействия в адсорбате.

После определения функции $\rho(T)$ теплоемкость системы (приходящаяся на одну частицу адсорбируемого газа) может быть представлена в виде

$$\frac{C(T)}{k_B \mathcal{N}} = \frac{C(T)}{v_0 R} = \frac{\rho}{\eta} c_{1D}(T) + \left(1 - \frac{\rho}{\eta}\right) c_{3D}(T), \quad (26)$$

где v_0 — полное количество молей газа в системе, R — универсальная газовая постоянная, а c_{1D} и $c_{3D} = 3/2$ — соответственно теплоемкости в 1D и 3D подсистемах в расчете на одну частицу каждой из подсистем,

$$c_{1D} = -\frac{T}{N} \frac{\partial^2 F(T, N)}{\partial T^2} = \frac{1}{2} [1 - Q(T)] - Q(T) (\beta E_p + Q(T)) + \frac{\beta \phi(\rho, T)}{[1 + \beta \phi(\rho, T)]^2} + 2(\beta E_0)^2 \frac{\exp(-\beta E_0)}{[1 + \exp(-\beta E_0)]^2}, \quad (27)$$

где

$$Q(T) = \sqrt{\frac{\beta E_p}{\pi}} \frac{\exp(-\beta E_p)}{\operatorname{erf}(\sqrt{\beta E_p})}. \quad (28)$$

На рис. 2 представлен результат подгонки температурной зависимости теплоемкости адсорбированного ксенона в той области, где модель цепочки (кривая 1) не описывает реальный эксперимент. На экспериментальной зависимости $C(T)$ (см. рис. 2) наблюдаются немоности в виде заметных изломов при температурах вблизи 40 К, а, кроме того, разброс экспериментальных точек возрастает с температурой вследствие активной десорбции. Это дает основание предположить, что низкоразмерная подсистема содержит несколько типов позиций для адсорбции с разными энергиями E_0 . Такого рода эффект был ранее обнаружен для гелия, осажденного в канавки и межтрубочные промежутки наносвязок [11,13], где экспериментально определена изотерическая теплота адсорбата (т.е. фактически теплоемкость низкоразмерной подсистемы). Указанные экспериментальные зависимости были успешно интерпретированы в работах [9,10] в рамках модели решеточного газа. Здесь мы

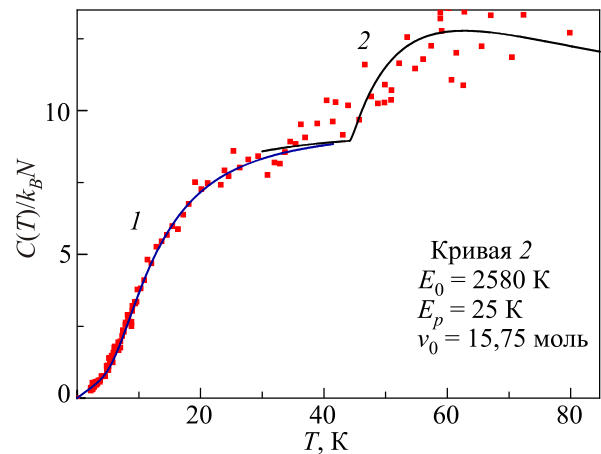


Рис. 2. Интерпретация теплоемкости ксенона на наносвязках в рамках модели 1D неидеального газа, находящегося в равновесии с 3D атмосферой. Точки — эксперимент [1–3], кривая 1 — зависимость, даваемая выражением (11), кривая 2 — одномерный неидеальный газ при следующих значениях параметров: $\varepsilon_0 = 1$ К, $\gamma^2 = 8,33$ К⁻¹, $\xi = 1$, $\eta = 1.1$, $\alpha = 0,95$. Значения остальных параметров указаны на рисунке.

рассмотрим простую качественную интерпретацию поведения $C(T)$, опираясь на изложенную выше модель реального газа. Предположим, что в низкоразмерной подсистеме имеются позиции с одной энергией основного состояния $E_0 = 2580$ К (что соответствует расчетному значению, представленному в работе [48]). Кривая 2 на рис. 2 представляет зависимость (26), подогнанную к эксперименту в интервале температур 30,5–85,5 К выбором второго принципиального параметра задачи, $E_p = 25$ К. Чтобы пояснить, как выбирается значение этого параметра, рассмотрим более подробно ход «газовой» теплоемкости. Резкий излом на этой ветви кривой теплоемкости с последующим максимумом на ней связан с включением двухуровневой системы, моделирующей поведение адсорбата в яме конечной глубины. Безусловно, используемая модель является весьма грубой, но тем не менее она дает вполне разумную качественную интерпретацию наблюдаемого поведения $C(T)$. Ниже излома свободный объем 1D подсистемы быстро обращается в нуль, т.е. в канавке находится адсорбат с плотностью $\rho \sim 1$. Такой адсорбат может рассматриваться как «цепочка» атомов со средней кинетической энергией $E_p = 25$ К на атом, что хорошо согласуется с результатами предыдущего раздела (напомним, что силовая константа для продольной моды в упругой цепочки есть $\Omega_0 = 20,5$ К, см. рис. 1). Выше излома начинается переход адсорбата в 3D атмосферу, и хотя относительное число десорбированных атомов в начале процесса невелико, оно быстро нарастает, а каждый акт переноса связан с заметной энергией E_0 , что в итоге дает быстро возрастающий с температурой вклад в теплоемкость системы. Таким образом, кажется естественным привязать горизонтальный участок «газовой» ветви к теплоемкости упругой цепочки в области ее выхода на закон равнораспределения, и эта привязка должна производиться именно выбором значения E_p . Чтобы проиллюстрировать влияние этого параметра на поведение $C(T)$, на рис. 3 мы приводим семейство графиков, отвечающих пяти различным значениям $E_p = 15, 25, 105, 1005, 2005$ К при фиксированном значении $E_0 = 2580$ К. По нашему мнению, значение $E_p = 25$ К, для которого построен график на рис. 2, наилучшим образом соответствует условию непрерывного перехода кривой теплоемкости от упругой цепочки к 1D неидеальному газу с десорбцией. Физический смысл параметра E_p будет обсужден в следующем разделе.

4. Обсуждение результатов

Результаты, полученные в работе, позволяют утверждать, что модель одномерной упругой цепочки вполне достаточна для адекватного описания теплоемкости низкоразмерных атомарных адсорбатов при низких температурах (и, соответственно, высоких плотностях газа, осажденного в канавках). Важно подчеркнуть, что согласие теории и эксперимента в этом случае может

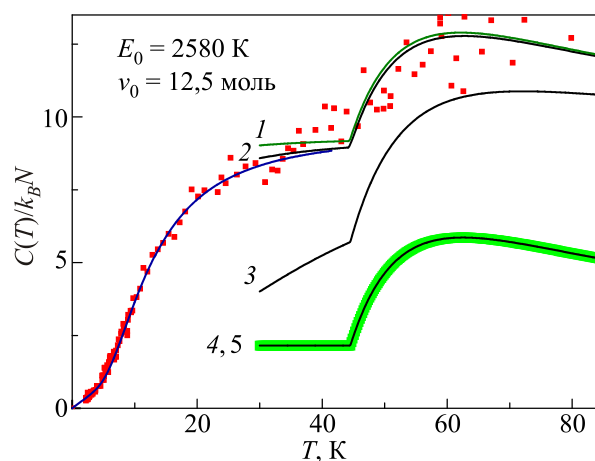


Рис. 3. Подгонка теплоемкости по параметру E_p , К: 15(1), 25(2), 105(3), 1005(4), 2005(5). Значения остальных параметров такие же, как на рис. 2. Видно, что кривые, соответствующие $E_p = 1005$ К и $E_p = 2005$ К, в точности совпадают.

быть достигнуто с учетом вклада поперечных степеней свободы, которые рассматриваются как двумерные анизотропные эйнштейновские осцилляторы. Таким образом, в качестве подгоночных параметров в модели фигурируют три силовых константы (одна продольная и две поперечных), которые оказываются, вообще говоря, различными. Вместе с тем набор из этих трех подгоночных параметров не позволяет достичь удовлетворительного соответствия теории и эксперимента во всей области температур: попытка протянуть зависимость (11) на всю температурную ось приводит к потере согласия в окрестности нуля температур, т.е. там, где модель цепочки заведомо справедлива. В работе [42] предложен оригинальный способ учета поля подложки: цепочка предполагается имплантированной в материнский кристалл, взаимодействие с атомами которого и дает эффект подложки. Таким образом, цепочка рассматривается как линейный дефект на поверхности трехмерного кристалла. Этот подход, однако, не дает возможности непосредственного сравнения с нашими результатами, поскольку подложка в [42] выбрана соизмеримой, что сразу делает все три моды щелевыми, и, следовательно, вблизи нуля температур теплоемкость оказывается экспоненциальной функцией температуры. Кроме того, авторы [42] сделали попытку достичь согласия с экспериментом в максимально широкой области температур, что приводит к заметному рассогласованию теории и эксперимента в области 12–35 К. Мы же стремились добиться этого согласия в максимально возможном интервале, прилегающем к началу координат, и при выбранных значениях параметров не только достигли согласия в интервале 2–30 К, но и автоматически вышли на «ступеньку» при температуре ~ 35 К, что дает возможность однозначно нормировать зависимость $C(T)$ на число осажденных атомов и тем самым определить

количество низкоразмерного адсорбата. При этом, однако, мы учитываем, что спектр простой одномерной упругой цепочки в форме (8) не позволяет корректно описать поведение теплоемкости непосредственно вблизи нуля температур. Помимо известных формальных обстоятельств [42] этот факт имеет простое физическое обоснование. При наличии сколь угодно малого потенциального рельефа вдоль x -оси продольная мода $\omega_x^2(k)$ должна иметь щель, величина которой, однако, мала по сравнению с $4\Omega_0^2$. Тем не менее вклад щелевого слагаемого в спектре будет определяющим в пределе $k \rightarrow 0$, так что в непосредственной малой окрестности нуля температур продольная мода даст не линейную, а экспоненциальную зависимость $C(T)$. Поскольку мы ставили своей задачей привязку теории к эксперименту в области выше 2 К (где, собственно, имеются в наличии экспериментальные данные), мы не стали обсуждать роль продольного рельефа, ограничившись простой моделью гладкой канавки. По этой причине на рис. 1 мы приводим и обсуждаем кривую теплоемкости для $T > 2$ К. В интервале температур 2–35 К упругая цепочка в сочетании с поперечными степенями свободы (8) дает удовлетворительное описание наблюдаемого поведения теплоемкости ксенона на наносвязках.

Невозможность получить в рамках цепочечной концепции описание теплоемкости низкоразмерного адсорбата во всей области температур означает, что модель гармонической цепочки недостаточна для интерпретации поведения адсорбата при промежуточных и высоких температурах, и основным недостатком здесь является невозможность корректного учета обмена частицами между адсорбатом и 3D атмосферой. Описание процессов адсорбции–десорбции в модели гармонической цепочки вообще невозможно, поскольку цепочка находится в параболической потенциальной яме бесконечной глубины. Возможной модификацией в связи с этим может быть учет ангармонизмов в яме конечной глубины, что ведет к появлению теплового расширения в одномерной подсистеме, т.е. к уменьшению плотности адсорбата с повышением температуры. Условия равновесия с 3D подсистемой в этом случае могут быть выписаны в виде равенства давлений в обеих подсистемах, однако для этого необходимо корректно определить «одномерное давление» в адсорбате. Наиболее естественный способ такого учета состоит в записи статсуммы на основе гамильтониана (1), который описывает адсорбат как одномерный неидеальный газ во внешнем поле, однако чтобы получить свойства такого газа при произвольных плотностях $0 < \rho < 1$, необходим последовательный учет взаимодействия в системе, что в общем случае представляет собой сложную проблему [25–28]. Мы рассматриваем упрощенную модель 1D реального газа твердых шаров с парным взаимодействием Леннард-Джонса в приближении второго вириального коэффициента, а поле подложки моделируется простой двухуровневой системой. Несмотря на то,

что в таком подходе может быть получено точное представление для $B_2(T)$, результат должен рассматриваться как качественная оценка, поскольку приближение второго вириального коэффициента справедливо лишь при достаточно малых плотностях ρ в системе [4]. Тем не менее используемая нами схема позволяет точно учесть условия равновесия по числу частиц между 1D и 3D подсистемами, и это обстоятельство дает возможность сделать важные заключения как о свойствах адсорбата, так и о возможной структуре изучаемой системы в целом. Например, мы получаем ответ на вопрос, почему сравнительно малые количества атомарного адсорбата дают заметный вклад в теплоемкость системы. Приведенные в работе оценки показывают, что энергия связи ксенона в канавках наносвязок составляет порядка 2580 К (что совпадает с расчетными данными об энергии основного состояния в канавке [48]), так что переход уже небольшого числа атомов Xe с подложки в 3D атмосферу идеального газа приводит к существенному перераспределению энергии между адсорбатом и атмосферой. На стадии активной десорбции (выше 35 К) с ростом температуры возрастает роль флуктуаций, что находит свое отражение в заметном разбросе экспериментальных точек на кривой теплоемкости $C(T)$.

Специального обсуждения заслуживает роль параметра E_p . Обрезание интеграла в статсумме (17) верхним пределом $p_m \sim \sqrt{2mE_p}$ необходимо по той причине, что движение атома в 1D подсистеме происходит в свободном объеме, величина которого уменьшается до нуля при стремлении плотности одномерного адсорбата к единице. Таким образом, фазовый объем отдельного атома должен быть неизбежно ограничен и по оси импульсов, что и определяет энергетический параметр E_p . При подгонке теории к эксперименту мы зафиксировали энергию основного состояния в канавке значением, взятым из литературных источников [48], так что фактическим подгоночным параметром остается только E_p , и, как видно на рис. 2, выбор этого параметра позволяет прекрасно «сшить» теплоемкость цепочки с теплоемкостью неидеального газа при значении $E_p = 25$ К, что хорошо согласуется с подогнанным значением силовой константы в цепочке $\Omega_0 = 20,5$ К. Физически при температуре Ω_0 цепочка с упругими связями «рассыпается» в плотный одноатомный газ, и именно этот факт подтверждается согласованием хода двух ветвей теплоемкости на рис. 1 после указанного выбора E_p .

5. Заключение

Модель для адекватного описания термодинамики адсорбата на связках должна прежде всего опираться на возможно более точные представления о характере и энергетических параметрах позиций для адсорбции в конкретном образце, на котором производится экспери-

мент. Такого рода анализ предполагает наличие информации, во-первых, о потенциалах взаимодействия молекул адсорбата со связками и, во-вторых, о возможной структуре и свойствах адсорбата в таких потенциальных полях. На сегодняшний день в литературе известны результаты расчетов потенциалов взаимодействия [48], а также оценки энергии связанного состояния атома на связке [52], однако работы в этом направлении должны быть продолжены. Из проведенного анализа видно, что актуальным является построение теории, которая могла бы в рамках единого подхода описать термодинамику адсорбата как при низких (модель цепочки), так и при высоких (модель 1D неидеального газа) температурах, в условиях, когда имеется несколько каналов для адсорбции (таких как трехцепочечная структура, 2D подсистема на поверхности связки, межтрубочные и внутритрубочные позиции, дефекты на связках и др.) с разными энергиями связи.

Работа выполнена при поддержке программы НАН Украины №4/15-Н.

Авторы выражают благодарности Л.А. Пастуру, И.В. Криве и С.Б. Феодосьеву за плодотворные дискуссии.

1. M.I. Bagatskii, V.G. Manzhelii, V.V. Sumarokov, and M.S. Barabashko, *Fiz. Nizk. Temp.* **39**, 801 (2013) [*Low Temp. Phys.* **39**, 678 (2013)].
2. М.И. Багацкий, М.С. Барабашко, *Письма в ЖЭТФ* **99**, 532 (2014).
3. M.S. Barabashko, M.I. Bagatskii, V.V. Sumarokov, in: *Nanotechnology in the Security Systems*, J. Bonca and S. Kruchinin (eds.), NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security, Springer Science+Business Media Dordrecht (2015).
4. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, Москва (1964).
5. R.K. Pathria, *Statistical Mechanics*, Butterworth-Heinemann, Oxford (1996).
6. Х. Бетгер, *Принципы динамической теории решетки*, Мир, Москва (1986) [Harald Böttger, *Principles of the Theory of Lattice Dynamics*, Akademie-Verlag, Berlin (1983)].
7. Дж. Рейсленд, *Физика фононов*, Мир, Москва (1975) [J.A. Reissland, *Physics of Phonons*, John Willey Ltd., London (1973)].
8. T.N. Antsygina, I.I. Poltavsky, K.A. Chishko, *J. Low Temp. Phys.* **138**, 223 (2005).
9. T.N. Antsygina, I.I. Poltavsky, and K.A. Chishko, *Phys. Rev. B* **74**, 205429 (2006).
10. Т.Н. Анцыгина, И.И. Полтавский, К.А. Чишко, Т.А. Wilson, О.Е. Vilches, *ФНТ* **31**, 1328 (2005) [*Low Temp. Phys.* **31**, 1007 (2005)].
11. T. Wilson and O.E. Vilches, *Physica B* **329–333**, 278 (2003).
12. S.E. Weber, S. Talapatra, C. Journet, A. Zambano, and A.D. Migone, *Phys. Rev. B* **61**, 13150 (2000).
13. T. Wilson and O.E. Vilches, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 975 (2003) [*Low Temp. Phys.* **29**, 732 (2003)].
14. S. Talapatra, A. Zambano, S.E. Weber, and A.D. Migone, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 138 (2000).
15. S. Talapatra and A.D. Migone, *Phys. Rev. B* **65**, 045416 (2002).
16. W. Teizer, R.B. Hallock, E. Dujardin, and T.W. Ebbesen, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5305 (1999).
17. V. Simonyan, J.K. Johnson, A. Kuznetsova, and J.T. Yates, Jr., *J. Chem. Phys.* **114**, 4180 (2001).
18. T.N. Antsygina, M.I. Poltavskaya, I.I. Poltavsky, and K.A. Chishko, *Phys. Rev. B* **80**, 174511 (2009).
19. R.T. Whitlock and P.R. Zilsel, *Phys. Rev.* **131**, 2409 (1963).
20. T. Matsubara and H. Matsuda, *Prog. Theor. Phys.* **16**, 569 (1956).
21. H. Matsuda and T. Tsuneto, *Prog. Theor. Phys.* **46**, 411 (1970).
22. Р. Кубо, *Статистическая механика*, Мир, Москва (1967) [R. Kubo, *Statistical Mechanics*, North Holland Co., Amsterdam (1965)].
23. *Задачи по термодинамике и статистической физике*, под ред. П. Ландсберга, Мир, Москва (1974) [*Problems in Thermodynamics and Statistical Physics*, P.T. Landsberg, (ed.) PION, London (1971)].
24. Н.Н. Боголюбов, *Проблемы динамической теории в статистической физике*, Гостехиздат, Москва–Ленинград (1946).
25. М. Кац, *Вероятность и смежные вопросы в физике*, Мир, Москва (1965) [M. Kac, *Probability and Related Topics in Physical Sciences I*, Interscience Publishers (1957)].
26. М. Кас, G.E. Uhlenbeck, and P.C. Hemmer, *J. Math. Phys.* **4**, 216 (1963).
27. М. Кас, G.E. Uhlenbeck, and P.C. Hemmer, *J. Math. Phys.* **4**, 229 (1963).
28. М. Кас, G.E. Uhlenbeck, and P.C. Hemmer, *J. Math. Phys.* **5**, 60 (1964).
29. P.J.F. Harris, *Carbon Nanotubes and Related Structures*, Cambridge University Press (1999).
30. J. Frenkel and T. Kontorova, *Phys. Z. Sowjet.* **13**, 1 (1938).
31. F.C. Frank and J.H. van der Merve, *Proc. Roy. Soc. A* **198**, 205 (1949).
32. F.C. Frank and J.H. van der Merve, *Proc. Roy. Soc. A* **198**, 216 (1949).
33. F.C. Frank and J.H. van der Merve, *Proc. Roy. Soc. A* **200**, 205 (1949).
34. J.H. van der Merve, *J. Appl. Phys.* **41**, 4725 (1970).
35. A.D. Novaco, *Phys. Rev. B* **22**, 1645 (1980).
36. A. Šiber, *Phys. Rev. B* **66**, 235414 (2002).
37. Т.Н. Анцыгина, И.И. Полтавский, М.И. Полтавская, К.А. Чишко, *ФНТ* **28**, 621 (2002) [*Low Temp. Phys.* **28**, 442 (2002)].
38. Т.Н. Анцыгина, М.И. Полтавская, К.А. Чишко, *ФНТ* **41**, 743 (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 442 (2015)].
39. M.K. Kostov, M.M. Kalbi, and M.W. Cole, *Phys. Rev. B* **68**, 245403 (2003).
40. Г. Лейбфрид, *Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов*, ГИФМЛ, Москва (1963) [G. Leibfried, *Gittertheorie der Mechanischen und Thermischen Eigenschaften der Kristalle*, Springer-Verlag, Berlin (1955)].

41. Г.Л. Коткин, В.Г. Сербо, *Сборник задач по классической механике*, Наука, Москва (1969).
42. E.V. Manzhelii, S.B. Feodosyev, I.A. Gospodarev, E.S. Syrkin, and K.A. Minakova, *Fiz. Nizk. Temp.* **41**, 718 (2015) [*Low Temp. Phys.* **41**, 557 (2015)].
43. З. Флюгге, *Задачи по квантовой механике*, Мир, Москва (1974) [S. Flügge, *Practical Quantum Mechanics*, I Springer, (1971)].
44. Т.Н. Анцыгина, В.А. Слюсарев, *ТМФ* **77**, 234, (1988).
45. Т.Н. Анцыгина, М.И. Полтавская, К.А. Чишко, *ФТТ* **46**, 1081 (2004).
46. L. Tonks, *Phys. Rev.* **50**, 955 (1936).
47. *Physics of Cryocrystals*, V.G. Manzhelii and Yu.A. Freiman (eds.), *AIP*, New York (1997).
48. G. Stan, M.J. Wojan, S. Curtarolo, S.M. Gatica, and M.W. Cole, *Phys. Rev. B* **62**, 2173 (2000).
49. Е. Янке, Ф. Эмде, Ф. Леш, *Специальные функции*, Наука, Москва (1968). [E. Janke, F. Emde, and F. Lösch, *Tafeln höherer Funktionen*, V.G. Teubner Verlagsgesellschaft, Stuttgart (1960)].
50. *Справочник по специальным функциям*, Под ред. М. Абрамовица и И. Стиган, Наука, Москва (1979) [*Handbook of Mathematical Functions*, M. Abramowitz and I.A. Stegun (eds.), NBS (1964)].
51. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертис, Р. Берд, *Молекулярная теория* [J.O. Hirschfelder, Ch.F. Curtis, R.B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, Willey, New York/Chapman and Hall, London (1954)].
52. М.А. Strzhemechny, and I.V. Legchenkova, *Fiz. Nizk. Temp.* **37**, 688, (2011) [*Low Temp. Phys.* **37**, 547 (2011)].

Heat capacity of xenon adsorbed in nanobundle grooves

K.A. Chishko and E.S. Sokolova

A model of one-dimensional real gas under external transverse force field is applied to interpret the experimentally observed thermodynamical properties of

xenon deposited into grooves on the surface of carbon nanobundles. This non-ideal gas model with pair interaction is not quite adequate to describe the dense adsorbates (especially at low temperature limit), but it makes possible to take into account easily the particle exchange between 1D adsorbate and 3D atmosphere which becomes an essential factor since intermediate (for xenon — of order 35 K) up to high (~ 100 K) temperatures. In this paper we treat the 1D real gas with only Lennard-Jones pair interaction, but at presence of exact equilibrium conditions on the atom numbers between low-dimensional adsorbate and three-dimensional atmosphere of the experimental cell. The low-temperature branch of the heat capacity has been fitted separately within the elastic atomic chain model to get the best agreement between theory and experiment in as wide as possible region just from zero temperature. The gas approximation is introduced from the temperatures where the chain heat capacity tends definitely to 1D equipartition law. In this case the principal parameters for both models can be chosen in such a way that the heat capacity $C(T)$ of the chain goes continuously into the corresponding curve of the gas approximation. So, it seems to be expected that adequate interpretation for temperature dependences of the atomic adsorbate heat capacity can be obtained through a reasonable combination of 1D gas and phonon approaches. The principal parameters of the gas approximation (such a desorption energy) found from the fitting between theory and experiment for xenon heat capacity are in good agreement with corresponding data known in literature.

PACS: **05.70.-a** Thermodynamics;
81.07.-b Nanoscale materials and structures: fabrication and characterization.

Keywords: carbon nanobundles, low-dimensional adsorbate, heat capacity.