01,07,08,13

Изучение поверхностных свойств и температуры плавления родия при различных давлениях

© М.Н. Магомедов

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

E-mail: mahmag4@mail.ru

Поступила в Редакцию 16 апреля 2025 г.
В окончательной редакции 9 июля 2025 г.
Принята к публикации 11 июля 2025 г.

Предложен аналитический метод для расчета решеточных и поверхностных свойств родия (Rh) при любых (соответствующих твердой фазе) значениях температуры T и давления P. В рамках этого метода самосогласованным способом определены параметры парного межатомного потенциала Ми–Леннарда-Джонса для Rh. Полученные параметры потенциала были протестированы при расчете уравнения состояния и барических зависимостей модуля упругости (B_T) и коэффициента теплового расширения. Данным аналитическим методом впервые изучены поверхностные свойства родия: удельная поверхностная энергия (σ) и производные σ по температуре и по давлению: $\sigma'(P)_T = (\partial\sigma/\partial P)_T$. Получены как барические зависимости указанных функций вдоль трех изотерм: 300, 1000, 2000 K, так и температурные зависимости вдоль трех изобар: 0, 50, 100 GPa. Получены оценки для точки фрагментации родия при различных температурах. Показано, что функция $\sigma'(P)$ для родия линейно зависит от величины производной модуля упругости по давлению $B'(P) = (\partial B_T/\partial P)_T$. Изучены зависимости коэффициента Пуассона от давления и температуры. Рассчитана барическая зависимость температуры плавления Rh. Изучено влияние электронной подсистемы на полученные зависимости.

Ключевые слова: уравнение состояния, модуль упругости, тепловое расширение, поверхностная энергия, температура Дебая, параметр Грюнайзена.

DOI: 10.61011/FTT.2025.08.61307.80-25

1. Введение

Родий (Rh) — это один из шести переходных металлических элементов „платиновой группы“ (рутений, родий, палладий, осмий, иридий, платина), которые имеют схожие физические и химические свойства. Родий был открыт английским ученым Уильямом Гайдом Волластоном (William Hyde Wollaston) в 1803 г. Благодаря своей коррозионной стойкости, высокой температуре плавления (2236 K), низкому электрическому сопротивлению, высокой отражательной способности, структурной стабильности и каталитическим свойствам, Rh широко применяется в различных областях науки и техники. Уникальные свойства Rh изучаются давно, как экспериментально, так и теоретически [1–13]. Вместе с тем, ввиду трудностей получения и очистки Rh от примесей некоторые его свойства экспериментально либо слабо изучены, либо не изучены вообще. Теоретическое изучение свойств Rh было проведено также методами компьютерного моделирования. Однако проведенные в последнее время расчеты как уравнения состояния, так и барических зависимостей различных свойств Rh показали противоречивые результаты [9–14]. Некоторые свойства Rh даже теоретически не изучены. Например, в литературе нет сведений о зависимости удельной поверхностной энергии Rh ни от температуры T, ни от давления P. Вместе с тем, возрастающее использование Rh в каталитических преобразователях, а также в металлоорганической химии требует подробного изучения поверхностных свойств Rh при различных $P-T$-условиях. При этом, если уравнение состояния, модуль упругости и тепловое расширение твердого Rh в последнее время были подробно изучены [8–13], то барическая зависимость температуры плавления ($T_{\mathrm{m}}(P)$) для Rh изучена очень мало. В литературе известна только одна экспериментальная работа H.M. Strong и F.P. Bundy 1959 г. [1] по изучению зависимости $T_{\mathrm{m}}(P)$ родия. Недавно были выполнены две теоретические работы по изучению зависимости $T_{\mathrm{m}}(P)$ для Rh: с помощью метода Full-Potential Linear Muffin-Tin Orbital (FM-LMTO) компьютерного моделирования в [9] и методом статистических моментов (statistical moment method, SMM) в [14]. В связи с этим в настоящей работе аналитическим методом (т. е. без компьютерного моделирования и искусственного интеллекта), который был представлен в [15–17], с единых позиций рассчитаны уравнение состояния и барические зависимости решеточных и поверхностных свойств Rh. В рамках этого же метода изучена барическая зависимость температуры плавления Rh.

2. Метод расчета

Используемый нами аналитический метод расчета свойств однокомпонентного кристалла был подробно

представлен в [15–17]. Для описания парного межатомного взаимодействия в данном методе используется четырехпараметрический потенциал Ми–Леннарда-Джонса, который имеет следующий вид:

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

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

Используя приближение „взаимодействия только ближайших соседей“, а для колебательного спектра применяя модель кристалла Эйнштейна, для удельной (на единицу площади) поверхностной энергии грани (100) макрокристалла (σ), ее изохорной и изобарной производных по температуре и производной σ по удельной площади в [15,16] были получены следующие выражения:

$$\sigma(k_\mathrm{n}, R, T) = -\frac{k_\mathrm{n} D R^2}{12\alpha^{2/3} r_0^2}\left[U(R) + 3H_\mathrm{w}(R, T)\right], \qquad (2)$$

$$\sigma'(T)_v = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_v = -\frac{3k_\mathrm{B} R^2 \gamma}{2\alpha^{2/3}(b+2) r_0^2} F_\mathrm{E}\left(\frac{\Theta_\mathrm{E}}{T}\right), \qquad (3)$$

$$\sigma'(T)_P = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_P = \sigma'(T)_v + v\alpha_p\left(\frac{\partial\sigma}{\partial v}\right)_T$$

$$= \sigma'(T)_v - \frac{2}{3}\sigma\alpha_p\Delta_p, \qquad (4)$$

$$\Delta_p = -\left[\frac{\partial\ln(\sigma)}{\partial\ln(\Sigma)}\right]_T = -\frac{1}{2}\left[\frac{\partial\ln(\sigma)}{\partial\ln(c)}\right]_T = -\frac{3}{2}\left[\frac{\partial\ln(\sigma)}{\partial\ln(v/v_0)}\right]_T$$

$$= 1 + \frac{U'(R) - \left[q - \gamma t_y\left(\Theta_\mathrm{E}/T\right)\right]9H_\mathrm{w}(R, T)}{2[U(R) + 3H_\mathrm{w}(R, T)]}. \qquad (5)$$

Здесь k_n — первое координационное число, $R = r_0/c$ — относительная линейная плотность кристалла, $c = (6k_\mathrm{p}\, v/\pi)^{1/3}$ — расстояние между центрами ближайших атомов, k_p — коэффициент упаковки структуры, $v = V/N$ — удельный объем, V и N — объем и число атомов кристалла, $\alpha = \pi/(6k_\mathrm{p})$, $k_\mathrm{B} = 1.3807 \cdot 10^{-23}$ J/K — постоянная Больцмана, Θ_E — температура Эйнштейна, которая связана с температурой Дебая соотношением [17,18] $\Theta = (4/3)\Theta_\mathrm{E}$, $\gamma = -(\partial\ln\Theta/\partial\ln v)_T$ и $q = (\partial\ln/\partial\ln v)_T$ — первый и второй параметры Грюнайзена, $\alpha_p = (\partial\ln v/\partial T)_P$ — коэффициент теплового объемного расширения, Σ — площадь поверхности системы,

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

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

$$H_\mathrm{w}(R, T) = \frac{6\gamma}{(b+2)}\frac{k_\mathrm{B}\Theta_\mathrm{E}}{Dk_\mathrm{n}} E_\mathrm{w}\left(\frac{\Theta_\mathrm{E}}{T}\right),$$

$$E_\mathrm{w}(y) = 0.5 + \frac{1}{[\exp(y) - 1]}, \quad F_\mathrm{E}(y) = \frac{y^2\exp(y)}{[\exp(y) - 1]^2},$$

$$t_y(y) = 1 - \frac{2y\exp(y)}{[\exp(2y) - 1]}, \quad v_0 = \frac{\pi r_0^3}{6k_P}.$$

Легко видеть, что при $T \to 0$ K функции из (3) и (4) стремятся к нулю при любом значении плотности R, что согласуется с третьим началом термодинамики. Формулы для расчета температуры Дебая Θ и параметров Грюнайзена, уравнения состояния $P(v, T)$, $c(P, T)$, коэффициента теплового расширения $\alpha_p(P, T)$ и других свойств кристалла в рамках этого метода были изложены в наших работах [15,16].

Полученные выражения (2)–(5) позволяют рассчитать зависимость поверхностных свойств от нормированного объема $v/v_0 = (c/r_0)^3 = R^{-3}$ и температуры для однокомпонентного кристалла с данной структурой (т.е. при данных значениях k_n и k_p), если известны параметры межатомного потенциала (1). Отметим, что в выражениях (2)–(5) не учитываются ни вакансии, ни самодиффузия атомов, ибо, как было показано в [19,20], их влияние при сжатии кристалла становится пренебрежимо малым. Здесь, как и в [15,16,20], не учитывается вклад электронной подсистемы в термодинамические параметры, ибо потенциал (1) описывает парное взаимодействие электронейтральных атомов. Кроме того, как было показано в работах [21–24], погрешности, возникающие при расчете решеточных свойств вследствие исключения из рассмотрения электронной подсистемы, пренебрежимо малы. Например, как указано в [21], для золота вклад электронной подсистемы в давление составляет 0.01 и 0.5 GPa при 1000 и 5000 K соответственно. Этот вклад существенно меньше погрешности измерений давления при этих температурах.

В работе [25] нами был предложен метод для расчета зависимости $T_\mathrm{m}(P)$ для однокомпонентного кристалла, в котором зависимость $T_\mathrm{m}(P)$ рассчитывается по формуле

$$T_\mathrm{m}(P) = T_\mathrm{m}\big(P, T_\mathrm{m}(0)\big)\exp\Big[-\frac{b}{3}\alpha_p\big(P, T_\mathrm{m}(0)\big)$$

$$\times\left[T_\mathrm{m}\big(P, T_\mathrm{m}(0)\big) - T_\mathrm{m}(0)\right]\Big], \qquad (6)$$

где $T_\mathrm{m}(0)$ — температура плавления кристалла при $P = 0$, $\alpha_p\big(P, T_\mathrm{m}(0)\big)$ — коэффициент теплового расширения при давлении P, рассчитанный вдоль изотермы $T_\mathrm{m}(0)$,

$$T_\mathrm{m}\big(P, T_\mathrm{m}(0)\big) = T_\mathrm{m}(0)\left[\frac{c\big(P, T_\mathrm{m}(0)\big)\Theta\big(P, T_\mathrm{m}(0)\big)}{c\big(0, T_\mathrm{m}(0)\big)\Theta\big(0, T_\mathrm{m}(0)\big)}\right]^2$$

$$\times\frac{f_y\big(y_\mathrm{w}\big(P, T_\mathrm{m}(0)\big)\big)}{f_y\big(y_\mathrm{w}\big(0, T_\mathrm{m}(0)\big)\big)}. \qquad (7)$$

Функция $f_y(y_\mathrm{w})$ появляется в (7) в связи с учетом квантовых эффектов и имеет вид

$$f_y(y_\mathrm{w}) = \frac{2[1 - \exp(-y_\mathrm{w})]}{y_\mathrm{w}[1 + \exp(-y_\mathrm{w})]}, \quad y_\mathrm{w} = \frac{\Theta_\mathrm{E}}{T} = \frac{3\Theta}{4T}.$$

Данный метод был протестирован в [25] при вычислении зависимости $T_{\mathrm{m}}(P)$ для кристаллов золота, платины и ниобия, и показал хорошие результаты.

3. Результаты расчета

3.1. Определение параметров межатомного потенциала

Известно, что Rh ($m(\mathrm{Rh}) = 102.906$ a.m.u.) имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК, FCC) структуру ($k_{\mathrm{n}} = 12$, $k_{\mathrm{p}} = 0.7405$) и не испытывает полиморфных фазовых переходов вплоть до $1000\,\mathrm{GPa} = 1\,\mathrm{TPa}$ [9]. Температура плавления Rh при $P = 0$ равна $T_{\mathrm{m}}(P = 0) = 2236 \pm 3\,\mathrm{K}$ [5]. Для ГЦК-Rh параметры парного межатомного потенциала (1) были нами первоначально определены самосогласованным методом, описанным в [15]. При этом значения r_0 и удельной энергии сублимации L_{00} брались из [26]. Индекс 00 означает, что эта величина относится к $P = 0$ и $T = 0\,\mathrm{K}$. Варьируя значения Θ_{00} и γ_{00}, в [15] мы определили степени потенциала b и a путем подгонки вычисляемых при $P = 0$ и $T = 300\,\mathrm{K}$ значений коэффициента теплового расширения α_p и изотермического модуля упругости $B_T = -v(\partial P/\partial v)_T$ под экспериментальные данные. Однако полученные таким путем для ГЦК-Rh значения r_0, D, b и a не позволили получить хорошую зависимость для уравнения состояния $P(v, T)$. Поэтому в настоящей работе был использован новый метод определения параметров межатомного потенциала (1). Значение r_0 было скорректировано с учетом данных из [5]: $c_{00} = 2.6851 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{m}$ — расстояние между центрами ближайших атомов при $P = 0$ и $T = 0\,\mathrm{K}$. Три других параметра (D, b, a) были определены путем подгонки рассчитанных при $P = 0$ и $T = 300\,\mathrm{K}$ значений коэффициента теплового расширения α_p и изотермического модуля упругости B_T под экспериментальные данные. При этом варьировались следующие параметры: удельная энергия сублимации (в диапазоне $L_{00} = 500-700\,\mathrm{kJ/mol}$), температура Дебая (в диапазоне $\Theta_{00} = 200-700\,\mathrm{K}$), параметр Грюнайзена (в диапазоне $\gamma_{00} = 1-5$). Эти диапазоны были обусловлены приближенностью для ГЦК-Rh экспериментальных оценок указанных параметров. Для L_{00} на это было указано в [26,27], для $\Theta_{00} = 480-530\,\mathrm{K}$ — в [3,7,11,28], для $\gamma_{00} = 0.8-2.8$ — в [1,7,11,28,29]. Новый метод самосогласованного определения параметров парного межатомного потенциала (1) основан на том факте, что значения L_{00}, Θ_{00} и γ_{00} определяются в экспериментах с меньшей точностью, чем величины α_p и B_T при $P = 0$ и $T = 300\,\mathrm{K}$. Поэтому значения параметров потенциала D, b и a были определены в рамках формализма из [15,16] путем подгонки под экспериментальные величины α_p и B_T при $P = 0$ и $T = 300\,\mathrm{K}$. Таким образом для ГЦК-родия были получены следующие значения параметров парного межатомного потенциала (1):

$$r_0 = 2.681 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{m}, \quad D/k_{\mathrm{B}} = 13\,800\,\mathrm{K},$$

$$b = 11.85, \quad a = 2.15. \tag{8}$$

Заметим, что параметры из (8) отличаются от ранее определенных нами в [15] параметров ГЦК-Rh. Это связано с тем, что в [15] значения D, b и a были получены при варьировании только значений Θ_{00} и γ_{00} при постоянных величинах $r_0 = 2.532 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{m}$ и $L_{00} = 555.76\,\mathrm{kJ/mol}$, взятых из [26].

Для апробации параметров межатомного потенциала из (8) методом из [15,16] были рассчитаны свойства ГЦК-Rh. В табл. 1 в первой строке представлены свойства ГЦК-Rh, которые рассчитаны с применением параметров потенциала из (8) при $P = 0$ и $T = 300\,\mathrm{K}$.

Как видно из табл. 1, согласие расчетных данных с экспериментальными и теоретическими (в скобках) оценками других авторов вполне хорошее. При этом необходимо учесть, что величины B_T и $B'(P) = (\partial B_T/\partial P)_T$ определялись экспериментально не в точке $P = 0$, а на определенном интервале давлений [13]. Дело в том, что величины B_T и $B'(P)$ определяются путем подгонки экспериментально измеренной изотермической зависимости $P(v)$ под трехпараметрические уравнения состояния. Часто используют уравнение Берча–Мурнагана третьего порядка (third-order Birch–Murnaghan equation):

$$P(v) = \frac{3}{2} B_{0T} \left[\left(\frac{v}{v_0}\right)^{-7/3} - \left(\frac{v}{v_0}\right)^{-5/3} \right] \times \left\{ 1 - \frac{3}{4}(4 - B_0') \left[\left(\frac{v}{v_0}\right)^{-2/3} - 1 \right] \right\},$$

или уравнение Винета (Vinet equation):

$$P(v) = 3B_{0T} \left(\frac{v}{v_0}\right)^{-2/3} \left[1 - \left(\frac{v}{v_0}\right)^{1/3} \right] \times \exp\left\{ 1.5(B_0' - 1) \left[1 - \left(\frac{v}{v_0}\right)^{1/3} \right] \right\}.$$

Фиксируя при данной температуре значение v_0 на определенном интервале давлений вычисляются величины B_{0T} и B_0'. Т.е. эти величины являются средними для этого интервала. Однако если взять для аппроксимации иное уравнение, либо несколько другой интервал давлений, то значения B_T и B_0' изменяются [13]. Именно поэтому в [14] при использовании уравнения Берча–Мурнагана получены одни значения (BM), а при использовании уравнения Винета получены другие значения, как это представлено в табл. 1. При таком вычислении предполагается, что величины B_{0T} и B_0' не изменяются на данном интервале давлений. В наших же расчетах значения B_T и B' вычисляются для данной температуры в точке $P = 0$. При этом значения B_T и B' у нас изменяются с ростом давления вдоль изотермы.

Таблица 1. Свойства ГЦК-Rh при $P = 0$ и $T = 300$ K. В первой строке — расчет, далее приведены данные для ГЦК-Rh, известные из литературы

$v = V/N$, Å^3/atom	α_p, 10^{-6} K^{-1}	B_T, GPa	$B'(P) = (\partial B_T/\partial P)_T$	Θ, K	γ
13.7555	29.244	225.541	6.693	311.532	2.303
13.757 [5] (13.7635) [6] 13.73 ± 0.07 [8] 13.766 ± 0.016 [10] (13.342(LDA)–14.178(PBE)) [11] 13.764 ± 0.002, (13.764) [12] 13.762 ± 0.003 [13]	25.44 [5] (18.8(PBE)) [6] (25(PBE)–28(LDA)) [11] 20.5 ± 0.12, (29.9) [12] 33.6 ± 0.7 [13]	266.6 [3] 281 [4] (245.13–250.25) [6] 255–280 ± 160 [7] 301 ± 9 [8] 241.3 ± 0.65 [10] (245.3(PBE)–305.6(LDA)) [11] 258 ± 3, (260.54) [12] 251(3) [13] (244.57(Vinet)–251.08(BM)) [14]	3.1 ± 0.2, (2.9–4.6) [8] 5.34(24) [10] (5.2(LDA)–5.3(PBE)) [11] 5.36 ± 0.09, (5.114) [12] 5.7 ± 0.2 [13] (5.5(Vinet)–5.07(BM)) [14]	489 [3] 350 [4] 480 [7] 490–530, (486.79(PBE)–527.56(LDA)) [11] 1039 ± 7 [12] 350 [13]	2.29 [4] (0.8–2.8) [7] (2.3) [11]

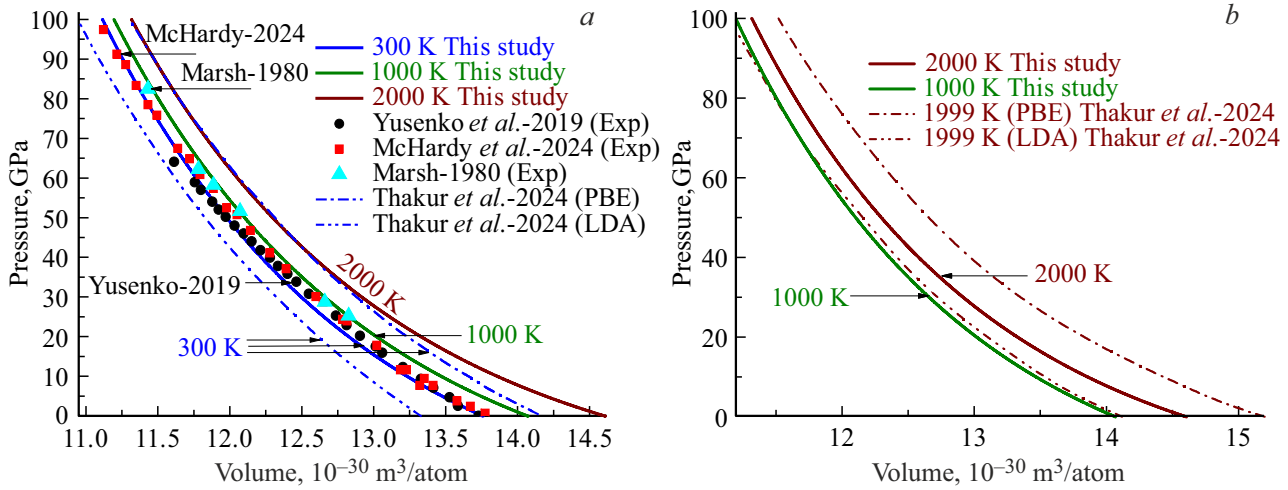

Рис. 1. Уравнение состояния ГЦК-Rh. Сплошные линии — наши расчеты при 300 (нижняя), 1000 (средняя), 2000 K (верхняя). Штрихпунктирные линии — расчеты изотерм 301 (*a*) и 1999 K (*b*) из [11]: с одной точкой для метода компьютерного моделирования PBE, с двумя точками — для метода LDA. *a*) Символами показаны результаты экспериментальных работ при 300 K: [2] — сплошные треугольники, [8] — сплошные кружки, [12] — сплошные квадраты. *b*) Наши расчеты изотерм 1000 и 2000 K (сплошные линии) и расчеты изотермы 1999 K из [11]: вверху для PBE, внизу для LDA.

Отметим также, что величина Θ для Rh определяется очень приближенно. Об этом свидетельствует интервал разброса величины Θ для Rh из других работ, которые представлены в табл. 1. На некорректность современных экспериментальных методов определения величин Θ и γ было нами указано в статье [28].

3.2. Уравнение состояния

На рис. 1 показаны изотермы уравнения состояния ГЦК-Rh. Давление дано в GPa, удельный объем в Å^3/atom $= 10^{-30}$ m^3/atom. Метод расчета уравнения состояния $P(v, T)$ для однокомпонентного кристалла, атомы которого взаимодействуют посредством парного потенциала (1) описан в наших работах [15,16]. Сплошными линиями показаны наши расчеты изотерм 300 (нижняя), 1000 (средняя), 2000 K (верхняя). Штрихпунктирными линиями показаны результаты расчетов изотерм 301 (рис. 1, *a*) и 1999 K (рис. 1, *b*) из [11]: с одной точкой для метода PBE (Perdew–Burke–Ernzerhof generalized gradient approximation), с двумя точками для метода LDA (local density approximation). Символами на левом графике показаны результаты экспериментальных работ при 300 K: [2] — сплошные треугольники, [8] — сплошные кружки, [12] — сплошные квадраты. На рис. 1, *b* показаны наши расчеты изотерм 1000 и 2000 K (сплошные линии) и расчеты изотермы 1999 K из [11] методами компьютерного моделирования: верх-

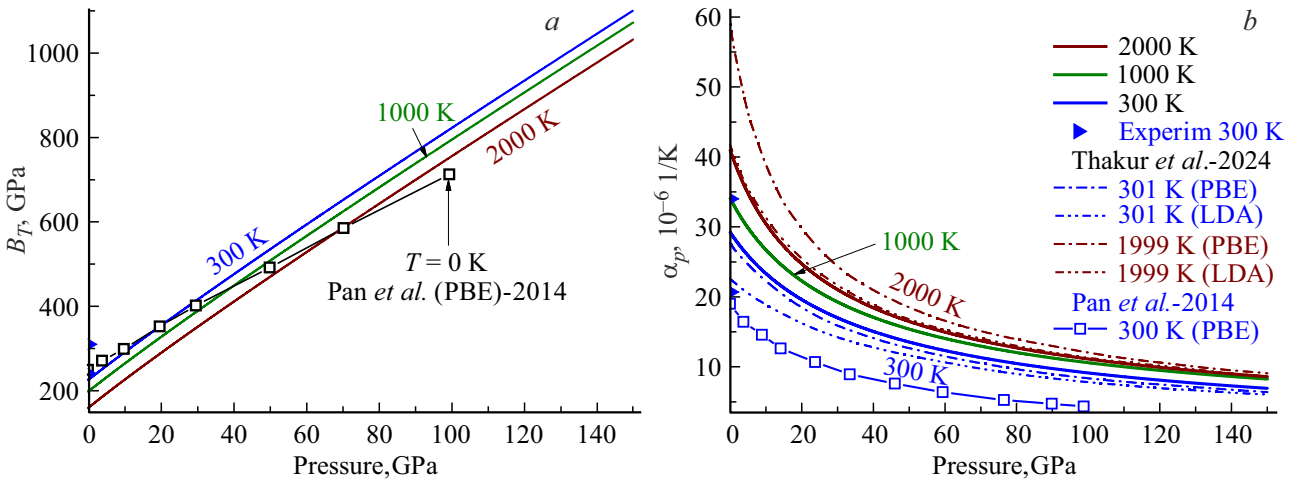

Рис. 2. Барическая зависимость *a*) модуля упругости и *b*) коэффициента теплового расширения ГЦК-Rh. Сплошные линии — наши расчеты при 300, 1000, 2000 K, штрихпунктирные линии — расчет изотерм 301 и 1999 K из [11]: с одной точкой для метода PBE, с двумя точками —- для метода LDA. Символами на правых осях показаны результаты экспериментальных работ при 300 K и $P = 0$. Открытыми квадратами показаны расчеты изотермы 0 K для B_T и изотермы 300 K для α_p, полученные методом PBE в [6].

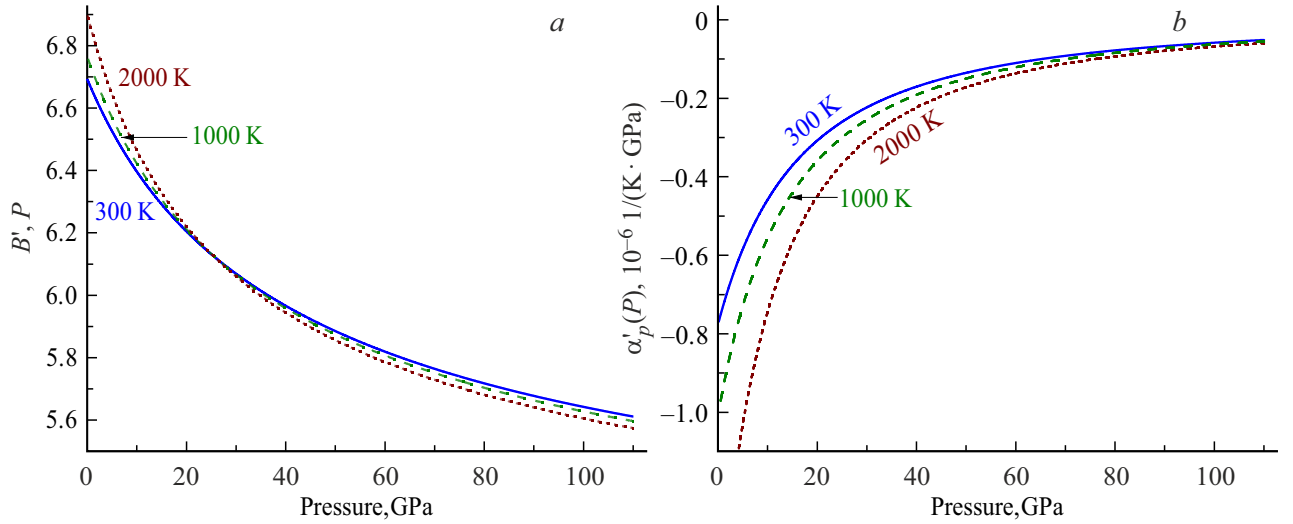

Рис. 3. Барические зависимости *a*) производной по давлению изотермического модуля упругости и *b*) производной по давлению коэффициента теплового расширения вдоль изотерм 300 (сплошные линии), 1000 (штриховые линии), 2000 K (точечные линии).

няя линия для PBE, нижняя для LDA. Отметим, что в [11] был также использован метод расчета PBEsol, который представляет собой метод PBE, модифицированный для плотноупакованных кристаллов (PBE functional modified for densely packed solids). Результаты PBEsol-метода, полученные в [11], лежат между зависимостями, полученными PBE- и LDA-методами, поэтому мы их на графики не наносили. Как видно из рис. 1, согласие наших расчетов с экспериментальными данными и компьютерными расчетами других авторов вполне хорошее.

3.3. Модуль упругости и тепловое расширение

На рис. 2 показаны барические зависимости изотермического модуля упругости (B_T в GPa, рис. 2, *a*) и изобарического коэффициента теплового расширения (α_p в 10^{-6} 1/K, рис. 2, *b*) для ГЦК-Rh. Метод расчета функций $B_T(P, T)$ и $\alpha_p(P, T)$ для однокомпонентного кристалла, атомы которого взаимодействуют посредством парного потенциала (1), описан в наших работах [15,16]. Сплошными линиями показаны наши расчеты изотерм 300, 1000, 2000 K. Открытыми квадратами показаны расчеты изотермы 0 K для B_T (рис. 2, *a*) и изотермы 300 K для α_p (рис. 2, *b*), полученные методом PBE в [6]. Символами на правых осях показана область разброса экспериментальных данных при 300 K и $P = 0$. На рис. 2, *b* штрихпунктирными линиями показаны расчеты изотерм 301 и 1999 K из [11]: с одной точкой для PBE (вверху), с двумя точками для LDA (внизу) методов компьютерного моделирования. Как

Таблица 2. Значения поверхностных свойств ГЦК-Rh, рассчитанные при $P = 0$ и четырех температурах

T, K	υ/υ_0	$\sigma(100)$, 10^{-3} J/m^2	$-\sigma'(T)_\upsilon$,10^{-6} J/(m^{2}K)	$-\sigma'(T)_P$,10^{-6} J/(m^{2}K)	$\sigma'(P)_T$,10^{-3} J/(m^{2}GPa)	$\Delta_p = -(\partial \ln\sigma/\partial \ln\Sigma)_T$
10	1.00348	3324.99	$\sim 10^{-6}$	$\sim 10^{-6}$	9.51	1.0073
300	1.00951	3299.59	57.05	123.81	10.12	1.0377
1000	1.03238	3205.87	58.87	141.09	12.17	1.1278
2236	1.08238	3015.12	57.25	169.36	17.33	1.2945

видно из рис. 2, согласие наших расчетов с экспериментальными и компьютерными расчетами других авторов вполне хорошее. Поэтому мы используем данный метод с параметрами межатомного потенциала (8) для прогнозирования свойств ГЦК-Rh, сведения о которых в литературе отсутствуют.

На рис. 3 показаны барические зависимости производных по давлению изотермического модуля упругости ($B'(P) = (\partial B_T/\partial P)_T$, рис. 3, a) и коэффициента теплового расширения ($\alpha'_p(P) = (\partial\alpha_p/\partial P)_T$, в 10^{-6} 1/(GPa · K), рис. 3, b) вдоль изотерм 300 (сплошные линии), 1000 (штриховые линии), 2000 K (точечные линии). Так как мы не нашли в литературе каких-либо данных по этим зависимостям для ГЦК-Rh, то можно утверждать, что мы получили эти данные впервые. Оценки других авторов для $B'(P)$, полученные при 300 K и $P = 0$, представлены в табл. 1. Как правило, в этих работах величина $B'(P)$ экспериментально определялась не в точке $P = 0$, а на определенном интервале давлений. При этом в большинстве этих работ полагалось, что величина $B'(P)$ с давлением не изменяется. Однако, как видно из рис. 3, функция $B'(P)$ спадает с ростом давления. Видно, что в точке $P = 25$ GPa, $B'(P) = 6.13$ изотермы $B'(P)$ пересекаются. Это указывает на то, что при этом давлении функция $B'(P)$ не зависит от температуры.

3.4. Удельная поверхностная энергия

На сегодняшний день предложено несколько различных методов расчета удельной (на единицу площади) поверхностной энергии (σ) для кристалла однокомпонентного вещества (см., например, [30–42]). Но большинство из этих методов (например, в [32–36,38–42]) работоспособны только при $T = 0$ K и $P = 0$. Поэтому актуальным является вопрос о зависимости величины σ как от температуры, так и от давления, при которых находится кристалл. В табл. 2 показаны результаты расчета с помощью формул (2)–(5) и параметров потенциала из (8) поверхностных свойств ГЦК-Rh при $P = 0$ и при $T = 10$, 300, 1000, 2236 K.

В литературе было представлено много оценок величины σ для грани (100) ГЦК-Rh. Ниже представлены некоторые из них, полученные другими авторами различными методами расчета:
$\sigma(100)$, 10^{-3} J/m^2 = 2490 (0 K) [30], 2325 (T_m) [31], 2810 [32], 3190 [33], 2190–2720 [34], 3120 [35], 3150 [36], 2600 [37], 3010 [38], 2470–3170 [39], 2350–3120 [40], 2560.307–3071.456 [42].

Как видно, согласие наших расчетов с оценками других авторов вполне хорошее. Оценки из [30,31] получил W.R. Tyson на основании эмпирических соотношений. Однако в работах других авторов их указывают как экспериментально измеренные. Во всех других работах [32–42] указанные оценки были получены при 0 K. Поэтому оценок величины производной $\sigma'(T)_P = (\partial\sigma/\partial T)_P$ для ГЦК-Rh в литературе нет. Используя оценки из [30,31] можно получить величину, которая лежит между нашими данными для изохорных и изобарных производных по температуре:

$$(\Delta\sigma/\Delta T)_{P=0} = -(2490-2325)/2236$$
$$= -73.8 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{J/(m^2 \cdot K)}.$$

Однако это средняя по интервалу 0–2236 K величина. Как видно из табл. 2, функция $\sigma'(T)_P$ уменьшается с температурой нелинейно от $\sigma'(0\,\mathrm{K})_P = 0$ до $\sigma'(T_m)_P < 0$.

В литературе нет и оценок величины $\sigma'(P) = (\partial\sigma/\partial P)_T$; между тем, зависимость $\sigma(P)$ необходима как при изучении возникновения трещины при барическом воздействии на кристалл, так и для получения уравнения состояния нанокристалла. Заметим, что экспериментальных оценок удельной поверхностной энергии для ГЦК-Rh никто не проводил. Эти измерения очень трудоемки, и проведение их возможно только в области вблизи температуры плавления кристалла [43].

На рис. 4, a показаны рассчитанные барические зависимости удельной поверхностной энергии (в 10^{-3} J/m^2) для грани (100) ГЦК-Rh вдоль изотерм (сверху вниз) 300, 1000, 2000 K. Видно, что при определенном давлении P_{max} функция $\sigma(P)$ достигает максимума со следующими координатами:

$$\sigma_{max} = 3519.8 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{J/m^2} \text{ и } P_{max} = 64.4\ \mathrm{GPa} \text{ для } T = 300\ \mathrm{K},$$

$$\sigma_{max} = 3474.6 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{J/m^2} \text{ и } P_{max} = 69.4\ \mathrm{GPa} \text{ для } T = 1000\ \mathrm{K},$$

$$\sigma_{max} = 3407.8 \cdot 10^{-3}\ \mathrm{J/m^2} \text{ и } P_{max} = 76.3\ \mathrm{GPa} \text{ для } T = 2000\ \mathrm{K}.$$

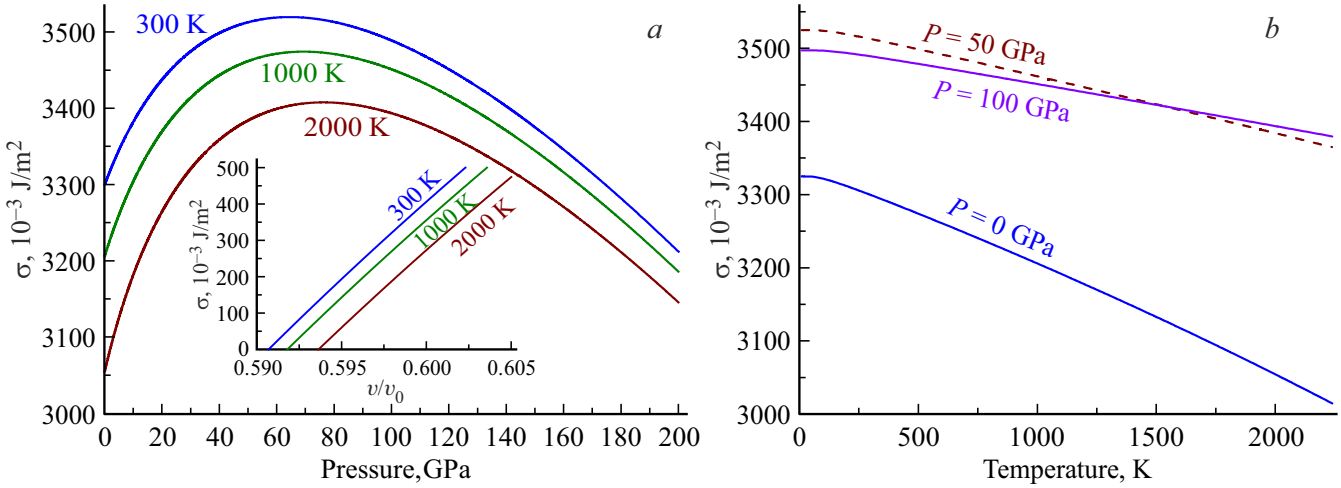

Рис. 4. Зависимости удельной поверхностной энергии грани (100) для ГЦК-Rh от давления и температуры. *a*) Барические ависимости, рассчитанные вдоль изотерм 300, 1000, 2000 K. На вставке показана зависимость $\sigma(v/v_0, T)$ в области фрагментации. *b*) Температурные зависимости, рассчитанные вдоль изобар 0, 50 (штриховая линия), 100 GPa.

На рис. 4, *b* показаны рассчитанные температурные зависимости удельной поверхностной энергии (в 10^{-3} J/m^2) для грани (100) ГЦК-Rh вдоль изобар 100 и 50 GPa (верхние линии), 0 GPa (нижняя линия). Пересечение изобар 100 и 50 GPa обусловлено наличием максимума у функции $\sigma(P)$, который показан на левом графике. Из рис. 4 видно, что функция $\sigma(v/v_0)$ при определенном сжатии $(v/v_0)_{\text{fr}} < 1$ (или при $P > P_{\text{fr}}$) переходит в отрицательную область. На вставке показана зависимость функции $\sigma(v/v_0, T)$ в области фрагментации. Такое поведение функции $\sigma(v/v_0)$ при $v/v_0 < (v/v_0)_{\text{fr}}$ должно стимулировать фрагментацию кристалла, при которой кристалл будет стремиться любым путем увеличить свою удельную (на атом) межкристаллитную поверхность. Более подробно эффект барической фрагментации был изучен нами в [44] на примере кристаллов неона, лития и золота. Для ГЦК-Rh для нормированного объема $(v/v_0)_{\text{fr}}$ и давления P_{fr} в точке фрагментации (где $\sigma = 0$) получены следующие значения:

$$(v/v_0)_{\text{fr}} = 0.590674 \text{ и } P_{\text{fr}} = 819.115\,\text{GPa} \text{ для } T = 300\,\text{K},$$

$$(v/v_0)_{\text{fr}} = 0.591815 \text{ и } P_{\text{fr}} = 817.215\,\text{GPa} \text{ для } T = 1000\,\text{K},$$

$$(v/v_0)_{\text{fr}} = 0.593636 \text{ и } P_{\text{fr}} = 814.683\,\text{GPa} \text{ для } T = 2000\,\text{K}.$$

3.5. Производные поверхностной энергии по температуре

На рис. 5, *a* показаны рассчитанные барические зависимости производной удельной поверхностной энергии грани (100) по температуре (в 10^{-6} J/(m$^2 \cdot$ K)) вдоль изотерм (сверху вниз) 300, 1000, 2000 K. Сплошные линии — изобарная производная $\sigma'(T)_P$, штриховые линии — изохорная производная $\sigma'(T)_v$. Видно, что при низких давлениях (т. е. при $P < 50-70$ GPa) выполняется неравенство $|\sigma'(T)_P| > |\sigma'(T)_v|$. Однако при высоких давлениях это неравенство меняется на противоположное. Поэтому для кристалла нельзя приравнивать изохорную и изобарную производные функции σ по температуре, как это делается в некоторых работах.

На рис. 5, *b* показаны рассчитанные температурные зависимости производной удельной поверхностной энергии по температуре ($\sigma'(T)_i = (\partial\sigma/\partial T)_i$, в 10^{-6} J/(m$^2 \cdot$ K), $i = v, P$) для ГЦК-Rh вдоль изобар 0, 50, 100 GPa. Сплошными линиями показаны изобарные производные $\sigma'(T)_P$, штриховыми линиями — изохорные производные $\sigma'(T)_v$. Из рис. 4 видно, что при изобарном росте температуры значение σ уменьшается при любом давлении. Поэтому в некоторых работах для изобарной или изохорной температурной зависимости удельной поверхностной энергии использовалось линейное приближение следующего вида:

$$\sigma(T) = \sigma(T = 0\,\text{K}) - \text{const}\,T. \tag{9}$$

Однако, как видно из рис. 5, приближение (9) справедливо только при высоких температурах и давлениях. Использование приближения (9) при низких температурах может приводить как к количественным ошибкам, так и к нарушению третьего начала термодинамики. Это связано с тем, что вклад поверхности в удельные (на атом) энтропию и теплоемкость (C_i, как в изохорную — $i = v$, так и в изобарную — $i = P$) системы определяются именно функцией $\sigma'(T)_v$, т. е. производной удельной поверхностной энергии по температуре [45]:

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

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

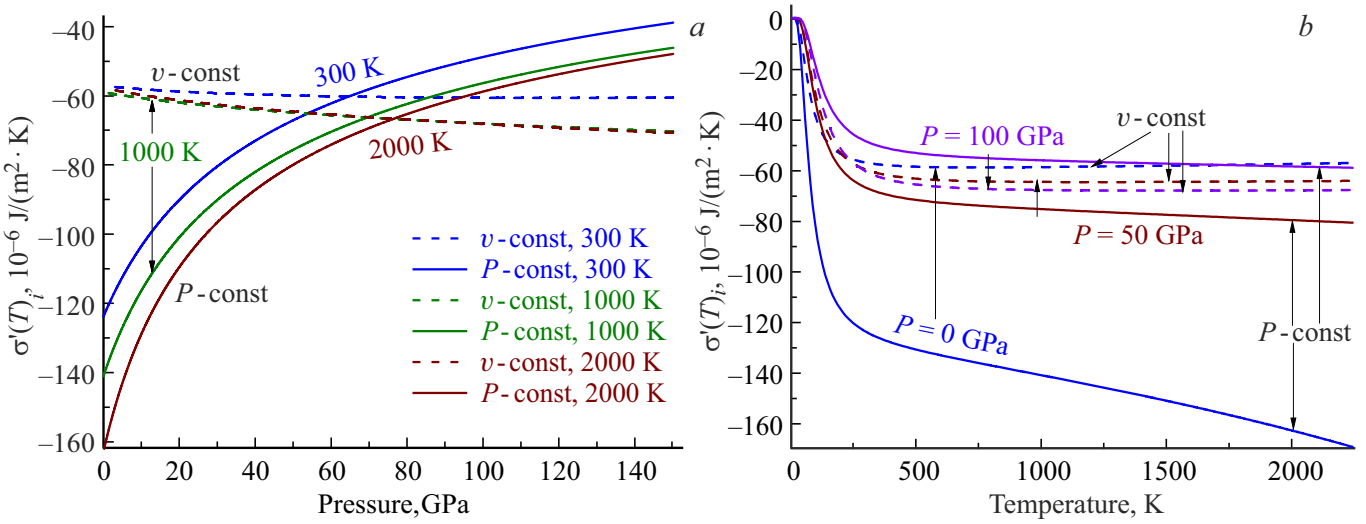

Рис. 5. Зависимости производной удельной поверхностной энергии грани (100) по температуре для ГЦК-Rh от давления и температуры. *a*) Барические зависимости, рассчитанные вдоль изотерм 300, 1000, 2000 K. *b*) Температурные зависимости, рассчитанные вдоль изобар 0, 50, 100 GPa. Сплошными линиями показаны изобарные производные $\sigma'(T)_P$, штриховыми линиями — изохорные производные $\sigma'(T)_v$.

При $T = 0$ K согласно третьему началу термодинамики для удельной энтропии (s), теплоемкости и функции $\alpha_p \cdot B_T$ должны выполняться следующие условия:

$$\lim_{T\to 0\,\mathrm{K}} s = +0, \qquad \lim_{T\to 0\,\mathrm{K}} \frac{C_i}{N} = +0,$$

$$\lim_{T\to 0\,\mathrm{K}} \alpha_p B_T = \lim_{T\to 0\,\mathrm{K}} \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = +0.$$

В связи с этим, как было показано в [45], функция σ должна удовлетворять следующим условиям:

$$\left.\begin{aligned} &\lim_{T\to 0\,\mathrm{K}} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{i,N} = -0, \\ &\lim_{T\to 0\,\mathrm{K}} \left[\frac{\partial(\partial\sigma/\partial T)_{v,N}}{\partial v}\right]_{T,N} = -0, \\ &\lim_{T\to 0\,\mathrm{K}} T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{v,N}\right]_{i,N} = -0. \end{aligned}\right\} \qquad (10)$$

Условия (10) справедливы для любой кристаллической структуры, при любом удельном объеме или давлении, а также при любом размере и форме нанокристалла. Поэтому использование приближения (9) не корректно для экстраполяции функции $\sigma(T)$ на область низких температур.

3.6. Производная поверхностной энергии по давлению

На рис. 6 показаны рассчитанные зависимости производной удельной поверхностной энергии по давлению ($\sigma'(P)_T = (\partial\sigma/\partial P)_T$, в 10^{-3} J/(m^2 · GPa)) для ГЦК-Rh. На рис. 6, *a* показаны барические зависимости, рассчитанные вдоль изотерм (снизу вверх) 300, 1000, 2000 K. На рис. 6, *b* показаны температурные зависимости, рассчитанные вдоль изобар (сверху вниз) 0, 50, 100 GPa. Видно, что при $P > 50$ GPa функция $\sigma'(P)_T$ с ростом температуры изменяется линейно вдоль изобары. На вставках показаны барические (слева) и температурные (справа) зависимости функции $\Delta_p = -(\partial \ln\sigma/\partial \ln\Sigma)_T$ из (5) вдоль указанных значений температуры и давления. Как видно из графиков, функция Δ_p изменяется линейно как при изотермическом росте давления, так и при изобарическом росте температуры.

Из рис. 3 и 6 видно подобие барических зависимостей производной по давлению изотермического модуля упругости: $B'(P) = (\partial B_T/\partial P)_T$, и производной по давлению удельной поверхностной энергии: $\sigma'(P)_T = (\partial\sigma/\partial P)_T$. На рис. 7 изображены зависимости рассчитанной функции $\sigma'(P)_T$ (в 10^{-3} J/(m^2 · GPa)) от величины $B'(P)$. На рис. 7, *a* показаны эти зависимости, рассчитанные вдоль изотерм (снизу вверх) 300, 1000, 2000 K. На рис. 7, *b* показаны эти зависимости, рассчитанные вдоль изобар 0, 50, 100 GPa. Видно, что зависимость функции $\sigma'(P)_T$ от величины $B'(P)$ линейна вдоль всех изотерм и вдоль изобары 0 GPa. Это дает возможность оценивать величину $\sigma'(P)_T$ по значению $B'(P)$. Однако вдоль изобар 50 и 100 GPa данная зависимость имеет более сложный вид, как это показано на вставке в рис. 7, *b*.

Используя функцию $\sigma(P, T)$, можно оценить зависимости коэффициента Пуассона μ_P от давления и температуры. Данные зависимости были рассчитаны с помощью формулы, полученной в [46] и апро-

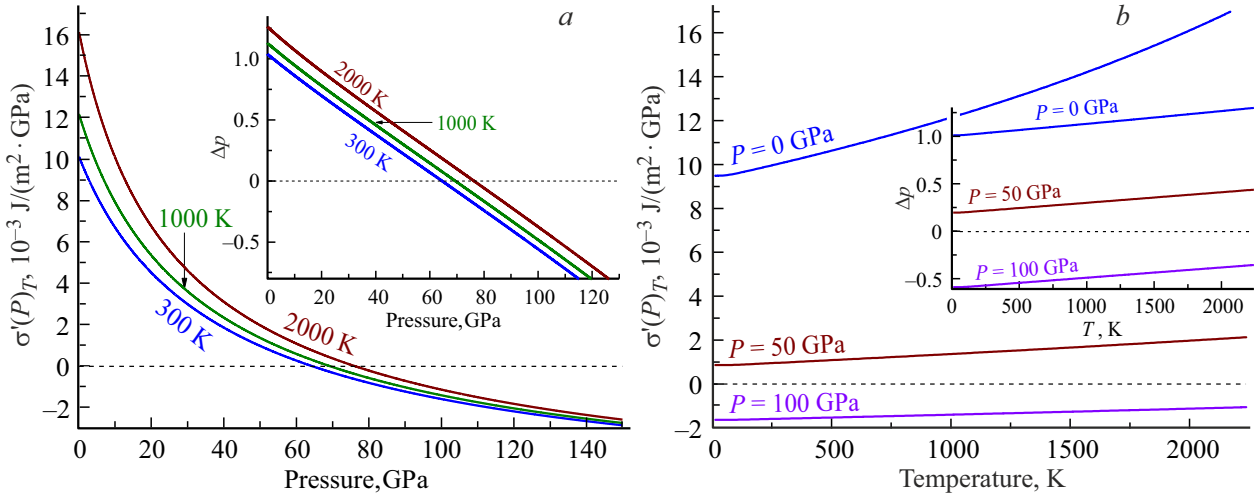

Рис. 6. *a*) Барические и *b*) температурные зависимости производной удельной поверхностной энергии по давлению. На вставках показаны барические и температурные зависимости функции Δ_p. Барические зависимости рассчитаны вдоль изотерм 300, 1000, 2000 K. Температурные зависимости рассчитаны вдоль изобар 0, 50, 100 GPa.

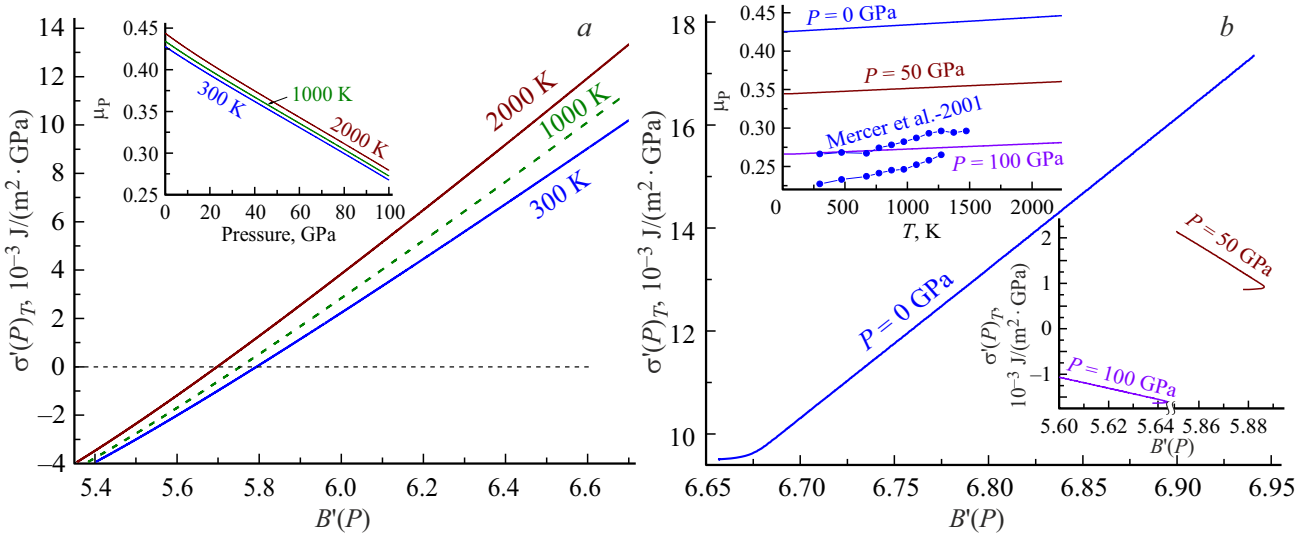

Рис. 7. Зависимости производной по давлению удельной поверхностной энергии от производной по давлению изотермического модуля упругости ГЦК-Rh. *a*) Барические зависимости, рассчитанные вдоль изотерм 300, 1000, 2000 K. На вставке — барическая зависимость коэффициента Пуассона. *b*) Температурные зависимости, рассчитанные вдоль изобар 0, 50, 100 GPa. На вставке — температурная зависимость коэффициента Пуассона.

бированной в [47]:

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

где введена функция

$$X_{sc}(R,T) = \frac{\sigma(R,T)R}{r_0 B_T(R,T)}.$$

На вставках в рис. 7 показаны барические (рис. 7, *a*) и температурные (рис. 7, *b*) зависимости μ_P. Температурная зависимость μ_P для ГЦК-Rh при $P = 0$ была экспериментально изучена в [48] двумя различными методами. На вставке в рис. 7 результаты из [48] изображены сплошными кружками. Наша изобара $P = 0$ лежит несколько выше значений из [48]. Из вставок в рис. 7 видно, что μ_P линейно уменьшается при изотермическом росте давления и линейно возрастает при изобарическом росте температуры.

3.7. Температура плавления

Используя параметры межатомного потенциала из (8), с помощью метода из [25], на изотерме $T_m(0) = 2236$ K при $P = 0$ для ГЦК-Rh были получены

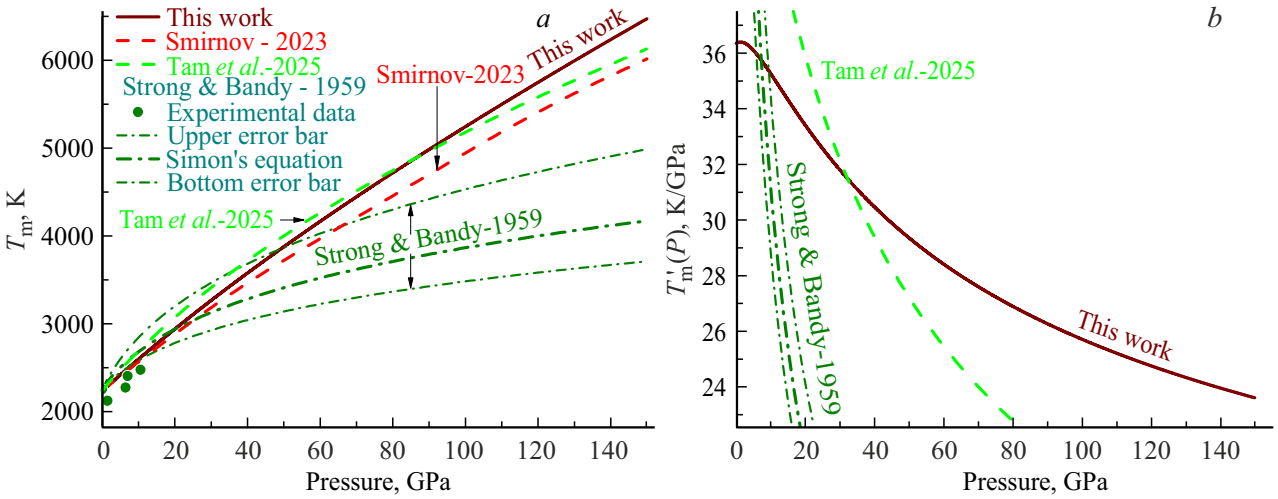

Рис. 8. Барическая зависимость *a*) температуры плавления и *b*) ее производной по давлению $T'_{\mathrm{m}}(P)$ для ГЦК-Rh. Сплошной линией показаны наши результаты. Пунктирными линиями показаны результаты расчетов из [9] (нижняя) и из [14] (верхняя). Точками на левом графике показаны результаты экспериментов из [1]. Штрихпунктирными линиями показаны зависимость (11) из [1], и ее верхняя и нижняя границы.

следующие значения для входящих в формулу (7) параметров:

$$c\big(0,\, T_{\mathrm{m}}(0)\big) = 2.75269 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{m},$$

$$\Theta\big(0,\, T_{\mathrm{m}}(0)\big) = 265.317\,\mathrm{K}.$$

На рис. 8, *a* показаны барические зависимости для температуры плавления $T_{\mathrm{m}}(P)$ (в K), а на рис. 8, *b* — для производной температуры плавления по давлению: $T'_{\mathrm{m}}(P) = dT_{\mathrm{m}}/dP$ (в K/GPa). Сплошной линией показаны наши результаты. Функция $T'_{\mathrm{m}}(P)$ была рассчитана нами путем численного дифференцирования зависимости $T_{\mathrm{m}}(P)$ по давлению. Пунктирными линиями показаны результаты расчетов из [9] (нижняя линия) и из [14] (верхняя линия). Точками на рис. 8, *a* показаны результаты экспериментов для ГЦК-Rh из [1].

В [1] для аппроксимации функции $T_{\mathrm{m}}(P)$ было использовано уравнение Саймона–Глатцеля (Simon–Glatzel equation) следующего вида:

$$T_{\mathrm{m}}(P) = T_{m0}\left[1 + \frac{P}{P_0}\right]^{c_s}. \qquad (11)$$

Для ГЦК-Rh в [1] были получены параметры $T_{m0} = 2253\,\mathrm{K}$, $P_0 = 7.22 \pm 0.7\,\mathrm{GPa}$, $c_s = 1/(5 \pm 1)$. Эта зависимость показана на рис. 8 жирной штрихпунктирной линией. Тонкими штрихпунктирными линиями над и под ней показаны верхняя (при $P_0 = 6.52\,\mathrm{GPa}$, $c_s = 1/4$) и нижняя (при $P_0 = 7.92\,\mathrm{GPa}$, $c_s = 1/6$) границы данной зависимости. В [14] результаты расчетов для ГЦК-Rh были также аппроксимированы уравнением (11) с параметрами $T_{m0} = 2236\,\mathrm{K}$, $P_0 = 21.8742\,\mathrm{GPa}$, $c_s = 0.4891$. На рис. 8, *a* зависимость из [14] показана штриховой линией, которая лежит выше расчетов из [9]. На правом графике показана производная зависимости (11) по давлению, рассчитанная по формуле

$$T'_{\mathrm{m}}(P) = \frac{dT_{\mathrm{m}}(P)}{dP} = T_{m0}\,\frac{c_s}{P_0}\left[1 + \frac{P}{P_0}\right]^{c_s - 1}. \qquad (12)$$

На рис. 8, *b* функции $T'_{\mathrm{m}}(P)$ были рассчитаны по параметрам, представленным в работе [14]. Из рис. 8 видно, что наши результаты для ГЦК-Rh хорошо согласуются с результатами других авторов.

3.8. Вклад электронной подсистемы в барические зависимости

Как было показано в [11], при высоких температурах при изучении свойств ГЦК-Rh необходимо также учитывать вклад термически возбужденных электронов. Возникает вопрос: как изменятся представленные здесь барические и температурные зависимости при учете влияния электронной подсистемы? При учете электронной подсистемы в удельную свободную энергию Гельмгольца необходимо включить следующее слагаемое [49–51]:

$$f_{\mathrm{el}}(v, T) = -\frac{\chi_{\mathrm{el}}}{2N_A}\left(\frac{v}{v_0}\right)^{\gamma_{\mathrm{el}}} T^2, \qquad (13)$$

где N_A — число Авогадро, χ_{el} — коэффициент электронной теплоемкости, который определяется из измерений теплоемкости при низкой температуре, γ_{el} — электронный параметр Грюнайзена.

Полагая, что значения χ_{el} и γ_{el} не зависят от температуры и удельного объема, из (13) легко получить выражения для добавочных вкладов в свойства кристалла. Для молярной изохорной теплоемкости, уравнения состояния и изотермического модуля упругости эти вклады имеют вид

$$C_{v\,\mathrm{el}}(v, T) = \chi_{\mathrm{el}}\left(\frac{v}{v_0}\right)^{\gamma_{\mathrm{el}}} T, \qquad (14)$$

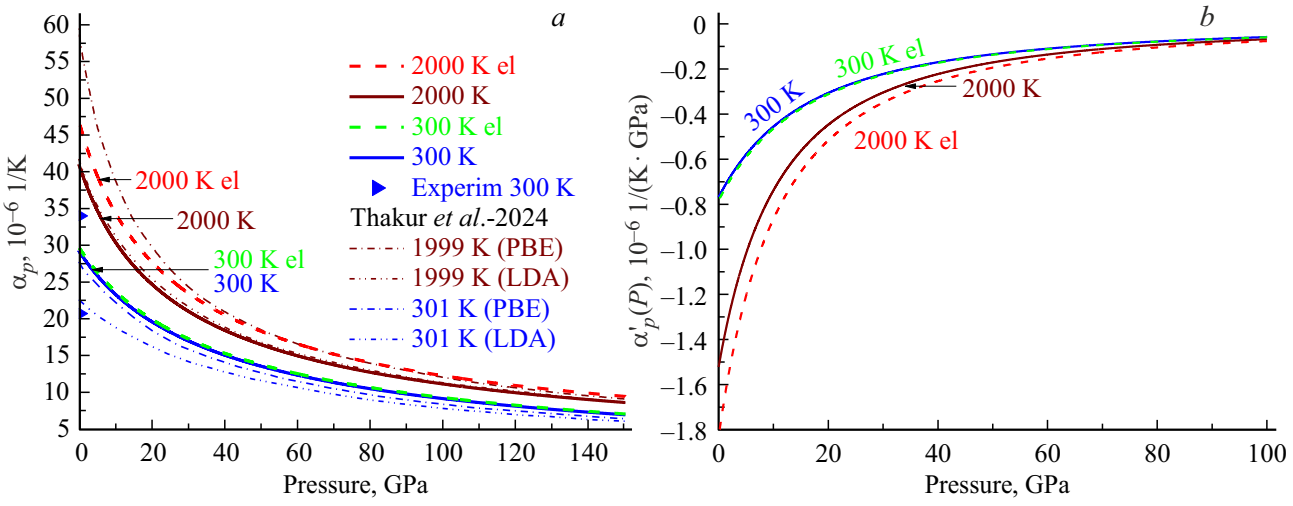

Рис. 9. Барическая зависимость *a*) коэффициента теплового расширения (штрихпунктирные линии — расчет изотерм 301 и 1999 K из [11]: с одной точкой для метода PBE, с двумя точками — для LDA; символами на вертикальной оси показаны результаты экспериментальных работ при 300 K и $P = 0$) и *b*) производной коэффициента теплового расширения по давлению для ГЦК-Rh. Сплошные линии — наши расчеты при 300 и 2000 K без учета вклада электронной подсистемы. Штриховые линии — наши расчеты при 300 и 2000 K с учетом вклада электронной подсистемы.

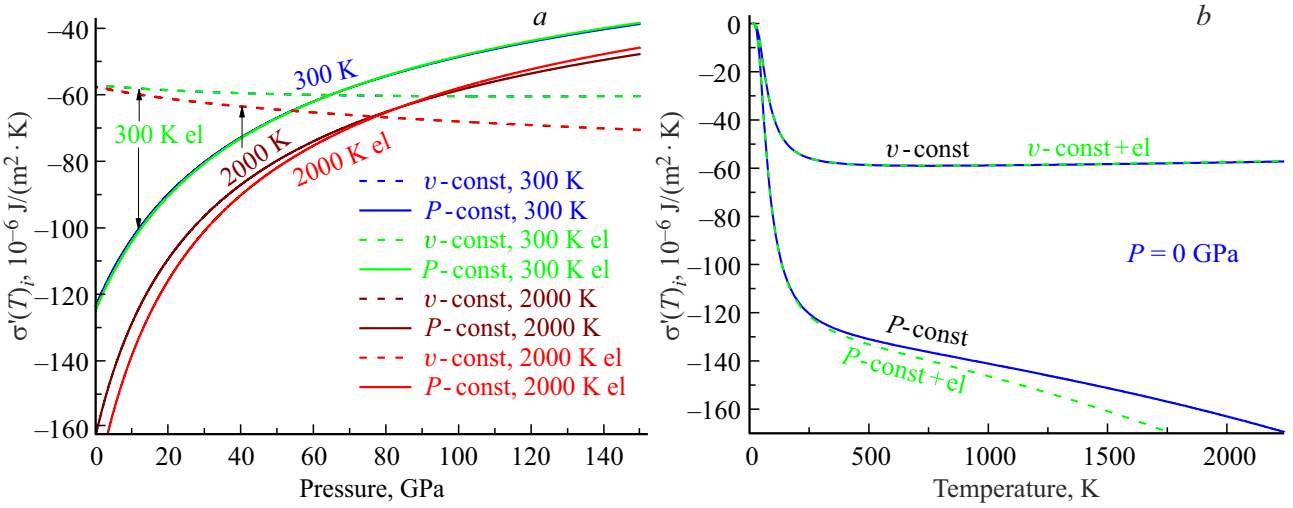

Рис. 10. Зависимости производной удельной поверхностной энергии грани (100) по температуре для ГЦК-Rh *a*) от давления и *b*) от температуры. Барические зависимости рассчитаны вдоль изотерм 300, и 2000 K. Температурные зависимости рассчитаны вдоль изобары $P = 0$ GPa. Сплошными линиями показаны изобарные производные $\sigma'(T)_P$, штриховыми линиями — изохорные производные $\sigma'(T)_v$.

$$P_{\text{el}}(v, T) = \gamma_{\text{el}} \frac{\chi_{\text{el}}}{2N_A v_0} \left(\frac{v}{v_0}\right)^{\gamma_{\text{el}}-1} T^2, \qquad (15)$$

$$B_{T\,\text{el}}(v, T) = \gamma_{\text{el}}(1 - \gamma_{\text{el}}) \frac{\chi_{\text{el}}}{2N_A v_0} \left(\frac{v}{v_0}\right)^{\gamma_{\text{el}}-1} T^2. \qquad (16)$$

Из (14) и (16) можно получить выражение для коэффициента теплового объемного расширения в виде [52]

$$\alpha_{p\,\text{el}}(v, T) = \gamma_{\text{el}} \frac{C_{v\,\text{el}}}{VB_T} = \gamma_{\text{el}} \frac{\chi_{\text{el}}}{N_A v_0 B_T} \left(\frac{v}{v_0}\right)^{\gamma_{\text{el}}-1} T. \qquad (17)$$

Для определения γ_{el} было предложено несколько методов. Например, из модели идеального вырожденного электронного газа получено [49–51] $\gamma_{\text{el}} = 2/3$. Из модели Томаса–Ферми следует [50,51] $\gamma_{\text{el}} = 1/2$. Экспериментальные оценки, произведенные при низких температурах из соотношения [52]: $\gamma_{\text{el}} = VB_T\alpha_{p\,\text{el}}/C_{v\,\text{el}}$, дали для ГЦК-Rh следующее значение: $\gamma_{\text{el}}(\text{Rh}) = 2.8 > \gamma(\text{Rh})_{T=0\,\text{K}} = 1.9–2.0$. Однако из выражения (16) видно, что при $\gamma_{\text{el}} > 1$ получается $B_{T\,\text{el}} < 0$, что говорит о неустойчивости такой системы. Поэтому для оценки вклада электронной подсистемы

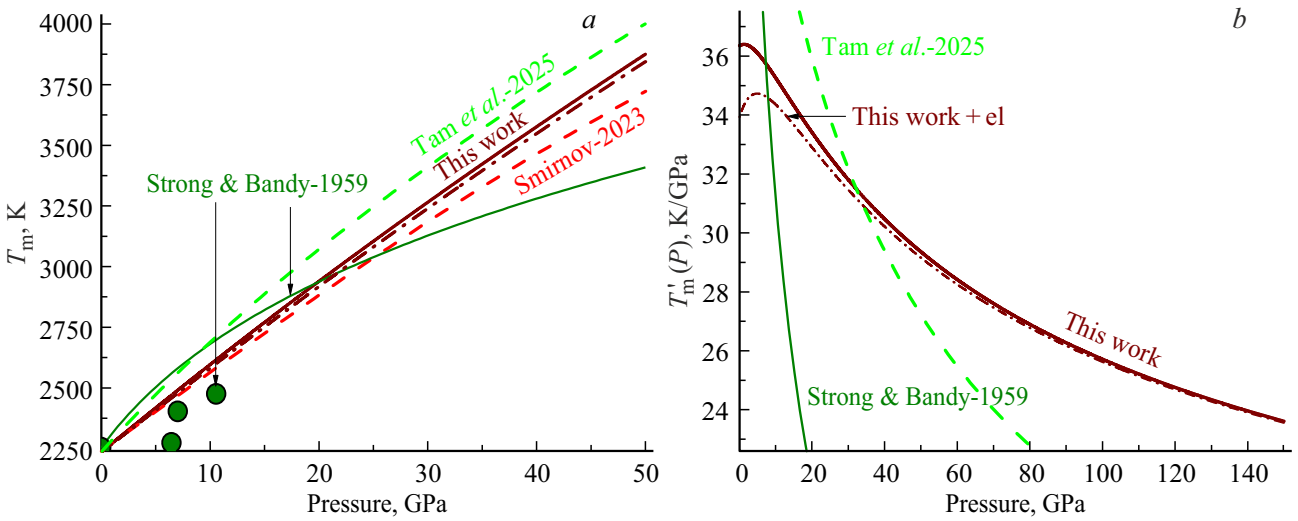

Рис. 11. Барическая зависимость *a*) температуры плавления T_m (кружками и тонкой сплошной линией показаны результаты экспериментов и расчеты по формуле (11) из [1]) и *b*) ее производной по давлению $T'_m(P)$ для ГЦК-Rh. Сплошной линией показаны наши результаты без учета электронной подсистемы. Штрихпунктирными линиями показаны наши результаты, полученные с учетом электронной подсистемы. Пунктирными линиями показаны результаты расчетов из [9] (нижняя) и из [14] (верхняя).

в зависимости свойств ГЦК-Rh от $P-T$-аргументов мы возьмем $\gamma_{el} = 2/3$.

Из измерений теплоемкости при низких температурах для ГЦК-Rh было получено [53] $\chi_{el}(\mathrm{Rh}) = 4.65 \pm 0.018\,\mathrm{mJ/(mol \cdot K^2)}$. Отсюда следует

$$\chi_{el}(\mathrm{Rh})T/(k_B N_A) = 0.56 \cdot 10^{-3}\,T. \qquad (18)$$

Используя метод из [15,16] с учетом выражений (13)–(17), а также используя параметры потенциала из (8), значение из (18) и $\gamma_{el} = 2/3$, мы рассчитали барические зависимости свойств ГЦК-Rh вдоль изотерм 300 и 2000 K.

Расчеты показали, что из изученных зависимостей пренебрежимо мало изменяются следующие свойства: $P(T, v)$, $\Theta(T, P)$, $\gamma(T, P)$, $q(T, P)$, $z(T, P) = -(\partial \ln q/\partial \ln v)_T$, $B_T(T, P)$, $B'(P) = (\partial B_T/\partial P)_T$, $\sigma(T, P)$, $\sigma'(T)_v = (\partial\sigma/\partial T)_v$, $\sigma'(P) = (\partial\sigma/\partial P)_T$, Δ_p, μ_P. Не изменяется также зависимость производной по давлению удельной поверхностной энергии от производной по давлению модуля упругости представленная на рис. 7. Как показано на рис. 9 и 10, на изотерме 2000 K заметно изменяются следующие функции: $\alpha_p(T, P) = (\partial \ln v/\partial T)_P$, $\alpha'_p(P) = (\partial\alpha_p/\partial P)_T$, $\sigma'(T)_P = (\partial\sigma/\partial T)_P$. При этом, как видно из рис. 9, *a*, согласие нашей зависимости $\alpha_p(T = 2000\,\mathrm{K}, P)$ с расчетами из [11] улучшается. Однако, как видно из рис. 9 и 10, вклад электронной подсистемы с ростом давления вдоль изотермы 2000 K уменьшается.

Как видно из рис. 10, при учете электронного вклада зависимость $\sigma'(T)_v$ не изменяется, а значения $|\sigma'(T)_P|$ несколько увеличиваются при низких давлениях и высоких температурах. При увеличении давления влияние электронной подсистемы уменьшается. Расчеты барической зависимости температуры плавления показали (рис. 11), что вклад электронной подсистемы даже при низких давлениях очень мал, а с ростом давления этот вклад исчезает.

4. Заключение

В рамках аналитического метода самосогласованным способом рассчитаны все четыре параметра потенциала Ми–Леннарда-Джонса для ГЦК-Rh. При использовании полученных параметров потенциала были рассчитаны температура Дебая, параметр Грюнайзена, уравнение состояния, изотермический модуль упругости и коэффициент теплового расширения ГЦК-Rh. Показано, что рассчитанные зависимости хорошо согласуются с данными, полученными как экспериментально, так и с помощью компьютерного моделирования.

Впервые для ГЦК-Rh рассчитаны барические зависимости производных по давлению изотермического модуля упругости: $B'(P) = (\partial B_T/\partial P)_T$, и коэффициента теплового расширения: $\alpha'_p(P) = (\partial\alpha_p/\partial P)_T$, вдоль изотерм 300, 1000, 2000 K. Показано, что в точке $P = 25$ GPa, $B'(P) = 6.13$ изотермы $B'(P)$ пересекаются. Это указывает на то, что при этом давлении функция $B'(P)$ не зависит от температуры.

Впервые рассчитаны поверхностные свойства ГЦК-Rh при различных $P-T$-условиях: удельная поверхностная энергия грани (100): $\sigma(100)$, ее производные по температуре: $\sigma'(T)_i = (\partial\sigma/\partial T)_i$ (как изохорная: $i = v$, так и изобарная: $i = P$), и изотермическая производная функции σ по давлению: $\sigma'(P)_T = (\partial\sigma/\partial P)_T$. Получены как барические зависимости указанных функций вдоль трех изотерм: 300, 1000, 2000 K, так и температурные зависимости вдоль трех изобар: 0, 50, 100 GPa.

Получены оценки для точки фрагментации ГЦК-Rh при различных температурах. Показано, что функция $\sigma'(P)_T$ для ГЦК-Rh линейно зависит от величины изотермической производной модуля упругости по давлению $B'(P)$. С использованием полученных результатов для функций $B_T(P,T)$ и $\sigma(P,T)$ впервые изучена зависимости коэффициента Пуассона ГЦК-Rh от давления и температуры.

На основе полученных зависимостей рассчитаны барические зависимости температуры плавления и ее производной по давлению для ГЦК-Rh. Получено хорошее согласие с данными известными из литературы.

Изучено влияние электронной подсистемы на барические зависимости изученных свойств ГЦК-Rh. Показано, что из изученных зависимостей незначительно изменяются следующие свойства: $P(T,v)$, $\Theta(T,P)$, $\gamma(T,P)$, $q(T,P)$, $z(T,P)=-(\partial \ln q/\partial \ln v)_T$, $B_T(T,P)$, $B'(P)=(\partial B_T/\partial P)_T$, $\sigma(T,P)$, $\sigma'(T)_v=(\partial\sigma/\partial T)_v$, $\sigma'(P)=$ $=(\partial\sigma/\partial P)_T$, Δ_p, коэффициент Пуассона μ_P. При высоких температурах заметно изменяются следующие зависимости: $\alpha_p(T,P)=(\partial \ln v/\partial T)_P$, $\alpha'_p(P)=(\partial\alpha_p/\partial P)_T$, $\sigma'(T)_P=(\partial\sigma/\partial T)_P$. Однако вклад электронной подсистемы с ростом давления вдоль изотермы уменьшается. Вклад электронной подсистемы в барическую зависимость температуры плавления ГЦК-Rh даже при низких давлениях очень мал, а с ростом давления этот вклад исчезает.

Благодарности

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

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] H.M. Strong, F.P. Bundy. Phys. Rev. **115**, *2*, 278 (1959). https://doi.org/10.1103/PhysRev.115.278

[2] S. Marsh. LASL Shock Hugoniot Data, v. 5. University California Press, Berkeley (1980).

[3] E. Walker, J. Ashkenazi, M. Dacorogna. Phys. Rev. B **24**, *4*, 2254 (1981). https://doi.org/10.1103/physrevb.24.2254

[4] Л.В. Альтшулер, С.Е. Брусникин, Е.А. Кузьменков. Прикладная механика и техническая физика **28**, *1*, 134 (1987). [L.V. Al'tshuler, S.E. Brusnikin, E.A. Kuz'menkov. J. Appl. Mech. Tech. Phys. **28**, *1*, 129 (1987).] https://doi.org/10.1007/BF00918785

[5] J.W. Arblaster. Platinum Metals Rev. **41**, *4*, 184 (1997). https://citeseerx.ist.psu.edu/document?repid=rep1&type=pdf&doi=f01e89265db07a7910e2f79b9d2fe85544ae5b56

[6] G. Pan, C. Hu, P. Zhou, F. Wang, Z. Zheng, B. Liang. J. Mater. Res. **29**, *12*, 1334 (2014). https://doi.org/10.1557/jmr.2014.141

[7] P. Kumar, N.K. Bhatt, P.R. Vyas, V.B. Gohel. Eur. Phys. J. B **89**, *10*, 219 (2016). https://doi.org/10.1140/epjb/e2016-70367-0

[8] K.V. Yusenko, S. Khandarkhaeva, T. Fedotenko, A. Pakhomova, S.A. Gromilov, L. Dubrovinsky, N. Dubrovinskaia. J. Alloys. Compd. **788**, 212 (2019). https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.206

[9] N.A. Smirnov. J. Appl. Phys. **134**, *2*, 025901 (2023). https://doi.org/10.1063/5.0158737

[10] M. Frost, D. Smith, E.E. McBride, J.S. Smith, S.H. Glenzer. J. Appl. Phys. **134**, *3*, 035901 (2023). https://doi.org/10.1063/5.0161038

[11] B. Thakur, X. Gong, A. Dal Corso. AIP Adv. **14**, *4*, 045229 (2024). https://doi.org/10.1063/5.0203098

[12] J.D. McHardy, C.V. Storm, M.J. Duff, C.M. Lonsdale, G.A. Woolman, M.I. McMahon, N. Giordano, S.G. MacLeod. Phys. Rev. B **109**, *9*, 094113 (2024). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.109.094113

[13] J.L. Rodrigo-Ramon, S. Anzellini, C. Cazorla, P. Botella, A. Garcia-Beamud, J. Sanchez-Martin, G. Garbarino, A.D. Rosa, S. Gallego-Parra, D. Errandonea. Sci. Rep. **14**, *1*, 26634 (2024). https://doi.org/10.1038/s41598-024-78006-0

[14] N.T. Tam, L.T. Lam, H.K. Hieu. Phys. Lett. A **547**, 130450 (2025). https://doi.org/10.1016/j.physleta.2025.130450

[15] М.Н. Магомедов. ФТТ **63**, *9*, 1415 (2021). https://doi.org/10.21883/FTT.2021.09.51279.080 [M.N. Magomedov. Phys. Solid State **63**, *10*, 1465 (2021). https://doi.org/10.1134/S1063783421090250]

[16] М.Н. Магомедов. ФТТ **64**, *7*, 765 (2022). https://doi.org/10.21883/FTT.2022.07.52559.319 [M.N. Magomedov. Phys. Solid State **64**, *7*, 765 (2022). https://doi.org/10.21883/PSS.2022.07.54579.319]

[17] Э.А. Мелвин-Хьюз. Физическая химия, в 2-х тт. Изд-во Иностранной Литературы, М. (1962). 1148 с. [E.A. Moelwyn-Hughes. Physical Chemistry, Pergamon Press, London (1961). 1333 p.]

[18] Л. Жирифалько. Статистическая физика твердого тела. Мир, М. (1975). 383 с. [L.A. Girifalco. Statistical Physics of Materials. J. Wiley & Sons Ltd., New York (1973). 346 p.]

[19] Y. Kraftmakher. Phys. Rep. **299**, *2–3*, 79 (1998). https://doi.org/10.1016/S0370-1573(97)00082-3

[20] М.Н. Магомедов. ЖТФ **93**, *2*, 221 (2023). https://doi.org/10.21883/JTF.2023.02.54496.190-22 [M.N. Magomedov. Tech. Phys **68**, *2*, 209 (2023). https://doi.org/10.21883/TP.2023.02.55474.190-22]

[21] M. Matsui. J. Phys: Conf. Ser. **215**, *1*, 012197 (2010). https://doi.org/10.1088/1742-6596/215/1/012197

[22] X. Huang, F. Li, Q. Zhou, Y. Meng, K.D. Litasov, X. Wang, B. Liu, T. Cui. Sci. Rep. **6**, 19923 (2016). https://doi.org/10.1038/srep19923

[23] А.М. Молодец, А.А. Голышев, Д.В. Шахрай. ЖЭТФ **151**, *3*, 550 (2017). [A.M. Molodets, A.A. Golyshev, D.V. Shakhrai. JETP **124**, *3*, 469 (2017). https://doi.org/10.1134/S1063776117030049]

[24] Д.К. Белащенко. УФН **190**, *12*, 1233 (2020). https://doi.org/10.3367/UFNr.2020.01.038761 [D.K. Belashchenko. Phys. — Uspekhi **63**, *12*, 1161 (2020). https://doi.org/10.3367/UFNe.2020.01.038761]

[25] М.Н. Магомедов. ФТТ **65**, *5*, 734 (2023). https://doi.org/10.21883/FTT.2023.05.55489.46 [M.N. Magomedov. Phys. Solid State **65**, *5*, 708 (2023). https://doi.org/10.21883/PSS.2023.05.56040.46]
[26] P. Janthon, S.(A) Luo, S.M. Kozlov, F. Viñes, J. Limtrakul, D.G. Truhlar, F. Illas. J. Chemical Theory. Comput. **10**, *9*, 3832 (2014). https://doi.org/10.1021/ct500532v
[27] J. Park, B.D. Yu, S. Hong. Current Appl. Phys. **15**, *8*, 885 (2015). https://doi.org/10.1016/j.cap.2015.03.028
[28] M.N. Magomedov. Solid State Commun. **397**, 115833 (2025). https://doi.org/10.1016/j.ssc.2025.115833
[29] Д.К. Белащенко. Журнал физической химии **94**, *10*, 1450 (2020). https://doi.org/10.31857/S0044453720100064 [D.K. Belashchenko. Russ. J. Phys. Chem. A **94**, *10*, 1971 (2020). https://doi.org/10.1134/S0036024420100064]
[30] W.R. Tyson. Canadian Metallurgical Quarterly **14**, *4*, 307 (1975). https://doi.org/10.1179/000844375795049997
[31] W.R. Tyson, W.A. Miller. Surf. Sci. **62**, *1*, 267 (1977). https://doi.org/10.1016/0039-6028(77)90442-3
[32] M. Methfessel, D. Hennig, M. Scheffler. Phys. Rev. B **46**, *8*, 4816 (1992). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.4816
[33] A. Eichler, J. Hafner, J. Furthmüller, G. Kresse. Surf. Sci. **346**, *1–3*, 300 (1996). https://doi.org/10.1016/0039-6028(95)00906-X
[34] J. Xie, M. Scheffler. Phys. Rev. B **57**, *8*, 4768 (1998). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.4768
[35] I. Galanakis, N. Papanikolaou, P.H. Dederichs. Surf. Sci. **511**, *1–3*, 1 (2002). https://doi.org/10.1016/S0039-6028(02)01547-9
[36] Q. Jiang, H.M. Lu. Surf. Sci. Rep. **63**, *10*, 427 (2008). https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.07.001
[37] F. Aqra, A. Ayyad. Appl. Surf. Sci. **257**, *15*, 6372 (2011). https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.01.123
[38] J. Wang, S.Q. Wang. Surf. Sci. **630**, 216 (2014). https://doi.org/10.1016/j.susc.2014.08.017
[39] A. Patra, J.E. Bates, J. Sun, J.P. Perdew. Proceed. National Academy of Sci. **114**, *44*, E9188 (2017). https://doi.org/10.1073/pnas.1713320114
[40] J.-Y. Lee, M.P.J. Punkkinen, S. Schönecker, Z. Nabi, K. Kádas, V. Zólyomi, Y.M. Koo, Q.-M. Hu, R. Ahuja, B. Johansson, J. Kollár, L. Vitos, S.K. Kwon. Surf. Sci. **674**, 51 (2018). https://doi.org/10.1016/j.susc.2018.03.008
[41] A. Seoane, X.M. Bai. Surfaces. Interfaces **45**, 103841 (2024). https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.103841
[42] A.A. Oni-Ojo, E.O. Aiyohuyin. J. Nigerian Assoc. Math. Phys. **67**, *1*, 79 (2024). https://doi.org/10.60787/jnamp-v67i1-347
[43] S.N. Zhevnenko, I.S. Petrov, D. Scheiber, V.I. Razumovskiy. Acta Materialia **205**, 116565 (2021). https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.116565
[44] М.Н. Магомедов. ФТТ **67**, *2*, 340 (2025). https://doi.org/10.61011/FTT.2025.02.59990.318 [M.N. Magomedov. Phys. Solid State **67**, *2*, 428 (2025). https://doi.org/10.61011/PSS.2025.02.60685.318]
[45] М.Н. Магомедов. Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед. **1**, 99 (2012). [M.N. Magomedov. J. Surf. Investigation. X-ray, Synchrotron & Neutron Technique **6**, *1*, 86 (2012). https://doi.org/10.1134/S1027451012010132]
[46] Е.Ф. Пичугин. Изв. вузов. Физика **6**, 77 (1962). [E.F. Pichugin. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii: Fizika **6**, 77 (1962). (In Russ.)]
[47] М.Н. Магомедов. ФТТ **62**, *12*, 2034 (2020). https://doi.org/10.21883/FTT.2020.12.50206.172 [M.N. Magomedov. Phys. Solid State **62**, *12*, 2280 (2020). https://doi.org/10.1134/S1063783420120197]
[48] J. Merker, D. Lupton, M. Töpfer, H. Knake. Platinum Metals Rev. **45**, *2*, 74 (2001).
[49] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 792 с. [C. Kittel. Introduction to Solid State Physics. J. Wiley & Sons Ltd., NY (1976).]
[50] В.Н. Жарков, В.А. Калинин. Уравнение состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах. Наука, М. (1968). 311 с. [V.N. Zharkov, V.A. Kalinin. Equations of State for Solids at High Pressures and Temperatures. Consultants Bureau, N.Y. (1971).]
[51] И.В. Ломоносов, С.В. Фортова. Теплофизика высоких температур **55**, *4*, 596 (2017). https://doi.org/10.7868/S0040364417040111 [I.V. Lomonosov, S.V. Fortova. High Temperature **55**, *4*, 585 (2017). https://doi.org/10.1134/S0018151X17040113]
[52] G.K. White, A.T. Pawlowicz. J. Low Temperature Phys. **2**, *5/6*, 631 (1970). https://doi.org/10.1007/BF00628279
[53] G.T. Furukawa, M.L. Reilly, J.S. Gallagher. J. Phys. Chem. Ref. Data **3**, *1*, 163 (1974). https://doi.org/10.1063/1.3253137

Редактор Е.В. Толстякова