01,13

Термодинамические и поверхностные свойства платины при изменении температуры, давления и размера кристалла

© С.П. Крамынин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки „Институт физики им. Х.И. Амирханова“ Дагестанского федерального исследовательского центра РАН,
Махачкала, Россия

E-mail: kraminin@mail.ru

Поступила в Редакцию 21 октября 2025 г.
В окончательной редакции 10 ноября 2025 г.
Принята к публикации 12 ноября 2025 г.

Основываясь на параметрах парного потенциала межатомного взаимодействия Ми–Леннард-Джонса для Pt и используя RP-модель нанокристалла получены размерные, температурные и барические зависимости для различных свойств: модуля упругости, коэффициента теплового расширения, поверхностной энергии, производной поверхностной энергии по температуре и коэффициента Пуассона. Расчеты размерных зависимостей указанных свойств выполнены вдоль двух изобар: 0 и 50 GPa. Впервые были получены следующие зависимости для макро- и нано-кристаллов: барические зависимости поверхностной энергии, барические и температурные зависимости производных поверхностной энергии по температуре и давлению; барические и температурные зависимости для произведения $B_T\alpha_p$; температурная зависимость коэффициент Пуассона для нано-кристалла.

Ключевые слова: платина, нанокристалл, размерные зависимости, уравнение состояния, поверхностная энергия, коэффициент Пуассона.

DOI: 10.61011/FTT.2025.11.62127.286-25

1. Введение

Платина широко используется в научных и промышленных устройствах благодаря своим уникальным механическим, теплофизическим и химическим свойствам. В частности, платина термостойка и способна выдерживать механические нагрузки в агрессивных средах при очень высоких температурах в течение многих тысяч часов. Платина часто используется в качестве высокотемпературного маркера давления в экспериментах по лазерному нагреву из-за ее способности хорошо поглощать лазерное излучение и отсутствию структурных переходов при больших сжатиях, а также химической инертности. Платина широко применяется в возобновляемой энергетике, нефтехимической промышленности, автомобилестроении и фармацевтической инженерии [1].

Платина находится под постоянным вниманием исследователей в области экстремально высоких давлений. Так в работе [2] проводилось исследование уравнения состояния платины при давлениях до 430 GPa. Настолько высокие давления интересны не только в аспекте физики твердого тела, но и при изучении свойств веществ внутри планет, имеющих значительно больший размер, чем Земля, например, газовых и ледяных гигантов. Авторы работы [3] изучали свойства платины, являющейся одним из важнейших стандартных материалов в статических и динамических экспериментах с высоким давлением, в условиях экстремальных давлений методами ударной компрессии в диапазоне до 1.1 TPa. Несмотря на то, что платина является широко изучаемым металлом, некоторые зависимости для макрокристалла ГЦК-Pt остаются не изученными, как экспериментально, так даже и теоретически. К примеру, барические зависимости модуля упругости BT представлены только в работе Дорогокупца П.И. [4], барические зависимости коэффициента теплового расширения представлены только двумя работами [4,5]. Для удельной (на единицу площади) поверхностной энергии барические зависимости в литературе не представлены, соответственно не изучены и производные поверхностной энергии по температуре и давлению. Также отсутствуют температурные и барические зависимости для произведения $B_T\alpha_p(P)$, зачастую данное произведение считают константой.

Изучение нанокристаллов платины на данный момент является активно развивающейся темой в исследованиях многих авторов [6–10]. Отметим, что в основном работы, связанные с нанокристаллами, посвящены получению самих нанокристаллов и реже посвящены изучению их термодинамических свойств. Например, платиновые НК необычной тетрагексаэдрической (ТГЭ) формы, размером порядка ~ 100 nm, были получены с высоким выходом путем электрохимической обработки Pt наносфер, нанесенных на стеклоуглерод [6]. Каталитическая активность ТГЭ Pt нанокристаллов превосходит каталитическую активность сферических Pt наночастиц. NC были использованы для ускорения электроокисления муравьиной кислоты и этанола, которые являются перспективными альтернативными видами топлива для прямых топливных элементов [6]. В работе [7] изучались зародышеобразование и рост нанокристаллов, образо-

Сравнение свойств ГЦК-Pt при $P = 0$ и $T = 300$ K, полученных в данной работе с литературными данными

	V_0 (cm^3/mol)	α_p (10^{-6} K^{-1})	B_T (GPa)	$(\partial B_T/\partial P)_T$	Θ (K)	γ
Наши результаты для $N = \infty$	9.0215	25.36	238.09	6.93	249	2.27
Наши результаты для $N = 306$, $f = 1$	8.8699	29.01	208.35	6.93	238	2.27
Литературные данные	9.094 [2] 9.091 [4] 9.090 [5] 9.0946 [13] 9.1075 [14] 9.0888–9.1254 [15] 9.0783 [16] 8.9657–9.5173 [17] 9.0904 [18] 9.1161 [19] 9.041 [20] 9.090 [21]	26.82 ± 0.15 [15] 19.4 [17] 26.79 [20]	274.1 [2] 276.07 [4] 273.5 [5] 259.7 [13] 260.10–279.10 [14] 274.4 [15] 274 [16] 251.21–310.24 [17] 275.3 [18] 276.4 [19] 273 [21]	5.128 [2] 5.30 [4] 4.70 [5] 5.839 [13] 5.10–5.8 [14] 5.66 [15] 5.5 [16] 5.207 [17] 4.78 [18] 5.12 [19] 4.8 [21]	230 [5] 230 [19] 230 [21]	2.802 [4] 2.75 [5] 2.64 [15] 2.18 [17] 2.63 [19] 2.69 [21]

ванных лиганд-платиновыми соединениями. Понимание этих процессов необходимо для рационального проектирования функциональных нанокристаллов с четко определенным составом, формой и размером для применения в катализе, медицине и нанотехнологии. Механизмы роста платиновых нанокристаллов от отдельных атомов до конечных кристаллов в атомном масштабе изучены с помощью *in situ* жидкофазной сканирующей просвечивающей электронной микроскопии в статье [8]. В работе [9] утверждается, что контролируемый рост наночастиц Pt, форма которых далека от равновесной, с возможностью выбора размера имеет важное значение для исследования их уникальных физических и химических свойств. Используя когерентную дифракционную визуализацию Брэгга, в работе [10] наблюдалась аномальная плоскость скольжения {110} в двух субмикронных кристаллах Pt, выращенных совершенно разными методами и имеющих совершенно разную морфологию. Используя указанный метод, авторы работы [10] исследовали пластичность и необычное поведение дефектов в нано масштабе. Однако зависимость термоупругих свойств от размера и формы нанокристалла Pt в литературе практически не изучена. Имеются только статьи по изучению размерной зависимости температуры плавления нанокристалла Pt при нулевом давлении.

Исходя из отсутствия вышеуказанных зависимостей для макрокристаллов, в нашей работе с единых позиций, на основе формализма [11] и RP-модели нанокристалла из [12] впервые для макро- и нано-кристалла ГЦК-Pt рассчитаны барические зависимости поверхностной энергии, также получены графики для барических и температурных зависимостей производных поверхностной энергии по температуре и давлению. Показана эволюция барических зависимостей B_T и α_p при переходе от макро к нано-кристаллу. Впервые получены барические и температурные зависимости для произведения $B_T\alpha_p$, как для макро, так и для нано-кристалла ГЦК-Pt. Показано, что $B_T\alpha_p$ не является константой и может быть принята таковой только при определенных $P-T$ условиях. Представлены размерные зависимости вдоль трех различных изотерм для модуля упругости B_T, коэффициента объемного теплового расширения α_p, а также для удельной поверхностной энергии σ. Впервые рассчитан коэффициент Пуассона для нано-кристалла Pt.

2. Метод расчета

Для расчета свойств гранецентрированного кристалла (ГЦК) кристалла Pt представим парное межатомное взаимодействие в виде потенциала Ми–Леннард-Джонса [11]:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)}\left[s\left(\frac{r_0}{r}\right)^b - b\left(\frac{r_0}{r}\right)^a\right], \qquad (1)$$

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

Расчеты термодинамических свойств производились на основе формализма из [11]. Для расчетов свойств ГЦК-платины были использованы следующие параметры: масса атома $m(\mathrm{Pt}) = 195.08$ Da; $k_n(\infty) = 12$ — первое координационное число в макрокристалле и $k_p = 0.7405$ — коэффициент упаковки ГЦК-структуры. Параметры потенциала (1) были определены в работе [11] и соответственно равны:

$$r_o = 2.7675 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{m},\ D/k_B = 11400.7\,\mathrm{K},$$

$$a = 3.05,\ b = 11.65. \qquad (2)$$

В таблице представлены результаты расчетов следующих термодинамических свойств платины при

$P = 0$ и $T = 300$ K: V_0 ($\mathrm{cm^3/mol}$) — молярный объем; $B_T = -v(\partial P/\partial v)_T$ (GPa) — модуль упругости, v — удельный на число частиц объем; $\alpha_p = C_v/V \cdot B_T$ ($10^{-6}\,\mathrm{K^{-1}}$) — объемный коэффициент теплового расширения, C_v — изохорная теплоемкость, V — объем; $(\partial B_T/\partial P)_T$ — производная модуля упругости по давлению при $T = 300$ K; Θ (K) — температура Дебая; γ — первый параметр Грюнейзена. Также в таблице приведено сравнение полученных результатов с литературными данными из более чем десяти источников. Следует отметить, что модель [11] в связке с RP-моделью [12] позволяет вычислять размерные зависимости свойств нанокристаллов.

Как видно из сравнения, рассчитанные величины хорошо совпадают с литературными данными. Хорошее совпадение наших данных с литературными позволяет использовать потенциал (1) и метод расчета из [11] для изучения барических, температурных, а также размерных зависимостей термоупругих свойств ГЦК-Pt.

3. Результаты

На рис. 1 показаны изотермы уравнения состояния ГЦК-Pt. Давление дано в ГПа, удельный объем, на рис. 1, *a* — в $\mathrm{cm^3/mol} = 10^{-6}\,\mathrm{m^3/mol}$, а на рис. 1, *b* — в относительных единицах. Сплошными линиями показаны наши расчеты изотерм 300, 1300 и 1900 K. Штриховыми линиями показаны результаты расчетов изотерм 300 K из [18]. Квадратами представлена изотерма 300 K, окружности — 1300 K, треугольники — 1900 K из работы [5]. Штрих-пунктирными линиями представлены данные для изотермы 300 K из статьи [13]. Как видно из рис. 1, наши данные хорошо согласуются с литературными.

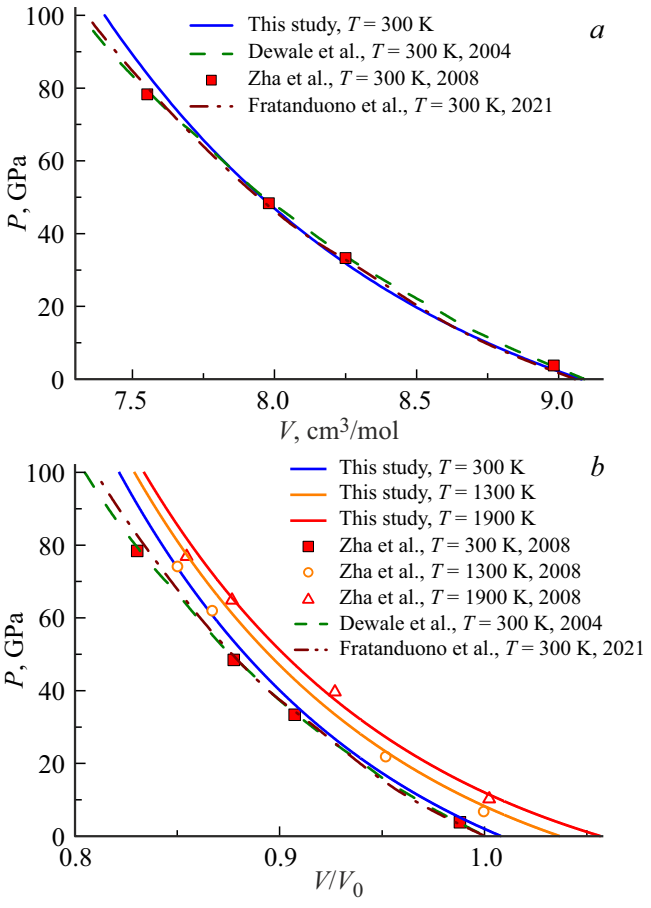


Рис. 1. Изотермы уравнения состояния для макрокристалла ГЦК-платины.

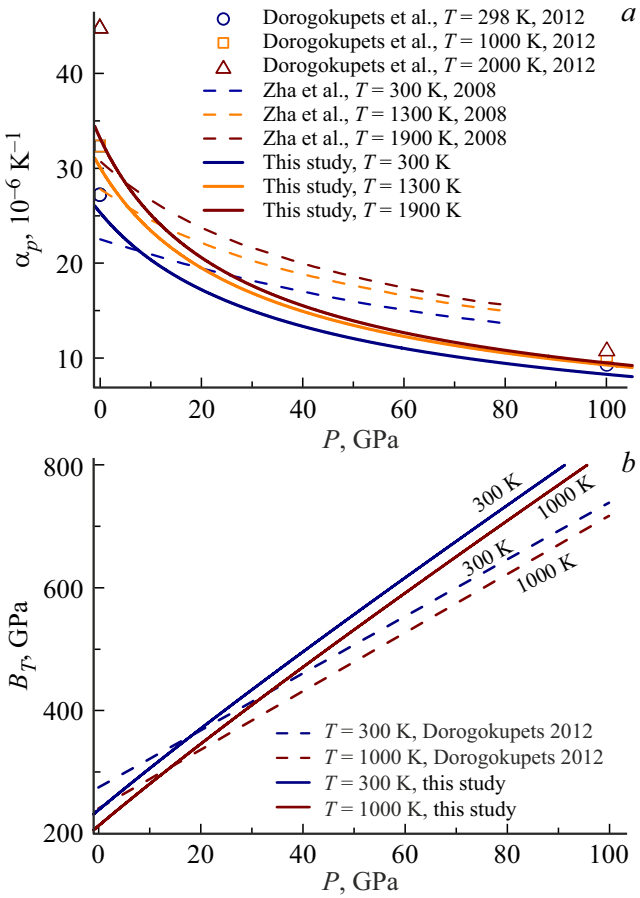


Рис. 2. Барическая зависимость коэффициента теплового расширения (слева) и модуля упругости (справа) ГЦК-платины.

На рис. 2 показаны барические зависимости модуля упругости (B_T в GPa, справа) и коэффициента теплового расширения (α_p в 10^{-6} 1/K, слева) ГЦК-Pt. Сплошными линиями слева показаны наши расчеты изотерм 300, 1300, 1900 K, справа сплошными линиями указаны наши расчеты для изотерм 300 и 1000 K. На левом графике открытыми окружностями, квадратами и треугольниками показаны расчеты изотерм 298, 1000 и 2000 K для α_p (на левом графике) из работы [4]. Штриховыми линиями на левом графике показаны данные для α_p изотерм 298, 1300, 1900 K из [5]. Штриховыми линиями на правом графике показаны данные для B_T изотерм 298, 1000 из [4].

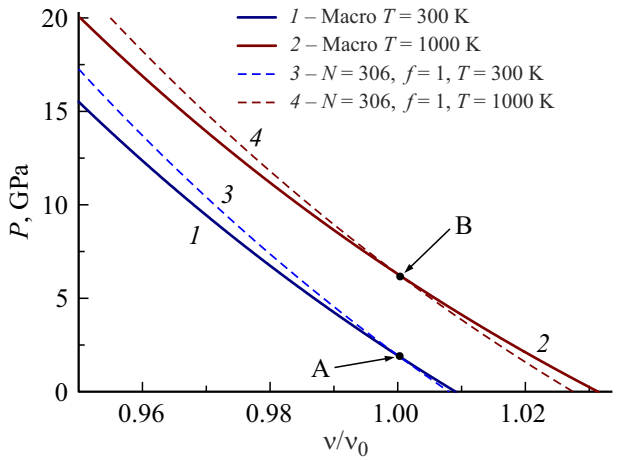


Рис. 3. Уравнение состояния для макро- и нано-кристаллов ГЦК-платины.

Анализ, представленный на рис. 1 и 2, демонстрирует хорошее соответствие результатов наших вычислений данным, полученным другими авторами в [4,5,13,18]. В связи с этим, указанный метод с параметрами потенциала (2) был применен нами для расчета барических, температурных и размерных зависимостей макро и нанокристалла ГЦК-Pt.

На рис. 3 две нижние линии — изотермы $T = 300$ K, две верхние линии — изотермы T=1000 K. Сплошные линии — расчеты для макрокристалла Nb, пунктирные — для нанокристалла из $N = 306$ атомов и $f = 1$, здесь и далее f — это параметр формы. Основываясь на RP-модели положим, что нанокристалл со свободной поверхностью Гиббса имеет вид прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием, ограненный гранями типа (100). Величина $f = N_{ps}/N_{po}$ — это параметр формы, который определяется отношением числа атомов на боковом ребре N_{ps} к числу атомов на ребре основания N_{ps}. Для стержневидной формы $f > 1$, для куба $f = 1$, для нанокристалла пластинчатой формы $f < 1$. Число атомов в нанокристалле, равное: $N = f(N_{po})^3/\alpha$, изменяется в пределах: $23 \le N \le \infty$, где$\alpha = \pi/(6k_p)$ — параметр структуры. При отклонении формы от энергетически оптимальной, т. е. от $f = 1$, все размерные зависимости для нанокристалла усиливаются [11,22].

Уменьшение роста давления при переходе от макро- к нанокристаллу указывает на уменьшение модуля упругости с уменьшением размера. На графике имеются точки пересечения изотерм уравнения состояния макро- и нано-кристаллов с координатами:

$$P_{\rm A} = 1.87\,{\rm GPa},\ \ (\nu/\nu_o)_{\rm A} = 1.0003,\ \ T = 300\,{\rm K};$$

$$P_{\rm B} = 6.16\,{\rm GPa},\ \ (\nu/\nu_o)_{\rm B} = 1.0005,\ \ T = 1000\,{\rm K}.$$

В этих точках давление не зависит от размера (N) при данной температуре и форме нанокристалла.

Сравнение изоморфно $f = 1$ изотермических барических зависимостей модуля сжатия $B_T = -\nu(\partial P/\partial\nu)_T$, для макро и нанокристалла платины при $N = 306$ и $f = 1$ показано на рис. 4. Линии *1* и *2* — расчеты для макрокристалла вдоль изотерм 300 и 1000 K, линии *3* и *4* — расчеты для нанокристалла при $N = 83$ и $f = 1$ вдоль изотерм 300 и 1000 K. Видно, что величина B_T для нанокристалла всегда меньше, чем для макрокристалла при той же температуре. Как ясно следует из полученных результатов, модуль упругости $B_T(N)$ уменьшается при изотермо-изоморфном уменьшении числа атомов N.

Барические зависимости производной модуля упругости $(\partial B_T/\partial P)_T$ для макро- и нано-кристалла ГЦК-Pt при $N = 306$ и $f = 1$ приведены на рис. 5. Сплошные линии расчеты для макрокристалла вдоль изотерм $T = 300$ и 1000 K, штриховые линии — расчеты для нанокристалла при $N = 306$ и $f = 1$ вдоль изотерм 300 и 1000 K.

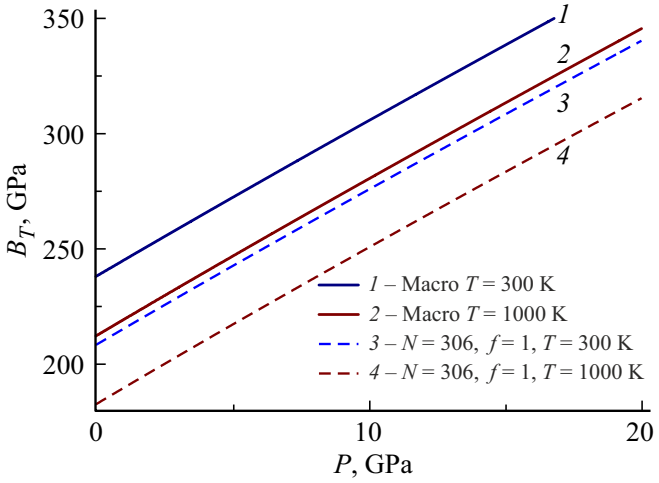


Рис. 4. Барические зависимости модуля сжатия B_T для макро- и нано-кристаллов платины.

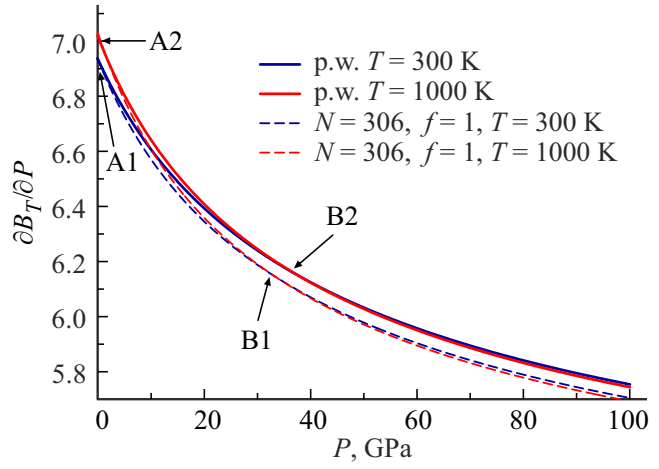


Рис. 5. Барические зависимости производной модуля сжатия $(\partial B_T/\partial P)_T$ для макро- и нано-кристаллов Pt.

Видно, что на зависимости есть точки с координатами:

$$P_{A1} = 0.09\,\text{GPa};\ ((\partial B_T/\partial P)_T)_{A1} = 6.93 \text{ для } T = 300\,\text{K},$$

$$P_{A2} = 1.76\,\text{GPa};\ ((\partial B_T/\partial P)_T)_{A2} = 6.93 \text{ для } T = 1000\,\text{K},$$

где $(\partial B_T/\partial P)_T$ не зависит от N и от f для данной температуры.

Имеются также точки с координатами:

$$P_{B1} = 33.46\,\text{GPa};\ ((\partial B_T/\partial P)_T)_{B1} = 6.14 \text{ для } N = 306,$$

$$P_{B2} = 37.89\,\text{GPa};\ ((\partial B_T/\partial P)_T)_{B2} = 6.14 \text{ для } N = \infty,$$

где $(\partial B_T/\partial P)_T$ не зависит от температуры при данном N.

На рис. 6 представлены изоморфно ($f = 1$ и $f = 20$) изобарические ($P = 0$) размерные зависимости модуля упругости платины вдоль трех изотерм. Квадраты, окружности и треугольники — изотермы 100, 300 и 1000 K, соответственно. Сплошные линиями указаны расчеты для параметра формы $f = 1$, штриховые для $f = 20$. Видно, что с уменьшением размера происходит уменьшение значения B_T. Также, данные зависимости иллюстрируют утверждение о том, что при отдалении значения фактора формы от энергетически выгодного ($f = 1$, соответствующего кубической форме для RP-модели) — размерные зависимости усиливаются, т.е. при одном и том же количестве атомов и при одной температуре, модуль упругости будет меньше для системы имеющий большее отклонение от $f = 1$. Видно, что по мере уменьшения числа атомов, при определенном N, зависимости $B_T = f(\lg(N))$ обрываются. Это обусловлено тем, что при меньшем числе атомов не возможна конфигурация, в которой фактор формы будет сохраняться постоянным. Стоит отметить, что указанные особенности характерны и для остальных размерных зависимостей, представленных в данной работе.

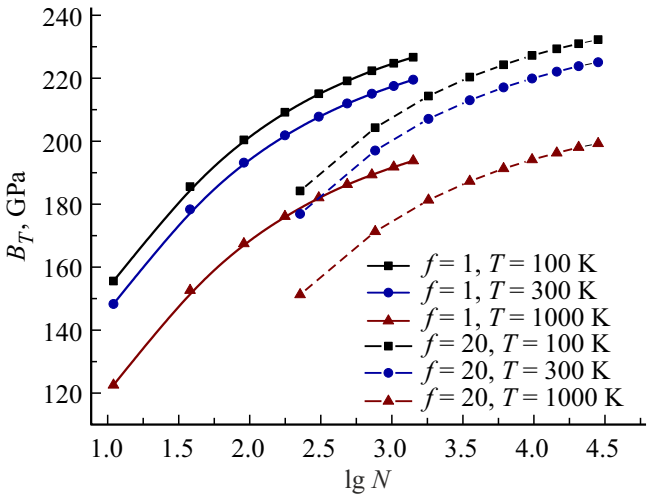


Рис. 6. Изоморфно изобарические размерные зависимости модуля сжатия платины B_T ($\lg(N)$) для трех изотерм $T = 100$, 300 и 1000 K и двух параметров формы $f = 1$ (куб) и $f = 20$ (стержень) при $P = 0$.

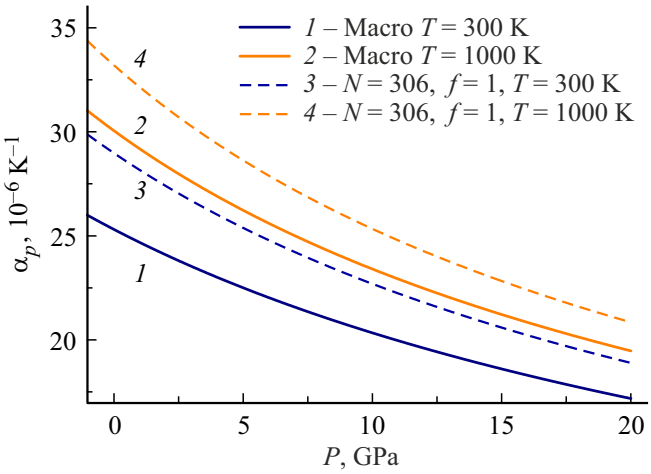


Рис. 7. Барические зависимости коэффициента объемного теплового расширения $\alpha_p(P)$ для макро- и нано-кристаллов Pt.

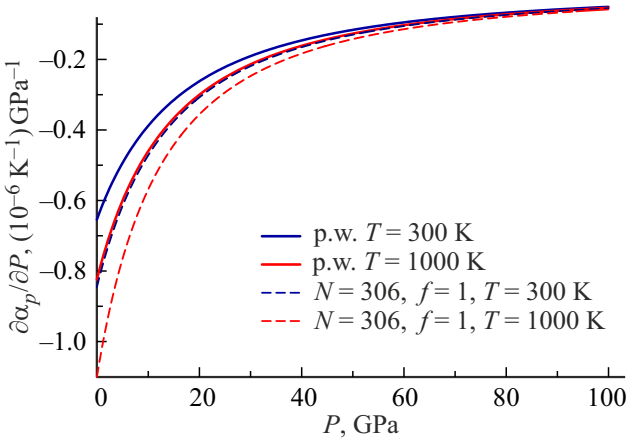


Рис. 8. Барическая зависимость производной коэффициента теплового расширения ГЦК-платины по давлению для двух изотерм.

На рис. 7 приведено сравнение барических зависимостей коэффициента объемного теплового расширения: $\alpha_p(P) = (1/v)(\partial v/\partial T)_P$, для макро- и нано-кристалла ГЦК-платины при $N = 306$ и $f = 1$. Сплошные линии расчеты для макрокристалла вдоль изотерм 300 и 1000 K, штриховые линии — расчеты для нанокристалла при $N = 306$ и $f = 1$ вдоль изотерм 300 и 1000 K.

Видно, что при данном P зависимости для нанокристалла лежат выше, чем для макрокристалла, что обусловлено вкладом поверхности, где атомы колеблются с большей амплитудой.

На рис. 8 приведено сравнение барических зависимостей производной $(\partial\alpha_p/\partial P)_T$ для макро и нанокристалла платины при $N = 306$ и $f = 1$. Сплошные линии расчеты для макрокристалла вдоль изотерм $T = 300$ и 1000 K, пунктирные линии — расчеты для нанокристалла при $N = 306$ и $f = 1$ вдоль изотерм $T = 300$ и 1000 K. Видно, что зависимости $(\partial\alpha_p/\partial P)_T$ от P для нанокристалла лежат ниже, чем для макрокристалла.

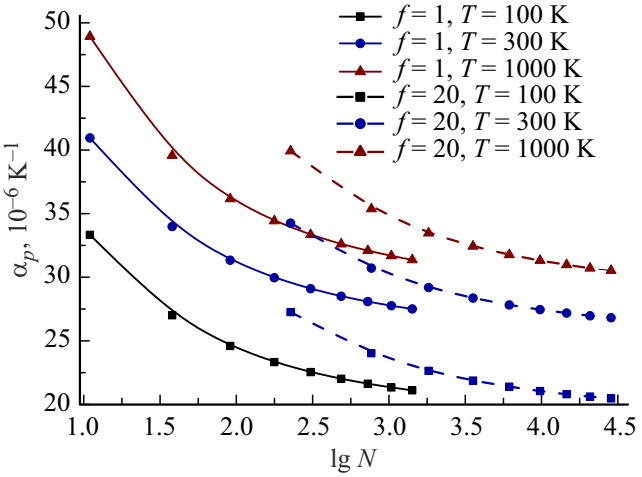


Рис. 9. Изоморфно ($f = 1$ и $f = 20$) изобарические размерные зависимости коэффициента объемного теплового расширения платины для трех изотерм $T = 100$, 300 и 1000 K.

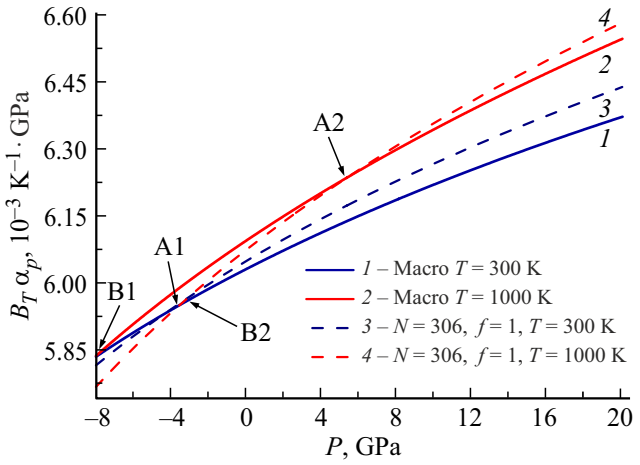


Рис. 10. Барическая зависимость произведения $B_T\alpha_p(P)$ для макро- и нано-кристалла ГЦК-Pt.

На рис. 9 показаны изоморфно ($f = 1$ и $f = 20$) изобарические ($P = 0$) размерные зависимости коэффициента объемного теплового расширения $\alpha_p(\lg(N))$ для трех изотерм. Квадраты, окружности и треугольники — изотермы $T = 100$, 300 и 1000 K соответственно. Сплошные линиями указаны расчеты для параметра формы $f = 1$, штриховые для $f = 20$. Видно, что с уменьшением размера увеличивается значение α_p, а с увеличением температуры усиливается зависимость функции α_p от размера (т.е. от N), показано, что происходит усиление размерных зависимостей для формы, резко отличающейся от кубической ($f = 20$).

На рис. 10 показана зависимость произведения модуля упругости на коэффициент теплового расширения: $B_T\alpha_p(P) = (\partial P/\partial T)_v$, для макро- и нано-кристалла Pt при $N = 306$ и $f = 1$. Линии *1* и *2* — расчеты для макрокристалла вдоль изотерм 300 и 1000 K, линии *3* и *4* — расчеты для нанокристалла при $N = 83$ и $f = 1$ вдоль изотерм $T = 300$ и 1000 K. Видно, что на зависимости есть точки, где произведение $B_T\alpha_p$ не зависит от N и от f для данной температуры:
для $T = 300$ K :

$$P_{A1} = -3.75\,\text{GPa};\ B_T\alpha_p(P_{A1}) = 5.94\ [10^{-3}\,\text{K}^{-1}\,\text{GPa}],$$

для $T = 1000$ K :

$$P_{A2} = 5.29\,\text{GPa};\ B_T\alpha_p(P_{A2}) = 6.23\ [10^{-3}\,\text{K}^{-1}\,\text{GPa}].$$

Также есть точки, где произведение $B_T\alpha_p$ не зависит от температуры при данном N:

$$P_{B1} = -7.98\,\text{GPa};\ B_T\alpha_p(P_{B1}) = 5.83\ [10^{-3}\,\text{K}^{-1}\,\text{GPa}]$$

для $N = \infty$,

$$P_{B2} = -3.12\,\text{GPa};\ B_T\alpha_p(P_{B2}) = 5.95\ [10^{-3}\,\text{K}^{-1}\,\text{GPa}]$$

для $N = 306$.

Эволюция барической зависимости произведения $B_T\alpha_p(P) = (\partial P/\partial T)_v$, для макро- и нано-кристалла Pt при $N = 306$ и $f = 1$ показана на рис. 11. Для нанокристалла ГЦК платины приведены восемь изотерм в диапазоне от T=30 до 1000 K, обозначены на рисунке сплошными линиями. Для иллюстрации отличий между макро и нано- кристаллами для трех изотерм $T = 30$, 60 и 1000 K, штриховыми линиями приведены данные для макрокристалла. Из рисунка видно, что в диапазоне температур от $T = 120$ до 130 K барическая зависимость $B_T\alpha_p(P)$, в исследуемом диапазоне давлений, почти отсутствует и произведение $B_T\alpha_p$ можно считать одинаковым (для макро- и нано-кристаллов ГЦК Pt) и постоянным, равным $B_T\alpha_p \approx 5.35\,[10^{-3}\,\text{K}^{-1}\,\text{GPa}]$.

На рис. 12 представлены барические зависимости для σ — удельной (на единицу площади) поверхностной

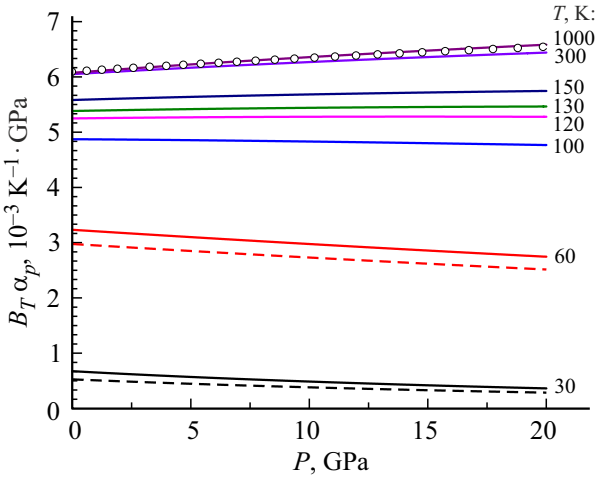


Рис. 11. Барическая зависимость произведения $B_T\alpha_p(P)$ для макро- и нано-кристалла ГЦК-Платины для широкого диапазона температур.

энергии грани (100) для макро- и нано-кристалла платины. Линии *1* и *2* — расчеты для макрокристалла вдоль изотерм $T = 300$ и 1000 K, линии *3* и *4* — расчеты для нанокристалла при $N = 306$ и $f = 1$ вдоль изотерм $T = 300$ и 1000 K. Видно, что барические зависимости имеют точки максимума, имеющие следующие координаты:

для 300 K : $\sigma = 2.69\,\mathrm{J/m^2}$, $P = 47.60\,\mathrm{GPa}$, для $N = \infty$,

для 1000 K: $\sigma = 2.64\,\mathrm{J/m^2}$, $P = 52.34\,\mathrm{GPa}$, для $N = \infty$,

для 300 K : $\sigma = 2.68\,\mathrm{J/m^2}$, $P = 41.98\,\mathrm{GPa}$, для $N = 306$,

для 1000 K: $\sigma = 2.63\,\mathrm{J/m^2}$, $P = 46.12\,\mathrm{GPa}$, для $N = 306$.

На изотерме $T = 300$ K присутствуют две характерные P-точки, на существование которых было указано в [23,24] на примере железа и ниобия. В P-точках значение $\sigma(P)$ не зависит от N и формы при заданном значении T. Для ГЦК-платины координаты P-точек следующие:

$$P_\mathrm{A} = 5.18\,\mathrm{GPa};\ \sigma(P_\mathrm{A}) = 2.59\,[\mathrm{J/m^2}],$$

$$P_\mathrm{B} = 39.13\,\mathrm{GPa};\ \sigma(P_\mathrm{B}) = 2.68\,[\mathrm{J/m^2}].$$

Для изотермы $T = 1000$ K P-точки отсутствуют.

На рис. 13 показаны температурные зависимости удельной поверхностной энергии σ макрокристалла ГЦК-платины. Сплошные линии — наши расчеты (кривые *1* и *2* изобары $P = 0$ и $P = 50$ GPa соответственно), символами представлены экспериментальные данные: окружности [25], треугольник [26], квадрат [27].

Штриховые линии (кривые *3* — модель Тайсона и *4* — модель Zhang et. al.) — результаты расчетов из работы [28]. Как видно из рис. 13 наши расчеты согласуются с имеющимися экспериментальными и расчетными данными. С увеличением температуры наблюдается уменьшение значения поверхностной энергии во всем диапазоне изученных давлений.

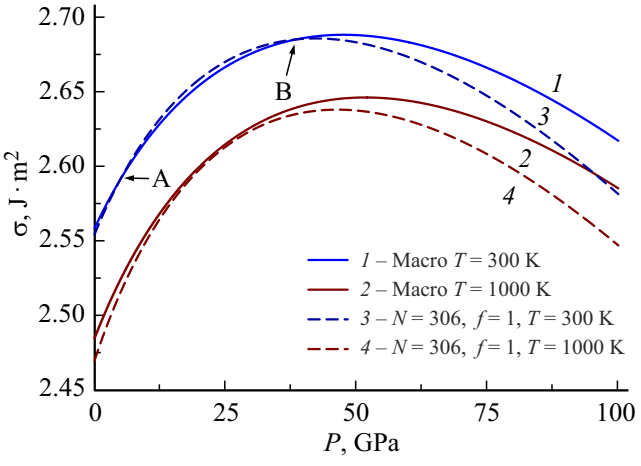


Рис. 12. Барические зависимости для σ — удельной поверхностной энергии макро- и нано-кристалла Pt.

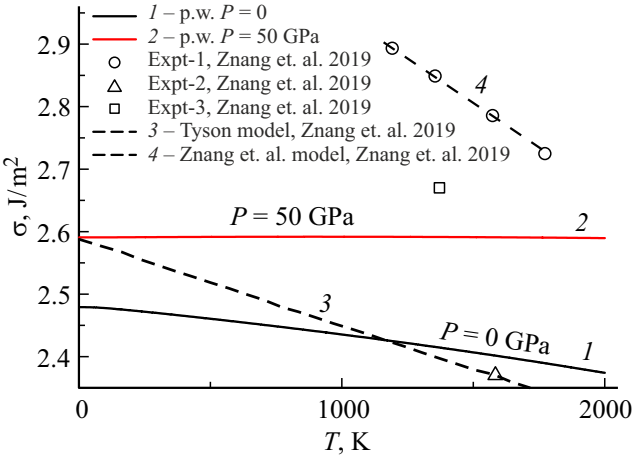


Рис. 13. Температурные зависимости для σ — удельной поверхностной энергии макро-кристалла Pt.

В дальнейшем, по мере увеличения давления, значения σ становятся отрицательными, что показано на рис. 14, *a*. Линии *1* и *2* — расчеты для макрокристалла вдоль изотерм $T = 300$ и 1000 K, линии *3* и *4* — расчеты для нанокристалла при $N = 306$ и $f = 1$ вдоль изотерм $T = 300$ и 1000 K. При $\sigma < 0$ веществу, при таких значениях давления, энергетически выгодным становится увеличить свою удельную (на атом) поверхность, т. е. находиться в фрагментированном состоянии. Ниже описаны характерные точки фрагментации рис. 14, *b*, в которых происходит изменение знака σ:

$$P_{f1}:\ P = 627.36\,\mathrm{GPa},\ T = 300\,\mathrm{K},\ N = \infty,$$

$$P_{f2}:\ P = 625.4\,\mathrm{GPa},\ T = 1000\,\mathrm{K},\ N = \infty,$$

$$P_{f3}:\ P = 553.33\,\mathrm{GPa},\ T = 300\,\mathrm{K},\ N = 306,$$

$$P_{f4}:\ P = 551.35\,\mathrm{GPa},\ T = 1000\,\mathrm{K},\ N = 306.$$

Барические зависимости производной модуля упругости $(\partial\sigma/\partial P)_T$ для макро- и нано-кристалла ГЦК-Pt при $N = 306$ и $f = 1$ приведены на рис. 15. Сплошные линии расчеты для макрокристалла вдоль изотерм $T = 300$ и 1000 K, штриховые линии — расчеты для нанокристалла при $N = 306$ и $f = 1$ вдоль изотерм 300 и 1000 K. Видно, что, как и в случае с производной модуля упругости $(\partial B_T/\partial P)_T$ рис. 5, на зависимости есть точки с координатами:

$$P_{\mathrm{A1}} = 18.71\,\mathrm{GPa};\ (\partial\sigma/\partial P)_{T\,\mathrm{A1}} = 3.02\cdot10^{-3}\,\mathrm{Jm^2GPa^{-1}}$$

для $T = 300$ K,

$$P_{\mathrm{A2}} = 22.61\,\mathrm{GPa};\ (\partial\sigma/\partial P)_{T\,\mathrm{A2}} = 3.04\cdot10^{-3}\,\mathrm{Jm^2GPa^{-1}}$$

для $T = 1000$ K,
где $(\partial\sigma/\partial P)_T$ не зависит от N и от f для данной температуры.
Имеются также точки с координатами:

$$P_{\mathrm{B1}} = -11.28\,\mathrm{GPa};\ (\partial\sigma/\partial P)_{T\,\mathrm{B1}} = 1.77\cdot10^{-2}\,\mathrm{Jm^2GPa^{-1}}$$

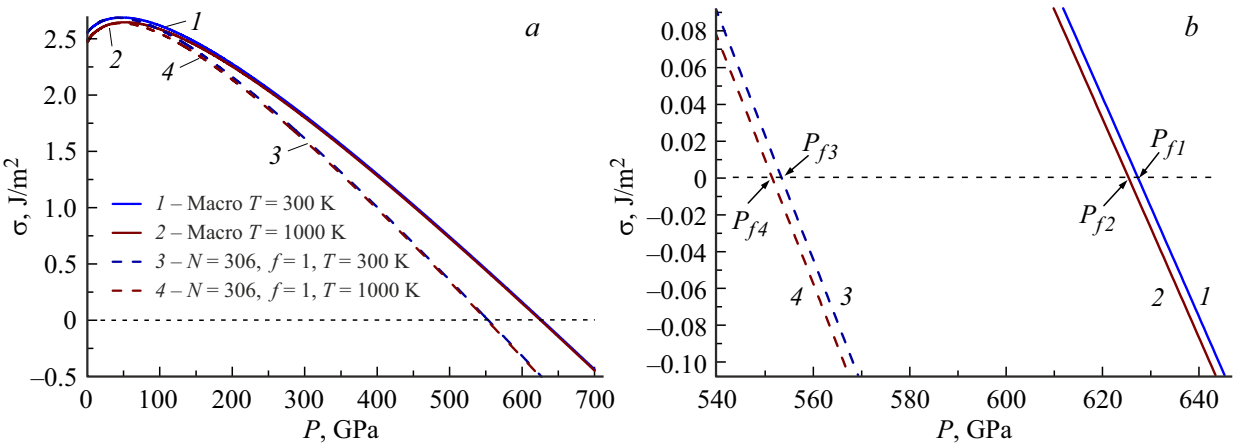


Рис. 14. Точки фрагментации ГЦК Pt на зависимостях $\sigma(P)$ для макро- и нано-кристалла.

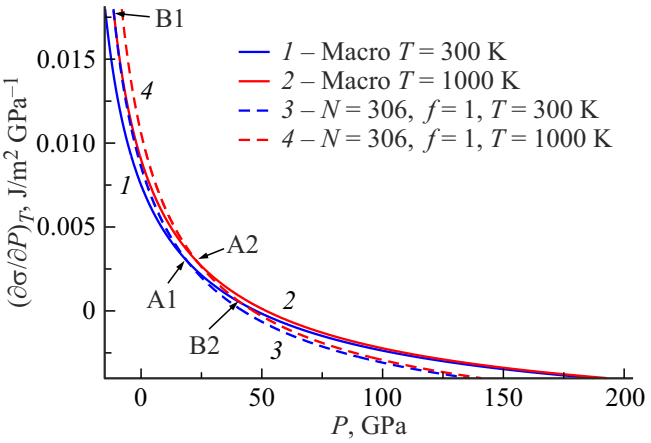


Рис. 15. Барические зависимости производной удельной поверхностной энергии $(\partial\sigma/\partial P)_T$ для макро- и нано-кристаллов Pt.

для $N = 306$,

$$P_{B2} = -40.12\,\text{GPa};\ (\partial\sigma/\partial P)_{T\,B2} = 5.54 \cdot 10^{-4}\,\text{Jm}^2\text{GPa}^{-1}$$

для $N = \infty$,

где $(\partial\sigma/\partial P)_T$ не зависит от температуры при данном N.

На рис. 16 представлены изохорические (кривые (*1–4*) на рис. 16, *a*) и изобарические (кривые (*5–8*) на рис. 16, *b*) температурные зависимости производной удельной поверхностной энергии $(\partial\sigma/\partial T)_{V,P}$ для макро- (кривые *1, 2, 5, 6*) и нано-кристаллов (кривые *3, 4, 7, 8*) Pt вдоль двух изобар $P = 0$ (кривые *1, 3, 5, 7*) и $P = 50$ GPa (кривые *2, 4, 6, 8*). Видно, что для макрокристалла наблюдается большое отличие в величине изохорической и изобарической производных, в то время как для нано-кристалла это отличие становится незначительным. Также нужно отметить, что для изобарической производной $(\partial\sigma/\partial T)_P$ наблюдается значительно большая разница между значениями для макро- и нано-кристаллов в области температур $T > 50$ K. Для всех зависимостей можно отметить, что происходит уменьшение абсолютных значений $(\partial\sigma/\partial T)_{V,P}$ при увеличении T.

В случае изохорической зависимости с уменьшением размера наблюдается увеличение абсолютных значений $(\partial\sigma/\partial T)_V$ а для изобарической зависимости наблюдается значительное уменьшение абсолютных значений $(\partial\sigma/\partial T)_P$ с уменьшением размера нано-кристалла.

На рис. 17 показаны изоморфно ($f = 1$ и $f = 20$) изобарические ($P = 0$) размерные зависимости $\sigma(\lg(N))$ платины вдоль трех изотерм. Квадраты, окружности и треугольники — изотермы $T = 100, 300$ и 1000 K соответственно. Сплошные линиями указаны расчеты для параметра формы $f = 1$, штриховые для $f = 20$. Видно, что с уменьшением размера происходит уменьшение значения σ. Также видно, что с увеличением температуры зависимость σ от размера (т. е. от N) усиливается. Как и для функций $B_t(\lg(N))$ и $\alpha_p(\lg(N))$ (рис. 6 и 9), для зависимости $\sigma(\lg(N))$ наблюдается усиление размерной зависимости с увеличением отклонения фактора формы от единицы.

На рис. 18 показаны изобарические температурные зависимости коэффициента Пуассона, рассчитанного по формуле [29]:

$$\mu(N, T) = \frac{1}{2} - \frac{1}{48 \cdot X_{sc}(N, T) \cdot [\gamma(N, T)]^2},$$

$$X_{sc}(N, T) = \frac{\sigma(N, T)}{c \cdot M_T(N, T)},$$

где γ — первый параметр Грюнайзена, σ — удельная поверхностная энергия грани (100), B_T — модуль упругости. Зависимости рассчитаны для макро- (кривые с окружностями) и нано-кристалла $N = 306$ атомов и $f = 1$ (кривые с треугольниками) ГЦК-Pt для двух давлений $P = 0$ (две средние кривые с символами) и $P = 50$ GPa (две нижние кривые с символами).

Две сплошные кривые без символов — литературные данные, полученные двумя различными способами в работе [30]. Как видно из рисунка, наша зависимость

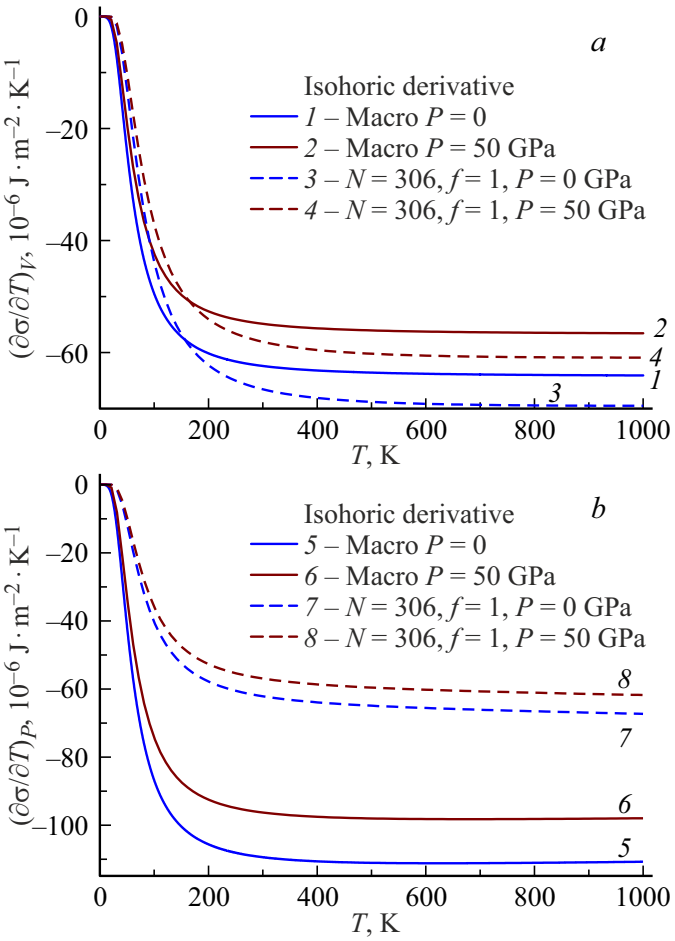


Рис. 16. Изохорические и изобарические температурные зависимости производной удельной поверхностной энергии $(\partial\sigma/\partial T)_{V,P}$ для макро- и нано-кристаллов Pt вдоль двух изобар $P = 0$ и $P = 50$ GPa.

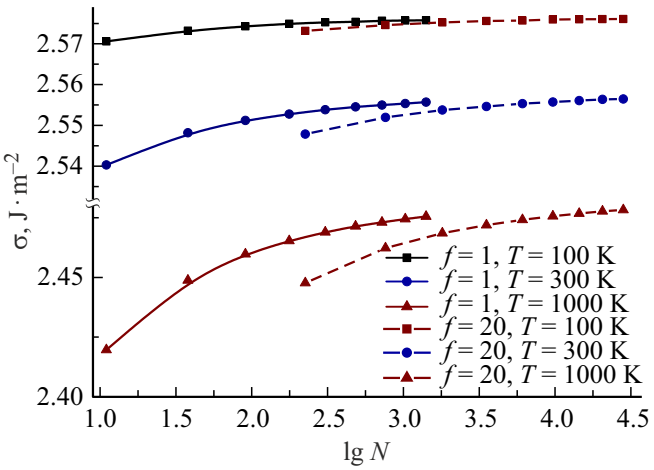


Рис. 17. Изоморфно ($f = 1$ и $f = 20$) изобарические размерные зависимости удельной поверхностной энергии от числа частиц в нано-кристалле ГЦК-Pt для трех изотерм $T = 100$, 300 и 1000 K.

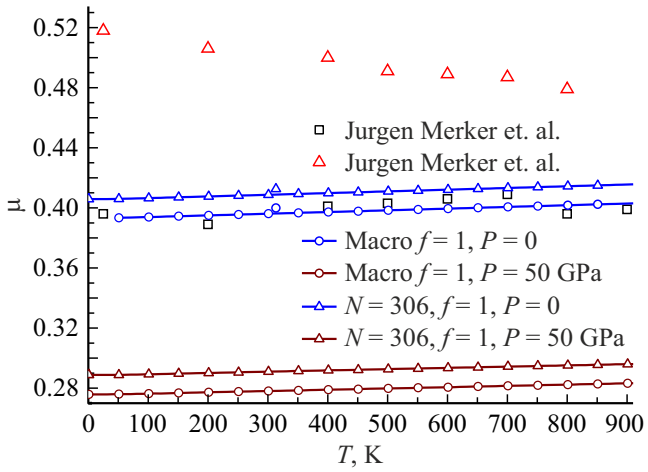


Рис. 18. Изобарические температурные зависимости коэффициента Пуассона для макро- и нано-кристаллов ГЦК-Pt для двух давлений $P = 0$ и $P = 50$ GPa.

хорошо совпадает с экспериментальными данными, а используемый в данной работе формализм из [11,12,23,29] позволяет произвести расчеты коэффициента Пуассона как при изменении давления, так и при уменьшении размера нано-кристалла.

4. Заключение

Впервые изучена размерная зависимость как уравнения состояния, так и барических зависимостей следующих свойств платины: изотермический модуль упругости, коэффициент теплового расширения, произведение КТР на модуль упругости, удельная поверхностная энергия и коэффициента Пуассона. Также изучены производные этих функций по давлению и температуре.

На рис. 3 найдены характерные точки пересечения изотерм уравнения состояния макро- и нано-кристаллов с координатами:

$$P_{\mathrm{A}} = 1.87\,\mathrm{GPa},\ (\nu/\nu_o)_{\mathrm{A}} = 1.0003,\ T = 300\,\mathrm{K};$$

$$P_{\mathrm{B}} = 6.16\,\mathrm{GPa},\ (\nu/\nu_o)_{\mathrm{B}} = 1.0005,\ T = 1000\,\mathrm{K}.$$

В этих точках давление не зависит от размера (N) при данной температуре и форме нано-кристалла.

При изучении барической зависимости $B_T\alpha_p(P)$ (рис. 11) обнаружено, что в диапазоне температур от $T = 120$ до 130 K барическая зависимость $B_T\alpha_p(P)$, в исследуемом диапазоне давлений, почти отсутствует и произведение $B_T\alpha_p$ можно считать одинаковым (для макро- и нано-кристаллов ГЦК Pt) и постоянным, равным $B_T\alpha_p \approx 5.35\,[10^{-3}\,\mathrm{K}^{-1}\mathrm{GPa}]$, данное утверждение совпадает с допущением Берча [31] о постоянстве произведения $B_T\alpha_p$, однако это утверждение справедливо в узком диапазоне температур, что хорошо видно из рис. 11.

Показано, что при уменьшении размера значения α_p увеличиваются, а B_T уменьшаются вдоль изобары. Для σ наблюдается более сложный ход зависимости, но при давлениях $P > 39.13\,\mathrm{GPa}$ тенденция к уменьшению значения σ с уменьшением размера сохраняется для изотермы 300 K. Для изотермы 1000 K значения σ уменьшаются с изоморфным уменьшением размера вдоль изобары. При отклонении формы от энергетически оптимальной т.е. от куба $(f = 1)$ размерные зависимости изученных функций усиливаются. Данное утверждение проиллюстрировано на примере размерных зависимостей функций $B_t(N)$, $\alpha_p(N)$ и $\sigma(N)$ для трех изотерм на рис. 6, 9 и 17 соответственно. Указанное поведение размерных зависимостей термоупругих свойств было изучено для нанокристаллов вольфрама в работе [22].

Также показано, что барическая зависимость $\sigma(P)$ имеет точки, в которых наблюдается максимум поверхностной энергии:

для 300 K $\sigma = 2.69\,\mathrm{J/m^2}$, $P = 47.60\,\mathrm{GPa}$, для $N = \infty$,

для 1000 K $\sigma = 2.64\,\mathrm{J/m^2}$, $P = 52.34\,\mathrm{GPa}$, для $N = \infty$,

для 300 K $\sigma = 2.68\,\mathrm{J/m^2}$, $P = 41.98\,\mathrm{GPa}$, для $N = 306$,

для 1000 K $\sigma = 2.63\,\mathrm{J/m^2}$, $P = 46.12\,\mathrm{GPa}$, для $N = 306$,

также на данной зависимости наблюдаются P-точки. В P-точках значение $\sigma(P)$ не зависит от N и формы при заданном значении T. Для изотермы $T = 1000\,\mathrm{K}$ P-точки отсутствуют. Нами получены следующие координаты P-точек (изотерма $T = 300\,\mathrm{K}$):

$$P_{\mathrm{A}} = 5.18\,\mathrm{GPa};\ \sigma(P_{\mathrm{A}}) = 2.59\,[\mathrm{J/m^2}],$$

$$P_{\mathrm{B}} = 39.13\,\mathrm{GPa};\ \sigma(P_{\mathrm{B}}) = 2.68\,[\mathrm{J/m^2}].$$

При дальнейшем увеличении давления, значения $\sigma(P)$ продолжают уменьшаться и затем обретают отрицательные значения, что проиллюстрировано на рис. 14. При $\sigma < 0$ веществу энергетически выгодным становится увеличить свою удельную (на атом) поверхность, т.е. перейти во фрагментированное состояние. Получены следующие значения точек фрагментации для макро- и нано-кристалла ГЦК-Pt, в которых происходит изменение знака σ:

$$P_{f1}:\ P = 627.36\,\mathrm{GPa},\ T = 300\,\mathrm{K},\ N = \infty,$$

$$P_{f2}:\ P = 625.4\,\mathrm{GPa},\ T = 1000\,\mathrm{K},\ N = \infty,$$

$$P_{f3}:\ P = 553.33\,\mathrm{GPa},\ T = 300\,\mathrm{K},\ N = 306,$$

$$P_{f4}:\ P = 551.35\,\mathrm{GPa},\ T = 1000\,\mathrm{K},\ N = 306.$$

При изучении температурных зависимостей $(\partial\sigma/\partial T)$ обнаружено, что в случае изохорической зависимости с уменьшением размера наблюдается увеличение абсолютных значений $(\partial\sigma/\partial T)_V$, а для изобарической зависимости наблюдается значительное уменьшение абсолютных значений $(\partial\sigma/\partial T)_P$ с уменьшением размера нано-кристалла.

Впервые изучена эволюция температурной зависимости коэффициента Пуассона с уменьшением размера вдоль двух изобар $P = 0$ и $P = 50\,\mathrm{GPa}$. Показано, что с уменьшением размера нано-кристалла происходит увеличение μ на всем диапазоне температур и давлений. Увеличение давления приводит к значительному уменьшению μ, так увеличение давления до 50 GPa приводит к уменьшению μ в $\mu_{P=0}/\mu_{P=50\,\mathrm{GPa}} \approx 1.42$ раза.

Благодарности

Автор выражает благодарность М.Н. Магомедову и Н.Л. Крамыниной за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-23-00001, https://rscf.ru/project/25-23-00001/.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

[1] S. Zhang, X. He, Y. Ding, Z. Shi, B. Wu. Renew. Sust. Energ. Rev. **204**, 114821 (2024). DOI: 10.1016/j.rser.2024.114821

[2] T. Sakai, H. Kadobayashi, Y. Nakamoto, H. Dekura, N. Ishimatsu1, S. Kawaguchi-Imada, Y. Seto, O. Sekizawa, K. Nitta, K. Shimizu. Commun. Mater. **6**, 68 (2025). DOI: 10.1038/s43246-025-00792-5

[3] Z. Li, L. Hao, X. Wang, G. Li, Y. Hou, Q. Wang, L. Liu, H. Geng, Y. Yu, C. Dai, Q. Wu, J. Hu. Phys. Rev. B **109**, 144109 (2024). DOI: 10.1103/PhysRevB.109.144109

[4] P.I. Dorogokupets, A.R. Oganov. Phys. Rev. B **75**, 024115 (2007). DOI: 10.1103/PhysRevB.75.024115

[5] C. Zha, K. Mibe, W.A. Bassett, O. Tschauner, H. Mao, R.J. Hemley. J. Appl. Phys. **103**, 054908 (2008). DOI: 10.1063/1.2844358

[6] N. Tian, Z. Zhou, S. Sun, Y. Ding, Z. Lin Wang. Science **316**, 732 (2007). DOI: 10.1126/science.1140484

[7] X. Yin, M. Shi, J. Wu, Y.T. Pan, D.L. Gray, J.A. Bertke, H. Yang. Nano Lett. **17**, 6146 (2017). DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b02751

[8] W. Dachraoui, T.R. Henninen, D. Keller, R. Erni. Sci. Rep. **11**, 23965 (2021). DOI: 10.1038/s41598-021-03455-w

[9] Y. Xia, D. Nelli, R. Ferrando, J. Yuan, Z.Y. Li. Nature Commun. **12**, 3019 (2021). DOI: 10.1038/s41467-021-23305-7

[10] M.I. Richard, S. Labat, M. Dupraz, J. Carnis, L. Gao, M. Texier, N. Li, L. Wu, J. Hofmann, M. Levi, S.J. Leake, S. Lazarev, M. Sprung, E.J.M. Hensen, E. Rabkin, O. Thomas. ACS Nano **17**, *6*, 6113–6120 (2023). DOI: 10.1021/acsnano.3c01306.hal-04033846

[11] М.Н. Магомедов. ФТТ **63**, *9*, 1415 (2021). [M.N. Magomedov. Phys. Solid State **63**, *10*, 1465 (2021)]. DOI: 10.1134/S1063783421090250

[12] M.N. Magomedov. J. Phys. Chem. Sol. **151**, 109905 (2021). DOI: 10.1038/s41467-021-23305-7

[13] D.E. Fratanduono, M. Millot, D.G. Braun, S.J. Ali, A. Fernandez-Pañella, C.T. Seagle, J.-P. Davis, J.L. Brown, Y. Akahama, R.G. Kraus, M.C. Marshall, R.F. Smith, E.F. O'Bannon III, J.M. McNaney, J.H. Eggert. Science **372**, 1063 (2021). DOI: 10.1126/science.abh0364

[14] J.L. Brown, J.P. Davis, J.D. Tucker, G. Huerta, K.W. Shuler. J. Appl. Phys. **134**, *23*, 235902 (2023). DOI: 10.1063/5.0173652

[15] J.P. Davis, J.L. Brown. J. Appl. Phys. **134**, *23*, 235901 (2023). DOI: 10.1063/5.0173534

[16] X. Huang, F. Li, Q. Zhou, G. Wu, Y. Huang, L. Wang, B. Liu, T. Cui. RSC Advances **5**, 14603 (2015). DOI: 10.1039/c4ra12769b

[17] S. Ono, J.P. Brodholt, G.D. Price. J. Phys. Chem. Sol. **72**, *3*, 169 (2011). DOI: 10.1016/j.jpcs.2010.12.004

[18] A. Dewaele, P. Loubeyre, M. Mezouar. Phys. Rev. B **70**, 094112 (2004). DOI: 10.1103/PhysRevB.70.094112

[19] M. Yokoo, N. Kawai, K.G. Nakamura, K. Kondo. Phys. Rev. B **80**, 104114 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevB.80.104114

[20] J W. Arblaster. Platinum Metals Review. **41**, *1*, 12 (1997).

[21] Y. Fei, J. Li, K. Hirose, W. Minarik, J.V. Orman, C. Sanloup, W. Westrenen, T. Komabayashi, K. Funakoshi. Phys. Earth Planet. Inter. **143**–**144**, 515 (2004). DOI: 10.1016/j.pepi.2003.09.018

[22] S.P. Kramynin. J. Phys. Chem. Sol. **152**, 09964 (2021). DOI: 10.1016/j.jpcs.2021.109964

[23] М.Н. Магомедов. ФТТ **66**, *10*, 1641 (2024). [M.N. Magomedov. Phys. Solid State **66**, *10*, 1569 (2024)]. DOI: 10.61011/PSS.2024.10.59615.151

[24] S.P. Kramynin. J. Phys. Chem. Sol. **143**, 109464 (2020). DOI: 10.1016/j.jpcs.2020.109464

[25] M. McLean, H. Mykura. Surf. Sci. **5**, *4*, 466 (1966). DOI: 10.1016/0039-6028(66)90042-2

[26] M. McLean, E.D. Hondros. J. Mater. Sci. **6**, 19 (1971). DOI: 10.1007/BF00550286

[27] S.K. Rhee. Mater. Sci. Eng. **16**, *1*–*2*, 45 (1974). DOI: 10.1016/0025-5416(74)90136-0

[28] X. Zhang, W. Li, H. Kou, J. Shao, Y. Deng, X. Zhang, J. Ma, Y. Li, X. Zhang. J. Appl. Phys. **125**, 185105 (2019). DOI: 10.1063/1.5090301

[29] M.N. Magomedov. J. Surf. Investig.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. **12**, *1*, 185–196 (2018). DOI: 10.1134/S1027451018010299

[30] J. Merker, D. Lupton, M. Töpfer, H. Knake. Platin. Met. Rev. **45**, *2*, 74 (2001).

[31] M.N. Magomedov. Comput. Condens. Matter **31**, e00673 (2022). DOI: 10.1016/j.cocom.2022.e00673

Редактор Ю.Э. Китаев