

10,08,13

Зависимость удельной поверхностной энергии от размера и формы нанокристалла в различных $P-T$ -условиях

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики — филиал ФБГУН объединенного института высоких температур РАН, Махачкала, Россия

E-mail: mahmag4@mail.ru

Поступила в Редакцию 21 декабря 2023 г.

В окончательной редакции 8 января 2024 г.

Принята к публикации 17 января 2024 г.

На основании RP-модели изучена зависимость удельной поверхностной энергии σ и поверхностного давления P_{sf} от размера (N) и формы нанокристалла при различных значениях давления P и температуры T . Расчеты, проведенные для золота, показали, что при $P = 0$ функция $P_{sf}(N)$ лежит в отрицательной области, т.е. нанокристалл растянут поверхностным давлением тем больше, чем выше температура, или чем больше форма нанокристалла отклонена от наиболее энергетически оптимальной формы. С уменьшением N при $P = 0$ функция $\sigma(N)$ уменьшается тем заметнее, чем выше температура, или чем больше форма нанокристалла отклонена от наиболее энергетически оптимальной формы. На основании этих результатов показано, что полученное в некоторых статьях увеличение функции $\sigma(N)$ при изоморфно-изотермическом уменьшении N не соответствует физическим свойствам нанокристалла: нанокристалл сжимался поверхностным давлением, которое возрастало при изоморфно-изотермическом уменьшении N , и это сжатие привело к соответствующему росту функции $\sigma(N)$ как при изоморфно-изотермическом уменьшении размера, так и при изомерном (т.е. при $N = \text{const}$) увеличении температуры нанокристалла.

Ключевые слова: поверхность Гиббса, длина Толмена, поверхностное давление, уравнение состояния, золото.

DOI: 10.61011/FTT.2024.03.57487.272

1. Введение

Значение удельной (на единицу площади) поверхностной энергии (σ) макрокристалла является одним из важнейших параметров, определяющих его прочностные и адгезионные свойства. Поэтому определению значения σ уделяется большое внимание. Однако экспериментальное определение величины σ для твердой фазы — очень трудоемкая процедура, реализуемая только при высоких температурах [1,2]. При этом точность измерения величины σ даже при высоких температурах очень приближенная. Поэтому большое внимание уделяется теоретическому прогнозированию значения σ для макрокристаллов.

В последние годы в связи с изучением различных свойств нанокристаллов большое число работ было посвящено теоретическому изучению зависимости величины σ от размера нанокристалла. Актуальность этой задачи связана с тем, что именно зависимость функции σ от размера или от числа атомов (N) в нанокристалле определяет размерные зависимости всех решеточных свойств нанокристалла. К сожалению, ввиду сложности экспериментального измерения поверхностных свойств нанокристалла, на сегодняшний день в литературе отсутствует экспериментальная зависимость функции $\sigma(N)$. В силу этого, несмотря на обилие работ, посвященных методам расчета функции $\sigma(N)$, до сих пор нет четкого

и однозначного ответа на вопрос: уменьшается или возрастает функция $\sigma(N)$ при изоморфном (т.е. при неизменной форме нанокристалла) уменьшении числа атомов (N) в нанокристалле при постоянном давлении P и температуре T ? В современной литературе (см., обзоры в [3–7]) имеются теоретические статьи, в которых доказываются как убывание (это в основном аналитические работы), так и возрастание (это получено при использовании компьютерного моделирования) функции σ при изоморфном уменьшении размера наночастицы (как твердой, так и жидкой).

Например, недавно в статье [5] методом комбинации атомистического моделирования и механики сплошной среды была изучена сферическая модель ядро-оболочка радиусом r . Расчеты, проведенные в [5] для нанокристалла золота при $T = 0$ К, показали, что функция $\sigma(r)$ возрастает при изоморфном уменьшении радиуса нанокристалла. В статье [6] авторы исследовали изменение функции σ при изоморфном изменении размера и температуры металлических наночастиц, как в твердом, так и в жидком состоянии. Авторы [6] использовали межатомные потенциалы N тел и метод Монте-Карло, а также выполнили аналитические расчеты. Твердый нанокристалл изучался при температуре $T = 5$ К, а жидкая наночастица — при $T = 1500$ К. Авторы [6] получили, что для наночастицы со свободной поверхностью функция σ возрастает при изоморфно-изотермическом уменьшении

размера наночастицы как в твердой (σ_s), так и в жидкой фазах (σ_l).

В работах, в которых было получено увеличение функции σ при изоморфно-изотермическом уменьшении размера наночастицы используется то обстоятельство, что в литературе нет экспериментальной зависимости функции σ от размера наночастицы. Это дает им право утверждать правоту своих результатов. Однако несмотря на то, что в литературе нет экспериментальной зависимости $\sigma(N)$, функция $\sigma(N)$ имеет определенный физический смысл, и она связана с другими свойствами наночастицы, которые можно измерить — например, с температурой плавления. Поэтому результаты работ, в которых доказывается увеличение функции σ при изоморфно-изотермическом уменьшении размера наночастицы, не соответствуют физическим свойствам реальных металлических наночастиц по следующим причинам.

1. Еще со времен Толмена (Tolman) было принято, что при уменьшении размера наноклапни функция σ_l убывает [8]. Согласно Толмену, для однокомпонентной жидкости зависимость функция σ_l от радиуса r сферической наноклапни можно представить в виде [8,9]:

$$\sigma_l(r) = \frac{\sigma_l(\infty)}{1 + 2\frac{\delta}{r}} \cong \sigma_l(\infty) \left(1 - 2\frac{\delta}{r}\right).$$

Здесь $\sigma_l(\infty)$ — поверхностная энергия макроклапни, $\delta = r_e - r$ — разница между эквимолярным радиусом (equimolar radius) и радиусом наноклапни; δ также называют длиной Толмена (Tolman length).

Для вычисления значения δ были предложены различные выражения. Например, для относительно крупных капле получены следующие соотношения:

$$\delta = d_a [10], 0.725d_a [11], r_o/3 [12], 0.376r_o [13],$$

где d_a — диаметр атома, r_o — координата минимума межатомного потенциала Ми-Леннарда-Джонса со степенями 6–12. Кроме этого, в [9] было получено: $\delta = \alpha_m/4$, где α_m — параметр, определяющий размерную зависимость температуры плавления T_m для сферического нанокристалла при атмосферном давлении ($P = 1 \text{ atm}$):

$$T_m(r) = T_m(\infty) \left(1 - \frac{\alpha_m}{2r}\right) = T_m(\infty) \left(1 - \frac{2\delta}{r}\right).$$

В [9] были рассчитаны значения δ для 49 твердых металлов. Значения δ для жидких инертных газов были рассчитаны в [13]. Все эти результаты показывают, что $\delta > 0$. Это противоречит зависимостям, полученным в работах, в которых функция σ увеличивается при изоморфно-изотермическом уменьшении размера наночастицы.

2. В [6, Fig. 2, a)] было показано, что при уменьшении радиуса кристалла меди (Cu) от макроскопического ($r = \infty$) до $r = 5 \text{ \AA}$ величина σ_s возрастает

почти в два раза: от 1.1–1.2 до 1.9–2 J/m². Для макрокристалла Cu экспериментальное значение удельной поверхностной энергии равно $\sigma_s(\infty) = 2 \pm 0.1 \text{ J/m}^2$ [14]. Однако, если принять указанный результат из [6, Fig. 2] (т.е. $\sigma_s(r = 5 \text{ \AA})/\sigma_s(r = \infty) = 2/1.2 = 1.67$), тогда наночастица меди радиусом 5 Å будет иметь удельную поверхностную энергию, равную

$$\sigma_s(r = \infty) = 1.67 \cdot (2 \pm 0.1) \text{ J/m}^2 = 3.34 \pm 0.167 \text{ J/m}^2.$$

Согласно [14], экспериментальные значения $\sigma_s(\infty)$ для макрокристаллов молибдена (Mo) и вольфрама (W) равны 2.91–3.00 J/m² и 3.265–3.68 J/m², соответственно. Таким образом, согласно результатам [6], для нанокристалла Cu радиусом $r = 5 \text{ \AA}$ величина σ должна достигать величин, соответствующих удельным поверхностным энергиям макрокристаллов Mo или W [14].

3. При изучении наноклапни Cu (см. [6, Fig. 7]) было получено возрастание функции σ_l от $\sigma_l(r = \infty) = 1.2 \text{ J/m}^2$ до $\sigma_l(r = 5 \text{ \AA}) = 2.3 \text{ J/m}^2$. Этот результат также вызывает удивление, ибо согласно экспериментальным данным для макросистем наблюдается следующее соотношение между поверхностными энергиями твердой и жидкой фаз: $\sigma_s/\sigma_l = 1.09–1.33$ [1,15]. При этом, как было показано в [16], при уменьшении числа атомов в наносистеме функция σ_s/σ_l уменьшается до единицы. Поэтому если при уменьшении размера наноклапни функция σ_l возрастает до значения макрокристалла, то эта наноклапня должна была бы закристаллизоваться. Причем в [6, Figs 2 и 7] величина $\sigma_l(T = 1500 \text{ K})$ получилась больше, чем $\sigma_s(T = 5 \text{ K})$ как для макро-, так и для наносистемы. Этот результат явно противоречит физике наночастиц.

4. Что касается экспериментального изучения размерной зависимости удельной поверхностной энергии, то для жидкой фазы такие эксперименты были проведены в работах [17,18]. В этих экспериментах было получено, что функции $\sigma_l(r)$ уменьшается при уменьшении размера наноклапни. Также можно указать на результаты из [19], где изучалась система субмиллиметровых зерен, которые акустически левитируют в воздухе. Эти левитирующие зерна самособираются в монослой частиц, образуя мезоскопические зернистые слои, поведение которых подобно капле жидкости. В [19] было получено, что эффективное поверхностное натяжение и модуль упругости слоя уменьшаются при уменьшении размера слоя.

Все эти несогласованности вызвали у нас сомнения в корректности методов расчета поверхностной энергии, которые были использованы в теоретических работах, где было получено увеличение функции σ при изоморфно-изотермическом уменьшении размера наночастицы. В соответствии с этим возникают вопросы:

1. Почему при использовании методов компьютерного моделирования (в [5,6] и в других работах) получилось увеличение величины σ при изоморфно-изотермическом уменьшении размера наночастицы?

2. Каким образом получить корректную размерную зависимость функции $\sigma(N)$?

3. Как эта размерная зависимость $\sigma(N)$ будет меняться при различных P – T -условиях?

В настоящей работе мы дадим ответы на эти вопросы в рамках равновесной и обратимой термодинамики. При этом будет использован разработанный нами аналитический метод расчета функции $\sigma(T, P, N)$, названный RP-моделью. Впервые в рамках RP-модели для золота были рассчитаны зависимости удельной поверхностной энергии и поверхностного давления как от размера нанокристалла, так и от формы его поверхности. Данные зависимости впервые были изучены при различных P – T -условиях. На основании полученных результатов было показано, в чем заключаются ошибки авторов тех статей, в которых получено увеличение функции $\sigma(N)$ при изоморфно-изотермическом уменьшении размера нанокристалла.

2. Метод расчета поверхностных свойств нанокристалла

Основы RP-модели были впервые изложены нами в работе [20] и в дальнейшем были развиты в работах [21–23]. В данной модели предполагается, что нанокристалл имеет вид прямоугольного параллелепипеда (rectangular parallelepiped) с квадратным основанием, форму которого можно варьировать с помощью параметра формы f .

Рассмотрим конденсированную наносистему из N одинаковых атомов, ограниченную поверхностью Гиббса. Представим парное межатомное взаимодействие в виде потенциала Ми–Леннард-Джонса, который имеет вид

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

где D и r_0 — глубина и координата минимума потенциала, $b > a > 1$ — численные параметры, r — расстояние между центрами атомов.

При использовании приближения „взаимодействия только ближайших соседей“, в рамках RP-модели для удельной поверхностной энергии грани (100) нанокристалла и для поверхностного давления P_{sf} были получены следующие выражения [21–23]:

$$\sigma(N, f) = -\frac{k_n(\infty)DR^2}{12\alpha^{2/3}r^2} L_E(N, f), \quad (2)$$

$$P_{sf} = P_{Lp}(1 - \Delta_p) = \frac{4\alpha^{1/3}Z_s(f)}{N^{1/3}c} \sigma(1 - \Delta_p). \quad (3)$$

Здесь $R = r_0/c$ — относительная линейная плотность кристалла, $c = (6k_p v/\pi)^{1/3}$ — среднее (по объему наносистемы) расстояние между центрами ближайших атомов, k_p — коэффициент упаковки структуры из N атомов, $k_n(\infty) = k_n(N = \infty)$ — координационное число для макрокристалла, $\alpha = \pi/(6k_p)$ — параметр структуры,

$f = N_{ps}/N_{po}$ — параметр формы прямоугольного параллелепипеда, который определяется отношением числа атомов на его боковом ребре N_{ps} к числу атомов на ребре квадратного основания N_{po} . Давление Лапласа P_{Lp} и введенные в (2) и (3) функции имеют следующий вид:

$$P_{Lp} = \frac{4\alpha^{1/3}Z_s(f)}{N^{1/3}c} \sigma = 4 \frac{(1 - k_n^*)}{\alpha^{1/3}c} \sigma, \quad (4)$$

$$Z_s(f) = \frac{1 + 2f}{3f^{2/3}}, \quad L_E(N, f) = U(R) + 3H_w(N, T),$$

$$\Delta_p = -\frac{1}{2} \left[\frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(c)} \right]_{T, N, k_p, f} = 1 + \frac{1}{2L_E(N, f)} \times \left\{ U'(R) - 9 \left[q - \gamma t_y \left(\frac{\Theta_E}{T} \right) \right] H_w(N, T) \right\}, \quad (5)$$

$$H_w(N, T) = \frac{6\gamma(N, f)k_n(\infty)}{(b+2)} \left[\frac{k_B \Theta_E(N, f)}{Dk_n^*} \right] E_w \left(\frac{\Theta_E}{T} \right), \quad (6)$$

$$k_n^* = \frac{k_n(N, f)}{k_n(\infty)} = 1 - Z_s(f) \left(\frac{\alpha^2}{N} \right)^{1/3}, \quad (7)$$

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

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

$$E_w(y) = 0.5 + \frac{1}{[\exp(y) - 1]}, \quad t_y(y) = 1 - \frac{2y \exp(y)}{[\exp(2y) - 1]}.$$

Здесь $k_n(N, f)$ — среднее (по всей наносистеме) значение первого координационного числа, k_B — постоянная Больцмана, Θ_E — температура Эйнштейна, $\gamma = -(\partial \ln \Theta_E / \partial \ln v)_T$, $q = (\partial \ln \gamma / \partial \ln v)_T$ — первый и второй параметры Грюнайзена. Формулы для расчета этих функций представлены в работах [21–23].

В „термодинамическом пределе“ (т.е. когда $N \rightarrow \infty$ и объем системы $V \rightarrow \infty$ при $v = V/N = \text{const}$) из (7) получаем: $k_n^*(N \rightarrow \infty) \rightarrow 1$. Тогда функции P_{Lp} из (4) и P_{sf} из (3) исчезают, а выражения из (2), (5) и (6) преобразуются в формулы для макрокристалла.

Использование данной RP-модели позволило изучить зависимость удельной поверхностной энергии как от размера (числа атомов N), так и от формы поверхности (f) нанокристалла при различных температурах и давлениях в статьях [22–28]. Подробности о применении метода и о полученных результатах можно найти в указанных работах.

3. Результаты расчетов для золота

Для расчетов зависимости поверхностной энергии от размера нанокристалла выберем золото (Au, $m(\text{Au}) = 196.967$ a.m.u.). Золото имеет гранцентрированную кубическую (ГЦК) структуру ($k_n = 12$, $k_p = 0.7405$, $\alpha = \pi/(6k_p) = 0.70709$) и не испытывает полиморфных фазовых переходов вплоть до 220 GPa [29].

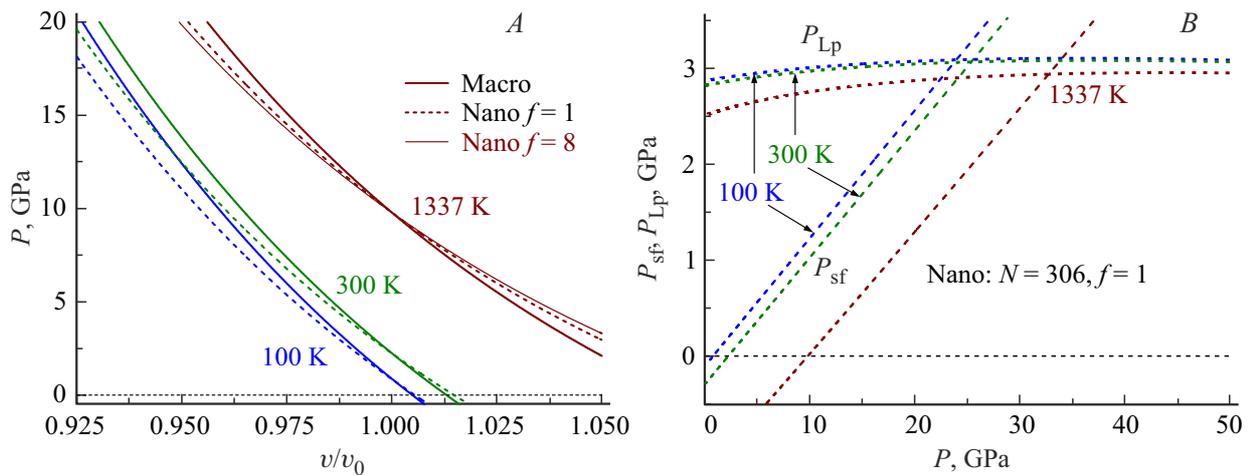


Рис. 1. *A* — изоморфно-изомерные зависимости давления от нормированного объема для FCC-Au. Сплошные толстые линии получены для макрокристалла, а штриховые линии — для кубического нанокристалла. Тонкой сплошной линией для 1337 К показан результат для стержневидного нанокристалла. Снизу вверх показаны изотермы: $T = 100, 300, 1337$ К. *B* — изоморфно-изомерные барические зависимости давления Лапласа P_{Lp} и поверхностного давления P_{sf} для кубического нанокристалла из 306 атомов. Сверху вниз показаны изотермы: $T = 100, 300, 1337$ К.

Для ГЦК-Au параметры парного межатомного потенциала (1) были нами определены самосогласованным методом в [23], и они имеют следующие значения:

$$r_o = 2.87 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \quad D/k_B = 7446.04 \text{ К},$$

$$b = 15.75, \quad a = 2.79. \quad (8)$$

Как было показано нами в работах [24,30,31], потенциал (1) с параметрами из (8) позволяет получить хорошее согласие с экспериментальными данными для всех термодинамических свойств и барической зависимости температуры плавления макрокристалла ГЦК-Au. Поэтому в настоящей работе мы изучили изменение уравнения состояния и поверхностной энергии при переходе от макрокристалла к нанокристаллу на основе потенциала (1) с параметрами из (8).

Для расчетов был взят нанокристалл из $N = 306$ атомов со свободной геометрической поверхностью Гиббса. Значение 306 атомов выбрано по следующим причинам. С одной стороны, мы хотели максимально заметнее показать различие в барических зависимостях для макро- и наноразмера. Однако с другой стороны, как было показано в [16,32–35], при некотором значении числа атомов (N_0) исчезает различие между твердой и жидкой фазами. Таким образом, при $N \leq N_0$ термодинамическое понятие твердой или жидкой фазы к такому кластеру уже не применимо. При $P = 0$ теоретическим путем для металлов было получено

$$N_0 = 50–300 \text{ [16,32,34]}.$$

Кроме этого, значение $N = 306$ было взято нами для изучения влияния формы нанокристалла на размерную зависимость поверхностных свойств. Основные расчеты были сделаны для нанокристалла из

$N = fN_{po}^3/\alpha = 306$ атомов с энергетически оптимальной формой прямоугольного параллелепипеда, т.е. с формой куба: $f = 1, N_{po} = 6, k_n^* = 0.882152, k_n = 10.5858$. Однако часть расчетов была сделана для нанокристалла из $N = fN_{po}^3/\alpha = 306$ атомов в форме стержня, т.е. при $f = 8, N_{po} = 3, N_{ps} = N_{po}f = 24, k_n^* = 0.833048, k_n = 9.99658$. Это позволило нам изучить изменение свойств при изотермо-изобарном изменении формы нанокристалла.

На рис. 1, *A* показаны изоморфно-изомерные (т.е. при постоянных значениях f и N) зависимости давления (P , в ГПа) от нормированного объема ($v/v_o = (c/r_o)^3 = R^{-3}$) для макро- и нанокристалла ГЦК-Au. Расчеты были сделаны вдоль трех изотерм: 100, 300, 1337 К. Сплошные линии получены для макрокристалла (т.е. при $N = \infty$), пунктирные линии — для кубического нанокристалла из $N = 306$ атомов. Тонкой сплошной линией для 1337 К показан результат для стержневидного нанокристалла. Уменьшение роста давления при переходе от макро- к нанокристаллу указывает на уменьшение модуля упругости: $B_T = -v(\partial P/\partial v)_T$, при уменьшении размера нанокристалла. Уменьшение функции B_T с уменьшением размера нанокристалла было получено также и другими авторами — как теоретически, так и экспериментально, в работах [36–40].

Из рис. 1, *A* видно, что при определенном значении относительного объема $(v/v_o)_0$ зависимости $P(v/v_o)$ для нанокристалла и макрокристалла пересекаются. Таким образом, при $(v/v_o)_0$ поверхностное давление ($P_{sf}(v) = P(v)_{Macro} - P(v)_{Nano}$) становится равным нулю: $P_{sf}(v/v_o)_0 = 0$. При $v/v_o < (v/v_o)_0$ поверхностное давление сжимает нанокристалл ($P_{sf} > 0$), а при $v/v_o > (v/v_o)_0$ поверхностное давление нанокристалл растягивает: $P_{sf} < 0$. Величина $(v/v_o)_0$ уменьшается как

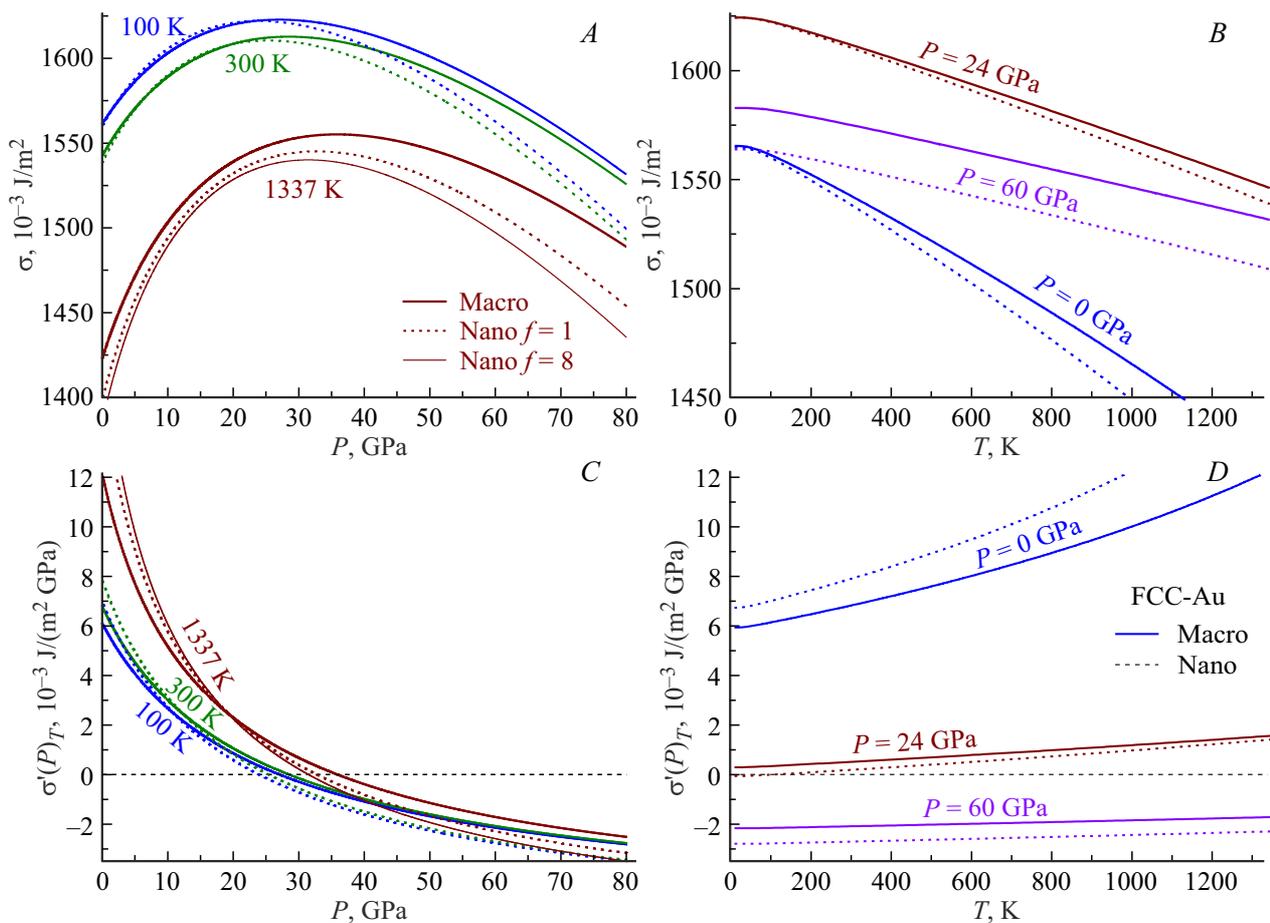


Рис. 2. На верхних графиках показаны барические (A) и температурные (B) изоморфно-изомерные зависимости удельной поверхностной энергии $\sigma(100)$. На нижних графиках показаны барические (C) и температурные (D) изоморфно-изомерные зависимости изотермической производной функции $\sigma(100)$ по давлению: $\sigma'(P) = (\partial\sigma/\partial P)_T$. На графиках слева сверху вниз показаны изотермы: $T = 100, 300, 1337$ K. На графиках справа показаны изобары: $P = 0, 24, 60$ GPa. Сплошные линии получены для макрокристалла, а пунктирные линии — для кубического нанокристалла. Тонкой сплошной линией на рис. 2, A и C показана изотерма 1337 K для стержневидного нанокристалла.

при изоморфно-изомерном росте температуры T , так и при изоморфно-изотермическом уменьшении N . Из рис. 1, A также следует, что давление в нанокристалле переходит через ноль при значении v/v_0 большем, чем для макрокристалла. Из рис. 1, B видно, что поверхностное давление возрастает с давлением заметнее, чем давление Лапласа. При этом если при низких давлениях выполняется $P_{Lp} > P_{sf}$, то при высоких давлениях это неравенство меняется на противоположное.

На рис. 2 показаны рассчитанные барические (A) и температурные (B) изоморфно-изомерные зависимости удельной поверхностной энергии (σ , в $\text{J}/\text{m}^2 = \text{N}/\text{m}$) для грани (100) в ГЦК-Au. Сплошные линии получены для макрокристалла, а пунктирные линии — для кубического нанокристалла из $N = 306$ атомов. Тонкой сплошной линией на рис. 2, A и C показана изотерма 1337 K для стержневидного нанокристалла. Как было показано в [30], наши расчеты величины $\sigma(100)$ для макрокристалла ГЦК-Au хорошо согласуются с экспе-

риментальными и теоретическими (в скобках) оценками других авторов, которые равны

$$\sigma(100)/[\text{J}/\text{m}^2] = 1.54 (T = 0 \text{ K}) - 1.333 (T_m = 1337 \text{ K}) [1],$$

$$(1.363 (T = 0 \text{ K})) [4], (1.359 (T = 0 \text{ K})) [14].$$

Из рис. 2, A видно, что с уменьшением температуры возникает область давления, где удельная поверхностная энергия нанокристалла становится больше, чем у макрокристалла, т.е. $\sigma(N) > \sigma(\infty)$. Как было показано в [24, 26–28], данный эффект связан со сжатием нанокристалла поверхностным давлением при низких температурах. Как ясно видно из рис. 2, A и B, при $P = 0$ функция $\sigma(N)$ уменьшается при уменьшении N тем заметнее, чем выше температура, или чем заметнее форма нанокристалла отклонена от энергетически оптимальной формы (для RP-модели это куб). В области $P < 20$ GPa при изотермическом сжатии функция σ возрастает как для макро-, так и для нанокристалла из 306 атомов.

Значения поверхностных свойств ГЦК-Au

T, K	v/v_0	$\sigma(100), 10^{-3} J/m^2$	Δ_P	P_{Nano}, GPa P_{Macro}, GPa	$\sigma_{max}, 10^{-3} J/m^2$	P_{max}, GPa
100	1.00487	1561.19	1.0299	0.090	1623	27.0
	1.00547	1559.84	1.0342	-0.101	1622	23.9
300	1.01302	1542.47	1.0903	0.255	1613	28.6
	1.01483	1538.36	1.1027	-0.293	1611	25.3
1337	1.06874	1422.80	1.4207	1.082	1555	35.8
	1.08112	1398.07	1.4818	-1.210	1545	32.7

На нижних графиках рис. 2 показаны барические (график *C*) и температурные (*D*) зависимости производной удельной поверхностной энергии по давлению: $\sigma'(P) = (\partial\sigma/\partial P)_T$, в $10^{-3} J/(m^2 GPa)$. Сплошные кривые — расчеты для макрокристалла, штриховые линии — результаты для нанокристалла кубической формы. Тонкой сплошной линией на рис. 2, *C* показана изотерма 1337 К для стержневидного нанокристалла. Как видно из рис. 2, *C* и *D*, на изотермах при определенном давлении (P_σ) имеются точки, в которых зависимости $\sigma'(P)_T$ для макро- и нанокристалла пересекаются: $\sigma'(P_\sigma)_{T,\infty} - \sigma'(P_\sigma)_{T,N} = 0$. В этих точках размерная зависимость функции $\sigma'(P)_T$ изменяется. При $P < P_\sigma$ функция $\sigma'(P)_T$ растет при уменьшении N , а при $P > P_\sigma$ функция $\sigma'(P)_T$ уменьшается при изотермо-изобарном уменьшении N .

Как видно из рис. 2, *C* и *D*, величина $\sigma'(P)_T$ увеличивается при изотермо-изобарном увеличении температуры. При этом температурный рост функции $\sigma'(P)_T$ замедляется с ростом давления.

Свойства ГЦК-Au, рассчитанные для трех температур, представлены в таблице. Для каждой температуры в первой строке показаны результаты, рассчитанные для макрокристалла, а во второй строке — для нанокристалла кубической формы из 306 атомов. Во втором, третьем и четвертом столбцах показаны значения нормированного объема: $v/v_0 = (c/r_0)^3$, удельной поверхностной энергии грани (100), значение функции $\Delta_P(N) = 1 - (P_{sf}/P_{Lp})$, как для макрокристалла при $P_{Macro} = 0$, так и для нанокристалла кубической формы из 306 атомов при $P_{Nano} = 0$. В пятом столбце показаны значения давления P_{Nano} , при котором находится нанокристалл, если $P_{Macro} = 0$ (верхняя строка), и давления P_{Macro} , при котором находится макрокристалл, если $P_{Nano} = 0$ (нижняя строка) (см. рис. 1, *A*). В двух правых столбцах показаны координаты точки максимума функции $\sigma(P)$ на рис. 2, *A*: для каждой температуры в первой строке показаны данные для макрокристалла, а во второй строке — для кубического нанокристалла из 306 атомов.

Из (2) можно получить выражения для изохорной и изобарной производных функции $\sigma(N, f)$ по темпе-

ратуре. Эти выражения имеют следующий вид [22–24]:

$$\sigma'(T)_v = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{c,N,f} = -\frac{3k_B R^2 \gamma(N, f)}{2\alpha^{2/3}(b+2)r_0^2 k_n^*} F_E\left(\frac{\Theta_E}{T}\right), \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \sigma'(T)_P &= \left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{P,N,f} = \sigma'(T)_v + v \cdot \alpha_P \left(\frac{\partial\sigma}{\partial v}\right)_{T,N,f} \\ &= \sigma'(T)_v - \frac{2}{3} \sigma \cdot \alpha_P \cdot \Delta_P. \end{aligned} \quad (10)$$

Здесь $\alpha_P = (\partial \ln v / \partial T)_P$ — изобарический коэффициент теплового объемного расширения, который зависит от размера и формы нанокристалла

$$\alpha_P = \frac{\gamma \cdot C_v}{V \cdot B_T} = \frac{3\gamma \cdot k_B \cdot F_E\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)}{B_T [\pi r_0^3 / (6k_p)]} R^3,$$

где C_v — изобарная теплоемкость, B_T — изотермический модуль упругости,

$$F_E(y) = \frac{\partial E_w(y)}{\partial(1/y)} = \frac{y^2 \exp(y)}{[\exp(y) - 1]^2}.$$

На рис. 3 показано поведение изохорной и изобарной производных функции $\sigma(100)$ по температуре (в $10^{-6} J/(m^2 \cdot K)$). Верхние графики (*A* и *B*) — для функции $\sigma'(T)_v = (\partial\sigma/\partial T)_v$, нижние графики (*C* и *D*) — для функции $\sigma'(T)_P = (\partial\sigma/\partial T)_P$. Расчеты выполнены по формулам (9) и (10) вдоль трех изотерм (сверху вниз для *A* и *C*): 100, 300, 1337 К, и вдоль трех изобар (снизу вверх для *D*): 0, 24, 60 ГПа. Сплошные кривые — расчеты для макрокристалла, штриховые линии — результаты для нанокристалла кубической формы из 306 атомов. Тонкой сплошной линией на рис. 3, *A* и *C* показана изотерма 1337 К для стержневидного нанокристалла из 306 атомов. Сопоставление наших расчетов значения $\sigma'(T)_P$ для макрокристалла ГЦК-Au при $P = 0$ с оценками других авторов было проведено в [23,30].

Из рис. 3 видно, что при $T = 0$ К функции $\sigma'(T)_v$ и $\sigma'(T)_P$ при любом давлении достигают своего максимума: $\sigma'(0)_v = \sigma'(0)_P = 0$. Видно, что при изотермо-изобарическом уменьшении размера нанокристалла величины $|\sigma'(T)_v|$ и $|\sigma'(T)_P|$ увеличиваются при любых P - T -условиях. Размерное изменение данных функций тем заметнее, чем больше температура, или чем

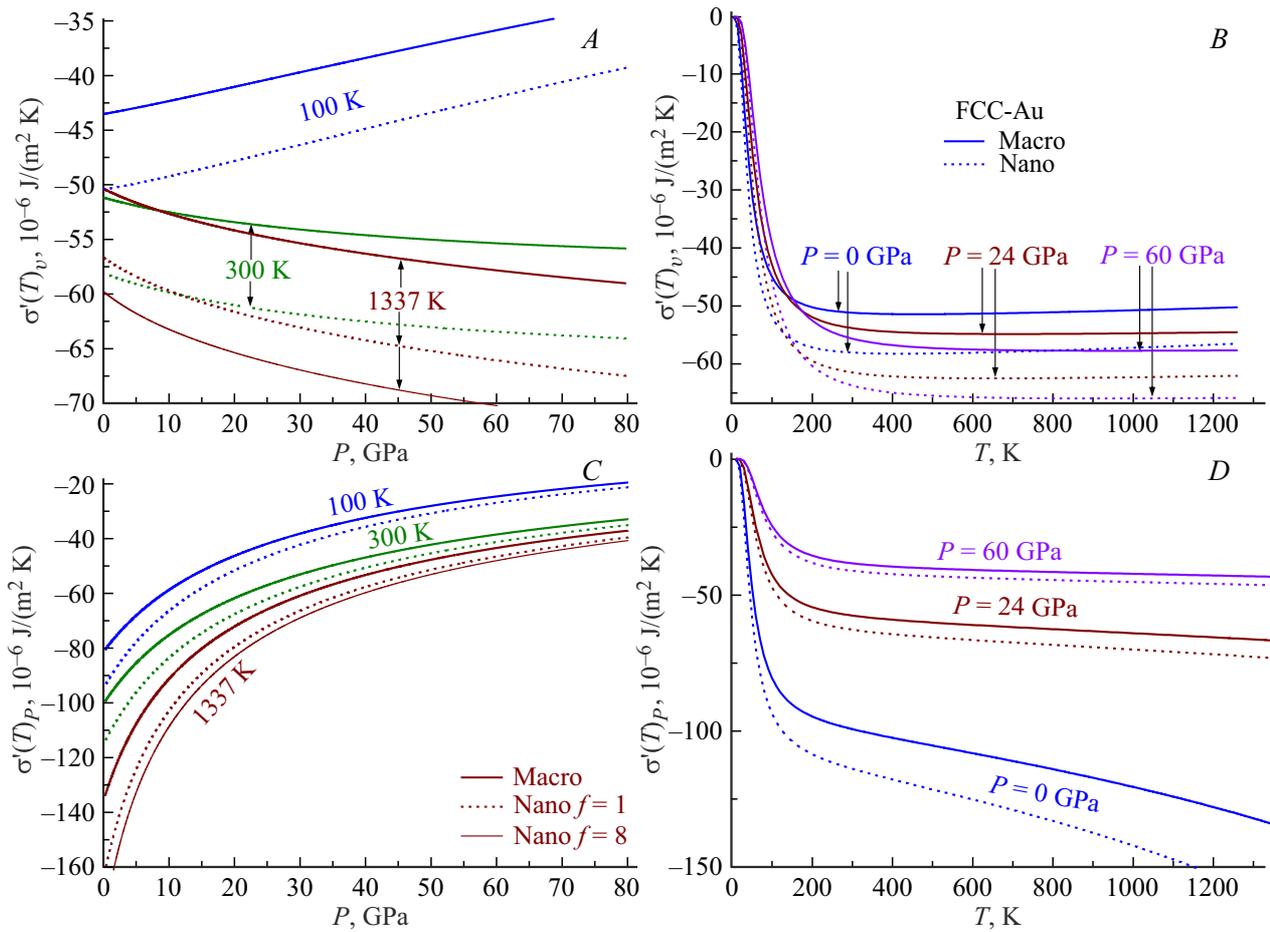


Рис. 3. Поведение изохорной (верхние графики) и изобарной (нижние графики) производных удельной поверхностной энергии по температуре для ГЦК-Ау. Слева показаны изотермы барической зависимости, а справа — изобары температурной зависимости. Сплошные кривые — расчеты для макрокристалла, штриховые линии — результаты для нанокристалла кубической формы. Тонкой сплошной линией на рис. 3, *A* и *C* показана изотерма 1337 К для стержневидного нанокристалла.

заметнее форма нанокристалла отклонена от энергетически оптимальной формы (для RP-модели это куб). При низких давлениях выполняется неравенство $|\sigma'(T)_v| < |\sigma'(T)_p|$. Однако при высоких давлениях это неравенство меняется на противоположное. Поэтому нельзя приравнять функции $\sigma'(T)_v$ и $\sigma'(T)_p$, как это делается в некоторых работах. При $T \gg \Theta$ функция $\sigma'(T)_v$ практически не зависит от температуры, а значение $|\sigma'(T)_p|$ тем больше, чем выше температура. При переходе к нанокристаллу величина $|\sigma'(T)_i|$ возрастает при любых P – T -условиях (здесь $i = v$ или P).

Как было указано нами в [41], для выполнения третьего начала термодинамики функция σ при $T = 0$ К должна удовлетворять следующим условиям:

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{i,N} = -0, \quad \lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} \left[\frac{\partial(\partial \sigma / \partial T)_{v,N}}{\partial v} \right]_{T,N} = -0, \\ \lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{v,N} \right]_{i,N} = -0. \quad (11)$$

Условия (11) справедливы для любой кристаллической структуры, при любом удельном объеме и давлении, а также при любом размере и форме нанокристалла.

В литературе были предложены различные методы расчета производной функции σ по температуре для макрокристалла. Однако, ввиду отсутствия в этих работах уравнения состояния с учетом поверхности, осталось неясным, является ли предложенное в этих работах выражение для $\sigma'(T)$ изохорной или изобарной производной. Между тем, как видно из рис. 3, различие между функциями $\sigma'(T)_v$ и $\sigma'(T)_p$ существенное, особенно при $P = 0$.

В некоторых работах для изобарной или изохорной температурной зависимости удельной поверхностной энергии использовалось линейное приближение следующего вида [42]:

$$\sigma(T) = \sigma(T = 0 \text{ K}) - \text{const } T. \quad (12)$$

Однако, как видно из рис. 3, приближение (12) справедливо только при высоких температурах: $T \gg \Theta$

(для $i = v$), или при высоких давлениях (для $i = v$ или $i = P$). Использование приближения (12) при низких температурах может приводить как к численным ошибкам, так и к нарушению третьего закона термодинамики (11).

Из (2)–(6) и (9) при предельном сжатии ($v/v_o \rightarrow 0$) получим соотношения [43–45]:

$$\left. \begin{aligned} \lim_{v/v_o \rightarrow 0} \sigma &= - \left[\frac{k_n(\infty)Da}{12\alpha^{2/3}r_o^2(b-a)} \right] \lim_{R \rightarrow \infty} R^{b+2} = -\infty, \\ \lim_{v/v_o \rightarrow 0} \Delta_p(N, f) &= 1 + \lim_{R \rightarrow \infty} \frac{ab(R^b - R^a)}{2(aR^b - bR^a)} = 1 + \frac{b}{2}, \\ \lim_{v/v_o \rightarrow 0} P_{sf} &= \left[\frac{k_n(\infty)Dab}{6\alpha r_o^3(b-a)} \right] (1 - k_n^*) \lim_{R \rightarrow \infty} R^{b+3} = +\infty, \\ \lim_{v/v_o \rightarrow 0} \sigma'(T)_v &= - \frac{16Dk_n(\infty)}{45\alpha^{2/3}r_o^2[k_n^*(N, f)]^2} F_E \left(\frac{\Theta_E \max}{T} \right) \\ &\times \frac{(b-a)}{K_R ab(b+1)} \lim_{R \rightarrow \infty} R^{-b} = \max \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_v = -0, \end{aligned} \right\} (13)$$

где $K_R = \hbar^2/(k_B r_o^2 m)$, m — масса атома, \hbar — постоянная Планка.

Для предельного растяжении кристалла ($v/v_o \rightarrow \infty$) из (2)–(6) и (9) получим

$$\left. \begin{aligned} \lim_{v/v_o \rightarrow \infty} \sigma &= - \left[\frac{k_B T}{4\alpha^{2/3}r_o^2 k_n^*(N, f)} \right] \lim_{R \rightarrow 0} R^2 = -0, \\ \lim_{v/v_o \rightarrow \infty} \Delta_p(N, f) &= 1 - \frac{abDk_n(N, f)}{6(b-a)k_B T} \lim_{R \rightarrow 0} R^a = 1, \\ \lim_{v/v_o \rightarrow \infty} P_{sf} &= - \left[\frac{k_n(\infty)Dab}{6\alpha r_o^3(b-a)} \right] \\ &\times [1 - k_n^*(N, f)] \lim_{R \rightarrow 0} R^{a+3} = -0, \\ \lim_{v/v_o \rightarrow \infty} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_v &= - \left[\frac{k_B}{4\alpha^{2/3}r_o^2 k_n^*(N, f)} \right] \lim_{R \rightarrow 0} R^2 \\ &= \max \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_v = -0. \end{aligned} \right\} (14)$$

Таким образом, из (13) и (14) следует, что при сжатии кристалла меньше определенного значения (при $v/v_o \leq (v/v_o)_{fS} < 1$) или при всестороннем растяжении объема выше определенной величины (при $v/v_o \geq (v/v_o)_{fL} > 1$) поверхностная энергия кристалла становится отрицательной, как это и было показано нами в работах [20,21,43,44] и как это показано на рис. 2, А. Заметим, что в точках фрагментации, т.е. при $(v/v_o)_{fS}$ и при $(v/v_o)_{fL}$, функция Δ_p терпит разрыв 2-го рода. Но функция P_{sf} , как это видно из (3), изменяется непрерывно.

Расчеты показали, что величина степени всестороннего растяжения, при котором удельная поверхностная энергия переходит в отрицательную область $(v/v_o)_{fL}$

для всех изученных веществ (для кристаллов инертных газов, для железа, для алмаза, кремния и германия), лежит в области жидкой фазы [45]. Поэтому кристалл при всестороннем растяжении переходит в жидкую фазу, не достигая отрицательного значения поверхностной энергии. Но условие фрагментации может достигаться при одноосном растяжении, после достижения предела текучести.

При переходе из неустойчивого при $v/v_o \leq (v/v_o)_{fS}$ монокристаллического состояния в более энергетически выгодное (из-за неравенства $\sigma < 0$) наноструктурированное состояние будет выделяться энергия, связанная с образованием поверхности. Причем энергия будет тем большей, чем до меньшего размера домена фрагментировал монокристалл, как это и было показано нами в [43–45]. Отметим, что межкристаллитная поверхностная энергия домена σ_d в наноструктурированном твердом теле связана с поверхностной энергией нанокристалла со свободной поверхностью соотношением [46]: $\sigma_d = \chi \sigma(100)$, где коэффициент χ зависит от индексов контактирующих граней доменов: $1 > \chi > 0$.

4. Обсуждение результатов

Почему же в некоторых работах получилось увеличение функции σ при изоморфно-изотермическом уменьшении размера наночастицы? Поясним это на примере работ [5,6], с учетом полученных нами результатов.

В [5] методом „комбинации атомистического моделирования и механики сплошной среды“ была изучена сферическая модель ядро-оболочка (core-shell model) для нанокристалла золота при $T = 0$ К. При этом наличие поверхностного давления было учтено по формуле Лапласа (которая справедлива для жидкой фазы) только для поверхностного shell-слоя. Это привело к тому, что shell-слой оказался сильно сжатым по сравнению с объемом. Следствием этого в [5] было получено, что с уменьшением размера нанокристалла увеличивается как удельная поверхностная энергия, так и модуль Юнга (Young’s modulus). Это противоречит зависимости $P(v/v_o)$ для макро- и нанокристалла из рис. 1 и результатам работ [36–40], где было получено уменьшение модуля упругости V_T с уменьшением размера нанокристалла. Ошибкой авторов работы [5] является также разделение равновесной системы на две разные фазы — ядро и оболочка, для которых были применены разные закономерности. Это нарушает условия термодинамического равновесия и приводит к сильным градиентам свойств по объему нанокристалла. К такой системе применение формул равновесной и обратимой термодинамики является некорректным.

В компьютерном методе, который был использован в [6] (а также и в других теоретических работах, где было получено увеличение функции σ при изоморфно-изотермическом уменьшении размера наночастицы), для

расчета удельной поверхностной энергии использовалась следующая формула [6, Eq. (4)]:

$$\sigma(N) = \frac{E_{\text{NP}}(N) - E_{\text{ref}}(\infty)}{\Sigma},$$

где $E_{\text{NP}}(N)$ — внутренняя энергия наночастицы из N атомов, $E_{\text{ref}}(\infty)$ — внутренняя энергия макрокристалла.

Однако при расчете данным методом функций $E_{\text{NP}}(N)$ и $E_{\text{ref}}(\infty)$ возникает противоречие: $E_{\text{ref}}(\infty)$ рассчитывается для макрокристалла при $P_{\text{Macro}} = 0$, а функция $E_{\text{NP}}(N)$ рассчитывается для нанокристалла при $P_{\text{Nano}} > 0$. Это видно из рис. 1 и таблицы. Чтобы получить $P_{\text{Nano}} = 0$, необходимо, чтобы нанокристалл был растянут, т.е. чтобы удельный объем или среднее расстояние между центрами ближайших атомов в нанокристалле были больше, чем в макрокристалле. Это было экспериментально показано в [36] для алмаза и в [47] при изучении нанокристалла ГЦК-рутения (FCC-Ru). Это также следует из того факта, что модуль упругости для нанокристалла меньше, чем для макрокристалла при той же самой температуре.

Таким образом, в методах расчетов, где было получено увеличение функции $\sigma(N)$ при уменьшении N , нанокристалл сжимался поверхностным давлением, которое увеличивалось при изоморфно-изотермическом уменьшении N . Следствием этого сжатия явилось увеличение функции $\sigma(N)$ при изоморфно-изотермическом уменьшении размера нанокристалла.

Для жидкой фазы поверхностное давление много больше, чем для твердой фазы при низких температурах. Именно поэтому в [6] получили явно ошибочный результат: $\sigma_l(T = 1500 \text{ K}) > \sigma_s(T = 5 \text{ K})$, как для макро-, так и для наносистемы. Для жидкой фазы этот результат противоречит результатам работ [48,49], где для расчета размерной зависимости функции σ_l применялись более корректные методы.

К сожалению, в теоретических работах, в которых было получено возрастание функции σ при уменьшении размера, не было изучено уравнение состояния наносистемы. Поэтому авторы этих работ не заметили, что изоморфно-изотермическое уменьшение размера приводило к уменьшению удельного объема наночастицы, и, как следствие этого сжатия, к возрастанию удельной поверхностной энергии.

5. Заключение

В рамках равновесной и обратимой термодинамики на основе RP-модели и парного потенциала межатомного взаимодействия Ми–Леннард–Джонса изучена зависимость удельной поверхностной энергии σ и поверхностного давления P_{sf} от размера и формы нанокристалла со свободной поверхностью Гиббса при различных P – T -условиях.

Расчеты, проведенные для макрокристалла и нанокристалла из 306 атомов ГЦК-Ау, показали, что при

$P = 0$ функция $P_{\text{sf}}(N)$ лежит в отрицательной области, причем величина $|P_{\text{sf}}(N, P = 0)|$ тем больше, чем выше температура, или чем больше форма нанокристалла отклонена от наиболее энергетически оптимальной формы (для RP-модели это куб). С уменьшением N при $P = 0$ функция $\sigma(N)$ уменьшается тем заметнее, чем выше температура, или чем больше форма нанокристалла отклонена от наиболее энергетически оптимальной формы.

На основании этих результатов показано, что полученное в некоторых статьях увеличение функции $\sigma(N)$ при изоморфно-изотермическом уменьшении размера нанокристалла при $P = 0$ не соответствует физическим свойствам реальных металлических наночастиц. В таких методах расчетов наночастица сжималась поверхностным давлением, которое возрастало с уменьшением N . Это сжатие приводило к соответствующему росту функции $\sigma(N)$ как при изоморфно-изотермическом уменьшении размера, так и при изомерном (т.е. при $N = \text{const}$) увеличении температуры наночастицы.

Благодарности

Автор выражает благодарность С.П. Крамынину, К.Н. Магомедову, З.М. Сурхаевой и Н.Ш. Газановой за плодотворные дискуссии и помощь в работе.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] 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)
- [2] 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>
- [3] D. Vollath, F.D. Fischer, D. Holec. Beilstein J. Nanotechnol. **9**, 1, 2265 (2018). <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.211>
- [4] X. Zhang, W. Li, H. Kou, J. Shao, Y. Deng, X. Zhang, J. Ma, Y. Li, X. Zhang. J. Appl. Phys. **125**, 18, 185105 (2019). <https://doi.org/10.1063/1.5090301>
- [5] D. Holec, L. Löfler, G.A. Zickler, D. Vollath, F.D. Fischer. Int. J. Solids. Structures **224**, 111044 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2021.111044>
- [6] H. Amara, J. Nelayah, J. Creuze, A. Chmielewski, D. Alloyeau, C. Ricolleau, B. Legrand. Phys. Rev. B **105**, 16, 165403 (2022). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.105.165403>
- [7] E.H. Abdul-Hafidh. J. Nanoparticle Res. **24**, 12, 266 (2022). <https://doi.org/10.1007/s11051-022-05638-6>
- [8] R.C. Tolman. J. Chem. Phys. **17**, 3, 333 (1949). <https://doi.org/10.1063/1.1747247>
- [9] K.K. Nanda. Phys. Lett. A **376**, 19, 1647 (2012). <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2012.03.055>
- [10] H.M. Lu, Q. Jiang. Langmuir **21**, 2, 779 (2005). <https://doi.org/10.1021/la0489817>
- [11] S. Xiong, W. Qi, Y. Cheng, B. Huang, M. Wang, Y. Li. Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 22, 10648 (2011). <https://doi.org/10.1039/C0CP02102D>

- [12] С. Оно, С. Кондо. Молекулярная теория поверхностного натяжения. ИЛ, М. (1963). 291 с. [S. Ono, S. Kondo. Molecular Theory of Surface Tension in Liquids. In: Structure of Liquids. Springer, Berlin, Heidelberg (1960). P. 134–280. https://doi.org/10.1007/978-3-642-45947-4_2]
- [13] С.Ш. Рехвиашвили. Коллоид журн. **82**, 3, 386 (2020). <https://doi.org/10.31857/S0023291220030088> [S.S. Rekhviashvili. Colloid J. **82**, 3, 342 (2020).] <https://doi.org/10.1134/S1061933X20030084>
- [14] J. Wang, S.Q. Wang. Surf. Sci. **630**, 216 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.susc.2014.08.017>
- [15] S. De Waele, K. Lejaeghere, M. Sluydts, S. Cottenier. Phys. Rev. B **94**, 23, 235418 (2016). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.235418>
- [16] М.Н. Магомедов. ЖТФ **84**, 5, 46 (2014). [M.N. Magomedov. Tech. Phys. **59**, 5, 675 (2014).] <https://doi.org/10.1134/S1063784214050211>
- [17] V.D. Nguyen, F.C. Schoemaker, E.M. Blokhuis, P. Schall. Phys. Rev. Lett. **121**, 24, 246102 (2018). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.121.246102>
- [18] D. Kim, J. Kim, J. Hwang, D. Shin, S. An, W. Jhe. Nanoscale **13**, 14, 6991 (2021). <https://doi.org/10.1039/d0nr08787d>
- [19] M.X. Lim, B. VanSaders, A. Souslov, H.M. Jaeger. Phys. Rev. X **12**, 2, 021017 (2022). <https://doi.org/10.1103/PhysRevX.12.021017>
- [20] М.Н. Магомедов. ФТТ **46**, 5, 924 (2004). [M.N. Magomedov. Phys. Solid State **46**, 5, 954 (2004).] <https://doi.org/10.1134/1.1744976>
- [21] М.Н. Магомедов. Кристаллография **62**, 3, 487 (2017). [M.N. Magomedov. Crystallogr. Reps **62**, 3, 480 (2017).] <https://doi.org/10.1134/S1063774517030142>
- [22] М.Н. Магомедов. Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. **11**, 88 (2020). <https://doi.org/10.31857/S1028096020110102> [M.N. Magomedov. J. Surf. Investigation. X-ray, Synchrotron. Neutron Techniques **14**, 6, 1208 (2020).] <https://doi.org/10.1134/S1027451020060105>
- [23] 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>
- [24] 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>
- [25] E.N. Ahmedov. Physica B: Condens. Matter **571**, 252 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.07.027>
- [26] S.P. Kramynin. J. Phys. Chem. Solids **152**, 109964 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.109964>
- [27] С.П. Крамынин. Физика металлов и металловедение **123**, 2, 119 (2022). <https://doi.org/10.31857/S0015323022020061> [S.P. Kramynin. Phys. Met. Metallography **123**, 2, 107 (2022).] <https://doi.org/10.1134/S0031918X22020065>
- [28] S.P. Kramynin. Solid State Sci. **124**, 106814 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2022.106814>
- [29] R. Briggs, F. Coppari, M.G. Gorman, R.F. Smith, S.J. Tracy, A.L. Coleman, A. Fernandez-Pañella, M. Millot, J.H. Eggert, D.E. Fratanduono. Phys. Rev. Lett. **123**, 4, 045701 (2019). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.123.045701>
- [30] 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>
- [31] 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>
- [32] F. Ercolessi, W. Andreoni, E. Tosatti. Phys. Rev. Lett. **66**, 7, 911 (1991). <https://doi.org/10.1103/physrevlett.66.911>
- [33] S.L. Lai, J.Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, L.H. Allen. Phys. Rev. Lett. **77**, 1, 99 (1996). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.99>
- [34] Y. Qi, T. Çağın, W.L. Johnson, W.A. Goddard III. J. Chem. Phys. **115**, 1, 385 (2001). <https://doi.org/10.1063/1.1373664>
- [35] G. Kellermann, A.F. Craievich. Phys. Rev. B **78**, 5, 054106 (2008). <https://doi.org/10.1103/physrevb.78.054106>
- [36] M. Mohr, A. Caron, P. Herbeck-Engel, R. Bennewitz, P. Gluche, K. Brühne, H.-J. Fecht. J. Appl. Phys. **116**, 12, 124308 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4896729>
- [37] A. Rida, E. Rouhaud, A. Makke, M. Micoulaut, B. Mantisi. Philosoph. Mag. **97**, 27, 2387 (2017). <https://doi.org/10.1080/14786435.2017.1334136>
- [38] M. Goyal, B.R.K. Gupta. Modern Phys. Lett. B **33**, 26, 1950310 (2019). <https://doi.org/10.1142/s021798491950310x>
- [39] J. Li, B. Lu, H. Zhou, C. Tian, Y. Xian, G. Hu, R. Xia. Phys. Lett. A **383**, 16, 1922 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2018.10.053>
- [40] I.M. Padilla Espinosa, T.D.B. Jacobs, A. Martini. Nanoscale Res. Lett. **17**, 1, 96 (2022). <https://doi.org/10.1186/s11671-022-03734-z>
- [41] М.Н. Магомедов. Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед. **1**, 99 (2012). [M.N. Magomedov. J. Surf. Investigation. X-ray, Synchrotron. Neutron Techniques **6**, 1, 86–91 (2012).] <https://doi.org/10.1134/S1027451012010132>
- [42] S. Zhu, K. Xie, Q. Lin, R. Cao, F. Qiu. Advances. Colloid. Interface Sci. **315**, 102905 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.102905>
- [43] М.Н. Магомедов. Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед. **5**, 59 (2012). [M.N. Magomedov. J. Surf. Investigation. X-ray, Synchrotron. Neutron Technique **6**, 3, 430 (2012).] <https://doi.org/10.1134/S1027451012050151>
- [44] М.Н. Магомедов. Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед. **11**, 107–112 (2013). [M.N. Magomedov. J. Surf. Investigation. X-ray, Synchrotron. Neutron Technique **7**, 6, 1114 (2013).] <https://doi.org/10.1134/S1027451013060104>
- [45] М.Н. Магомедов. ЖТФ **86**, 5, 84 (2016). [M.N. Magomedov. Tech. Phys. **61**, 5, 722 (2016).] <https://doi.org/10.1134/S1063784216050145>
- [46] С.Н. Задумкин, А.А. Карашаев. В сб.: Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Кабардино-Балкарское кн. изд-во, Нальчик (1965). С. 85–88.
- [47] M. Zhao, Y. Xia. Nature Rev. Mater. **5**, 6, 440 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41578-020-0183-3>
- [48] S.W. Cui, J.A. Wei, Q. Li, W.W. Liu, P. Qian, X.S. Wang. Chinese Phys. B **30**, 1, 016801 (2021). <https://doi.org/10.1088/1674-1056/abb65a>
- [49] S. Gong, Z. Hu, L. Dong, P. Cheng. Phys. Fluids **35**, 7, 073315 (2023). <https://doi.org/10.1063/5.0155289>

Редактор Е.В. Толстякова