

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 ( $\sigma$ ) и производные  $\sigma$  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 К, так и температурные зависимости вдоль трех изобар: 0, 50, 100 ГПа. 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 К), 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 ( $T_m(P)$ ) для Rh изучена очень мало. В литературе известна только одна экспериментальная работа Н.М. Strong и F.P. Bundy 1959 г. [1] по изучению зависимости  $T_m(P)$  родия. Недавно были выполнены две теоретические работы по изучению зависимости  $T_m(P)$  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 меж-атомного взаимодействия в данном методе используется четырехпараметрический потенциал Ми–Леннарда-Джонса, который имеет следующий вид:

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

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 ( $\sigma$ ), ее изохорной и изобарной производных по температуре и производной  $\sigma$  по удельной площади в [15,16] были получены следующие выражения:

$$\sigma(k_n, R, T) = -\frac{k_n D R^2}{12\alpha^{2/3} r_0^2} [U(R) + 3H_w(R, T)], \quad (2)$$

$$\sigma'(T)_v = \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_v = -\frac{3k_B R^2 \gamma}{2\alpha^{2/3} (b+2)r_0^2} F_E \left( \frac{\Theta_E}{T} \right), \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \sigma'(T)_P &= \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_P = \sigma'(T)_v + v \alpha_p \left( \frac{\partial \sigma}{\partial v} \right)_T \\ &= \sigma'(T)_v - \frac{2}{3} \sigma \alpha_p \Delta_p, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \Delta_p &= -\left[ \frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(\Sigma)} \right]_T = -\frac{1}{2} \left[ \frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(c)} \right]_T = -\frac{3}{2} \left[ \frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(v/v_0)} \right]_T \\ &= 1 + \frac{U'(R) - [q - \gamma t_y (\Theta_E/T)] 9H_w(R, T)}{2[U(R) + 3H_w(R, T)]}. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь  $k_n$  — первое координационное число,  $R = r_0/c$  — относительная линейная плотность кристалла,  $c = (6k_p v/\pi)^{1/3}$  — расстояние между центрами ближайших атомов,  $k_p$  — коэффициент упаковки структуры,  $v = V/N$  — удельный объем,  $V$  и  $N$  — объем и число атомов кристалла,  $\alpha = \pi/(6k_p)$ ,  $k_B = 1.3807 \cdot 10^{-23}$  J/K — постоянная Больцмана,  $\Theta_E$  — температура Эйнштейна, которая связана с температурой Дебая соотношением [17,18]  $\Theta = (4/3)\Theta_E$ ,  $\gamma = -(\partial \ln \Theta / \partial \ln v)_T$  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,  $\Sigma$  — площадь поверхности системы,

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

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

$$H_w(R, T) = \frac{6\gamma}{(b+2)} \frac{k_B \Theta_E}{Dk_n} E_w \left( \frac{\Theta_E}{T} \right),$$

$$\begin{aligned} E_w(y) &= 0.5 + \frac{1}{[\exp(y) - 1]}, \quad F_E(y) = \frac{y^2 \exp(y)}{[\exp(y) - 1]^2}, \\ t_y(y) &= 1 - \frac{2y \exp(y)}{[\exp(2y) - 1]}, \quad v_0 = \frac{\pi r_0^3}{6k_p}. \end{aligned}$$

Легко видеть, что при  $T \rightarrow 0$  К функции из (3) и (4) стремятся к нулю при любом значении плотности  $R$ , что согласуется с третьим началом термодинамики. Формулы для расчета температуры Дебая  $\Theta$  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 К соответственно. Этот вклад существенно меньше погрешности измерений давления при этих температурах.

В работе [25] нами был предложен метод для расчета зависимости  $T_m(P)$  для однокомпонентного кристалла, в котором зависимость  $T_m(P)$  рассчитывается по формуле

$$\begin{aligned} T_m(P) &= T_m(P, T_m(0)) \exp \left[ -\frac{b}{3} \alpha_p(P, T_m(0)) \right. \\ &\quad \left. \times [T_m(P, T_m(0)) - T_m(0)] \right], \end{aligned} \quad (6)$$

где  $T_m(0)$  — температура плавления кристалла при  $P = 0$ ,  $\alpha_p(P, T_m(0))$  — коэффициент теплового расширения при давлении  $P$ , рассчитанный вдоль изотермы  $T_m(0)$ ,

$$\begin{aligned} T_m(P, T_m(0)) &= T_m(0) \left[ \frac{c(P, T_m(0)) \Theta(P, T_m(0))}{c(0, T_m(0)) \Theta(0, T_m(0))} \right]^2 \\ &\quad \times \frac{f_y(y_w(P, T_m(0)))}{f_y(y_w(0, T_m(0)))}. \end{aligned} \quad (7)$$

Функция  $f_y(y_w)$  появляется в (7) в связи с учетом квантовых эффектов и имеет вид

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

Данный метод был протестирован в [25] при вычислении зависимости  $T_m(P)$  для кристаллов золота, платины и ниобия, и показал хорошие результаты.

### 3. Результаты расчета

#### 3.1. Определение параметров межатомного потенциала

Известно, что Rh ( $m(\text{Rh}) = 102.906 \text{ a.m.u.}$ ) имеет графцентрированную кубическую (ГЦК, FCC) структуру ( $k_n = 12$ ,  $k_p = 0.7405$ ) и не испытывает полиморфных фазовых переходов вплоть до  $1000 \text{ GPa} = 1 \text{ TPa}$  [9]. Температура плавления Rh при  $P = 0$  равна  $T_m(P = 0) = 2236 \pm 3 \text{ K}$  [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  $T = 0 \text{ K}$ . Варьируя значения  $\Theta_{00}$  и  $\gamma_{00}$ , в [15] мы определили степени потенциала  $b$  и  $a$  путем подгонки вычисляемых при  $P = 0$  и  $T = 300 \text{ K}$  значений коэффициента теплового расширения  $\alpha_p$  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]:  $c_{00} = 2.6851 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  — расстояние между центрами ближайших атомов при  $P = 0$  и  $T = 0 \text{ K}$ . Три других параметра ( $D, b, a$ ) были определены путем подгонки рассчитанных при  $P = 0$  и  $T = 300 \text{ K}$  значений коэффициента теплового расширения  $\alpha_p$  и изотермического модуля упругости  $B_T$  под экспериментальные данные. При этом варьировались следующие параметры: удельная энергия сублимации (в диапазоне  $L_{00} = 500\text{--}700 \text{ kJ/mol}$ ), температура Дебая (в диапазоне  $\Theta_{00} = 200\text{--}700 \text{ K}$ ), параметр Грюнайзена (в диапазоне  $\gamma_{00} = 1\text{--}5$ ). Эти диапазоны были обусловлены приближенностью для ГЦК-Rh экспериментальных оценок указанных параметров. Для  $L_{00}$  на это было указано в [26,27], для  $\Theta_{00} = 480\text{--}530 \text{ K}$  — в [3,7,11,28], для  $\gamma_{00} = 0.8\text{--}2.8$  — в [1,7,11,28,29]. Новый метод самосогласованного определения параметров парного межатомного потенциала (1) основан на том факте, что значения  $L_{00}$ ,  $\Theta_{00}$  и  $\gamma_{00}$  определяются в экспериментах с меньшей точностью, чем величины  $\alpha_p$  и  $B_T$  при  $P = 0$  и  $T = 300 \text{ K}$ . Поэтому значения параметров потенциала  $D, b$  и  $a$  были определены в рамках формализма из [15,16] путем подгонки под экспериментальные величины  $\alpha_p$  и  $B_T$  при  $P = 0$  и  $T = 300 \text{ K}$ . Таким образом для ГЦК-родия были получены следующие значения

параметров парного межатомного потенциала (1):

$$r_0 = 2.681 \cdot 10^{-10} \text{ m}, \quad D/k_B = 13800 \text{ K},$$

$$b = 11.85, \quad a = 2.15. \quad (8)$$

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  $\Theta_{00}$  и  $\gamma_{00}$  при постоянных величинах  $r_0 = 2.532 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  и  $L_{00} = 555.76 \text{ kJ/mol}$ , 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  $T = 300 \text{ K}$ .

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):

$$P(v) = \frac{3}{2} B_{0T} \left[ \left( \frac{v}{v_0} \right)^{-7/3} - \left( \frac{v}{v_0} \right)^{-5/3} \right] \times \left\{ 1 - \frac{3}{4} (4 - B'_0) \left[ \left( \frac{v}{v_0} \right)^{-2/3} - 1 \right] \right\},$$

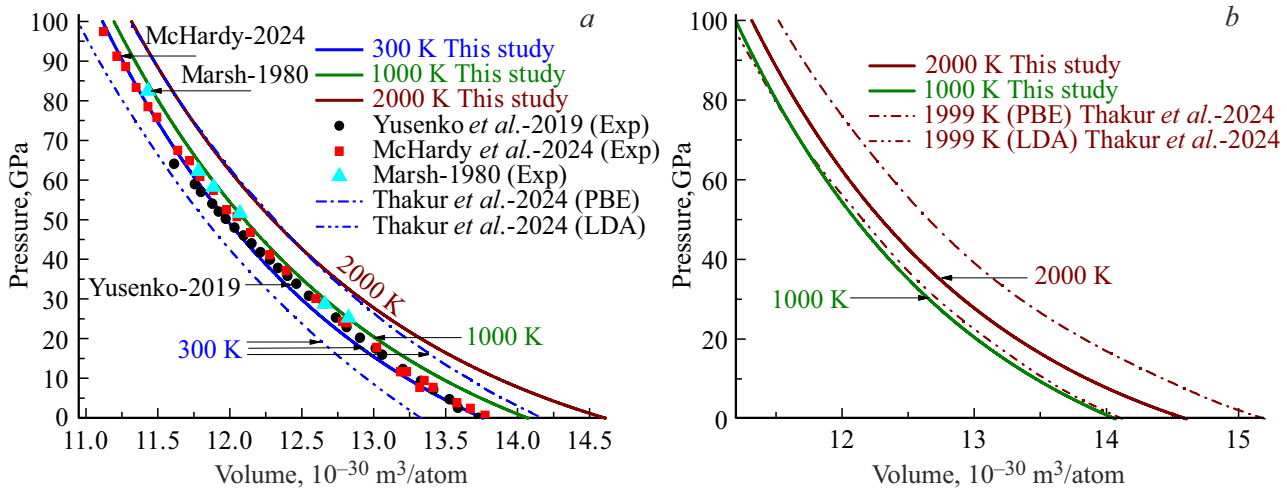
или уравнение Винета (Vinet equation):

$$P(v) = 3B_{0T} \left( \frac{v}{v_0} \right)^{-2/3} \left[ 1 - \left( \frac{v}{v_0} \right)^{1/3} \right] \times \exp \left\{ 1.5(B'_0 - 1) \left[ 1 - \left( \frac{v}{v_0} \right)^{1/3} \right] \right\}.$$

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  $T = 300$  К. В первой строке — расчет, далее приведены данные для ГЦК-Rh, известные из литературы

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



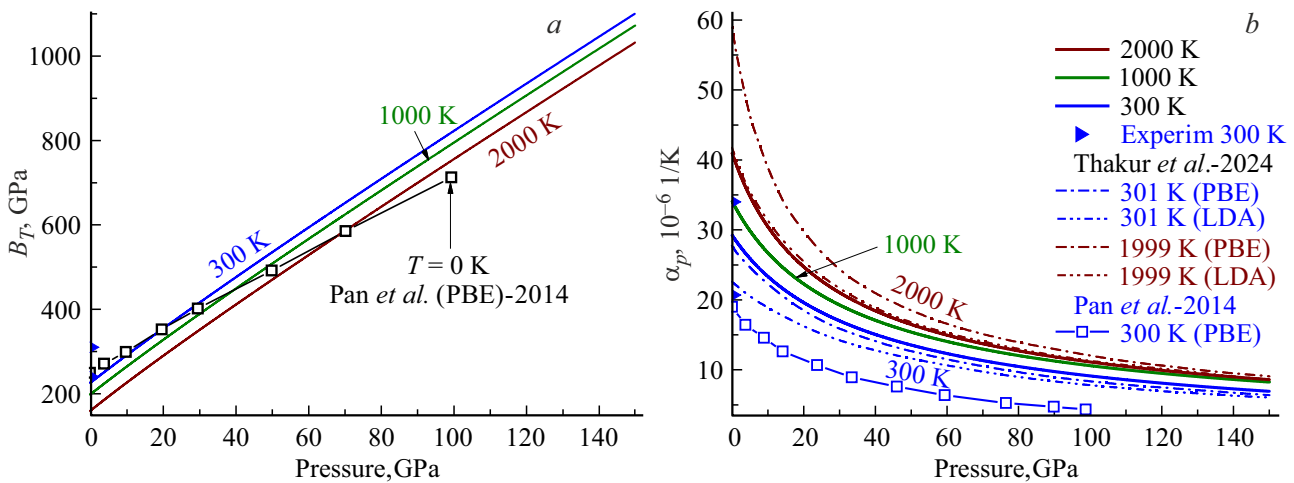
**Рис. 1.** Уравнение состояния ГЦК-Rh. Сплошные линии — наши расчеты при 300 (нижняя), 1000 (средняя), 2000 К (верхняя). Штрихпунктирные линии — расчеты изотерм 301 (а) и 1999 К (b) из [11]: с одной точкой для метода компьютерного моделирования PBE, с двумя точками — для метода LDA. а) Символами показаны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

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

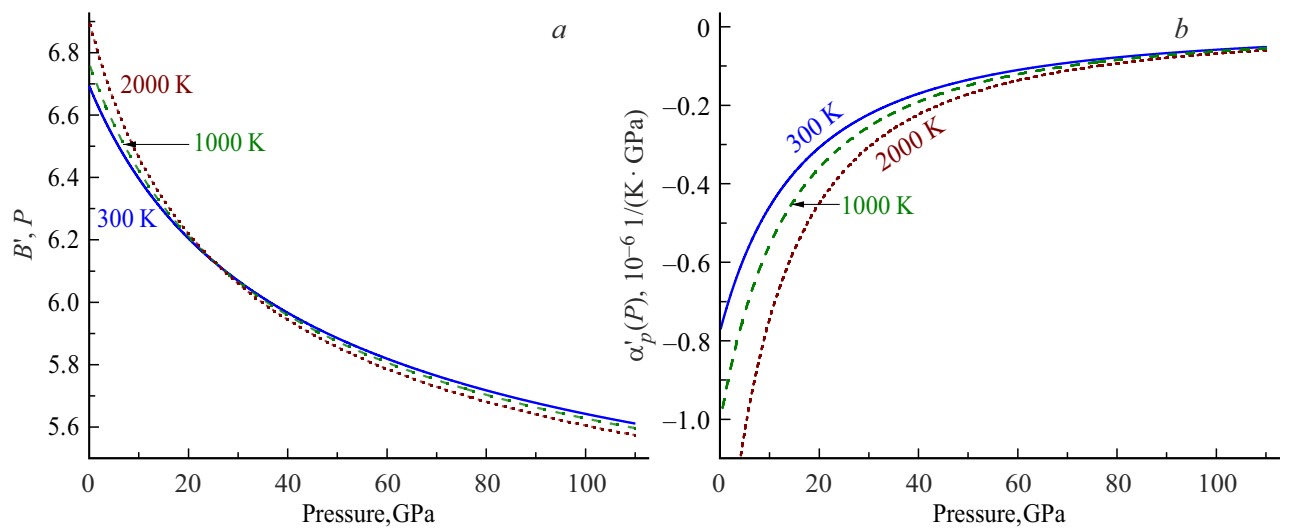
### 3.2. Уравнение состояния

На рис. 1 показаны изотермы уравнения состояния ГЦК-Rh. Давление дано в GPa, удельный объем в  $\text{ \AA}^3/\text{atom} = 10^{-30} \text{ m}^3/\text{atom}$ . 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 К (верхняя). Штрихпунктирными линиями показаны результаты расчетов изотерм 301 (рис. 1, а) и 1999 К (рис. 1, б) 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 К: [2] — сплошные треугольники, [8] — сплошные кружки, [12] — сплошные квадраты. На рис. 1, б показаны наши расчеты изотерм 1000 и 2000 К (сплошные линии) и расчеты изотермы 1999 К 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 К, штрихпунктирные линии — расчет изотерм 301 и 1999 К из [11]: с одной точкой для метода PBE, с двумя точками — для метода LDA. Символами на правых осях показаны результаты экспериментальных работ при 300 К и  $P = 0$ . Открытыми квадратами показаны расчеты изотермы 0 К для  $B_T$  и изотермы 300 К для  $\alpha_p$ , 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 К (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 ( $\alpha_p$  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 К. Открытыми квадратами показаны расчеты изотермы 0 К для  $B_T$  (рис. 2, *a*) и изотермы 300 К для  $\alpha_p$  (рис. 2, *b*), полученные методом PBE в [6]. Символами на правых осях показана область разброса экспериментальных данных при 300 К и  $P = 0$ . На рис. 2, *b* штрихпунктирными линиями показаны расчеты изотерм 301 и 1999 К 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

$T, \text{K}$	$v/v_0$	$\sigma(100), 10^{-3} \text{ J/m}^2$	$-\sigma'(T)_v, 10^{-6} \text{ J/(m}^2\text{K)}$	$-\sigma'(T)_P, 10^{-6} \text{ J/(m}^2\text{K)}$	$\sigma'(P)_T, 10^{-3} \text{ J/(m}^2\text{GPa)}$	$\Delta_p = -(\partial \ln \sigma / \partial \ln \Sigma)_T$
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  $10^{-6} 1/(\text{GPa} \cdot \text{K})$ , рис. 3, *b*) вдоль изотерм 300 (сплошные линии), 1000 (штриховые линии), 2000 К (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 К 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  $P = 25 \text{ GPa}$ ,  $B'(P) = 6.13$  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 ( $\sigma$ ) для кристалла однокомпонентного вещества (см., например, [30–42]). Но большинство из этих методов (например, в [32–36, 38–42]) работоспособны только при  $T = 0 \text{ K}$  и  $P = 0$ . Поэтому актуальным является вопрос о зависимости величины  $\sigma$  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  $T = 10, 300, 1000, 2236 \text{ K}$ .

В литературе было представлено много оценок величины  $\sigma$  для грани (100) ГЦК-Rh. Ниже представлены некоторые из них, полученные другими авторами различными методами расчета:

$\sigma(100), 10^{-3} \text{ J/m}^2 = 2490$  (0 К) [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 К. 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:

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

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

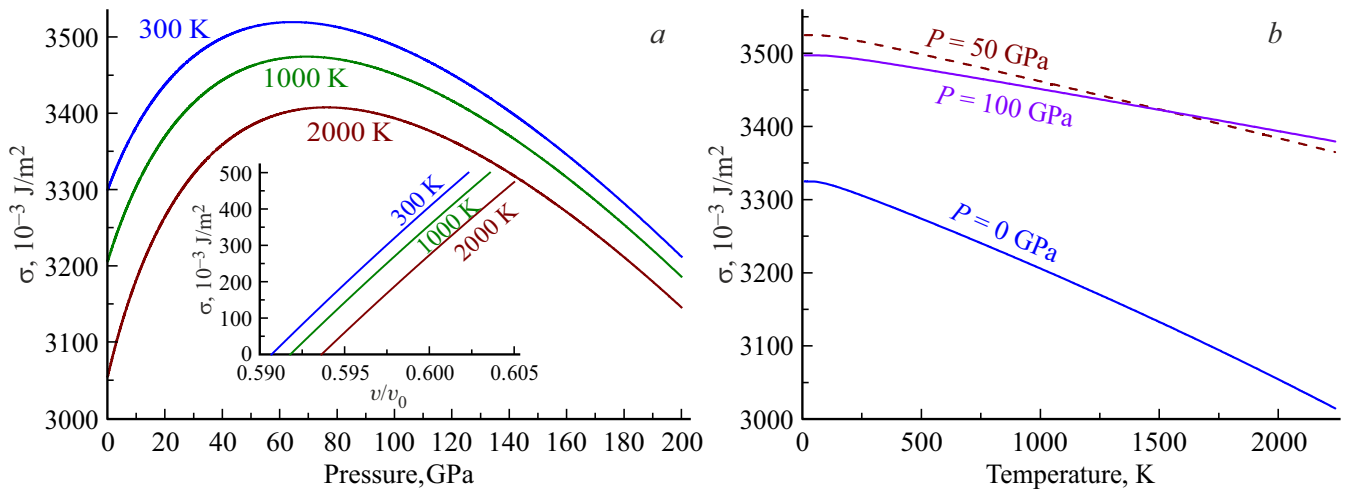
В литературе нет и оценок величины  $\sigma'(P) = (\partial \sigma / \partial P)_T$ ; между тем, зависимость  $\sigma(P)$  необходима как при изучении возникновения трещины при барическом воздействии на кристалл, так и для получения уравнения состояния нанокристалла. Заметим, что экспериментальных оценок 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  $10^{-3} \text{ J/m}^2$ ) для грани (100) ГЦК-Rh вдоль изотерм (сверху вниз) 300, 1000, 2000 К. Видно, что при определенном давлении  $P_{\max}$  функция  $\sigma(P)$  достигает максимума со следующими координатами:

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

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

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



**Рис. 4.** Зависимости удельной поверхностной энергии грани (100) для ГЦК-Rh от давления и температуры. *a)* Барические зависимости, рассчитанные вдоль изотерм 300, 1000, 2000 К. 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  $10^{-3} \text{ J/m}^2$ ) 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  $(v/v_0)_{fr} < 1$  (или при  $P > P_{fr}$ ) 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  $v/v_0 < (v/v_0)_{fr}$  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  $(v/v_0)_{fr}$  и давления  $P_{fr}$  в точке фрагментации (где  $\sigma = 0$ ) получены следующие значения:

- $(v/v_0)_{fr} = 0.590674$  и  $P_{fr} = 819.115 \text{ GPa}$  для  $T = 300 \text{ K}$ ,
- $(v/v_0)_{fr} = 0.591815$  и  $P_{fr} = 817.215 \text{ GPa}$  для  $T = 1000 \text{ K}$ ,
- $(v/v_0)_{fr} = 0.593636$  и  $P_{fr} = 814.683 \text{ GPa}$  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  $10^{-6} \text{ J/(m}^2 \cdot \text{K)}$ ) вдоль изотерм (сверху вниз) 300, 1000, 2000 К. Сплошные линии — изобарная производная  $\sigma'(T)_P$ , штриховые линии — изохорная производная  $\sigma'(T)_v$ . Видно, что при низких давлениях (т.е. при  $P < 50-70 \text{ GPa}$ ) выполняется неравенство  $|\sigma'(T)_P| > |\sigma'(T)_v|$ . Однако при высоких

давлениях это неравенство меняется на противоположное. Поэтому для кристалла нельзя приравнять изохорную и изобарную производные функции  $\sigma$  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  $10^{-6} \text{ J/(m}^2 \cdot \text{K)}$ ,  $i = v, P$  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  $\sigma$  уменьшается при любом давлении. Поэтому в некоторых работах для изобарной или изохорной температурной зависимости удельной поверхностной энергии использовалось линейное приближение следующего вида:

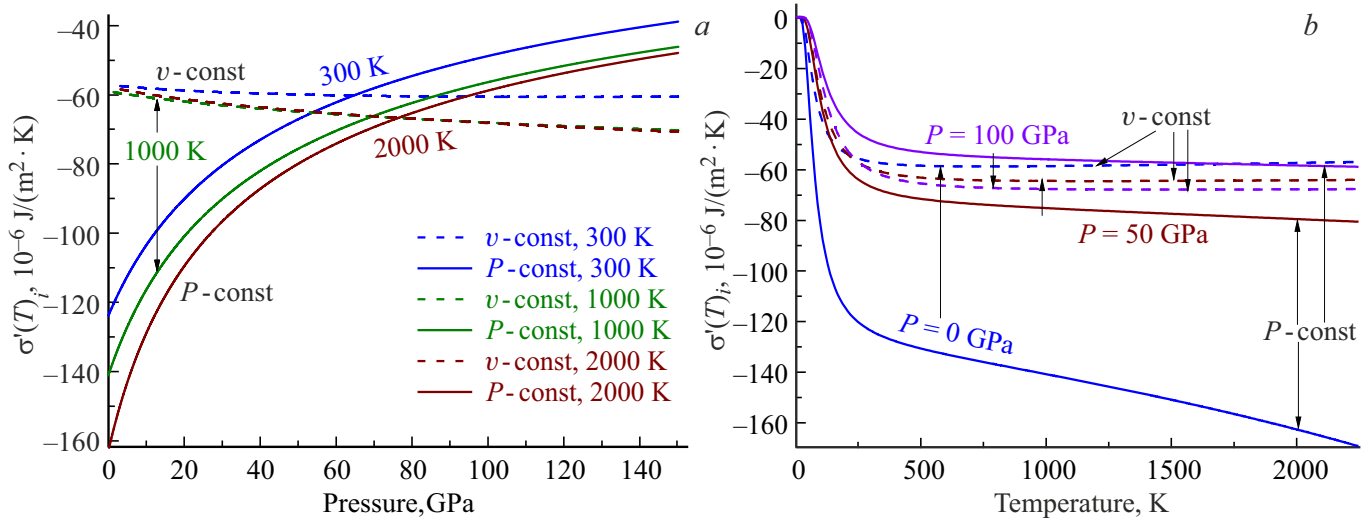
$$\sigma(T) = \sigma(T = 0 \text{ K}) - \text{const } T. \quad (9)$$

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 К. *b)* Температурные зависимости, рассчитанные вдоль изобар 0, 50, 100 ГПа. Сплошными линиями показаны изобарные производные  $\sigma'(T)_P$ , штриховыми линиями — изохорные производные  $\sigma'(T)_v$ .

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

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ К}} s = +0, \quad \lim_{T \rightarrow 0 \text{ К}} \frac{C_i}{N} = +0,$$

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ К}} \alpha_p B_T = \lim_{T \rightarrow 0 \text{ К}} \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = +0.$$

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

$$\left. \begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0 \text{ К}} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{i,N} &= -0, \\ \lim_{T \rightarrow 0 \text{ К}} \left[ \frac{\partial (\partial \sigma / \partial T)_{v,N}}{\partial v} \right]_{T,N} &= -0, \\ \lim_{T \rightarrow 0 \text{ К}} T \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{v,N} \right]_{i,N} &= -0. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

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

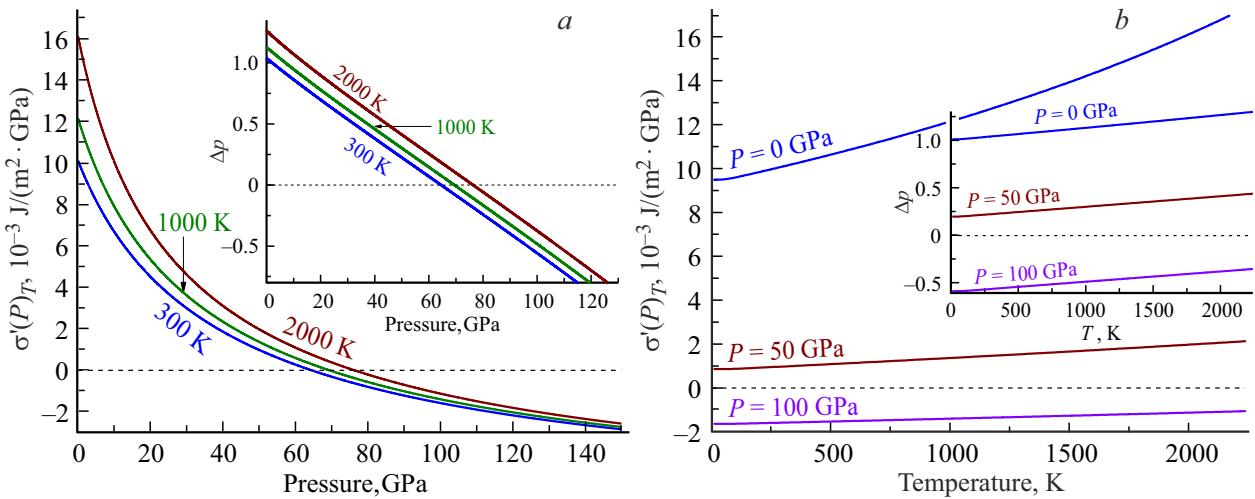
На рис. 6 показаны рассчитанные зависимости производной удельной поверхностной энергии по давлению ( $\sigma'(P)_T = (\partial \sigma / \partial P)_T$ , в  $10^{-3} \text{ J}/(\text{m}^2 \cdot \text{GPa})$ ) для ГЦК-Rh.

На рис. 6, *a* показаны барические зависимости, рассчитанные вдоль изотерм (снизу вверх) 300, 1000, 2000 К. На рис. 6, *b* показаны температурные зависимости, рассчитанные вдоль изобар (сверху вниз) 0, 50, 100 ГПа. Видно, что при  $P > 50$  ГПа 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  $\Delta_p$  изменяется линейно как при изотермическом росте давления, так и при изобарическом росте температуры.

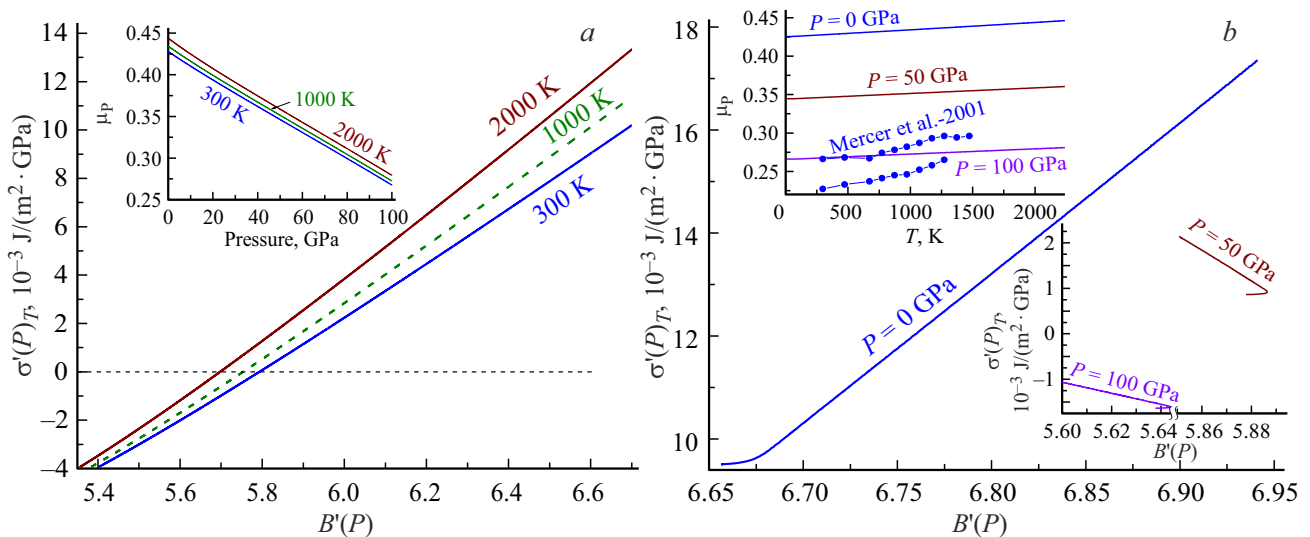
Из рис. 3 и 6 видно подобие барических зависимостей производной по давлению изотермического модуля упругости:  $B'(P) = (\partial B_T / \partial P)_T$ , и производной по давлению удельной поверхностной энергии:  $\sigma'(P)_T = (\partial \sigma / \partial P)_T$ . На рис. 7 изображены зависимости рассчитанной функции  $\sigma'(P)_T$  (в  $10^{-3} \text{ J}/(\text{m}^2 \cdot \text{GPa})$ ) от величины  $B'(P)$ . На рис. 7, *a* показаны эти зависимости, рассчитанные вдоль изотерм (снизу вверх) 300, 1000, 2000 К. На рис. 7, *b* показаны эти зависимости, рассчитанные вдоль изобар 0, 50, 100 ГПа. Видно, что зависимость функции  $\sigma'(P)_T$  от величины  $B'(P)$  линейна вдоль всех изотерм и вдоль изобары 0 ГПа. Это дает возможность оценивать величину  $\sigma'(P)_T$  по значению  $B'(P)$ . Однако вдоль изобар 50 и 100 ГПа 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  $\mu_p$  от давления и температуры. Данные зависимости были рассчитаны с помощью формулы, полученной в [46] и апро-





**Рис. 6.** а) Барические и б) температурные зависимости производной удельной поверхностной энергии по давлению. На вставках показаны барические и температурные зависимости функции  $\Delta p$ . Барические зависимости рассчитаны вдоль изотерм 300, 1000, 2000 К. Температурные зависимости рассчитаны вдоль изобар 0, 50, 100 ГПа.



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

бирванной в [47]:

$$\mu_p(R, T) = \frac{1}{2} - \frac{1}{48X_{sc}(R, T)[\gamma'(R)]^2},$$

где введена функция

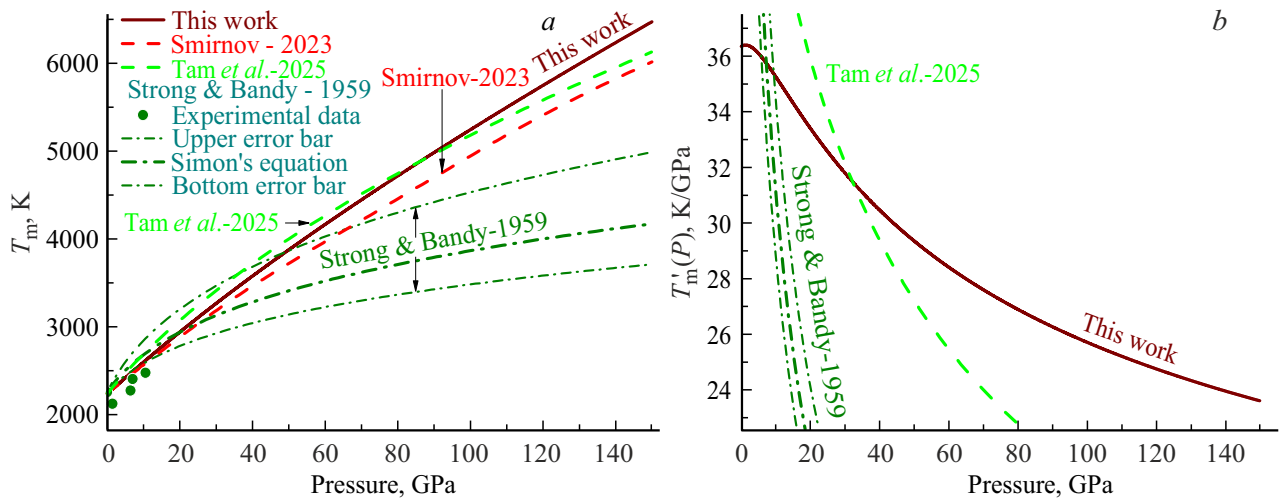
$$X_{sc}(R, T) = \frac{\sigma(R, T)R}{r_0 B_T(R, T)}.$$

На вставках в рис. 7 показаны барические (рис. 7, а) и температурные (рис. 7, б) зависимости  $\mu_p$ . Температурная зависимость  $\mu_p$  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  $\mu_p$  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  $T_m(0) = 2236$  К при  $P = 0$  для ГЦК-Rh были получены



**Рис. 8.** Барическая зависимость *a*) температуры плавления и *b*) ее производной по давлению  $T'_m(P)$  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:

$$c(0, T_m(0)) = 2.75269 \cdot 10^{-10} \text{ м},$$

$$\Theta(0, T_m(0)) = 265.317 \text{ К}.$$

На рис. 8, *a* показаны барические зависимости для температуры плавления  $T_m(P)$  (в К), а на рис. 8, *b* — для производной температуры плавления по давлению:  $T'_m(P) = dT_m/dP$  (в К/ГПа). Сплошной линией показаны наши результаты. Функция  $T'_m(P)$  была рассчитана нами путем численного дифференцирования зависимости  $T_m(P)$  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  $T_m(P)$  было использовано уравнение Саймона–Глатцеля (Simon–Glatzel equation) следующего вида:

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

Для ГЦК-Rh в [1] были получены параметры  $T_{m0} = 2253 \text{ К}$ ,  $P_0 = 7.22 \pm 0.7 \text{ ГПа}$ ,  $c_s = 1/(5 \pm 1)$ . Эта зависимость показана на рис. 8 жирной штрихпунктирной линией. Тонкими штрихпунктирными линиями над и под ней показаны верхняя (при  $P_0 = 6.52 \text{ ГПа}$ ,  $c_s = 1/4$ ) и нижняя (при  $P_0 = 7.92 \text{ ГПа}$ ,  $c_s = 1/6$ ) границы данной зависимости. В [14] результаты расчетов для ГЦК-Rh были также аппроксимированы уравнением (11) с параметрами  $T_{m0} = 2236 \text{ К}$ ,  $P_0 = 21.8742 \text{ ГПа}$ ,  $c_s = 0.4891$ . 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

$$T'_m(P) = \frac{dT_m(P)}{dP} = T_{m0} \frac{c_s}{P_0} \left[ 1 + \frac{P}{P_0} \right]^{c_s-1}. \quad (12)$$

На рис. 8, *b* функции  $T'_m(P)$  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

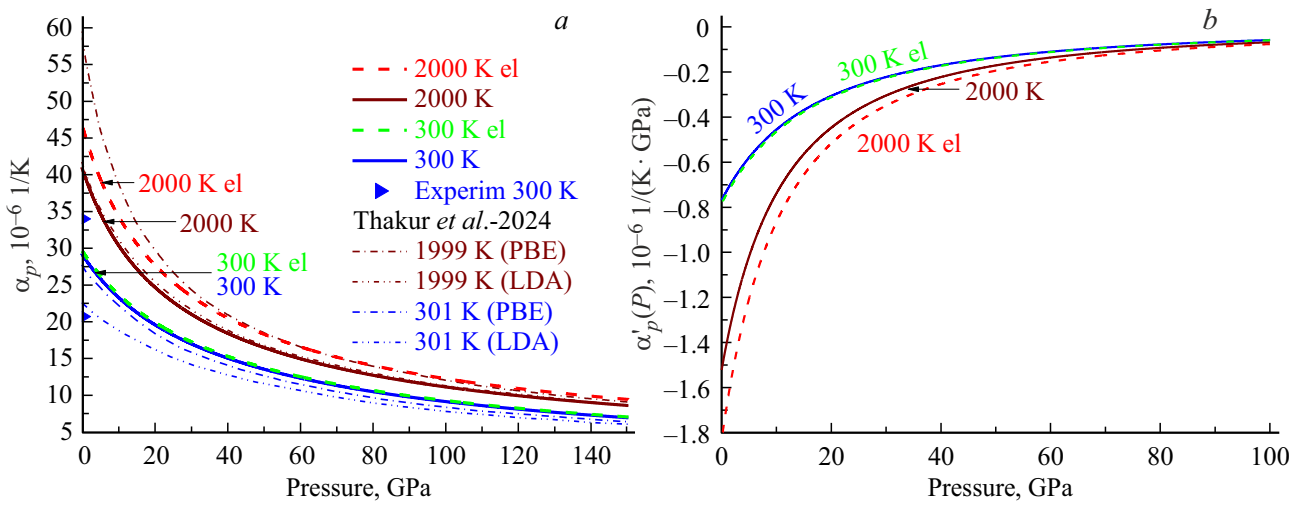
Как было показано в [11], при высоких температурах при изучении свойств ГЦК-Rh необходимо также учитывать вклад термически возбужденных электронов. Возникает вопрос: как изменятся представленные здесь барические и температурные зависимости при учете влияния электронной подсистемы? При учете электронной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

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

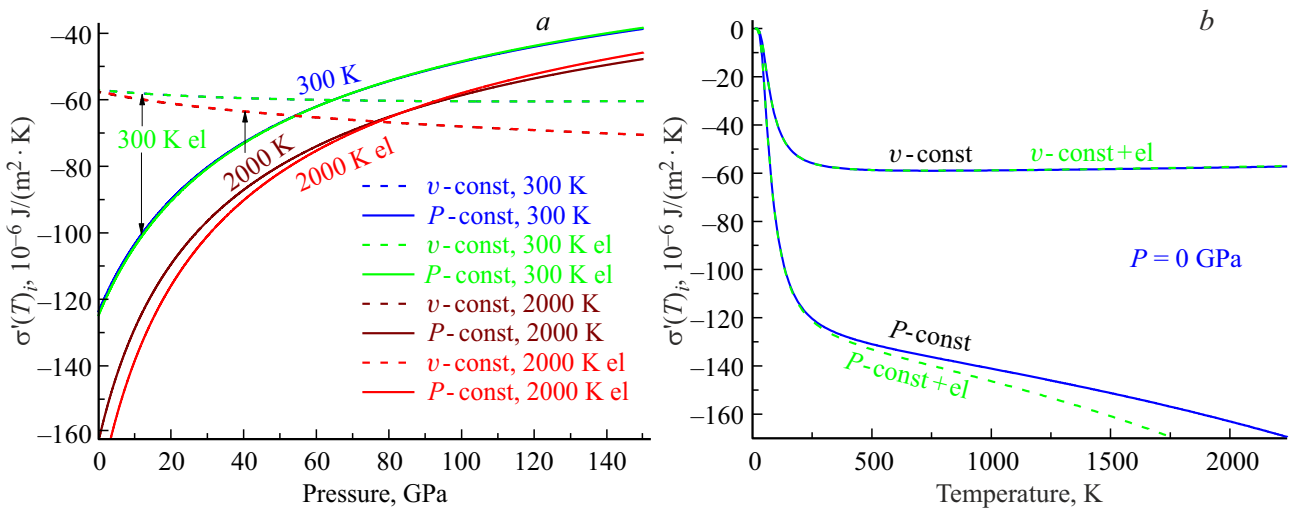
где  $N_A$  — число Авогадро,  $\chi_{el}$  — коэффициент электронной теплоемкости, который определяется из измерений теплоемкости при низкой температуре,  $\gamma_{el}$  — электронный параметр Грюнайзена.

Полагая, что значения  $\chi_{el}$  и  $\gamma_{el}$  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

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



**Рис. 9.** Барическая зависимость *a*) коэффициента теплового расширения (штрихпунктирные линии — расчет изотерм 301 и 1999 К из [11]; с одной точкой для метода PBE, с двумя точками — для LDA; символами на вертикальной оси показаны результаты экспериментальных работ при 300 К и  $P = 0$ ) и *b*) производной коэффициента теплового расширения по давлению для ГЦК-Rh. Сплошные линии — наши расчеты при 300 и 2000 К без учета вклада электронной подсистемы. Штриховые линии — наши расчеты при 300 и 2000 К 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 К. Температурные зависимости рассчитаны вдоль изобары  $P = 0$  ГПа. Сплошными линиями показаны изобарные производные  $\sigma'(T)_p$ , штриховыми линиями — изохорные производные  $\sigma'(T)_v$ .

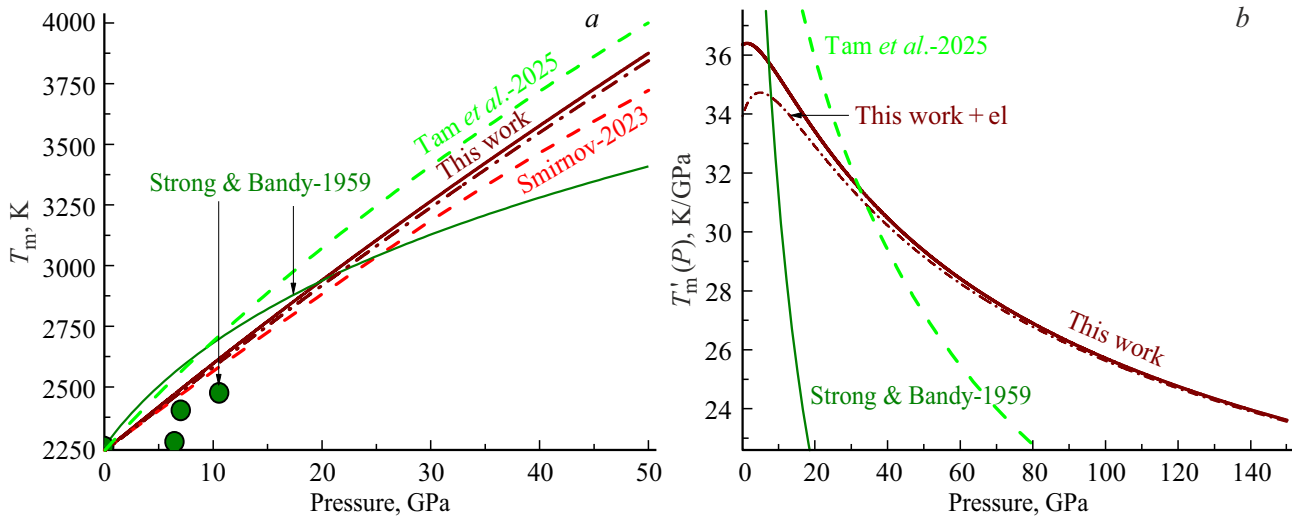
$$P_{el}(v, T) = \gamma_{el} \frac{\chi_{el}}{2N_A v_0} \left(\frac{v}{v_0}\right)^{\gamma_{el}-1} T^2, \quad (15)$$

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

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

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

Для определения  $\gamma_{el}$  было предложено несколько методов. Например, из модели идеального вырожденного электронного газа получено [49–51]  $\gamma_{el} = 2/3$ . Из модели Томаса–Ферми следует [50,51]  $\gamma_{el} = 1/2$ . Экспериментальные оценки, произведенные при низких температурах из соотношения [52]:  $\gamma_{el} = VB_T \alpha_{p_{el}} / C_{v_{el}}$ , дали для ГЦК-Rh следующее значение:  $\gamma_{el}(\text{Rh}) = 2.8 > \gamma(\text{Rh})_{T=0\text{K}} = 1.9\text{--}2.0$ . Однако из выражения (16) видно, что при  $\gamma_{el} > 1$  получается  $B_{T_{el}} < 0$ , 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]  $\chi_{el}(\text{Rh}) = 4.65 \pm 0.018 \text{ mJ}/(\text{mol} \cdot \text{K}^2)$ . Отсюда следует

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

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 К.

Расчеты показали, что из изученных зависимостей пренебрежимо мало изменяются следующие свойства:  $P(T, v)$ ,  $\Theta(T, P)$ ,  $\gamma(T, P)$ ,  $q(T, P)$ ,  $z(T, P) = -(\partial \ln q / \partial \ln v)_T$ ,  $B_T(T, P)$ ,  $B'(P) = (\partial B_T / \partial P)_T$ ,  $\sigma(T, P)$ ,  $\sigma'(T)_v = (\partial \sigma / \partial T)_v$ ,  $\sigma'(P) = (\partial \sigma / \partial P)_T$ ,  $\Delta_p$ ,  $\mu_p$ . 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 К 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  $\alpha_p(T = 2000 \text{ K}, P)$  с расчетами из [11] улучшается. Однако, как видно из рис. 9 и 10, вклад электронной подсистемы с ростом давления вдоль изотермы 2000 К 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 К. Показано, что в точке  $P = 25 \text{ GPa}$ ,  $B'(P) = 6.13$  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  $\sigma$  по давлению:  $\sigma'(P)_T = (\partial \sigma / \partial P)_T$ . Получены как барические зависимости указанных функций вдоль трех изотерм: 300, 1000, 2000 К, так и температурные зависимости вдоль трех изобар: 0, 50, 100 ГПа.

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:  $P(T, v)$ ,  $\Theta(T, P)$ ,  $\gamma(T, P)$ ,  $q(T, P)$ ,  $z(T, P) = -(\partial \ln q / \partial \ln v)_T$ ,  $B_T(T, P)$ ,  $B'(P) = (\partial B_T / \partial P)_T$ ,  $\sigma(T, P)$ ,  $\sigma'(T)_v = (\partial \sigma / \partial T)_v$ ,  $\sigma'(P) = (\partial \sigma / \partial P)_T$ ,  $\Delta_p$ , коэффициент Пуассона  $\mu_p$ . 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. Сурхасовой 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](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. Golyshchev, D.V. Shakhrai. *JETP* **124**, 3, 469 (2017). <https://doi.org/10.1134/S1063776117030049>]
- [24] Д.К. Белашенко. *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. Белашенко. 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](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](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](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