

# 纳米颗粒与纳米块材摩尔定压热容的理论计算

陈慧敏<sup>1)</sup> 刘恩隆<sup>2)†</sup>

1) (河南科技大学材料科学与工程学院, 洛阳 471003)

2) (同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092)

(2010年8月20日收到; 2010年9月16日收到修改稿)

探讨了纳米颗粒和纳米块材摩尔定压热容  $C_p(T)$  的理论计算方法, 提出了利用纳米颗粒的熔点数据来计算纳米颗粒的德拜 (Debye) 温度、体膨胀系数和  $C_p(T)$  的理论公式, 以铜纳米颗粒为例,  $C_p(T)$  的理论计算值与实验值符合较好; 提出了纳米块材的 Debye 温度随块材密度变化的关系式, 随着块材密度减小, Debye 温度降低; 铜纳米块材  $C_p(T)$  的理论计算值与实验值也符合较好; 纳米块材的体积弹性模量会随块材内部晶粒尺寸的减小而降低, 计算  $C_p(T)$  时应考虑该因素, 文章提出的理论计算方法可供借鉴.

**关键词:** 纳米颗粒, 纳米块材, 摩尔定压热容  $C_p(T)$ , 德拜温度

**PACS:** 65. 80. - g, 82. 60. Qr

## 1. 引言

比热容 (或摩尔热容) 是纳米材料的基础热物性数据之一. 通过实验的方法可以测得纳米颗粒和纳米块材的摩尔定压热容<sup>[1,2]</sup>. 如何从理论上计算纳米颗粒和纳米块材的摩尔定压热容 (或比定压热容), 迄今尚无一致认可的方法. 目前, 对于纳米颗粒比热容的计算已有了一些研究. 文献[3]计算了铅纳米颗粒的比热容随温度的变化趋势, 指出对于粒径大于 5 nm 的纳米颗粒, 德拜 (Debye) 模型的弹性介质假设仍然适用; 文献[4]假设纳米颗粒中的声子振动模式是 Einstein 模式和 Debye 振动模式的某种线性组合, 并以此来计算和解释银和金红石纳米颗粒的摩尔定容热容数据; 文献[5]从弹性介质假设和声子的线性色散关系出发, 考虑氧化铜纳米颗粒表面原子和内部原子对比热容影响的差异, 利用 Einstein 模型近似描述光频支对于比定容热容  $C_V(T)$  的贡献  $C_{V,0}(T)$ , 利用 Debye 模型近似描述声频支对于  $C_V(T)$  的贡献  $C_{V,A}(T)$ , 则  $C_V(T) = C_{V,0}(T) + C_{V,A}(T)$ . 在利用 Debye 模型和 Einstein 模型计算得出  $C_V(T)$  后, 通过  $C_V(T)$  和比定压热容 (或摩尔定压热容)  $C_p(T)$  的关系式可以计算

$C_p(T)$ . 以往用于大块粗晶的  $C_V(T) \sim C_p(T)$  关系式如何用于纳米颗粒, 尚未见有文献报道. 文献[6]利用热容的变化量与内能变化量的正比关系, 导出了一个利用大块粗晶的  $C_p(T)$  来计算纳米颗粒、纳米线材和纳米薄膜的  $C_p(T)$  的理论公式. 不过, 该公式未得到充分合理的实验验证. 对于纳米块材比热容的计算, 文献[7]采用 Debye 模型来计算  $C_V(T)$ , 然后利用  $C_V(T) \sim C_p(T)$  关系式得到  $C_p(T)$ . 但理论计算结果与实验结果是否定量符合未予指明. 此外, 文献[8]采用一维随机链模型对纳米块材的  $C_V(T)$  做了模拟计算, 对如何计算  $C_p(T)$  未做研究. 总之, 对于纳米颗粒和纳米块材比热容的理论计算方法仍处在探索阶段, 尚无成熟的方法.

本文探讨了纳米颗粒和纳米块材摩尔定压热容的理论计算方法, 并以铜纳米颗粒和纳米块材为例, 将理论计算结果与实验结果进行了比较.

## 2. 摩尔定压热容 $C_p(T)$ 的计算方法

Debye 晶体振动理论传统晶体摩尔热容研究的基础, 适用于计算宏观晶体材料的摩尔定容热容  $C_V(T)$ . 通过  $C_V(T)$  和  $C_p(T)$  的关系式, 可以进一步计算  $C_p(T)$ . 由 Debye 模型导出的  $C_V(T)$  的理论

† 通讯联系人. E-mail: liuenlong20@yahoo.cn

算式<sup>[9]</sup>为

$$C_V(T) = 9R \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (1)$$

式中,  $C_V(T)$  是材料的摩尔定容热容, 单位为  $J/(mol \cdot K)$ ;  $T$  为热力学温度, 单位为  $K$ ;  $\theta_D$  为材料的 Debye 温度, 单位为  $K$ ;  $R$  为摩尔气体常数, 等于  $8.314 J/(mol \cdot K)$ .

根据热力学理论可以推出  $C_V(T)$  和  $C_p(T)$  的理论关系式<sup>[9]</sup>:

$$C_p(T) = C_V(T) + \frac{\alpha^2 V_m T}{k_T}, \quad (2)$$

式中,  $\alpha$  为体膨胀系数, 单位为  $K^{-1}$ ;  $V_m$  为摩尔体积, 单位为  $m^3/mol$ ;  $k_T$  为等温压缩率, 单位为  $m^2/N$ ,  $k_T$  与体积弹性模量  $B$  互为倒数, 即  $k_T = 1/B$ .

将格林爱森关系<sup>[10]</sup>  $\alpha = \gamma C_V k_T / V_m$  ( $\gamma$  为格林爱森参量) 和体膨胀系数与线膨胀系数  $\beta$  的关系 ( $\alpha = 3\beta$ ) 代入(2)式, 可将其化为

$$C_p(T) = C_V(T) (1 + 3\gamma\beta T). \quad (3)$$

因此, (3) 与(2)式是等价的.

文献中还有其他一些  $C_V(T)$  与  $C_p(T)$  的半经验关系式, 如(4)式<sup>[11]</sup> 和(5)式<sup>[12]</sup>.

$$C_p(T) = C_V(T) \left( 1 + 3RA_0 \frac{T}{T_M} \right), \quad (4)$$

$$C_V(T) = C_p(T) - A(C_p(T))^2 T. \quad (5)$$

式中,  $T_M$  为材料的熔点, 单位为  $K$ ;  $A_0$  为普适常数, 等于  $3.9 \times 10^{-3} mol \cdot K/J$ ;  $A$  为与材料种类有关的常数, 单位为  $mol/J$ .

这些关系式的计算结果与宏观材料的实验结果比较符合, 将它们用于纳米材料是否可行, 是否需要修正或改进, 文献中尚无相关阐述. 由于纳米颗粒和纳米块材在形态和结构上存在差异, 因此在公式及参数的选取和计算方面应该有所不同, 本文将分别讨论.

### 3. 纳米颗粒 $C_p(T)$ 的计算

#### 3.1. 计算公式的导出

理论公式(1), (2) 和常用的半经验公式(4) 是计算  $C_p(T)$  的基本关系式. 式中, Debye 温度  $\theta_D$  和熔点  $T_M$  是两个重要参数. 理论研究和实验结果都表明<sup>[13-18]</sup>, 纳米颗粒的  $\theta_D$  和  $T_M$  会随着颗粒粒径的

变化而改变, 一般是颗粒粒径越小,  $\theta_D$  和  $T_M$  越小.

文献[14] 导出了计算纳米颗粒, 纳米线材和纳米薄膜的 Debye 温度的理论公式为

$$\theta_D(D) = \theta_D(\infty) \sqrt{\exp\left(\frac{-2\Delta S_{\text{vib}}(\infty)/(3R)}{D/(2(3-d)h)} - 1\right)}. \quad (6)$$

式中,  $\theta_D(D)$  和  $\theta_D(\infty)$  分别为纳米材料和粗晶的 Debye 温度, 单位为  $K$ ;  $D$  为纳米颗粒和纳米线材的直径或纳米薄膜的厚度, 单位为  $nm$ ;  $\Delta S_{\text{vib}}(\infty)$  为粗晶过剩熔化熵的振动分量, 单位为  $J/(mol \cdot K)$ ;  $R$  为摩尔气体常数;  $d$  为纳米材料的维数, 对纳米颗粒、线材和薄膜,  $d$  分别为 0, 1 和 2;  $h$  为原子直径, 单位为  $nm$ .

由(6)式可知, 纳米颗粒的  $\theta_D(D)$  会随着颗粒粒径  $D$  的减小而降低.

根据 Lindermann 熔化理论, 大块金属的 Debye 温度  $\theta_D(\infty)$  与其熔点  $T_M(\infty)$  具有以下关系<sup>[10]</sup>:

$$\theta_D(\infty) = 137 \sqrt{\frac{T_M(\infty)}{M_A V_A^{2/3}}}. \quad (7)$$

式中,  $M_A$  和  $V_A$  分别为金属的相对原子质量和原子体积.

研究表明<sup>[18]</sup>, Lindermann 熔化理论和判据也同样适用于熔点变化的金属纳米颗粒. 因此, 本文假定粒径为  $D$  的纳米颗粒的 Debye 温度  $\theta_D(D)$  与其熔点  $T_M(D)$  也具有同样的函数关系:

$$\theta_D(D) = 137 \sqrt{\frac{T_M(D)}{M_A V_A^{2/3}}}, \quad (8)$$

由(7)式和(8)式可得

$$\theta_D(D) = \theta_D(\infty) \sqrt{\frac{T_M(D)}{T_M(\infty)}}. \quad (9)$$

(9)式表明, 利用纳米颗粒的熔点  $T_M(D)$ , 结合大块金属的 Debye 温度和熔点也可以计算纳米颗粒的 Debye 温度, 纳米颗粒的 Debye 温度  $\theta_D(D)$  会随着熔点  $T_M(D)$  的减小而降低.

由(6)式或(9)式得出纳米颗粒的  $\theta_D(D)$  后, 代入(1)式即可计算其  $C_V(T)$ .

根据文献[10], 大块金属的熔点  $T_M(\infty)$  与  $0-T_M(\infty)$  温度范围内的平均体膨胀系数  $\alpha$  具有如下关系:

$$\alpha = \frac{0.068}{T_M(\infty)}. \quad (10)$$

该式对于纯金属符合得非常好.

本文假设纳米颗粒的熔点  $T_M(D)$  也可以用于其平均体膨胀系数的计算, 因此, 将(10)式代入(2)

式,并用  $T_M(D)$  代替  $T_M(\infty)$ , 由(2)式得

$$C_p(T) = C_v(T) + \left(\frac{0.068}{T_M(D)}\right)^2 \cdot \frac{V_m T}{k_T} \quad (11)$$

前述的(4)式是改进的 Nernst-Lindermann 方程,是一个被广泛采用<sup>[11,19,20]</sup>的半经验公式. 本文假设该式也可以用于纳米颗粒  $C_p(T)$  的计算. 将纳米颗粒的熔点  $T_M(D)$  代入(4)式,得

$$C_p(T) = C_v(T) \left(1 + 3RA_0 \frac{T}{T_M(D)}\right) \quad (12)$$

(11) 和 (12) 式即为本文得出的纳米颗粒  $C_p(T)$  的计算公式.

### 3.2. 计算结果与分析

以铜纳米颗粒为例进行计算分析. 假定铜纳米颗粒的密度、摩尔体积和等温压缩率分别近似等于铜的理论密度、摩尔体积和等温压缩率. 铜的理论密度  $\rho_0 = 8.93 \text{ g/cm}^3$ , 摩尔质量  $m_0 = 63.55 \text{ g/mol}$ , 则摩尔体积  $V_m = m_0/\rho_0 = 7.12 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ . 铜的弹性模量  $E \approx 130 \text{ GPa}$ <sup>[10,21]</sup>, 泊松比  $\mu = 0.343$ <sup>[22]</sup>, 可得体积弹性模量  $B = \frac{E}{3(1-2\mu)} = 138 \text{ GPa}$ , 则等温压缩率  $k_T = 1/B = 7.25 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$ .

对文献[17]的铜纳米颗粒的熔点  $T_M(D)$  随粒径  $D$  变化的实验数据进行拟合处理, 可得如下关系式:

$$T_M(D) = T_M(\infty) \left[1 - \left(\frac{0.1683}{D}\right)^{0.11}\right] \quad (13)$$

式中,  $T_M(\infty)$  为铜粗晶的熔点, 等于  $1357.65 \text{ K}$ . 利用(13)式可以求得不同粒径的铜纳米颗粒的熔点. 实验数据及拟合曲线如图1.

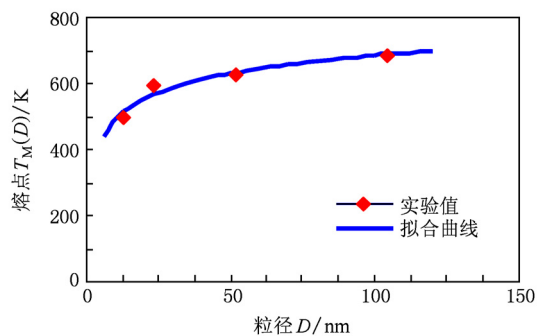


图1 铜纳米颗粒的熔点  $T_M(D)$  随粒径  $D$  的变化关系

利用(13)式计算出粒径分别为  $25 \text{ nm}$  和  $50 \text{ nm}$  的铜纳米颗粒的  $T_M(D)$ , 代入(9)式, 计算二者的  $\theta_D(D)$ ; 同时, 将表1数据代入(6)式, 也计算二者的  $\theta_D(D)$ , 结果列于表2. 摩尔体积和等温压缩率也列于表2.

表1 用式(6)计算  $\theta_D(D)$  所需的各项参数值<sup>[10,14]</sup>

$\theta_D(\infty)/\text{K}$	$T_M(\infty)/\text{K}$	$\Delta S_{\text{vib}}(\infty)/(\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K}))$	$h/\text{nm}$	$d$
343	1357.65	8.08	0.2556	0

表2 铜纳米颗粒的各项参数值

粒径/nm	$T_M(D)/\text{K}$	$\theta_D(D)^{(a)}/\text{K}$	$\theta_D(D)^{(b)}/\text{K}$	$V_m/(\text{m}^3/\text{mol})$	$k_T/(\text{m}^2/\text{N})$
25	574.4	335.8	223	$7.12 \times 10^{-6}$	$7.25 \times 10^{-12}$
50	631.9	339.5	234	$7.12 \times 10^{-6}$	$7.25 \times 10^{-12}$

注: (a)为(6)式计算值; (b)为(9)式计算值.

由表2可见, 对同一粒径而言, 分别由(6)式和(9)式得出的  $\theta_D(D)^{(a)}$  和  $\theta_D(D)^{(b)}$  相差较大. 将表2中粒径为  $50 \text{ nm}$  的铜纳米颗粒的  $\theta_D(D)^{(a)}$  和  $\theta_D(D)^{(b)}$  分别代入(1)式求出相应的  $C_v(T)$ , 然后分别用(11)式和(12)式计算  $C_p(T)$ , 结果如图2所示. 由图2可见, (12)式的计算值与实验值<sup>[1]</sup> 偏离较大, (11)式的计算值与实验值的符合程度优于(12)式. 图2还表明, 图2(b)的计算值与实验值的符合程度优于图2(a). 对粒径为  $25 \text{ nm}$  的铜纳米颗粒的计算结果与粒径为  $50 \text{ nm}$  的结果类似. 上述结果表明: 1) 利用纳米颗粒的熔点  $T_M(D)$  通过(9)式来计算 Debye 温度  $\theta_D(D)$  更合适一些; 2) 虽然(11)

式和(12)式都用到纳米颗粒的熔点数据, 但后者是一个半经验公式, 而前者则是一个在热力学理论关系式基础上导出的公式, 结果理应更为准确些. 因此, 利用(11)式计算纳米颗粒的  $C_p(T)$  是可行的.

### 4. 纳米块材 $C_p(T)$ 的计算

前已述及, 纳米颗粒的  $\theta_D$  会随着颗粒粒径的变化而改变, 一般是颗粒粒径越小,  $\theta_D$  越小; 而纳米块材的  $\theta_D$  是否会随块材内部结构的不同而改变, 尚无文献介绍.

由 Debye 温度  $\theta_D$  的表达式可知<sup>[23]</sup>

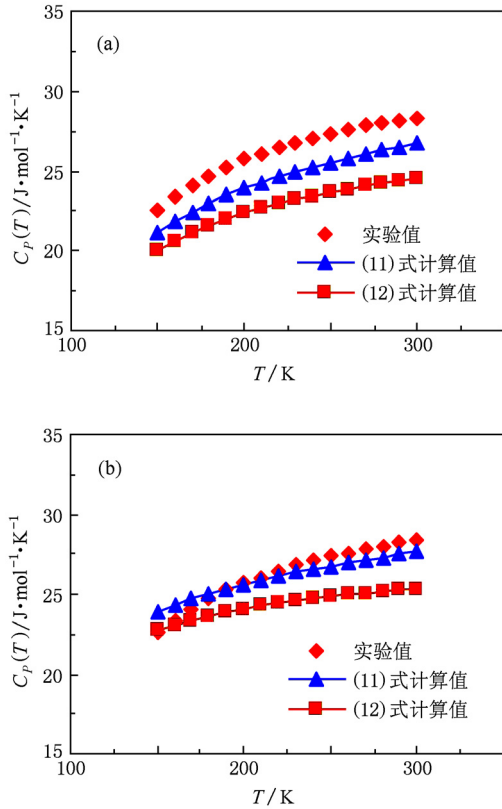


图2 铜纳米颗粒(粒径 50 nm)  $C_p(T)$  的实验值<sup>[1]</sup> 与理论计算值 (a) 用  $\theta_D(D)^{(a)}$  代入(1) 式计算  $C_p(T)$ ; (b) 用  $\theta_D(D)^{(b)}$  代入(1) 式计算  $C_p(T)$

$$\theta_D = \frac{\hbar \nu_p}{k_B} \left( \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{N}{V} \right)^{1/3}, \quad (14)$$

式中  $N$  为原子数,  $V$  材料体积,  $\nu_p$  为波速,  $\hbar$  和  $k_B$  分别为狄拉克常数和玻尔兹曼常数.

对于摩尔质量为  $m_0$ , 理论密度为  $\rho_0$ , 体积为  $V$  的金属, 原子数  $N$  为

$$N = \frac{\rho_0 V}{m_0} N_A, \quad (15)$$

式中,  $N_A$  为阿伏加德罗常数.

假设纳米块材的密度为  $\rho_1$ , 则原子数  $N$  为

$$N = \frac{\rho_1 V}{m_0} N_A. \quad (16)$$

将(15)和(16)式分别代入(14)式, 联立求解, 可得

$$\theta_D(N) = \theta_D(\infty) \left( \frac{\rho_1}{\rho_0} \right)^{1/3}. \quad (17)$$

式中,  $\theta_D(N)$  和  $\theta_D(\infty)$  分别为纳米块材和大块粗晶的 Debye 温度.

由于  $\rho_1$  低于  $\rho_0$ <sup>[24,25]</sup>, 因此,  $\theta_D(N)$  应当小于

$\theta_D(\infty)$ . 这意味着, 纳米块材的 Debye 温度会随块材密度的变化而改变, 密度减小, Debye 温度降低. 由于晶粒尺寸, 晶界比率(或体积分数)及块材的制备过程均能影响纳米块材的密度<sup>[24,25]</sup>, 因此, 密度变化对 Debye 温度的影响可在一定程度上综合地反映这些因素的影响.

本文以文献[2]的铜纳米块材为计算对象, 采用(2)式计算其  $C_p(T)$ . 各项参数确定如下:

铜的 Debye 温度  $\theta_D(\infty) = 343$  K, 该纳米块材的密度  $\rho_1$  为理论密度  $\rho_0$  ( $8.93 \text{ g/cm}^3$ ) 的 90%, 由(17)式可以算出纳米块材的  $\theta_D(N) = 331$  K. 该纳米块材的线膨胀系数  $\beta = 31 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , 则体膨胀系数  $\alpha = 3\beta$ ; 铜的线膨胀系数会随温度升高而近似线性地升高<sup>[26]</sup>, 当温度范围不大时, 可以忽略不计. 该纳米块材的摩尔体积  $V_m = m_0/\rho_1$ . 等温压缩率  $k_T$  采用铜纳米块材的体积弹性模量  $B$  来计算 ( $k_T = 1/B$ ).

由公式  $B = \frac{E}{3(1-2\mu)}$  可知,  $B$  是弹性模量  $E$  和泊松比  $\mu$  的函数. 实验和模拟研究均发现, 纳米金属材料

的  $E$  会随块材内部晶粒尺寸的减小而降低<sup>[21,27]</sup>, 而  $\mu$  则随晶粒尺寸的减小而略增<sup>[22]</sup>. 表 3 给出了几种不同晶粒尺寸的铜纳米块材的  $E$  和  $\mu$  的实验数据<sup>[21,22]</sup> 及  $B$  的计算结果.

表 3 不同晶粒尺寸的铜纳米块材体积弹性模量  $B$  的计算结果

粒径/nm	弹性模量 $E$ /GPa	泊松比 $\mu$	体积弹性模量 $B^{(a)}$ /GPa
10	108	0.36	128.57
16	113	0.358	132.63
22	116	0.356	134.26

注: (a) 由公式  $B = \frac{E}{3(1-2\mu)}$  计算.

由表 3 可知, 铜纳米块材的体积弹性模量  $B$  会随块材内部晶粒尺寸的减小而降低. 文献[2]的铜纳米块材的晶粒粒径为 8 nm. 对表 3 中粒径和  $B$  的数据进行拟合处理, 然后外推到 8 nm, 得到晶粒粒径为 8 nm 的铜纳米块材的  $B = 126.14$  GPa, 则  $k_T = 1/B$ . 铜纳米晶体的  $B$  会随着温度升高而减小, 但幅度很小<sup>[28]</sup>, 当温度范围不大时可以忽略不计.

表 4 列出了计算铜纳米块材  $C_p(T)$  所需的各项参数的具体数值.

表4 铜纳米块材的各项参数值

$\theta_D(N)/K$	$\alpha/K^{-1}$	$V_m/m^3 \cdot mol^{-1}$	$k_T/m^2 \cdot N^{-1}$
331	$93 \times 10^{-6}$	$7.91 \times 10^{-6}$	$7.93 \times 10^{-12}$

将表4数据代入(1)式和(2)式计算出  $C_p(T)$ , 结果示于图3. 由图可知, 计算结果与实验结果符合较好. 这表明, Debye 模型和由热力学理论推出的  $C_v(T) \sim C_p(T)$  的理论关系式同样适用于纳米块材. 由于纳米块材的 Debye 温度不同于大块金属, 在利用 Debye 模型计算  $C_v(T)$  时, 应当考虑 Debye 温度的变化, 用本文提出的(17)式计算纳米块材 Debye 温度是可行的. 不过, (17)式只考虑了材料

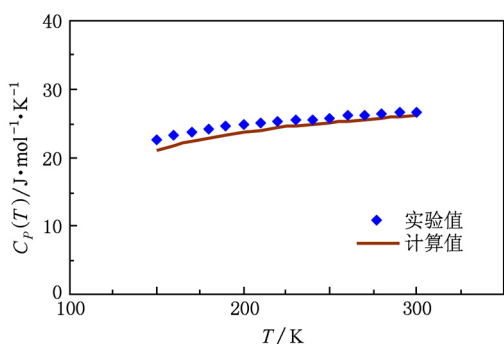


图3 铜纳米块材  $C_p(T)$  的实验值<sup>[2]</sup>与理论计算值

密度的变化对 Debye 温度的影响, 未考虑晶界及缺陷处原子的振动状态改变的影响. 与纳米颗粒的表面原子类似, 晶界及缺陷处原子的配位数也小于晶粒内部原子的配位数, 因而也会存在振动频率衰减的现象. 如果将这一因素也考虑在内, Debye 温度还应有所下降, 使  $C_v(T)$  得以升高. 那么  $C_p(T)$  的理论计算值将会与实验值符合得更好.

## 5. 结 论

综合上述结果, 可以得到以下结论:

- 1) 本文提出了利用纳米颗粒的熔点数据来计算纳米颗粒 Debye 温度, 体膨胀系数和  $C_p(T)$  的理论公式,  $C_p(T)$  的理论计算值与实验值符合较好, 方法是可行的;
- 2) 纳米块材的 Debye 温度会随块材密度的变化而改变, 密度减小, Debye 温度降低;
- 3) 纳米块材  $C_p(T)$  的理论计算值与实验值也符合较好, 本文提出的纳米块材 Debye 温度和  $C_p(T)$  的计算方法是可行的;
- 4) 纳米块材的体积弹性模量会随块材内部晶粒尺寸的减小而降低, 计算  $C_p(T)$  时应考虑该因素.

[1] Dong L N 2005 *M. S. Dissertation* (Dalian: Dalian Maritime University) (in Chinese) [董丽娜 2005 硕士学位论文(大连:大连海事大学)]

[2] Rupp J, Birringer R 1987 *Phys. Rev. B* **36** 7888

[3] Nishiguchi N, Sakuma T 1981 *Solid State Commun.* **38** 1073

[4] Zhang H Z, Banfield J F 1998 *Nanostruct. Mater.* **10** 185

[5] Wang B X, Zhou L P, Peng X F 2004 *J. Therm. Sci. Technol.* **31** (in Chinese) [王补宣、周乐平、彭晓峰 2004 热科学与技术 **31**]

[6] Liu Y 2008 *M. S. Dissertation* (Changchun: Jilin University) (in Chinese) [刘洋 2008 硕士学位论文(吉林:吉林大学)]

[7] Li L M, Song X Y, Zhang J X, Yang K Y 2007 *Progress in Natural Science* **17** 1316 (in Chinese) [李凌梅、宋晓艳、张久兴、杨克勇 2007 自然科学进展 **17** 1316]

[8] Li X M 2003 *M. S. Dissertation* (Changsha: Central South University) (in Chinese) [李新梅 2003 硕士学位论文(长沙:中南大学)]

[9] Joseph K A 1978 *Course In Thermodynamics (II)* (New York: Hemisphere Publishing Corporation) p185

[10] Chinese Society for Metals, Nonferrous Metals Society of China 1987 *Handbook of Physics Performance of Metals Materials* (vol. 1) (Beijing: Metallurgical Industry Press) (in Chinese) [中国金属学会, 中国有色金属学会编 1987 金属材料物理性能手册(第一册)(北京:冶金工业出版社)]

[11] Pan R, Nair M V, Wunderlich B 1989 *J. Therm. Anal.* **35** 955

[12] Fantian X Y, Daye H L, Shen Q X, Xionggou K F, Zetian Z S (Translated by Qu C Z) *Common Data in Physics* (2nd Ed.) (Beijing: Science Press) p121 (in Chinese) [饭田修一、大野和朗、神前熙、熊谷宽夫、泽田正三编, 曲长芝译 1987 物理学常用数表(第二版)(北京:科学出版社)第121页]

[13] Comsa G H, Heitkamp D, Rade H S 1977 *Solid State Commun.* **24** 547

[14] Yang C C, Xiao M X, Li W, Jiang Q 2006 *Solid State Commun.* **139** 148

[15] Cheng B P, Kong J, Luo J, Dong Y D 1993 *Mater. Res. Prog.* **7** 240 (in Chinese) [程本培、孔捷、罗菊、董远达 1993 材料科学进展 **7** 240]

[16] Zhang W, Chen L, Zhang L D 1997 *Acta Metal. Sin.* **33** 987 (in Chinese) [张伟、陈莉、张立德 1997 金属学报 **33** 987]

[17] Rao W H 2006 *M. S. Dissertation* (Shanghai: Shanghai University) (in Chinese) [饶卫红 2006 硕士学位论文(上海:上海大学)]

[18] Lu K, Sheng H W, Jin Z H 1997 *Chin. J. Mater. Res.* **11** 658

- (in Chinese) [卢柯、生红卫、金朝晖 1997 材料研究学报 **11** 658]
- [19] Jin Y M, Cheng J L, Varma-Nair M, Liang G H, Fu Y G, Bernhard Wunderlich 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 5151
- [20] Thammarat A, Hans-Beat B 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 26129
- [21] Di Y X, Ji X H, Li L A, Qin Y W, Chen J L 2007 *J. Mech. Strength* **29** 16 (in Chinese) [邸玉贤、计欣华、李林安、秦玉文、陈金龙 2007 机械强度 **29** 16]
- [22] Li D B, Wei Q S, Liu H, Chen X B, Li Y F 2008 *Mater. Rev. (Net Edition)* **3** 29 (in Chinese) [李东波、魏钦帅、刘环、陈晓斌、李依帆 2008 材料导报网刊 **3** 29]
- [23] Hu Z F, Yan B, He G Q 2009 *Materials Physics Introduction* (Beijing: Chemical Industry Press) p272 (in Chinese) [胡正飞、严彪、何国求 2009 材料物理概论 (北京:化学工业出版社)第 272 页]
- [24] Zhang H L, Lei H L, Tang Y J, Luo J S, Li K, Deng X C 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 471 (in Chinese) [张洪亮、雷海乐、唐永健、罗江山、李恺、邓晓臣 2010 物理学报 **59** 471]
- [25] Chen D 1994 *Acta Metal. Sin.* **30** A 348 (in Chinese) [陈达 1994 金属学报 **30** A 348]
- [26] Liu C, Zhou T, Zheng R L 2006 *J. Southwest China Norm. Univ. (NSE)* **31** 83 (in Chinese) [刘超、周铁、郑瑞伦 2006 西南师范大学学报(自然科学版) **31** 83]
- [27] Chang M, Sun W, Guo C H, Yang B H 1997 *Acta Phys. Sin.* **46** 1326 (in Chinese) [常明、孙伟、郭长海、杨保和 1997 物理学报 **46** 1326]
- [28] Zhang H B, Wang L Y 2004 *J. Southwest China Norm. Univ. (Nat. Sci. Ed.)* **29** 67 (in Chinese) [张浩波、王莉艳 2004 西南师范大学学报(自然科学版) **29** 67]

## Theoretical calculation of molar heat capacity at constant pressure of nanoparticle and nanocrystalline

Chen Hui-Min<sup>1)</sup> Liu En-Long<sup>2)†</sup>

1) (Materials Science and Engineering College, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

2) (School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

(Received 20 August 2010; revised manuscript received 16 September 2010)

### Abstract

In this paper the theoretical calculation methods for  $C_p(T)$  (molar heat capacity at constant pressure) values of nanoparticle and nanocrystalline are investigated. Theoretical formulas for calculating  $C_p(T)$ , Debye temperature and volume expansion coefficient of nanoparticle using melting point of nanoparticle are set up and the calculated values of  $C_p(T)$  for copper nanoparticle are fairly consistent with the experimental ones. A relationship between Debye temperature and density of nanocrystalline is proposed, and Debye temperature can decrease with the reduction of nanocrystalline density. The calculated values of  $C_p(T)$  of copper nanocrystalline are also quite consistent with the experimental ones. The bulk modulus of elasticity of nanocrystalline will drop off with the decrease of grain size of nanocrystalline, which should be taken into account when the  $C_p(T)$  of nanocrystalline is calculated. The calculation methods proposed in this paper are feasible.

**Keywords:** nanoparticle, nanocrystalline, molar heat capacity at constant pressure, Debye temperature

**PACS:** 65.80.-g, 82.60.Qr

† Corresponding author. E-mail: liuenlong20@yahoo.cn