

01.10.19

## Изучение свойств ГЦК-Au в широком диапазоне температур и давлений

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики — филиал Объединенного института высоких температур РАН, Махачкала, Россия

E-mail: mahmag4@mail.ru

Поступила в Редакцию 21 марта 2022 г.

В окончательной редакции 5 апреля 2022 г.

Принята к публикации 6 апреля 2022 г.

Свойства ГЦК-кристалла золота были рассчитаны с помощью аналитического метода (без компьютерного моделирования) в интервале температур:  $T = 10\text{--}1337\text{ К}$  и давлений:  $P = 0\text{--}110\text{ ГПа}$ . Были рассчитаны следующие свойства: уравнение состояния, температура Дебая, первый и второй параметры Грюнайзена, модуль упругости ( $B_T$ ), коэффициент теплового расширения ( $\alpha_p$ ), изохорная ( $C_v$ ) и изобарная ( $C_p$ ) теплоемкости, удельная поверхностная энергия. Также были рассчитаны производные указанных свойств как по температуре вдоль трех изобар, так и по давлению вдоль трех изотерм. Полученные результаты показали хорошее согласие с данными других авторов. Показано, что при определенной температуре  $T_B$  произведение  $\alpha_p B_T$  не изменяется сжатии кристалла. При  $T > T_B$  функция  $\alpha_p B_T$  возрастает, а при  $T < T_B$  она убывает при увеличении давления. Для ГЦК-Au получено  $T_B = 132\text{ К}$ . Показано, что изотермы производной модуля упругости по давлению  $B'(P)$  пересекаются в точке:  $P = 21.58\text{ ГПа}$ ,  $B'(P) = 7.43$ . Функция  $B'(P)$  при  $P < 21.58\text{ ГПа}$  увеличивается, а при  $P > 21.58\text{ ГПа}$  она уменьшается при с ростом температуры. Показано, что изотерма барической производной изохорной теплоемкости  $C'_v(P)$  имеет минимум, а изотерма барической производной изобарной теплоемкости  $C'_p(P)$  имеет как минимум, так и максимум. На основе полученных зависимостей проанализированы некоторые приближения, которые используются для расчета свойств кристалла при высоких  $P$ – $T$ -условиях.

**Ключевые слова:** золото, давление, модуль упругости, тепловое расширение, теплоемкость, температура Дебая, параметр Грюнайзена, поверхностная энергия.

DOI: 10.21883/FTT.2022.07.52559.319

### 1. Введение

При изучении свойств кристалла в области высоких температур ( $T$ ) и давлений ( $P$ ) наиболее трудно оценить зависимость коэффициента теплового расширения ( $\alpha_p = (\partial \ln V / \partial T)_P$ ) от  $P$ – $T$ -аргументов. Между тем именно функция  $\alpha_p(P, T)$  определяет как изменение давления при изохорическом нагреве кристалла, так и изменение энтропии ( $S$ ) при изотермическом изменении объема ( $V$ ) кристалла

$$\alpha_p B_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T, \quad (1)$$

где  $B_T = -V(\partial P / \partial V)_T$  — изотермический модуль упругости.

Функция  $\alpha_p(P, T)$  определяет также зависимость изобарной теплоемкости кристалла ( $C_p$ ) от  $P$ – $T$ -аргументов, что очень актуально для приложений. Поэтому, чтобы как-то оценить функции  $\alpha_p$ ,  $\alpha_p B_T$  и  $C_p$  при высоких  $P$ – $T$ -условиях было предложено несколько приближений, среди которых наибольшую известность получило приближение Берча (Birch approximation). В 1952 г. Берч (Francis Birch) в работе [1] предположил, что для силикатов и оксидов при высоких температурах произведение

$\alpha_p B_T$  не зависит от давления

$$\alpha_p B_T = \text{const}. \quad (2)$$

В 1975 г. в работе [2] при экспериментальном изучении кристаллов инертных газов было обнаружено, что при высоких температурах ( $T > \Theta$  — температура Дебая) функция  $(\partial P / \partial T)_V$  не зависит от температуры и объема. В [3] при изучении щелочно-галлоидных кристаллов было обнаружено, что произведение  $\alpha_p B_T$  слабо изменяется с объемом. В [4] было показано, что для многих металлов и ионных кристаллов „произведение  $\alpha_p B_T$  в интервале между температурой Дебая и температурой плавления изменяется в пределах всего нескольких процентов“. В работе [5] также было указано, что для многих минералов при высоких температурах произведение  $\alpha_p B_T$  не зависит от температуры.

Таким образом, несмотря на свою простоту, приближение (2) получило широкое признание и используется при расчете свойств не только для кристаллических веществ, но также для аморфных, жидких и наноструктурированных веществ [6–12]. Приближение (2) иногда также называют ( $\alpha B$  rule) [8]. При этом надо помнить, что приближение (2) возникло и до сих пор используется из-за того, что рассчитать в рамках

единого метода (аналитического либо компьютерного) функции  $B_T(P, T)$ ,  $\alpha_p(P, T)$  и  $C_p(P, T)$  до сих пор крайне затруднительно даже для однокомпонентного кристалла [13–15]. А что касается производных функций  $\alpha_p(P, T)$  и  $C_p(P, T)$  по давлению вдоль изотермы, то таких оценок в литературе пока нет. Также обстоит дело и с изучением удельной (на единицу площади) поверхностной энергии ( $\sigma$ ) кристалла и производными функции  $\sigma$  по температуре вдоль изобары и по давлению вдоль изотермы.

В связи с этим в настоящей работе были решены три задачи.

1. Предложен сравнительно простой аналитический метод расчета термодинамических свойств кристалла однокомпонентного вещества.

2. С помощью этого метода были рассчитаны свойства золота в широком интервале  $P$ – $T$ – $V$ -аргументов.

3. На основе полученных зависимостей были изучены как приближение (2), так и ряд других приближений, которые используются для оценки свойств кристалла при высоких  $P$ – $T$ -условиях.

При этом расчеты свойств в настоящей работе были проведены как при изобарном увеличении температуры (вдоль трех изобар), так и при изотермическом сжатии кристалла (вдоль трех изотерм). На примере золота было проанализировано — насколько применимы различные приближения в различных  $P$ – $T$ – $V$ -условиях.

Золото выбрано по тем причинам, что это мало окисляемый, инертный и пластичный металл, который не испытывает полиморфных фазовых переходов. Термоупругие свойства золота сравнительно хорошо экспериментально изучены при различных  $P$ – $T$ -условиях. Кроме этого, золото является наиболее часто используемым стандартом калибровки давления в экспериментах при высоких  $P$ – $T$ -условиях.

## 2. Метод расчета свойств кристалла однокомпонентного вещества

Для расчета решеточных свойств однокомпонентного кристалла необходимо определить, как потенциал взаимодействия пары его атомов, так и метод расчета, который основан на этом потенциале. Представим парное межатомное взаимодействие в виде четырех параметрического потенциала Ми–Леннарда–Джонса, который имеет следующий вид [16, гл.7]:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[ a \left( \frac{r_0}{r} \right)^b - b \left( \frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (3)$$

где  $D$  и  $r_0$  — глубина и координата минимума потенциала,  $b > a > 1$  — численные параметры.

Тогда, используя приближение „взаимодействия только ближайших соседей“ температуру Дебая как функцию первого координационного числа и расстояния между

центрами ближайших атомов можно определить из выражения [17]:

$$\Theta(k_n, c) = A_w(k_n, c) \xi \left[ -1 + \left( 1 + \frac{8D}{k_B A_w(k_n, c) \xi^2} \right)^{1/2} \right]. \quad (4)$$

Здесь  $k_B = 1.3807 \cdot 10^{-23}$  Дж/К — постоянная Больцмана,  $k_n$  — первое координационное число,  $c = (6k_p v / \pi)^{1/3}$  — расстояние между центрами ближайших атомов,  $k_p$  — коэффициент упаковки структуры,  $v = V/N$  — удельный объем,  $V$  и  $N$  — объем и число атомов кристалла.

Функция  $A_w$  возникает из-за учета энергии „нулевых колебаний“ атомов в кристалле и имеет следующий вид:

$$A_w(k_n, c) = K_R \frac{5k_n a b (b+1)}{144(b-a)} \left( \frac{r_0}{c} \right)^{b+2}, \quad (5)$$

$$K_R = \frac{\hbar^2}{k_B r_0^2 m}, \quad \xi = \frac{9}{k_n},$$

где  $m$  — масса атома,  $\hbar = 1.0546 \cdot 10^{-34}$  Дж·с — постоянная Планка.

Если применить приближение „взаимодействия только ближайших соседей“ и использовать для колебательного спектра кристалла модель Эйнштейна, то для удельной (на атом) свободной энергии Гельмгольца кристалла можно принять выражение [16,18]:

$$f_H(k_n, c, T) = \left( \frac{k_n}{2} \right) DU(R) + 3k_B \Theta_E(k_n, c) \times \left\{ \frac{1}{2} + \left( \frac{T}{\Theta_E(k_n, c)} \right) \ln \left[ 1 - \exp \left( - \frac{\Theta_E(k_n, c)}{T} \right) \right] \right\}, \quad (6)$$

где  $\Theta_E$  — это температура Эйнштейна, которая связана с температурой Дебая соотношением [16,18]:  $\Theta = (4/3)\Theta_E$ ,  $R = r_0/c$  — относительная линейная плотность кристалла,  $U(R)$  — функция потенциальной энергии, которая, в соответствии с (3), равна

$$U(R) = \frac{aR^b - bR^a}{b-a}.$$

Исходя из выражения (6) для уравнения состояния ( $P$ ) и изотермического модуля упругости ( $B_T$ ) можно получить [19]:

$$P = - \left( \frac{\partial f_H}{\partial v} \right)_T = \left[ \frac{k_n}{6} DU'(R) + 3k_B \Theta_E \gamma E_w \left( \frac{\Theta_E}{T} \right) \right] \frac{1}{v}, \quad (7)$$

$$B_T = -v \left( \frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = P + \left[ \frac{k_n}{18} DU''(R) + 3k_B \Theta_E \gamma (\gamma - q) \times E_w \left( \frac{\Theta_E}{T} \right) - 3Nk_B \gamma^2 T F_E \left( \frac{\Theta_E}{T} \right) \right] \frac{1}{v}. \quad (8)$$

**Таблица 1.** Свойства ГЦК-Аи при  $P = 0$  и  $T = 300$  К (В нижней строке приведены данные, известные из литературы)

Свойства	$V, \text{cm}^3/\text{mol}$	$\Theta, \text{K}$	$\gamma$	$\alpha_p, 10^{-6}\text{K}^{-1}$	$B_T, \text{GPa}$	$B'(P) = (\partial B_T / \partial P)_T$
Расчет	10.1973	197.098	2.951	43.039	164.365	8.245
Литературные данные	10.2055 [14]	170 [25] 162–168 [30]	2.52–3.38 [25] 2.95–3.15 [30]	42.24 [31] 42.6 [32]	162.6–168.2 [14] 161.7–171.7 [25]	$4.62 \pm 0.1$ [14] 5.26–6 [25]
	10.215 [25]	162.5 [31]	2.96 [31]	42–42.8 [33]	166.5–166.9 [30]	6.05–6.35 [30]
	10.210 [31]	165–180 [32]	2.95–3.215 [32]	41.47 [34]	167–171 [32]	5.0–6.2 [32]
	10.207 [32]	171–190 [33]	2.888 [34]		173.5–180.9 [33]	6.2–9.65 [33]
	10.215 [34]	179–179.5 [34]			167 [34]	5.81–5.90 [34]

Здесь введены следующие функции:

$$E_w(y) = 0.5 + \frac{1}{[\exp(y) - 1]},$$

$$F_E(y) = \frac{y^2 \exp(y)}{[\exp(y) - 1]^2},$$

$$U'(R) = R \left[ \frac{\partial U(R)}{\partial R} \right] = \frac{ab(R^b - R^a)}{b - a},$$

$$U''(R) = R \left[ \frac{\partial U'(R)}{\partial R} \right] = \frac{ab(R^b - R^a)}{b - a}. \quad (9)$$

Из формулы (4) легко найти выражения для первого ( $\gamma$ ) и второго ( $q$ ) параметров Грюнайзена, которые имеют вид

$$\gamma = - \left( \frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln v} \right)_T = \frac{b + 2}{6(1 + X_w)},$$

$$q = \left( \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln v} \right)_T = \gamma \frac{X_w(1 + 2X_w)}{(1 + X_w)}. \quad (10)$$

Здесь введена функция  $X_w = A_w \xi / \Theta$ , которая определяет роль квантовых эффектов при расчете параметров Грюнайзена.

Так как температура Дебая из (4) не зависит от температуры при изохорическом нагреве, то изохорную и изобарную теплоемкости можно определить в виде [16,18]:

$$C_v = 3Nk_B F_E \left( \frac{\Theta_E}{T} \right),$$

$$C_p = C_v(1 + \gamma \alpha_p T), \quad (11)$$

где изобарный коэффициент теплового объемного расширения можно рассчитать по уравнению Грюнайзена

$$\alpha_p = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \gamma \frac{C_v}{VB_T} = \frac{\gamma C_v}{NB_T [\pi r_0^3 / (6k_p)]} \left( \frac{v_0}{v} \right),$$

$$v_0 = \frac{\pi r_0^3}{6k_p}. \quad (12)$$

Полученные выражения (4)–(12) позволяют рассчитать зависимость, как уравнения состояния, так и указанных свойств от нормированного объема

$v/v_0 = (c/r_0)^3 = R^{-3}$  и температуры для однокомпонентного кристалла с данной структурой (т.е. при данных значениях  $k_n$  и  $k_p$ ), если известны параметры межатомного потенциала (3). Данный метод был успешно применен при расчете свойств различных полиморфных модификаций железа [19,20], кремния и германия [21], изотопно-различных алмазов [22], а также и для бинарных сплавов [23].

Отметим, что в выражениях (4)–(12) не учитываются ни вакансии, ни самодиффузия атомов, ибо, как было показано в [24], их влияние при сжатии кристалла становится пренебрежимо малым. Здесь, так же как и в [19–24], не учитывается вклад электронной подсистемы в термодинамические параметры, ибо потенциал (3) описывает парное взаимодействие электронных атомов. Кроме того, как было показано в работах [25–28], погрешности, возникающие при расчете решеточных свойств вследствие исключения из рассмотрения электронной подсистемы, пренебрежимо малы. Например, как указано в [25], для золота вклад электронной подсистемы в давление составляет 0.01 и 0.5 GPa при 1000 и 5000 К соответственно. Этот вклад существенно меньше погрешности измерений давления при этих температурах.

Возникает вопрос: насколько точны будут расчеты по представленным здесь сравнительно простым аналитическим выражениям (4)–(12)? Ответ на этот вопрос применительно к золоту содержится ниже.

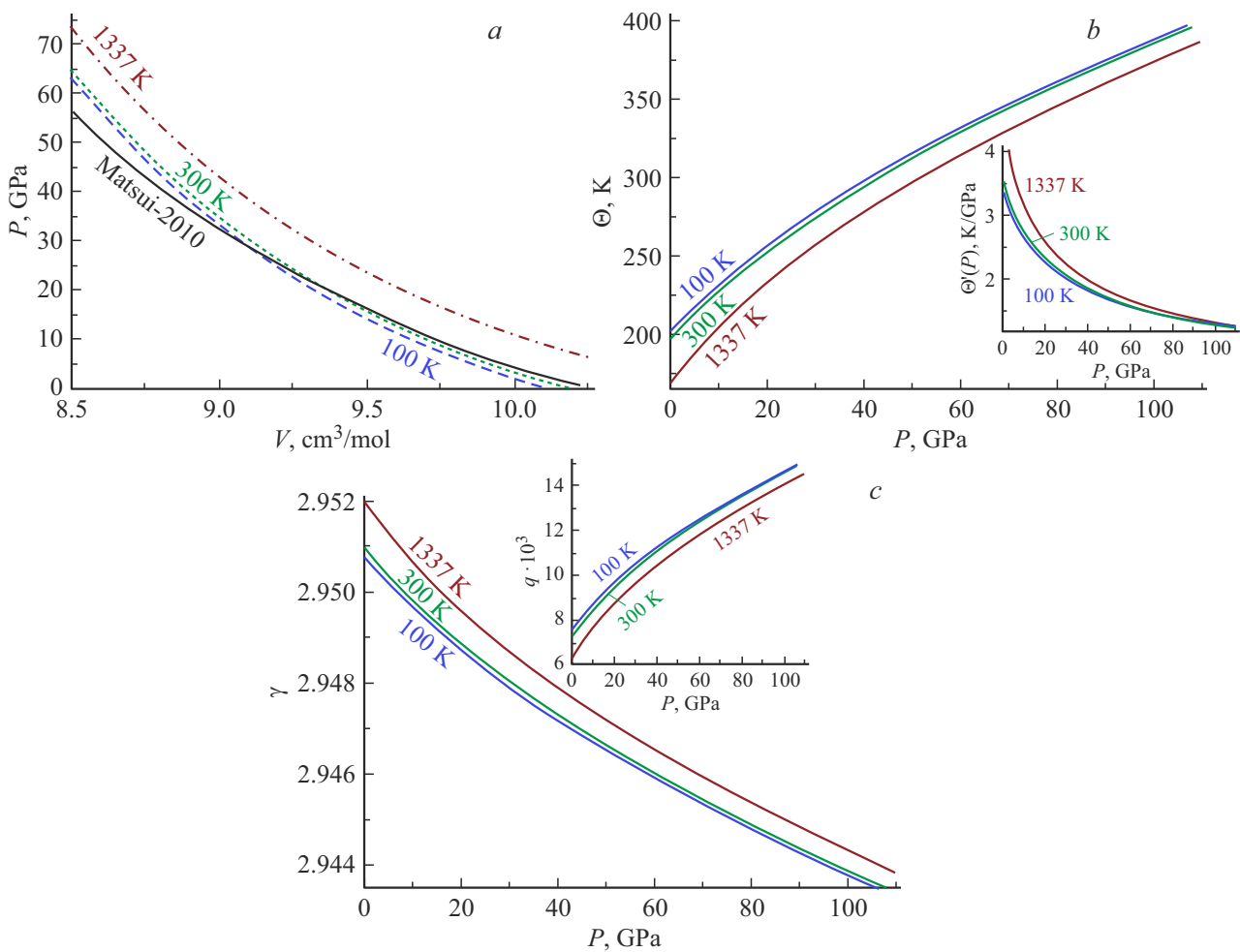
### 3. Результаты расчетов свойств золота

Для расчетов свойств кристалла с помощью формул (4)–(12) было взято золото (Au,  $m(\text{Au}) = 196.967$  а.м.у.), у которого при  $P = 0$  температура плавления равна  $T_m(P = 0) = 1337.58$  К. Золото имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру ( $k_n = 12$ ,  $k_p = 0.7405$ ) и не испытывает полиморфных фазовых переходов.

Для ГЦК-Аи параметры парного межатомного потенциала (3) были определены в [29], и они имеют следующие значения:

$$r_0 = 2.87 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \quad D/k_B = 7446.04 \text{ К},$$

$$b = 15.75, \quad a = 2.79. \quad (13)$$



**Рис. 1.** Изотермы уравнения состояния (а), температуры Дебая (b), первого (с) и второго (на вставке) параметров Grüнайзена для ГЦК-Аu.

В табл. 1 представлены свойства ГЦК-Аu, которые рассчитаны с применением параметров потенциала из (13) при  $P = 0$  и  $T = 300$  К. Как видно из табл. 1 согласие расчетных данных с экспериментальными и теоретическими оценками других авторов вполне хорошее.

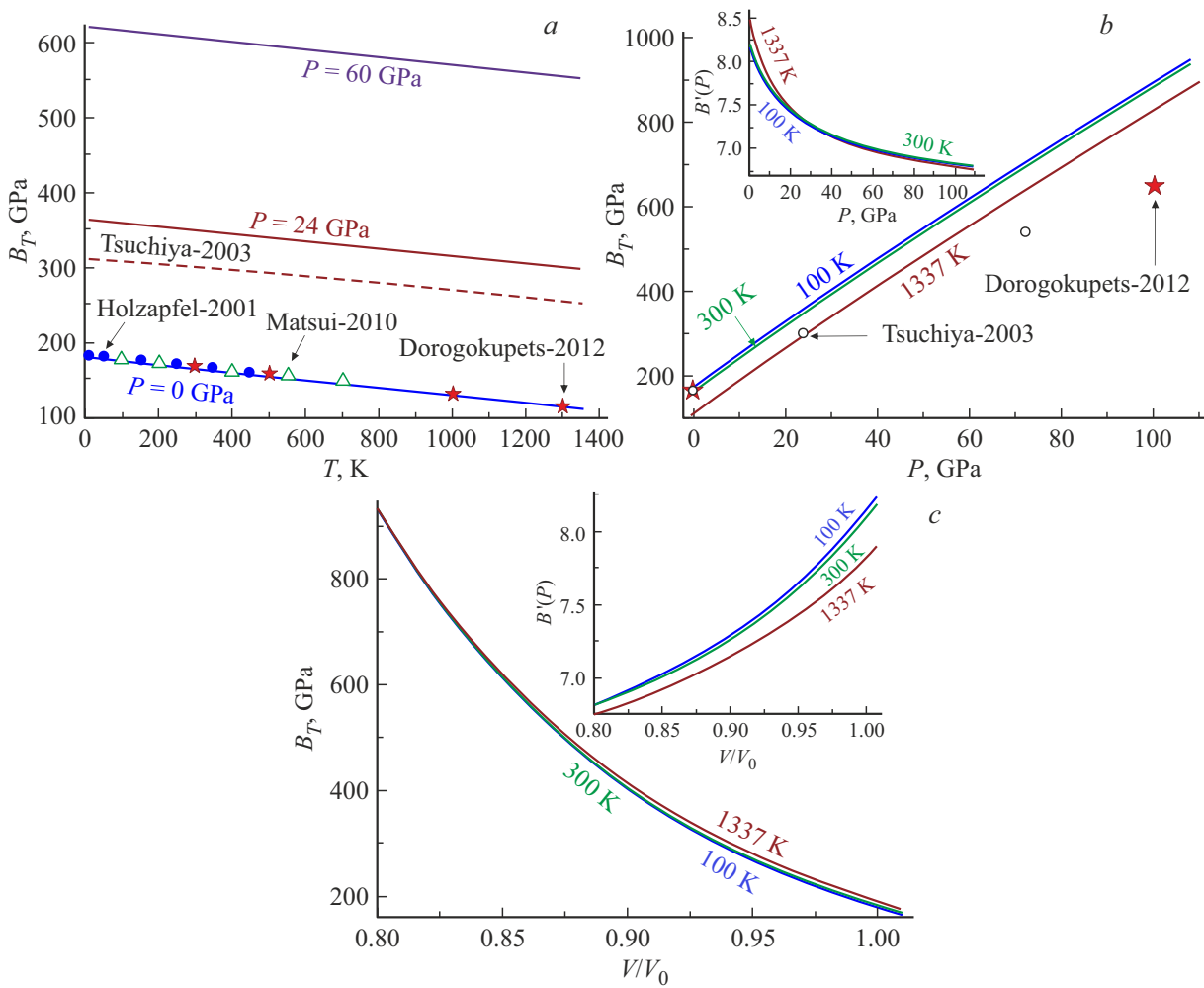
### 3.1. Уравнение состояния

На рис. 1, а показано поведение термического уравнения состояния ГЦК-Аu, т.е. представлены изотермические зависимости давления ( $P$ , в GPa) от объема ( $V$ , в  $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) вдоль трех изотерм (снизу—вверх): 100, 300, 1337 К. Сплошная кривая — экспериментальная изотерма  $T = 300$  К из [25]. Наши расчеты: для  $T = 100$  К — нижняя штриховая кривая, для  $T = 300$  К — средняя пунктирная кривая, для  $T = 1337$  К — верхняя штрихпунктирная кривая. Как видно из рис. 1, а, согласие расчетной зависимости  $P(V, 300$  К) с экспериментальной изотермой из [25] вполне хорошее.

Рассчитав зависимость  $P(V)$  и зависимость какого-либо параметра  $X(V)$  вдоль определенной изотермы

можно получить барическую зависимость этого параметра  $X(P)$  вдоль этой же изотермы. На рис. 1, b, c показаны рассчитанные таким образом барические зависимости температуры Дебая, производной температуры Дебая по давлению ( $\Theta'(P) = (\partial\Theta/\partial P)_T$ , в K/GPa), первого и второго параметров Grüнайзена для ГЦК-Аu вдоль изотерм 100, 300, 1337 К. Из этих графиков видно, что функции  $\Theta$ ,  $\gamma$  и  $q$  хоть и не имеют явной температурной зависимости в выражениях (4) и (10), при изобарном увеличении температуры они изменяются: величины  $\Theta$  и  $q$  уменьшаются, а значения  $\Theta'(P)$  и  $\gamma$  увеличиваются.

Как видно из формулы (4), в нашем методе используется приближение:  $\Theta'(T) = (\partial\Theta/\partial T)_v = 0$ , которое называют „квазигармоническим приближением Дебая–Грюнеизена“ [35]. Если не использовать это приближение, то, как было показано в [36], в формулы для теплоемкости и коэффициента теплового расширения войдут первая и вторая производные функции  $\Theta(T)$  по температуре. Это существенно усложнит расчеты, тем более, что корректное определение функции  $\Theta(T)$  очень затруднительно [36].



**Рис. 2.** Зависимость модуля упругости от температуры вдоль трех изобар (a), от давления (b) и от нормированного объема (c) вдоль трех изотерм для ГЦК-Аи. На вставках в рис. 2, d, c показана зависимость производной модуля упругости по давлению ( $B'(P)$ ) от давления (b) и от нормированного объема (c).

Во многих работах (например, в [13,14,25,26,32]) для описания зависимости параметра Грюнайзена от объема используется выражение

$$\gamma(V) = \gamma(V_0) \left( \frac{V}{V_0} \right)^q,$$

где предполагается, что второй параметр Грюнайзена не зависит от  $V/V_0$ , т.е. от давления:  $q = \text{const}$ . Как видно из вставки на рис. 1, c функция  $q(P)$  на интервале от 0 до 100 GPa возрастает почти в два раза. В работах [17,19,24] было показано, что функции  $\Theta(V)$  и  $q(V)$  при сжатии кристалла возрастают, а функция  $\gamma(V)$  убывает

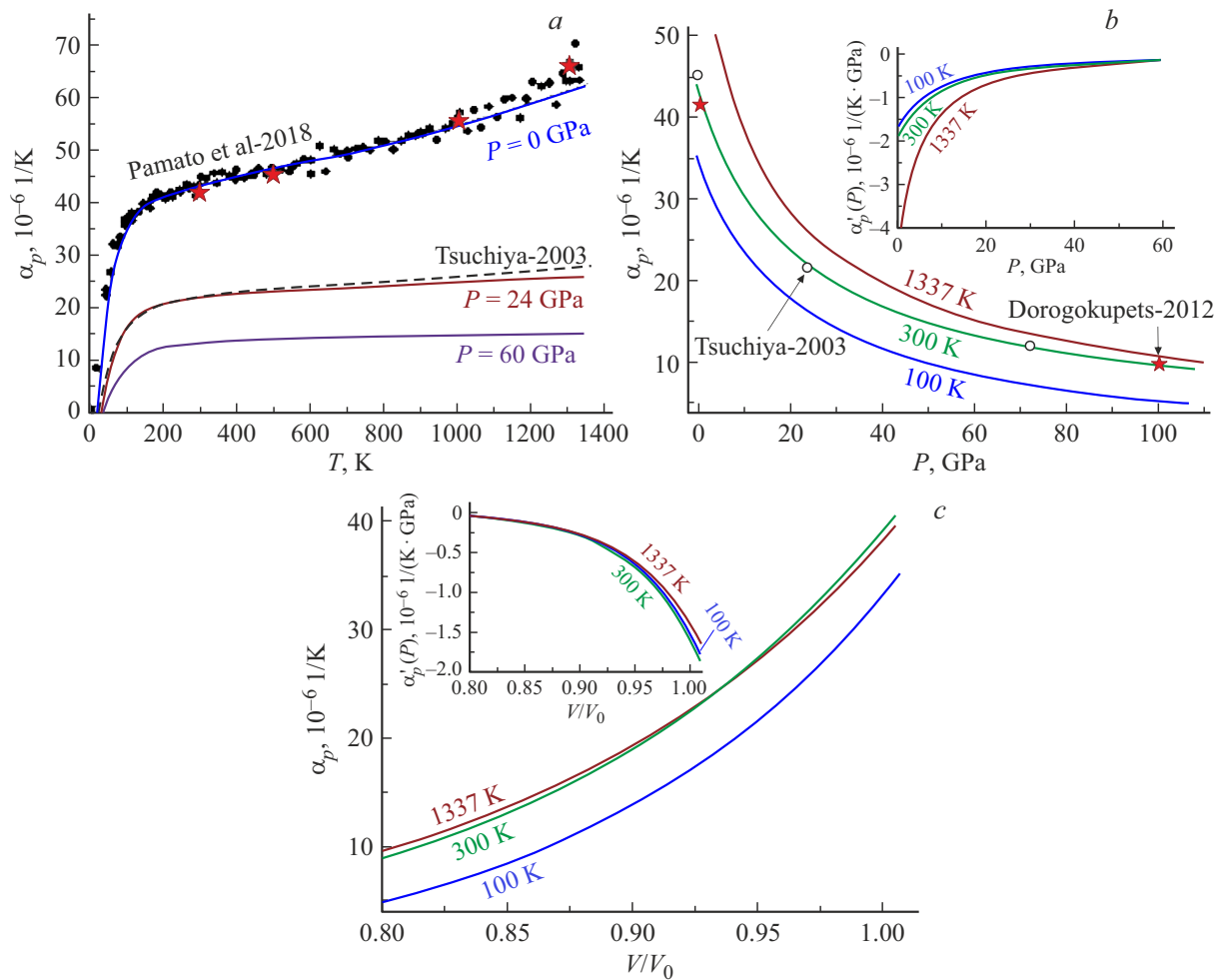
$$\lim_{V/V_0 \rightarrow 0} \Theta = \Theta_{\max} = \frac{4k_n D}{9k_B}, \quad \lim_{V/V_0 \rightarrow 0} \gamma = \gamma_{\min} = 0,$$

$$\lim_{V/V_0 \rightarrow 0} q = q_{\max} = \frac{b+2}{3}.$$

Таким образом предположение о постоянстве значения  $q$  не вполне корректно.

### 3.2. Модуль упругости

На рис. 2, a показано изменение изотермического модуля упругости ( $B_T$ , в GPa) для ГЦК-Аи при изобарическом изменении температуры вдоль трех изобар (снизу–вверх): 0, 24, 60 GPa. Сплошными линиями показаны наши расчеты. Как видно расчетная изобарная зависимость  $B_T(T)$  при  $P = 0$  (нижняя сплошная линия) хорошо согласуется с экспериментальными зависимостями из работ [25] (открытые треугольники) и из [30] (сплошные кружки). Штриховой линией показана теоретическая изобарная зависимость  $B_T(T)$  из [32] для  $P = 24$  GPa. В работе [32] свойства золота были рассчитаны из „первых принципов“ в рамках „density-functional theory“ (DFT) с использованием приближения локальной плотности (the local density approximation). Звездочками на рис. 2, a показаны результаты расчетов при  $P = 0$  из [34], которые были получены „путем одновременной оптимизации ударных данных, ультразвуковых, рентгеновских, дилатометрических и термохимических измерений“.



**Рис. 3.** Зависимость коэффициента теплового расширения от температуры вдоль трех изобар (а), от давления (b) и от нормированного объема (с) вдоль трех изотерм. На вставках в рис. 3, b, c показана зависимость производной коэффициента теплового расширения по давлению ( $\alpha'_p(P)$ ) от давления (b) и от нормированного объема (c).

На рис. 2, b показано изменение функции  $B_T$  для ГЦК-Au при изотермическом изменении давления, а на рис. 2, c — при изотермическом изменении нормированного объема:  $V/V_0 = v/v_0 = (c/r_0)^3 = R^{-3}$ , где значение  $v_0$  определено в (12). При использовании значения  $r_0$  из (13) получим:  $V_0 = v_0 N_A = 10.0663 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , где  $N_A = 6.0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  — число Авогадро (Avogadro constant). Символами на рис. 2, b показаны теоретические результаты, полученные для  $T = 300 \text{ K}$ : открытые кружки — из [32], сплошные звездочки — из [34]. На вставках в рис. 2, b, c показаны рассчитанные вдоль трех изотерм зависимости производной модуля упругости по давлению ( $B'(P) = (\partial B_T / \partial P)_T$ ) от давления и от нормированного объема, соответственно. Как видно, изотермы функции  $B'(P)$  пересекаются в точке:  $P = 21.58 \text{ GPa}$ ,  $B'(P) = 7.43$ . При этом давлении функция  $B'(P)$  не зависит от температуры.

В 1944 г. Мурнаган (F.D. Murnaghan) в [37] предложил для расчета барической зависимости изотермического модуля упругости твердого вещества при  $T \gg \Theta$  ограничиться линейной зависимостью, т. е. использовать

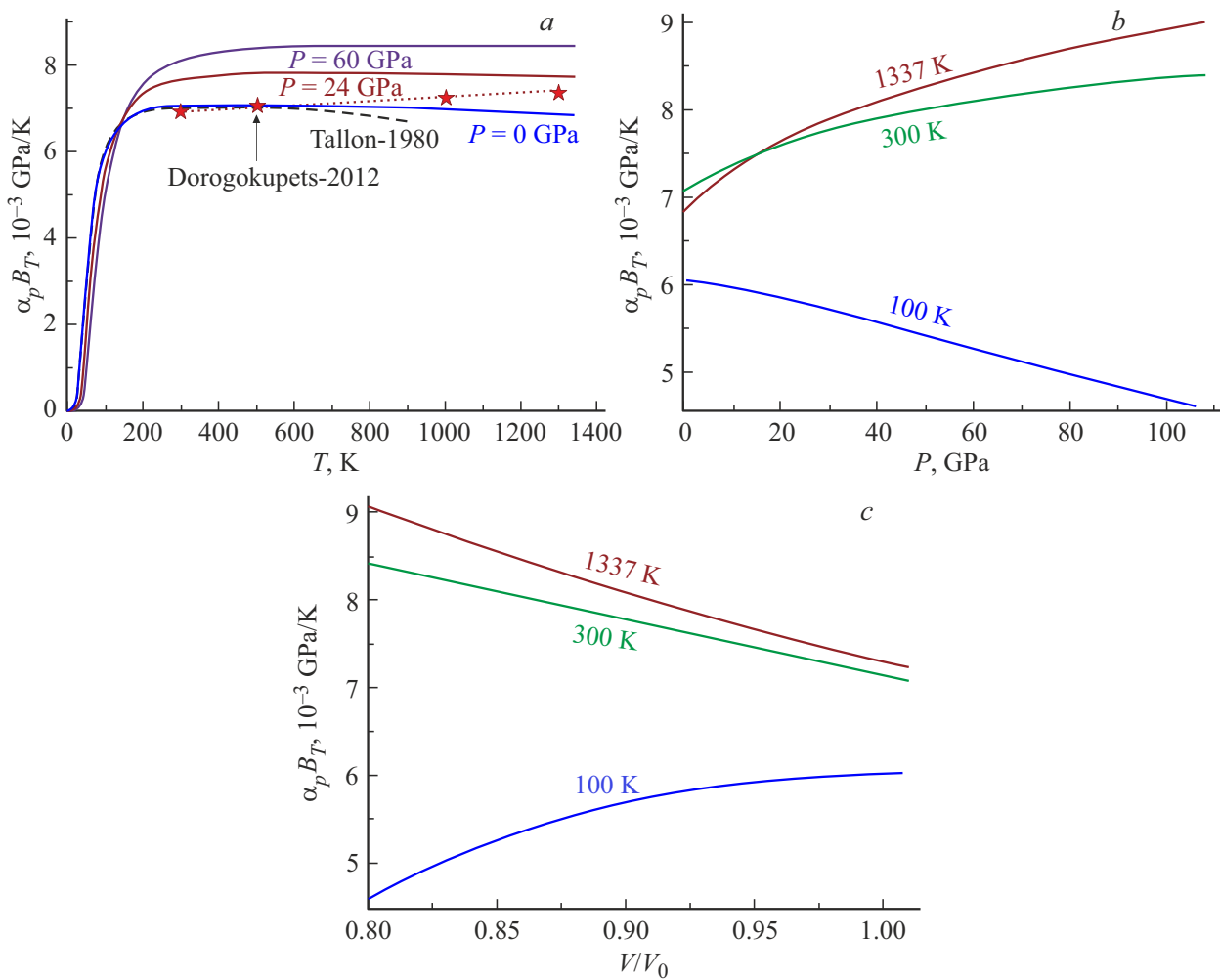
приближение вида

$$B_T(P) \equiv B_T(0) + \left( \frac{\partial B_T}{\partial P} \right)_{P=0} P = B_T(0) + B'(P)_0 P. \quad (14)$$

Как оказалось в дальнейшем, приближение (14), несмотря на свою простоту, хорошо выполняется для многих веществ и поэтому получило в литературе название „приближение Мурнагана“ (Murnaghan approximation) [7]. Как видно из рис. 2, b приближение (14) выполняется достаточно хорошо, но при этом нужно иметь в виду, что с ростом температуры величина  $B_T(0)$  уменьшается, а значение  $B'(P)_0$  увеличивается. Что касается изотермической зависимости  $B_T(V/V_0)$ , то как видно из рис. 2, c, эта зависимость нелинейная.

### 3.3. Коэффициент теплового расширения

На рис. 3, a показано изменение коэффициента теплового расширения ( $\alpha_p$ , в  $10^{-6} \text{ 1/K}$ ) для ГЦК-Au при



**Рис. 4.** Зависимость функции  $\alpha_p B_T$  от температуры вдоль трех изобар (a), от давления (b) и от нормированного объема (c) вдоль трех изотерм

изобарическом изменении температуры вдоль трех изобар (сверху–вниз): 0, 24, 60 GPa. Сплошными линиями показаны наши расчеты. Как видно расчетная изобарная зависимость  $\alpha_p(T)$  при  $P = 0$  (верхняя сплошная линия) хорошо согласуется с экспериментальными данными из работы [33] (сплошные кружки). Звездочками показаны результаты расчетов при  $P = 0$  из [34]. Штриховой линией, которая сливается с нашей сплошной линией, показана теоретическая изобарная зависимость  $\alpha_p(T)$  для  $P = 24$  GPa из [32].

На рис. 3, b показано изменение функции  $\alpha_p$  для ГЦК-Аи при изотермическом изменении давления  $\alpha_p(P)$ , а на рис. 3, c — при изотермическом изменении нормированного объема  $\alpha_p(V/V_0)$ . Снизу — вверх показаны изотермы 100, 300, 1337 К соответственно. Символами на рис. 3, b показаны теоретические результаты, полученные при  $T = 300$  К: открытые кружки — из [32], сплошные звездочки — из [34]. На вставках в рис. 3, b, c показаны рассчитанные вдоль трех изотерм зависимости производной коэффициента теплового расширения по давлению  $(\alpha'_p(P) = (\partial\alpha_p/\partial P)_T$ ,

в  $10^{-6} 1/(\text{GPa} \cdot \text{K})$ ) от давления и от нормированного объема соответственно.

Из формул (7)–(11) следует, что при предельном сжатии, т. е. при  $V/V_0 \rightarrow 0$ , выполняется:  $P \rightarrow \infty$ ,  $B_T V \rightarrow \infty$ ,  $\gamma \rightarrow 0$  и  $C_v \rightarrow \text{const}$ . Тогда из (12) легко получить

$$\lim_{V/V_0 \rightarrow 0} \alpha_p = (\alpha_p)_{\min} = +0.$$

Из рис. 3, b видно, что барические зависимости  $\alpha_p(P)$  нелинейны. Как было показано в [19] на примере железа, изотермическая зависимость  $\alpha_p(P)$  хорошо аппроксимируется функцией экспоненциального распада второго порядка следующего вида:

$$\alpha_p(P) = y_0 + A_1 \exp\left(-\frac{P}{t_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{P}{t_2}\right), \quad (15)$$

где подгоночные постоянные  $y_0 \geq 0$ ,  $A_1, A_2, t_1, t_2$  зависят от температуры.

Заметим, что в некоторых работах для аппроксимации функции  $\alpha_p(P)$  либо  $\alpha_p(V/V_0)$  используют степенную

зависимость конечного вида

$$\alpha_p(P) = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i \left(\frac{P}{P_0}\right)^i,$$

$$\alpha_p\left(\frac{V}{V_0}\right) = a'_0 + \sum_{i=1}^k a'_i \left(\frac{V}{V_0}\right)^i. \quad (16)$$

Определив подгоночные постоянные в (16) по экспериментальным данным в области низких давлений, авторы аппроксимаций (16) затем экстраполируют их в область высоких давлений, т. е. на  $P \rightarrow \infty$  или  $V/V_0 \rightarrow 0$ . Таким путем они получают, что начиная с определенного значения  $P_x$  или  $(V/V_0)_x$  функция  $\alpha_p$  переходит в отрицательную область. Именно такой результат и был получен в ряде работ (например, в [38,39]). Если же использовать аппроксимацию (15), то этот ошибочный результат не получится.

### 3.4. Произведение $\alpha_p B_T$

На рис. 4, *a* показана температурная зависимость функции  $\alpha_p B_T$  (в  $10^{-3}$  GPa/K) для ГЦК-Аи вдоль трех изобар (снизу–вверх): 0, 24, 60 GPa. Сплошными линиями показаны наши расчеты. Штриховой линией и звездочками показаны зависимости, полученные при  $P = 0$  GPa в [4] и в [34], соответственно. На рис. 4, *b* показано изменение функции  $\alpha_p B_T$  для ГЦК-Аи при изотермическом изменении давления, а на рис. 4, *c* — при изотермическом изменении нормированного объема. Снизу–вверх показаны изотермы 100, 300, 1337 К соответственно.

Как видно из данных графиков изобара  $\alpha_p B_T(T)$  имеет максимум, который с ростом давления на изобаре смещается в сторону больших температур. Из рис. 4, *b, c* видно, что значение  $\alpha_p B_T$  при  $T > \Theta$  растет при изотермическом росте давления либо при изотермическом уменьшении нормированного объема. Поэтому в общем случае приближение (2) не выполняется при изотермическом сжатии кристалла. Вместе с тем, существует определенная температура  $T_B$ , в области которой приближение (2) можно считать применимым. Как видно из рис. 4, *a* для ГЦК-Аи получается значение  $T_B = 132$  К.

### 3.5. Изохорная и изобарная теплоемкость

На рис. 5, *a* показано изменение нормированной изобарной теплоемкости для ГЦК-Аи при изменении температуры вдоль трех изобар (сверху–вниз): 0, 24, 60 GPa. Сплошными линиями показаны наши расчеты. Сплошными кружками показаны экспериментальные данные для  $P = 0$  из [33]. Звездочками показаны результаты для  $P = 0$  из [34]. Штриховая линия, которая сливается с нашей сплошной линией, это теоретическая зависимость, полученная при  $P = 24$  GPa в [32].

На рис. 5, *b* показано изменение нормированной изобарной (сплошные линии) и изохорной (штриховые

линии) теплоемкости для ГЦК-Аи при изотермическом изменении давления, а на рис. 5, *c* — при изотермическом изменении нормированного объема. Снизу–вверх показаны изотермы 100, 300, 1337 К соответственно. Символами на рис. 5, *b* показаны теоретические результаты, полученные для  $T = 300$  К: кружки — из [32], звездочки — из [34].

В некоторых работах при изучении зависимости теплоемкости кристалла от  $P$ – $T$  аргументов при  $T > \Theta$  используются приближения, которые следуют из закона Дюлонга–Пти (Dulong–Petit law):

$$C_p \cong C_v = 3Nk_B, \quad \left(\frac{\partial C_p}{\partial T}\right)_P \equiv \left(\frac{\partial C_v}{\partial T}\right)_P = 0,$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_{T>\Theta} \equiv \left(\frac{\partial C_v}{\partial P}\right)_{T>\Theta} = 0,$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial(V/V_0)}\right)_{T>\Theta} \equiv \left(\frac{\partial C_v}{\partial(V/V_0)}\right)_{T>\Theta} = 0. \quad (17)$$

Из рис. 5 видно, что приближения из (17) могут приводить к заметным ошибкам.

При предельном сжатии т. е. при  $V/V_0 \rightarrow 0$ , температура Дебая возрастает и выполняются соотношения:  $\Theta \rightarrow \Theta_{\max}$  и  $C_p \rightarrow C_v$ . При этом, если при низких давлениях выполнялся закон Дюлонга–Пти, а при сжатии начинает выполняться условие  $T < \Theta(P)$ , то теплоемкость станет меньше, чем  $3Nk_B$ . При этом барические производные уже будут отличными от нуля.

При предельном сжатии, если  $T < \Theta_{\max}$ , возможно достичь значения:  $C_p = C_v \cong +0$ . Исходя из параметров потенциала (13), для ГЦК-Аи получим

$$\lim_{V/V_0 \rightarrow 0} \Theta = \Theta_{\max} = \frac{4k_n D}{9k_B} = 39721 \text{ К.}$$

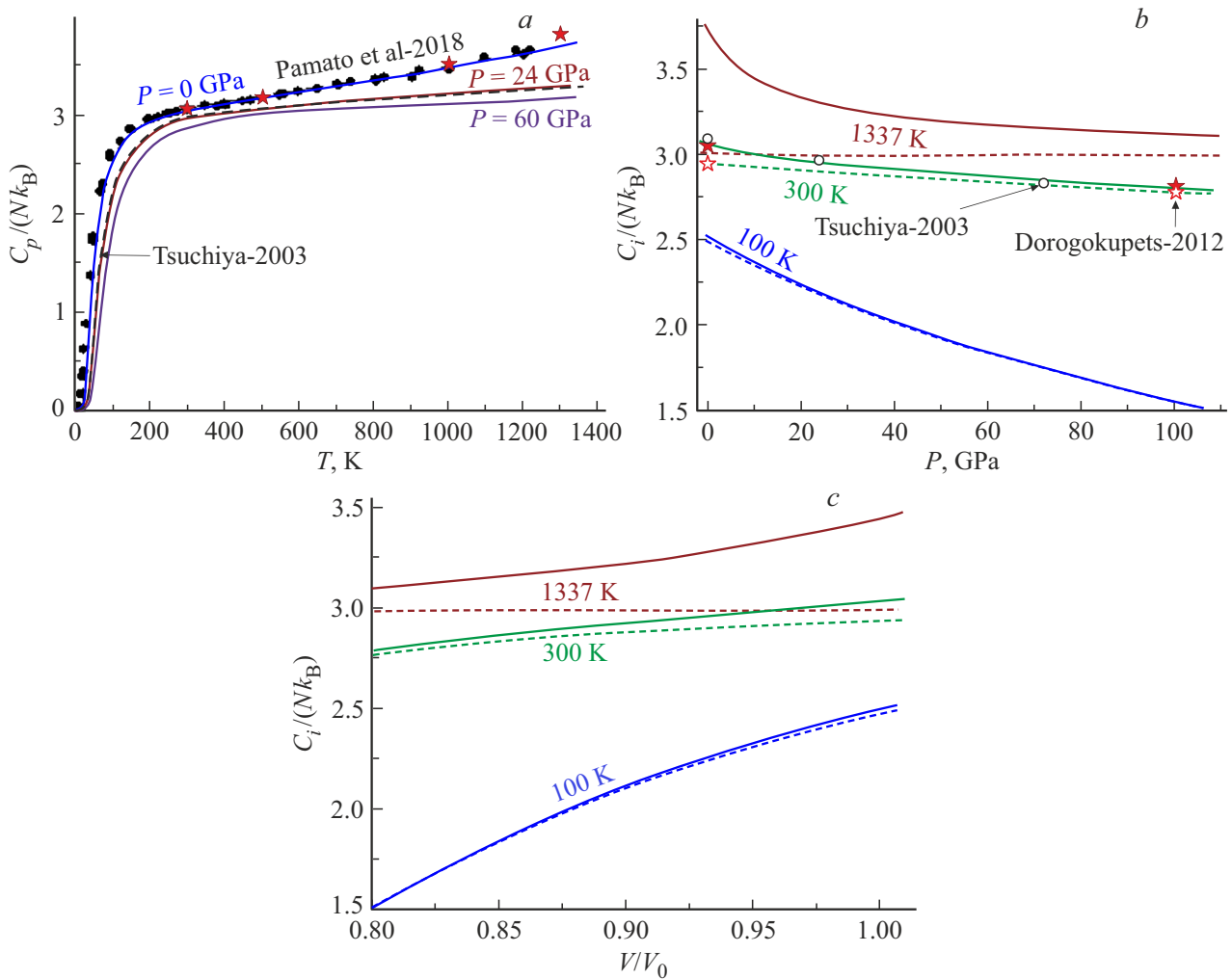
Однако все эти рассуждения справедливы если при сжатии кристалла его кристаллическая структура и параметры межатомного потенциала не изменяются, т. е. структура атома сохраняется.

### 3.6. Барические производные

На рис. 6 показаны температурные зависимости барических производных следующих функций: модуля упругости ( $B'(P) = (\partial B_T / \partial P)_T$  — рис. 6, *a*), коэффициента теплового расширения ( $\alpha'_p(P) = (\partial \alpha_p / \partial P)_T$  — рис. 6, *b*, в  $10^{-6} 1/(\text{GPa} \cdot \text{K})$ ), нормированной изобарной ( $i = p$ , сплошные линии) и изохорной ( $i = v$ , штриховые линии) теплоемкости ( $C'_i(P)/(Nk_B) = (Nk_B)^{-1} (\partial C_i / \partial P)_T$  — рис. 6, *c*, в  $\text{GPa}^{-1}$ ). Расчеты выполнены вдоль трех изобар: 0, 24, 60 GPa. На рис. 6, *a* символами показаны результаты для  $P = 0$  GPa из [30] (кружки) и из [34] (звездочки).

Как видно из рис. 6, *a* и из вставки на рис. 2, *b*, функция  $B'(P)$  при  $P < 21.58$  GPa линейно увеличивается, а при  $P > 21.58$  GPa функция  $B'(P)$  слабо уменьшается при изобарическом росте температуры. В области





**Рис. 5.** Зависимость нормированной изобарной теплоемкости от температуры вдоль трех изобар (а). Зависимость нормированной изобарной (сплошные линии) и изохорной (штриховые линии) теплоемкости от давления (b) и нормированного объема (c) вдоль трех изотерм.

17 < P < 27 GPa функция B'(P) практически не зависит от температуры при изобарическом нагреве.

Из рис. 6, a, c видно, что функция  $\alpha'_p(P)$  слабо зависит от температуры при T > 150 K и P > 24 GPa. Функции  $C'_v(P)$  и  $C'_p(P)$  имеют минимумы, которые находятся в точках

$$T = 41 \text{ K и } C'_i(P)/(Nk_B) = -0.0335 \text{ GPa}^{-1} \text{ для } P = 0 \text{ GPa,}$$

$$T = 59 \text{ K и } C'_i(P)/(Nk_B) = -0.0166 \text{ GPa}^{-1} \text{ для } P = 24 \text{ GPa,}$$

$$T = 70 \text{ K и } C'_i(P)/(Nk_B) = -0.0097 \text{ GPa}^{-1} \text{ для } P = 60 \text{ GPa.}$$

Функция  $C'_p(P)$  имеет еще и максимум в точках

$$T = 265 \text{ K и } C'_p(P)/(Nk_B) = -0.007 \text{ GPa}^{-1} \text{ для } P = 0 \text{ GPa,}$$

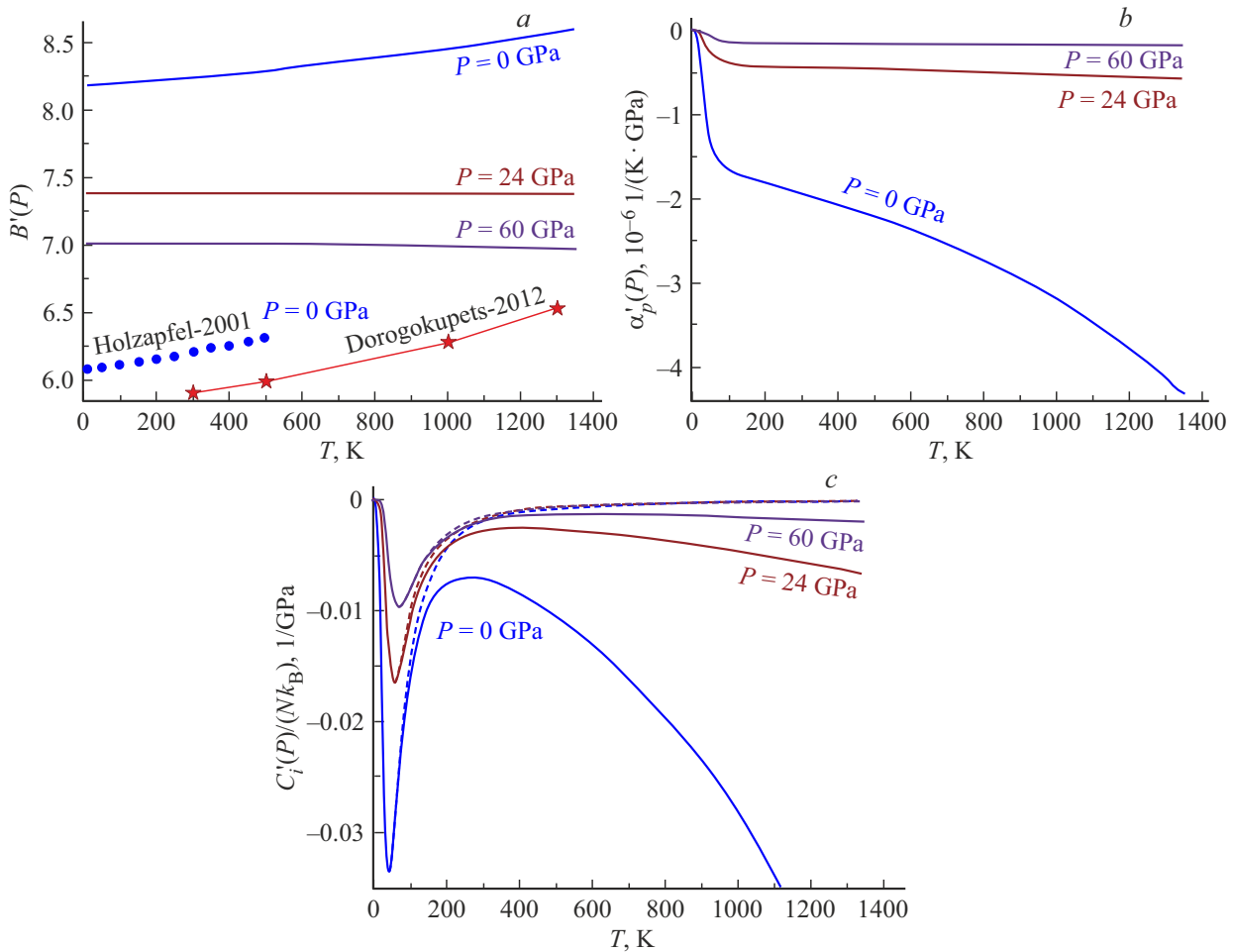
$$T = 421 \text{ K и } C'_p(P)/(Nk_B) = -0.0025 \text{ GPa}^{-1} \text{ для } P = 24 \text{ GPa,}$$

$$T = 602 \text{ K и } C'_p(P)/(Nk_B) = -0.0012 \text{ GPa}^{-1} \text{ для } P = 60 \text{ GPa.}$$

#### 4. Вычисление поверхностной энергии золота

Значение удельной (на единицу площади) поверхностной энергии ( $\sigma$ ) кристалла является одним из важнейших параметров, определяющих его прочностные и адгезионные свойства. В связи с этим на сегодняшний день предложено несколько различных методов расчета величины  $\sigma$  для кристалла однокомпонентного вещества (см., например, [40–50]). Но большинство из этих методов (например, [40,41,43,45,46,48,49]) работоспособны только при T = 0 K и P = 0. Поэтому актуальным является вопрос о зависимости величины  $\sigma$  от P–T-условий, в которых находится кристалл.

В работах [42,44,47,50] были предложены различные методы расчета производной функции  $\sigma$  по температуре:  $\sigma'(T) = (\partial\sigma/\partial T)$ . Но, ввиду отсутствия в этих работах уравнения состояния для изучаемых веществ, осталось неясным — является ли предложенное в этих работах



**Рис. 6.** Температурные зависимости барических производных модуля упругости (а), коэффициента теплового расширения (б) и нормированных изобарной ( $i = p$ , сплошные линии) и изохорной ( $i = v$ , штриховые линии) теплоемкостей (с) для ГЦК-Аu вдоль изобар 0, 24, 60 GPa.

выражение для  $\sigma'(T)$  изохорной ( $\sigma'(T)_v$ ) или изобарной ( $\sigma'(T)_P$ ) производной?

Что касается зависимости поверхностной энергии от давления, то выражения для расчета функции  $\sigma'(P) = (\partial\sigma/\partial P)_T$  в литературе пока нет, и поэтому оценок этой величины никто не проводил. Проблема здесь связана с тем, что в теоретических моделях, в рамках которых рассчитывалась функция  $\sigma$ , уравнение состояния кристалла с учетом поверхности получено не было. Между тем зависимость  $\sigma(P)$  необходима при изучении как возникновения трещины при барическом воздействии на макрокристалл, так и для получения уравнения состояния нанокристалла.

Для расчета поверхностных свойств как макро- так и нанокристалла нами была разработана RP-модель [51], которая использует потенциал парного межатомного взаимодействия (3). В рамках RP-модели для удельной поверхностной энергии грани (100) макрокристалла ( $\sigma$ ), ее изохорной и изобарной производных по температуре были получены следующие выражения [51]:

$$\sigma = -\frac{k_n DR^2}{12\alpha^{2/3} r_0^2} [U(R) + 3H_w(R, T)], \quad (18)$$

$$\sigma'(T)_v = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_v = -\frac{3k_B R^2 \gamma}{2\alpha^{2/3} (b+2)r_0^2} F_E \left(\frac{\Theta_E}{T}\right), \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \sigma'(T)_P &= \left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_P = \sigma'(T)_v + v\alpha_P \left(\frac{\partial\sigma}{\partial v}\right)_T \\ &= \sigma'(T)_v - \frac{2}{3} \sigma\alpha_P \Delta_P. \end{aligned} \quad (20)$$

Введенные здесь функции имеют следующий вид:  $\alpha = \pi/(6k_p)$ ,

$$H_w(R, T) = \frac{6\gamma}{(b+2)} \frac{k_B \Theta_E}{Dk_n} E_w \left(\frac{\Theta_E}{T}\right),$$

$$\begin{aligned} \Delta_P &= -\frac{1}{2} \left[ \frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(c)} \right]_T = -\frac{3}{2} \left[ \frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(V/V_0)} \right]_T \\ &= 1 + \frac{U'(R) - [q - \gamma t_y(\frac{\Theta_E}{T})] 9H_w(R, T)}{2[U(R) + 3H_w(R, T)]}, \end{aligned} \quad (21)$$

$$t_y(y) = 1 - \frac{2y \exp(y)}{[\exp(2y) - 1]}.$$

**Таблица 2.** Значения поверхностных свойств, рассчитанных для ГЦК-Аи при  $P = 0$  для трех температур. (В нижней строке представлены экспериментальные и теоретические (в скобках) данные других авторов)

$T, K$	$v/v_0$	$\sigma(100), 10^{-3} J/m^2$	$-\sigma'(T)_v, mkJ/(m^2K)$	$-\sigma'(T)_p, mkJ/(m^2K)$	$\sigma'(P)_T, mJ/(m^2GPa)$	$\Delta_p$
100	1.00487	1561.19	43.52	80.53	6.13	1.0299
300	1.01302	1542.47	51.17	99.43	6.82	1.0903
1337	1.06874	1422.80	50.37	133.85	12.20	1.4207
Экспериментальные и (теоретические) данные		1500–1506 [40], (1627) [40], 1500–1510 [41], (1630–1800) [41], 1500 [42,43], (1542) [42], (864–1627) [43], 1510 ± 160 [48], (850–1710) [48], 1500–1540 (0 K), 1333 ( $T_m$ ) [52], 1410 ± 37 [53], 1363 [54] (1530 (300 K)–1420 (1337 K)) [55]		125–156 [52] 500 [54] (92) [56]		

При  $T \rightarrow 0 K$  функции из (19) и (20) стремятся к нулю при любом значении  $R$ , что согласуется с третьим началом термодинамики в „сильной“ формулировке Планка.

В табл. 2 показаны результаты расчета с помощью формул (18)–(21) и параметров потенциала из (13) поверхностных свойств ГЦК-Аи при  $P = 0$  и при трех температурах:  $T = 100, 300, 1337 K$ . В нижней строке представлены известные из литературы экспериментальные и теоретические (в скобках) данные. Как видно согласие наших расчетов с экспериментальными данными вполне хорошее.

На рис. 7, а показаны рассчитанные барические зависимости удельной поверхностной энергии (в  $10^{-3} J/m^2$ ) грани (100) для ГЦК-Аи вдоль изотерм (сверху–вниз) 100, 300, 1337 K. Видно, что при определенном давлении функция  $\sigma(P)$  достигает максимума со следующими координатами:

$$\begin{aligned} \sigma &= 1.628 J/m^2 \text{ и } P = 27 \text{ GPa для } T = 100 \text{ K,} \\ \sigma &= 1.613 J/m^2 \text{ и } P = 28.6 \text{ GPa для } T = 300 \text{ K,} \\ \sigma &= 1.555 J/m^2 \text{ и } P = 36 \text{ GPa для } T = 1337 \text{ K.} \end{aligned}$$

На рис. 7, б показаны рассчитанные барические зависимости производной удельной поверхностной энергии грани (100) по температуре (в  $10^{-6} J/(m^2 \cdot K)$ ) вдоль изотерм (сверху–вниз) 100, 300, 1337 K. Сплошные линии — изобарная производная, штриховые линии — изохорная производная. Видно, что при низких давлениях (т.е. при  $P < 27 \text{ GPa}$  для  $T = 100 \text{ K}$ , при  $P < 28.5 \text{ GPa}$  для  $T = 300 \text{ K}$ , при  $P < 36 \text{ GPa}$  для  $T = 1337 \text{ K}$ ) выполняется неравенство

$$|\sigma'(T)_p| > |\sigma'(T)_v|.$$

Однако при высоких давлениях это неравенство меняется на противоположное. Поэтому для кристалла

нельзя приравнивать изохорную и изобарную производные функции  $\sigma$  по температуре, как это делается в некоторых работах.

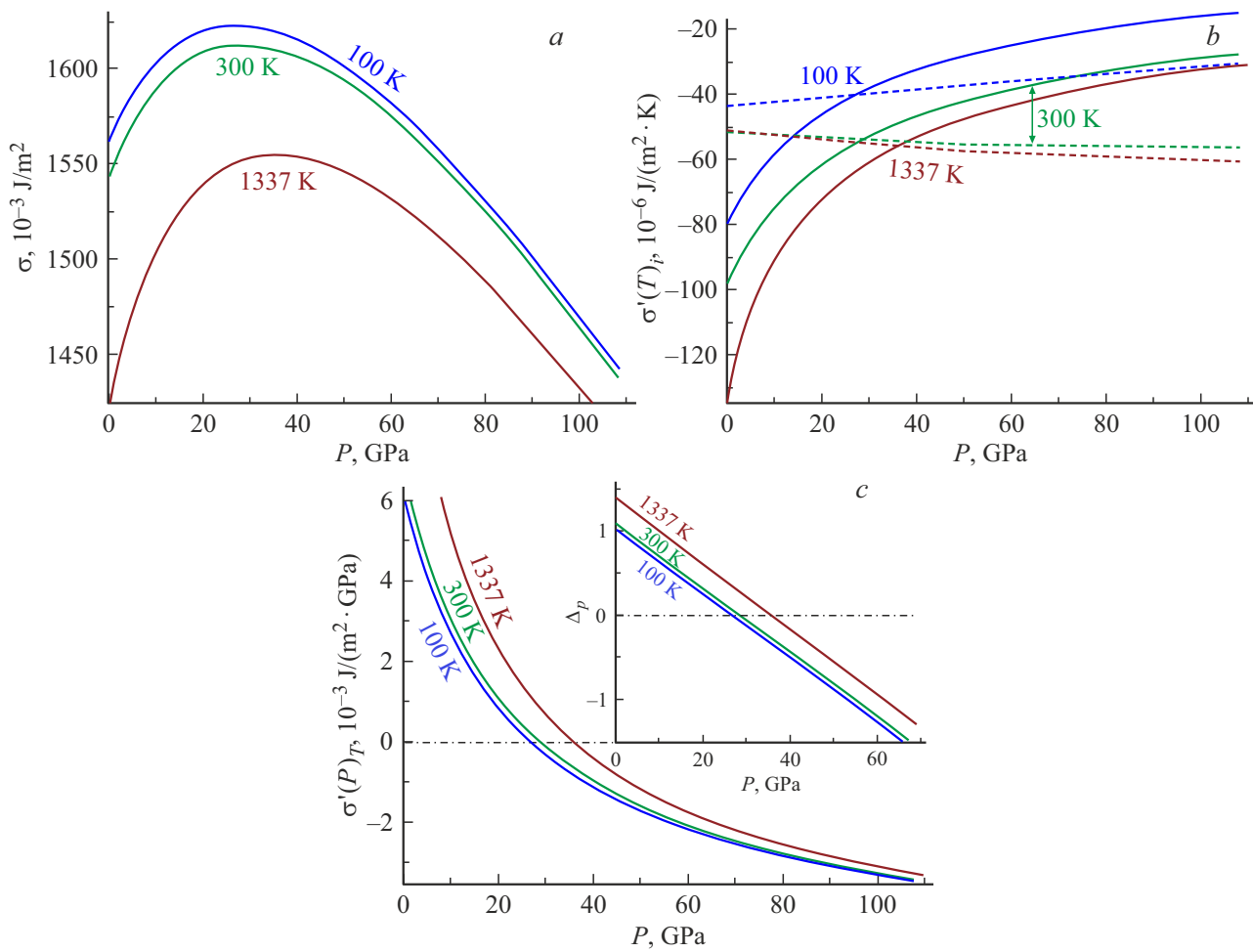
На рис. 7, с показана рассчитанная барическая зависимость производной удельной поверхностной энергии по давлению (в  $10^{-3} J/(m^2 \cdot GPa)$ ) для ГЦК-Аи вдоль изотерм (снизу–вверх) 100, 300, 1337 K. Видно, что в точке максимума функции  $\sigma(P)$  ее производная  $\sigma'(P)$  переходит в отрицательную область значений. На вставке показана барическая зависимость функции  $\Delta_p$  из (21) вдоль трех изотерм (снизу–вверх): 100, 300, 1337 K. Как видно функция  $\Delta_p(P)$  линейно уменьшается с ростом давления и в точке максимума функции  $\sigma(P)$  функция  $\Delta_p(P)$  переходит в отрицательную область значений.

На рис. 8, а показаны температурные зависимости удельной поверхностной энергии (в  $10^{-3} J/m^2$ ) грани (100) для ГЦК-Аи вдоль изобар 0, 24, 60 GPa. Зависимость для изобары 60 GPa лежит между зависимостями изобар 0 и 24 GPa. Это связано с тем, что, как видно из рис. 7, а, давление 60 GPa находится после максимума функции  $\sigma(P)$ .

На рис. 8, б показаны температурные зависимости производной удельной поверхностной энергии по температуре (в  $10^{-6} J/(m^2 \cdot K)$ ) для ГЦК-Аи вдоль изобар (снизу–вверх) 0, 24, 60 GPa. Сплошными линиями показаны изобарные производные:  $\sigma'(T)_p$ , штриховыми линиями — изохорные производные:  $\sigma'(T)_v$ . Видно, что при изобарном росте температуры значение  $\sigma$  уменьшается при любом давлении. Поэтому в некоторых работах для изобарной или изохорной температурной зависимости удельной поверхностной энергии использовалось линейное приближение следующего вида [42,47,50,57]:

$$\begin{aligned} \sigma(T) &= \sigma(T = 0 K) + \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{i, T=0 K} T \\ &= \sigma(0) + \sigma'(T)_{i, T=0 K} T. \end{aligned} \tag{22}$$

Однако, как видно из рис. 8, приближение (22) справедливо только при высоких температурах и давлениях.



**Рис. 7.** Барическая зависимость удельной поверхностной энергии (а), ее производной по температуре (b), и ее производной по давлению (с) для ГЦК-Au вдоль изотерм 100, 300, 1337 К.

Использование приближения (22) при низких температурах может приводить как к количественным ошибкам, так и к нарушению третьего начала термодинамики. Это связано с тем, что вклад поверхности в удельные (на атом) энтропию и теплоемкость (как в изохорную:  $i = v$ , так и в изобарную:  $i = p$ ) системы определяются именно функцией  $\sigma'(T)_v$ , т.е. производной удельной поверхностной энергии по температуре [58]:

$$S_{\text{surf}} = - \left( \frac{\Sigma}{N} \right) \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{v,N}$$

$$\left( \frac{C_i}{N} \right)_{\text{surf}} = T \left( \frac{\partial s_{\text{surf}}}{\partial T} \right)_{i,N} = - \left( \frac{\Sigma}{N} \right) T \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{v,N} \right]_{i,N}$$

Здесь  $\Sigma$  — площадь поверхности системы.

При  $T = 0 \text{ K}$  согласно третьему началу термодинамики в „сильной“ формулировке Планка для удельной энтропии ( $s$ ), теплоемкости и функции  $\alpha_p B_T$  должны выполняться следующие условия:

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} s = +0, \quad \lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} \frac{C_i}{N} = +0, \quad \lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} \alpha_p B_T = +0.$$

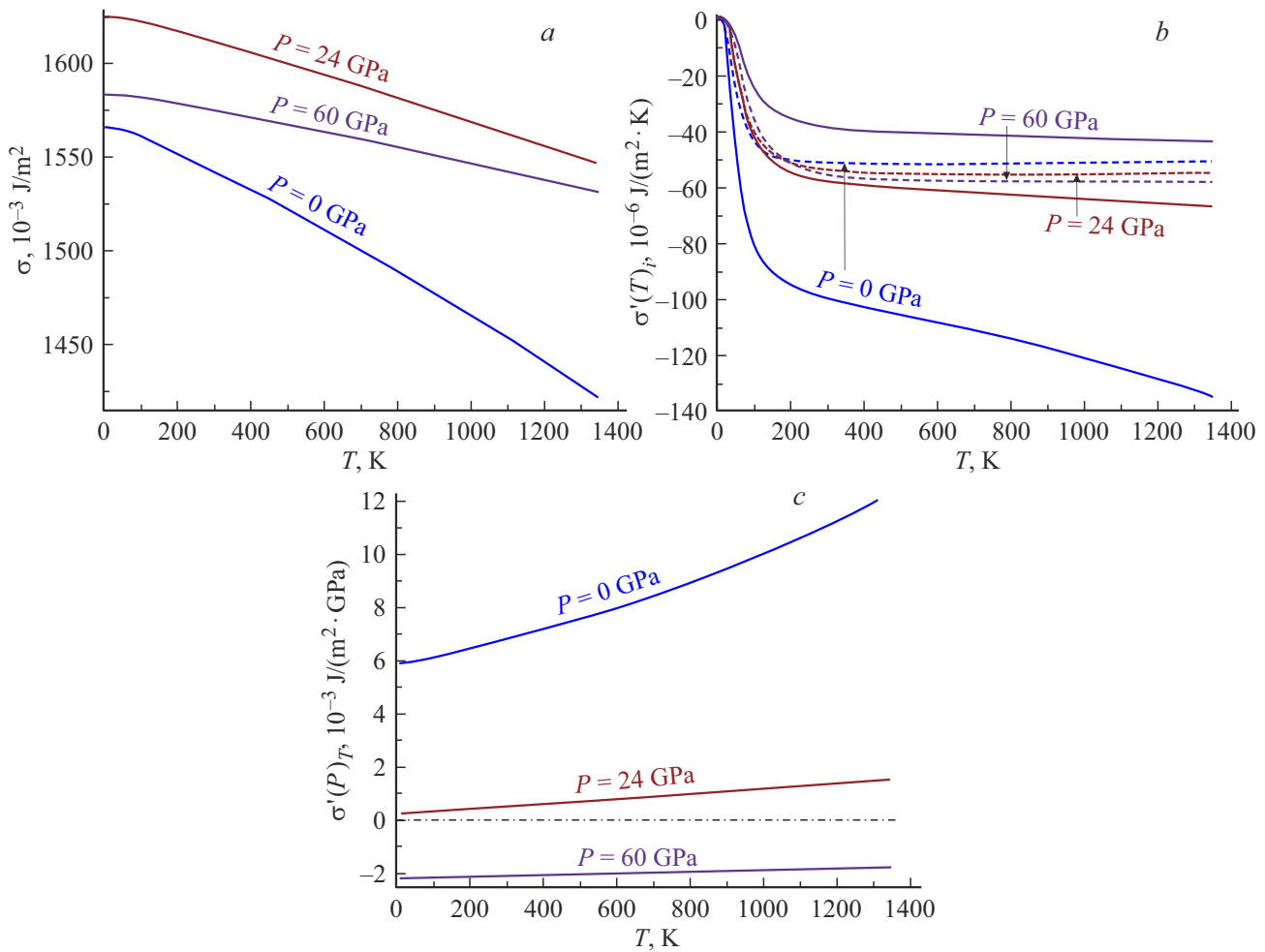
В связи с этим, как было показано в [58], функция  $\sigma$  должна удовлетворять следующим условиям:

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{i,N} = -0, \quad \lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} \left[ \frac{\partial(\partial \sigma / \partial T)_{v,N}}{\partial v} \right]_{T,N} = -0, \quad \lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} T \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{v,N} \right]_{i,N} = -0. \quad (23)$$

Условия (23) справедливы для любой кристаллической структуры, при любом удельном объеме и давлении, а также при любом размере и форме нанокристалла. Поэтому использование приближения (22) не корректно для экстраполяции функции  $\sigma(T)$  на область низких температур.

На рис. 8,с показана рассчитанная температурная зависимость производной удельной поверхностной энергии по давлению ( $\sigma'(P)_T$ , в  $10^{-3} \text{ J/(m}^2 \cdot \text{GPa)}$ ) для ГЦК-Au вдоль изобар (сверху–вниз) 0, 24, 60 GPa. Как видно при  $P > 24 \text{ GPa}$  функция  $\sigma'(P)_T$  с ростом температуры изменяется линейно.

Отметим, что ранее в работе [55] данным методом были проведены расчеты уравнения состояния и барических зависимостей свойств ГЦК-Au вдоль изотерм



**Рис. 8.** Температурная зависимость удельной поверхностной энергии (a), ее производной по температуре (b), и ее производной по давлению (c) для ГЦК-Аи вдоль изобар 0, 24, 60 GPa

300 и 1337 К. Однако, как это было показано в [59], параметры межатомного потенциала (3), которые были использованы в [55] дают малые значения модуля упругости и параметра Грюнайзена, чем экспериментальные. Поэтому в дальнейшем в [29] и в данной работе были использованы более корректные параметры потенциала из (13).

### 5. Выводы

1. Предложен аналитический метод, который использует три подгоночных параметра в парном потенциале межатомного взаимодействия Ми–Леннарда-Джонса (3). Метод был протестирован на ГЦК-Аи, и было показано, что метод позволяет рассчитывать все термодинамические свойства кристалла как вдоль изотермы, так и вдоль изобары или изохоры.

2. С помощью данного метода рассчитаны уравнение состояния и свойства золота в интервале температур:  $T = 10–1337$  К и давлений:  $P = 0–110$  GPa. Получены как температурные зависимости свойств вдоль трех

изобар, так и барические зависимости свойств вдоль трех изотерм. Полученные результаты показали хорошее согласие с экспериментальными и теоретическими данными других авторов.

3. Показано, что существует определенная температура  $T_B$ , при которой произведение  $\alpha_p B_T$  не изменяется при изотермическом сжатии кристалла. Т.е. в области  $T_B$  приближение (2) можно считать применимым. При  $T > T_B$  функция  $\alpha_p B_T$  возрастает, а при  $T < T_B$  функция  $\alpha_p B_T$  убывает при изотермическом увеличении давления. Для золота получено  $T_B = 132$  К. Показано, что изобара  $\alpha_p B_T(T)$  имеет максимум, который с ростом давления на изобаре смещается в сторону больших температур.

4. Впервые рассчитаны барические производные температуры Дебая, модуля упругости, коэффициента теплового расширения, изохорной и изобарной теплоемкости, а также и удельной поверхностной энергии. Показано, что изотермы функции  $B'(P)$  пересекаются в точке:  $P = 21.58$  GPa,  $B'(P) = 7.43$ . Функция  $B'(P)$  при  $P < 21.58$  GPa линейно увеличивается, а при  $P > 21.58$  GPa функция  $B'(P)$  слабо уменьшает-

ся при изобарическом росте температуры. В области  $17 < P < 27$  ГПа функция  $B'(P)$  практически не зависит от температуры при изобарическом нагреве. Показано, что изотерма  $C'_v(P)$  имеет минимум, а изотерма  $C'_p(P)$  имеет как минимум, так и максимум.

5. Расчеты барической зависимости удельной поверхностной энергии показали, что функция  $\sigma(P)$  имеет максимум, положение которого с ростом температуры смещается в сторону высоких давлений. Впервые рассчитаны изохорная и изобарная производные удельной поверхностной энергии по температуре. Показано, что при низких давлениях выполняется неравенство:  $|\sigma'(T)_P| > |\sigma'(T)_V|$ . Но при высоких давлениях это неравенство меняется на противоположное.

6. На основе полученных зависимостей проанализирована применимость приближений (2), (14), (16), (17) и (22), которые используются для расчета свойств кристалла при различных  $P$ – $T$ -условиях. Указано, что второй параметр Грюнайсена нельзя считать константой, которая не зависит от давления.

7. Показано, что приближение (22) применимо только при высоких температурах и давлениях. Использование приближения (22) при низких температурах может приводить как к количественным ошибкам, так и к нарушению третьего начала термодинамики.

В заключение добавим, что все параметры активационных процессов для ГЦК-Au были изучены нами в [60]. В данной работе были рассчитаны следующие параметры: энергия Гиббса, энтальпия, энтропия и объем, как для процесса образования электронейтральных вакансий, так и для процесса самодиффузии атомов.

## Благодарности

Автор выражает благодарность С.П. Крамынину, К.Н. Магомедову, З.М. Сурхаевой и М.М. Гаджиевой за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

## Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] F. Birch. *J. Geophys. Res.* **57**, 2, 227 (1952). DOI: 10.1029/JZ057i002p00227
- [2] M.S. Anderson, C.A. Swenson. *J. Phys. Chem. Solids* **36**, 2, 145 (1975). DOI: 10.1016/0022-3697(75)90004-9
- [3] T. Yagi. *J. Phys. Chem. Solids* **39**, 5, 563 (1978). DOI: 10.1016/0022-3697(78)90037-9
- [4] J.L. Tallon. *J. Phys. Chem. Solids* **41**, 8, 837 (1980). DOI: 10.1016/0022-3697(80)90028-1
- [5] O.L. Anderson. *Phys. Earth Planetary Interiors* **22**, 3–4, 165 (1980). DOI: 10.1016/0031-9201(80)90029-1
- [6] O.L. Anderson, K. Zou. *Phys. Chem. Minerals* **16**, 7, 642 (1989). DOI: 10.1007/BF00223312
- [7] J. Shanker, M. Kumar. *Phys. Status Solidi B* **179**, 2, 351 (1993). DOI: 10.1002/pssb.2221790209
- [8] J. Rault. *Eur. Phys. J. B* **92**, 1, 1 (2019). DOI: 10.1140/epjb/e2018-90452-6
- [9] K. Kholiya, K. Pandey. *J. Taibah Univ. Sci.* **13**, 1, 592 (2019). DOI: 10.1080/16583655.2019.1611369
- [10] M. Goyal, B.R.K. Gupta. *Mod. Phys. Lett. B* **33**, 26, 19503101 (2019). DOI: 10.1142/s021798491950310X
- [11] M. Goyal. *Chin. J. Phys.* **66**, 453 (2020). DOI: 10.1016/j.cjph.2020.05.002
- [12] R.L. Jaiswal, B.K. Pandey, D. Mishra, H. Fatma. *Int. J. Thermodynam.* **24**, 1, 1 (2021). DOI: 10.5541/ijot.869865
- [13] X. Qi, N. Cai, S. Wang, B. Li. *J. Appl. Phys.* **128**, 10, 105105 (2020). DOI: 10.1063/5.0022536
- [14] D. Ikuta, E. Ohtani, H. Fukui, T. Sakamaki, D. Ishikawa, A.Q. Baron. Large density deficit of Earth's core revealed by a multi-megabar primary pressure scale. arXiv preprint 2021. arXiv:2104.02076. <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/2104/2104.02076.pdf>
- [15] C. Malica, A. Dal Corso. *J. Phys.: Condens. Matter* **33**, 47, 475901 (2021). DOI: 10.1088/1361-648X/ac2041
- [16] Э.А. Мелвин-Хьюз. *Физическая химия. В 2-х т. Изд-во ИЛ, М.* (1962). 1148 с. [E.A. Moelwyn-Hughes. *Phys. Chem.* Pergamon Press, London (1961). 1333 p.]
- [17] М.Н. Магомедов. *ЖТФ* **83**, 9, 56 (2013). [M.N. Magomedov. *Techn. Phys.* **58**, 9, 1297 (2013).] DOI: 10.1134/S106378421309020X
- [18] Л. Жирифалько. *Статистическая физика твердого тела. Мир, М.* (1975). 383 с. [L.A. Girifalco. *Statistical Physics of Materials.* Wiley and Sons Ltd., N.Y. (1973). 346 p.]
- [19] М.Н. Магомедов. *ЖТФ* **85**, 11, 48 (2015). [M.N. Magomedov. *Techn. Phys.* **60**, 11, 1619 (2015).] DOI: 10.1134/S1063784215110195
- [20] М.Н. Магомедов. *ЖТФ* **90**, 10, 1731 (2020). DOI: 10.21883/JTF.2020.10.49806.62-20 [M.N. Magomedov. *Techn. Phys.* **65**, 10, 1659 (2020).] DOI: 10.1134/S1063784220100138]
- [21] М.Н. Магомедов. *ФТТ* **59**, 6, 1065 (2017). [M.N. Magomedov. *Phys. Solid State* **59**, 6, 1085 (2017).] DOI: 10.1134/S1063783417060142
- [22] М.Н. Магомедов. *ЖТФ* **89**, 6, 888 (2019). DOI: 10.21883/JTF.2019.06.47635.2293 [M.N. Magomedov. *Techn. Phys.* **64**, 6, 834 (2019).] DOI: 10.1134/S1063784219060100]
- [23] М.Н. Магомедов. *ФТТ* **62**, 12, 2034 (2020). DOI: 10.21883/FIT.2020.12.50206.172 [M.N. Magomedov. *Phys. Solid State* **62**, 12, 2280 (2020).] DOI: 10.1134/S1063783420120197]
- [24] М.Н. Магомедов. *Физика металлов и металловедение* **114**, 3, 227 (2013). [M.N. Magomedov. *Phys. Met. Metallography* **114**, 3, 207 (2013).] DOI: 10.1134/S0031918X13030113
- [25] M. Matsui. *J. Phys.: Conf. Ser. IOP Publ.* **215**, 1, 012197 (2010). DOI: 10.1088/1742-6596/215/1/012197
- [26] X. Huang, F. Li, Q. Zhou, Y. Meng, K.D. Litasov, X. Wang, B. Liu, T. Cui. *Sci. Rep.* **6**, 19923 (2016). DOI: 10.1038/srep19923
- [27] А.М. Молодец, А.А. Гольшев, Д.В. Шахрай. *ЖЭТФ* **151**, 3, 550 (2017). DOI: 10.7868/S0044451017030000. [A.M. Molodets, A.A. Golyshv, D.V. Shakhrai. *J. Exp. Theor. Phys.* **124**, 3, 469 (2017). DOI: 10.1134/S1063776117030049]
- [28] Д.К. Белашенко. *Успехи физ. наук* **190**, 12, 1233 (2020). DOI: 10.3367/UFN.2020.01.038761 [D.K. Belashchenko. *Phys.–Uspekhi* **63**, 12, 1161 (2020).] DOI: 10.3367/UFN.2020.01.038761]

- [29] M.H. Магомедов. ФТТ **63**, 9, 1415 (2021). DOI: 10.21883/FTT.2021.09.51279.080 [M.N. Magomedov. Phys. Solid State **63**, 9, 1595 (2021). DOI: 10.1134/S1063783421090250]
- [30] W.B. Holzapfel, M. Hartwig, W. Sievers. J. Phys. Chem. Ref. Data **30**, 2, 515 (2001). DOI: 10.1063/1.1370170
- [31] G.K. White, J.G. Collins. J. Low Temper. Phys. **7**, 1, 43 (1972). DOI: 10.1007/BF00629120
- [32] T. Tsuchiya. J. Geophys. Res. **108**, B10, 2462 (2003). DOI: 10.1029/2003JB002446
- [33] M.G. Pamato, I.G. Wood, D.P. Dobson, S.A. Hunt, L. Vočadlo. J. Appl. Crystallography **51**, 2, 470 (2018). DOI: 10.1107/S1600576718002248
- [34] П.И. Дорогокупец, Т.С. Соколова, Б.С. Данилов, К.Д. Литасов. Геодинамика и тектонофизика **3**, 2, 129 (2012). [P.I. Dorogokupets, T.S. Sokolova, B.S. Danilov, K.D. Litasov. Geodynamics & Tectonophysics **3**, 2, 129 (2012). DOI: 10.5800/GT-2012-3-2-0067].
- [35] C. Wong, D.E. Schuele. J. Phys. Chem. Solids **29**, 8, 1309 (1968). DOI: 10.1016/0022-3697(68)90183-2
- [36] M.H. Магомедов. ФТТ **45**, 1, 33 (2003). [M.N. Magomedov. Phys. Solid State **45**, 1, 32 (2003).] DOI: 10.1134/1.1537405
- [37] F.D. Murnaghan. Proc. Nat. Academy Sci. USA **30**, 9, 244 (1944). DOI: 10.1073/pnas.30.9.244
- [38] S.S. Batsanov. J. Phys. Chem. Solids **124**, 327 (2019). DOI: 10.1016/j.jpcs.2018.06.002
- [39] Л.Р. Фокин. Теплофизика высоких температур **58**, 2, 188 (2020). DOI: 10.31857/S0040364420020052 [L.R. Fokin. High Temperature **58**, 2, 173 (2020). DOI: 10.1134/S0018151X20020054]
- [40] L. Vitos, A.V. Ruban, H.L. Skriver, J. Kollár. Surf. Sci. **411**, 1–2, 186 (1998). DOI: 10.1016/S0039-6028(98)00363-x
- [41] Q. Jiang, H.M. Lu, M. Zhao. J. Phys.: Condens. Matter **16**, 4, 521 (2004). DOI: 10.1088/0953-8984/16/4/001
- [42] F. Aqra, A. Ayyad. Appl. Surf. Sci. **257**, 15, 6372 (2011). DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.01.123
- [43] J. Wang, S.Q. Wang. Surf. Sci. **630**, 216 (2014). DOI: 10.1016/j.susc.2014.08.017
- [44] S. Schönecker, X. Li, B. Johansson, S.K. Kwon, L. Vitos. Sci. Rep. **5**, 14860 (2015). DOI: 10.1038/srep14860
- [45] R. Tran, Z. Xu, B. Radhakrishnan, D. Winston, W. Sun, K.A. Persson, S.P. Ong. Sci. Data **3**, 1, 1–13 (2016). DOI: 10.1038/sdata.2016.80
- [46] S. De Waele, K. Lejaeghere, M. Sluydts, S. Cottenier. Phys. Rev. B **94**, 23, 235418 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.94.235418
- [47] T. Cheng, D. Fang, Y. Yang. Appl. Surf. Sci. **393**, 364 (2017). DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.09.147
- [48] A. Patra, J.E. Bates, J. Sun, J.P. Perdew. Proc. Nat. Academy Sci. USA **114**, 44, E9188 (2017). DOI: 10.1073/pnas.1713320114
- [49] V.P. Bokarev, G.Y. Krasnikov. Surf. Sci. **668**, 73 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.susc.2017.10.020>
- [50] X. Zhang, W. Li, H. Kou, J. Shao, Y. Deng, X. Zhang, J. Ma, Y. Li, X. Zhang. J. Appl. Phys. **125**, 18, 185105 (2019). DOI: 10.1063/1.5090301
- [51] M.H. Магомедов. Рос. нанотехнологии **14**, 1–2, 19 (2019). DOI: 10.21517/1992-7223-2019-1-2-19-30 [M.N. Magomedov. Nanotechnolog. Russ. **14**, 1–2, 21 (2019). DOI: 10.1134/S1995078019010063]
- [52] W.R. Tyson, W.A. Miller. Surf. Sci. **62**, 1, 267 (1977). DOI: 10.1016/0039-6028(77)90442-3
- [53] V.K. Kumikov, Kh.B. Khokonov. J. Appl. Phys. **54**, 3, 1346 (1983). DOI: 10.1063/1.332209
- [54] B.B. Alchagirov, T.M. Taova, Kh.B. Khokonov. Transact. of JWRI. Special Issue (Jpn) **30**, 287 (2001). <https://repository.exst.jaxa.jp/dspace/handle/a-is/48071>
- [55] E.N. Akhmedov. J. Phys.: Conf. Ser. **1348**, 012002 (2019). DOI: 10.1088/1742-6596/1348/1/012002
- [56] С.Н. Задумкин. Докл. АН СССР **112**, 3, 453 (1957). [S.N. Zadumkin. Dokl. Akad. Nauk SSSR **112**, 3, 453 (1957).] <http://www.mathnet.ru/links/c97c74236a89a8ac731b021056fa72ca/dan21559.pdf> [in Russian]
- [57] M. Zhao, W. Zheng, J. Li, Z. Wen, M. Gu, C.Q. Sun. Phys. Rev. B **75**, 8, 085427 (2007). DOI: 10.1103/PhysRevB.75.085427
- [58] M.H. Магомедов. Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед. **1**, 99 (2012). [M.N. Magomedov. J. Surf. Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Technique **6**, 1, 86 (2012).] DOI: 10.1134/S1027451012010132
- [59] M.H. Магомедов. ФТТ **62**, 7, 998 (2020). DOI: 10.21883/FTT.2020.07.49462.026 [M.N. Magomedov. Phys. Solid State **62**, 7, 1126 (2020). DOI: 10.1134/S1063783420070136].
- [60] M.H. Магомедов. ФТТ **64**, 4, 485 (2022). DOI: 10.21883/FTT.2022.04.52189.240

Редактор Т.Н. Василевская