

08,10,13

Влияние размера и формы нанокристалла на барические и температурные зависимости его свойств (Обзор)

© М.Н. Магомедов

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

E-mail: mahmag4@mail.ru

Поступила в Редакцию 6 июня 2024 г.

В окончательной редакции 5 июля 2024 г.

Принята к публикации 4 августа 2024 г.

Обсуждаются проблемы изучения решеточных свойств нанокристалла при различных давлениях и температурах. Проанализированы изменения уравнения состояния и барических зависимостей различных свойств золота при переходе от макро- к нанокристаллу кубической или стержневидной формы из 306 атомов. Были рассмотрены следующие свойства: температура Дебая, первый и второй параметры Грюнайзена, модуль упругости, коэффициент теплового расширения, изохорная и изобарная теплоемкость, удельная свободная поверхностная энергия и ее производная по температуре, температура плавления. Также были рассмотрены производные указанных функций по давлению. Представленные зависимости сравниваются с результатами других авторов и обсуждаются проблемы расчета данных свойств различными методами. Показано, что при изоморфно-изотермо-изобарическом уменьшении размера нанокристалла значения одних свойств уменьшаются, других — увеличиваются, а есть и такие, которые могут изменять свою размерную зависимость при изменении P – T -условий. Показано, что при отклонении формы нанокристалла от энергетически оптимальной формы размерные изменения барических зависимостей усиливаются.

Ключевые слова: нанокристалл, поверхностная энергия, уравнение состояния, тепловое расширение, модуль упругости, температура плавления, золото.

DOI: 10.61011/FTT.2024.10.59068.151

Содержание

1. Введение
2. Метод расчета свойств макро- и нанокристалла
3. Результаты расчетов свойств нанокристалла золота
 - 3.1. Уравнение состояния
 - 3.2. Температура Дебая и параметр Грюнайзена
 - 3.3. Модуль упругости и коэффициент теплового расширения
 - 3.4. Изохорная и изобарная теплоемкость
 - 3.5. Удельная свободная поверхностная энергия
 - 3.6. Производные удельной поверхностной энергии по температуре
 - 3.7. Барическая зависимость температуры плавления
4. Обсуждение результатов
5. Заключение

1. Введение

В последние годы было экспериментально показано, что размерные эффекты оказывают существенное влияние на барические зависимости различных свойств

нанокристаллов [1–3]. Между тем изменения барических зависимостей при уменьшении размера нанокристалла теоретически изучены сравнительно мало, как аналитически, так и с помощью компьютерного моделирования. Это связано с тем, что в различных методах расчета свойств нанокристалла из N атомов входит удельная (на единицу площади) поверхностная свободная энергия: σ , чью размерную зависимость при различных давлениях очень трудно определить.

Экспериментальное определение величины σ для макрокристалла очень трудоемкая процедура, реализуемая только при атмосферном давлении и при высоких температурах [4–6]. При этом точность измерения величины σ даже при высоких температурах очень приближенная. Что касается нанокристаллов, то, ввиду сложности экспериментального измерения поверхностных свойств, на сегодняшний день в литературе отсутствует экспериментальная зависимость функции σ от размера нанокристалла. Поэтому, несмотря на обилие работ, посвященных методам расчета функции $\sigma(N)$, до сих пор нет четкого и однозначного ответа на вопрос: уменьшается или возрастает функция $\sigma(N)$ при изоморфном (т. е. при неизменной форме) уменьшении числа атомов в нанокристалле при постоянном давлении P и температуре T . В современной литературе (см., например, [7–10]) име-

ются теоретические статьи, в которых доказываются как убывание (это в основном аналитические работы), так и возрастание (это получено при использовании компьютерного моделирования) функции $\sigma(N)$ при изоморфно-изотермическом уменьшении размера наночастицы.

Таким образом, на сегодняшний день зависимость функции σ от температуры, удельного (на атом) объема ($v = V/N$), размера (или числа атомов) и формы поверхности нанокристалла оказалось очень трудно описать как аналитически, так и с помощью компьютерного моделирования. Однако без зависимости $\sigma(T, v, N)$ получить уравнение состояния нанокристалла, т.е. функцию $P(T, v, N)$, невозможно. Именно поэтому теоретически изучить изменение барических зависимостей свойств нанокристалла при изоморфном уменьшении его размера вдоль различных изотерм было очень проблематично.

В наших работах был предложен аналитический метод (т.е. без компьютерного моделирования), позволяющий на основе парного потенциала межатомного взаимодействия рассчитать, как функцию $\sigma(T, v, N)$, так и уравнение состояния нанокристалла $P(T, v, N)$. В данной работе сделан обзор результатов, полученных в рамках нашего метода и указаны результаты, полученные другими методами. При этом, если в работах других авторов был разработан тот, либо другой метод для расчета размерных зависимостей конкретных свойств только при $P = 0$, то здесь показано как в рамках одного метода рассчитать размерные изменения барических зависимостей всех решеточных свойств вдоль различных изотерм. Кроме этого в рамках этого же единого метода расчета впервые были изучены производные этих зависимостей по давлению, как при изоморфном изменении размера, так и при изомерном (т.е. при постоянном N) изменении формы нанокристалла.

2. Метод расчета свойств макро- и нанокристалла

Для расчета решеточных свойств нанокристалла необходимо определить, как потенциал взаимодействия пары его атомов, так и метод расчета, который основан на этом потенциале. Такой метод был подробно описан нами в работах [10,11]. Здесь мы приведем основные формулы для расчета свойств нанокристалла.

Представим парное межатомное взаимодействие в виде потенциала Ми–Леннард–Джонса, который имеет следующий вид:

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

где D и r_0 — глубина и координата минимума потенциала, $b > a > 1$ — численные параметры, r — расстояние между центрами атомов.

Тогда, используя приближение „взаимодействия только ближайших соседей“, температуру Дебая, как функ-

цию первого координационного числа и плотности нанокристалла, можно определить из выражения [12]:

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

Здесь k_B — постоянная Больцмана, k_n — первое координационное число, которое в нанокристалле зависит как от его размера, так и от формы его поверхности [13,14], $R = r_0/c$ — относительная линейная плотность, $c = (6k_p v / \pi)^{1/3}$ — расстояние между центрами ближайших атомов, k_p — коэффициент упаковки структуры нанокристалла. Функция A_w возникает из-за учета энергии „нулевых колебаний“ атомов в кристалле:

$$A_w(k_n, R) = K_R \frac{5k_n a b (b+1)}{144(b-a)} R^{b+2},$$

$$K_R = \frac{\hbar^2}{k_B r_0^2 m}, \quad \xi = \frac{9}{k_n(\infty)}, \quad (3)$$

где m — масса атома, \hbar — постоянная Планка, $k_n(\infty)$ — первое координационное число в макрокристалле.

Допустим, что рассматриваемый нанокристалл находится в вакууме и ограничен геометрической поверхностью Гиббса. Также для расчета энергии взаимодействия атомов мы используем приближение „взаимодействия только ближайших соседей“. Тогда зависимость энергии нанокристалла от размера и формы будет определяться зависимостью от размера и формы среднего (по нанокристаллу) значения первого координационного числа k_n . В рамках принятых допущений, используя для колебательного спектра нанокристалла модель Эйнштейна, удельную (на атом) свободную энергию Гельмгольца нанокристалла можно определить выражением [11,13,14]:

$$f_H(k_n, R, T) = \left(\frac{k_n}{2} \right) D \cdot U(R) + 3k_B \Theta_E(k_n, R) \times \left\{ \frac{1}{2} + \left(\frac{T}{\Theta_E(k_n, R)} \right) \ln \left[1 - \exp \left(- \frac{\Theta_E(k_n, R)}{T} \right) \right] \right\}. \quad (4)$$

Здесь Θ_E — температура Эйнштейна, которая связана с температурой Дебая соотношением [15]: $\Theta = (4/3)\Theta_E$, функция потенциальной энергии, в соответствии с (1), равна:

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

Предположим, что зависимость функции k_n от размера и формы нанокристалла с поверхностью Гиббса не зависит от плотности и температуры, а определяется только числом атомов в нанокристалле, параметром его формы и постоянными $k_n(\infty)$ и k_p . Тогда из (4) для уравнения состояния и изотермического модуля упругости (B_T) можно получить выражения [11,14]:

$$P = - \left(\frac{\partial f_H}{\partial v} \right)_T = \left[\frac{k_n}{6} D \cdot U'(R) + 3k_B \Theta_E \cdot \gamma \cdot E_w \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) \right] \frac{1}{v}, \quad (5)$$

$$B_T = -v \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T = P + \left[\frac{k_n}{18} D \cdot U''(R) + 3k_B \Theta_E \right. \\ \left. \times \gamma(\gamma - q) \cdot E_w \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) - 3k_B \cdot \gamma^2 \cdot T \cdot F_E \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) \right] \frac{1}{v}, \quad (6)$$

Здесь введены следующие функции:

$$E_w(y) = 0.5 + \frac{1}{[\exp(y) - 1]}, \\ F_E(y) = \frac{\partial E_w(y)}{\partial (1/y)} = \frac{y^2 \exp(y)}{[\exp(y) - 1]^2}, \\ U'(R) = R \left[\frac{\partial U(R)}{\partial R} \right] = \frac{ab(R^b - R^a)}{b - a}, \\ U''(R) = R \left[\frac{\partial U'(R)}{\partial R} \right] = \frac{ab(bR^b - aR^a)}{b - a}. \quad (7)$$

Из формулы (2) легко найти выражения для первого (γ) и второго (q) параметров Грюнайзена:

$$\gamma = - \left(\frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln v} \right)_T = \frac{b + 2}{6(1 + X_w)}, \\ q = \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln v} \right)_T = \gamma \frac{X_w(1 + 2X_w)}{(1 + X_w)}, \quad (8)$$

где введена функция: $X_w = A_w \xi / \Theta$, которая определяет роль квантовых эффектов в энергетике кристалла.

Так как функция Θ в формуле (2) не зависит от температуры при изохорическом нагреве кристалла, то изохорную и изобарную теплоемкости можно определить в следующем виде [15]:

$$C_v = 3N \cdot k_B \cdot F_E \left(\Theta_E / T \right), \\ C_p = C_v (1 + \gamma \alpha_p T). \quad (9)$$

Изобарный коэффициент теплового объемного расширения можно рассчитать по уравнению Грюнайзена [15]:

$$\alpha_p = \frac{\gamma \cdot C_v}{V \cdot B_T} = \frac{\gamma \cdot C_v}{N \cdot B_T [\pi r_0^3 / (6k_p)]} \left(\frac{v_0}{v} \right), \quad v_0 = \frac{\pi r_0^3}{6k_p}. \quad (10)$$

Полученные выражения (2)–(10) позволяют рассмотреть зависимость, как уравнения состояния, так и указанных свойств от нормированного объема: $v/v_0 = (c/r_0)^3 = R^{-3}$, температуры и N - f -аргументов для однокомпонентного нанокристалла с заданной структурой (т.е. при данных значениях $k_n(\infty)$ и k_p). При этом необходимо знать как параметры межатомного потенциала (1), так и $k_n(N, f)$ — функциональную зависимость первого координационного числа от размера и формы нанокристалла.

Для определения зависимости функции k_n от размера (т.е. числа атомов N) и формы нанокристалла нами была разработана RP-модель [13,14], суть которой в

следующем. Предположим, что нанокристалл со свободной поверхностью Гиббса имеет вид прямоугольного параллелепипеда (Rectangular Parallelepiped) 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, равно: $N = f N_{po}^3 / \alpha$, изменяется в пределах: $2^3/\alpha \leq N \leq \infty$, где $\alpha = \pi/(6k_p)$ — параметр структуры.

Заметим, что форма прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием является вынужденным упрощением. Реальные нанокристаллы имеют границу, соответствующую их кристаллической структуре и P - T -условия. Однако, использование RP-модели позволяет изохорно-изомерным путем варьировать форму нанокристалла. Именно таким путем было получено корректное определение как функции $\sigma(T, v, N)$, так и всех других свойств нанокристалла [10,11,13,14,16].

В рамках RP-модели зависимость нормированного среднего (по нанокристаллу) значения первого координационного числа от N - f -аргументов имеет следующий вид [13,14]:

$$k_n^* = \frac{k_n(N, f)}{k_n(\infty)} = 1 - Z_s(f) \left(\frac{\alpha^2}{N} \right)^{1/3}, \quad (11)$$

где введена функция формы:

$$Z_s(f) = \frac{1 + 2f}{3f^{2/3}}. \quad (12)$$

Функция (12) достигает минимума, равного единице при $f = 1$, т.е. для формы куба. Для пластинчатых ($f < 1$) или стержневидных ($f > 1$) форм значение $Z_s(f)$ больше единицы. Поэтому функция $k_n(f)^*$ из (11) при любом N имеет максимум при $f = 1$, т.е. для наиболее энергетически оптимальной — кубической формы прямоугольного параллелепипеда. Объем и площадь поверхности для RP-модели равны [13,14]:

$$V = N_{po}^3 f c^3 = N \alpha c^3, \quad \Sigma = 6c^2 \alpha_s (N \alpha)^{2/3} Z_s(f),$$

где α_s — коэффициент, учитывающий плотность упаковки атомов на грани (т.е. в поверхностном слое) нанокристалла: $\alpha_s \cong \alpha^{2/3}$. Легко видеть, что объем нанокристалла V не зависит от формы системы, т.е. от величины f .

В рамках RP-модели для функции $\sigma(N, f)$ — удельной (на единицу площади) свободной поверхностной энергии грани (100) нанокристалла, изохорной и изобарной производных функции $\sigma(N, f)$ по температуре и для поверхностного давления (P_{sf}) были получены следующие выражения [10,11,13,14,16]:

$$\sigma(N, f) = - \frac{k_n(\infty) D R^2}{12 \alpha_s r_0^2} L_E(N, f), \quad (13)$$

$$\sigma'(T)_v = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{c,N,f} = - \frac{3k_B R^2 \gamma(N, f)}{2\alpha_s (b+2) r_0^2 k_n(N, f)^*} F_E \left(\frac{\Theta_E}{T} \right), \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \sigma'(T)_P &= \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{P,N,f} = \sigma'(T)_v + v \cdot \alpha_p \left(\frac{\partial \sigma}{\partial v} \right)_{T,N,f} \\ &= \sigma'(T)_v - \frac{2}{3} \sigma \cdot \alpha_p \cdot \Delta_p, \end{aligned} \quad (15)$$

$$P_{sf} = \left[\frac{\partial(\sigma \Sigma / N)}{\partial v} \right]_{T,N} = P_{Ls} (1 - \Delta_p). \quad (16)$$

Здесь давление Лапласа (P_{Ls}) и введенные функции имеют следующий вид:

$$P_{Ls} = \frac{2\Sigma}{3V} \sigma = \frac{4\alpha_s Z_s(f)}{(\alpha N)^{1/3} c} \sigma = 4\alpha_s \frac{(1 - k_n^*)}{\alpha c} \sigma, \quad (17)$$

$$L_E(N, f) = U(R) + 3H_w(N, T), \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \Delta_p &= -\frac{1}{2} \left[\frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(c)} \right]_{T,N,k_p,f} = 1 + \frac{1}{2L_E(N, f)} \\ &\times \left\{ U'(R) - 9 \left[q - \gamma \cdot t_y \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) \right] H_w(N, T) \right\}, \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} H_w(N, T) &= \frac{6\gamma(N, f)}{(b+2)} \left[\frac{k_B \Theta_E(N, f)}{D k_n(N, f)} \right] E_w \left(\frac{\Theta_E}{T} \right), \\ t_y(y) &= 1 - \frac{2y \exp(y)}{[\exp(2y) - 1]}. \end{aligned} \quad (20)$$

В „термодинамическом пределе“ (т.е. когда $N \rightarrow \infty$ и $V \rightarrow \infty$ при $v = V/N = \text{const}$) из (11) получим $k_n^*(N \rightarrow \infty) \rightarrow 1$. Тогда функции P_{Ls} из (17) и P_{sf} из (16) исчезают, а выражения (13)–(15) преобразуются в формулы для макрокристалла. При $T \rightarrow 0$ К функции из (14) и (15) стремятся к нулю при любых значениях N или v , что согласуется с третьим началом термодинамики.

Отметим, что поверхностное давление также можно найти и с помощью формулы (5), как разницу между давлениями, рассчитанными для макро- и нано-кристалла по формуле:

$$P_{sf} = P(T, v, N = \infty) - P(T, v, N, f). \quad (21)$$

Таким образом, полученные в рамках RP-модели формулы из (1)–(20) позволяют рассчитать зависимость всех решеточных и поверхностных свойств от размера и формы нанокристалла при любых (соответствующих твердой фазе) P – T -условиях. Именно данным методом нами были изучены изменения как уравнения состояния, так и барических зависимостей различных свойств при переходе от макро- к нанокристаллу со свободной поверхностью Гиббса [10,11,13,14,16]. В данном обзоре мы представим результаты, полученные для золота и сопоставим их с современным состоянием расчетов других авторов.

3. Результаты расчетов свойств нанокристалла золота

Для расчетов было выбрано золото (Au, $m(\text{Au}) = 196.967$ а.м.у.), т.к. для макрокристалла золота имеются надежные экспериментальные данные, по которым была протестирована методика расчета. Золото широко используется в нанотехнологиях и наномедицине из-за его низкой окисляемости и хорошей биосовместимости. Золото имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру ($k_n(\infty) = 12$, $k_p = 0.7405$, $\alpha = \pi/(6k_p) = 0.70709$) и не испытывает полиморфных фазовых переходов вплоть до 220 GPa [17]. Именно поэтому уравнение состояния и барические зависимости свойств макрокристалла ГЦК-Au хорошо изучены и золото используют в качестве эталона давления [18].

Для ГЦК-Au параметры парного межатомного потенциала (1) были нами определены самосогласованным методом в работе [16], и они имеют следующие значения:

$$\begin{aligned} r_0 &= 2.87 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \quad D/k_B = 7446.04 \text{ К}, \\ b &= 15.75, \quad a = 2.79. \end{aligned} \quad (22)$$

Уравнение состояния и свойства макрокристалла ГЦК-Au с параметрами межатомного потенциала (22) были нами рассчитаны используя выражения (1)–(10) в работе [19]. Так как при $P = 0$ макрокристалл ГЦК-Au имеет температуру плавления равную: $T_m(P = 0, N = \infty) = 1337$ К [20], поэтому в работе [19] барические и температурные зависимости различных свойств ГЦК-Au были рассчитаны в интервале температур: $T = 10$ – 1337 К, и давлений: $P = 0$ – 110 GPa. Полученные в работе [19] барические зависимости для макрокристалла ГЦК-Au показали хорошее согласие с экспериментальными и теоретическими результатами других авторов. Поэтому в данной работе мы использовали параметры потенциала из (22).

Мы изучили изменение барических зависимостей при переходе от макрокристалла к нанокристаллу из $N = 306$ атомов. Значение $N = 306$ выбрано по следующим причинам. С одной стороны, нам хотелось максимально заметно показать различие в барических зависимостях для макро- и нано-размера при различных P – T -условиях. Однако, с другой стороны, как было показано экспериментально в работах [21–24], а также путем компьютерного моделирования в статьях [25–27], и аналитическим методом в [28–31], при уменьшении размера наночастицы (нанокристалла или наноклапты) со свободной поверхностью параметры фазового перехода кристалл–жидкость (ФП К–Ж) в ней изменяются. Причем при некотором значении числа атомов (N_0) исчезают удельная (на атом) скрытая теплота ФП К–Ж: $\Delta h(N_0) = 0$, и скачок удельного объема ФП К–Ж $\Delta v(N_0) = 0$. Таким образом, при $N \leq N_0$ различие фаз исчезает и ФП К–Ж здесь уже невозможен, так как для такого кластера термодинамическое понятие твердой

или жидкой фазы уже не применимо. При $P = 0$ теоретическим путем были получены следующие оценки: для металлов $N_0 = 300$ [25], 86 [26] и 50–300 [29]; для кремния: $N_0 = 23$ –400 [30]. Для ГЦК-аргона аналитическим методом с использованием RP-модели в работе [31] было показано, что S -петля ФП К–Ж на изотерме уравнения состояния исчезает при следующих размерах кластера:

$$N_0(T = 150 \text{ К}) = 485 \text{ (т.е. } N_{po} = 7)$$

$$\text{и } N_0(T = 60 \text{ К}) = 38 \text{ (т.е. } N_{po} = 3).$$

Кроме этого, значение $N = 306$ было выбрано нами для изучения влияния формы нанокристалла как на уравнение состояния, так и на барические зависимости решеточных свойств. Основные расчеты были сделаны для нанокристалла из $N = fN_{po}^3/\alpha = 306$ атомов с энергетически оптимальной формой прямоугольного параллелепипеда, т.е. с формой куба:

$$f = 1, N_{po} = 6, k_n^* = 0.882152, k_n = 10.5858.$$

Однако часть расчетов была сделана для нанокристалла из тех же $N = fN_{po}^3/\alpha = 306$ атомов, но в форме стержня, т.е. при следующих значениях параметров:

$$f = 8, N_{po} = 3, N_{ps} = N_{po}f = 24,$$

$$k_n^* = 0.833048, k_n = 9.99658.$$

Это позволило нам изучить изменение свойств при изотермо-изобарном изменении формы нанокристалла.

3.1. Уравнение состояния

В современной литературе представлено множество теоретических методов для расчета размерных зависимостей различных свойств нанокристалла при определенной температуре. Однако ни в одной работе при изучении размерной зависимости свойств не было изучено уравнение состояния нанокристалла, т.е. $P(v, T)$. При этом в этих работах (как с аналитическими, так и с компьютерными расчетами) по умолчанию предполагалось, что при уменьшении размера нанокристалла в расчетах выполняется $P = 0$. Но доказательств этого равенства в этих работах не содержалось. Это привело к некорректным результатам, на которые нами было указано в работах [10,32].

На рис. 1, *a* показано поведение термического уравнения состояния ГЦК-Ау, т.е. представлены изотермические зависимости давления (P , в GPa) от нормированного объема ($v/v_0 = (c/r_0)^3 = R^{-3}$) вдоль трех изотерм (снизу-вверх для *a, b, d* и сверху-вниз для *c*): 100, 300, 1337 К. На рис. 1, *b* показана барическая зависимость для изохорной производной $(\partial P/\partial T)_v$ (в 10^{-3} GPa/К), которая была рассчитана по формуле [15]: $(\partial P/\partial T)_v = \alpha_p \cdot B_T$. Сплошными толстыми кривыми показаны результаты для макрокристалла, т.е. для $N = \infty$. Пунктирными линиями показаны результаты для нанокристалла кубической формы ($f = 1$) из

306 атомов. На рис. 1, *a* и *b* тонкой сплошной линией показана изотерма 1337 К для стержневидного ($f = 8$) нанокристалла из 306 атомов. Звездочкой на рис. 1, *b* показан результат расчета величины $\alpha_p \cdot B_T$ для макрокристалла ГЦК-Ау при $P = 0$ и $T = 300$ К из работы [33]. Сопоставление наших расчетных зависимостей $P(V)$ и $\alpha_p \cdot B_T(P, T)$ с экспериментальными данными для макрокристалла ГЦК-Ау было проведено в статье [19].

Из рис. 1, *a* видно, что при определенном значении относительного объема $(v/v_0)_0$ изотермические зависимости $P(v/v_0)$ для макро- и нанокристалла пересекаются. Таким образом, в точке: $(v/v_0)_0, P_0$, поверхностное давление становится равным нулю, т.е.: $P_{sf}(v/v_0)_0 = P(\text{Macro}) - P(\text{Nano}) = 0$. Поэтому в этой точке, согласно (19), выполняется: $\Delta_p(NP_0) = 1$. Это подробно показано на рис. 1, *c* и *d*. При $P > P_0$ поверхностное давление сжимает нанокристалл ($P_{sf} > 0$), а при $P < P_0$ поверхностное давление нанокристалл растягивает: $P_{sf} < 0$. Расчеты показали, что величина P_0 увеличивается как при изоморфно-изомерном ($f, N - \text{const}$) росте температуры, так и при изоморфно-изотермическом ($f, T - \text{const}$) уменьшении N .

Как видно из рис. 1, *b* при низких температурах $T < 100$ К функция $(\partial P/\partial T)_v$ возрастает как при изоморфно-изобарном уменьшении числа атомов N , так и при изомерно-изобарном отклонении формы нанокристалла от энергетически оптимальной формы (для RP-модели это куб). Однако при $T > 300$ К функция $(\partial P/\partial T)_v$ слабо зависит от размера и формы нанокристалла. В работе [19] было показано, что существует определенная температура T_B , в области которой выполняется приближение Берча (Birch approximation), которое предполагает, что при высоких температурах произведение $\alpha_p \cdot B_T$ не зависит от давления. В данной работе для макрокристалла ГЦК-Ау получено: $T_B(N = \infty) = 137 \pm 15$ К. Для кубического нанокристалла ГЦК-Ау из $N = 306$ атомов получено: $T_B(N = 306) = 131 \pm 15$ К. Это указывает на слабую зависимость функции $(\partial P/\partial T)_v = \alpha_p \cdot B_T$ от размера и формы нанокристалла при высоких температурах.

На рис. 1, *c* показаны изотермы барических зависимостей давления Лапласа из (17) (три верхние кривые) и поверхностного давления из (16) (три нижние возрастающие линии) для нанокристалла ГЦК-Ау кубической формы из $N = 306$ атомов. Данные функции были рассчитаны вдоль трех изотерм (сверху-вниз): 100, 300, 1337 К. Из рис. 1, *c* и *d* видно, что при давлении P_S функция $\Delta_p(N) = 1 - (P_{sf}/P_{Ls})$ из (19) меняет знак. Если при низких давлениях ($P < P_S$) поверхностное давление меньше давления Лапласа: $P_{sf} < P_{Ls}$, т.е. $\Delta_p(N) > 0$, то при $P > P_S$ поверхностное давление превышает давление Лапласа: $P_{sf} > P_{Ls}$, т.е. $\Delta_p(N) < 0$.

Как видно из рис. 1, *a* и *c* при $P < P_0$ поверхностное давление отрицательное: $P_{sf} < 0$, т.е. оно растягивает нанокристалл. Кроме наших работ [11,14], такое поведение поверхностного давления в нанокристалле было отмечено и в работах других авторов, которые

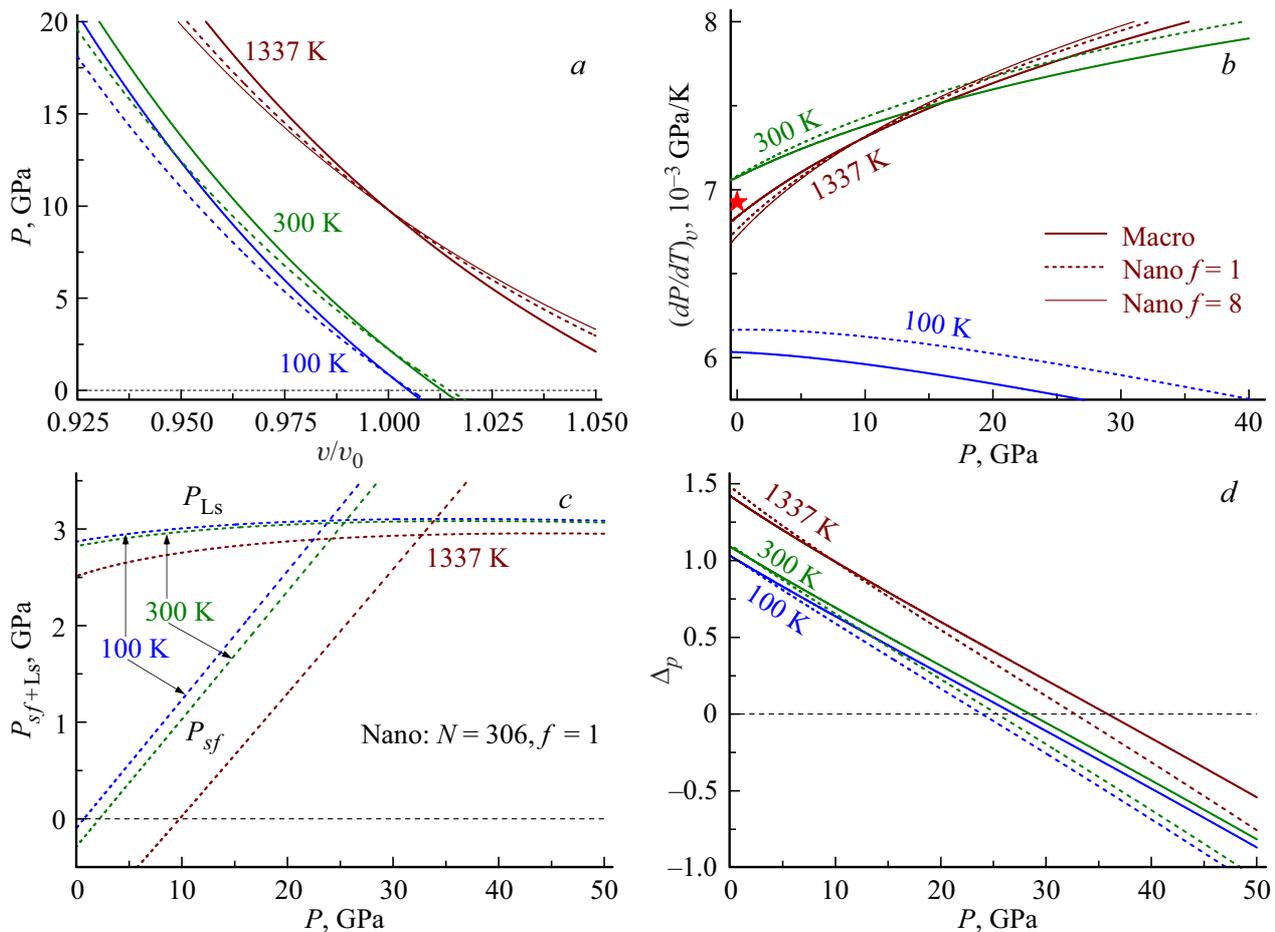


Рис. 1. Изотермы уравнения состояния (*a*) и изотермические барические зависимости следующих функций: *b* — для изохорной производной $(\partial P/\partial T)_v$, *c* — для давления Лапласа и поверхностного давления, *d* — для функции Δp из (19). Сплошные кривые — расчеты для макрокристалла, штриховые линии — результаты для кубического нанокристалла. На рис. 1, *a* и *b* тонкой сплошной линией показана изотерма 1337 К для стержневидного нанокристалла.

использовали аналитический метод расчета: для ГЦК-Au в [34], для ОЦК-Nb в [35], для ОЦК-W в [36], для ОЦК сплава замещения Mo-W в [37]. В работе [38] методом молекулярной динамики было проведено изучение поверхностного давления для нанокристалла ГЦК-Ag сферической формы. В статье [38] также было указано на переход поверхностного давления нанокристалла в отрицательную область. В работе [39] было показано, что при уменьшении размера нанокристалла ГЦК-рутения (fcc-Ru) при $P = 0$ среднее межатомное расстояние в нем возрастает. Это также указывает на растяжение нанокристалла поверхностным давлением.

3.2. Температура Дебая и параметр Грюнрайзена

Размерную зависимость температуры Дебая изучали во многих теоретических работах, однако барическую зависимость функции $\Theta(N)$, ввиду отсутствия в этих работах уравнения состояния нанокристалла, изучить не

удалось. Изучить функцию $\Theta(N, f, P, T)$ удалось пока только в рамках RP-модели.

На рис. 2 показаны изотермические барические зависимости для функций: *a* — для температуры Дебая Θ из (2), *b* — для производной функции Θ по давлению: $\Theta'(P) = (\partial\Theta/\partial P)_T$, в К/ГПа, *c* и *d* — для первого γ и второго q параметров Грюнрайзена из (8). Расчеты выполнены вдоль трех изотерм (сверху вниз для *a* и *d*, снизу вверх для *b* и *c*): 100, 300, 1337 К. Сплошные кривые — расчеты для макрокристалла, штриховые линии — результаты для нанокристалла кубической ($f = 1$) формы из 306 атомов. Тонкой сплошной линией показана изотерма 1337 К для стержневидного ($f = 8$) нанокристалла из 306 атомов.

Из рис. 2 видно, что при изоморфно-изотермо-изобарическом уменьшении размера нанокристалла величины температуры Дебая Θ и второго параметра Грюнрайзена q уменьшаются, а величины $\Theta'(P)$ и первого параметра Грюнрайзена γ возрастают при любом давлении. Размерное изменение данных функций тем заметнее, чем больше температура, или чем заметнее форма

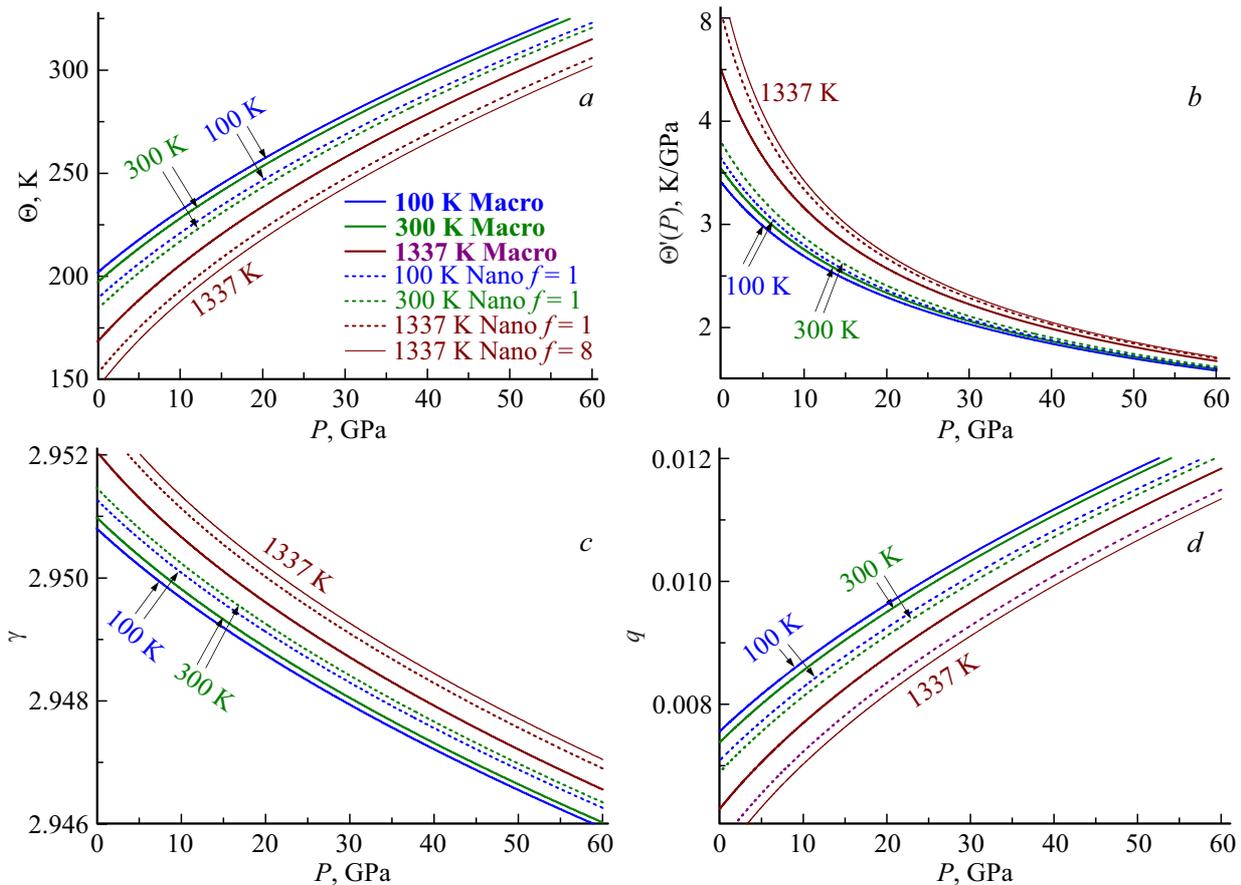


Рис. 2. Изотермические барические зависимости функций: *a* — для температуры Дебая Θ , *b* — для функции $\Theta'(P)$ в К/ГПа, *c* и *d* — для первого γ и второго q параметров Грюнаизена. Сплошные кривые — расчеты для макрокристалла, штриховые линии — результаты для кубического нанокристалла. Тонкой сплошной линией показана изотерма 1337 К для стержневидного нанокристалла.

нанокристалла отклонена от энергетически оптимальной формы (для RP-модели это куб).

Из (2), (3) и (8) легко показать, что при предельном сжатии, т.е. при $v/v_0 \rightarrow 0$, функции $\Theta(v)$ и $q(v)$ возрастают до максимума, а функция $\gamma(v)$ убывает до нуля [12]:

$$\lim_{v/v_0 \rightarrow 0} \Theta(v, N, f) = \Theta_{\max}(N, f) = \frac{4k_n(N, f)D}{9k_B},$$

$$\lim_{v/v_0 \rightarrow 0} \gamma = \gamma_{\min} = 0, \quad \lim_{v/v_0 \rightarrow 0} q = q_{\max} = \frac{b+2}{3}. \quad (23)$$

Из (22) и (23) для макро- и нанокристалла ГЦК-Ау можно получить:

$$\Theta_{\max}(N = \infty) = 39712.2 \text{ К}, \quad q_{\max} = 5.917,$$

$$\Theta_{\max}(N = 306, f = 1) = 35034.1 \text{ К}.$$

Сопоставление наших расчетных значений Θ и γ для макрокристалла ГЦК-Ау при $P = 0$ с экспериментальными данными было проведено в работе [19]. При $P = 0$ уменьшение величины Θ для ГЦК-Ау при уменьшении N было изучено как теоретически в статьях [40,41], так

и экспериментально в работе [42]. Однако зависимость функций Θ и γ от размера и формы нанокристалла при различных P – T -условиях была изучена только аналитическим методом из (1)–(20) для ГЦК сплава замещения Au-Fe в [11], для Si в [14] и для ОЦК-Nb в [35]. Размерные изменения барической зависимости функций Θ , $\Theta'(P)$, γ и q для ГЦК-Ау изучены нами впервые.

3.3. Модуль упругости и коэффициент теплового расширения

На рис. 3 показаны изотермы барической зависимости следующих функций: *a* — для изотермического модуля упругости: $B_T = -v(\partial P/\partial v)_T$, в ГПа, *b* — для барической производной модуля упругости: $B'(P) = (\partial B_T/\partial P)_T$, *c* — для коэффициента теплового расширения: $\alpha_p = (\partial \ln v/\partial T)_P$, в $10^{-6} 1/\text{К}$, *d* — для барической производной коэффициента теплового расширения: $\alpha'_p(P) = (\partial \alpha_p/\partial P)_T$, в $10^{-6} 1/(\text{ГПа К})$. Расчеты выполнены по формулам (6) и (10) вдоль трех изотерм (сверху вниз для *a* и *d*, снизу вверх для *b* и *c*): 100,

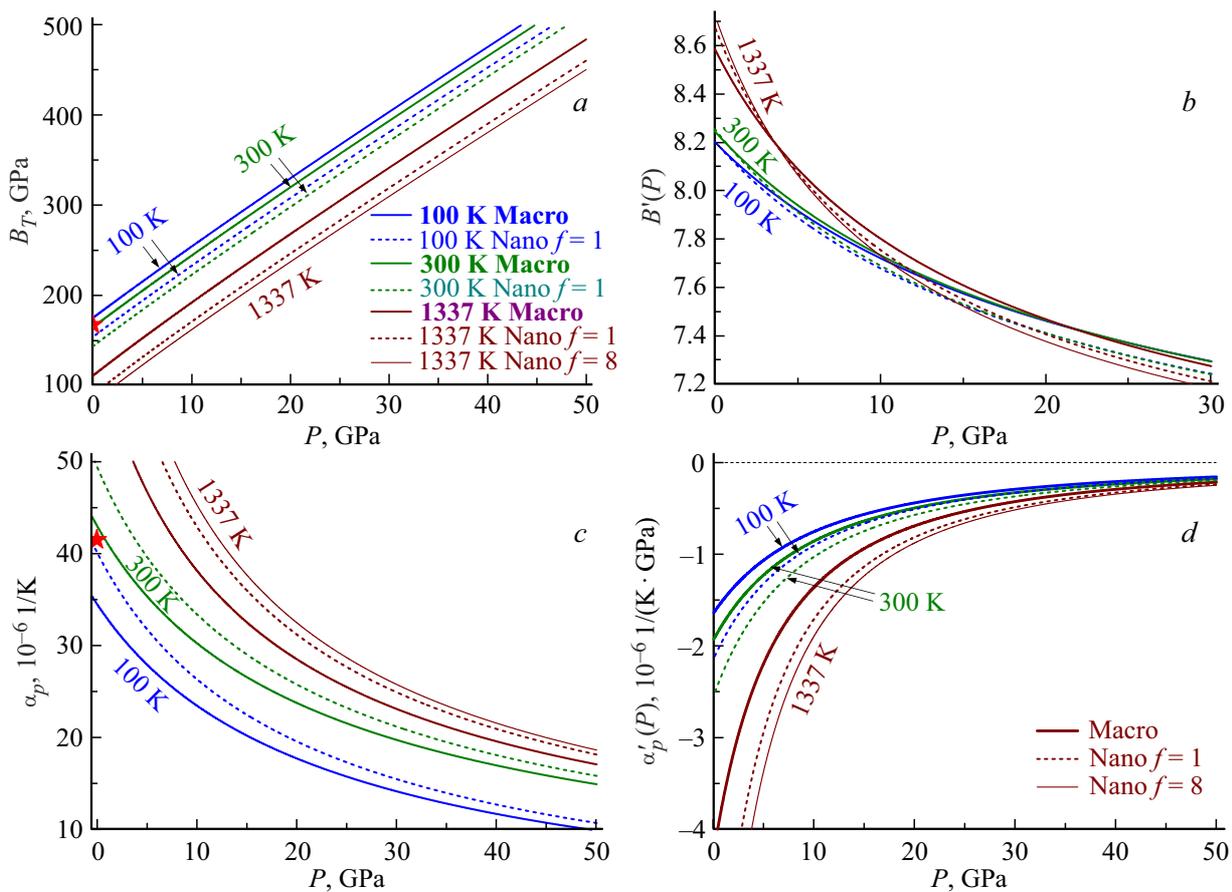


Рис. 3. Изотермы барических зависимостей функций: *a* — для модуля упругости B_T в GPa, *b* — для функции $B'(P)$, *c* — для коэффициента теплового расширения α_p в $10^{-6} 1/K$, *d* — для функции $\alpha'_p(P)$ в $10^{-6} 1/(GPa \cdot K)$. Сплошные кривые — расчеты для макрокристалла, штриховые линии — результаты для нанокристалла кубической формы из 306 атомов. Тонкой сплошной линией показана изотерма 1337 K для стержневидного нанокристалла.

300, 1337 K. Сплошные кривые — расчеты для макрокристалла, штриховые линии — результаты для нанокристалла кубической формы ($f = 1$) из 306 атомов. Тонкой сплошной линией показана изотерма 1337 K для стержневидного ($f = 8$) нанокристалла из 306 атомов. Символами на рис. 3, *a* и *c* показаны результаты расчета величин B_T и α_p для макрокристалла ГЦК-Au при $P = 0$ и $T = 300$ K из работы [33].

Из рис. 3, *a*, *c* и *d* видно, что при изоморфно-изотермо-изобарическом уменьшении размера нанокристалла величины B_T и $\alpha'_p(P)$ уменьшаются, а значение α_p увеличивается при любом давлении и температуре. Размерное изменение данных функций тем заметнее, чем больше температура, или чем заметнее форма нанокристалла отклонена от энергетически оптимальной формы (для RP-модели это куб). Однако, размерная зависимость для барической производной $B'(P)$ более сложная. Как видно из рис. 3, *b*, изотермические барические зависимости функции $B'(P)$ для макро- и нанокристалла при определенном давлении (P_B) пересекаются, т.е. $B'(P_B)_\infty - B'(P_B)_N = 0$. При давлении P_B размерная зависимость функции $B'(P)$ меняет знак.

При $P < P_B$ величина $B'(P)$ возрастает при изотермо-изобарном уменьшении N , а при $P > P_B$ величина $B'(P)$ уменьшается.

Сопоставление наших расчетных зависимостей $B_T(P, T)$, $B'(P)$ и $\alpha_p(P, T)$ с экспериментальными данными для макрокристалла ГЦК-Au было проведено в работе [19]. Отметим, что размерное изменение функций B_T и α_p было изучено во многих работах (см., например, [11,38,41,43–48]). Однако в этих работах зависимость B_T и α_p от размера нанокристалла была изучена либо при $v = v_0$, либо при $P = 0$. Однако выполнимость $P = 0$ при уменьшении размера нанокристалла в этих работах не была доказана. Что касается размерного изменения барических зависимостей B_T и α_p , а также их барических производных $B'(P)$ и $\alpha'_p(P)$, то существующие экспериментальные либо теоретические методы пока не позволили получить оценки этих функций даже при $P = 0$ и $T = 300$ K. Однако зависимость функций B_T , α_p , $B'(P)$ и $\alpha'_p(P)$ от размера нанокристалла при различных P - T -условиях была изучена только аналитическим методом из (1)–(20) для ГЦК сплава замещения в

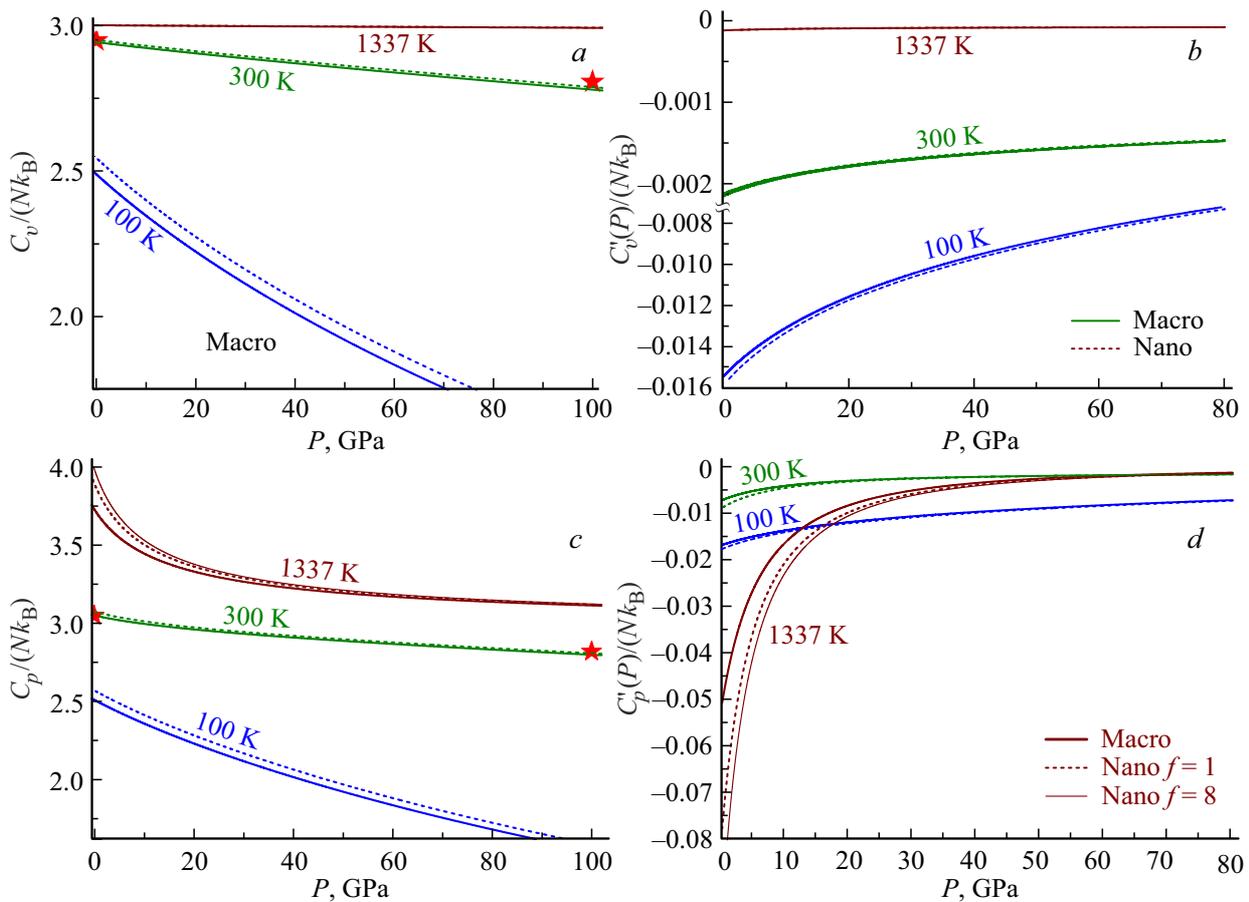


Рис. 4. Изотермы барической зависимости функций: *a* — для нормированной изохорной теплоемкости $C_v/(Nk_B)$, *b* — для функции $C'_v(P)/(Nk_B)$ в 1/GPa, *c* — для нормированной изобарной теплоемкости $C_p/(Nk_B)$, *d* — для функции $C'_p(P)/(Nk_B)$ в 1/GPa. Сплошные кривые — расчеты для макрокристалла, штриховые линии — результаты для кубического нанокристалла. Тонкой сплошной линией показана изотерма 1337 K для стержневидного нанокристалла. Символами на рис. 4, *a* и *c* показаны результаты расчета для макрокристалла ГЦК-Au из [33].

Au–Fe в [11], для Si в [14], для ОЦК-Nb в [35], для ОЦК-W в [36], для ОЦК сплава замещения Mo–W в [37]. Размерные изменения барической зависимости функций V_T , α_p , $V'(P)$ и $\alpha'_p(P)$ для ГЦК-Au изучены нами впервые. В рамках других методов (как аналитических, так и методов компьютерного моделирования) этого сделать пока не удалось.

3.4. Изохорная и изобарная теплоемкость

На рис. 4 показаны изотермы барической зависимости следующих функций: *a* — нормированной изохорной теплоемкости $C_v/(Nk_B)$, *b* — барической производной нормированной изохорной теплоемкости: $C'_v(P)/(Nk_B) = (Nk_B)^{-1}(\partial C_v/\partial P)_T$, в 1/GPa, *c* — нормированной изобарной теплоемкости $C_p/(Nk_B)$, *d* — барической производной нормированной изобарной теплоемкости: $C'_p(P)/(Nk_B) = (Nk_B)^{-1}(\partial C_p/\partial P)_T$, в 1/GPa. Расчеты выполнены по формулам (9) вдоль трех изотерм (снизу вверх для *a, b* и *c*): 100, 300, 1337 K. Сплошные кривые — расчеты для макрокристалла, штрихо-

вые линии — результаты для нанокристалла кубической формы ($f = 1$) из 306 атомов. Тонкой сплошной линией показана изотерма 1337 K для стержневидного нанокристалла ($f = 8$) из 306 атомов. Символами на рис. 4, *a* и *c* показаны результаты расчета величин $C_v/(Nk_B)$ и $C_p/(Nk_B)$ для макрокристалла ГЦК-Au при $P = 0$ и $P = 100$ GPa на изотерме $T = 300$ K из работы [33].

Сопоставление наших расчетных зависимостей $C_v(P, T)$ и $C_p(P, T)$ с экспериментальными данными для макрокристалла ГЦК-Au было проведено в работе [19]. В статье [45] нами аналитическим методом было показано, что при $c = r_0$ максимум поверхностного вклада в удельную изохорную теплоемкость нанокристалла достигается при низкой температуре $T/\Theta = 0.2026$. С ростом температуры размерное изменение изохорной теплоемкости исчезает, что является следствием закона Дюлонга–Пти (Dulong–Petit law): $C_v(T/\Theta \gg 1)/(Nk_B) = 3$. Как видно из рис. 4 влияние размера на барическую зависимость изобарной теплоемкости максимально при высоких температурах.

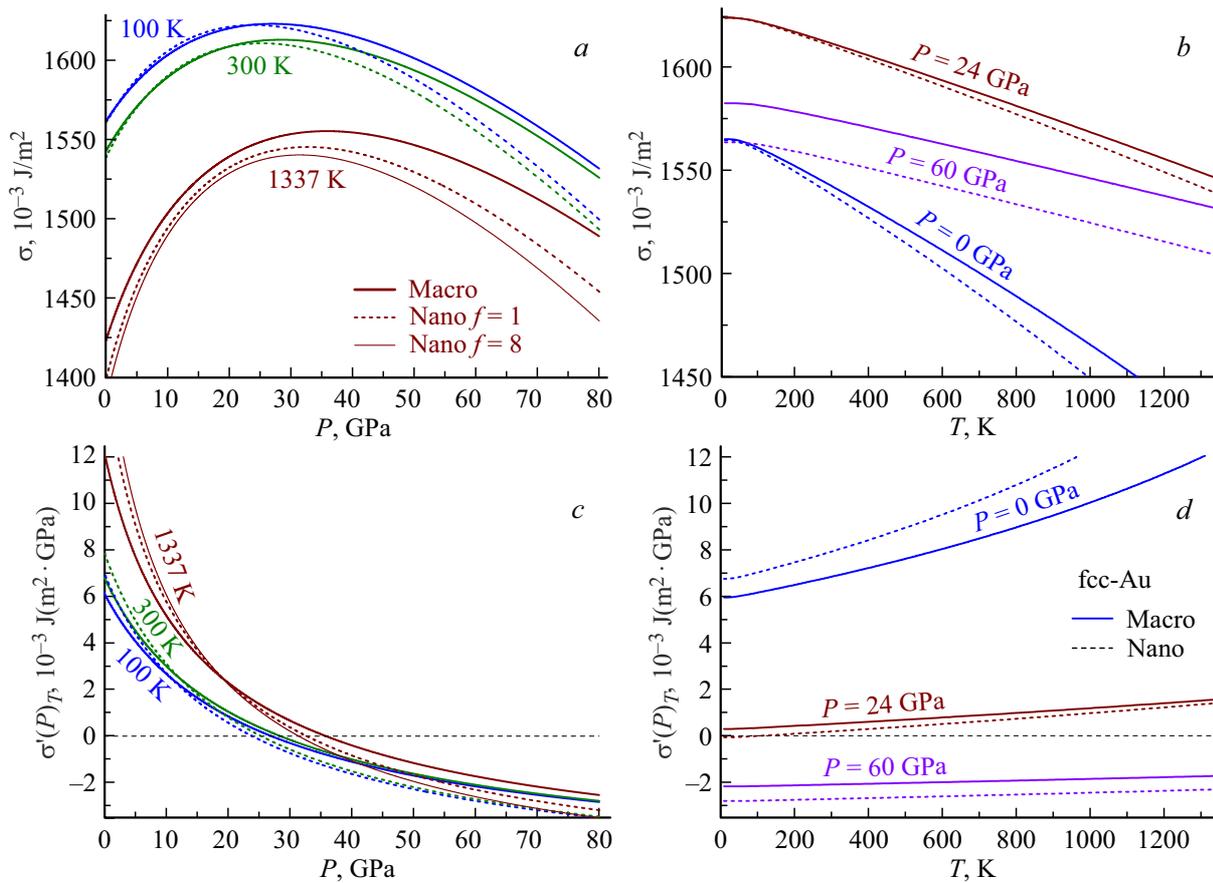


Рис. 5. Изотермы барической зависимости (*a* и *c*) и изобары температурной зависимости (*b* и *d*) для удельной поверхностной энергии σ в 10^{-3} J/m^2 (*a* и *b*), и производной функции σ по давлению $\sigma'(P)$ в $10^{-3} \text{ J/(m}^2 \text{ GPa)}$ (*c* и *d*). Сплошные кривые — расчеты для макрокристалла, штриховые линии — результаты для кубического нанокристалла. Тонкой сплошной линией на рис. 5, *a* и *c* показана изотерма 1337 K для стержневидного нанокристалла.

Но это размерное изменение уменьшается с ростом давления.

В работах [40,43,46–49] были сделаны оценки размерного изменения теплоемкости при $c = r_0$. Однако в этих работах не было изучено уравнение состояния нанокристалла. Поэтому оценки размерного вклада в изобарную теплоемкость имеют в этих работах приближенный характер. По этой же причине в литературе нет данных о размерном изменении барических производных изохорной и изобарной теплоемкостей нанокристаллов. Зависимость функции C_p от размера нанокристалла при различных P – T -условиях была изучена только аналитическим методом из (1)–(20) для ГЦК сплава замещения в Au–Fe в [11], для Si в [14], для ОЦК-W в [36] и для ОЦК сплава замещения Mo–W в [37]. Размерные изменения барической зависимости функций C_v , C_p , $C'_v(P)$ и $C'_p(P)$ для ГЦК-Au изучены нами впервые.

3.5. Удельная свободная поверхностная энергия

Обзор современных методов расчета удельной свободной поверхностной энергии (далее, для краткости, удель-

ной поверхностной энергии) как для макро-, так и для нанокристаллов был сделан нами в работах [10,16,32]. Однако, ввиду отсутствия в этих работах уравнения состояния, осталось неясным — соответствуют ли полученные в этих работах значения $\sigma(T)$ изобаре $P = 0$?

На рис. 5 показаны изотермы барической зависимости (*a* и *c*) и изобары температурной зависимости (*b* и *d*) для удельной поверхностной энергии σ грани (100) в 10^{-3} J/m^2 (*a* и *b*), и производной функции $\sigma(100)$ по давлению $\sigma'(P)$ в $10^{-3} \text{ J/(m}^2 \text{ GPa)}$ (*c* и *d*). Расчеты выполнены по формуле (13) вдоль трех изотерм (сверху вниз для *a*, снизу вверх для *c*): 100, 300, 1337 K, и вдоль трех изобар (снизу вверх для *b*, сверху вниз для *d*): 0, 24, 60 GPa. Сплошные кривые — расчеты для макрокристалла, штриховые линии — результаты для нанокристалла кубической формы ($f = 1$) из 306 атомов. Тонкой сплошной линией на рис. 5, *a* и *c* показана изотерма 1337 K для стержневидного нанокристалла ($f = 8$) из 306 атомов. Сопоставление наших расчетных значений $\sigma(100)$ для макрокристалла ГЦК-Au при $P = 0$ с оценками других авторов было проведено в работах [16,19].

Из рис. 5, *a* и *b* видно, что при $P = 0$ величина σ уменьшается при уменьшении N тем заметнее, чем выше температура. Но при низких температурах и высоких давлениях на изотерме имеются две Р-точки, в которых удельная поверхностная энергия не зависит от размера нанокристалла: $\sigma(N) = \sigma(\infty)$. С ростом температуры эти Р-точки сближаются, и при высоких температурах таких Р-точек на изотерме уже нет. В области, оконтуренной Р-точками величина σ возрастает при изотермо-изобарическом уменьшении размера нанокристалла. Такое поведение функции $\sigma(P, N)$ обусловлено тем, что при низких температурах с ростом давления поверхностное давление сжимает нанокристалл (см. рис. 1, *c*). Это приводит к более заметному росту функции $\sigma(N)$ с давлением по сравнению с ростом функции $\sigma(\infty)$. Таким образом появляется первая Р-точки и область, где выполняется: $\sigma(N) > \sigma(\infty)$. С ростом давления функция $\sigma(N)$ достигает максимума при более низком давлении, чем функция $\sigma(\infty)$. Это приводит к образованию второй Р-точки на изотерме. При изобарном росте температуры функция $\sigma(N)$ уменьшается сильнее чем функция $\sigma(\infty)$. Это приводит к исчезновению области с Р-точками при высоких температурах.

Как видно из рис. 5, *b* и *c* величина $\sigma'(P)_T$ увеличивается при изоморфно-изомерно-изобарном увеличении температуры. При этом на изотерме при определенном давлении (P_σ) имеется точка, в которой барические зависимости $\sigma'(P)_T$ для макро- и нанокристалла пересекаются, т.е. $\sigma'(P_\sigma)_{T,\infty} - \sigma'(P_\sigma)_{T,N} = 0$. В этих точках пересечения размерная зависимость функции $\sigma'(P)_T$ изменяется. При $P < P_\sigma$ функция $\sigma'(P)_T$ растет при изотермо-изобарном уменьшении N , а при $P > P_\sigma$ функция $\sigma'(P)_T$ уменьшается. Здесь видна аналогия между барическими зависимостями функции $\sigma'(P)_T$ из рис. 5, *b* и функции $V'(P)$ из рис. 3, *b*.

Как видно из формулы (13), при сильных изотермических сжатиях или растяжениях, либо при сильном изобарическом нагреве кристалла функция $\sigma(P)$ переходит в отрицательную область. Легко понять, что при $\sigma < 0$ должна начаться фрагментация, т.е. кристалл будет стремиться любым путем увеличить свою удельную (на атом) поверхность: либо свободную (при растяжении), либо межкристаллитную (при сжатии). Условия барической и температурной фрагментации кристалла были подробно рассмотрены нами в работе [14].

3.6. Производные удельной поверхностной энергии по температуре

На рис. 6 показаны изотермы барической зависимости (*a* и *c*) и изобары температурной зависимости (*b* и *d*) для изохорной и изобарной производных удельной поверхностной энергии по температуре, т.е. для функции $\sigma'(T)_v$ (*a* и *b*), и функции $\sigma'(T)_P$ (*c* и *d*). Обе функции в $10^{-6} \text{ J}/(\text{m}^2 \text{ K})$. Расчеты выполнены по формулам (14) и (15) вдоль трех изотерм (сверху вниз для *a* и *c*): 100, 300, 1337 К, и вдоль трех изобар

(снизу вверх для *d*): 0, 24, 60 ГПа. Сплошные кривые — расчеты для макрокристалла, штриховые линии — результаты для нанокристалла кубической ($f = 1$) формы из 306 атомов. Тонкой сплошной линией на рис. 6, *a* и *c* показана изотерма 1337 К для стержневидного ($f = 8$) нанокристалла из 306 атомов. Сопоставление наших расчетов значения $\sigma'(T)_P$ для макрокристалла ГЦК-Au при $P = 0$ с оценками других авторов было проведено в работах [16,19].

Из рис. 6 видно, что при изоморфно-изотермо-изобарическом уменьшении размера нанокристалла величины $|\sigma'(T)_v|$ и $|\sigma'(T)_P|$ увеличиваются при любых P - T -условиях. Размерное изменение данных функций тем заметнее, чем больше температура, или чем заметнее форма нанокристалла отклонена от энергетически оптимальной формы (для RP-модели это куб). При низких давлениях выполняется $|\sigma'(T)_v| < |\sigma'(T)_P|$. Однако при высоких давлениях это неравенство меняется на противоположное. Поэтому нельзя приравнивать функции $\sigma'(T)_v$ и $\sigma'(T)_P$, как это делается в некоторых работах. При $T \gg \Theta$ и низких давлениях функция $\sigma'(T)_v$ практически не зависит от температуры, а значение $|\sigma'(T)_P|$ тем больше, чем выше температура.

Как было указано в работе [45], для выполнения третьего начала термодинамики функция σ при $T = 0 \text{ K}$ должна удовлетворять следующим условиям ($i = v$ или P):

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{i,N} &= -0, \\ \lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} \left[\frac{\partial (\partial \sigma / \partial T)_{v,N}}{\partial v} \right]_{T,N} &= -0, \\ \lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{v,N} \right]_{i,N} &= -0. \end{aligned} \quad (24)$$

Условия (24) справедливы для любой кристаллической структуры, при любом удельном объеме и давлении, а также при любом размере и форме нанокристалла. Вместе с тем в некоторых работах для температурной зависимости $\sigma(T)$ использовалось линейное приближение следующего вида [4,6]:

$$\sigma(T) = \sigma(T = 0 \text{ K}) - \text{const} \cdot T. \quad (25)$$

Однако, как видно из рис. 6, приближение (25) справедливо только при высоких температурах: $T \gg \Theta$ (для $i = v$), или при высоких давлениях (для $i = v$ или $i = P$). Использование приближения (25) при низких температурах может приводить как к численным ошибкам, так и к нарушению третьего закона термодинамики (24).

В литературе были предложены различные методы расчета производной функции σ по температуре для макрокристалла при $P = 0$ (см., например, [4–6,50–55]). Однако, ввиду отсутствия в этих работах уравнения состояния с учетом поверхности, осталось неясным — является ли полученное в этих работах значение $\sigma'(T)$ изохорной или изобарной производной. Между тем, как

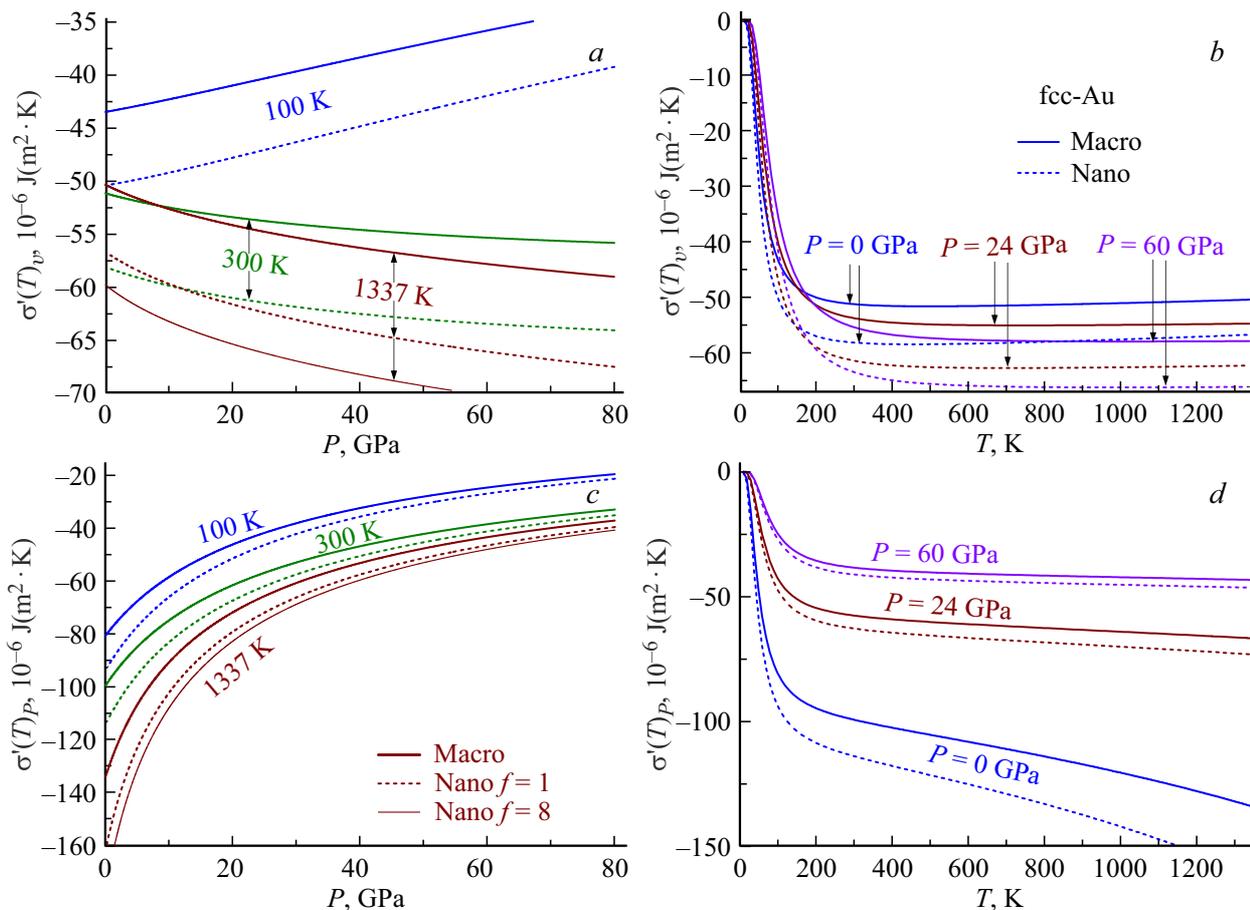


Рис. 6. Изотермы барической зависимости (a и c) и изобары температурной зависимости (b и d) для функции $\sigma'(T)_v$ (a и b), и функции $\sigma'(T)_p$ (c и d), обе функции в $10^{-6} \text{ J}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$. Сплошные кривые — расчеты для макрокристалла, штриховые линии — результаты для кубического нанокристалла. Тонкой сплошной линией на рис. 6, a и c показана изотерма 1337 K для стержневидного нанокристалла.

видно из рис. 6, различие между функциями $\sigma'(T)_v$ и $\sigma'(T)_p$ существенное, особенно при $P = 0$.

Уменьшение удельной поверхностной энергии при уменьшении размера нанокристалла было получено и в теоретических работах других авторов [7,8,40,49,56] при $P = 0$ (хотя это равенство не было доказано в этих работах). Однако размерная зависимость функций $\sigma(P)$ и $\sigma'(P)$ была изучена только аналитическим методом из (1)–(20) для ГЦК сплава замещения в Au–Fe [11], для Si в [14], для ГЦК-Rh в [16], для ОЦК-Nb в [35], для ОЦК-W в [36], и для ОЦК сплава замещения Mo–W в [37]. Другими методами (как аналитическими, так и компьютерными) получить эти данные пока не удалось. Проблема здесь опять же связана с тем, что в теоретических моделях, в рамках которых рассчитывалась функция σ , 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. Размерные изменения барической

зависимости функций σ , $\sigma'(P)$, $\sigma'(T)_v$ и $\sigma'(T)_p$ для ГЦК-Au изучены нами впервые.

3.7. Барическая зависимость температуры плавления

Температура плавления — это единственный параметр, чью размерную зависимость удается экспериментально измерить [57,58]. Именно поэтому различные методы расчета свойств нанокристалла проверялись именно при расчете размерной зависимости температуры плавления. Однако доказать, что полученная в этих работах зависимость $T_m(N)$ является изобарной размерной зависимостью в этих работах так и не смогли.

Теории плавления пока нет [59], поэтому для изучения размерной зависимости температуры плавления используются различные эмпирические критерии. В работе [60] на основе метода из работы [19] и делокализационного критерия фазового перехода кристалл-жидкость из статей [59,61], было получено выражение для расчета барической зависимости температуры плавления (T_m)

для однокомпонентного макрокристалла, которое имеет вид:

$$T_m(P) = T_m(P, T_m(0)) \times \exp\left[-\frac{b}{3} \alpha_p(P, T_m(0)) [T_m(P, T_m(0)) - T_m(0)]\right], \quad (26)$$

где $T_m(0)$ — температура плавления макрокристалла при $P = 0$, $\alpha_p(P, T_m(0))$ — коэффициент теплового объемного расширения при давлении P , рассчитанный вдоль изотермы $T_m(0)$ [19,60],

$$T_m(P, T_m(0)) = T_m(0) \cdot \left[\frac{c_o(P, T_m(0)) \cdot \Theta_o(P, T_m(0))}{c_o(0, T_m(0)) \cdot \Theta_o(0, T_m(0))} \right]^2 \times \frac{f_y(y_w(P, T_m(0)))}{f_y(y_w(0, T_m(0)))}. \quad (27)$$

Функция $f_y(y_w)$ появляется в (27) из-за учета квантовых эффектов и имеет вид [60]:

$$f_y(y_w) = \frac{2}{y_w} \frac{[1 - \exp(-y_w)]}{[1 + \exp(-y_w)]}, \quad y_w = \frac{\Theta_E}{T} = \frac{3\Theta}{4T}. \quad (28)$$

В рамках RP-модели барическую зависимость температуры плавления из (26) можно обобщить на случай нанокристалла из N атомов в виде [62]:

$$T_m(P, N) = T_m(P, T_m(0), N) \exp\left[-\frac{b}{3} \alpha_p(P, T_m(0), N) \times [T_m(P, T_m(0), N) - T_m(0, T_m(0), N)]\right], \quad (29)$$

Здесь введены функции, которые обобщают (27) на случай нанокристалла:

$$T_m(P, T_m(0), N) = T_m(0, T_m(0), N) \times \left[\frac{c_o(P, T_m(0), N) \cdot \Theta_o(P, T_m(0), N)}{c_o(0, T_m(0), N) \cdot \Theta_o(0, T_m(0), N)} \right]^2 \times \frac{f_y(y_w(P, T_m(0), N))}{f_y(y_w(0, T_m(0), N))}. \quad (30)$$

$$T_m(0, T_m(0), N) = T_m(0) \times \left[\frac{c_o(0, T_m(0), N) \cdot \Theta_o(0, T_m(0), N)}{c_o(0, T_m(0), \infty) \cdot \Theta_o(0, T_m(0), \infty)} \right]^2 \times \frac{f_y(y_w(0, T_m(0), N))}{f_y(y_w(0, T_m(0), \infty))}. \quad (31)$$

В „термодинамическом пределе“ (т.е. когда $N \rightarrow \infty$ и $V \rightarrow \infty$ при $v = V/N = \text{const}$) из (12) получим $k_n^*(N \rightarrow \infty) = 1$. Тогда из (31) получим $T_m(0, T_m(0), N \rightarrow \infty) = T_m(0)$, а выражение (30) переходит в функцию (27).

При использовании параметров потенциала (22), с помощью формул (3)–(20), для входящих в формулы (30) и (31) параметров на изотерме $T_m(0) = 1337$ К при $P = 0$ было получено:

для макрокристалла:

$$c_o(0, T_m(0), \infty) = 2.93432 \cdot 10^{-10} \text{ м},$$

$$\Theta_o(0, T_m(0), \infty) = 168.280 \text{ К},$$

для нано-кубика:

$$c_o(0, T_m(0), 306, 1) = 2.94560 \cdot 10^{-10} \text{ м},$$

$$\Theta_o(0, T_m(0), 306, 1) = 152.793 \text{ К},$$

для нано-стержня:

$$c_o(0, T_m(0), 306, 8) = 2.95162 \cdot 10^{-10} \text{ м},$$

$$\Theta_o(0, T_m(0), 306, 8) = 145.823 \text{ К}.$$

Используя эти значения и формулы (3)–(20), в работе [62] были рассчитаны барические зависимости температуры плавления как для макро-, так и для нанокристалла из 306 атомов с кубической, и со стержневидной формой поверхности.

На рис. 7 показаны барические зависимости для температуры плавления $T_m(P)$ (a и c), и для производной температуры плавления по давлению: $T'_m(P) = dT_m/dP$ (b и d) в К/ГПа. Функция $T'_m(P)$ была рассчитана нами путем численного дифференцирования изотермической зависимости из (29) по давлению. На рис. 7 сплошной и штриховой линиями показаны экспериментальные зависимости для макрокристалла ГЦК-Au из работ [63] и [20], соответственно. Эти экспериментальные данные были аппроксимированы уравнением Симона–Глатцела (the Simon–Glatzel equation) следующего вида:

$$T_m(P) = T_{m0} \left[1 + \frac{P}{P_0} \right]^{c_s}, \quad (32)$$

$$T'_m(P) = \frac{dT_m(P)}{dP} = T_{m0} \frac{c_s}{P_0} \left[1 + \frac{P}{P_0} \right]^{c_s-1}. \quad (33)$$

В работе [63] для ГЦК-Au для области давлений до 6 ГПа было получено:

$$T_{m0} = 1339 \text{ К}, P_0 = 16.1 \text{ ГПа}, c_s = 0.57$$

— сплошная линия на рис. 7.

В работе [20] для ГЦК-Au для области до 106 ГПа было получено:

$$T_{m0} = 1337 \text{ К}, P_0 = 22.265 \pm 1.83 \text{ ГПа}, c_s = 0.662 \pm 0.03$$

— штриховая линия на рис. 7.

Также в работе [20] зависимость $T_m(P, \infty)$ для ГЦК-Au была рассчитана методом molecular dynamics simulations. Для области давлений до 107 ГПа было получено:

$$T_{m0} = 1181 \text{ К}, P_0 = 17.94 \text{ ГПа}, c_s = 0.709.$$

Эта расчетная зависимость показана на рис. 7 штрихпунктирной линией.

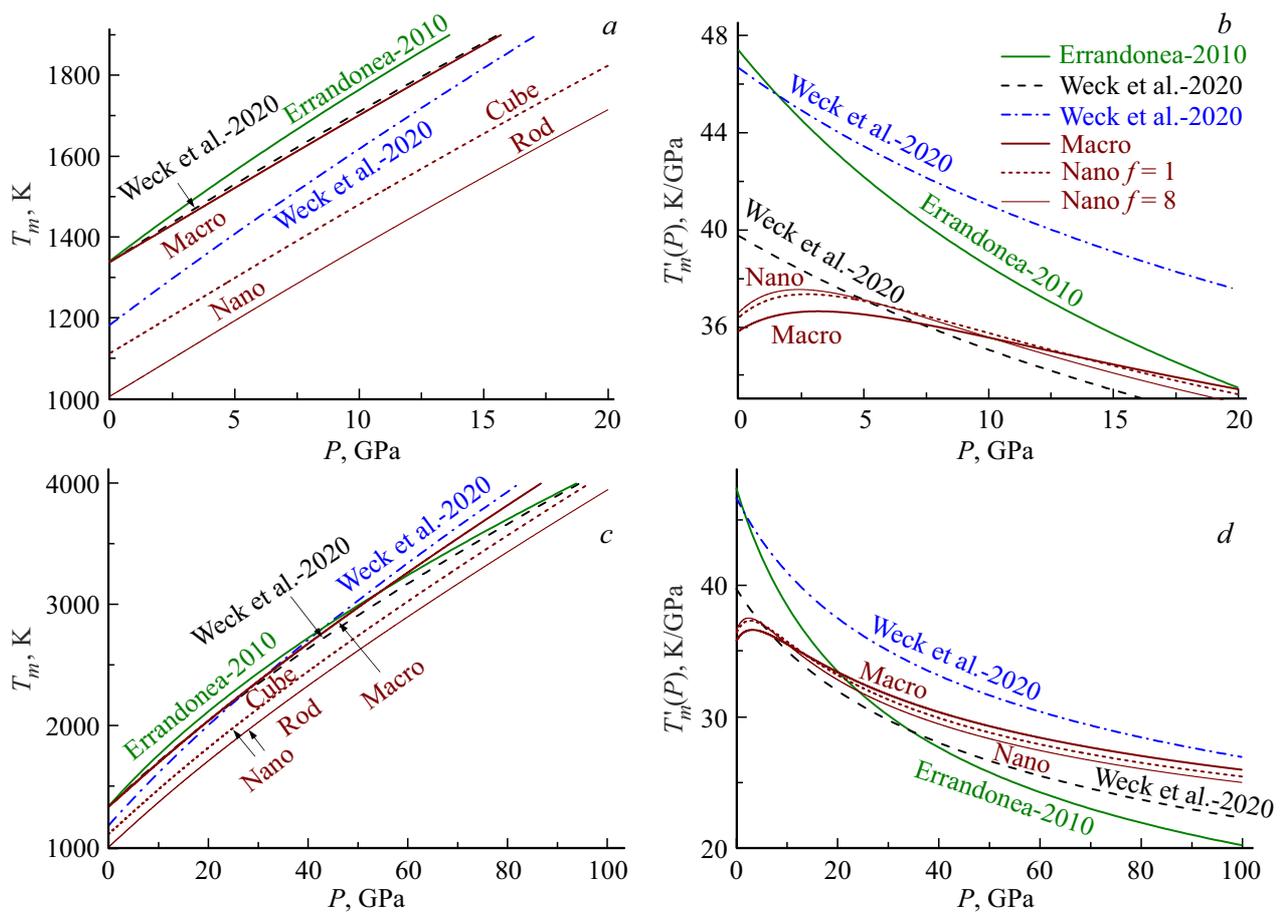


Рис. 7. Барическая зависимость температуры плавления $T_m(P)$ (a и c) и ее производной по давлению $T'_m(P)$ (b и d) для ГЦК-Аu. На верхних графиках показана область низких давлений: $P = 0-20$ GPa, а на нижних графиках показан диапазон $P = 0-100$ GPa.

Наш расчет для макрокристалла показан сплошной толстой линией, которая практически сливается с экспериментальной зависимостью $T_m(P)$ из работы [20]. Пунктирной линией показаны наши расчеты для нанокристалла кубической формы из 306 атомов. Тонкой сплошной линией показаны наши расчеты для нанокристалла стержневидной формы из 306 атомов.

Как видно из рис. 7, a и c наша зависимость $T_m(P)$ для макрокристалла согласуется с экспериментальными зависимостями из работ [20,63] лучше, чем зависимость, полученная в статье [20] методом molecular dynamics simulations вплоть до 100 GPa. Как видно из рис. 7, a и c зависимость $T_m(P)$ для нанокристалла лежит ниже, чем для макрокристалла. Причем разница $T_m(P, \infty) - T_m(P, N)$ тем больше, чем больше форма нанокристалла отклонена от энергетически оптимальной формы (для RP-модели это куб). Это согласуется с экспериментальными и теоретическими результатами, полученными в работах [26,29,34,40,43,46,49,64-69] для ГЦК металлов при $P = 0$ (хотя это равенство не было доказано в этих работах). Из рис. 7, a также следует, что при изобарическом нагревании массива изомерных (т.е. с одинаковым числом атомов N) нанокристаллов

в первую очередь расплавятся нанокристаллы, чья форма наиболее отклонена от энергетически оптимальной формы. Нанокристаллы с энергетически оптимальной формой имеют максимальную при данном числе атомов температуру плавления. На это впервые было указано в работе [13]. При этом может происходить релаксация формы, т.е. нанокристалл с „неоптимальной“ формой расплавившись может сразу же закристаллизоваться в более „жаростойкую“ энергетически оптимальную форму.

Как видно из рис. 7, b, барические зависимости функций $T'_m(P)$ для макро- и нанокристалла кубической формы пересекаются в точке: $P_x = 13.63$ GPa, $T'_m(P)_x = 34.75$ K/GPa. Это означает, что при низких давлениях величина $T'_m(P)$ возрастает, а при $P > P_x$ величина $T'_m(P)$ уменьшается при изоморфно-изобарном уменьшении размера нанокристалла. Однако, как видно из рис. 7, зависимость функции $T'_m(P)$ от размера и формы незначительная. Это указывает на то, что при постоянных $N-f$ -аргументах барические зависимости $T_m(P, \infty)$ и $T_m(P, N, f)$ практически параллельны.

Отметим, что зависимость температуры плавления от размера и формы при различных давлениях были

также изучены аналитическим методом из (1)–(20) для Si в [14,30], для ГЦК-Au в [34], для ОЦК-Nb в [35], и для ОЦК-Mo в [70]. Однако в этих работах была использована упрощенная формула для расчетов зависимости $T_m(P, N)$, о чем нами было подробно написано в работе [56]. Поэтому согласие с экспериментальными данными для макрокристалла в этих работах было хуже, чем на рис. 7.

Экспериментальное и теоретическое определение зависимости $T_m(N)$ даже при $P = 0$ очень сложная задача [64–69]. Поэтому в литературе имеется много различных зависимостей $T_m(P = 0, N)$, которые лежат в широком интервале значений [34,64–69]. Например, согласно оценкам из работы [64] (рис. 2), для сферической наночастицы Au радиусом 1.1 nm (т.е. из $N = 309$ атомов) „температура поверхностного плавления“ лежит в интервале: $T_m(P = 0, N = 309)_{\text{surf}} = 473–873$ К, а „температура плавления ядра“ наночастицы на 200–250 К больше. Таким образом, весь нанокристалл Au из 309 атомов расплавится после 1073–1123 К. В наших расчетах для гомогенного нанокристалла с геометрической поверхностью Гиббса было получено (рис. 7, а):

для кубической формы:

$$T_m(P = 0, N = 306, f = 1) = 1111.34 \text{ К,}$$

для стержневидной формы:

$$T_m(P = 0, N = 306, f = 8) = 1004.58 \text{ К.}$$

Таким образом, полученное нами значение $T_m(P = 0, N = 306, f = 1)$ хорошо согласуется с температурой плавления всего нанокристалла из 309 атомов, которая получена в работе [64]. Это подтверждает не только метод расчета размерной зависимости температуры плавления, но и используемый здесь метод расчета зависимости всех решеточных свойств нанокристалла как от его размера, так и от формы его поверхности.

4. Обсуждение результатов

Почти для всех металлов энергия парной межатомной связи много больше энергии „нулевых“ колебаний атомов, т.е. выполняется условие:

$$\frac{8D}{k_B A_w(k_n, c)\xi^2} \gg 1.$$

Тогда формулу (4) можно упростить к виду:

$$\begin{aligned} \Theta(k_n, c) &\cong \left[\frac{8DA_w(k_n, c)}{k_B} \right]^{1/2} \\ &= \left[\frac{5\hbar^2 D k_n a b (b+1)}{18k_B^2 m r_0^2 (b-a)} \left(\frac{r_0}{c} \right)^{b+2} \right]^{1/2}, \\ \Theta^* &= \frac{\Theta(N, R)}{\Theta(\infty, 1)} \cong (k_n^*)^{1/2} R^{(b+2)/2}. \end{aligned} \quad (34)$$

Для функция: $X_w = A_w \xi / \Theta$, которая входит в (8), легко получить:

$$X_w(N, R) = \frac{A_w(N, R)\xi}{\Theta(N, R)} \cong X_w(\infty, 1) \cdot (k_n^*)^{1/2} R^{(b+2)/2},$$

где введено обозначение:

$$X_w(\infty, 1) = \frac{A_w(\infty, 1)\xi}{\Theta(\infty, 1)} \cong \left[\frac{\xi^2 k_B A_w(\infty, 1)}{8D} \right]^{1/2} \ll 1.$$

Тогда для первого, второго и третьего параметров Грюнайзена можно получить:

$$\begin{aligned} \gamma(N, R) &\cong \frac{b+2}{6} [1 + X_w(\infty, 1) \cdot (k_n^*)^{1/2} R^{(b+2)/2}]^{-1}, \\ q(N, R) &\cong \gamma X_w(N, R) \cong q(\infty, 1) \cdot (k_n^*)^{1/2} R^{(b+2)/2}, \\ z(N, R) &= - \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \ln v} \right)_T = \frac{(b+2)}{6} \frac{(1 + 3X_w)}{(1 + X_w)^2} \\ &\cong \frac{(b+2)}{6} [1 + X_w(\infty, 1) \cdot (k_n^*)^{1/2} R^{(b+2)/2}], \end{aligned} \quad (35)$$

где: $q(\infty, 1) \cong \gamma(\infty, 1)X_w(\infty, 1)$.

На рис. 8 показаны изохорные (при $R = 1$) зависимости нормированных (на значения для макрокристалла) функций: k_n^* из (11), A_w^* из (3), Θ^* из (2), γ^* , q^* из (8) и z^* из (35) от аргумента $1/N^{1/3}$. Сплошные символы соединенные сплошными линиями получены для кубической формы, т.е. при $f = 1$. Открытые символы соединенные штриховыми линиями получены для стержневидной формы при $f = 8$. Здесь $F^* = F(N, R)/F(N = \infty, R = 1)$. Символы на изоморфах указывают положение разрешенных (при данных f) значений числа атомов в нанокристалле: $N = f N_{po}^3 / \alpha$, где $N_{po} = 2, 3, 4, \dots$ — число атомов на ребре квадратного основания параллелепипеда. Расчеты сделаны для нанокристалла ГЦК-Au с параметрами потенциала из (22). Из рис. 8 видно, что при отклонении формы кристалла от энергетически оптимальной формы (для RP-модели это куб) размерные зависимости усиливаются. Причем, для первого и третьего параметров Грюнайзена размерные зависимости незначительные по сравнению с другими функциями.

Уменьшение функции k_n^* из (11) приводит к уменьшению наклона функции $P(v/v_0)$ из (5), а уменьшение функции Θ^* из (2) приводит к росту величины $v(P = 0)/v_0$, как это показано на рис. 1. Поэтому для нанокристалла значение $P = 0$ достигается при большем значении удельного объема, т.е. выполняется соотношение:

$$\left(\frac{v(P = 0)}{v_0} \right)_{\text{Nano}} > \left(\frac{v(P = 0)}{v_0} \right)_{\text{Macro}}.$$

Данное неравенство согласуется с результатами экспериментальных и теоретических работ [39,71–75].

Такое изменение функции $P(v/v_0)$ приводит к уменьшению изотермического модуля упругости B_T из (6),

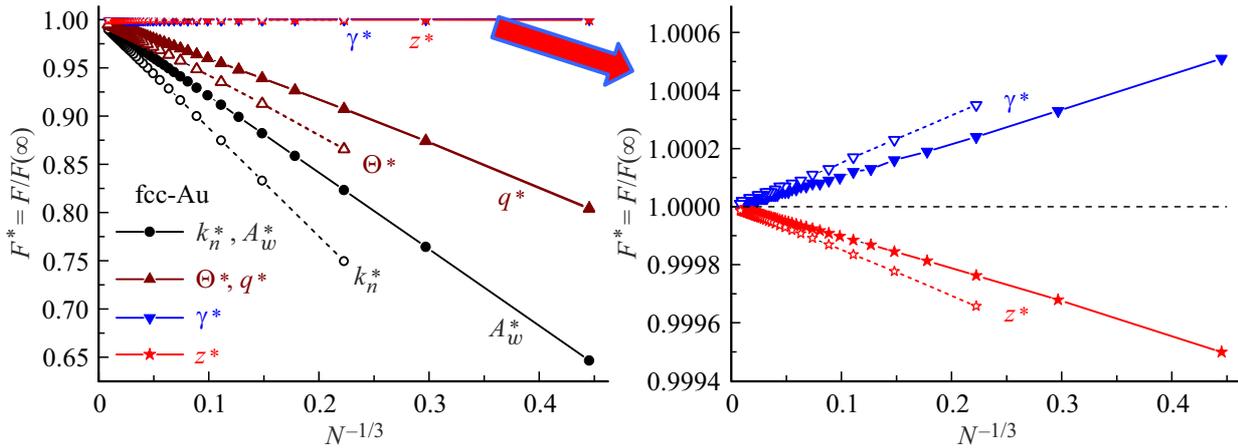


Рис. 8. Изохорные (при $R = 1$) зависимости нормированных функций: k_n^* , A_w^* , Θ^* , γ^* , q^* и z^* от $1/N^{1/3}$. Для кубической формы (при $f = 1$) получены сплошные символы, а для стержневидной формы при $f = 8$ получены открытые символы. На правом графике показаны в более мелком масштабе зависимости для первого и третьего параметров Грюнайзена.

как это показано на рис. 2. Уменьшение модуля упругости при изотермическом уменьшении размера нанокристалла было также получено в теоретических и экспериментальных работах других авторов (например, в [43,44,47, 71,75–79]). Вместе с тем, в некоторых статьях (см. обзор в [11]) было обнаружено увеличение модуля упругости B_T при уменьшении размера нанокристалла. Как было показано в работе [11], это связано с методами, использованными в указанных работах для экспериментального или теоретического изучения нанокристаллов.

Например, в работе [80] путем изучения рамановского спектра было обнаружено увеличение модуля упругости наноалмаза при уменьшении его размера. Однако это было обусловлено эффектом Холла–Петча (Hall–Petch) для образца из спрессованных 2–5 нм алмазных частиц, которые были получены детонационным путем. Также в увеличение $B_T(N)$ могло внести и то, что нанопорошок алмаза перед прессованием был еще механоактивирован в планетарно-шаровой мельнице. Это привело к существенному изменению свойств поверхности наногранул алмаза. Сжатие и механоактивация нанопорошка алмаза привели к росту величины B_T в приповерхностной области нанокристаллов. А так как с уменьшением размера нанокристалла вклад приповерхностной области растет, то это и привело к увеличению $B_T(N)$ — модуля упругости всего нанокристалла при уменьшении размера нано-алмаза, обнаруженное в работе [80]. Данное утверждение подтверждается также и тем фактом, что нанопорошок алмаза приготовленный без сжатия и механоактивации в работе [75] показал уменьшение модуля упругости при уменьшении размера наногранул алмаза.

Для лучшего понимания влияния размера и формы нанокристалла на коэффициент теплового расширения и удельную теплоемкость представим удельную свободную энергию Гельмгольца нанокристалла с поверхно-

стью Гиббса из формулы (4) в виде суммы объемного ($f_{H_{in}}$) и поверхностного вклада в виде:

$$f_H = f_{H_{in}} + \sigma \left(\frac{\Sigma}{N} \right).$$

Если число атомов в системе не изменяется: $dN = 0$, тогда удельные (на атом) энтропия (s) и изохорная теплоемкость (c_v) такой системы определяются выражениями следующего вида [14,45,81]:

$$\begin{aligned} s &= - \left(\frac{\partial f_{H_{in}}}{\partial T} \right)_{v,N} - \left[\frac{\partial(\sigma \Sigma/N)}{\partial T} \right]_{v,N} \\ &= s_{in} - \left[\left(\frac{\Sigma}{N} \right) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{v,N} + \sigma \left(\frac{\partial(\Sigma/N)}{\partial T} \right)_{v,N} \right], \\ c_v &= T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{v,N} = c_{v_{in}} - T \left\{ \left(\frac{\Sigma}{N} \right) \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2} \right)_{v,N} \right. \\ &\quad \left. + 2 \left(\frac{\partial(\Sigma/N)}{\partial T} \right)_{v,N} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{v,N} + \sigma \left(\frac{\partial^2(\Sigma/N)}{\partial T^2} \right)_{v,N} \right\}. \end{aligned} \quad (36)$$

Если удельная поверхность Σ/N не изменяется с температурой при постоянных значениях v и N , то для функций s и c_v из (36), а также для произведения $\alpha_p B_T$ получим выражения:

$$\begin{aligned} s &= s_{in} - \left(\frac{\Sigma}{N} \right) \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{v,N}, \quad c_v = c_{v_{in}} - \left(\frac{\Sigma}{N} \right) T \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2} \right)_{v,N}, \\ \alpha_p B_T &= \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = (\alpha_p B_T)_{in} \\ &\quad - \left\{ \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{v,N} \left[\frac{\partial(\Sigma/N)}{\partial v} \right]_{T,N} + \left(\frac{\Sigma}{N} \right) \left[\frac{\partial(\partial \sigma / \partial T)}{\partial v} \right]_{T,N} \right\}. \end{aligned} \quad (38)$$

Как было показано в рамках RP-модели [14,45,81], для удельных значений объема, площади поверхности и изохорной производной удельной поверхностной энергии по

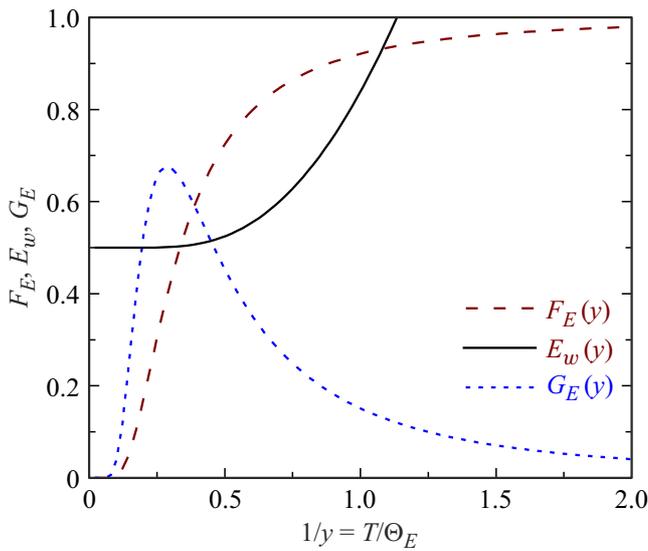


Рис. 9. Зависимость функций $E_w(y)$, $F_E(y)$ и $G_E(y)$ от аргумента $1/y = T/\Theta_E(N, f)$.

температуре можно получить выражения:

$$v = \alpha c^3,$$

$$\begin{aligned} \Sigma/N &= 6c^2\alpha_s(\alpha^2/N)^{1/3}Z_s(f) \\ &= 6\alpha_s c^2(1 - k_n^*) = 6v^{2/3}(1 - k_n^*), \\ \left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{v,N} &= -\left(\frac{\sigma'_\infty}{k_n^*}\right)F_E(y) < 0, \end{aligned} \quad (39)$$

$$\begin{aligned} \sigma'_\infty &= -\lim_{\substack{T \rightarrow \infty \\ N \rightarrow \infty}} \left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{v,N} \cong \frac{k_B}{4\alpha_s c^2} \\ &= \frac{k_B}{4v^{2/3}} = \frac{3k_B}{2} \left(\frac{1 - k_n^*}{\Sigma/N}\right). \end{aligned} \quad (40)$$

Тогда из (39) и (40) получим выражения:

$$\begin{aligned} T\left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial T^2}\right)_{v,N} &= -\left[\frac{\sigma'_\infty}{k_n^*(N, f)}\right]G_E(y), \\ \left[\frac{\partial(\partial\sigma/\partial T)_{v,N}}{\partial v}\right]_{T,N} &= \left(\frac{\sigma'_\infty}{vk_n^*}\right)\left[\frac{2}{3}F_E(y) - \gamma G_E(y)\right], \end{aligned} \quad (41)$$

где введена функция:

$$G_E(y) = -y \left[\frac{\partial F_E(y)}{\partial y}\right] = F_E(y) \left\{ y \left[\frac{\exp(y) + 1}{\exp(y) - 1}\right] - 2 \right\} \geq 0. \quad (42)$$

Используя (39)–(42), формулы (37) и (38) можно преобразовать к виду:

$$\begin{aligned} s &= s_{in} - \left(\frac{\Sigma}{N}\right)\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{v,N} = s_{in} + \left(\frac{\Sigma}{N}\right)\left(\frac{\sigma'_\infty}{k_n^*}\right)F_E(y) \\ &= s_{in} + \frac{3k_B}{2} \left(\frac{1 - k_n^*}{k_n^*}\right)F_E(y), \end{aligned} \quad (43)$$

$$c_v = c_{v_{in}} - \frac{\Sigma}{N} T \left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial T^2}\right)_{v,N} = c_{v_{in}} + \frac{3k_B}{2} \left(\frac{1 - k_n^*}{k_n^*}\right)G_E(y), \quad (44)$$

$$\alpha_p B_T = (\alpha_p B_T)_{in} + \frac{3k_B}{2v} \gamma \left(\frac{1 - k_n^*}{k_n^*}\right)G_E(y), \quad (45)$$

В „термодинамическом пределе“ (т.е. когда $N \rightarrow \infty$ и $V \rightarrow \infty$ при $v = V/N = \text{const}$) из (11) получим $k_n^*(N \rightarrow \infty) \rightarrow 1$. Тогда поверхностные вклады в выражениях (43)–(45) исчезают. Как видно из (39) и (41), при $T = 0\text{ К}$ они удовлетворяют условиям (24), т.е. третье начало термодинамики соблюдается при любом размере нанокристалла.

На рис. 9 показана зависимость функций $E_w(y)$ и $F_E(y)$ из (7), и $G_E(y)$ из (42) от нормированной температуры $1/y = T/\Theta_E(N, f)$. Как видно из (42) и рис. 9, функция $G_E(y)$ удовлетворяет условиям: $G_E(1/y = 0) = 0$, $G_E(1/y = \infty) = 0$, и при $1/y = T/\Theta_E(N, f) = 0.286$ достигает максимума: $\text{MAX}[G_E(y)] = 0.676$. Из этих результатов можно сделать следующие выводы:

1) При $T = 0\text{ К}$ поверхностные вклады в удельную энтропию, в теплоемкость, в произведение $\alpha_p B_T$ и в коэффициент теплового расширения исчезают, не нарушая третьего начала термодинамики.

2) При $T/\Theta_E = \infty$ поверхностные вклады в удельную изохорную теплоемкость из (44) и в произведение $\alpha_p B_T$ из (45) исчезают, не нарушая закона классической статистической физики о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы системы, следствием которого является закон Дюлонга–Пти.

3) При $T_{\text{max}}(N, f) = 0.2145 \cdot \Theta(N, f)$ поверхностные вклады в удельную теплоемкость из (44) и в произведение $\alpha_p B_T$ из (45) достигают максимума.

4) При изоморфно-изотермо-изобарическом уменьшении размера нанокристалла величина максимума увеличивается, а значение T_{max} уменьшается.

5) При изоморфно-изомерно-изотермическом сжатии нанокристалла значения Θ и T_{max} увеличиваются.

Отметим, что максимум функции $\Delta c_v(T) = c_v(T)_{\text{Nano}} - c_v(T)_{\text{Macro}}$ при низких температурах и $P = 0$ обнаруживался и в работах других авторов (например, в [82–87]). Наличие максимума у функции $\Delta\alpha_p(T) = \alpha_p(T)_{\text{Nano}} - \alpha_p(T)_{\text{Macro}}$ при низких температурах и $P = 0$ приводит к увеличению функции $\alpha_p(T)_{\text{Nano}}$ в области низких температур, как это показано на рис. 3. Таким образом, если макрокристалл при низких температурах имеет отрицательный коэффициент теплового расширения (алмаз, кремний и др.), то переводом кристалла в наноразмерное состояние можно добиться изотермического увеличения величины $\alpha_p(T \ll \Theta)$, вплоть до положительной величины, как на это было указано в работах [14,81].

Как видно из (43)–(45), поверхностные вклады в энтропию, в теплоемкость и в коэффициент теплового расширения положительные. Однако, тепловая вариация формы поверхности нанокристалла может вносить

определенный вклад, как в энтропию, так и в теплоемкость нанокристалла. Если при изохорном нагреве функция Σ/N изменяется, то исходя из (36), видно, что дополнительные (по сравнению с (37)) слагаемые могут привести к ряду эффектов, которые обусловлены только лишь тепловой вариацией формы нанокристалла. Если в формуле для энтропии в (36) выполняется неравенство:

$$\left(\frac{\partial \ln(\Sigma/N)}{\partial T}\right)_{v,N} = \left(\frac{\partial \ln(Z_s(f))}{\partial T}\right)_{v,N} > -\left(\frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial T}\right)_{v,N} > 0, \quad (46)$$

т.е. если удельная поверхность при изохорическом нагреве возрастает больше, чем уменьшается поверхностная энергия, то поверхностный вклад в удельную энтропию нанокристалла будет отрицателен: $s_{sf} = s - s_{in} < 0$.

Если в формуле (36) для теплоемкости выполняется условие:

$$\left(\frac{\Sigma}{N}\right)\left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2}\right)_{v,N} + 2\left(\frac{\partial(\Sigma/N)}{\partial T}\right)_{v,N}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{v,N} + \sigma\left(\frac{\partial^2(\Sigma/N)}{\partial T^2}\right)_{v,N} > 0, \quad (47)$$

то поверхностный вклад в удельную теплоемкость нанокристалла будет отрицателен: $c_{vsf} = c_v - c_{vin} < 0$. Такая ситуация возможна для нанокристалла с неравновесной морфологией. Например, если при нагреве „некубического“ (пластинчатого, стержневидного или „фрактального“) нанокристалла его форма будет переходить к энергетически-оптимальной форме и его удельная площадь поверхности будет уменьшаться (при постоянных значениях v и N), то освобождающаяся таким путем поверхностная энергия будет уменьшать удельную теплоемкость нанокристалла. Однако такие релаксационные процессы не должны приводить к нарушению условия устойчивости термодинамического равновесия системы [15]: $c_v > 0$ и $c_p > 0$. Поэтому реализация в нанокристалле состояния с отрицательной теплоемкостью невозможна, как на это и было указано в работе [88].

Уменьшение удельной поверхностной энергии при изотермическом уменьшении размера нанокристалла было отмечено во многих работах (см., например, [7,9,40,49,56]). Из формулы (13) видно, что уменьшение функции $\sigma(N)$ при изоморфно-изобарно-изотермическом уменьшении N обусловлено как увеличением значения c/r_o , так и уменьшением функции $\Theta(k_n, c)$. Вместе с тем имеются статьи, в которых получено увеличение функции $\sigma(N)$ при изоморфно-изотермическом уменьшении N (см., например, [8]). Как было показано нами в работах [10,32], в таких статьях нанокристалл сжимался поверхностным давлением, которое возрастало при изоморфно-изотермическом уменьшении N . Это сжатие и привело в таких расчетах

к росту функции $\sigma(N)$ при изоморфно-изотермическом уменьшении размера нанокристалла.

Как было показано в работе [11], уменьшение функций $B_T(N)$ и $\sigma(N)$ при изоморфно-изобарно-изотермическом уменьшении N приводит к увеличению коэффициента Пуассона (Poisson's ratio) $\mu_p(N)$. При этом нормированные (на значение для макрокристалла) зависимости для модуля упругости (B^*), модуля Юнга (Y^*) и модуля сдвига (G^*) удовлетворяют неравенству:

$$B^* > Y^* > G^* > k_n^*. \quad (48)$$

Увеличение коэффициента Пуассона при уменьшении толщины нанопластины или наностержня было получено как экспериментально для алмаза в [75] и золота в [89], так и теоретически для W в [90], и для Cu и Ta в [91]. Все эти результаты подтверждают корректность нашего метода расчета функций $\sigma(T, v, N)$ и $P(T, v, N)$, которые лежат в основе как температурных, так и барических изменений всех решеточных свойств нанокристалла.

Заметим, что для расчета решеточных и поверхностных свойств однокомпонентных кристаллов нами была использована модель кристалла Эйнштейна, т.е. модель независимых гармонических осцилляторов. При этом, как было показано в работах [19,32,60,62], нами было получено хорошее согласие с экспериментом. Это означает, что ангармонизм колебаний атомов вносит малый вклад как в коэффициент теплового расширения, и теплоемкость, так и в поверхностные свойства и температуру плавления кристалла. Это утверждение согласуется с результатами работ [54,59,92–96], в которых было показано, что влияние ангармонизма колебаний атомов на свойства как классических [54,59,92–94], так и квантовых [59,95,96] однокомпонентных кристаллов незначительное. Как было нами показано, плавление обусловлено делокализацией определенной доли атомов как макро- [61], так и нанокристалла [31,97].

Также отметим, что в выражениях (4)–(20), также, как и в наших работах [10–14,16,19,32], не учитывается вклад электронной подсистемы в термодинамические параметры. Это обусловлено тем, что потенциал (1) по определению описывает парное взаимодействие электронных атомов. Кроме того, как было показано в работах [98–101], погрешности, возникающие при расчете решеточных свойств вследствие исключения из рассмотрения электронной подсистемы, пренебрежимо малы. Например, как указано в [98], для макрокристалла золота вклад электронной подсистемы в давление составляет 0.01 и 0.5 GPa при 1000 K и 5000 K, соответственно. Этот вклад существенно меньше погрешности измерений давления при этих температурах.

5. Заключение

Таким образом, аналитическим методом, который использует парный 4-х параметрический потенциал меж-

атомного взаимодействия Ми–Леннарда–Джонса, изучены изменения уравнения состояния и барических зависимостей различных свойств золота при переходе от макрокристалла к нанокристаллу кубической или стержневидной формы из $N = 306$ атомов.

Показано, что при $P = 0$ удельный (на атом) объем для нанокристалла больше, чем в макрокристалле. Причем, эта разница тем больше, чем выше температура, или чем заметнее форма нанокристалла отклонена от наиболее энергетически оптимальной формы (для RP-модели это куб).

При любом давлении и температуре при изотермо-изобарическом уменьшении N уменьшаются следующие функции: Θ , q , B_T , T_m . При этом увеличиваются значения следующих свойств: $\Theta'(P)$, γ , α_p , $|\alpha'_p(P)|$, $C_i(P)$, $|C'_i(P)|$, $|\sigma'(T)_i|$. Показано, что такие свойства как: $\alpha_p \cdot B_T$, $B'(P)$, σ , $\sigma'(P)$, $T'_m(P)$, могут менять свою размерную зависимость при изменении P – T -условий.

Показано, что при любых давлениях температура плавления $T_m(P, N, f)$ уменьшается как при изоморфно-изобарном уменьшении числа атомов N , так и при изомерно-изобарном отклонении формы нанокристалла от энергетически оптимальной формы (для RP-модели это куб). Показано, что величина барической производной температуры плавления $T'_m(P)$ для нанокристалла при низких давлениях больше, а при высоких давлениях меньше, чем величина $T'_m(P)$ для макрокристалла. При этом зависимость функции $T'_m(P)$ от размера нанокристалла незначительная, т.е. при постоянных N – f -аргументах барические зависимости $T_m(P, \infty)$ и $T_m(P, N, f)$ практически параллельны.

Показано, что при изотермо-изобарическом уменьшении N функции k_n , Θ и $\sigma(N)$ уменьшаются тем заметнее, чем больше форма нанокристалла отклонена от наиболее энергетически оптимальной формы. Это приводит к тому, что при отклонении формы нанокристалла от энергетически оптимальной формы размерные изменения барических зависимостей свойств нанокристалла увеличиваются.

Благодарности

Автор выражает благодарность проф. В.М. Самсонову, а также С.П. Крамынину, К.Н. Магомедову, З.М. Сурхатовой, Н.Ш. Газановой и М.М. Гаджиевой за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] N.R.C. Corsini, W.R. Little, A. Karatutlu, Y. Zhang, O. Ersoy, P.D. Haynes, C. Molteni, N.D.M. Hine, I. Hernandez, J. Gonzalez, F. Rodriguez, V.V. Brazhkin, A. Sapelkin. *Nano Lett.* **15**, 11, 7334 (2015). DOI: 0.1021/acs.nanolett.5b02627
- [2] F. Bai, K. Bian, X. Huang, Z. Wang, H. Fan. *Chem. Rev.* **119**, 12, 7673 (2019). DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00023
- [3] I.M. Padilla Espinosa, T.D.B. Jacobs, A. Martini. *Nanoscale Res. Lett.* **17**, 1, 96 (2022). DOI: 10.1186/s11671-022-03734-z
- [4] W.R. Tyson, W.A. Miller. *Surf. Sci.* **62**, 1, 267 (1977). DOI: 10.1016/0039-6028(77)90442-3
- [5] S.N. Zhevnenko, I.S. Petrov, D. Scheiber, V.I. Razumovskiy. *Acta Materialia* **205**, 116565 (2021). DOI: 10.1016/j.actamat.2020.116565
- [6] S. Zhu, K. Xie, Q. Lin, R. Cao. *Advances. Colloid. Interface Sci.* **315**, 102905 (2023). DOI: 10.1016/j.cis.2023.102905
- [7] X. Zhang, W. Li, H. Kou, J. Shao, Y. Deng, X. Zhang, J. Ma, Y. Li, X. Zhang. *J. App. Phys.* **125**, 18, 185105 (2019). DOI: 10.1063/1.5090301
- [8] H. Amara, J. Nelayah, J. Creuze, A. Chmielewski, D. Alloyeau, C. Ricolleau, B. Legrand. *Phys. Rev. B* **105**, 16, 165403 (2022). DOI: 10.1103/PhysRevB.105.165403
- [9] E.H. Abdul-Hafidh. *J. Nanoparticle Res.* **24**, 12, 266 (2022). DOI: 10.1007/s11051-022-05638-6
- [10] M.N. Magomedov. *Phys. Rev. B* **109**, 3, 035405 (2024). DOI: 10.1103/PhysRevB.109.035405
- [11] M.H. 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]
- [12] M.H. Магомедов. *ЖТФ* **83**, 9, 56 (2013). [M.N. Magomedov. *Tech. Phys.* **58**, 9, 1297 (2013)]. DOI: 10.1134/S106378421309020X
- [13] M.H. Магомедов. *ФТТ* **46**, 5, 924 (2004). [M.N. Magomedov. *Phys. Solid State* **46**, 5, 954 (2004)]. DOI: 10.1134/1.1744976
- [14] M.H. Магомедов. *Кристаллография* **62**, 3, 487 (2017). [M.N. Magomedov. *Crystallogr. Reps* **62**, 3, 480 (2017)]. DOI: 10.1134/S1063774517030142
- [15] Л. Жирифалько, *Статистическая физика твердого тела*, Мир, М. (1975). 383 с. [L.A. Girifalco, *Statistical Physics of Materials*, J. Wiley and Sons Ltd., New York (1973). 346 p].
- [16] M.H. Магомедов. *ФТТ* **63**, 9, 1415 (2021). DOI: 10.21883/FIT.2021.09.51279.080 [M.N. Magomedov. *Phys. Solid State* **63**, 10, 1465 (2021). DOI: 10.1134/S1063783421090250].
- [17] P. Richard, A. Castellano, R. Béjaud, L. Baguet, J. Bouchet, G. Geneste, F. Bottin. *Phys. Rev. Lett.* **131**, 20, 206101 (2023). DOI: 10.1103/PhysRevLett.131.206101
- [18] 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**, 6546, 1063 (2021). DOI: 10.1126/science.abh0364
- [19] M.H. Магомедов. *ФТТ* **64**, 7, 765 (2022). DOI: 10.21883/FIT.2022.07.52559.319 [M.N. Magomedov. *Phys. Solid State* **64**, 7, 765 (2022). DOI: 10.21883/PSS.2022.07.54579.319]
- [20] G. Weck, V. Recoules, J.A. Queyroux, F. Datchi, J. Bouchet, S. Ninet, G. Garbarino, M. Mezouar, P. Loubeyre. *Phys. Rev. B* **101**, 1, 014106 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevB.101.014106.
- [21] P. Cheyssac, R. Kofman, R. Garrigos. *Phys. Scripta* **38**, 2, 164 (1988). DOI: 10.1088/0031-8949/38/2/009
- [22] R. Garrigos, P. Cheyssac, R. Kofman. *Z. Phys. D* **12**, 1–4, 497 (1989). DOI: 10.1007/BF01427006

- [23] S.L. Lai, J.Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, L.H. Allen. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1, 99 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.99
- [24] G. Kellermann, A.F. Craievich. *Phys. Rev. B* **78**, 5, 054106 (2008). DOI: 10.1103/physrevb.78.054106
- [25] F. Ercolessi, W. Andreoni, E. Tosatti. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 7, 911 (1991). DOI: 10.1103/physrevlett.66.911
- [26] Y. Qi, T. Çağın, W.L. Johnson, W.A. Goddard III. *J. Chem. Phys.* **115**, 1, 385 (2001). DOI: 10.1063/1.1373664
- [27] T.S. Zhu, M. Li. *Mater. Res. Bull.* **63**, 253 (2015). DOI: 10.1016/j.materresbull.2014.12.010
- [28] М.Н. Магомедов. *ЖТФ* **81**, 9, 57 (2011). [M.N. Magomedov. *Tech. Phys.* **56**, 9, 1277 (2011)]. DOI: 10.1134/S106378421109012X
- [29] М.Н. Магомедов. *ЖТФ* **84**, 5, 46 (2014). [M.N. Magomedov. *Tech. Phys.* **59**, 5, 675 (2014)]. DOI: 10.1134/S1063784214050211
- [30] М.Н. Магомедов. *ЖТФ* **86**, 5, 92 (2016). [M.N. Magomedov. *Tech. Phys.* **61**, 5, 730 (2016)]. DOI: 10.1134/S1063784216050157
- [31] M.N. Magomedov. *J. Mol. Liq.* **285**, 106 (2019). DOI: 10.1016/j.molliq.2019.04.032
- [32] М.Н. Магомедов. *ФТТ* **66**, 3, 442 (2024). DOI: 10.61011/FTT.2024.03.57487.272 [M.N. Magomedov. *Phys. Solid State* **66**, 3, 428 (2024)]. DOI: 10.61011/PSS.2024.03.57947.272]
- [33] 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
- [34] E.N. Ahmedov. *J. Phys.: Conf. Ser.* **1348**, 012002, 1 (2019). DOI: 10.1088/1742-6596/1348/1/012002
- [35] С.П. Крамынин. *Физика Металлов и Металловедение* **123**, 2, 119 (2022). DOI: 10.31857/S0015323022020061 [S.P. Kramynin. *Phys. Met. Metallography* **123**, 2, 107 (2022)]. DOI: 10.1134/S0031918X22020065]
- [36] S.P. Kramynin. *J. Phys. Chem. Solids* **152**, 109964 (2021). DOI: 10.1016/j.jpcc.2021.109964
- [37] S.P. Kramynin. *Solid State Sci.* **124**, 106814 (2022). DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2022.106814
- [38] И.Ф. Головнев, Е.И. Головнева. *Физическая мезомеханика* **22**, 2, 86 (2019). DOI: 10.24411/1683-805X-2019-12008 [I.F. Golovnev, E.I. Golovneva. *Phys. Mesomech.* **23**, 3, 189 (2020)]. DOI: 10.1134/S1029959920030017
- [39] M. Zhao, Y. Xia. *Nature Rev. Mater.* **5**, 6, 440 (2020). DOI: 10.1038/s41578-020-0183-3
- [40] S. Xiong, W. Qi, Y. Cheng, B. Huang, M. Wang, Y. Li. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 22, 10652 (2011). DOI: 10.1039/c0cp90161j
- [41] M. Zhu, J. Liu, Q. Huang, J. Dong, X. Yang. *J. Phys. D* **55**, 48, 485303 (2022). DOI: 10.1088/1361-6463/ac9485
- [42] E. Purushotham, V. Radhika. *Mater. Today: Proc.* **47**, 15, 4993 (2021). DOI: 10.1016/j.matpr.2021.04.451
- [43] C.Q. Sun. *Progress. Mater. Sci.* **54**, 2, 179 (2009). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2008.08.001
- [44] M. Goyal, B.R.K. Gupta. *Mod. Phys. Lett. B* **33**, 26, 1950310 (2019). DOI: 10.1142/s021798491950310x
- [45] М.Н. Магомедов. *Поверхность. Рентген, синхротр., и нейтрон. исслед.* **1**, 99 (2012). [M.N. Magomedov. *J. Surf. Investigation. X-ray, Synchrotron. Neutron Techniques* **6**, 1, 86 (2012)]. DOI: 10.1134/S1027451012010132
- [46] Y.F. Zhu, J.S. Lian, Q. Jiang. *J. Phys. Chem. C* **113**, 39, 16896 (2009). DOI: 10.1021/jp902097f
- [47] V. Pandey, M. Kumar. *Pramana* **97**, 3, 88 (2023). DOI: 10.1007/s12043-023-02552-x
- [48] G. Kellermann, F.L.C. Pereira, A.F. Craievich. *J. Non-Cryst. Solids* **635**, 122995 (2024). DOI: 10.1016/j.jnoncrsol.2024.122995
- [49] D. Shekhawat, M. Vauth, J. Pezoldt. *Inorganics* **10**, 4, 56 (2022). DOI: 10.3390/inorganics10040056
- [50] S. Schönecker, X. Li, B. Johansson, S.K. Kwon, L. Vitos. *Sci. Rep.* **5**, 1, 14860 (2015). DOI: 10.1038/srep14860
- [51] T. Cheng, D. Fang, Y. Yang. *App. Surf. Sci.* **393**, 364 (2017). DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.09.147
- [52] D. Scheiber, O. Renk, M. Popov, L. Romaner. *Phys. Rev. B* **101**, 17, 174103 (2020). DOI: 10.1103/PhysRevB.101.174103
- [53] A.O. Tıpeev, J.P. Rino, E.D. Zanotto. *J. Chem. Phys.* **155**, 9, 094101 (2021). DOI: 10.1063/5.0059882
- [54] A. Forslund, A. Ruban. *Phys. Rev. B* **105**, 4, 045403 (2022). DOI: 10.1103/PhysRevB.105.045403
- [55] C. Li, S. Lu, S. Divinski, L. Vitos. *Acta Mater.* **255**, 119074 (2023). DOI: 10.1016/j.actamat.2023.119074
- [56] В.М. Самсонов, С.А. Васильев, И.В. Талызин, К.К. Небывалова, В.В. Пуйтов. *Журн. Физ. Химии* **97**, 8, 1167 (2023). DOI: 10.31857/S004445372308023X [V.M. Samsonov, S.A. Vasilev, I.V. Talyzin, K.K. Nebyvalova, V.V. Puitov. *Russ. J. Phys. Chem. A* **97**, 8, 1751 (2023)]. DOI: 10.1134/S003602442308023X]
- [57] G. Kellermann, F.L.C. Pereira, A.F. Craievich. *J. Appl. Cryst.* **53**, 2, 455 (2020). DOI: 10.1107/S1600576720002101
- [58] L. Keerthana, G. Dharmalingam. *J. Phys. Chem. Solids* **185**, 111800 (2024). DOI: 10.1016/j.jpcc.2023.111800
- [59] G. de With. *Chem. Rev.* **123**, 23, 13713 (2023). DOI: 10.1021/acs.chemrev.3c00489
- [60] М.Н. Магомедов. *ФТТ* **65**, 5, 734 (2023). DOI: 10.21883/FTT.2023.05.55489.46 [M.N. Magomedov. *Phys. Solid State* **65**, 5, 708–717 (2023)]. DOI: 10.21883/PSS.2023.05.56040.46]
- [61] М.Н. Магомедов. *Физика Металлов и Металловедение* **105**, 2, 127 (2008). [M.N. Magomedov. *Phys. Met. Metallography* **105**, 2, 116 (2008)]. DOI: 10.1134/S0031918X08020038
- [62] М.Н. Магомедов. *ФТТ* **66**, 2, 232 (2024). DOI: 10.61011/FTT.2024.02.57247.241 [M.N. Magomedov. *Phys. Solid State* **66**, 2, 221 (2024)]. DOI: 10.61011/PSS.2024.02.57919.241]
- [63] D. Errandonea. *J. Appl. Phys.* **108**, 3, 033517 (2010). DOI: 10.1063/1.3468149
- [64] D.M. Foster, T. Pavludis, J. Kioseoglou, R.E. Palmer. *Nature Commun.* **10**, 1, 2583 (2019). DOI: 10.1038/s41467-019-10713-z
- [65] J. Chen, X. Fan, J. Liu, C. Gu, Y. Shi, D.J. Singh, W. Zheng. *J. Phys. Chem. C* **124**, 13, 7414 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b10769
- [66] C. Zeni, K. Rossi, T. Pavludis, J. Kioseoglou, S. de Gironcoli, R.E. Palmer, F. Baletto. *Nature Commun.* **12**, 1, 6056 (2021). DOI: 10.1038/s41467-021-26199-7
- [67] B.K. Pandey, R.L. Jaiswal. *Physica B: Condensed Matter* **651**, 414602 (2023). DOI: 10.1016/j.physb.2022.414602
- [68] H. Sheng, B. Xiao, X. Jiang. *Physica B: Condens. Matter* **667**, 415193 (2023). DOI: 10.1016/j.physb.2023.415193

- [69] G. Poletaev, A. Sannikov, Y. Bebikhov, A. Semenov. *Mol. Simul.* **50**, 10, 1 (2024). DOI: 10.1080/08927022.2024.2342972
- [70] E.N. Ahmedov. *Physica B: Condens. Matter* **571**, 252 (2019). DOI: 10.1016/j.physb.2019.07.027
- [71] B.S. Murty, M.K. Datta, S.K. Pabi. *Sādhanā* **28**, 1–2, 23 (2003). DOI: 10.1007/BF02717124
- [72] M.S. Omar. *Int. J. Thermophys.* **37**, 1, 11 (2016). DOI: 10.1007/s10765-015-2026-9
- [73] Y.H. Zhao, Y.T. Zhu. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **48**, 1, 52 (2017). https://www.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_14817/04_14817_zhao.pdf
- [74] M.S. Omar. *J. Therm. Anal. Calorim.* **148**, 24, 14023 (2023). DOI: 10.1007/s10973-023-12689-x
- [75] M. Mohr, A. Caron, P. Herbeck-Engel, R. Bennewitz, P. Gluche, K. Brühne, H.-J. Fecht. *J. Appl. Phys.* **116**, 12, 124308 (2014). DOI: 10.1063/1.4896729
- [76] W. Li, X. Wang, L. Gao, Y. Lu, W. Wang. *Materials* **12**, 23, 3913 (2019). DOI: 10.3390/ma12233913
- [77] J.J. Li, B.B. Lu, H.J. Zhou, C.Y. Tian, Y.H. Xian, G.M. Hu, R. Xia. *Phys. Lett. A* **383**, 16, 1922 (2019). DOI: 10.1016/j.physleta.2018.10.053
- [78] X. Ou, Y. Shen, Y. Yang, Z. You, P. Wang, Y. Yang, X. Tian. *Materials* **16**, 13, 4618 (2023). DOI: 10.3390/ma16134618
- [79] Y.Q. Hu, J.F. Xu, L. Su, Y.H. Zhang, S.H. Ding, Y.H. Shen, R. Xia. *Mater. Chem. Phys.* **296**, 127270 (2023). DOI: 10.1016/j.matchemphys.2022.127270
- [80] M. Popov, V. Churkin, D. Ovsyannikov, A. Khabibrakhmanov, A. Kirichenko, E. Skryleva, Y. Parkhomenko, M. Kuznetsov, S. Nosukhin, P. Sorokin, S. Terentiev, V. Blank. *Diam. Relat. Mater.* **96**, 52 (2019). DOI: 10.1016/j.diamond.2019.04.033
- [81] М.Н. Магомедов. *Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед.* **11**, 104 (2015). [M.N. Magomedov. *J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron Neutron Techn.* **9**, 6, 1236 (2015)]. DOI: 10.1134/S1027451015060154
- [82] V.N. Likhachev, G.A. Vinogradov, M.I. Alymov. *Phys. Lett. A* **357**, 3, 236 (2006). DOI: 10.1016/j.physleta.2006.04.050
- [83] I. Avramov, M. Michailov. *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 29, 295224 (2008). DOI: 10.1088/0953-8984/20/29/295224
- [84] H. Lei, J. Li, J. Luo. *Nanoscale* **7**, 15, 6762 (2015). DOI: 10.1039/C5NR00056D
- [85] R. Carles, P. Benzo, B. Pécassou, C. Bonafos. *Sci. Rep.* **6**, 1, 39164 (2016). DOI: 10.1038/srep39164
- [86] T. Vasina, J. Bernard, Magali Benoit, F. Calvo. *Phys. Rev. B* **105**, 24, 245406 (2022). DOI: 10.1103/PhysRevB.105.245406
- [87] K. Gu, H. Wu, J. Su, P. Sun, P.H. Tan, H. Zhong. *Nano Lett.* **24**, 13, 4038 (2024). DOI: 10.1021/acs.nanolett.4c01021
- [88] K. Michaelian, I. Santamaría-Holek. *Entropy* **19**, 7, 314 (2017). DOI: 10.3390/e19070314
- [89] A.I. Oliva, G.G. Comparán-Rodríguez, V. Sosa, A.I. Oliva-Avilés. *J. Mater. Sci.* **58**, 20, 8563 (2023). DOI: 10.1007/s10853-023-08536-x
- [90] P. Villain, P. Beauchamp, K.F. Badawi, P. Goudeau, P.-O. Renault. *Scr. Mater.* **50**, 9, 1247 (2004). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2004.01.033
- [91] M. Krief, Y. Ashkenazy. *Phys. Rev. Res.* **6**, 2, 023253 (2024). DOI: 10.1103/PhysRevResearch.6.023253
- [92] B. Grabowski, L. Ismer, T. Hickel, J. Neugebauer. *Phys. Rev. B* **79**, 13, 134106 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevB.79.134106
- [93] C. Freysoldt, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer, G. Kresse, A. Janotti, C.G. Van de Walle. *Rev. Mod. Phys.* **86**, 1, 253 (2014). DOI: 10.1103/RevModPhys.86.253
- [94] D.D. Satikunvar, N.K. Bhatt, B.Y. Thakore. *J. App. Phys.* **129**, 3, 035107 (2021). DOI: 10.1063/5.0022981
- [95] M. Borinaga, I. Errea, M. Calandra, F. Mauri, A. Bergara. *Phys. Rev. B* **93**, 17, 174308 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.93.174308
- [96] I. Loa, F. Landgren. *J. Phys.: Condens. Matter* **36**, 18, 185401 (2024). DOI: 10.1088/1361-648X/ad1e08
- [97] М.Н. Магомедов. *ЖТФ* **80**, 9, 141 (2010). [M.N. Magomedov. *Tech. Phys.* **55**, 9, 1373 (2010)]. DOI: 10.1134/S1063784210090227
- [98] M. Matsui. *J. Phys.: Conf. Ser. — IOP Publ.* **215**, 1, 012197 (2010). DOI: 10.1088/1742-6596/215/1/012197
- [99] 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
- [100] А.М. Молодец, А.А. Голышев, Д.В. Шахрай. *ЖЭТФ* **151**, 3, 550 (2017). DOI: 10.7868/S0044451017030000. [A.M. Molodets, A.A. Golyshev, D.V. Shakhrai. *J. Exp. Theor. Phys.* **124**, 3, 469 (2017). DOI: 10.1134/S1063776117030049].
- [101] Д.К. Белашенко. *УФН* **190**, 12, 1233 (2020). DOI: 10.3367/UFNr.2020.01.038761 [D.K. Belashchenko. *Physics. Uspekhi* **63**, 12, 1161 (2020). DOI: 10.3367/UFNe.2020.01.038761].

Редактор А.Н. Смирнов