

# ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ ВЕЩЕСТВА ОТ РАЗМЕРА ЕГО НАНОЧАСТИЦ

Литвиненко В.Ф.

Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАНУ  
03680, Киев-142, ул. Кржижановского, 3. E-mail: [bas@ipms.kiev.ua](mailto:bas@ipms.kiev.ua)

Свойства наночастиц вещества в сравнении с таковыми обычного массивного состояния часто испытывают заметные изменения, которые обусловлены тем, что число атомов в приповерхностной области наночастицы составляет существенную часть, а сам размер таких частиц того же порядка что и характерные расстояния атомных, магнитных и других взаимодействий.

Окружение наночастиц может влиять на отдельные их свойства и такие свойства будут отличаться в компактных материалах и порошках.

В данной работе анализируется состояние исследований термодинамических свойств, в основном взаимосвязанных с теплоемкостью, наноструктурных форм простых и бинарных соединений.

Проанализированы работы по изучению теплоемкости наноструктур простых веществ и бинарных соединений (около 20 разных фаз), опубликованные в основном с конца 80-х годов XX века до настоящего времени. К сожалению, большая часть исследований носит не системный характер, они выполнены на неполно аттестованных калориметрических образцах из наночастиц, которые, как известно, проявляют повышенную химическую активность и могут присоединять окружающие атомы и специфические функциональные группы из них. Во многих случаях наблюдали увеличение теплоемкости наноструктурных образцов на десятки процентов в сравнении с хорошо изученными макрокристаллическими состояниями соответствующих веществ. Систематическое превышение теплоемкости наноструктурных форм веществ в широких интервалах температур часто вызвано неучтенными загрязнениями образцов легкими химическими элементами и, следовательно, увеличением числа степеней свободы. Это еще раз подтверждает важность знания и контроля химического состава калориметрических образцов и термической стабильности их структуры. Выполнение одного рентгеновского

дифракционного анализа для установления состава и структуры недостаточно из-за большой вероятности значительных поверхностных загрязнений.

При измерении теплоемкости наноструктурированных веществ в области средних и высоких температур необходимо учитывать возможность их нестабильности, которая проявляется в росте наночастиц с увеличением температуры и времени нагрева.

Из низкотемпературных исследований теплоемкости наноструктурных веществ следует: 1) “смягчение” фононного спектра в низкоэнергетической части, 2) уменьшение плотности электронных состояний на уровне Ферми, 3) уменьшение температуры перехода в сверхпроводящее состояние и 4) снижение точки Нееля сравнительно с макросостояниями, что согласуется с теоретическими представлениями.

В отдельных основательных исследованиях теплоемкости на достаточно полно аттестованных образцах показано небольшое отличие, порядка погрешности измерений, теплоемкости и связанных с ней термодинамических характеристик при низких и средних температурах нанокристаллических селена [1], оксидов железа (гематита) [2], кобальта [3] и титана (анатаза и рутила)[4] от макрокристаллических состояний. Полностью дегидратировать наночастицы оксидов не возможно, на наличие H<sub>2</sub>O вводили поправки в термодинамические свойства.

1. Sun N.X., Lu K. // Phys. Rev. B. – 1996. – **54**, № 9. – P. 6058-6061.
2. Snow C. L., Lee Ch. R., Shi Q., Boerio-Goates J., Woodfield B. F. // J. Chem. Thermodynamics – 2010. – **42**. – P. 1142–1151.
3. Wang L., Vu K., Navrotsky A., Stevens R., Woodfield B.F., Boerio-Goates J. // Chem. Mater. – 2004. – **16**. – P. 5394-5400.
4. Boerio-Goates J., Li G., Li L., Walker T., Parry Th., Woodfield B. // Nano Letters. – 2006. – **6**, №4. – P. 750-754.