

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, теплофизическими и химическими 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  $\sim 100$  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  $T = 300$  К, полученных в данной работе с литературными данными

	$V_0$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$\alpha_p$ (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	$B_T$ (GPa)	$(\partial B_T / \partial P)_T$	$\Theta$ (К)	$\gamma$
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]	230 [5] 230 [19] 230 [21] 2.802 [4] 2.75 [5] 2.64 [15] 2.18 [17] 2.63 [19] 2.69 [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]	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* жидкокристаллической 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 единных 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  $\alpha_p$  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  $\alpha_p$ , а также для удельной поверхностной энергии  $\sigma$ . 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]:

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

где  $D$  и  $r_0$  — 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  $m(\text{Pt}) = 195.08 \text{ Da}$ ;  $k_n(\infty) = 12$  — 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:

$$r_0 = 2.7675 \cdot 10^{-10} \text{ м}, D/k_B = 11400.7 \text{ К},$$

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

В таблице представлены результаты расчетов следующих термодинамических свойств платины при

$P = 0$  и  $T = 300$  К:  $V_0$  ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) — молярный объем;  $B_T = -v(\partial P/\partial v)_T$  (ГПа) — модуль упругости,  $v$  — удельный на число частиц объем;  $\alpha_p = C_v/V \cdot B_T$  ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) — объемный коэффициент теплового расширения,  $C_v$  — изохорная теплоемкость,  $V$  — объем;  $(\partial B_T/\partial P)_T$  — производная модуля упругости по давлению при  $T = 300$  К;  $\Theta$  (К) — температура Дебая;  $\gamma$  — первый параметр Грюнайзена. 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

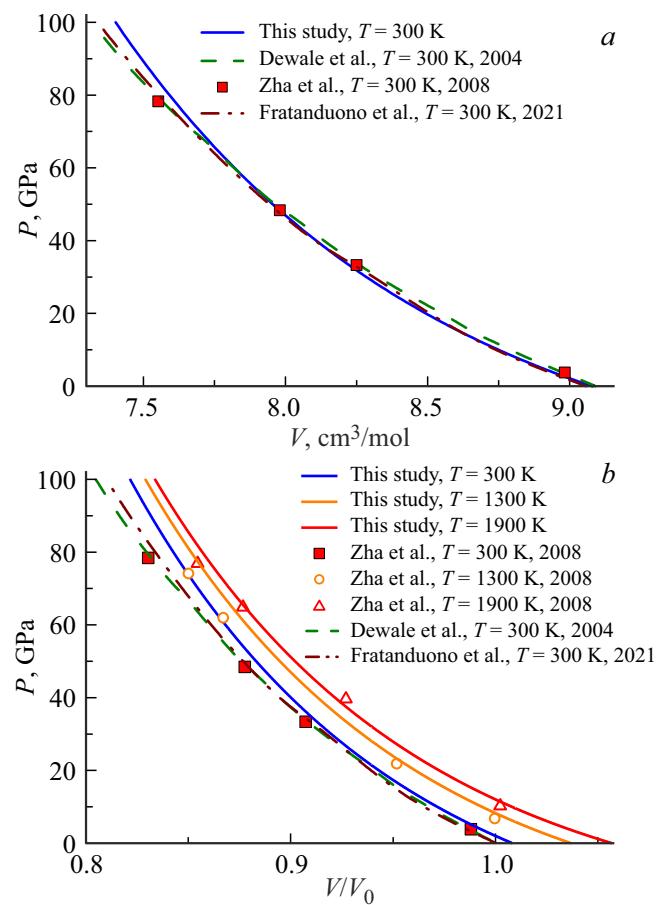


Рис. 1. Изотермы уравнения состояния для макрокристалла ГЦК-платины.

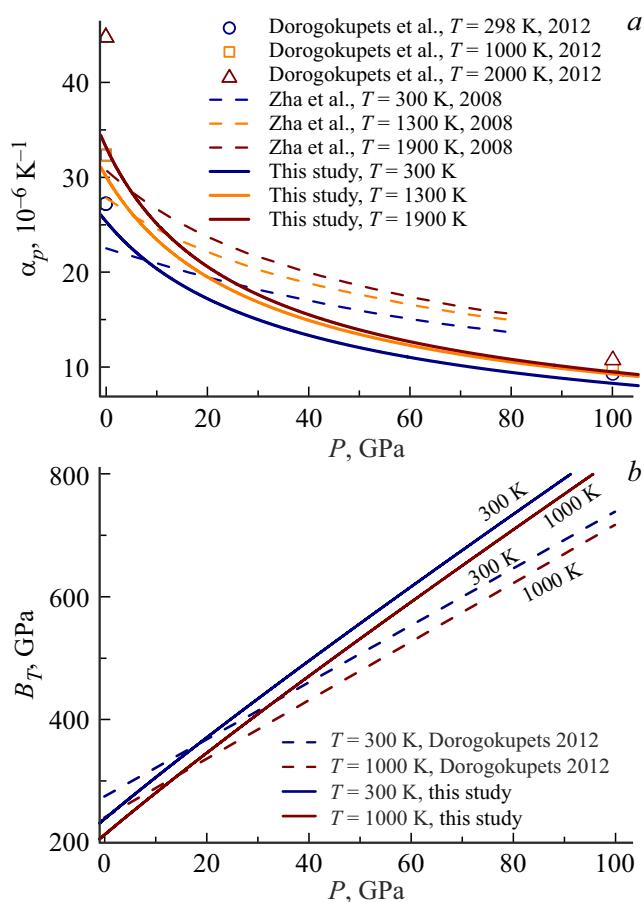


Рис. 2. Барические зависимости коэффициента теплового расширения (слева) и модуля упругости (справа) ГЦК-платины.

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

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

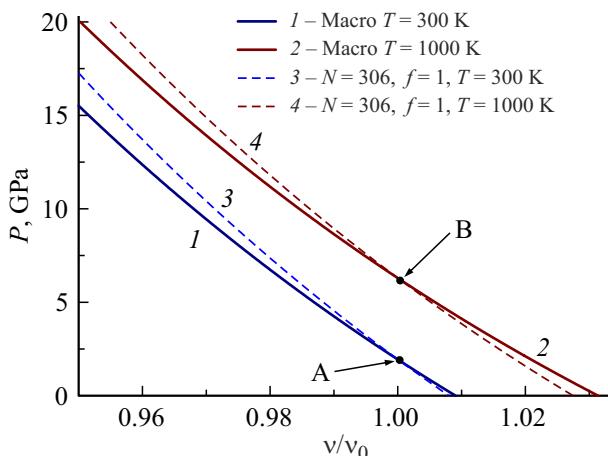


Рис. 3. Уравнение состояния для макро- и нано-кристаллов ГЦК-платины.

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, ограниченный 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  $N_{po}$ . 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:  $23 \leq N \leq \infty$ , 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:

$$P_A = 1.87 \text{ GPa}, \quad (v/v_0)_A = 1.0003, \quad T = 300 \text{ K};$$

$$P_B = 6.16 \text{ GPa}, \quad (v/v_0)_B = 1.0005, \quad T = 1000 \text{ K}.$$

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

Сравнение изоморфно  $f = 1$  изотермических барических зависимостей модуля сжатия  $B_T = -v(\partial P/\partial v)_T$ , 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.

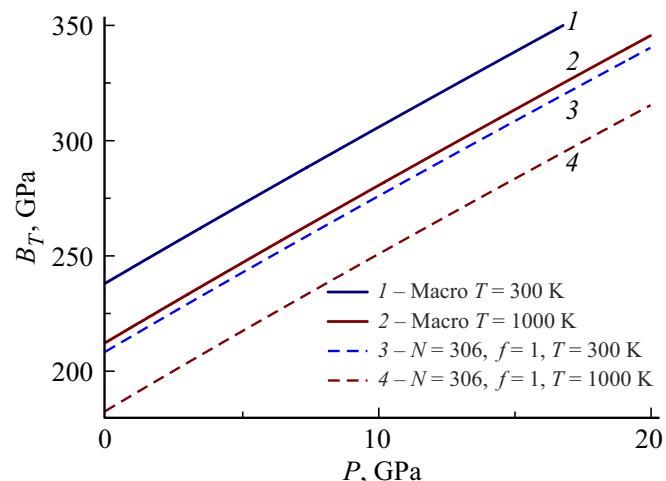


Рис. 4. Барические зависимости модуля сжатия  $B_T$  для макро- и нано-кристаллов платины.

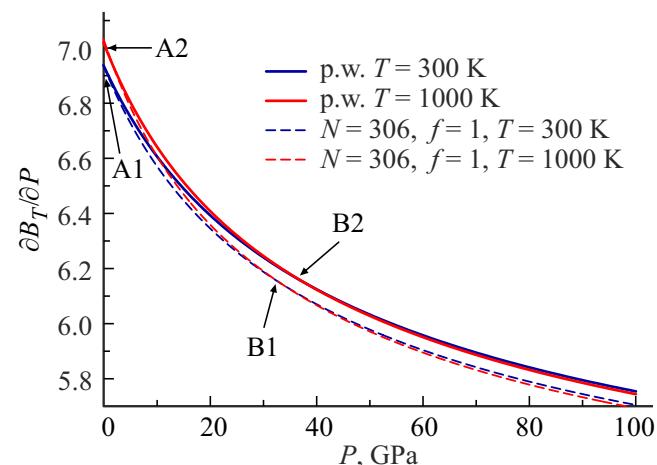


Рис. 5. Барические зависимости производной модуля сжатия  $(\partial B_T/\partial P)_T$  для макро- и нано-кристаллов Pt.

Видно, что на зависимости есть точки с координатами:

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

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

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

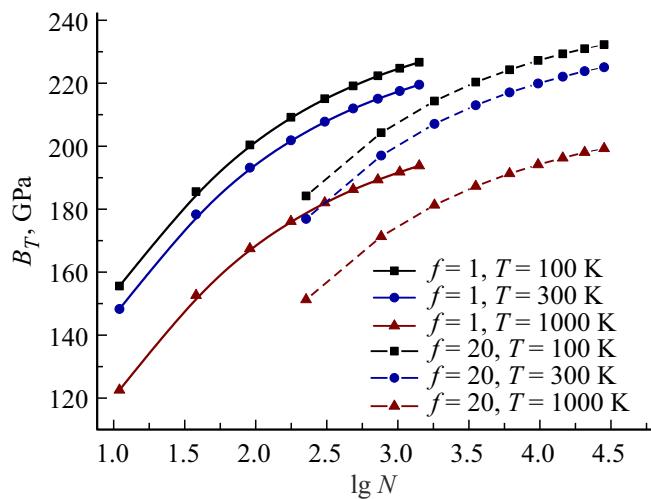
Имеются также точки с координатами:

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

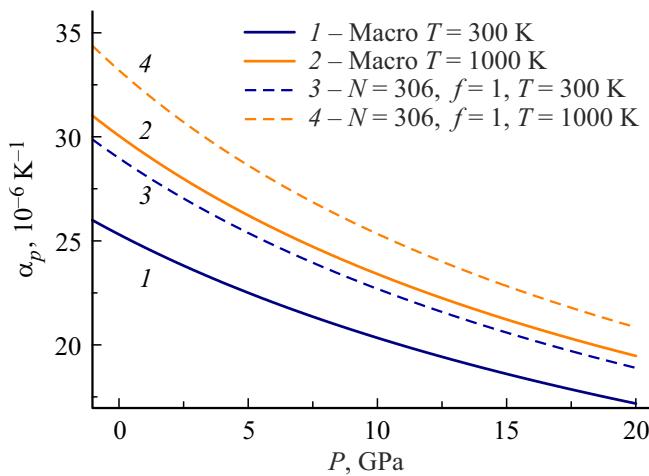
$$P_{B2} = 37.89 \text{ ГПа}; ((\partial B_T / \partial P)_T)_{B2} = 6.14 \text{ для } N = \infty,$$

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

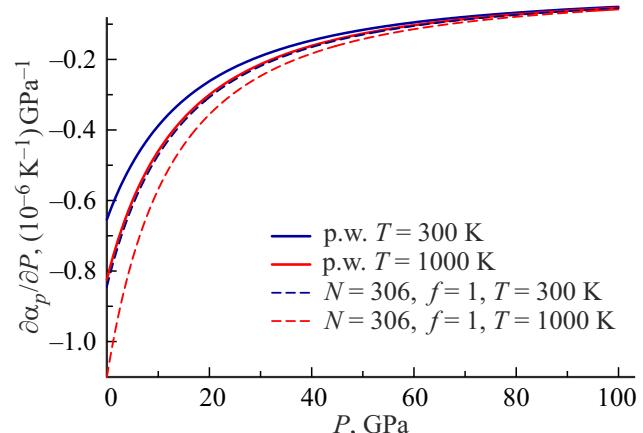
На рис. 6 представлены изоморфно ( $f = 1$  и  $f = 20$ ) изобарические ( $P = 0$ ) размерные зависимости модуля упругости платины вдоль трех изотерм. Квадраты, окружности и треугольники — изотермы 100, 300 и 1000 К, соответственно. Сплошные линии указаны расчеты для параметра формы  $f = 1$ , штриховые 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 имеющей 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  $1000$  К 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.

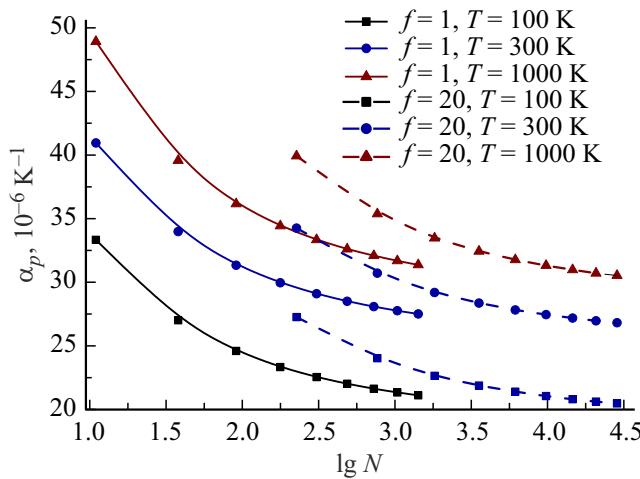


**Рис. 8.** Барическая зависимость производной коэффициента теплового расширения ГЦК-платины по давлению для двух изотерм.

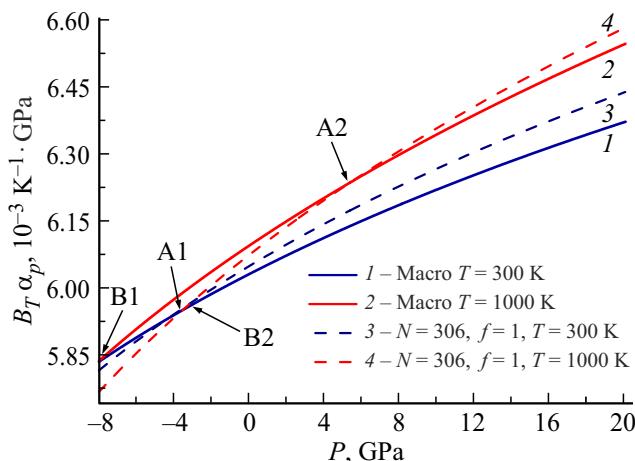
На рис. 7 приведено сравнение барических зависимостей коэффициента объемного теплового расширения:  $\alpha_p(P) = (1/\nu)(\partial \nu / \partial T)_P$ , для макро- и нано-кристалла ГЦК-платины при  $N = 306$  и  $f = 1$ . Сплошные линии расчеты для макрокристалла вдоль изотерм  $T = 300$  и  $1000$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

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  $1000$  К, пунктирные линии — расчеты для нанокристалла при  $N = 306$  и  $f = 1$  вдоль изотерм  $T = 300$  и  $1000$  К. 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  $1000$  К.



**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  $1000$  К соответственно. Сплошные линиями указаны расчеты для параметра формы  $f = 1$ , штриховыми для  $f = 20$ . Видно, что с уменьшением размера увеличивается значение  $\alpha_p$ , а с увеличением температуры усиливается зависимость функции  $\alpha_p$  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 макро-кристалла вдоль изотерм  $300$  и  $1000$  К, линии 3 и 4 —

расчеты для нанокристалла при  $N = 83$  и  $f = 1$  вдоль изотерм  $T = 300$  и  $1000$  К. Видно, что на зависимости есть точки, где произведение  $B_T \alpha_p$  не зависит от  $N$  и от  $f$  для данной температуры:

для  $T = 300$  К :

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

для  $T = 1000$  К :

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

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

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

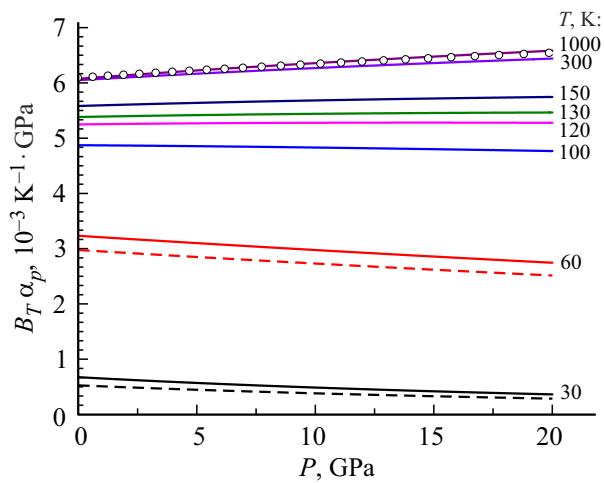
для  $N = \infty$ ,

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

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  $1000$  К, обозначены на рисунке сплошными линиями. Для иллюстрации отличий между макро и нано- кристаллами для трех изотерм  $T = 30, 60$  и  $1000$  К, штриховыми линиями приведены данные для макрокристалла. Из рисунка видно, что в диапазоне температур от  $T = 120$  до  $130$  К 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  $\sigma$  — 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  $1000$  К, линии 3 и 4 — расчеты для нанокристалла при  $N = 306$  и  $f = 1$  вдоль изотерм  $T = 300$  и  $1000$  К. Видно, что барические зависимости имеют точки максимума, имеющие следующие координаты:

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

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

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

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

На изотерме  $T = 300$  К 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:

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

$$P_B = 39.13 \text{ GPa}; \sigma(P_B) = 2.68 \text{ [J/m}^2\text{]}.$$

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

На рис. 13 показаны температурные зависимости удельной поверхностной энергии  $\sigma$  макрокристалла ГЦК-платины. Сплошные линии — наши расчеты (кривые 1 и 2 изобары  $P = 0$  и  $P = 50$  ГПа 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.

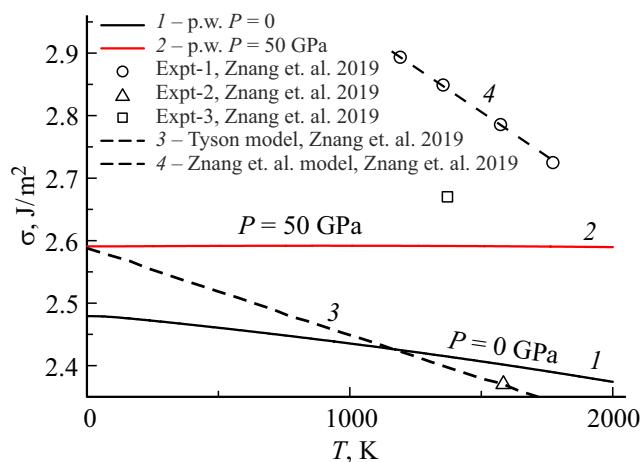


Рис. 13. Температурные зависимости для  $\sigma$  — удельной поверхностной энергии макро-кристалла Pt.

В дальнейшем, по мере увеличения давления, значения  $\sigma$  становятся отрицательными, что показано на рис. 14, a. Линии 1 и 2 — расчеты для макрокристалла вдоль изотерм  $T = 300$  и  $1000$  К, линии 3 и 4 — расчеты для нанокристалла при  $N = 306$  и  $f = 1$  вдоль изотерм  $T = 300$  и  $1000$  К. 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  $\sigma$ :

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

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

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

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

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

$$P_{A1} = 18.71 \text{ GPa}; (\partial\sigma/\partial P)_{TA1} = 3.02 \cdot 10^{-3} \text{ Jm}^2 \text{ GPa}^{-1}$$

для  $T = 300$  К,

$$P_{A2} = 22.61 \text{ GPa}; (\partial\sigma/\partial P)_{TA2} = 3.04 \cdot 10^{-3} \text{ Jm}^2 \text{ GPa}^{-1}$$

для  $T = 1000$  К,

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

Имеются также точки с координатами:

$$P_{B1} = -11.28 \text{ GPa}; (\partial\sigma/\partial P)_{TB1} = 1.77 \cdot 10^{-2} \text{ Jm}^2 \text{ GPa}^{-1}$$

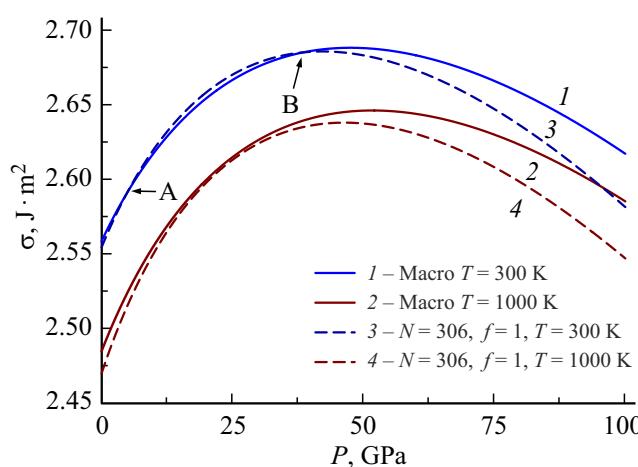


Рис. 12. Барические зависимости для  $\sigma$  — удельной поверхностной энергии макро- и нано-кристалла Pt.

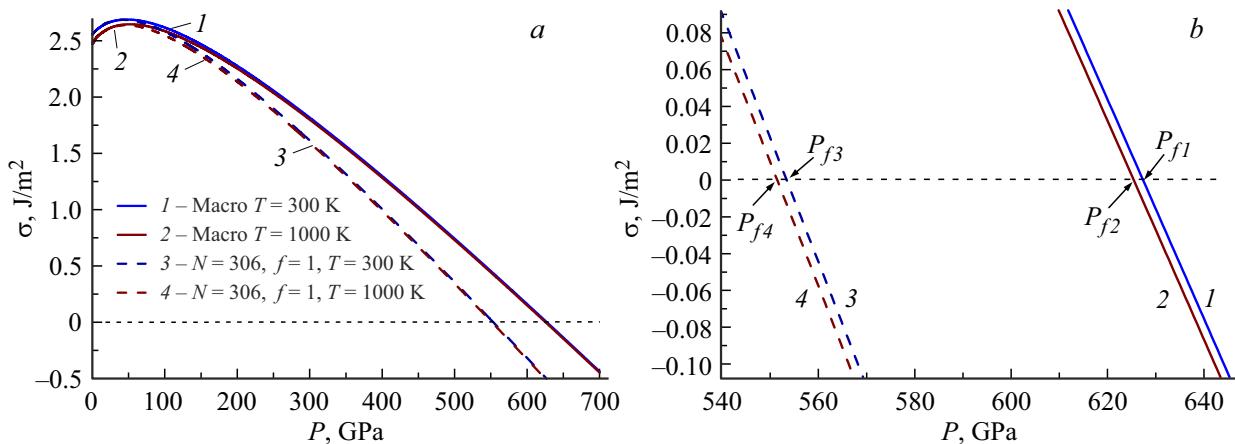


Рис. 14. Точки фрагментации ГЦК Pt на зависимостях  $\sigma(P)$  для макро- и нано-кристалла.

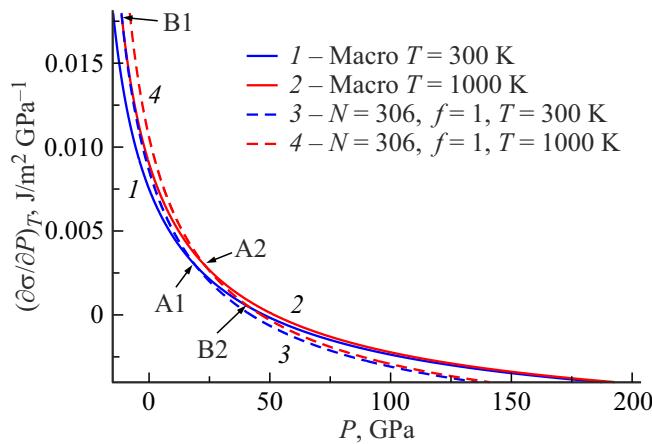


Рис. 15. Барические зависимости производной удельной поверхности энергии  $(\partial\sigma/\partial P)_T$  для макро- и нано-кристаллов Pt.

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 поверхности 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  $P = 50 \text{ GPa}$  (кривые 2, 4, 6, 8). Видно, что для макрокристалла наблюдается большое отличие в величине изохорической и изобарической производных, в то время как для нанокристалла 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  $T > 50 \text{ K}$ . 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  $1000 \text{ K}$  соответственно. Сплошные линии указаны расчеты для параметра формы  $f = 1$ , штриховые для  $f = 20$ . Видно, что с уменьшением размера происходит уменьшение значения  $\sigma$ . Также видно, что с увеличением температуры зависимость  $\sigma$  от размера (т. е. от  $N$ ) усиливается. Как и для функций  $B_f(\lg(N))$  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.

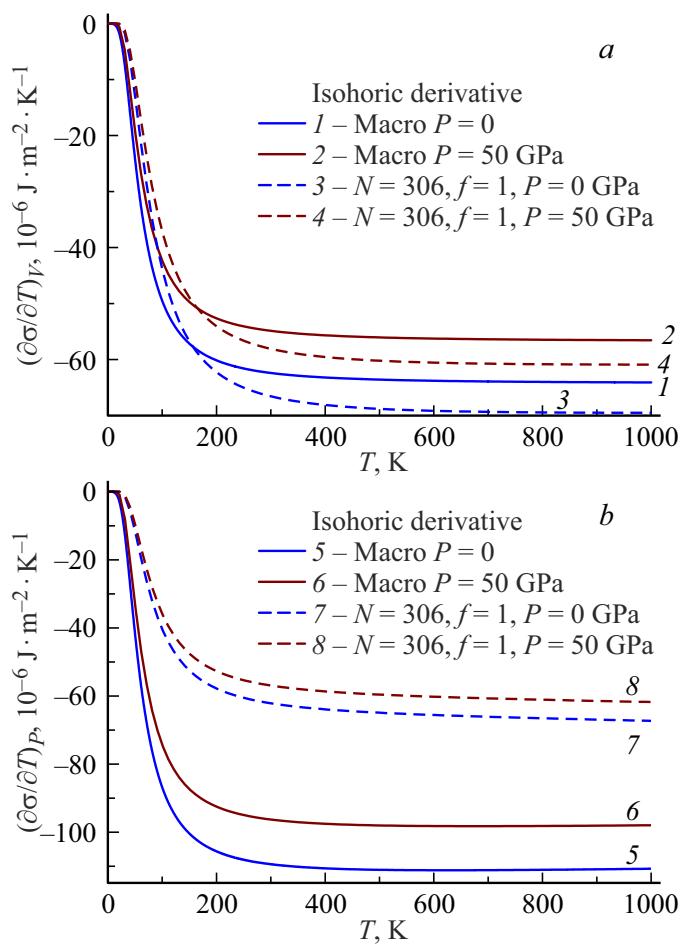
На рис. 18 показаны изобарические температурные зависимости коэффициента Пуассона, рассчитанного по формуле [29]:

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

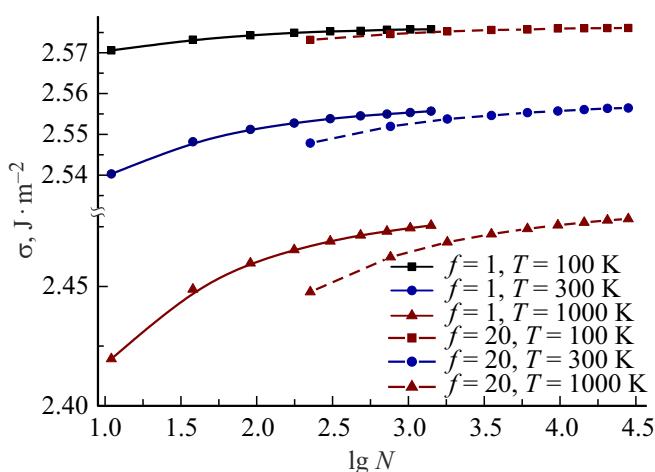
$$X_{sc}(N, T) = \frac{\sigma(N, T)}{c \cdot M_T(N, T)},$$

где  $\gamma$  — первый параметр Грюнайзена,  $\sigma$  — удельная поверхность 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  $P = 50 \text{ GPa}$  (две нижние кривые с символами).

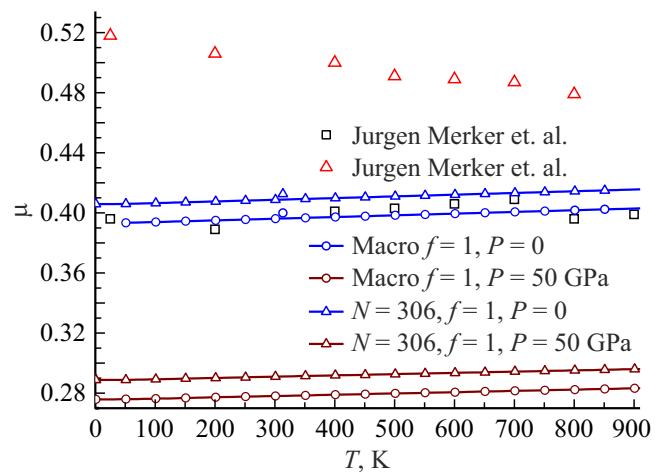
Две сплошные кривые без символов — литературные данные, полученные двумя различными способами в работе [30]. Как видно из рисунка, наша зависимость



**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  $P = 50$  ГПа.



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



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

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:

$$P_A = 1.87 \text{ GPa}, (\nu/\nu_o)_A = 1.0003, T = 300 \text{ K};$$

$$P_B = 6.16 \text{ GPa}, (\nu/\nu_o)_B = 1.0005, T = 1000 \text{ K}.$$

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  $130 \text{ K}$  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  $B_T \alpha_p \approx 5.35 [10^{-3} \text{ K}^{-1} \text{ GPa}]$ , 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  $\alpha_p$  увеличиваются, а  $B_T$  уменьшаются вдоль изобары. Для  $\sigma$  наблюдается более сложный ход зависимости, но при давлениях  $P > 39.13 \text{ GPa}$  тенденция к уменьшению значения  $\sigma$  с уменьшением размера сохраняется для изотермы  $300 \text{ K}$ . Для изотермы  $1000 \text{ K}$  значения  $\sigma$  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:

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

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

для  $300 \text{ K } \sigma = 2.68 \text{ J/m}^2, P = 41.98 \text{ GPa}$ , для  $N = 306$ ,  
для  $1000 \text{ K } \sigma = 2.63 \text{ J/m}^2, P = 46.12 \text{ GPa}$ , 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  $T = 1000 \text{ K}$   $P$ -точки отсутствуют. Нами получены следующие координаты  $P$ -точек (изотерма  $T = 300 \text{ K}$ ):

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

$$P_B = 39.13 \text{ GPa}; \sigma(P_B) = 2.68 [\text{J/m}^2].$$

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  $\sigma$ :

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

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

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

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

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  $P = 50 \text{ GPa}$ . Показано, что с уменьшением размера нано-кристалла происходит увеличение  $\mu$  на всем диапазоне температур и давлений. Увеличение давления приводит к значительному уменьшению  $\mu$ , так увеличение давления до  $50 \text{ GPa}$  приводит к уменьшению  $\mu$  в  $\mu_{P=0}/\mu_{P=50 \text{ GPa}} \approx 1.42$  раза.

#### Благодарности

Автор выражает благодарность М.Н. Магомедову и Н.Л. Крамыниной за плодотворные дискуссии и помошь 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. Ishimatsu, 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/acs.nano.3c01306.hal-04033846
- [11] M.H. 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.abb0364
- [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] M.H. 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. Кумачев