

01,13

Межфазная энергия на границе металлический кристалл–расплав

© Л.П. Арефьева¹, И.Г. Шебзухова²

Донской государственный технический университет,
Ростов-на-Дону, Россия

² Кабардино-Балкарский государственный университет,
Нальчик, Россия

E-mail: Ludmilochka529@mail.ru, Irina.Shebzukhova@mail.ru

(Поступила в Редакцию 10 января 2018 г.)

В окончательной редакции 12 февраля 2018 г.)

Разработана методика оценки межфазной энергии нанокристаллов переходных металлов и ее анизотропии на границе с собственным расплавом. Получено выражение для координаты границы Гиббса с учетом размерной зависимости. Межфазная энергия кристаллических граней на границе с собственным расплавом мономорфных 4*d*- и 5*d*-металлов нелинейно уменьшается при уменьшении размера нанокристалла и при определенном размере исчезает. При радиусе нанокристалла более 10 nm межфазная энергия граней приближается к значениям для макрокристалла. Температурная зависимость межфазной энергии на фазовой границе кристалл–расплав практически линейна. Показано, что разработанная методика находится в согласии с известными экспериментальными данными для моно- и поликристаллов и пригодна для оценки ориентационной, температурной и размерной зависимостей межфазной энергии нано-, микро- и макрокристаллов на границе с собственным расплавом.

DOI: 10.21883/FTT.2018.07.46108.010

1. Введение

Уменьшение свободной энергии, в том числе межфазной энергии (МЭ), системы является движущей силой фазовых переходов, включая процессы кристаллизации и плавления. Межфазная энергия определяется как обратимая работа, необходимая для создания единицы площади межфазной границы между кристаллом и контактирующей с ним жидкой фазой и является фундаментальной характеристикой материалов.

Существует ряд экспериментальных методов, позволяющих измерить МЭ или межфазное натяжение (МН) кристалла на границе с собственным расплавом — в опытах по переохлаждению расплава [1–3], по двугранному углу [4–6] и форме малоугловой границы зерен [7,8], по понижению температуры плавления частиц малых размеров [9], молекулярной динамики [10–13]. Данные, полученные указанными методами, имеют заметный разброс.

Как известно, большинство свойств и параметров кристаллов изменяются при уменьшении размеров. Измерение МЭ с технической точки зрения процедура весьма непростая и трудоемкая. Поэтому до сих пор для переходных металлов данные по МЭ либо вообще отсутствуют, либо сильно расходятся. Однако для моделирования процессов зарождения и роста новой фазы и управления ими знание данной зависимости необходимо.

Также на протяжении нескольких десятилетий развивались теоретические методы оценки МЭ или МН макрокристаллов и малых частиц, которые условно можно разделить на следующие группы: термодинамические [14–19], структурно-термодинамические [20,21], молекулярно-статистические [3] и электронно-статисти-

ческие [22–28]. Термодинамические методы позволяют выразить МЭ металлических моно- и поликристаллов через температуры и теплоты фазовых превращений [14–18], а также позволяют учесть вклад адсорбции в величину МЭ поликристалла [19]. В работах Магомедова [17,18] проведен последовательный анализ зависимостей скрытой теплоты, скачков объема и МЭ при фазовом переходе кристалл–жидкость от размера и формы кристаллов. Показано, что для любого однокомпонентного вещества МЭ кристалла должна исчезать при определенном размере наночастицы. При данном размере скрытая теплота фазового перехода кристалл–жидкость становится равной нулю и исчезает различие фаз. Форма нанокристаллов в общем случае может быть произвольной, но наиболее равновесной из возможных изоморфных форм (пластинчатой, стержневидной и кубической) является кубическая [17].

В работах [22,23] для расчета ориентационной зависимости МЭ простых металлов на границе с собственным расплавом был развит электронно-статистический метод, который в дальнейшем распространили на случай переходных металлов с учетом зависимости МЭ от температуры [24,25] и размеров кристалла [26].

В обзоре [28] проанализированы экспериментальные данные о форме металлических частиц с размерами менее 100 nm. Малые металлические частицы могут иметь форму сферы или многогранника. Возможно также сосуществование граней и скругленных участков поверхности. При росте температуры происходит уменьшение площади граней, т.е. термическое закругление поверхности.

В настоящей работе ставилась цель в рамках электронно-статистического метода описать размерную зави-

симось МЭ граней кристаллов мономорфных 4d- и 5d-металлов на границе с собственным расплавом.

2. Координата границы Гиббса и электронная плотность металлического нанокристалла

Рассмотрим металлический кристалл малого размера, покрытый слоем расплава. Будем считать, что контактирующие фазы находятся в термодинамическом равновесии. Поведение коллективизированных электронов переходных металлов вблизи межфазной границы с расплавом описывается с помощью изотропной модели металла. Физическую R и гиббсову R_Γ поверхности раздела кристалл–расплав выбираем также, как в работах [22–28].

Электронная плотность и потенциал вблизи границы раздела металлический нанокристалл–расплав находим из уравнения Томаса–Ферми аналогично работам [22,24,26]. Уравнения Томаса–Ферми для малого металлического кристалла, окруженного слоем собственного расплава макроскопической толщины, выраженные через безразмерные координату $\varepsilon = r/s$ и потенциал $\chi(\varepsilon) = V(r)/V_R$ записываются в виде

$$\varepsilon\chi''(\varepsilon) + 2\chi'(\varepsilon) = \varepsilon|\chi^{3/3}(\varepsilon) - 1| \quad \text{при } 0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_R, \quad (1)$$

$$\varepsilon\chi''(\varepsilon) + 2\chi'(\varepsilon) = \varepsilon \left[\chi^{3/2}(\varepsilon) - \frac{1}{1+p} \right] \quad \text{при } \varepsilon_R \leq \varepsilon \leq +\infty. \quad (2)$$

Здесь s — коэффициент, выражающийся через потенциал Ферми металла (параметр, приводящий уравнение Томаса–Ферми к безразмерному виду), p — относительное изменение плотности металла при фазовом переходе, $V_R = (5/3)(k_k/e)\rho^{2/3}(0)$ — потенциал Ферми в центре кристалла, $e = 4.8 \cdot 10^{-10}$ СГСЭ, $k_k = (3/\pi)^{2/3}(3h^2/40m)$, m — масса электрона, h — постоянная Планка.

Граничные условия для уравнений (1) и (2): $\chi(\varepsilon) = 1$ и $\chi'(\varepsilon) = 0$ при $\varepsilon = 0$, $\chi(\varepsilon) = (1-p)^{2/3}$ и $\chi'(\varepsilon) = 0$ при $\varepsilon = +\infty$, а на физической поверхности раздела нанокристалл–расплав ($\varepsilon = \varepsilon_R$) функции $\chi(\varepsilon)$ и $\chi'(\varepsilon)$ являются непрерывными.

Выражения для электронной плотности и потенциала с учетом внутренней области нанокристалла и внешней среды можно записать

$$\rho(r) = \rho(0) [\chi_i^{3/2}(\varepsilon) \cdot \theta(\varepsilon_R - \varepsilon) + \chi_e^{3/2}(\varepsilon) \cdot \theta(\varepsilon_R + \varepsilon)], \quad (3)$$

$$V(r) = V_R [\chi_i(\varepsilon) \cdot \theta(\varepsilon_R - \varepsilon) + \chi_e(\varepsilon) \cdot \theta(\varepsilon_R + \varepsilon)], \quad (4)$$

где $\theta(\varepsilon_R \pm \varepsilon)$ — ступенчатая функция Хэвисайда, $\rho(0)$ — электронная плотность металла в центре нанокристалла.

Электронную плотность и потенциал нанокристалла можно выразить через электронную плотность

$\rho(\infty) = z/\Omega$ и потенциал V_i полубесконечного кристалла

$$\rho(r) = \rho(0)\chi^{3/2}(\varepsilon) = \lambda\rho(\infty)\chi^{3/2}(\varepsilon), \quad (5)$$

$$V(r) = V_R\chi(\varepsilon) = \lambda^{2/3}V_i\chi(\varepsilon), \quad (6)$$

где z — число свободных электронов на атом, Ω — объем ячейки Вигнера–Зейтца–Свэттера.

Решениями уравнений (1) и (2) для внутренней и внешней частей системы с учетом граничных условий являются функции

$$\chi_i(\varepsilon) = 1 - \frac{1 - \chi_p(\varepsilon_R)}{(1 - (\varepsilon - \varepsilon_R)/c)^6} \quad \text{при } 0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_R, \quad (7)$$

$$\chi_e(\varepsilon) = \frac{1}{(1+p)^{2/3}} + \frac{A}{(1 + (\varepsilon - \varepsilon_R)/c)^n} \quad \text{при } \varepsilon_R \leq \varepsilon \leq +\infty. \quad (8)$$

Здесь $\chi_p(\varepsilon_R)$, c , A и n найдены из условий непрерывности $\chi(\varepsilon)$ и $\chi'(\varepsilon)$ на межфазной границе и из предельного перехода (8) к функции $\chi_e(\varepsilon)$ для случая наночастица–вакуум

$$\chi_p(\varepsilon_R) = \frac{3}{5} \cdot \frac{1+p}{p} \left[1 - \frac{1}{(1+p)^{5/3}} \right], \quad c = 2.1 \cdot (125/3)^{1/4}, \quad (9)$$

$$A = \chi_p(\varepsilon_R) - (1+p)^{-2/3}, \quad n = 6 \cdot \frac{1 - \chi_p(\varepsilon_R)}{A}, \quad (10)$$

Значение безразмерного коэффициента λ найдено из закона сохранения электронного заряда зерна нанокристалла

$$\lambda = \frac{p\varepsilon_R^3(1-\delta)^3}{3 \left\{ \int_0^{\varepsilon_R} [\chi_i^{3/2}(\varepsilon) - (1+p)^{-1}] \varepsilon^2 d\varepsilon + \int_{\varepsilon_R}^{\infty} [\chi_e^{3/2}(\varepsilon) - (1+p)^{-1}] \varepsilon^2 d\varepsilon \right\}}, \quad (11)$$

где $\delta \cong \varepsilon_R^{-1}$ — коэффициент разрыхления. При разложении подынтегральных выражений в (11) в степенные ряды можно ограничиться первыми двумя членами ряда, так как модули вторых слагаемых в выражениях (7) и (8) много меньше единицы. После преобразований получим выражение для безразмерного коэффициента λ , учитывающее зависимость величин от изменения плотности фаз на границе раздела и линейного размера нанокристалла. С увеличением размера нанокристалла значение λ возрастает по полиномиальному закону и стремится к единице. Следовательно, при $\varepsilon_R \rightarrow \infty$ происходит предельный переход от нанокристалла к макрокристаллу, что позволяет использовать выражения (7) и (8) при описании свойств нано-, микро- и макроразмерных систем.

График электронной плотности металла $\rho(r)$ и ее зависимость от размера кристалла показаны на рис. 1 на примере иридия. Как видно из рис. 1, при уменьшении размера кристалла уровень электронной плотности иридия нелинейно снижается по сравнению с макрокристаллом. Ход электронной плотности становится более пологим. Данные закономерности справедливы для всех рассматриваемых в работе металлов.

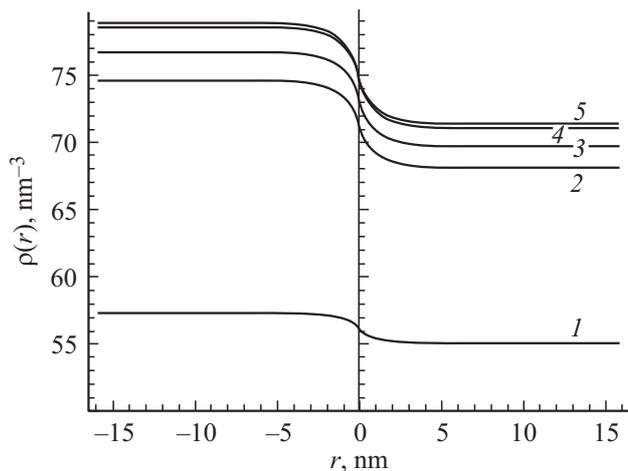


Рис. 1. Зависимость электронной плотности иридия от размера кристалла: 1 — 2 нм; 2 — 5 нм; 3 — 10 нм; 4 — 100 нм; 5 — макрокристалл.

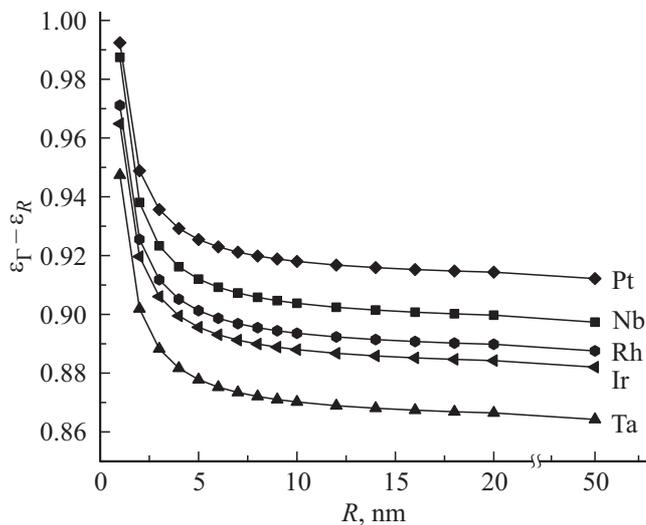


Рис. 2. Зависимость координаты гиббсовой поверхности раздела на границе металлический кристалл–расплав от размера кристалла.

Межфазная энергия грани $f_{\omega 12}^{(T)}(hkl)$ определяется относительно гиббсовой поверхности раздела нанокристалл металл–собственный расплав. Координата гиббсовой поверхности раздела ε_{Γ} для системы нанокристалл металл–расплав находится из условия электро-нейтральности на границе контакта фаз

$$\varepsilon_{\Gamma} = \varepsilon_R - \frac{3}{2} \frac{Ac(1+p)^{2/3}}{p(n-1)} - \frac{3c(1-\chi_p(0))(1+p)}{10p} \left(1 - \left(1 + \frac{\varepsilon_R}{c} \right)^{-5} \right). \quad (12)$$

На рис. 2 представлена зависимость координаты гиббсовой поверхности раздела частица–расплав в ви-

де $\varepsilon_{\Gamma} - \varepsilon_R$ от размера частицы для пяти переходных металлов.

Координата границы Гиббса $\varepsilon_{\Gamma} > \varepsilon_R$, что объясняется вытягиванием „хвоста“ электронной плотности во внешнюю область системы. Как видно из графиков (рис. 2), при увеличении размера частицы величина $\varepsilon_{\Gamma} - \varepsilon_R$ для всех металлов уменьшается и примерно при 100 нм становится равной координате границы Гиббса макрокристалла, т.е. гиббсова поверхность раздела при увеличении геометрических размеров кристалла сдвигается в сторону физической поверхности раздела.

3. Межфазная энергия металлического нанокристалла на границе с собственным расплавом

Используя термодинамическое определение Гиббса для МЭ металла на границе с расплавом, и учитывая температурный вклад, МЭ граней представим в виде

$$f_{\omega 12}^{(T)}(hkl) = f_{\omega 12}^{(i0)}(hkl) + f_{\omega 12}^{(e0)}(hkl) + \Delta f_{\omega 12}^{(iT)}(hkl) + \Delta f_{\omega 12}^{(eT)}(hkl). \quad (13)$$

Здесь $f_{\omega 12}^{(i0)}$ и $f_{\omega 12}^{(e0)}(hkl)$ — внутренний и внешний вклады в МЭ граней нанокристалла при 0 К, $\Delta f_{\omega 12}^{(iT)}(hkl)$ и $\Delta f_{\omega 12}^{(eT)}(hkl)$ — внутренний и внешний температурные вклады в МЭ граней.

При расчете МЭ нанокристаллов *d*-металлов на границе с собственным расплавом учитывались вклады электрон-электронного, электрон-ионного и ион-ионного взаимодействий в энергию решетки кристалла и соответствующие плотности энергий для расплава. Отдельные слагающие энергии элементарного шара, входящие в $f_{\omega 12}^{(i0)}(hkl)$ и $f_{\omega 12}^{(e0)}(hkl)$, вычислялись по формулам из работы [30].

На рис. 3 показана размерная зависимость внутреннего вклада в МЭ кристаллов переходных металлов на примере граней (110) и (111) молибдена, вольфрама, иридия и платины. Как видно, с уменьшением размера кристаллов внутренний вклад в МЭ граней убывает нелинейно. При размера кристалла порядка 10–12 нм величина внутреннего вклада приближается к значениям для макрокристалла и ее рост значительно замедляется. Данные закономерности справедливы и для других мономорфных 4*d*- и 5*d*-металлов.

Межфазная энергия граней кристаллов рассчитывалась для трех температур — 0 К, 293 К, температуре плавления макрокристалла. Температурный вклад в МЭ нанокристаллов и тонких пленок рассматривался нами ранее в работе [26].

Температурный вклад в МЭ внутренней области нанокристалла состоит из слагаемого, обусловленного

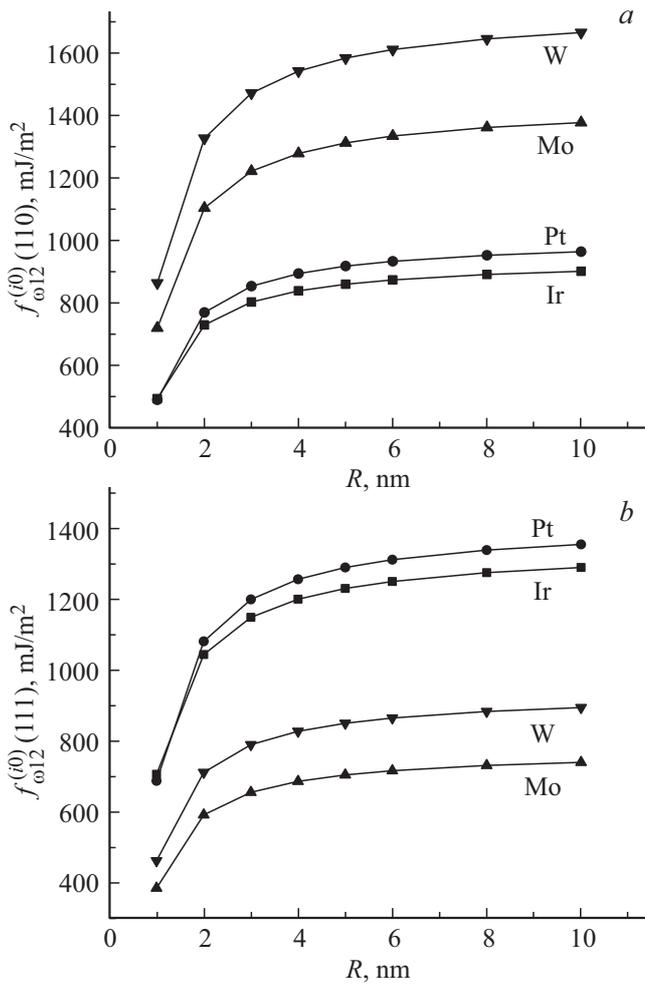


Рис. 3. Размерная зависимость внутреннего вклада в МЭ граней нанокристаллов *d*-металлов на границе с собственным расплавом.

ионной компонентой металла

$$\Delta f_{\omega 12}^{(Tu)}(hkl) = (1 - \chi_p(0)) \times \left(-\frac{9}{4} k_B T n(hkl) - 9s \left(\frac{k_B R^* \theta \alpha_l T}{\hbar} \right)^2 D^* \right) \sum_{k=0} \Psi^{-6}, \quad (14)$$

и слагаемого, обусловленного размытием уровня Ферми металла

$$\Delta f_{\omega 12}^{(Te)} = -\frac{\pi^2 k_B^2 c s T^2}{4eV_R} \rho(0) \times \left(\frac{A}{2(1+p)^{1/3}(n-1)} - \frac{1 - \chi_p(0)}{10} - \Phi \frac{p}{1+p} \right). \quad (15)$$

Здесь $\Psi = (1 - (\epsilon)_k - \epsilon_R)/c$, $\Phi = (\epsilon_\Gamma - \epsilon_R)/c$, k_B — постоянная Больцмана, θ — температура Дебая, α_l — температурный коэффициент линейного расширения, R^* — радиус *s*-сферы, \hbar — постоянная Планка, $D^* = D(1 - \delta)$, D — плотность кристалла.

Формула (14) учитывает ориентационную зависимость температурного вклада в МЭ металлических нанокристаллов.

Температурный вклад в МЭ для внешней области системы получен в виде

$$\Delta f_{\omega 12}^{(eT)} = \frac{9}{4} c s k_B n_{ev} T \frac{A(1+p)^{-2/3}}{(1+\Phi)^{n-1}} \times \left[\frac{1}{n-1} - \frac{1}{2n-1} \frac{A(1+p)^{-2/3}}{(1+\Phi)^n} \right], \quad (16)$$

где n_{ev} — число частиц в единице объема расплава.

Размерная зависимость температурного вклада в МЭ граней рассчитана по формулам (14)–(16). Температурный вклад в МЭ граней отрицателен, по величине составляет десятки мДж/м² для разных граней при температурах плавления макрокристаллов. При увеличении размера нанокристалла температурный вклад в МЭ граней по величине возрастает (рис. 4).

Для расчета поляризации поверхностных ионов на межфазной границе металлический нанокристалл–расплав мы преобразовали формулу из [31] для границы металл–вакуум. Деформационную энергию поляризации ионов в *k*-слое грани в расчете на элементарный шар можно определить как

$$f_{\omega}^{(p)} = -\frac{18\alpha\lambda^3 V_R^2}{\xi^2 s^2} \frac{[1 - \chi_{pR}(0)]^2}{c^2} n(hkl) \sum_k \Psi^{-14}, \quad (17)$$

где α — поляризуемость ионов, $n(hkl)$ — концентрация частиц на грани (*hkl*), ξ — коэффициент, учитывающий обменное взаимодействие, k — номер атомного слоя.

Деформационная энергия поляризации ионов отрицательна, по абсолютной величине мала ($\sim 10^{-4}$ мДж/м²) и имеет значительную анизотропию. Размерную зависимость поляризационной поправки можно также как и

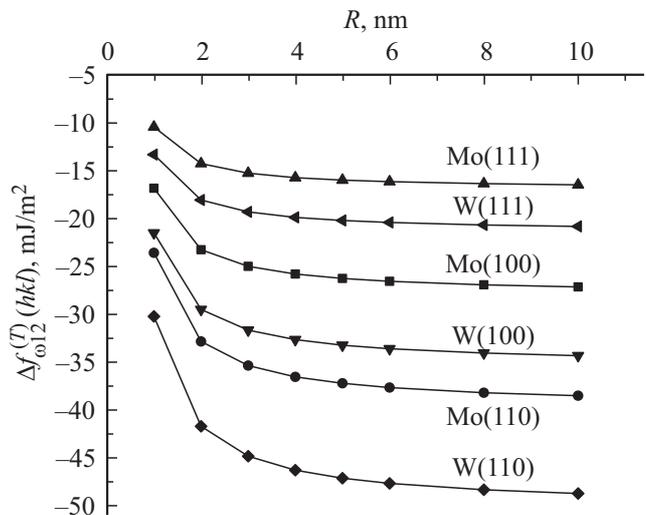


Рис. 4. Размерная зависимость температурного вклада в МЭ граней кристаллов вольфрама и молибдена на границе с собственным расплавом.

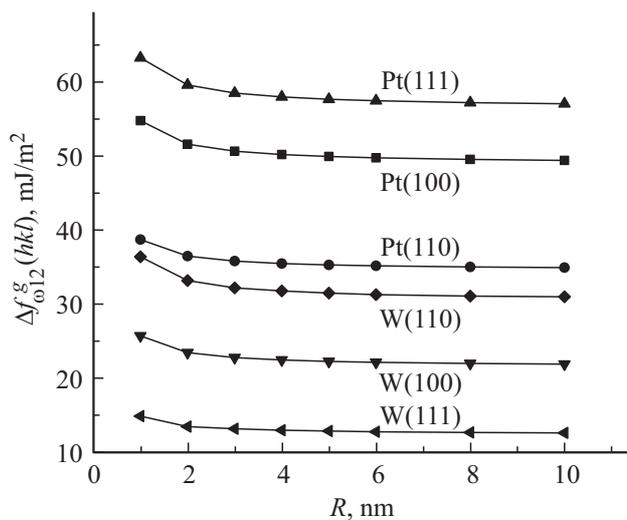


Рис. 5. Размерная зависимость дисперсионного вклада в МЭ граней нанокристалла.

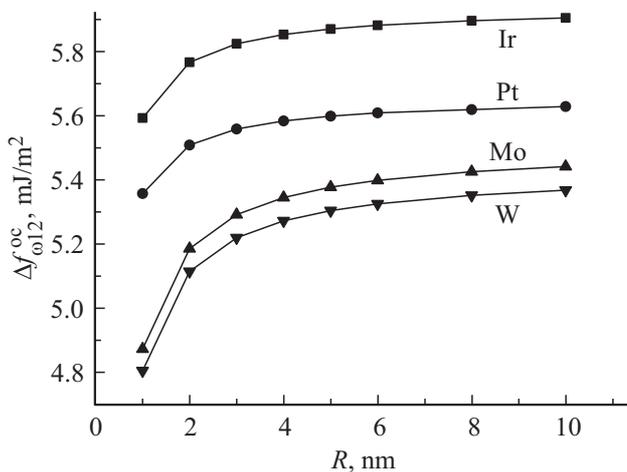


Рис. 6. Размерная зависимость осцилляционного вклада в МЭ нанокристалла.

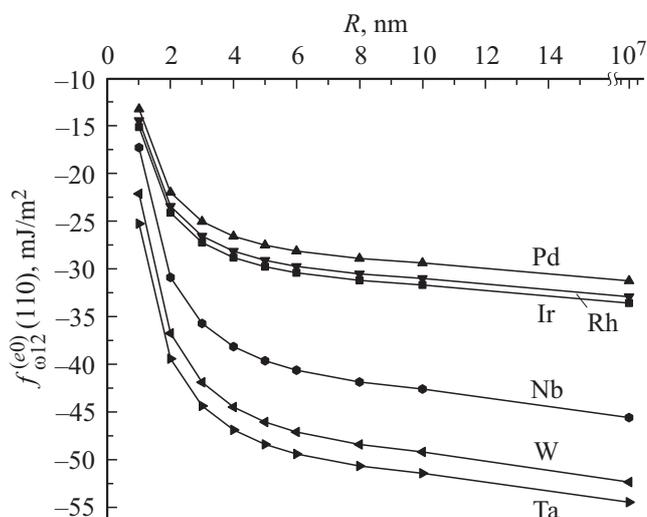


Рис. 7. Размерная зависимость внешнего вклада в МЭ граней нанокристаллов *d*-металлов на границе с собственным расплавом.

зависимость внутреннего вклада, выразить полиномом шестого порядка.

Также оценены осцилляционная $f_{\omega_{12}}^{(o)}$ и дисперсионная $f_{\omega_{12}}^{(g)}(hkl)$ поправки к внутреннему вкладу МЭ. На рис. 5 и 6 показаны зависимости $f_{\omega_{12}}^{(o)}$ и $f_{\omega_{12}}^{(g)}(hkl)$ на границе металлический нанокристалл–собственный расплав от радиуса кристалла. Осцилляционная и дисперсионная поправки к МЭ рассматриваемых металлов положительны, вносят вклад в величину $f_{\omega_{12}}^{(i0)}(hkl)$ менее 1% и от 0.5 до 6% соответственно. Величина $f_{\omega_{12}}^{(g)}(hkl)$ является нелинейной убывающей функцией размера кристалла. Осцилляционная поправка с ростом R незначительно увеличивается.

Нами получено выражение для вклада в МЭ внешней части распределения электронного газа с учетом скачка плотности при фазовом переходе кристалл–расплав и линейных размеров нанокристалла. Как видно из рис. 7, величина внешнего вклада отрицательна и для ОЦК-металлов по модулю в два–три раза выше, чем для ГЦК-металлов. Размерная зависимость $f_{\omega_{12}}^{(e0)}(hkl)$ для обеих кристаллических структур выражается полиномиальной функцией шестой степени, но для металлов с ОЦК-структурой она значительнее.

Мы рассчитали МЭ граней для кристаллов палладия, платины, иридия, родия, ниобия, молибдена, тантала и вольфрама на границе с собственными расплавами. Полученные результаты представлены на рис. 8 на примере МЭ грани (110).

Как видно из графиков (рис. 8), МЭ граней на границе с собственным расплавом металла нелинейно увеличивается по мере роста размера кристалла. Размерная зависимость МЭ нанокристаллов (рис. 8) по характеру аналогична размерной зависимости МЭ ориентированных тонких пленок переходных металлов на границе с вакуумом, рассчитанной данным методом [25]. Но величина МЭ граней нано- и макрокристаллов на границе с собственным расплавом значительно ниже (более, чем на 45%) поверхностной энергии тонких пленок и макрокристаллов на границе с вакуумом [25].

Размерную зависимость МЭ граней можно в общем виде представить как полином шестой степени с достоверностью аппроксимации, равной единице,

$$f_{\omega_{12}}(\bar{R}) = -a\bar{R}^6 + b\bar{R}^5 - c\bar{R}^4 + d\bar{R}^3 - g\bar{R}^2 + h\bar{R} - j, \quad (18)$$

где a, b, c, d, g, h, j — положительные действительные числа, \bar{R} — усредненный по граням размер нанокристалла.

Приравнивая (18) к нулю и решая получившееся уравнение относительно \bar{R} , получаем значение размера \bar{R} наночастицы от 0.2 до 0.5 nm для рассматриваемых в работе металлов. Следовательно, развитый нами метод расчета размерной зависимости МЭ удовлетворяет физически обоснованному требованию $f_{\omega_{12}}^{(T)}(hkl) = 0$ при исчезновении различия фаз [17].

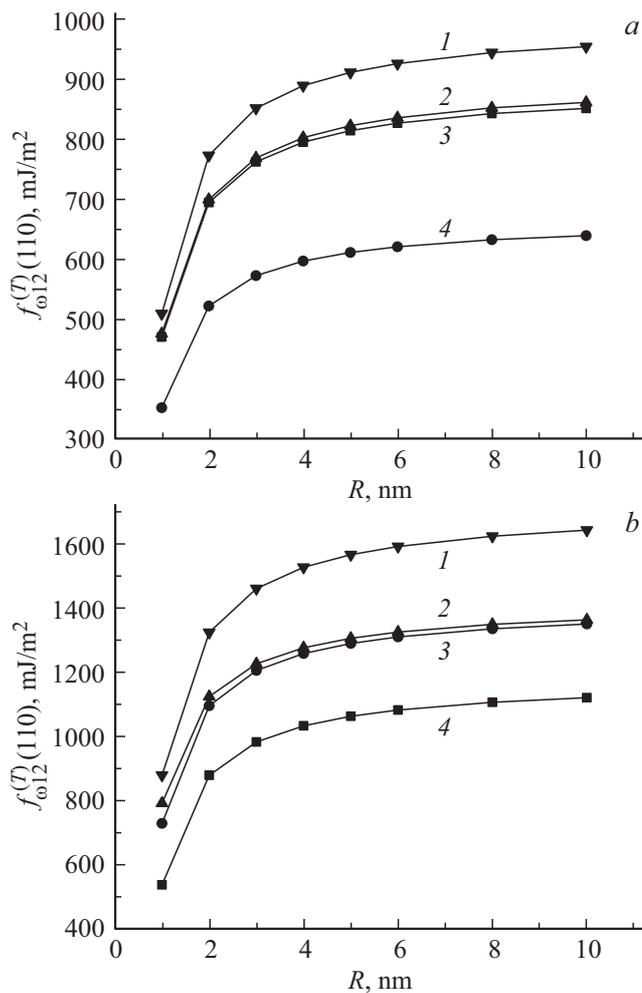


Рис. 8. Межфазная энергия 4*d*- и 5*d*-металлов на границе с собственным расплавом при 293 К: (а) 1 — Pt, 2 — Ir, 3 — Rh, 4 — Pd. (б) 1 — W, 2 — Mo, 3 — Ta, 4 — Nb.

К сожалению, в литературе крайне мало данных по МЭ и МН металлических частиц. Холломон и Тарнбалл [3] методом кристаллизации переохлажденного расплава платины получили значение МЭ 240 мДж/м². В работе [32] приведено значение МЭ платины 323 мДж/м², полученное по измерению двугранного угла малоугловой границы. Усредненное по граням значение МЭ нанокристаллов размером 1 нм, полученное нами, находится в удовлетворительном согласии с данными [3,32].

Из сравнения расчетных значений МЭ с экспериментальными данными по ПЭ поликристаллов видно, что при размере нанокристалла 1 нм МЭ составляет порядка 20–26% от ПЭ для 4*d*- и 5*d*-металлов, а при $\bar{R} = 10$ нм от 41 до 48% от ПЭ, что согласуется с теоретическими оценками других авторов.

В работе [32] по формулам разных авторов были рассчитаны МН и МЭ 62 металлов с учетом температурной и размерной зависимости. Наши результаты по МЭ граней систематически завышены, относительно приведенных в [32].

4. Заключение

Электронно-статистический метод расчета МЭ металлических кристаллов распространен на случай межфазной границы нанокристалл металла–собственный расплав. При увеличении размера кристалла происходит предельный переход от нанокристалла к макрокристаллу, что позволяет использовать выражения для потенциала и электронной плотности для описания свойств нано-, микро- и макроразмерных объектов. Полученные результаты согласуются с термодинамическими представлениями и адекватно описывают изменение величины МЭ граней нанокристаллов переходных металлов на границе с жидкой металлической фазой.

Список литературы

- [1] D. Turnbull, R.E. Cech. *J. Appl. Phys.* **21**, 804 (1950).
- [2] D. Turnbull. *J. Appl. Phys.* **21**, 1022 (1950).
- [3] Н. Холломон, Л. Тарнбалл. *УФН* **1**, 304 (1956).
- [4] M.E. Glicksman, C. Vold. *Acta Metal.* **17**, 1 (1969).
- [5] L. Felberbaum, A. Rossoll, A. Mortensen. *J. Mater. Sci.* **40**, 3121 (2005).
- [6] M. Erol, K. Keşlioğlu, N. Maraşlı. *Metallurg. Mater. Transactions A* **38**, 1539 (2007).
- [7] K. Keşlioğlu, N. Maraşlı. *Mater. Sci. Eng. A* **369**, 294 (2004).
- [8] Y. Kaygısız, S. Akbulut, Y. Ocak, K. Keşlioğlu, N. Maraşlı, E. Çadırlı, H. Kaya. *J. Alloys Comp.* **487**, 103 (2009).
- [9] D.R.H. Jones. *J. Mater. Sci.* **9**, 1 (1974).
- [10] V.I. Mazhukin, A.V. Shapranov, V.E. Perezhigin, O.N. Koroleva, A.V. Mazhukin. *Mathemat. Models Comp. Simulat.* **9**, 448 (2017).
- [11] S.R. Wilson, M.I. Mendeleev. *J. Chem. Phys.* **144**, 144707 (2016).
- [12] J.J. Hoyt, M. Asta, A. Karma. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5530 (2001).
- [13] Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров. В сб.: *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов* / Под ред. В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Тверской гос. ун-т, Тверь (2011) **3**, 284 с.
- [14] Л.М. Щербаков. В сб.: *Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии* / Под ред. С.Н. Задумкина. Из-во АН УССР, Киев (1963). С. 38.
- [15] Т.М. Таова, М.Х. Хоконов. В сб.: *Физика межфазных явлений* / Под ред. Х.Б. Хоконова. КБГУ, Нальчик (1984). С. 88.
- [16] Т.М. Таова, М.Х. Хоконов. В сб. тр. I Междунар. симпозиума „Плавление и кристаллизация металлов и оксидов“. ИПО ПИ ЮФУ, Ростов н/Д. (2007). С. 164.
- [17] М.Н. Магомедов. *ФТТ* **46**, 924 (2004).
- [18] М.Н. Магомедов. *ЖТФ* **84**, 46 (2014).
- [19] В.М. Яковлев, А.И. Крестелев. *Письма в ЖТФ* **24**, 5, 81 (1998).
- [20] A.S. Skapski. *Acta Metallurgica* **4**, 576 (1956).
- [21] С.Н. Задумкин. *Изв. АН СССР. ОТН. Металлургия и топливо* **1**, 55 (1961).
- [22] С.Н. Задумкин. *ФММ* **13**, 1. 24 (1962).

- [23] С.Н. Задумкин, В.К. Кумыков, И.Г. Шебзухова. В сб.: тр. межвуз. науч. конф. по физике межфазных явлений и избранным вопросам математики, посвященной 50-летию образования СССР / Под ред. С.Н. Задумкина. КБГУ, Нальчик (1972). **3**, с. 10.
- [24] И.Г. Шебзухова, Л.П. Арефьева, Х.Б. Хоконов. В сб.: Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов / Под ред. В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Тверской гос. ун-т, Тверь (2012). **4**, с. 319.
- [25] Л.П. Арефьева, Т.Г. Шебзухова. В сб.: Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов / Под ред. В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Тверской гос. ун-т, Тверь (2016). **8**, с. 26.
- [26] Л.П. Арефьева, И.Г. Шебзухова. В сб.: Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов / Под ред. В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Тверской гос. ун-т, Тверь (2013). **5**, с. 20.
- [27] Х.Б. Хоконов, С.Н. Задумкин. В сб.: Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах / Под ред. С.Н. Задумкина. Кабардино-Балкарское книжн. изд-во, Нальчик (1965). С. 75.
- [28] С.Н. Задумкин. ФММ **11**, 3, 331 (1961).
- [29] Э.Л. Нагаев. УФН **162**, 9, 49 (1992).
- [30] П. Гамбош. Статистическая теория атома и ее применение. ИЛ, М. (1951). 337 с.
- [31] С.Н. Задумкин, И.Г. Шебзухова, Р.М. Дигилов. В сб.: Физическая химия поверхностных явлений в расплавах / Под ред. С.Н. Задумкина. Наук. думка, Киев (1971). С. 32.
- [32] H.M. Lu. Solid State Phenomena **155**, 3 (2009).

Редактор Т.Н. Василевская