

УДК 539.23+539.32

О ЗАВИСИМОСТИ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ ОТ РАЗМЕРА И ФОРМЫ НАНОКРИСТАЛЛА АРГОНА

© 2019 г. М. Н. Магомедов*

*Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН,
367030 Махачкала, Россия*

**E-mail: mahmag4@mail.ru*

Поступила в редакцию 26.06.2018 г.

После доработки 26.07.2018 г.

Принята к публикации 26.07.2018 г.

На основе RP-модели нанокристалла, в котором имеются как вакансии в решетке, так и делокализованные (диффундирующие) атомы, изучена изотермическая зависимость свойств решетки нанокристалла как от размера, так и от формы поверхности. Предложена модель поверхности Гиббса, в которой часть ячеек вакантна, а часть атомов находится в делокализованном состоянии. Учтено, что часть делокализованных атомов на поверхности Гиббса делокализована по “объемному” способу, а часть по — “поверхностному” способу. Расчеты были проведены для аргона, атомы которого взаимодействуют посредством парного потенциала Ми–Леннард–Джонса. Рассчитаны уравнение состояния (P) и изотермический модуль упругости (B) для макро- и нано-кристаллов аргона вдоль изотермы $T = 10$ К. Расчеты для макрокристалла показали хорошее согласие с экспериментальными данными. Изучены изохорические и изобарические зависимости температуры Дебая (Θ), первого (γ) и второго (q) параметров Грюнайзена, удельной поверхностной энергии (σ), функций B и $B'(P) = (\partial B / \partial P)_T$ от размера и формы нанокристалла. Показано, что при изоморфно-изобарическом уменьшении размера нанокристалла функции Θ , q , σ , B и $B'(P)$ уменьшаются, а величина γ растет. Однако в случае изоморфно-изохорического уменьшения размера нанокристалла модуль упругости аргона возрастает. При отклонении формы нанокристалла от наиболее энергетически оптимальной формы (для RP(vac)-модели это куб) размерные зависимости данных функций усиливаются.

Ключевые слова: уравнение состояния, модуль упругости, нанокристалл, аргон.

DOI: 10.1134/S0207352819060076

ВВЕДЕНИЕ

Как было показано нами в работе [1], в области высоких температур (выше температуры Дебая: $T > \Theta$) при уменьшении размера (или N — числа атомов) нанокристалла его изотермический модуль упругости B уменьшается. Однако в области низких температур зависимость $B(N)$ становится 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 теоретическими методами в работах [2, 3]. Вместе с тем в литературе имеются работы (например, [4]), в которых теоретически получено возрастание модуля упругости при уменьшении размера нанокристалла. При этом если в [1] функция $B(N)$ была изучена с учетом поверхностного давления, то в [2–4] поверхностное давление не учитывалось. Экспериментальные данные по зависимости $B(N)$ также противоречивы (обзор в [1–4]), что обусловлено трудностью измерения модуля упругости для на-

нокристаллов. Поэтому оставалось неясным поведение модуля 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 работе [5] нами в рамках RP(vac)-модели было получено уравнение состояния нанокристалла, учитывающее как вакансии в структуре, так и наличие делокализованных (т.е. 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 поверхностью (free standing nanop crystal). Кроме того впервые будет изучена и размерная зависимость функции производной модуля упругости: $B' = (\partial B / \partial P)_{P=0}$.

МОДЕЛЬ НАНОКРИСТАЛЛА ПРОСТОГО ВЕЩЕСТВА

Допустим, что атомы взаимодействуют посредством потенциала Ми–Леннард–Джонса:

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

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.

Допустим, что вакансии распределены по нанокристаллу равномерно. Для вероятности образования вакансии в решетке простого вещества было получено выражение [6, 7]:

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

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

Предположим, 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 $f = N_{ps}/N_{po} = N_{ps}^o/N_{po}^o$ – представляет собой параметр формы, который определяется отношением числа N_{ps}^o атомов (или $N_{ps} = N_{ps}^o/(1 - \phi_v)^{1/3}$ ячеек) на боковом ребре к числу N_{po}^o атомов (или $N_{po} = N_{po}^o/(1 - \phi_v)^{1/3}$ 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 (т.е. при заданной форме) равно:

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

$$N = f \frac{(N_{po}^o)^3}{\alpha},$$

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 нанокристаллу значения первого координационного числа от аргументов α , N , ϕ_v и f имеет вид [5]:

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

где $k_n^o(\infty)$ – 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, входящих 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 работе [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 – 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:

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

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:

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

где $R = r_o/c$ – относительная линейная плотность кристалла,

$$U_o(R) = \frac{1}{(b-a)} (aR^b - bR^a), \quad (10)$$

$$R = \frac{r_o}{c} = \left[\frac{V_0}{V(1-\phi_v)} \right]^{1/3}.$$

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

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

Слагаемое f_d – 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:

$$l_3(k, t) = \frac{(1+t)^{k-2} - (1-t)^{k-2}}{2(k-2)t(1-t^2)^{k-2}} - 1, \quad (13)$$

$$\xi_p = \frac{0.5}{3^{1/2} k_p^{1/3}} < 0.5.$$

Последнее, входящее в (5) слагаемое f_k – это удельная свободная энергия “перестановочного

движения” атомов, которая возникает из-за применения формулы Стирлинга [6, стр. 23]:

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

Это слагаемое актуально при малых N , т.е. для нанокристалла, и f_k исчезает в “термодинамическом пределе”, т.е. при $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ и $v = V/N = \text{const}$.

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 простого вещества 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:

$$E_L = \frac{m}{k_n^o} \left(\frac{c_o k_B \Theta_{E_o}}{2\hbar} \right)^2 f_y \left(\frac{\Theta_{E_o}}{T} \right), \quad (16)$$

$$C_D = \frac{4k_n^o}{3k_p^{2/3}}, \quad f_y(y_w) = \frac{2 [1 - \exp(-y_w)]}{y_w [1 + \exp(-y_w)]}.$$

Индекс “о” у функций k_n^o , c_o и Θ_{E_o} означает, что функции рассчитаны для исходной (не перешедшей 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]:

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

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:

$$\xi = \frac{9}{k_n^o(\infty)}, \quad A_w = K_R \frac{5k_n a b (b+1)}{144(b-a)} \left(\frac{r_o}{c} \right)^{b+2}, \quad (19)$$

$$K_R = \frac{\hbar^2}{k_B r_o^2 m}.$$

Формализм из (1)–(19) позволяет рассчитать свойства нанокристалла из N атомов при заданных значениях температуры и удельного объема, если определены параметры парного межатомного потенциала (1) и кристаллическая структура нанокристалла. Но если для нанокристалла с однородной плотностью можно допустить, что ва-

кансии на поверхности Гиббса распределены также как и в объеме, то для атома на геометрической поверхности делокализация будет проходить по иному сценарию, чем в объеме. Поэтому формализм (1)–(19) необходимо дополнить вероятностью делокализации атома, который находится на геометрической поверхности Гиббса.

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 кристалла Эйнштейна, т.е. колебательное движение локализованного атома рассматривается как колебания трех независимых гармонических осцилляторов с одинаковой частотой. Но для атома, колеблющегося на поверхности Гиббса, некоторые направления являются свободными для ухода из ячейки. Поэтому движение в этих направлениях следует моделировать не как движение гармонического осциллятора, а как движение делокализованного по “поверхностному” способу 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” способу (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 осно-

вания по аналогичным причинам нужно исключить два гармонических осциллятора, так как 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” способу. Поэтому среди локализованных на поверхности Гиббса атомов некоторую часть атомов (N_{ds}) следует считать делокализуемыми по отличному от “объемного” способу. В рамках RP(vac)-модели для N_{ds} можно получить:

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

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

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

где доля атомов, которые делокализованы на поверхности Гиббса по “поверхностному” способу, равна:

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

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 ($\langle v \rangle = (2k_B T/m)^{1/2}$), 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 $\langle v \rangle$ – наиболее вероятная скорость атомов) или 1.5 (если $\langle v \rangle$ – среднеквадратичная скорость атомов). Поэтому в соответствии с (8), величина x_{ds} будет равна постоянной величине: $x_{ds} = 0.392$ (если $\langle v \rangle$ – среднеквадратичная скорость атомов), $x_{ds} = 0.572$ (если $\langle v \rangle$ – наиболее вероятная скорость атомов). Поэтому для простоты можно принять: $x_{ds} = 0.5$.

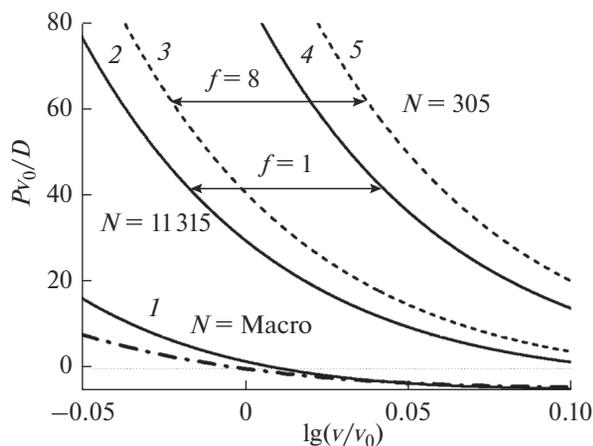


Рис. 1. Изотермо-изоморфные (т.е. при постоянных значениях $T = 10$ К и f) зависимости нормированного уравнения состояния ГЦК-Аг от нормированного объема. Сплошные линии рассчитаны при $f = 1$, пунктирные линии – при $f = 8$.

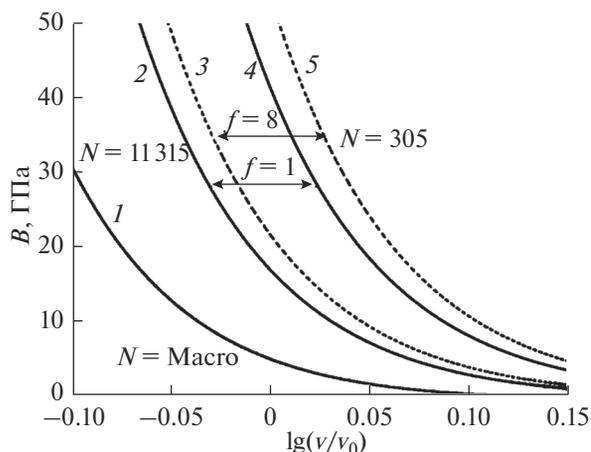


Рис. 2. Изотермо-изоморфные (при $T = 10$ К и $f = 1$ или 8) зависимости модуля упругости ГЦК-Аг от нормированного объема. Сплошные линии рассчитаны при $f = 1$, пунктирные линии – при $f = 8$.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА ДЛЯ НАНОКРИСТАЛЛА АРГОНА

Для расчетов был взят аргон ($m(\text{Ar}) = 39.95$ г/моль), имеющий в твердой фазе гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру:

$k_n^\circ(\infty) = 12$, $k_p = 0.7405$. Параметры парного межатомного потенциала Ми–Леннард–Джонса (1) были определены в [6] самосогласованным образом из экспериментальных данных ГЦК-Аг, полученных при $T = 0$ К и $P = 0$. Они имеют следующие значения:

$$r_0 = 3.7555 \times 10^{-10} \text{ м}, \quad D/k_B = 173.6 \text{ К}, \\ a = 6, \quad b = 17.$$

Нормированное уравнение состояния было получено путем численного дифференцирования изотермической зависимости функции f_H/D по нормированному объему:

$$\frac{Pv_0}{D} = - \left[\frac{\partial(f_H/D)}{\partial(v/v_0)} \right]_T.$$

Изотермический модуль упругости рассчитывался путем численного дифференцирования изотермической зависимости функции P по нормированному объему:

$$B = - \frac{v}{v_0} \left[\frac{\partial P}{\partial(v/v_0)} \right]_T.$$

На рис. 1 показаны результаты расчета изотермо-изоморфных (т.е. при постоянных значениях $T = 10$ К 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. Штрих-пунктирная линия на рис. 1 – экспериментальная зависимость, полученная в [12, Eq. (9)] для макрокристалла ГЦК-Аг при $T = 4.2$ К. На рис. 1–3 сплошная линия 1 получена для макрокристалла ($N_{po}^\circ = 10^8$, т.е. $N = 1.4 \times 10^{24}$). Линии 2 и 3 получены при $N = f(N_{po}^\circ)^3/0.707 = 11315$, при этом сплошная линия 2 получена для куба при $N_{po}^\circ = 20$ и $f = 1$, а пунктирная линия 3 получена для стержня при $N_{po}^\circ = 10$ и $f = 8$. Линии 4 и 5 получены при $N = f(N_{po}^\circ)^3/0.707 = 305$: сплошная линия 4 получена для куба при $N_{po}^\circ = 6$ и $f = 1$, а пунктирная линия 5 получена для стержня при $N_{po}^\circ = 3$ и $f = 8$.

Как следует из рис. 1, наши расчеты для макрокристалла хорошо согласуются с экспериментальными данными для макрокристалла аргона из работы [12]. При этом надо учесть, что наши данные получены при $T = 10$ К, поэтому они лежат чуть выше данных [12], которые получены при меньшей температуре: $T = 4.2$ К. При изоморфном уменьшении размера давление в нанокристалле возрастает, 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.

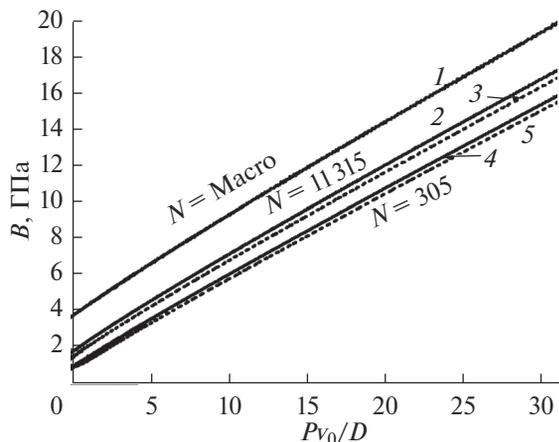


Рис. 3. Изотермо-изоморфные (при $T = 10$ К и $f = 1$ или 8) зависимости модуля упругости ГЦК-Аг от нормированного давления. Сплошные линии рассчитаны при $f = 1$, пунктирные линии – при $f = 8$.

Из рис. 2 и 3 видно, что при изотермо-изоморфном уменьшении числа атомов в нанокристалле ГЦК-Аг модуль упругости возрастает, если процесс изохорический (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.

В табл. 1 представлены рассчитанные для изотермо-изохорического ($T = 10$ К, $R = r_0/c = 1$) 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, представленному в работе [5]. Помимо макрокристалла данные функции были рассчитаны нами и для нанокристаллов из 11315 и из 305 атомов. При этом для каждого числа атомов расчеты выполнены для нанокристалла кубической формы

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

N_{po}^o	f	N	$\Theta(R = 1)$, К	$\gamma(R = 1)$	$q(R = 1)$	$\sigma(R = 1)$, 10^{-3} Дж/м ²	$B(R = 1)$, ГПа
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

($N_{po}^o = 20$ и $N_{po}^o = 6$ при $f = 1$) и для стержневидного нанокристалла ($N_{po}^o = 10$ и $N_{po}^o = 3$ при $f = 8$).

В табл. 2 представлены значения данных функций рассчитанные для изотермо-изобарического ($T = 10$ К, $P = 0$) процесса. Там же представлены значения B , полученные для изобары $P = 2$ ГПа, по которым было рассчитано изменение наклона зависимости $B(P)$ для нанокристаллов различных размеров и форм по формуле:

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

Экспериментальные оценки данных функций для макрокристалла аргона лежат в интервале следующих значений:

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

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

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

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

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

Из табл. 2 следует, что согласие наших расчетов для макрокристалла ГЦК аргона с экспериментальными оценками хорошее. Отметим также, что расчеты активационных параметров (для образования решеточных вакансий и для самодиффузии атомов) для макрокристалла аргона были проведены нами в [6, стр. 304; 17] и также показали хорошее согласие с экспериментальными оценками.

Из табл. 1 следует, что при изотермо-изохорно-изоморфном уменьшении размера функции Θ , q и σ уменьшаются, а величины B и γ растут. При $N = 11315$ и при $f = 8$ или при $N = 305$ и при любом f нанокристалл имеет отрицательную поверхностную энергию, что должно приводить к фрагментации нанокристалла.

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

N_{po}°	f	N	$\Theta(P=0)$, К	$\gamma(P=0)$	$q(P=0)$	$\sigma(P=0)$, 10^{-3} Дж/м ²	$B(P=0)$, ГПа	$B(P=2 \text{ ГПа})$, ГПа	$\Delta B/\Delta P$
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

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 изменение функций Θ , γ и q происходят значительно заметнее, чем при изохорическом уменьшении размера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе RP(vac)-модели рассчитано уравнение состояния аргона при $T = 10$ К 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.

Как было показано в [10], для нанокристаллов, форма которых не является кубической, возмо-

жен эффект биморфизма. Суть этого эффекта состоит в том, что нанокристаллы из одинакового числа атомов могут с равной вероятностью иметь разный габитус. Для RP(vac)-модели с равной вероятностью могут образовываться как пластинчатые ($f_p < 1$), так и стержневидные ($f_r > 1$) нанокристаллы, имеющие равные значения среднего координационного числа: $k_n(N, f_p) = k_n(N, f_r)$. Эффект биморфизма может привести к осцилляции формы нанокристалла (что и наблюдалось в работе [18]), и к сопутствующим осцилляциям его упругих свойств.

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

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарен Э.Н. Ахмедову, Н.Ш. Газановой и З.М. Сурхаевой за помощь в работе и полезные дискуссии. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-11013_мк) и Программы Президиума РАН (программа № I.13).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Магомедов М.Н. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. № 9. С. 9. doi 10.1134/S1063785013050076
2. Liang L., Li M., Qin F., Wei Y. // Philos. Mag. 2013. V. 93. № 6. P. 574. doi 10.1080/14786435.2012.725950
3. Bhatt C.J., Kholiya K. // Indian J. Pure Appl. Phys. 2014. V. 52. № 9. P. 604. <http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/29354>
4. Cherian R., Gerard C., Mahadevan P., Cuong N.T. // Phys. Rev. B 2010. V. 82. № 23. P. 235321. doi 10.1103/PhysRevB.82.235321
5. Магомедов М.Н. // Поверхность. Рентген-, синхротрон. и нейтрон. исслед. 2018. № 2. С. 103. doi 10.1134/S1027451018010299

6. Магомедов М.Н. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с.
7. Магомедов М.Н. // Физика и техника полупроводников. 2008. Т. 42. № 10. С. 1153. doi 10.1134/S1063782608100011
8. Магомедов М.Н. // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44. № 3. С. 289. doi 10.1134/S1063782610030012
9. Магомедов М.Н. // ФТТ. 2003. Т. 45. № 1. С. 33. doi 10.1134/1.1537405
10. Магомедов М.Н. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2005. № 1. С. 94.
11. Гирифельдер Дж., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Изд-во Иностранной Литературы, 1961. 931 с.
12. Anderson M.S., Swenson C.A. // J. Phys. Chem. Solids. 1975. V. 36. № 2. P. 145. doi 10.1016/0022-3697(75)90004-9
13. Holzapfel W.B., Hartwig M., Reiß G. // J. Low Temp. Phys. 2001. V. 122. № 3–4. P. 401. doi 10.1023/A:1004865204631
14. Bodryakov V.Yu. // Open Science Journal of Modern Physics. 2015. V. 2. № 6. P. 111.
15. Магомедов М.Н. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2013. № 7. С. 103. doi 10.1134/S1027451013030087
16. Кяров А.Х., Темроков А.И., Хаев Б.В. // Теплофизика высоких температур. 1997. Т. 35. № 3. С. 386.
17. Магомедов М.Н. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. № 18. С. 36. doi 10.1134/1.1407355
18. Tersoff J., Denier van der Gon A.W., Tromp R.M. // Phys. Rev. Letters. 1993. V. 70. № 8. P. 1143. doi 10.1103/physrevlett.70.1143

The Dependence of the Elastic Modulus on the Size and Shape of an Argon Nanocrystal

M. N. Magomedov

By means of the RP-model of a nanocrystal in which there are both the lattice vacancies and the delocalized (diffusing) atoms, the isothermal dependencies of the lattice properties of the nanocrystal on the size and shape of the surface are studied. A model of the Gibbs surface is proposed, on which a part of the cells is vacant, and some of the atoms are in a delocalized state. It is taken into account that some of the delocalized atoms are delocalized according to the “bulk” manner and some by the “surface” way. The state equation was calculated for argon, the atoms of which interacted by the Mie–Lennard–Jones pairwise potential. The state equation (P) and the isothermal elastic modulus (B) for macro- and nano-crystals of argon along the $T = 10$ K isotherm are calculated. Calculations for macrocrystal showed the good agreement with the experimental data. The isochoric and isobaric dependences for the Debye temperature (Θ), the first (γ) and second (q) Grüneisen parameters, the specific surface energy (σ), the functions B and $B'(P) = (\partial B / \partial P)_T$ on the size and form of a nanocrystal are studied. It is shown that the functions Θ , q , σ , B и $B'(P)$ decrease at isomorphically-isobaric reduction of the nanocrystal size, and γ increases. But in the case of an isomorphically isochoric decrease in the size of the argon nanocrystal, the elastic modulus increases. When the shape of the nanocrystal deviates from the most energetically optimal shape (for the RP(vac)-model it is a cube), the size dependencies of these functions are amplified.

Keywords: state equation, elastic modulus, nanocrystal, argon.