01,08,13

Изучение барических и температурных зависимостей свойств монокристаллического тантала

© 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 19 сентября 2025 г.
В окончательной редакции 19 сентября 2025 г.
Принята к публикации 2 октября 2025 г.

Аналитическим методом (т. е. без компьютерного моделирования) рассчитаны уравнение состояния, а также барические и температурные зависимости термоупругих и поверхностных свойств монокристаллического тантала. Данный метод основан на парном межатомном четырехпараметрическом потенциале Ми–Леннард-Джонса и учитывает вклад как решеточной, так и электронной подсистемы металла. Данным методом были рассчитаны барическая и температурная зависимость изотермического модуля упругости, коэффициента теплового расширения, изобарной теплоемкости, а также производных этих функций по давлению. Барические зависимости рассчитаны вдоль изотерм $T = 300$ и 3000 K, а температурные зависимости рассчитаны вдоль изобар $P = 0$ и 100 GPa. Показано, что рассчитанные зависимости хорошо согласуются с зависимостями, полученными как экспериментально, так и с помощью компьютерного моделирования. Впервые рассчитаны поверхностные свойства тантала: удельная поверхностная энергия, а также ее производные по температуре и по давлению. Свойства тантала изучены в труднодоступных для эксперимента $P-T$-условиях, и выяснено, в какой области $P-T$-аргументов электронный вклад в данные свойства заметен, а в какой области его влиянием на свойства тантала можно пренебречь.

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

DOI: 10.61011/FTT.2025.10.61956.260-25

1. Введение

Свое название тантал (tantalum, Ta) получил из-за трудностей его получения и очистки от примесей. В чистом виде металлический тантал был получен только в начале XX в. Тантал имеет при атмосферном давлении температуру плавления, равную $T_{\mathrm{m}}(P = 1\,\mathrm{bar}) = 3296 \pm 20\,\mathrm{K}$ [1], что позволяет включить его в категорию тугоплавких металлов (refractory metals). Высокая коррозионная стойкость и пластичность (почти как у золота) сделали его очень востребованным для изготовления деталей, работающих в условиях высоких температур и агрессивных сред. Тантал в некоторых случаях может с успехом заменять более дорогую платину, находя, таким образом, применение и в ювелирном деле, и при изготовлении измерительных эталонов. Тантал также является отличным геттером (газопоглотителем): при 800 °C он способен поглотить 740 объемов газа. При температуре ниже 4.45 K Ta переходит в сверхпроводящее состояние. Замечательным свойством Ta является также его высокая биологическая совместимость с живыми тканями, что обусловливает широкое применение Ta в медицине.

Уникальные свойства тантала изучаются давно, как экспериментально, так и теоретически [1–13]. Вместе с тем, ввиду трудностей очистки тантала от примесей многие его свойства экспериментально либо изучены очень мало, либо не изучены вообще. Например, в литературе нет сведений о зависимости удельной (на единицу площади) поверхностной энергии (σ) Ta от температуры T и от давления P. Вместе с тем, возрастающее использование Ta в различных областях науки и техники требует всестороннего изучения данных свойств Ta при различных $P-T$-условиях. Причем если уравнение состояния, модуль упругости, тепловое расширение и теплоемкость монокристаллического Ta в последнее время были подробно изучены [7–13], то поверхностные свойства Ta при различных $P-T$-условиях никто не изучил. Между тем именно поверхностные свойства определяют прочностные и адгезионные свойства кристалла. В связи с этим в данной работе аналитическим методом (т. е. без компьютерного моделирования), который был представлен в [14–16], с единых позиций рассчитаны уравнение состояния, модуль упругости, тепловое расширение, теплоемкость, а также поверхностные свойства Ta. При этом в данной работе метод из [14–16] обобщен на случай учета вклада термически возбужденных электронов. Это позволило изучить вопрос, на какие свойства тантала учет электронной подсистемы (ELS) оказывает заметный вклад, а на какие свойства учет ELS не влияет. Здесь впервые барические зависимости термоупругих и поверхностных

свойств Ta были рассчитаны вдоль двух изотерм, 300 и 3000 K, от 0 до 300 GPa, а температурные зависимости указанных свойств Ta были рассчитаны вдоль двух изобар: 0 и 100 GPa, от 10 до 3300 K. Это позволило изучить свойства тантала в труднодоступных для эксперимента $P-T$-условиях, а также выяснить, в какой области $P-T$-аргументов вклад ELS заметен, а в какой области $P-T$-параметров влиянием ELS на свойства Ta можно пренебречь.

2. Метод расчета

Используемый нами аналитический метод расчета свойств однокомпонентного кристалла был подробно представлен в статьях [14–16]. Однако в этом методе не учитывалось влияние ELS на свойства металла. Для диэлектриков и легкоплавких металлов метод из [14–16] показал хорошие результаты. Однако для изучения некоторых термодинамических свойств тугоплавких металлов вклад ELS оказывается существенным, особенно при низких давлениях и высоких температурах. Поэтому в данной работе мы обобщили метод из [14–16] на случай учета вклада ELS металла.

Для описания парного межатомного взаимодействия в нашем методе используется четырех параметрический потенциала Ми–Леннард-Джонса, который имеет следующий вид:

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

где D и r_{o} — 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 атом) свободной энергии Гельмгольца кристалла можно использовать выражение:

$$f_{\mathrm{H}}(k_{\mathrm{n}}, R, T) = \left(\frac{k_{\mathrm{n}}}{2}\right) D \cdot U(R) + 3k_{\mathrm{B}}\Theta_{\mathrm{E}}(k_{\mathrm{n}}, R) \times \left\{\frac{1}{2} + \left(\frac{T}{\Theta_{\mathrm{E}}(k_{\mathrm{n}}, R)}\right)\ln\left[1 - \exp\left(-\frac{\Theta_{\mathrm{E}}(k_{\mathrm{n}}, R)}{T}\right)\right]\right\} - \frac{\chi_{\mathrm{el}}}{2N_{\mathrm{A}}}\left(\frac{v}{v_{\mathrm{o}}}\right)^{\gamma_{\mathrm{el}}} T^2. \qquad (2)$$

Здесь $k_{\mathrm{B}} = 1.3807 \cdot 10^{-23}$ J/K — постоянная Больцмана, k_{n} — первое координационное число, Θ_{E} — температура Эйнштейна, которая связана с температурой Дебая соотношением [17] $\Theta = (4/3)\Theta_{\mathrm{E}}$, $R = r_{\mathrm{o}}/c$ — 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,

$$v_{\mathrm{o}} = \frac{\pi r_{\mathrm{o}}^3}{6k_{\mathrm{p}}}, \quad U(R) = \frac{aR^b - bR^a}{b-a}.$$

В отличие от метода, представленного в [14–16], здесь мы учли вклад ELS. Поэтому последнее слагаемое в выражении (1) определяет вклад ELS, который особенно заметен для тугоплавких металлов [18–20]. В этом слагаемом $N_{\mathrm{A}} = 6.022 \cdot 10^{23}\,\mathrm{mol}^{-1}$ — число Авогадро, χ_{el} — коэффициент электронной теплоемкости, который определяется из измерений теплоемкости при низких температурах, γ_{el} — электронный параметр Грюнайзена.

Полагая, что величины χ_{el} и γ_{el} — не зависят от плотности кристалла, из выражения (2) для уравнения состояния (P) и изотермического модуля упругости (B_T) можно получить выражения

$$P(k_{\mathrm{n}}, R, T) = -\left(\frac{\partial f_{\mathrm{H}}}{\partial v}\right)_T = P_{\mathrm{lat}} + \gamma_{\mathrm{el}}\frac{\chi_{\mathrm{el}}}{2N_{\mathrm{A}}v_{\mathrm{o}}}\left(\frac{v}{v_{\mathrm{o}}}\right)^{\gamma_{\mathrm{el}}-1} T^2 = \left[\frac{k_{\mathrm{n}}}{6} D \cdot U'(R) + 3k_{\mathrm{B}}\Theta_{\mathrm{E}} \cdot \gamma \cdot E_w\left(\frac{\Theta_{\mathrm{E}}}{T}\right)\right]\frac{1}{v} + \gamma_{\mathrm{el}}\frac{\chi_{\mathrm{el}}}{2N_A v_{\mathrm{o}}}\left(\frac{v}{v_{\mathrm{o}}}\right)^{\gamma_{\mathrm{el}}-1} T^2, \qquad (3)$$

$$B_T(k_{\mathrm{n}}, R, T) = -v\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = B_{T\mathrm{lat}} + \gamma_{\mathrm{el}}(1-\gamma_{\mathrm{el}})\frac{\chi_{\mathrm{el}}}{2N_{\mathrm{A}}v_{\mathrm{o}}} \times \left(\frac{v}{v_{\mathrm{o}}}\right)^{\gamma_{\mathrm{el}}-1} T^2 = P_{\mathrm{lat}} + \left[\frac{k_{\mathrm{n}}}{18} D \cdot U''(R) + 3k_{\mathrm{B}}\Theta_{\mathrm{E}} \times \gamma(\gamma - q) \cdot E_w\left(\frac{\Theta_{\mathrm{E}}}{T}\right) - 3k_{\mathrm{B}} \cdot \gamma^2 \cdot T \cdot F_{\mathrm{E}}\left(\frac{\Theta_{\mathrm{E}}}{T}\right)\right]\frac{1}{v} + \gamma_{\mathrm{el}}(1-\gamma_{\mathrm{el}})\frac{\chi_{\mathrm{el}}}{2N_A v_{\mathrm{o}}}\left(\frac{v}{v_{\mathrm{o}}}\right)^{\gamma_{\mathrm{el}}-1} T^2. \qquad (4)$$

Здесь γ и q — первый и второй решеточные параметры Грюнайзена, а последние слагаемые в (3) и (4) определяют вклад ELS в эти функции,

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

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

$$U''(R) = R\left[\frac{\partial U'(R)}{\partial R}\right] = \frac{ab\left(bR^b - aR^a\right)}{b-a}. \qquad (5)$$

В рамках приближения „взаимодействия только ближайших соседей“ для температуры Дебая однокомпонентного кристалла было получено выражение [21]

$$\Theta(k_{\mathrm{n}}, R) = A_w(k_{\mathrm{n}}, R)\,\xi\left[-1 + \left(1 + \frac{8D}{k_{\mathrm{B}}A_w(k_{\mathrm{n}}, R)\,\xi^2}\right)^{1/2}\right]. \qquad (6)$$

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

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

$$K_R = \frac{\hbar^2}{k_\mathrm{B}r_\mathrm{o}^2 m}, \quad \xi = \frac{9}{k_\mathrm{n}}. \tag{7}$$

где m — масса атома, $\hbar = 1.0546 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{J}\cdot\mathrm{s}$ — постоянная Планка.

Из формулы (6) легко найти выражения для первого (γ) и второго (q) решеточных параметров Грюнайзена, которые имеют вид

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

$$q = \left(\frac{\partial \ln\gamma}{\partial \ln v}\right)_T = \gamma\,\frac{X_w\,(1+2X_w)}{(1+X_w)}, \tag{9}$$

где функция $X_w = A_w\xi/\Theta$ определяет вклад квантовых эффектов при расчете решеточных параметров Грюнайзена.

Так как температура Дебая из (6) не зависит от температуры при изохорном нагреве, то, полагая, что величины χ_el и γ_el не зависят от температуры, из выражения (2) для молярной изохорной теплоемкости можно получить выражение

$$C_v\,(k_\mathrm{n}, R, T) = 3N_\mathrm{A}k_\mathrm{B}\cdot F_\mathrm{E}\left(\frac{\Theta_\mathrm{E}}{T}\right) + \chi_\mathrm{el}\left(\frac{v}{v_\mathrm{o}}\right)^{\gamma_\mathrm{el}} T, \tag{10}$$

где первое слагаемое определяет решеточную изохорную теплоемкость ($C_{v\,\mathrm{lat}}$), а второе — вклад ELS в изохорную теплоемкость ($C_{v\,\mathrm{el}}$).

Изобарный коэффициент теплового объемного расширения можно рассчитать по уравнению Грюнайзена [17,18,22]:

$$\alpha_p\,(k_\mathrm{n}, R, T) = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{\gamma\cdot C_{v\,\mathrm{lat}}}{V\cdot B_{T\,\mathrm{lat}}} + \frac{\gamma_\mathrm{el}\cdot C_{v\,\mathrm{el}}}{V\cdot B_T}$$

$$= \frac{\gamma\cdot C_{v\,\mathrm{lat}}}{N_\mathrm{A}v_\mathrm{o}B_{T\,\mathrm{lat}}}\left(\frac{v_\mathrm{o}}{v}\right) + \frac{\gamma_\mathrm{el}\cdot\chi_\mathrm{el}}{N_\mathrm{A}v_\mathrm{o}B_T}\left(\frac{v_\mathrm{o}}{v}\right)^{1-\gamma_\mathrm{el}} T, \tag{11}$$

$$\alpha_p\,(k_\mathrm{n}, R, T) = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{\gamma\cdot C_{v\,\mathrm{lat}} + \gamma_\mathrm{el}\cdot C_{v\,\mathrm{el}}}{V\cdot B_T}$$

$$= \frac{\gamma\cdot C_{v\,\mathrm{lat}}}{N_\mathrm{A}v_\mathrm{o}B_T}\left(\frac{v_\mathrm{o}}{v}\right) + \frac{\gamma_\mathrm{el}\cdot\chi_\mathrm{el}}{N_\mathrm{A}v_\mathrm{o}B_T}\left(\frac{v_\mathrm{o}}{v}\right)^{1-\gamma_\mathrm{el}} T.$$

Молярную изобарную теплоемкость определим, как сумму решеточной и электронной изобарных теплоемкостей в виде

$$C_p = C_{p\,\mathrm{lat}} + C_{p\,\mathrm{el}}$$

$$= C_{v\,\mathrm{lat}}\big(1+\gamma\cdot\alpha_{p\,\mathrm{lat}}\cdot T\big) + C_{v\,\mathrm{el}}\big(1+\gamma_\mathrm{el}\cdot\alpha_{p\,\mathrm{el}}\cdot T\big). \tag{12}$$

Полученные выражения (2)–(12) позволяют рассчитать зависимость уравнения состояния и термодинамических свойств от нормированного объема $v/v_\mathrm{o} = (c/r_\mathrm{o})^3 = R^{-3}$ и температуры однокомпонентного кристалла с данной структурой (т. е. при данных значениях k_n и k_p), если известны параметры межатомного потенциала (1) и параметры ELS кристалла: χ_el и γ_el.

Для определения величины γ_el было предложено несколько методов. Например, из модели идеального вырожденного электронного газа получено [18–20] $\gamma_\mathrm{el} = 2/3$. Из модели Томаса–Ферми следует [19,20] $\gamma_\mathrm{el} = 1/2$. Также были предложены более сложные методы для расчета величины γ_el, обзор которых представлен в работах [19,20]. Однако полученные в этих методах функции γ_el включают подгоночные константы, физический смысл которых трудно определить. Также при низких температурах были проведены и экспериментальные оценки величины γ_el из соотношения [22]: $\gamma_\mathrm{el} = VB_T\alpha_{p\,\mathrm{el}}/C_{v\,\mathrm{el}}$. В этих работах для тугоплавких металлов были получены значения: $\gamma_\mathrm{el} = 1.3\,(\mathrm{Ta}) - 3.5\,(\mathrm{Re}) > 1$. Однако из выражения (4) видно, что при $\gamma_\mathrm{el} > 1$ получается $B_{T\,\mathrm{el}} < 0$. Это указывает на неустойчивость такой электронной подсистемы. Поэтому для оценки вклада электронной подсистемы в различные свойства металла мы возьмем $\gamma_\mathrm{el} = 2/3$.

Для расчета поверхностных свойств как макро-, так и нанокристалла нами была разработана RP-модель [14,16], в которой используется потенциал парного межатомного взаимодействия (1). В рамках RP-модели удельная поверхностная энергия была рассчитана путем вариации удельной свободной энергии нанокристалла при бесконечно малом изменении формы его поверхности. В случае использования модели идеального электронного газа величина f_el из (2) не будет зависеть от формы поверхности нанокристалла. Поэтому в выражение для удельной поверхностной энергии (σ) нано- либо макрокристалла вклады от ELS не войдут. Однако, т. к. величина σ связана с термодинамическими свойствами кристалла, то ее барическая и температурная зависимость могут меняться при учете ELS. Таким образом, для удельной поверхностной энергии грани (100) макрокристалла, ее изохорной и изобарной производных по температуре и производной σ по удельной площади поверхности мы используем следующие выражения, полученные в [14–16]:

$$\sigma\,(k_\mathrm{n}, R, T) = -\frac{k_\mathrm{n}DR^2}{12\alpha^{2/3}r_\mathrm{o}^2}\Big[U(R) + 3H_w(R, T)\Big], \tag{13}$$

$$\sigma'(T)_v = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_v = -\frac{3k_\mathrm{B}R^2\gamma}{2\alpha^{2/3}(b+2)r_\mathrm{o}^2}\,F_\mathrm{E}\left(\frac{\Theta_\mathrm{E}}{T}\right), \tag{14}$$

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

$$= \sigma'(T)_v - \frac{2}{3}\,\sigma\cdot\alpha_p\cdot\Delta_p, \tag{15}$$

Таблица 1. Свойства ОЦК-Ta при $P=0$ и $T=300\,\mathrm{K}$

Свойство	$v=V/N$, Å^3/atom	α_p, $10^{-6}\mathrm{K}^{-1}$	B_T, GPa	$B'(P)=(\partial B_T/\partial P)_T$	Θ, K	γ
$\chi_{\mathrm{el}}=0$	18.0353	18.644	174.75	5.1345	261.42	1.46987
χ_{el} по (19)	18.0363	19.111	174.70	5.1348	261.40	1.46987
Данные из экспериментальных и теоретических (в скобках) работ других авторов	18.020 [2,28], 18.0417 [4], 18.035 [5,29], 18.019 [6,28], (18.47) [7], (18.089) [13], (18.255) [19], 18.046 [30]	18–19.8 [3], 19.5 [4], 19.8 [7,18], 18–21.5, (19.54) [9], (19.74) [29]	197.9(3.7) [2,27], 187–216 [4], 196.1 [6,28], (194.4) [7], 191.1(3) [11], (191) [29], 179.60(2.18) [30]	3.17(10) [2,27], 2.5–4.3 [4], 3.64 [6,28], (3.06) [7], 4.006(2) [11], (3.83–4.08) [29]	263.8 [3], 229, (220) [7], 215–264.5 [9], 222–263.8 [10], 240 [18], 225 [19]	1.639 [4], 1.65, (1.75) [7], 1.69 [19], 1.5–1.7 [22], (1.658) [29]

В первых двух строках показаны значения, рассчитанные с параметрами потенциала из (18): в первой строке — без учета ELS, т.е. при $\chi_{\mathrm{el}}=0$, а во второй — при $\chi_{\mathrm{el}}=4.36\,\mathrm{mJ/(mol\,K^2)}$ [27]. Внизу приведены экспериментальные и теоретические (в скобках) данные других авторов

$$\Delta_p=-\left[\frac{\partial\ln(\sigma)}{\partial\ln(\Sigma/N)}\right]_T$$
$$=-\frac{1}{2}\left[\frac{\partial\ln(\sigma)}{\partial\ln(c)}\right]_T=-\frac{3}{2}\left[\frac{\partial\ln(\sigma)}{\partial\ln(v/v_{\mathrm{o}})}\right]_T$$
$$=1+\frac{U'(R)-\left[q-\gamma\cdot t_y\left(\frac{\Theta_{\mathrm{E}}}{T}\right)\right]9H_w(R,T)}{2\left[U(R)+3H_w(R,T)\right]},\qquad(16)$$

Здесь Σ — площадь поверхности кристалла, $\alpha=\pi/(6k_{\mathrm{p}})$,

$$H_w(R,T)=\frac{6\gamma}{b+2}\frac{k_{\mathrm{B}}\Theta_{\mathrm{E}}}{Dk_{\mathrm{n}}}E_w\left(\frac{\Theta_{\mathrm{E}}}{T}\right),$$
$$t_y(y)=1-\frac{2y\exp(y)}{\left[\exp(2y)-1\right]}.\qquad(17)$$

Легко видеть, что при $T\to0\,\mathrm{K}$ функции из (14) и (15) стремятся к нулю при любом значении плотности R, что согласуется с третьим началом термодинамики. Отметим, что в выражениях (2)–(17) не учитываются ни вакансии, ни самодиффузия атомов, ибо, как было показано в [23–25], их влияние при сжатии кристалла становится пренебрежимо малым.

3. Расчеты термоупругих свойств тантала

3.1. Определение параметров межатомного потенциала

Известно, что тантал (Ta, $m(\mathrm{Ta})=180.948$ a.m.u.; $Z=73$; [Xe]$4f^{14}5d^36s^2$) имеет объемно-центрированную кубическую (ОЦК, body-centered cubic — BCC) структуру ($k_{\mathrm{n}}=8$, $k_{\mathrm{p}}=0.6802$), и не испытывает полиморфных фазовых переходов вплоть до 300 GPa [12]. Для ОЦК-Ta параметры парного межатомного потенциала (1) были нами первоначально определены методом, описанным в [14]. Однако полученные таким путем для ОЦК-Ta значения r_{o}, 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). Этот метод был представлен и апробирован для родия в [26]. Этим методом для ОЦК-Ta были получены следующие значения параметров парного межатомного потенциала (1):

$$r_{\mathrm{o}}=2.8558\cdot10^{-10}\,\mathrm{m},\quad D/k_{\mathrm{B}}=30142.59\,\mathrm{K},$$
$$b=6.83,\quad a=2.54.\qquad(18)$$

Величина χ_{el}, которая определяется из температурной зависимости теплоемкости при низких температурах, была для тантала измерена во многих работах, обзор которых представлен в [10,18,27]. Однако точность экспериментального определения величины χ_{el} такова, что известные из литературы оценки лежат в интервале [10], $\chi_{\mathrm{el}}(\mathrm{Ta})=3.35-6.28\,\mathrm{mJ/(mol\,K^2)}$. Из указанных работ мы взяли значение, полученное в [27]. Таким образом, для расчетов вкладов ELS в свойства ОЦК-Ta мы используем следующие значения:

$$\gamma_{\mathrm{el}}=2/3,\quad \chi_{\mathrm{el}}=4.36\,\mathrm{mJ/(mol\,K^2)}\ [27].\qquad(19)$$

В таблице 1 представлены свойства ОЦК-Ta, рассчитанные с применением параметров из (18) и (19) при $P=0$ и $T=300\,\mathrm{K}$.

Как видно из таблицы 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 путем подгонки измеренной на

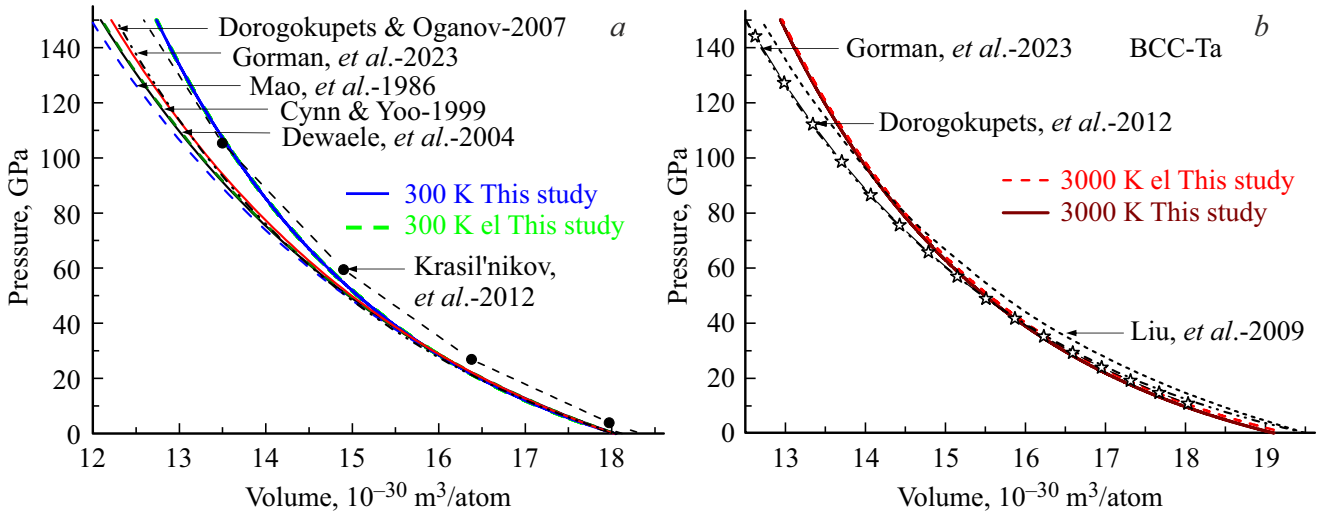

Рис. 1. Уравнение состояния ОЦК-Ta: *a*) для 300 K, *b*) для 3000 K. Жирные сплошная и штриховая линии — наши расчеты для изотерм без учета ELS (сплошная) и с учетом ELS (штриховая). В данном масштабе эти линии сливаются. Другими линиями показаны результаты из работ [2,4–6,8,28–30].

определенном интервале зависимости $P(v/v_o)$ под трехпараметрическое уравнение состояния: либо уравнение Берча–Мурнагана (Birch–Murnaghan) третьего порядка, либо уравнение Ридберга–Вине (Rydberg–Vinet) [28].

3.2. Уравнение состояния

На рис. 1 показаны изотермы уравнения состояния ОЦК-Ta: слева для 300 K, справа для 3000 K. Давление дано в GPa, удельный объем в $\text{Å}^3/\text{atom} = 10^{-30}\,\text{m}^3/\text{atom}$. Жирные сплошная и штриховая линии — наши расчеты для изотерм без учета ELS (сплошная) и с учетом ELS (штриховая), соответственно. В данном масштабе эти линии сливаются.

Экспериментальные данные для изотермы $P(v)$ обычно аппроксимируют различными трехпараметрическими зависимостями. Часто используют уравнение Берча–Мурнагана третьего порядка [4]:

$$P(v) = \frac{3}{2} B_{0T} \left[\left(\frac{v}{v_o}\right)^{-7/3} - \left(\frac{v}{v_o}\right)^{-5/3} \right] \times \left\{ 1 - \frac{3}{4}\left(4 - B_0'\right) \cdot \left[\left(\frac{v}{v_o}\right)^{-2/3} - 1 \right] \right\}. \quad (20)$$

Также используется уравнение Ридберга–Вине [2,5,6,28] следующего вида:

$$P(v) = 3B_{0T} \left(\frac{v}{v_o}\right)^{-2/3} \left[1 - \left(\frac{v}{v_o}\right)^{1/3} \right] \times \exp\left\{ 1.5\left(B_0' - 1\right) \cdot \left[1 - \left(\frac{v}{v_o}\right)^{1/3} \right] \right\}. \quad (21)$$

Недавно было предложено использовать более сложное пятипараметрическое уравнение Вине (modified Vinet formula for EOS) [30], которое имеет вид

$$P(v) = 3B_{0T} \left(\frac{v}{v_o}\right)^{-2/3} \left[1 - \left(\frac{v}{v_o}\right)^{1/3} \right] \times \exp\left\{ \eta \cdot \left[1 - \left(\frac{v}{v_o}\right)^{1/3} \right] + \beta \cdot \left[1 - \left(\frac{v}{v_o}\right)^{1/3} \right]^2 + \psi \cdot \left[1 - \left(\frac{v}{v_o}\right)^{1/3} \right]^3 \right\}. \quad (22)$$

На рис. 1 показана зависимость для уравнения (20) вдоль изотермы 300 K с параметрами из [4]:

$$v_o = 18.0417\,\text{Å}^3/\text{atom},\ B_{0T} = 194.7\,GPa,\ B_0' = 3.4.$$

Для уравнения (21) при 300 K были использованы следующие параметры:

$v_o = 18.020\,\text{Å}^3/\text{atom}$, $B_{0T} = 197.9$ GPa, $B_0' = 3.17$ из [2,28]

$v_o = 18.035\,\text{Å}^3/\text{atom}$, $B_{0T} = 197.0$ GPa, $B_0' = 3.39$ из [5],

$v_o = 18.019\,\text{Å}^3/\text{atom}$, $B_{0T} = 196.1$ GPa, $B_0' = 3.64$ из [6,28].

Для уравнения (22) были использованы параметры, полученные в [30]:

для 298 K: $v_o = 18.046\,\text{Å}^3/\text{atom}$, $B_{0T} = 179.60(2.18)$ GPa, $\eta = 4.68(0.16)$, $\beta = -0.22(0.72)$, $\psi = 10.08(1.03)$

для 3000 K: $v_o = 19.492\,\text{Å}^3/\text{atom}$, $B_{0T} = 128.67(1.81)$ GPa, $\eta = 5.46(0.18)$, $\beta = -2.20(0.73)$, $\psi = 11.75(0.98)$.

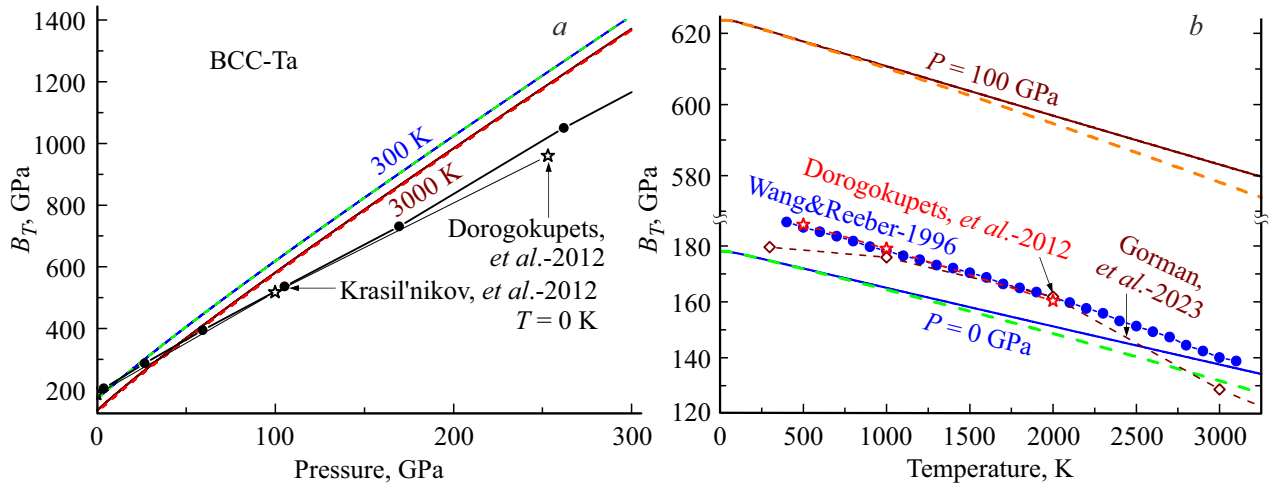

Рис. 2. *a*) Барическая и *b*) температурная зависимости изотермического модуля упругости ОЦК-Ta. Жирные сплошные и штриховые линии — наши расчеты без учета ELS (сплошные) и с учетом ELS (штриховые). На левом графике эти зависимости сливаются. Другими линиями показаны результаты из работ [8,29–31].

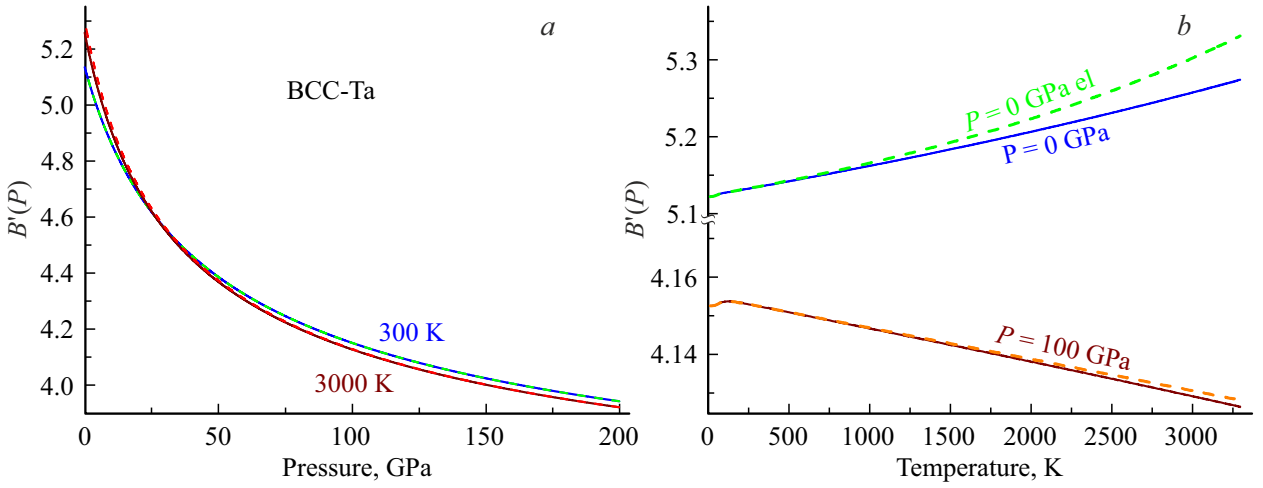

Рис. 3. *a*) Барическая и *b*) температурная зависимости производной модуля упругости по давлению для ОЦК-Ta. Жирные сплошные и штриховые линии — наши расчеты без учета ELS (сплошные) и с учетом ELS (штриховые).

Также на рис. 1, *a* показаны результаты из [8] (сплошные кружки), полученные методом функционала электронной плотности (electron density functional method) при $T = 0$ K. На рис. 1, *b* показаны результаты, рассчитанные для изотермы $T = 3000$ K в работах [7] (пунктирная линия), [29] (открытые звездочки) и [30] (штрих-пунктирная линия с двумя точками). В данном масштабе зависимости из [29,30] сливаются. Как видно из рис. 1, влияние ELS на уравнение состояния на изученном интервале $P-T$-параметров очень малое.

3.3. Изотермический модуль упругости

На рис. 2 показаны барическая (слева) и температурная (справа) зависимости изотермического модуля упругости (B_T, в GPa) ОЦК-Ta. Жирные сплошные и штриховые линии — наши расчеты без учета ELS (сплошные) и с ELS (штриховые). Другими линиями представлены результаты из работ [8,29–31]. Как видно из рис. 2, влияние ELS на изотермические барические зависимости модуля упругости ОЦК-Ta незначительно. Однако, как видно из правого графика, учет ELS приводит к уменьшению величины B_T, причем с ростом температуры влияние ELS усиливается. Как видно из рис. 2, функция B_T изменяется практически линейно как вдоль изотермы, так и вдоль изобары.

На рис. 3 показаны барическая (3, *a*) и температурная (3, *b*) зависимости производной модуля упругости по давлению ($B'(P) = (\partial B_T/\partial P)$) для ОЦК-Ta. Как видно из рис. 3, *a*, изотермы $B'(P)$ слабо зависят от ELS при изотермическом росте давления. Однако при изобарическом росте температуры при учете ELS величина $B'(P)$ слегка увеличивается. При определенном давлении (P_x) изотермы $B'(P)$ пересекаются. Для ОЦК-Ta координаты

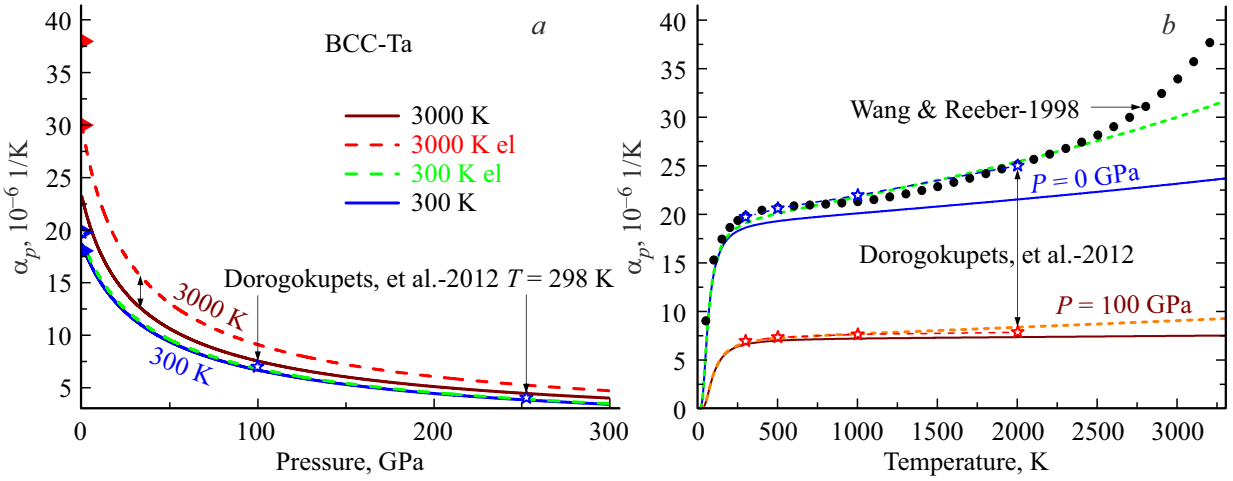

Рис. 4. *a*) Барическая и *b*) температурная зависимости коэффициента теплового расширения ОЦК-Ta. Жирные сплошные и штриховые линии — наши расчеты без учета ELS (сплошные) и с учетом ELS (штриховые). На левом графике при $T = 300$ K эти зависимости сливаются. Символами на вертикальной оси левого графика показаны области разброса экспериментальных данных при $P = 0$ GPa для $T = 300$ K (нижние) и $T = 3000$ K (верхние) и работ [3,9]. Звездочками показаны результаты из работы [29]: *a*) для $T = 298$ K, *b*) верхние — для $P = 0$ GPa, нижние — при $P = 100$ GPa.

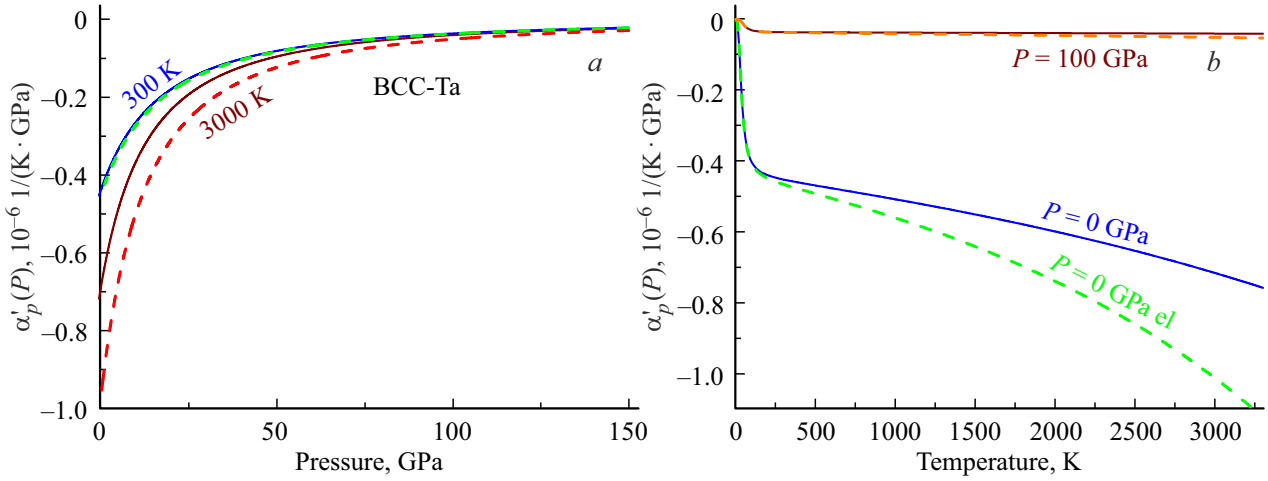

Рис. 5. *a*) Барическая и *b*) температурная зависимости производной коэффициента теплового расширения по давлению для ОЦК-Ta. Жирные сплошные и штриховые линии — наши расчеты без учета ELS (сплошные) и с учетом ELS (штриховые).

точек пересечения изотерм $B'(P)$ следующие:

$$P_x = 26.684\,\text{GPa},\ \ B'(P)_x = 4.598 - \text{без учета ELS},$$

$$P_x = 33.742\,\text{GPa},\ \ B(P)_x = 4.522 - \text{с учетом ELS}.$$

При давлении P_x функция $B'(P)$ не изменяется при изобарическом росте температуры. При $P < P_x$ функция $B'(P)$ уменьшается с ростом температуры вдоль изобары, а при $P > P_x$ функция $B'(P)$ возрастает при изобарическом росте температуры, как это показано на рис. 3, *b*.

3.4. Коэффициент теплового расширения

На рис. 4 показаны барическая (4, *a*) и температурная (4, *b*) зависимости коэффициента теплового расширения (α_p, в 10^{-6} 1/K) ОЦК-Ta. Жирные сплошные и штриховые линии — наши расчеты без учета ELS (сплошные) и с учетом ELS (штриховые). На левом графике при $T = 300$ K эти зависимости сливаются. Однако учет ELS приводит к росту величины α_p, причем с увеличением температуры этот рост заметно усиливается. Как видно из рис. 4, при учете ELS согласие с экспериментальными данными из работ [3,9] заметно улучшается. С ростом давления значение α_p уменьшается, что согласуется с результатами из работ [6,7,13,29].

На рис. 5 показаны барическая (5, *a*) и температурная (5, *b*) зависимости производной коэффициента теплового расширения по давлению ($\alpha'_p(P) = (\partial\alpha_p/\partial P)_T$, в 10^{-6} 1/(GPa K)) для ОЦК-Ta. Жирные сплошные и штриховые линии — наши расчеты без учета ELS (сплошные) и с учетом ELS (штриховые). Из рис. 5

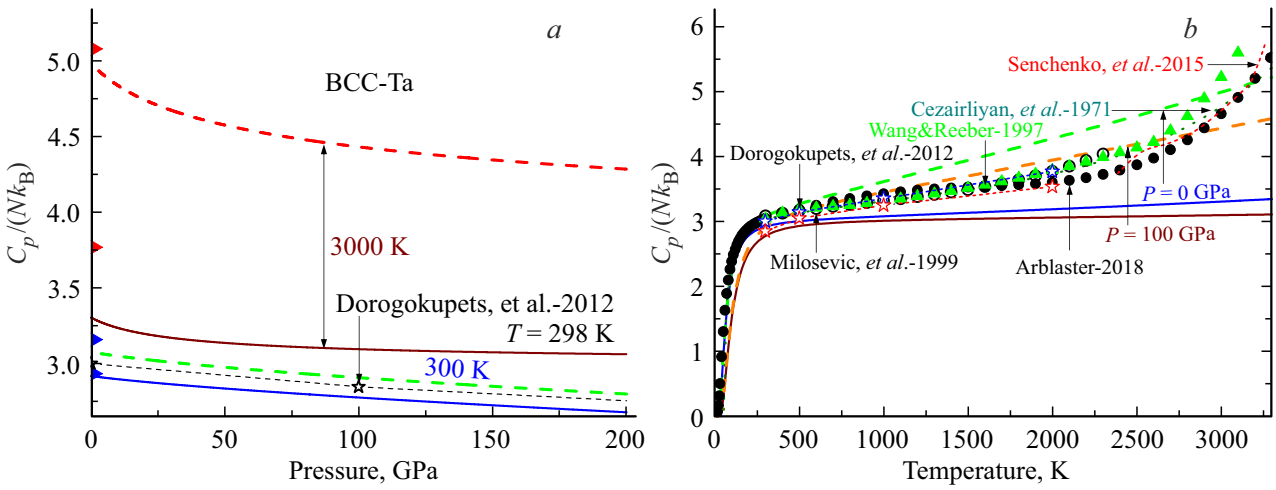

Рис. 6. *a*) Барическая и *b*) температурная зависимости нормированной изобарной теплоемкости ОЦК-Ta. Жирные сплошные и штриховые линии — наши расчеты без учета ELS (сплошные) и с учетом ELS (штриховые). Символами на вертикальной оси левого графика показаны области разброса экспериментальных данных при $P = 0$ GPa для $T = 300$ K (нижние) и $T = 3000$ K (верхние) и работы [9]. На правом графике символами показаны экспериментальные результаты из работ [10] — сплошные кружки, [31] — сплошные треугольники, [32] — открытые большие кружки. Звездочками показаны результаты из работы [29]: *a*) для $T = 298$ K, *b*) верхние — для $P = 0$ GPa, нижние — при $P = 100$ GPa. Тонкой пунктирной линией показаны экспериментальные результаты из [1], штриховой линией показаны экспериментальные результаты из [33], аппроксимированные функцией (23).

видно, что учет ELS наиболее заметен при низких давлениях и высоких температурах, а также видно, что функция $\alpha'_p(P)$ слабо зависит от температуры вдоль изобары при $P > 100$ GPa.

3.5. Изобарная теплоемкость

На рис. 6 показаны барическая $(6, a)$ и температурная $(6, b)$ зависимости нормированной изобарной теплоемкости для ОЦК-Ta: $C_p/(Nk_B)$. Жирные сплошные и штриховые линии — наши расчеты без учета ELS (сплошные) и с учетом ELS (штриховые). На рис. 6, *b* символами показаны экспериментальные результаты из работ [10] — сплошные кружки, [31] — сплошные треугольники, [32] — открытые большие кружки. Звездочками показаны результаты из работы [29]: на рис. 6, *a* для $T = 298$ K, на рис. 6, *b* верхние для $P = 0$ GPa, нижние при $P = 100$ GPa. Тонкой пунктирной линией показаны экспериментальные результаты из [1], штриховой линией показаны экспериментальные результаты из [33], аппроксимированные функцией вида

$$\frac{C_p(T)}{k_B N_A} = 3 - \frac{5869.382}{T^2} + 3.1151 \cdot 10^{-4} T + 3.4278 \cdot 10^{-18} T^5. \quad (23)$$

Как видно из рис. 6, при учете ELS согласие с экспериментальными данными из работ [1,9,10,31–33] заметно улучшается. С ростом давления значение C_p уменьшается, что согласуется с результатами работ [6,7,13,29].

На рис. 7 показаны барическая $(7, a)$ и температурная $(7, b)$ зависимости производной по давлению нормированной изобарной теплоемкости $(C'_p(P)/(Nk_B) = (Nk_B)^{-1}(\partial C_p/\partial P)_T$, в GPa^{-1}) для ОЦК-Ta. Жирные сплошные и штриховые линии — наши расчеты без учета ELS (сплошные) и с учетом ELS (штриховые). Как видно из рис. 7, *b*, функция $C'_p(P)$ на изобаре имеет минимум и максимум, которые находятся в точках

$$T_{\min} = 59.6\,\text{K и } C'_p(P)_{\min}/(Nk_B) = -0.0168\,\text{GPa}^{-1} \text{ для } P = 0\,\text{GPa},$$

$$T_{\min} = 86.6\,\text{K и } C'_p(P)_{\min}/(Nk_B) = -0.0048\,\text{GPa}^{-1} \text{ для } P = 100\,\text{GPa}.$$

Здесь координаты минимумов не зависят от учета ELS.

$$T_{\max} = 519.1\,K \text{ и } C'_p(P)_{\max}/(Nk_B) = -0.0017\,\text{GPa}^{-1} \text{ для } P = 0\,\text{GPa},$$

$$T_{\max} = 413.3\,K \text{ и } C'_p(P)_{\max}/(Nk_B) = -0.0026\,\text{GPa}^{-1} \text{ для } P = 0\,\text{GPa} + \text{el},$$

$$T_{\max} = 1062.3\,K \text{ и } C'_p(P)_{\max}/(Nk_B) = -0.0002\,\text{GPa}^{-1} \text{ для } P = 100\,\text{GPa},$$

$$T_{\max} = 668.2\,K \text{ и } C'_p(P)_{\max}/(Nk_B) = -0.0006\,\text{GPa}^{-1} \text{ для } P = 100\,\text{GPa} + \text{el},$$

Здесь во вторых строках показаны результаты, полученные с учетом ELS.

3.6. Произведение $\alpha_p \cdot B_T$

В 1952 г. Фрэнсис Берч (Francis Birch) заметил, что для силикатов и оксидов при высоких температурах

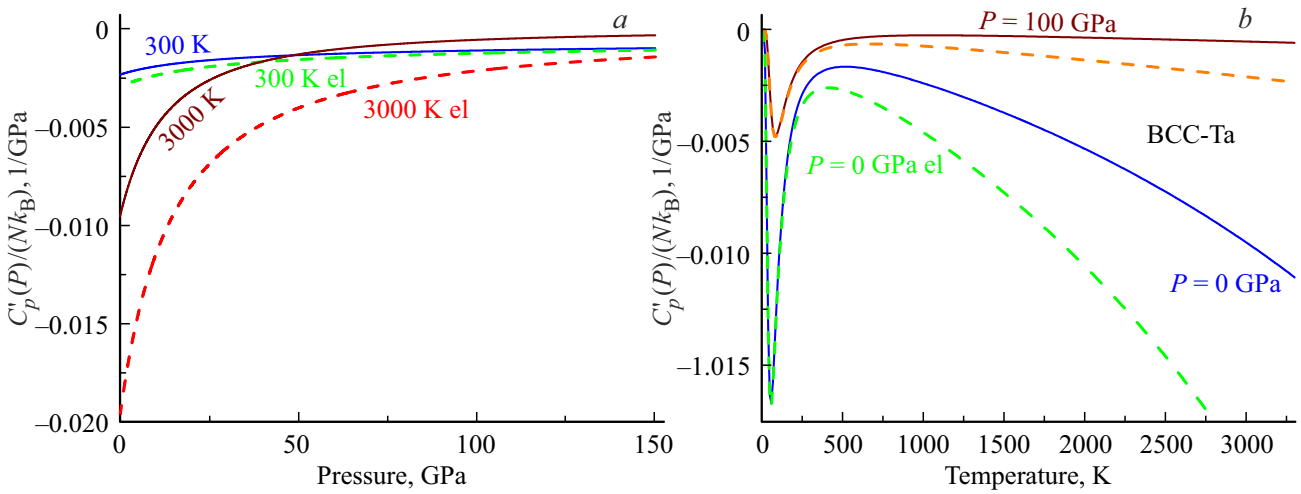

Рис. 7. *a*) Барическая и *b*) температурная зависимости производной по давлению нормированной изобарной теплоемкости для ОЦК-Ta. Жирные сплошные и штриховые линии — наши расчеты без учета ELS (сплошные) и с учетом ELS (штриховые). Функция $C'_p(P)$ на изобаре имеет минимум и максимум.

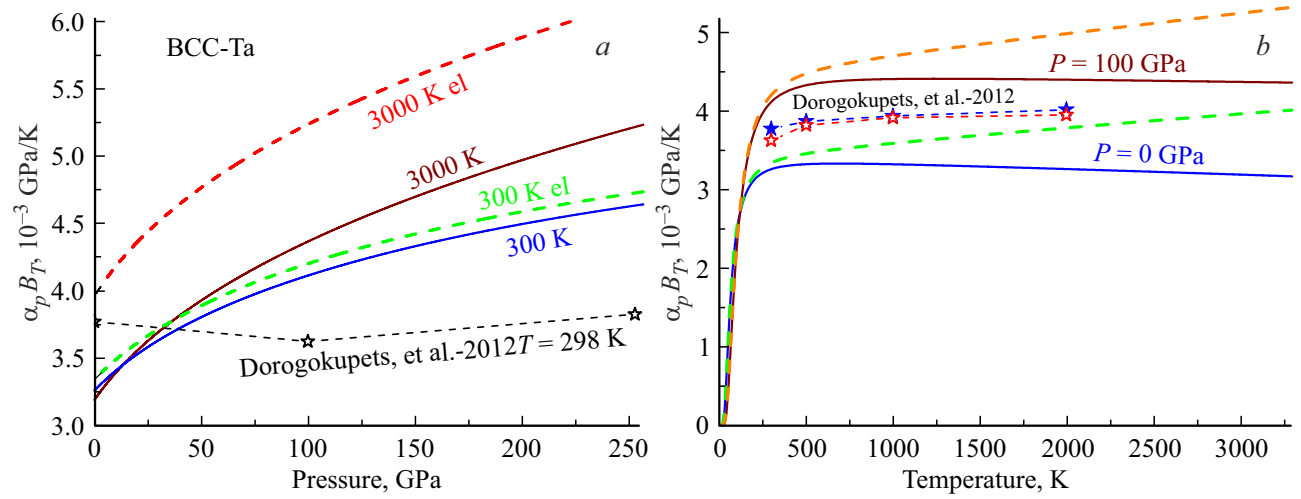

Рис. 8. *a*) Барическая и *b*) температурная зависимости произведения коэффициента теплового расширения на модуль упругости для ОЦК-Ta. Жирные сплошные и штриховые линии — наши расчеты без учета ELS (сплошные) и с учетом ELS (штриховые). Звездочками показаны расчеты из работы [29]: *a*) для $T = 298$ K, *b*) сплошные звездочки — для $P = 0$, открытые — для $P = 100$ GPa.

($T > \Theta$) произведение $\alpha_p \cdot B_T$ не зависит от давления [34], т. е.

$$\alpha_p B_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \cong \text{const}. \qquad (24)$$

где $s = -(\partial f_H/\partial T)_v$ — удельная энтропия кристалла.

В дальнейшем также было замечено, что для многих минералов при высоких температурах произведение $\alpha_p \cdot B_T$ не зависит от температуры [35]. Таким образом, несмотря на свою простоту, приближение (24) получило широкое применение, и его иногда также называют „αB-правило (αB rule)“ [36].

На рис. 8 показана барическая (8, *a*) и температурная (8, *b*) зависимости произведения коэффициента теплового расширения на модуль упругости ($\alpha_p \cdot B_T$, в 10^{-3} GPa/K) для ОЦК-Ta. Жирные сплошные и штриховые линии — наши расчеты без учета ELS (сплошные) и с учетом ELS (штриховые). Как видно из рис. 8, *b*, при определенной температуре (T_B — температура Берча) изобары пересекаются. Для ОЦК-Ta координаты точек пересечения изобар следующие:

$$T_B = 116.46\,\text{K},\ \ \alpha_p \cdot B_T = 2.68 \cdot 10^{-3}\,\text{GPa/K}$$
— без учета ELS,

$$T_B = 116.46\,\text{K},\ \ \alpha_p \cdot B_T = 2.72 \cdot 10^{-3}\,\text{GPa/K}$$
— с учетом ELS.

При температуре Берча функция $\alpha_p \cdot B_T$ не изменяется при изотермическом росте давления. При $T < T_B$ функция $\alpha_p \cdot B_T$ уменьшается с ростом давления вдоль

Таблица 2. Значения поверхностных свойств ОЦК-Ta, рассчитанные при $P = 0$ и пяти температурах. В первых строках показаны результаты, полученные без учета ELS, а во вторых — с учетом ELS

T, K	v/v_o	$\sigma(100)$, 10^{-3} J/m^2	$-\sigma'(T)_v$, 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	1.00186	4040.35	$\sim 10^{-4}$	$\sim 10^{-4}$	15.1607	1.00267
	1.00192	4040.19	$\sim 10^{-4}$	0.04	15.1674	1.00284
300	1.00601	4018.47	48.381	99.174	15.5875	1.01667
	1.00607	4018.31	48.3793	100.449	15.5939	1.01684
1000	1.01987	3946.27	49.521	105.405	16.8317	1.05575
	1.02066	3944.11	49.4958	110.169	16.9195	1.05788
2000	1.0413	3838.51	48.9561	110.327	18.8275	1.11281
	1.0450	3828.37	48.8411	121.714	19.265	1.12207
3200	1.06978	3702.36	48.1075	116.861	21.6587	1.18372
	1.0808	3672.23	47.7811	139.924	23.0778	1.20857

изотермы, а при $T > T_B$ функция $\alpha_p \cdot B_T$ возрастает при изотермическом росте давления, как это показано на рис. 8, *a*. Для ОЦК-Ta T_B не зависит от учета ELS. Как видно из рис. 8, *b*, при $T > 400$ K функция $\alpha_p \cdot B_T$ без учета ELS слабо уменьшается при изобарном росте температуры. Однако с учетом ELS функция $\alpha_p \cdot B_T$ возрастает при изобарном росте температуры в области $T > 400$ K. Поэтому в данном случае предположение о независимости произведения $\alpha_p \cdot B_T$ от температуры при $T > \Theta$ не применимо. Однако для ОЦК-Ta можно подобрать такое значение $\chi_{\text{el}} < 4.36$ mJ/(mol K^2) в (19), при котором произведения $\alpha_p \cdot B_T$ не будет зависеть от температуры при $T > \Theta$. Однако будет ли такой способ определения величины χ_{el} корректным?

4. Расчеты поверхностных свойств тантала

4.1. Удельная поверхностная энергия

На сегодняшний день предложено несколько различных методов расчета удельной (на единицу площади) поверхностной энергии (σ) для кристалла однокомпонентного вещества (см., например, [37–48]). Заметим, что экспериментальных оценок удельной поверхностной энергии для ОЦК-Ta никто не проводил. Такие измерения очень трудоемки, и проведение их возможно только вблизи температуры плавления кристалла [49]. Поэтому актуальным является вопрос о зависимости величины σ как от температуры, так и от давления, при которых находится кристалл. В таблице 2 показаны результаты расчета с помощью формул (13)–(17) и параметров потенциала из (18) поверхностных свойств ОЦК-Ta при $P = 0$ и $T = 10$, 300, 1000, 2000, 3200 K.

В литературе было представлено много оценок величины σ для грани (100) ОЦК-Ta. Ниже показаны некоторые из них, полученные различными методами расчета:

$\sigma(100)$, 10^{-3} J/m^2 = 2900 (0 K), 2680 (1773 K) [37],
2493 (T_m) [38], 3018 (298.2 K),
2270 (3269 K) [39], 2680 ± 500 (1773 K),
2480 ± 70 (2627–2787 K) [40],
3292 (0 K) [41], 3097 (0 K) [42],
2650 (T_m) [43], 4050 (0 K) [44],
3144–3150 (3290 K) [45], 3577 (3270 K) [46],
2270–3590 [47], 2740–3040 (0 K) [48].

Используя оценки из [37–39], можно получить средние величины $(\Delta\sigma/\Delta T)_{P=0}$, которые хорошо согласуются с нашими данными для изобарной производной σ по температуре:

$$(\Delta\sigma/\Delta T)_{P=0} = -(2900-2680)/1773 = -124.1 \cdot 10^{-6}\ \text{J/(m}^2\text{K)},\ \text{для } 0-1773\ \text{K [37]},$$

$$(\Delta\sigma/\Delta T)_{P=0} = -(2900-2493)/3290 = -123.7 \cdot 10^{-6}\ \text{J/(m}^2\text{K)},\ \text{для } 0-3290\ \text{K [37,38]},$$

$$(\Delta\sigma/\Delta T)_{P=0} = -(3018-2270)/2970.8 = -251.8 \cdot 10^{-6}\text{J/(m}^2\text{K)},\ \text{для } 298.2-3269\ \text{K [39]},$$

$$\sigma'(T)_P = -170 \cdot 10^{-6}\ \text{J/(m}^2\text{K)},\ \text{определено при } T_m \text{ в [43]}.$$

Как видно, согласие наших расчетов с оценками других авторов вполне хорошее. Однако полученное значение $(\Delta\sigma/\Delta T)_{P=0}$ — это средняя по указанному интервалу температур величина. Между тем, как видно из таблицы 2, рассчитанная нами функция $\sigma'(T)_P$ уменьшается с температурой нелинейно от $\sigma'(0\,\text{K})_P = 0$ до $\sigma'(T_m)_P < 0$.

В литературе нет оценок величины $\sigma'(P) = (\partial\sigma/\partial P)_T$, поэтому сравнивать наши данные из таблицы 2 не

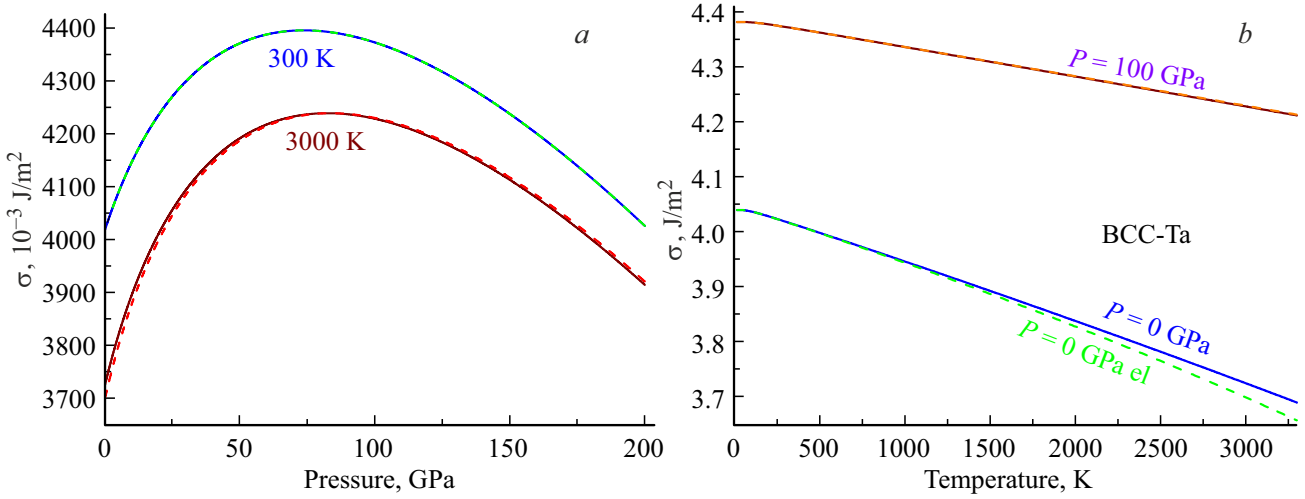

Рис. 9. *a*) Барическая и *b*) температурная зависимости удельной поверхностной энергии грани (100) для ОЦК-Ta. Жирные сплошные и штриховые линии — наши расчеты без учета ELS (сплошные) и с учетом ELS (штриховые).

с чем. Между тем зависимость $\sigma(P)$ необходима при изучении как возникновения трещины при барическом воздействии на кристалл, так и для получения уравнения состояния нанокристалла.

На рис. 9, *a* показаны рассчитанные барические зависимости удельной поверхностной энергии (в 10^{-3} J/m^2) для грани (100) ОЦК-Ta вдоль изотерм (сверху вниз) 300 и 3000 K. Видно, что при определенном давлении $P_{\max}$ функция $\sigma(P)$ достигает максимума со следующими координатами:

$$T = 300\,\text{K}: \quad \sigma_{\max} = 4395.2 \cdot 10^{-3}\,\text{J/m}^2 \text{ и } P_{\max} = 73.7\,\text{GPa} \text{ без учета и с учетом ELS,}$$

$$T = 3000\,\text{K}: \quad \sigma_{\max} = 4238.7 \cdot 10^{-3}\,\text{J/m}^2 \text{ и } P_{\max} = 83.1\,\text{GPa} \text{ без учета ELS,}$$

$$\sigma_{\max} = 4238.7 \cdot 10^{-3}\,\text{J/m}^2 \text{ и } P_{\max} = 83.7\,\text{GPa} \text{ с учетом ELS.}$$

Таким образом, для ОЦК-Ta координата максимума функции $\sigma(P)$ практически не зависит от учета ELS.

На рис. 9, *b* показаны рассчитанные температурные зависимости удельной поверхностной энергии (в 10^{-3} J/m^2) для грани (100) ОЦК-Ta вдоль изобар 100 GPa (верхние сливающиеся линии) и 0 GPa (нижние линии). Как видно из рис. 9, учет ELS слабо влияет на барическую и температурную зависимости удельной поверхностной энергии грани (100) ОЦК-Ta.

Из рис. 9 видно, что функция $\sigma(v/v_o)$ при определенном сжатии $(v/v_o)_{\text{fr}} < 1$ (или при $P > P_{\text{fr}}$) переходит в отрицательную область. Такое поведение функции $\sigma(v/v_o)$ при $v/v_o < (v/v_o)_{\text{fr}}$ 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 [50] на примере кристаллов неона, лития и золота. Для ОЦК-Ta для нормированного объема $(v/v_o)_{\text{fr}}$ и давления P_{fr} в точке фрагментации (где $\sigma = 0$) как без учета, так и с учетом ELS получены следующие значения:

$$T = 300\,\text{K}: \quad (v/v_o)_{\text{fr}} = 0.50128 \text{ и } P_{\text{fr}} = 757.295\,\text{GPa} \text{ без учета ELS,}$$

$$(v/v_o)_{\text{fr}} = 0.50128 \text{ и } P_{\text{fr}} = 757.310\,\text{GPa} \text{ с учетом ELS,}$$

$$T = 3000\,\text{K}: \quad (v/v_o)_{\text{fr}} = 0.50538 \text{ и } P_{\text{fr}} = 749.915\,\text{GPa} \text{ без учета ELS,}$$

$$(v/v_o)_{\text{fr}} = 0.50538 \text{ и } P_{\text{fr}} = 751.436\,\text{GPa} \text{ с учетом ELS.}$$

4.2. Производные поверхностной энергии по температуре

На рис. 10, *a* показаны рассчитанные барические зависимости производной удельной поверхностной энергии грани (100) по температуре ($\sigma'(T)_i = (\partial\sigma/\partial T)_i$, в 10^{-6} J/(m^{2}K)) вдоль изотерм (сверху вниз) 300 и 3000 K. Сплошные возрастающие линии — изобарная производная $\sigma'(T)_P$, штриховые спадающие линии — изохорная производная $\sigma'(T)_v$. Видно, что при низких давлениях (т. е. при $P < 65-93$ GPa) выполняется неравенство $\left|\sigma'(T)_P\right| > \left|\sigma'(T)_v\right|$. 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. Видно, что для функции $\sigma'(T)_v$ учет ELS не влияет на ее барическую и температурную зависимости.

На рис. 10, *b* показаны температурные зависимости функций $\sigma'(T)_v$ и $\sigma'(T)_P$, рассчитанные вдоль изобар

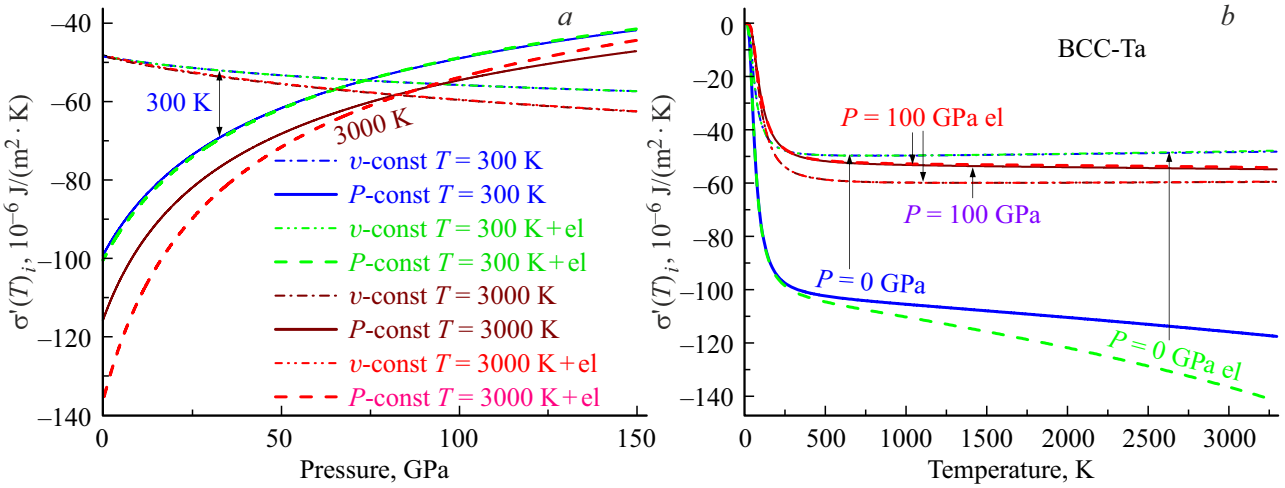

Рис. 10. *a*) Барическая и *b*) температурная зависимости производной удельной поверхностной энергии грани (100) по температуре для ОЦК-Ta. Жирные сплошные и штриховые линии — наши расчеты функции $\sigma'(T)_P$ без учета ELS (сплошные) и с учетом ELS (штриховые). Тонкие штрих-пунктирные линии — наши расчеты функции $\sigma'(T)_v$ без учета ELS (с одной точкой) и с учетом ELS (с двумя точками).

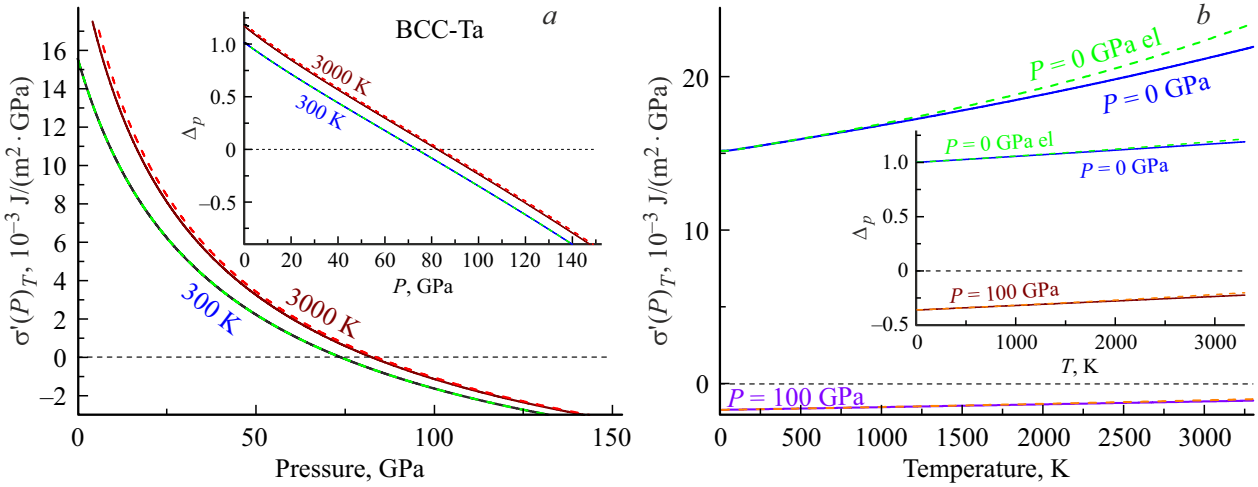

Рис. 11. *a*) Барическая и *b*) температурная зависимости производной удельной поверхностной энергии грани (100) по давлению для ОЦК-Ta. Жирные сплошные и штриховые линии — наши расчеты без учета ELS (сплошные) и с учетом ELS (штриховые).

0 и 100 GPa. Функция $\sigma'(T)_v$ при $P = 0$ GPa (верхняя линия) не зависит от учета ELS, а при $T > 250$ K практически не зависит от температуры. Функция $\sigma'(T)_P$ при $P = 0$ GPa (нижние линии) при учете ELS уменьшается (нижняя штриховая линия), и ее зависимость от температуры возрастает. При $P = 100$ GPa функция $\sigma'(T)_v$ и функция $\sigma'(T)_P$ не зависят от учета ELS: они сливаются.

4.3. Производная поверхностной энергии по давлению

На рис. 11 показана рассчитанные зависимости производной удельной поверхностной энергии по давлению ($\sigma'(P)_T = (\partial\sigma/\partial P)_T$, в 10^{-3} J/(m^{2}GPa)) для ОЦК-Ta. На рис. 11, *a* показаны барические зависимости, рассчитанные вдоль изотерм (снизу-вверх) 300 и 3000 K. На рис. 11, *b* показаны температурные зависимости, рассчитанные вдоль изобар (сверху вниз) 0 и 100 GPa. Видно, что при учете ELS функция $\sigma'(P)_T$ с ростом температуры возрастает. Однако с ростом давления учет ELS становится несущественным. На вставках показаны барические (слева) и температурные (справа) зависимости функции $\Delta_p = -(\partial \ln\sigma/\partial ln\Sigma)_T$ из (16) 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. 11 видно, что учет ELS не влияет на функцию $\Delta_p(P, T)$.

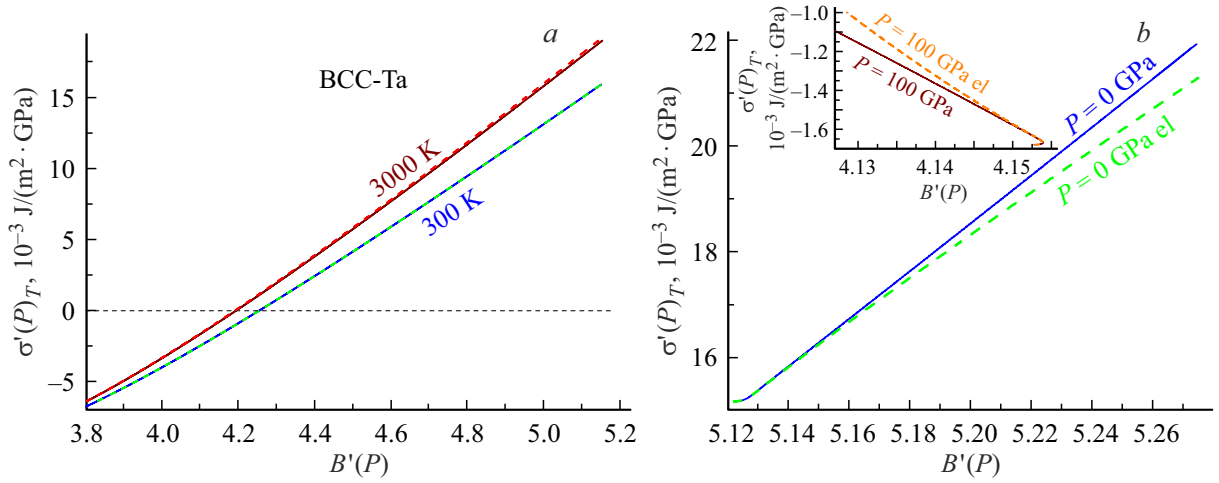

Рис. 12. Зависимости производной по давлению удельной поверхностной энергии от производной по давлению изотермического модуля упругости ОЦК-Ta. Барические зависимости (*a*) рассчитаны вдоль изотерм (снизу вверх) 300 и 3000 K. Температурные зависимости (*b*) рассчитаны вдоль изобар (сверху вниз) 0 и 100 GPa. Жирные сплошные и штриховые линии — наши расчеты без учета ELS (сплошные) и с учетом ELS (штриховые). На вставке в правый график снизу показана данная зависимость вдоль изобары 100 GPa.

Из рис. 3 и 11 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. 12 показаны зависимости рассчитанной функции $\sigma'(P)_T$ (в 10^{-3} J/(m^{2}GPa)) от величины $B'(P)$. На рис. 12, *a* показаны эти зависимости, рассчитанные вдоль изотерм (снизу-вверх) 300 и 3000 K. На рис. 12, *b* показаны эти зависимости, рассчитанные вдоль изобар 0 и 100 GPa. Видно, что зависимости функции $\sigma'(P)_T$ от величины $B'(P)$ практически линейные как вдоль изотерм, так и вдоль изобары $P = 0$ GPa. При этом учет ELS не влияет на барические зависимости, но приводит к уменьшению данной зависимости вдоль изобары $P = 0$ GPa. Это дает возможность оценивать величину $\sigma'(P)_T$ по значению $B'(P)$. Однако вдоль изобары 100 GPa данная зависимость имеет более сложный вид, как это показано на нижней вставке рис. 12, *a*. Исходя из представленных результатов, можно предположить, что при определенном давлении $0 < P_B < 100$ GPa, величина $B'(P)$ вдоль изобары P_B не будет зависеть от $\sigma'(P)_T$.

5. Заключение

Разработан метод расчета решеточных и поверхностных свойств однокомпонентного кристалла при любых (соответствующих твердой фазе) $P-T$-условиях. Данный метод учитывает вклад как решеточной, так и электронной подсистемы кристалла. Метод был протестирован при расчете свойств ОЦК-Ta. Были рассчитаны как уравнение состояния, так и $P-T$-зависимости температуры Дебая, параметра Грюнайзена, изотермического модуля упругости, коэффициента теплового расширения и изобарной теплоемкости. Получены как барические зависимости указанных функций вдоль изотерм 300 и 3000 K, так и температурные зависимости вдоль изобар 0 и 100 GPa. Показано, что рассчитанные зависимости хорошо согласуются с данными, полученными как экспериментально, так и с помощью компьютерного моделирования.

Впервые для ОЦК-Ta рассчитаны барические и температурные зависимости производных по давлению изотермического модуля упругости: $B'(P) = (\partial B_T/\partial P)_T$, коэффициента теплового расширения: $\alpha'_p(P) = (\partial\alpha_p/\partial P)_T$, и изобарной теплоемкости: $C'_p(P) = (\partial C_p/\partial P)T$. Показано, что в определенном давлении изотермы $B'(P)$ пересекаются. Это указывает на то, что при этом давлении функция $B'(P)$ не зависит от температуры. Показано, что изобары $C'_p(P)$ имеют минимумы и максимумы.

Показано, что при определенной температуре (температуре Берча, T_{B}) функция $\alpha_p \cdot B_T$ не изменяется при изотермическом росте давления. При $T < T_{\text{B}}$ функция $\alpha_p \cdot B_T$ уменьшается с ростом давления вдоль изотермы, а при $T > T_{\text{B}}$ функция $\alpha_p \cdot B_T$ возрастает при изотермическом росте давления. Для ОЦК-Ta температура Берча равна 116.46 K, и она не зависит от учета ELS.

Впервые рассчитаны поверхностные свойства ОЦК-тантала 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 σ по давлению: $\sigma'(P)_T = (\partial\sigma/\partial P)_T$. Получены как барические зависимости указанных функций вдоль изотерм 300 и 3000 K, так и температурные зависимости вдоль изобар 0 и 100 GPa. Получены оценки для точки фрагментации ОЦК-Ta при различных температурах.

Показано, что функция $\sigma'(P)_T$ для ОЦК-Та линейно зависит от величины изотермической производной модуля упругости по давлению $B'(P)$.

Показано, что из изученных зависимостей при учете ELS пренебрежимо мало изменяются следующие свойства: $P(T,v)$, $\Theta(T,P)$, $\gamma(T,P)$, $q(T,P)$, $z(T,P) = -(\partial \ln q/\partial \ln v)_T$, $B_T(T,P)$, $B'(P) = (\partial B_T/\partial P)_T$, температура Берча, $\sigma(T,P)$, $\sigma'(T)_v = (\partial\sigma/\partial T)_v$, $\sigma'(P) = (\partial\sigma/\partial P)_T$ и Δ_p. Не изменяется также зависимость функции $\sigma'(P)$ от $B'(P)$, представленная на рис. 12. При учете ELS заметно изменяются следующие функции: $\alpha_p(T,P) = (\partial \ln v/\partial T)_P$, $\alpha'_p(P) = (\partial\alpha_p/\partial P)_T$, $C_p(T,P)$, $C'_p(P) = (\partial C_p/\partial P)_T$, $\alpha_p \cdot B_T$, $\sigma'(T)_P = (\partial\sigma/\partial T)_P$. При этом, как видно из рис. 4 и 6, при учете ELS согласие наших расчетных зависимостей $\alpha_p(T,P)$ и $C_p(T,P)$ с экспериментальными данными заметно улучшается. Однако, как видно из рис. 4–7 и 10, вклад электронной подсистемы с ростом давления вдоль изотермы 3000 K уменьшается.

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] V.N. Senchenko, R.S. Belikov, V.S. Popov. J. Phys.: Conf. Ser. **653**, *1*, 012100 (2015). http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/653/1/012100

[2] H.K. Mao, J.A. Xu, P.M. Bell. J. Geophys. Res.: Solid Earth **91**, *B5*, 4673 (1986). http://dx.doi.org/10.1029/JB091iB05p04673

[3] K. Wang, R.R. Reeber. Mater. Sci. Eng.: R: Reports **23**, *3*, 101 (1998). http://dx.doi.org/10.1016/s0927-796x(98)00011-4

[4] H. Cynn, C.S. Yoo. Phys. Rev. B **59**, *13*, 8526.8529 (1999). http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.8526

[5] A. Dewaele, P. Loubeyre, M. Mezouar. Phys. Rev. B **70**, *9*, 094112 (2004). http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.70.094112

[6] P.I. Dorogokupets, A.R. Oganov. Phys. Rev. B **75**, *2*, 024115 (2007). http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.75.024115

[7] Z.L. Liu, LC. Cai, X.R. Chen, Q. Wu, F.Q. Jing. J. Phys.: Condens. Matter **21**, *9*, 095408 (2009). http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/21/9/095408

[8] О.М. Красильников, Ю.Х. Векилов, И.Ю. Мосягин. ЖЭТФ **142**, *2(8)*, 266 (2012). [O.M. Krasil.nikov, Y.K. Vekilov, I.Y. Mosyagin. JETP **115**, *2*, 237 (2012). http://dx.doi.org/10.1134/S1063776112070096]

[9] В.Ю. Бодряков. Теплофизика высоких температур **54**, *3*, 336 (2016). https://doi.org/10.7868/S0040364416030029 [V.Y. Bodryakov. High Temperature **54**, *3*, 316 (2016). http://dx.doi.org/10.1134/S0018151X16030020]

[10] J.W. Arblaster. J. Phase Equilibria. Diffusion **39**, *2*, 255 (2018). http://dx.doi.org/10.1007/s11669-018-0627-2

[11] H. Fukui, A. Yoneda, S. Kamada, H. Uchiyama, N. Hirao, A.Q.R. Baron. J. Appl. Phys. **132**, *5*, 055902 (2022). http://dx.doi.org/10.1063/5.0089667

[12] H. Liu, H. Song, H. Zhang, X. Duan, T. Zhang, H. Liu, Z. Wang, Y. Liu, S. Wang, Y. Li, L. Sun, W. Yang, Z. Guan, G. Zhang, D. Yang, J. Yang, Z. Zhao, H. Song, Y. Ding. J. Appl. Phys. **137**, *20*, 205905 (2025). https://doi.org/10.1063/5.0260857

[13] X. Gong, A. Dal Corso. J. Chem. Phys. **162**, *12*, 124709 (2025). https://doi.org/10.1063/5.0258989

[14] 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]

[15] 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]

[16] M.N. Magomedov. Phys. Rev. B **109**, *3*, 035405 (2024). http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.109.035405

[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] Ч. Киттель. Введение в физику твердого тела. Наука, М. (1978). 792 с. [C. Kittel. Introduction to Solid State Physics. J. Wiley & Sons Ltd, N.-Y. (1976).]

[19] 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-Plenum, N.-Y. (1971).]

[20] 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]

[21] М.Н. Магомедов. ЖТФ **83**, *9*, 56 (2013). [M.N. Magomedov. Tech. Phys. **58**, *9*, 1297 (2013). http://dx.doi.org/10.1134/S106378421309020X]

[22] G.K. White, A.T. Pawlowicz. J. Low Temperature Phys. **2**, *5–6*, 631 (1970). https://doi.org/10.1007/BF00628279

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

[24] S. Mukherjee, R.E. Cohen, O G.lseren. J. Phys.: Condens. Matter **15**, *6*, 855 (2003). http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/15/6/312

[25] 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]

[26] М.Н. Магомедов. ФТТ **67**, *8*, 1381 (2025). https://doi.org/10.61011/FTT.2025.08.61307.80-25 [M.N. Magomedov. Phys. Solid State **67**, *8*, 1389 (2025).]

[27] H.A. Leupold, G.J. Iafrate, F. Rothwart, J.T. Breslin, D. Edmiston, T.R. AuCoin. J. Low Temperature Phys. **28**, *3*, 241 (1977). http://dx.doi.org/10.1007/BF00668217

[28] A. Dewaele. Minerals **9**, *11*, 684 (2019). http://dx.doi.org/10.3390/min9110684
[29] П.И. Дорогокупец, Т.С. Соколова, Б.С. Данилов, К.Д. Литасов. Геодинамика и тектонофизика **3**, *2*, 129 (2012). https://doi.org/10.5800/GT-2012-3-2-0067 [P.I. Dorogokupets, T.S. Sokolova, B.S. Danilov, K.D. Litasov. Geodynamics & Tectonophys. **3**, *2*, 129 (2012). (In Russ.)]
[30] M.G. Gorman, C.J. Wu, R.F. Smith, L.X. Benedict, C.J. Prisbrey, W. Schill, S.A. Bonev, Z.C. Long, P. Soderlind, D. Braun, D.C. Swift, R. Briggs, T.J. Volz, E.F. O.Bannon, P.M. Celliers, D.E. Fratanduono, J.H. Eggert, S.J. Ali, J.M. McNaney. Phys. Rev. B **107**, *1*, 014109 (2023). http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.107.014109
[31] K. Wang, R.R. Reeber. High Temperature & Mater. Sci. **36**, *2–3*, 185 (1996).
[32] N.D. Milošević, G.S. Vuković, D.Z. Pavičić, K.D. Maglić. Int. J. Thermophys. **20**, 1129 (1999). http://dx.doi.org/10.1023/A:1022659005050
[33] A. Cezairliyan, J.L. McClure, C.W. Beckett. J. Res. National Bureau of Standards, Section A, Phys. Chem. **75A**, *1*, 1 (1971). http://dx.doi.org/10.6028/jres.075A.001
[34] F. Birch. J. Geophys. Res. **57**, *2*, 227 (1952). http://dx.doi.org/10.1029/JZ057i002p00227
[35] O.L. Anderson. Phys. Earth & Planetary Interiors **22**, *3–4*, 165 (1980). http://dx.doi.org/10.1016/0031-9201(80)90029-1
[36] J. Rault. Eur. Phys. J. B **92**, *1*, 22 (2019). http://dx.doi.org/10.1140/epjb/e2018-90452-6
[37] W.R. Tyson. Canadian Metallurgical Quarterly **14**, *4*, 307 (1975). https://doi.org/10.1179/000844375795049997
[38] W.R. Tyson, W.A. Miller. Surf. Sci. **62**, 267 (1977). https://doi.org/10.1016/0039-6028(77)90442-3
[39] L.Z. Mezey, J. Giber. Japan. J. Appl. Phys. **21**, *11R*, 1569 (1982). http://dx.doi.org/10.1143/jjap.21.1569
[40] V.K. Kumikov, Kh.B. Khokonov. J. Appl. Phys. **54**, *3*, 1346 (1983). https://doi.org/10.1063/1.332209
[41] M.I. Baskes. Phys. Rev. B **46**, *5*, 2727 (1992). https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.2727
[42] L. Vitos, A.V. Ruban, H.L. Skriver, J. Koll.r. Surf. Sci. **411**, *1–2*, 186 (1998). https://doi.org/10.1016/S0039-6028(98)00363-X
[43] A.B. Alchagirov, B.B. Alchagirov, T.M. Taova, Kh.B. Khokonov. Trans. JWRI **30**, *Special Issue*, 287 (2001). https://repository.exst.jaxa.jp/dspace/handle/a-is/48071
[44] Q. Jiang, H.M. Lu, M. Zhao. J. Phys.: Condens. Matter **16**, *4*, 521 (2004). https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/4/001
[45] F. Aqra, A. Ayyad. Appl. Surf. Sci. **257**, *15*, 6372 (2011). https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.01.123
[46] V.P. Bokarev, G.Y. Krasnikov. Surf. Sci. **668**, 73 (2018). https://doi.org/10.1016/j.susc.2017.10.020
[47] 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. Koll.r, L. Vitos, S.K. Kwon. Surf. Sci. **674**, 51 (2018). https://doi.org/10.1016/j.susc.2018.03.008
[48] C. Li, S. Lu, S. Divinski, L. Vitos. Acta Materialia **255**, 119074 (2023). https://doi.org/10.1016/j.actamat.2023.119074
[49] 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
[50] 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*, 333 (2025). https://doi.org/10.61011/PSS.2025.02.60685.318]

Редактор Е.В. Толстякова