

10,12

Размерная зависимость упругих свойств нанокристалла аргона

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии ДагНЦ РАН,
Махачкала, Россия

E-mail: mahmag4@mail.ru

(Поступило в Редакцию 27 июня 2018 г.)

На основе RP(vac)-модели нанокристалла рассчитаны уравнение состояния (P) и изотермический модуль упругости (B) для макро- и нанокристалла аргона при $T = 10$ К. Изучены изохорические и изобарические (при $P = 0$) зависимости температуры Дебая (Θ), первого (γ) и второго (q) параметров Грюнайзена, удельной поверхностной энергии (σ), B и $B'(P) = (\partial B / \partial P)_T$ от размера и формы нанокристалла. Показано, что при изотермо-изобарическом уменьшении размера нанокристалла функции Θ , q , σ , B и $B'(P)$ уменьшаются, а величина γ растет. Но в случае изотермо-изохорического уменьшения размера нанокристалла модуль упругости аргона возрастает. При отклонении формы нанокристалла от наиболее энергетически оптимальной (для RP(vac)-модели это куб) размерные зависимости данных функций усиливаются.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 16-03-00041_а, № 18-29-11013_мк) и Программы Президиума РАН (программа № I.13).

DOI: 10.21883/FTT.2019.01.46905.175

1. Введение

Ранее в [1] нами было показано, что в области высоких температур (выше температуры Дебая: $T > \Theta$) при уменьшении размера (или N — числа атомов) нанокристалла его изотермический модуль упругости (B) уменьшается. Но в области низких температур зависимость $B(N)$ менее заметна, и возможен случай, когда функция $B(N)$ возрастает при уменьшении размера нанокристалла. Вывод об уменьшении величины B при уменьшении размера нанокристалла был позже получен и другими методами в работах [2,3]. Вместе с тем в литературе имеются работы (например, [4]), в которых теоретическими методами получено возрастание модуля упругости при уменьшении размера нанокристалла. Экспериментальные данные по зависимости $B(N)$ также противоречивы (см. обзор в [1–4]), что обусловлено трудностью измерения модуля упругости для нанокристаллов. При этом, если в [1] функция $B(N)$ была изучена с учетом поверхностного давления, то в [2–4] поверхностное давление не учитывалось. Поэтому осталось неясным — как ведет себя модуль упругости при изохорическом (при постоянном удельном объеме $v = V/N$) и при изобарическом уменьшении размера нанокристалла?

Ответа на этот вопрос до настоящего времени не было ввиду отсутствия уравнения состояния нанокристалла: $P(T, v, N)$. Но недавно в [5] в рамках RP(vac)-модели было получено уравнение состояния нанокристалла, учитывающее как вакансии в структуре, так и наличие делокализованных (мигрирующих по объему) атомов. Поэтому целью данной работы является изучение в рамках RP(vac)-модели как изохорной ($v = \text{const}$), так и изобарной ($P = 0$) зависимостей модуля упругости от размера и формы нанокристалла со свободной поверх-

ностью (free standing nanocrystal). Кроме того, будет изучена и размерная зависимость функции $(\partial B / \partial P)_{P=0}$.

Модель нанокристалла простого вещества

Пусть атомы взаимодействуют посредством потенциала Ми–Леннард–Джонса [6, гл. 3]

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

где D и r_0 — глубина и координата минимума потенциала, $b > a > 1$ — численные параметры.

Будем полагать, что рассматриваемая система образует решеточную структуру из $N + N_v$ сферических ячеек одинакового объема, из которых N_v ячеек вакантны, а N ячеек заняты тождественными сферически симметричными атомами, масса каждого из которых равна m . Из N атомов только часть атомов ($N - N_d$) локализована в ячейках, а другая часть (N_d) — делокализована, т.е. они могут перемещаться по всему объему. Причем со временем локализованный атом, возбудившись, может стать делокализованным, и наоборот.

Для вероятности образования вакансии в решетке простого вещества было получено выражение [6,7]

$$\phi_v = \frac{N_v}{N + N_v} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_{[E_v / (k_B T)]^{1/2}}^{\infty} \exp(-t^2) dt, \quad (2)$$

где k_B — постоянная Больцмана, E_v — энергия создания вакантного узла в решетке.

Положим, что нанокристалл со свободной поверхностью имеет вид прямоугольного параллелепипеда с

квадратным основанием, ограниченный гранями типа (100) с геометрической поверхностью Гиббса. Ячейки (как занятые, так и вакантные) образуют кристаллическую структуру с коэффициентом упаковки k_p . Величина $f = N_{ps}/N_{po} = N_{ps}^0/N_{po}^0$ — представляет собой параметр формы, который определяется отношением числа N_{ps}^0 атомов (или $N_{ps} = N_{ps}^0/(1 - \phi_v)^{1/3}$ ячеек) на боковом ребре к числу N_{po}^0 атомов (или $N_{po} = N_{po}^0/(1 - \phi_v)^{1/3}$ ячеек) на ребре квадратного основания. Для стержневидной формы $f > 1$, для куба $f = 1$, для пластинчатой формы $f < 1$.

Число ячеек и атомов в нанокристалле при данном f равно

$$N + N_v = f \frac{N_{po}^3}{\alpha} = f \frac{(N_{po}^0)^3}{\alpha(1 - \phi_v)}, \quad N = f \frac{(N_{po}^0)^3}{\alpha},$$

где $\alpha = \pi/(6k_p)$ — параметр структуры.

Ограничение системы поверхностью приведет к обрыву связей на границе. Поэтому если использовано приближение „взаимодействия только ближайших соседей“, то вместо первого координационного числа (k_n) необходимо брать $\langle k_n \rangle$ — среднее (по всей наносистеме) значение первого координационного числа, которое будет зависеть как от размера, так и от формы наносистемы. При этом структуру системы полагаем неизменной: $k_p = \text{const}$. Данную модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда (Rectangular Parallelepiped), форму которого можно варьировать с помощью параметра формы f , назовем RP-моделью с вакансиями, или RP(vac)-моделью.

В рамках RP(vac)-модели зависимость среднего по наносистеме значения первого координационного числа от α , N , ϕ_v и f имеет вид [5]

$$k_n(N, \phi_v) = k_n^0(\infty)(1 - \phi_v) \left[1 - Z_s(f) \left(\frac{\alpha^2}{N} (1 - \phi_v) \right)^{1/3} \right], \quad (3)$$

где $k_n^0(\infty)$ — первое координационное число (т.е. число ближайших к данному атому занятых или вакантных ячеек) для макрокристалла.

Функция формы $Z_s(f) = (1 + 2f)/(3f^{2/3})$, достигает минимума равного единице при $f = 1$, т.е. для формы куба. Для пластинчатых ($f < 1$) или стержневидных ($f > 1$) форм значение функции формы больше единицы: $Z_s(f \neq 1) > 1$. Поэтому функция $k_n(f)^* = k_n(f)/k_n(\infty)$ при любом значении $N + N_v$ имеет максимум при $f = 1$, т.е. для наиболее энергетически устойчивой — кубической формы прямоугольного параллелепипеда.

Объем системы равен сумме объемов, приходящихся на одну (занятую либо вакантную) ячейку, форму которой считаем сферической

$$V = \frac{\pi}{6k_p} (N + N_v)c^3, \quad (4)$$

где $c = c_0(1 - \phi_v)^{1/3}$ — расстояние между центрами ближайших ячеек, c_0 — расстояние между центрами ближайших ячеек при $N_v = 0$: $c_0 = [6k_p V/(\pi N)]^{1/3}$.

В [5] для удельной (на атом) свободной энергии Гельмгольца было получено

$$f_H = f_i + f_s + f_w + f_d + f_k. \quad (5)$$

Здесь f_i — это удельная свободная энергия трансляционного движения делокализованных атомов

$$f_i = -x_d k_B T \left[\left(\frac{T}{A_d} \right)^{3/2} \frac{V}{V_0} \right], \quad (6)$$

где введены обозначения

$$A_d = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \right) \left(\frac{N}{eV_0} \right)^{2/3}, \quad V_0 = N \left(\frac{\pi}{6k_p} \right) r_0^3. \quad (7)$$

Здесь \hbar — постоянная Планка, $e = 2.718$ — основание натурального логарифма, x_d — доля делокализованных атомов, т.е. это вероятность атома иметь кинетическую энергию выше, чем E_d — энергии делокализации атома [6,8]:

$$x_d = \frac{N_d}{N} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_{E_d/(k_B T)}^{\infty} t^{1/2} \exp(-t) dt. \quad (8)$$

Второе слагаемое в (5) — это удельная свободная энергия статического взаимодействия всех атомов между собой, которая при использовании приближения „взаимодействия только ближайших соседей“ имеет вид

$$f_s = \left(\frac{k_n}{2} \right) D \cdot U_0(R), \quad (9)$$

где $R = r_0/c$ — относительная линейная плотность кристалла,

$$U_0(R) = \frac{1}{(b-a)} (aR^b - bR^a), \quad R = \frac{r_0}{c} = \left[\frac{V_0}{V(1 - \phi_v)} \right]^{1/3}. \quad (10)$$

Третье слагаемое в (5) — это удельная свободная энергия колебательного движения локализованных атомов по модели кристалла Эйнштейна (Θ_E — температура Эйнштейна)

$$f_w = 3(1 - x_d)k_B T \left\{ 0.5 \frac{\Theta_E}{T} + \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\Theta_E}{T} \right) \right] \right\}. \quad (11)$$

Член f_d — это удельная свободная энергия динамического взаимодействия делокализованных атомов из-за их смещения от центров ячеек при миграции по объему [6, стр. 21]

$$f_d = \frac{x_d k_n a b D}{2(b-a)} \left\{ R^b \left[\frac{l_3(b, \xi_p)}{b} \right] - R^a \left[\frac{l_3(a, \xi_p)}{a} \right] \right\}, \quad (12)$$

где введены обозначения

$$l_3(k, t) = \frac{(1+t)^{k-2} - (1-t)^{k-2}}{2(k-2)t(1-t^2)^{k-2}} - 1, \quad \xi_p = \frac{0.5}{3^{1/2}k_p^{1/3}} < 0.5. \quad (13)$$

Последнее, входящее в (5) слагаемое f_k — это удельная свободная энергия „перестановочного движения“ атомов, которая возникает из-за применения формулы Стирлинга. Оно исчезает в „термодинамическом пределе“, т.е. при $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ и $v = V/N = \text{const}$ [6, стр. 23]

$$f_k = -\frac{k_B T}{N} \ln \left[\frac{(N_d/e)^{N_d}}{N_d!} \right] \cong \frac{k_B T}{2N} \ln(2\pi N_d). \quad (14)$$

Входящие в (2)–(14) функции E_v , E_d и Θ_E были определены в работах [6–9]. Энергия создания электронейтральной вакансии в структуре кристалла имеет вид [6,7]

$$E_v = \frac{E_L}{1 + x_d[(C_D E_L/k_B T) - 1]}, \quad (15)$$

где введены обозначения

$$E_L = \frac{m}{k_n^0} \left(\frac{c_0 k_B \Theta_{E_0}}{2\hbar} \right)^2 f_y \left(\frac{\Theta_{E_0}}{T} \right), \quad C_D = \frac{4k_n^0}{3k_p^{2/3}},$$

$$f_y(y_w) = \frac{2}{y_w} \frac{[1 - \exp(-y_w)]}{[1 + \exp(-y_w)]}. \quad (16)$$

Индекс „0“ у функций k_n^0 , c_0 и Θ_{E_0} означает, что функции рассчитаны для исходной (не срелаксировавшей в активированное вакансиями состояние) безвакансионной виртуальной решетки (т.е. при $\phi_v = 0$).

Для энергии делокализации атома в объеме кристалла было получено выражение [6,8]

$$E_d = \left(\frac{27}{128\pi^2} \right) m \left(\frac{c_0 k_B \Theta_0}{\hbar k_p^{1/3}} \right)^2 f_y \left(\frac{3\Theta_0}{4T} \right), \quad (17)$$

Здесь Θ — температура Дебая, которая связана с температурой Эйнштейна соотношением: $\Theta = (4/3)\Theta_E$. Для функции Θ было получено выражение [6,9]

$$\Theta = A_w \xi \left[-1 + \left(1 + \frac{8D}{k_B A_w \xi^2} \right)^{1/2} \right], \quad (18)$$

где введены следующие обозначения:

$$\xi = \frac{9}{k_m^0(\infty)}, \quad A_w = K_R \frac{5k_n a b (b+1)}{144(b-a)} \left(\frac{r_0}{c} \right)^{b+2},$$

$$K_R = \frac{\hbar^2}{k_B r_0^2 m}. \quad (19)$$

2. Делокализация атомов на свободной поверхности Гиббса

В RP(vac)-модели локализованный атом колеблется в ячейке, образованной ближайшими соседями. При этом для описания колебаний локализованных атомов используется модель Эйнштейна, т.е. колебательное движение локализованного атома рассматривается как колебания трех независимых гармонических осциллятора с одинаковой частотой. Но для атома, колеблющегося на поверхности Гиббса, некоторые направления являются свободными для ухода из ячейки. Поэтому движения в

этих направлениях следует описывать не как движения гармонического осциллятора, а как движение делокализованного атома.

В рамках RP(vac)-модели число ячеек (как занятых, так и свободных), лежащих на поверхности равно [6,10]

$$N_s = 4N_{ss} + 2N_{so} + 8N_{fo} + 4N_{fs} + 8.$$

Здесь $N_{ss} = N_{fo}N_{fs}$ и $N_{so} = N_{fo}^2$ — число ячеек на поверхности боковой грани и грани основания (без учета ячеек на ребрах и вершинах); $N_{fs} = N_{ps} - 2$ и $N_{fo} = N_{po} - 2$ — число ячеек на боковом ребре и на ребре основания (без учета ячеек в вершинах) параллелепипеда. Тогда для RP(vac)-модели получим

$$N_s = 2[(2f + 1)N_{po}^2 - 2(f + 2)N_{po} + 4].$$

При этом число занятых ячеек (т.е. атомов) на поверхности Гиббса будет равно: $N_s^o = N_s(1 - \phi_v)$. Из них локализованными по объемному закону (8) будет следующее число атомов:

$$N_{sl}^o = N_s^o(1 - x_{dv}) = N_s(1 - \phi_v)(1 - x_{dv}),$$

где x_{dv} — доля делокализованных атомов в объеме, которая рассчитывается по формулам (8) и (17), а функция ϕ_v рассчитывается по формулам (2), (15) и (16) при использовании значения x_{dv} , определенного для объема.

На поверхности боковой грани и грани основания из колебаний локализованного атома нужно исключить один гармонический осциллятор из трех, так как в этом, перпендикулярном грани, направлении делокализация будет происходить уже по иному, отличному от „объемного“, способу. Для атома на боковом ребре и на ребре основания по аналогичным причинам нужно исключить два гармонических осциллятора, ибо гармонические колебания в ячейке совершает только тот осциллятор, который колеблется вдоль ребра. По этим же причинам следует считать, что атом в вершине делокализуется по отличному от „объемного“ способа. Поэтому среди локализованных на поверхности Гиббса атомов некоторую часть (N_{ds}) следует считать делокализующимися по отличному от „объемного“ способа. В рамках RP(vac)-модели для N_{ds} можно получить

$$N_{ds} = [(4N_{ss} + 2N_{so})(1/3) + (8N_{fo} + 4N_{fs})(2/3) + 8] \\ \times (1 - \phi_v)(1 - x_{dv}) = (2/3)(2f + 1)N_{po}^2(1 - \phi_v)(1 - x_{dv}) \\ = (2/3)(2f + 1)(N_{po}^0)^2(1 - \phi_v)^{1/3}(1 - x_{dv}). \quad (20)$$

Пусть x_{ds} — это вероятность делокализации атома на поверхности Гиббса способом, отличным от того, каким атом делокализуется в объеме. Тогда для доли общего числа делокализованных атомов в наносистеме получим

$$x_d = \frac{(N - N_{ds})x_{dv} + N_{ds}x_{ds}}{N} = (1 - \eta_{ds})x_{dv} + \eta_{ds}x_{ds}, \quad (21)$$

где доля атомов, делокализованных на поверхности Гиббса по отличному от „объемного“ способа, равна

$$\begin{aligned} \eta_{ds} &= \frac{N_{ds}}{N} = \frac{2(2f+2)}{3N} (N_{po}^0)^2 (1-\phi_v)^{1/3} (1-x_{dv}) \\ &= \frac{2(2f+2)}{3fN_{po}^0} (1-\phi_v)^{1/3} (1-x_{dv}) \\ &= 2 \frac{Z_s(f)}{(\alpha N)^{1/3}} (1-\phi_v)^{1/3} (1-x_{dv}). \end{aligned} \quad (22)$$

Пусть делокализация атома со свободной поверхности Гиббса связана с переходом атома в газовую фазу и возвратом атома обратно (ибо наложено условие $N = \text{const}$). Тогда для величины энергии делокализации атома в формуле (8) можно принять: $E_{ds} = m\langle v \rangle^2/2$, где $\langle v \rangle$ — некоторая, характерная для газовой среды, скорость атома. Если брать $\langle v \rangle$ как наиболее вероятную скорость, или как среднеквадратичную скорость атомов в газе ($\langle v \rangle = (3k_B T/m)^{1/2}$) [11, стр. 117], то можно получить: $E_{ds}/(k_B T) = 1$ (если $\langle v \rangle$ это наиболее вероятная скорость атомов) или 1.5 (если $\langle v \rangle$ это среднеквадратичная скорость атомов). Поэтому в соответствии с (8), величина x_{ds} будет равна постоянной величине: $x_{ds} = 0.392$ (если $\langle v \rangle$ это среднеквадратичная скорость атомов), $x_{ds} = 0.572$ (если $\langle v \rangle$ это наиболее вероятная скорость атомов). Поэтому для простоты можно принять: $x_{ds} = 0.5$.

3. Результаты расчета для нанокристалла аргона

Для расчетов был взят аргон ($m(\text{Ar}) = 39.95 \text{ a.m.u.}$), имеющий в твердой фазе гранцентрированную кубическую (ГЦК) структуру: $k_n^0(\infty) = 12$, $k_p = 0.7405$. Параметры парного межатомного потенциала Ми–Леннард–Джонса (1) были определены в [6] самосогласованным образом из экспериментальных данных ГЦК–Аг, полученных при $T = 0 \text{ K}$, $P = 0$. Они имеют следующие значения:

$$r_0 = 3.7555 \cdot 10^{-10} \text{ m}, \quad D/k_B = 173.6 \text{ K}, \quad a = 6, \quad b = 17.$$

Нормированное уравнение состояния было получено путем численного дифференцирования изотермической зависимости функции f_H/D по нормированному объему: $Pv_0/D = -[\partial(f_H/D)/\partial(v/v_0)]_T$.

Изотермический модуль упругости рассчитывался путем численного дифференцирования изотермической зависимости функции P по нормированному объему: $B = -(v/v_0)[\partial P/\partial(v/v_0)]_T$.

На рис. 1 показаны результаты расчета изотермо-изоморфных (т.е. при постоянных значениях $T = 10 \text{ K}$ и f) зависимостей нормированного уравнения состояния для ГЦК–Аг от нормированного объема. На рис. 2 и 3 показаны результаты расчета изотермо-изоморфных зависимостей модуля упругости от нормированного объема (рис. 2), и от нормированного

давления (рис. 3). Сплошные линии получены при $f = 1$, т.е. для кубической формы кристалла. Пунктирные линии получены при $f = 8$, т.е. для нанокристалла стержневидной формы. Пунктирная линия на рис. 1 — это экспериментальная зависимость, полученная в [12, Eq. (9)] для макрокристалла ГЦК–Аг при $T = 4.2 \text{ K}$. На рис. 1–3 сплошная линия 1 получена для макрокристалла ($N_{po}^0 = 10^8$, т.е. $N = 1.4 \cdot 10^{24}$). Линии 2 и 3 получены при $N = f(N_{po}^0)^3/0.707 = 11315$: сплошная линия 2 получена для куба при $N_{po}^0 = 20$ и $f = 1$, а пунктирная линия 3 получена для стержня при $N_{po}^0 = 10$ и $f = 8$. Линии 4 и 5 получены при $N = f(N_{po}^0)^3/0.707 = 305$: сплошная линия 4 получена для куба при $N_{po}^0 = 6$ и $f = 1$, а пунктирная линия 5 получена для стержня при $N_{po}^0 = 3$ и $f = 8$.

Из рис. 1 видно, что наши расчеты для макрокристалла хорошо согласуются с экспериментальными данными из [12]. При этом надо учесть, что наши данные получены при $T = 10 \text{ K}$, поэтому они лежат чуть выше данных из [12], которые получены при $T = 4.2 \text{ K}$. При изоморфном уменьшении размера давление в нанокристалле возрастает, что обусловлено вкладом поверхностного давления. Причем, чем больше форма нанокристалла отклонена от наиболее энергетически оптимальной кубической формы, тем резче происходит рост давления на изотерме.

Из рис. 2 и 3 видно, что при изотермо-изоморфном уменьшении числа атомов в нанокристалле ГЦК–Аг модуль упругости возрастает если процесс изохорический (см. рис. 2) и уменьшается в случае изобарического процесса (рис. 3). Причем, чем больше форма нанокристалла отклонена от кубической формы, тем заметнее происходит изменение модуля упругости при уменьшении размера.

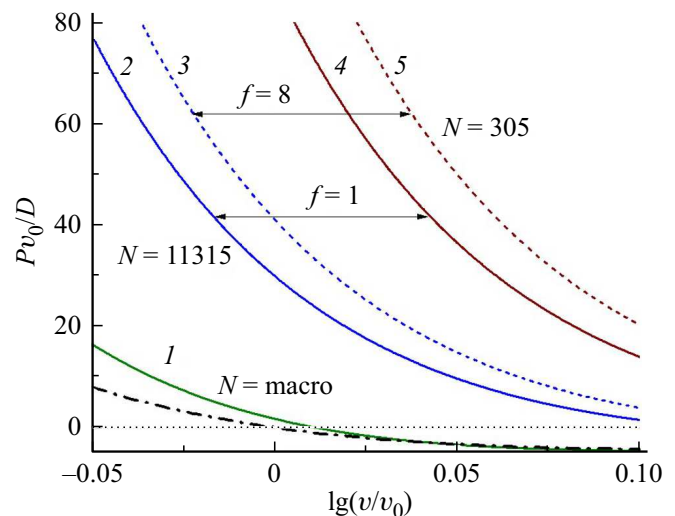


Рис. 1. Изотермо-изоморфные (т.е. при постоянных значениях $T = 10 \text{ K}$ и f) зависимости нормированного уравнения состояния ГЦК–Аг от нормированного объема. Сплошные линии рассчитаны при $f = 1$, пунктирные линии — при $f = 8$.

Таблица 1. Значения температуры Дебая, первого и второго параметров Грюнайзена, удельной поверхностной энергии грани (100) и изотермического модуля упругости, рассчитанные для изотермо-изохорического ($T = 10\text{ K}$, $R = r_0/c = 1$) уменьшения размера или деформации формы нанокристалла ГЦК-Аг

N_{po}^0	f	N	$\Theta(R = 1), \text{ K}$	$\gamma(R = 1)$	$q(R = 1)$	$\sigma(R = 1), 10^{-3} \text{ J/m}^2$	$B(R = 1), \text{ GPa}$
10^8	1	Macro	86.81	3.011	0.163	20.46	4.77
20	1	11315	85.33	3.014	0.160	2.77	16.73
10	8	—''—	84.71	3.015	0.159	-4.61	21.56
6	1	305	81.78	3.020	0.153	-38.51	41.31
3	8	—''—	79.57	3.024	0.149	-63.07	53.83

Таблица 2. Значения температуры Дебая, первого и второго параметров Грюнайзена, удельной поверхностной энергии грани (100) и изотермического модуля упругости, рассчитанные для изотермо-изобарического ($T = 10\text{ K}$, $P = 0$ или 2 GPa) уменьшения размера или деформации формы нанокристалла ГЦК-Аг

N_{po}^0	f	N	$\Theta(P = 0), \text{ K}$	$\gamma(P = 0)$	$q(P = 0)$	$\sigma(P = 0), 10^{-3} \text{ J/m}^2$	$B(P = 0), \text{ GPa}$	$B(P = 2\text{ GPa}), \text{ GPa}$	$\Delta B/\Delta P$
10^8	1	Macro	80.33	3.023	0.150	20.10	3.75	20.05	8.15
20	1	11315	36.83	3.102	0.066	10.71	1.76	17.42	7.83
10	8	—''—	30.47	3.114	0.054	9.29	1.48	17.02	7.77
6	1	305	17.62	3.136	0.031	6.37	0.93	16.04	7.56
3	8	—''—	14.15	3.142	0.025	5.50	1.07	15.69	7.31

В табл. 1 представлены рассчитанные для изотермо-изохорического ($T = 10\text{ K}$, $R = r_0/c = 1$) процесса: температура Дебая (Θ), первый ($\gamma = -[\partial \ln(\Theta)/\partial \ln(v)]_T$) и второй ($q = [\partial \ln(\gamma)/\partial \ln(v)]_T$) параметры Грюнайзена, удельная (на единицу площади) поверхностная энергия грани (100) и модуль упругости (B). Поверхностная энергия в рамках RP(vac)-модели была рассчитана по методу из [5]. Помимо макрокристалла данные функции были рассчитаны и для нанокристаллов из 11315 и

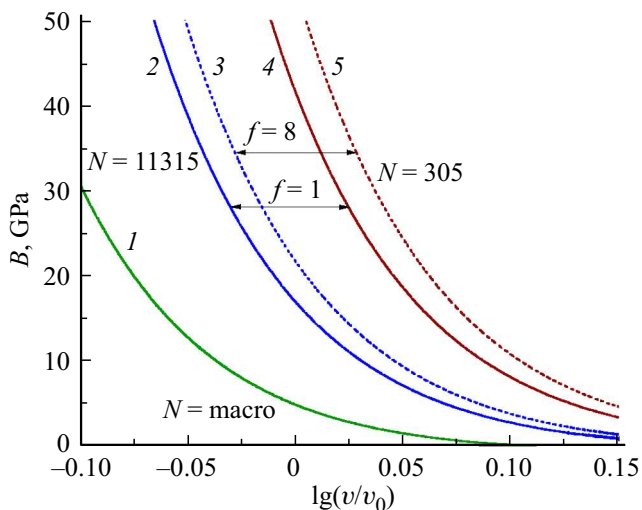


Рис. 2. Изотермо-изоморфные (при $T = 10\text{ K}$ и $f = 1$ или 8) зависимости модуля упругости ГЦК-Аг от нормированного объема. Сплошные линии рассчитаны при $f = 1$, пунктирные линии — при $f = 8$.

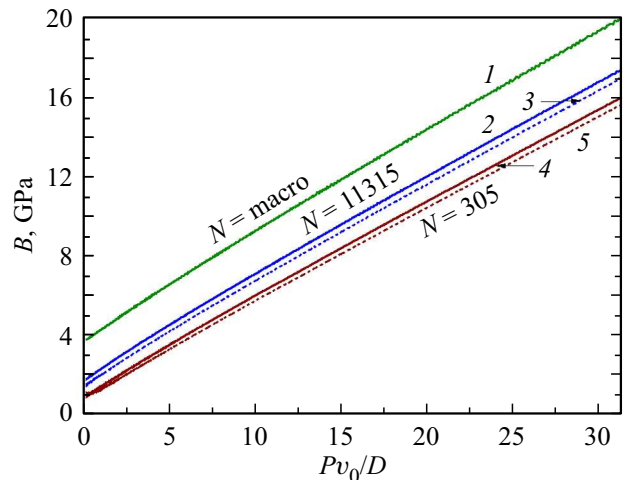


Рис. 3. Изотермо-изоморфные (при $T = 10\text{ K}$ и $f = 1$ или 8) зависимости модуля упругости ГЦК-Аг от нормированного давления. Сплошные линии рассчитаны при $f = 1$, пунктирные линии — при $f = 8$.

из 305 атомов. При этом для каждого числа атомов расчеты выполнены для нанокристалла кубической формы ($N_{po}^0 = 20$ и $N_{po}^0 = 6$ при $f = 1$) и стержневидного нанокристалла ($N_{po}^0 = 10$ и $N_{po}^0 = 3$ при $f = 8$).

В табл. 2 представлены значения данных функций рассчитанные для изотермо-изобарического ($T = 10\text{ K}$, $P = 0$) процесса. Там же представлены значения B , полученные для изобары $P = 2\text{ GPa}$, по которым было рассчитано изменение наклона зависимости $B(P)$ для

нанокристаллов различных размеров и форм по формуле

$$\Delta V/\Delta P \cong B'(P, T) = (\partial B/\partial P)_T.$$

Экспериментальные оценки данных функций для макрокристалла аргона лежат в интервале:

$$\Theta(P = 0, 10 \text{ K})/[\text{K}] = 85-93.3 \text{ [6, стр. 45], 92 [13], 85-95 [14];}$$

$$\gamma(P = 0, 10 \text{ K}) = 2.4-3.1 \text{ [6, стр. 45], 2.73 [12], 3.2 [13], 2.3-2.9 [14];}$$

$$\sigma(P = 0, 10 \text{ K})/[10^{-3} \text{ J/m}^2] = 20.39 \text{ [6, стр. 428; 15], 28.5 [16];}$$

$$B(P = 0, 10 \text{ K})/[\text{GPa}] = 2.86 [12], 3.8 [13], 2.5-3.2 [14];$$

$$B'(P = 0, T = 10 \text{ K}) = 7.2 [12], 8.3 [13].$$

Из табл. 2 видно, что согласие наших расчетов для макрокристалла ГКЦ-Ar с экспериментальными оценками вполне хорошее. Отметим, что расчеты параметров образования решеточных вакансий и самодиффузии атомов для макрокристалла аргона были проведены нами в [6, стр. 304; 17] и также показали хорошее согласие с экспериментальными оценками.

Из табл. 1 видно, что при изотермо-изохорно-изоморфном уменьшении размера функции Θ , q и σ уменьшаются, а величины B и γ растут. При $N = 1135$ и при $f = 8$ или при $N = 305$ и при любом f нанокристалл имеет отрицательную поверхностную энергию, что должно приводить к фрагментации нанокристалла.

Из табл. 2 видно, что при изотермо-изобарно-изоморфном уменьшении размера функции Θ , q , σ , B и $B'(P)$ уменьшаются, а величина γ растет. При этом изменения функций Θ , γ и q происходят значительно заметнее, чем при изохорическом уменьшении размера.

4. Выводы

На основе RP(vac)-модели рассчитано уравнение состояния аргона при $T = 10 \text{ K}$ как в макро-, так и в нанокристаллическом состоянии. Показано, что изоморфное уменьшение размера нанокристалла вызывает рост давления, что обусловлено вкладом поверхностного давления. Причем, чем больше форма нанокристалла отклонена от наиболее энергетически оптимальной формы (для RP(vac)-модели это куб), тем резче происходит рост давления на изотерме.

Показано, что при изотермо-изохорно-изоморфном уменьшении размера нанокристалла функции Θ , q и σ уменьшаются, а величины γ и B увеличиваются. Возрастание модуля упругости при данном процессе обусловлено ростом давления при уменьшении размера нанокристалла.

При изотермо-изобарно-изоморфном уменьшении размера нанокристалла функции Θ , q , σ , B и $B'(P)$ уменьшаются, а величина γ растет. Уменьшение модуля упругости связано с необходимостью растяжения нанокристалла для выравнивания давления до $P = 0$.

При изотермо-изобарно-изоморфном уменьшении размера нанокристалла функции Θ , q и γ изменяются больше, а функция σ уменьшается меньше, чем в случае изотермо-изохорно-изоморфного уменьшения размера.

При отклонении формы нанокристалла от наиболее энергетически оптимальной формы (для RP(vac)-модели это куб) размерные зависимости функций Θ , q , γ , σ , B и $B'(P)$ усиливаются, как для изотермо-изохорического, так и для изотермо-изобарического процесса.

Таким образом, полученное в разных теоретических или экспериментальных работах различие в зависимости модуля упругости от размера нанокристалла может быть обусловлено характером процесса, при котором происходило изотермо-изоморфное уменьшение размера нанокристалла в этих работах.

Автор благодарен Э.Н. Ахмедову, Н.Ш. Газановой и З.М. Сурхаевой за помощь в работе и полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] М.Н. Магомедов. Письма в ЖТФ **39**, 9, 9 (2013). DOI: 10.1134/S1063785013050076
- [2] L. Liang, M. Li, F. Qin, Y. Wei. *Philosoph. Mag.* **93**, 6, 574 (2013). DOI: 10.1080/14786435.2012.725950
- [3] C.J. Bhatt, K. Kholiya. *Indian J. Pure Appl. Phys.* **52**, 9, 604 (2014). <http://noprniscair.res.in/handle/123456789/29354>
- [4] R. Cherian, C. Gerard, P. Mahadevan, N.T. Cuong, R. Maezono. *Phys. Rev. B* **82**, 23, 235321 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevB.82.235321
- [5] М.Н. Магомедов. *Поверхность. Рентген-, синхротр., и нейтрон. исслед.* **2**, 103 (2018). DOI: 10.1134/S1027451018010299
- [6] М.Н. Магомедов. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. Физматлит, М. (2010). 544 с.
- [7] М.Н. Магомедов. *ФТП* **42**, 10, 1153 (2008). DOI: 10.1134/S1063782608100011
- [8] М.Н. Магомедов. *ФТП* **44**, 3, 289 (2010). DOI: 10.1134/S1063782610030012
- [9] М.Н. Магомедов. *ФТТ* **45**, 1, 33 (2003). DOI: 10.1134/1.1537405
- [10] М.Н. Магомедов. *ФТТ* **45**, 7, 1159 (2003). DOI: 10.1134/1.1594232
- [11] Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. Изд-во ИЛ, М. (1961). 931 с. [J.O. Hirschfelder, Ch.F. Curtiss, B.B. Bird. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. J. Wiley and Sons Ltd., N.Y. (1954). 1249 p.]
- [12] M.S. Anderson, C.A. Swenson. *J. Phys. Chem. Solids* **36**, 2, 145 (1975). DOI: 10.1016/0022-3697(75)90004-9
- [13] W.B. Holzapfel, M. Hartwig, G. Reiß. *J. Low Temp. Phys.* **122**, 3-4, 401 (2001). DOI: 10.1023/A:1004865204631
- [14] V.Yu. Bodryakov. *Open Sci. J. Mod. Phys.* **2**, 6, 111 (2015).
- [15] М.Н. Магомедов. *Поверхность. Рентген-, синхротр., и нейтрон. исслед.* **7**, 103 (2013). DOI: 10.1134/S1027451013030087
- [16] А.Х. Кяров, А.И. Темроков, Б.В. Хаев. *Теплофизика высоких температур* **35**, 3, 386 (1997).
- [17] М.Н. Магомедов. Письма в ЖТФ **27**, 18, 36 (2001). DOI: 10.1134/1.1407355

Редактор Т.Н. Василевская