

# О зависимости поверхностной энергии от размера и формы нанокристалла

© М.Н. Магомедов

Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра Российской академии наук,  
Махачкала, Россия

E-mail: mahmag@iwt.ru

(Поступила в Редакцию 7 мая 2003 г.

В окончательной редакции 26 августа 2003 г.)

Получено выражение для поверхностной энергии  $\sigma$  как функции размера и формы нанокристалла. Показано, что чем больше величина параметра формы  $f$  отклоняется от единицы, тем заметнее уменьшается  $\sigma$  с уменьшением числа атомов  $N$  в нанокристалле. Зависимость среднего координационного числа, зависимость  $\sigma(N)$  и зависимость температуры плавления от  $N$  имеют осциллирующий вид с максимумами в точках, соответствующих такому числу атомов, из которых можно построить бездефектный куб. Поверхностная энергия уменьшается с температурой  $T$ , причем величина  $-(d\sigma/dT)$  тем больше, чем меньше размер нанокристалла либо чем больше форма нанокристалла отклоняется от наиболее термодинамически устойчивой — кубической — формы. Показано, что нанокристалл плавится, когда его поверхностная энергия уменьшается до определенной, не зависящей от размера и формы величины. Обсуждены условия, при которых реализуются фрагментация и дендритизация кристалла. Показано, что при  $N > 1000$  можно с хорошей точностью считать, что функция  $\sigma(N)$  тождественна зависимости поверхностного натяжения нанокристалла от  $N$ . Отмечается наличие эффекта биморфизма нанокристалла, суть которого состоит в том, что для нанокристалла равновероятны как пластинчатая, так и стержневидная форма.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-03-33301).

## 1. Введение

Теоретическому изучению зависимости поверхностной энергии от размера конденсированной системы посвящено много работ [1–4], тем не менее эта задача (даже для жидкой фазы) актуальна и сегодня [5,6]. Особенно неясным остается вопрос о зависимости поверхностной энергии от формы нанокристалла. Для жидкости этот вопрос не столь актуален, поскольку очевидно, что форма микрокапли быстро релаксирует в сферу. Что касается нанокристаллов, то их форма в общем случае может быть произвольной.

Рассмотрим систему из  $N$  одинаковых атомов при температуре  $T$  и давлении  $P$ . Изменение свободной энергии такой системы при варьировании температуры, объема  $V$ , числа атомов и площади поверхности  $\Sigma$  равно [7].

$$dF(T, V, N, \Sigma) = -S dT - P dV + \mu dN + \sigma d\Sigma. \quad (1)$$

Здесь  $S$ ,  $\mu$ , и  $\sigma$  — энтропия, химический потенциал и удельная (на единицу площади) свободная поверхностная энергия (для жидкой фазы функцию  $\sigma$  называют поверхностным натяжением). Согласно (1), функция  $\sigma(T, V, N)$  определится выражением

$$\sigma(T, V, N) = (dF/d\Sigma)_{T,V,N}. \quad (2)$$

Основная проблема всех теоретических подходов заключалась в нахождении производной  $(dF/d\Sigma)$  именно при постоянных значениях объема и числа атомов в

системе. Жестко фиксируя форму модели (как правило, это были либо сфера, либо куб), точно определить функцию (2) сложно, так как параметры  $\Sigma$ ,  $V$  и  $N$  нельзя считать независимыми при заданной форме поверхности системы.

Еще Гиббс [8] обратил внимание на различие энергии образования новой поверхности кристалла в двух разных процессах: в результате раскола кристалла и при растяжении уже существующей поверхности. В первом случае поверхность увеличивается за счет роста числа поверхностных атомов без изменения поверхностной плотности, а во втором — за счет изменения поверхностной плотности без изменения числа поверхностных атомов. Первый процесс связан с изменением формы, и прирост энергии при этом определяется „поверхностным натяжением“ ( $\sigma_{\text{ten}}$ ). Изменение энергии во втором процессе обусловлено „поверхностным напряжением“ ( $\sigma_{\text{str}}$ ), но при этом возникает вопрос о термодинамическом равновесии растянутой поверхности по отношению к объему [9]. Поверхностная энергия  $\sigma$  в общем случае может не совпадать с поверхностным натяжением  $\sigma_{\text{ten}}$  кристалла. В изотропном случае данные функции связаны уравнениями [1,10,11]

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{ten}} &= \sigma + \Sigma(d\sigma/d\Sigma)_{T,V,N}, \\ \sigma_{\text{str}} &= \sigma_{\text{ten}} + \Sigma(d\sigma_{\text{ten}}/d\Sigma)_{T,N}, \end{aligned} \quad (3)$$

причем в первом уравнении изменение площади происходит при постоянной плотности за счет изменения формы, а во втором  $d\Sigma$  возникает за счет растяжения

поверхности. Если функция  $\sigma$  не зависит от величины площади поверхности  $\Sigma$ , все три функции становятся равными. Это имеет место в „термодинамическом пределе“:  $N \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$  и  $\Sigma/N \rightarrow 0$  при  $V/N = \text{const}$ , тогда в функции  $\sigma$  исчезнет зависимость от параметров формы системы [11]. Но, как и при вычислении (2), точно рассчитать входящие в (3) производные при фиксированной форме конечного ( $N \neq \infty$ ) нанокристалла затруднительно.

Поэтому во всех предложенных ранее теоретических подходах функцию  $\sigma(T, V, N)$  находили приближенно, изучая изменение либо зависимости  $F(V^{2/3})$ , либо зависимости  $F(N^{2/3})$ , полагая, что изменение аргумента  $V^{2/3}$  или  $N^{2/3}$  определяет изменение площади поверхности. Легко понять, что это предположение в общем случае некорректно. В данной работе эту проблему удалось решить, изучив изменение функции  $F(\Sigma)$  при бесконечно малом изменении формы нанокристалла и фиксированных значениях как  $V$ , так и  $N$ .

## 2. Среднее значение первого координационного числа

Рассмотрим нанокристалл в виде прямоугольного параллелепипеда, ограниченного плоскостями  $\{100\}$ . Нанокристалл состоит из  $N$  атомов, из которых  $N_{\text{po}}$  лежат на ребре квадратного основания, а  $N_{\text{ps}} = fN_{\text{po}}$  — на боковом ребре параллелепипеда. Число атомов в такой системе равно  $N = fN_{\text{po}}^3/\alpha$ , где  $f = N_{\text{ps}}/N_{\text{po}}$  — параметр формы,  $\alpha = \pi/6k_y$  — параметр микроструктуры,  $k_y$  — коэффициент упаковки. Для регулярных решеток величина  $k_y$  принимает следующие значения [12] (здесь  $k_3$  первое координационное число для атома внутри объема параллелепипеда):

$$k_y = \begin{cases} 2^{1/2}\pi/6 = 0.7405 & (\text{при } k_3 = 12), & \alpha = 0.707; \\ 2\pi/9 = 0.6981 & (\text{при } k_3 = 10), & \alpha = 0.750; \\ 3^{1/2}\pi/8 = 0.6802 & (\text{при } k_3 = 8), & \alpha = 0.770; \\ \pi/6 = 0.5236 & (\text{при } k_3 = 6), & \alpha = 1.000; \\ 3^{1/2}\pi/16 = 0.3401 & (\text{при } k_3 = 4), & \alpha = 1.540. \end{cases} \quad (4)$$

Как показано в [13,14], относительная величина среднего (по всем атомам системы) значения первого координационного числа в зависимости от числа атомов и формы нанокристалла определяется выражением

$$k_3^*(N, f) = k_3(N, f)/k_3(N = \infty) = 1 - Z_s(f)(\alpha^2/N)^{1/3},$$

$$Z_s(f) = (1 + 2f)/3f^{2/3}. \quad (5)$$

Объем, площадь поверхности и диаметр (расстояние между наиболее удаленными атомами) для прямоуголь-

ного параллелепипеда равны

$$V = N_{\text{po}}^3 f c^3 = N \alpha c^3,$$

$$\Sigma = 2N_{\text{po}}^2(1 + 2f)c^2\alpha_s = 6c^2\alpha_s(N\alpha)^{2/3}Z_s(f),$$

$$d = N_{\text{po}}(2 + f^2)^{1/2}c = 3^{1/2}c\alpha_d(N\alpha)^{1/3}Z_d(f),$$

$$Z_d(f) = f^{-1/3}[(2 + f^2)/3]^{1/2}, \quad (6)$$

где  $c$  — расстояние между центрами ближайших атомов,  $\alpha_s$  и  $\alpha_d$  — коэффициенты, учитывающие плотность упаковки атомов на грани и на ребре нанокристалла. Легко видеть, что объем  $V(N)$  не зависит от формы системы. Для зависимости координационного числа от диаметра и формы параллелепипеда из (5) и (6) можно получить ( $d^* = d/c$ )

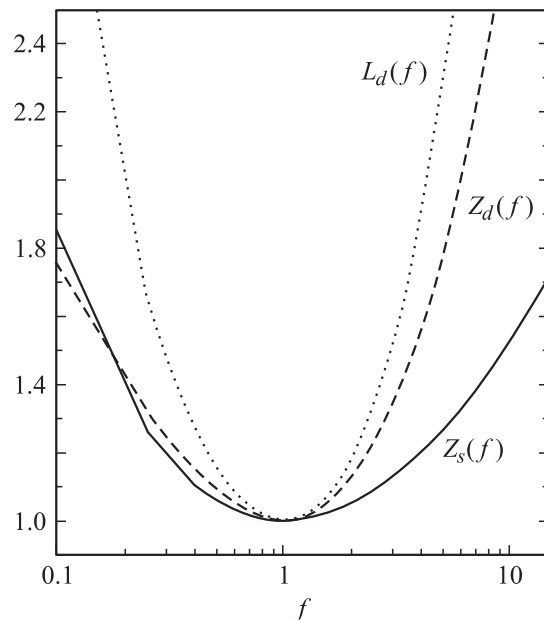
$$k_3^*(d, f) = 1 - 3^{1/2}L_d(f)\alpha/d^*,$$

$$L_d(f) = Z_s(f)Z_d(f) = [(2f + 1)/3f][(2 + f^2)/3]^{1/2}.$$

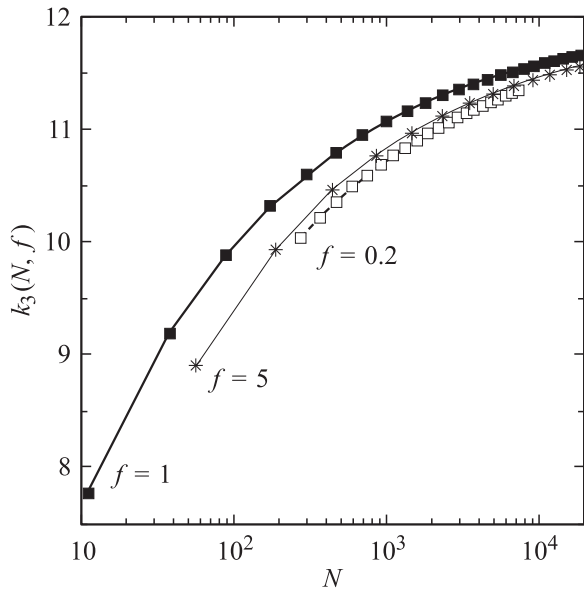
Межфазную область кристалл–вакуум считаем гиббсовой геометрической поверхностью [8].

## 3. Осцилляции размерных зависимостей и „магические числа“ атомов

Как видно из рис. 1, функции формы  $Z_s(f)$ ,  $Z_d(f)$  и  $L_d(f)$  достигают минимума (равного единице для всех трех функций) при кубической форме нанокристалла (т.е. при  $f = 1$ ). Для пластинчатых ( $f < 1$ )



**Рис. 1.** Зависимость функций формы от параметра формы  $f$ :  $Z_s(f)$ ,  $Z_d(f)$ ,  $L_d(f) = Z_s(f)Z_d(f)$ . Все функции формы достигают минимума, равного единице, при кубической форме нанокристалла ( $f = 1$ ). Значения  $f < 1$  соответствуют пластинчатой форме, а  $f > 1$  — стержневидной форме нанокристалла.



**Рис. 2.** Зависимость среднего (по всем атомам) первого координационного числа от числа атомов и формы для нанокристаллов с ГЦК-структурой. Темные квадраты — кубическая изоморфа ( $f = 1$ ), звездочки — расчет для стержневидной изоморфы ( $f = 5$ ), светлые квадраты — расчет для пластинчатой изоморфы ( $f = 0.2$ ). Для стержневидной изоморфы минимальное число атомов равно  $N_{\min} = \text{INT}[8f/\alpha] = \text{INT}[8 \cdot 5/0.707] = 56$ ; для пластинчатой изоморфы  $N_{\min} = \text{INT}[8/\alpha f^2] = \text{INT}[8/0.707 \cdot 0.04] = 282$ ; для кубических нанокристаллов  $N_{\min} = \text{INT}[8/\alpha] = \text{INT}[8/0.707] = 11$ . Символами на изоморфах отмечены положения допустимых (при данных величинах  $f$  и  $\alpha$ ) значений числа атомов  $N$  в нанокристалле с данной формой.

или стержневидных ( $f > 1$ ) нанокристаллов значения функций формы больше единицы. Поэтому, как видно из рис. 2, функция  $k_3^*(f)$  при любом значении  $N$  (либо  $d$ ) имеет максимум при  $f = 1$ , т.е. для наиболее термодинамически устойчивой формы нанокристалла — кубической. Кубическая форма может реализоваться только при определенном числе атомов в нанокристалле:  $N_{\text{cube}} = \text{INT}[N_{\text{po}}^3/\alpha]$ , где  $N_{\text{po}} = 2, 3, 4, \dots$ , а функция  $\text{INT}[x]$  округляет величину  $x$  до целого значения. Параметр формы может изменяться в пределах  $2/\text{INT}[N\alpha/2]^{1/2} \leq f \leq (1/2)\text{INT}[N\alpha/4]$ , где величина слева относится к биатомной пластине, а справа — к стержню биатомной толщины. Согласно аксиомам модели, бездефектный параллелепипед может иметь минимально возможное число атомов, которое зависит от параметра формы  $f$  и параметра микроструктуры  $\alpha$ :

$$N_{\min} = \begin{cases} \text{INT}[8/\alpha] & \text{для куба } (f = 1), \\ \text{INT}[8f/\alpha] & \text{для стержня } (f > 1), \\ \text{INT}[8/\alpha f^2] & \text{для пластины } (f < 1). \end{cases}$$

При этом  $N_{\min}(f = 1) < N_{\min}(f \neq 1)$ , т.е. в рамках рассматриваемой модели минимальный нанокристалл имеет

форму куба. Для куба минимальный размер в зависимости от микроструктуры равен

$$N_{\min}(\text{cube}) = \text{INT}[2^3/\alpha] = \begin{cases} \text{INT}[8/0.707] = 11 & \text{для ГЦК-структуры } (k_3 = 12), \\ \text{INT}[8/1.000] \equiv 8 & \text{для ПКУ-структуры } (k_3 = 6), \\ \text{INT}[8/1.540] = 5 & \text{для алмазной структуры } (k_3 = 4). \end{cases}$$

Точные значения составляют [1,15]  $N_{\min}(\text{ГЦК}) = 13$ ,  $N_{\min}(\text{ПКУ}) \equiv 8$ ,  $N_{\min}(\text{алмаз}) = 4$ . Эти оценки ясно показывают, что точность предлагаемого в данной работе метода вполне приемлема; даже при вычислении  $N_{\min}$  для плотных структур ошибка  $\approx 15\%$ .

При „некубическом“ значении числа атомов (т.е. при  $N \neq N_{\text{cube}}$ ) бездефектный параллелепипед может иметь либо пластинчатую, либо стержневидную форму, причем  $k_3^*(N_{\text{cube}} \pm 1) < k_3^*(N_{\text{cube}})$ . А поскольку величина  $k_3(N, f)$  определяет энергию связи нанокристалла [13–15], это приводит к следующим эффектам, которые легко понять на основе данных рис. 2, где показаны „изоморфные“ (т.е. рассчитанные при  $f = \text{const}$ ) зависимости  $k_3(N)$  — „изоморфы“.

1) „Магические числа“ атомов: нанокристаллы с „кубическими“ числами атомов  $N_{\text{cube}}$  будут более энергетически устойчивыми, чем нанокристаллы, где  $N = N_{\text{cube}} \pm 1$ . Это приводит к наличию спектра максимумов на общей размерной зависимости  $k_3(N)$ .

2) Осцилляции размерных зависимостей: общая зависимость  $k_3(N)$  имеет „осциллирующий“ вид с максимумами в точках  $k_3(N_{\text{cube}})$  и минимумами при таких  $N$ , из которых можно построить только бездефектный стержень биатомной толщины.

Из данных, приведенных на рис. 1 и 2, легко понять, что амплитуда этих осцилляций увеличивается при отклонении  $f$  от единицы (в рамках указанного выше допустимого для  $f$  интервала). А поскольку многие решеточные свойства нанокристаллов определяются именно значением среднего координационного числа  $k_3(N)$ , зависимость этих свойств от  $N$  также будет иметь осциллирующую форму. Эффект магических чисел и осцилляции размерных зависимостей при изменении  $N$  давно наблюдаются в экспериментах (как в численных, так и в реальных) и подробно описаны в обзорах [1,15].

#### 4. Вычисление поверхностной энергии нанокристалла

Пусть атомы взаимодействуют между собой посредством парного потенциала Ми–Леннарда–Джонса [16]

$$\varphi(r) = [D/(b-a)] \{a[r_0/(c+r)]^b - b[r_0/(c+r)]^a\}. \quad (7)$$

Здесь  $D$  и  $r_0$  — глубина и координата минимума потенциальной ямы,  $b$  и  $a$  — параметры, характеризующие степень жесткости и дальнего действия потенциала.

Используя для колебательного спектра нанокристалла модель Эйнштейна, свободную энергию нанокристалла можно представить в виде [17]

$$F/N k_B k_3(N = \infty) = [k_3^*(N, f)/2](D/k_B)U(R) + 3[\Theta/k_3(N = \infty)]\{0.5 + (T/\Theta) \ln[1 - \exp(-\Theta/T)]\}, \quad (8)$$

где  $k_B$  — постоянная Больцмана; функция потенциальной энергии  $U(R)$  в приближении взаимодействия только ближайших соседей равна

$$U(R) = (aR^b - bR^a)/(b - a), \quad R = r_0/c.$$

Выражение для характеристической температуры Эйнштейна при межатомном потенциале (7) было получено в работах [18,19] в виде

$$\Theta(T) = A_w \xi \{-1 + [1 + (6D/k_B A_w \xi^2)]^{1/2}\} \lambda(T/\Theta_0),$$

$$A_w = K_R [5k_3(N, f)ab(b+1)/192(b-a)]R^{b+2},$$

$$K_R = \hbar^2/k_B r_0^2 m, \quad \xi = 9/k_3(N = \infty), \quad (9)$$

где  $m$  — масса атома,  $\Theta_0$  — температура Эйнштейна при  $T = 0$ . Как показано в [19], функция  $\lambda(T/\Theta_0)$  при  $T = 0$  и при высоких температурах ( $T \gg \Theta_0$ ) равна единице. Заметные же изменения данной функции могут наблюдаться только на интервале  $0 < T \ll \Theta_0$ . Таким образом, зависимость свободной энергии (8) от размера и формы нанокристалла будет определяться только зависимостью среднего координационного числа  $k_3$  от  $N, f$ . Отметим, что такой подход позволил получить хорошо согласующиеся с экспериментальными оценками размерные зависимости энергии связи [13], а также температур Дебая, плавления и перехода в сверхпроводящее состояние [14].

В соответствии с изложенным выше поверхностную свободную энергию (приходящуюся на единицу площади) будем определять из выражения, которое следует из (2),

$$\sigma(T, V, N) = (dF/dk_3^*)_{N,V,T} [(dk_3^*/df)_{\alpha,N} / (d\Sigma/df)_{\alpha,N,c}]. \quad (10)$$

Тогда, используя формулы (5)–(9), можно получить

$$\sigma(T, V, N) = -[k_3(N = \infty)/12c^2 \alpha_s] \{DU(R) + 3k_B[\Theta/k_3(N, f)]E(\Theta/T)[\Theta_0/(\Theta_0 + A_w \xi)]\vartheta(T/\Theta_0)\}, \quad (11)$$

где  $E(\Theta/T) = 0.5 + [\exp(\Theta/T) - 1]^{-1}$ ,  $\vartheta(T/\Theta_0) = 1 - (T/\Theta_0)\{d \ln[\lambda(T/\Theta_0)]/d(T/\Theta_0)\}$ . В случае высоких температур (т.е. при  $T > 0.3\Theta_0$ ) данные функции упрощаются:  $E(\Theta/T < 1) \cong T/\Theta_0$ ,  $\vartheta(T/\Theta_0 \gg 1) \cong 1$ . Кроме того, в случае малости энергии нулевых колебаний по сравнению с энергией химической связи, т.е. при  $6D \gg k_B A_w \xi^2$  (это условие не выполняется только для квантовых кристаллов типа He

и Ne), выражение (9) можно преобразовать к виду  $\Theta_0 \cong (6DA_w/k_B)^{1/2}$  [19]. Тогда (11) можно упростить:

$$\sigma(T, R, N) = -[k_3(N = \infty)/12c^2 \alpha_s] \{DU(R) + [3k_B T/k_3(N, f)]\}. \quad (12)$$

Из данного выражения для области высоких температур имеем

$$(d\sigma/dT)_V = -k_B/4c^2 \alpha_s k_3^*(N, f). \quad (13)$$

Для изобарического изменения функции  $\sigma(T)$  при  $N = \infty$  и  $R = 1$  получим

$$(d\sigma/dT)_P = (d\sigma/dT)_V + (d\sigma/dV)_T V \alpha_p \cong (d\sigma/dT)_V - (2/3)\sigma \alpha_p, \quad (14)$$

где  $\alpha_p = V^{-1}(dV/dT)_P$  — коэффициент теплового расширения.

Для макрокристаллов ( $N = \infty$ ) при нулевом давлении (т.е. при  $R = 1$ ) и температуре их плавления  $T_m$  функции (12)–(14) примут вид

$$\sigma = (k_B/4r_0^2 \alpha^{2/3}) [k_3(N = \infty)(D/3k_B) - T_m],$$

$$(d\sigma/dT)_V = -k_B/4r_0^2 \alpha^{2/3}, \quad (15)$$

$$(d\sigma/dT)_P \cong (d\sigma/dT)_V - 0.0533\sigma/T_m. \quad (16)$$

При этом для величины  $\alpha_s$  использовалось приближение  $\alpha_s \cong \alpha^{2/3}$ . В расчетах  $(d\sigma/dT)_P$  величину  $\alpha_p$  при температуре плавления оценивали из соотношения  $\alpha_p T_m \cong 0.08$  [20], которое хорошо выполняется для приведенных в таблице металлов. К сожалению, в литературе отсутствуют экспериментальные данные по величине  $-(d\sigma/dT)_P$  для твердой фазы, но имеется обширный материал для жидкостей [21]. Расчеты показали, что величина  $-(d\sigma/dT)_P$  для кристаллов несколько меньше аналогичного параметра, экспериментально полученного для жидкой фазы, находящейся при температуре плавления [21].

В таблице представлены результаты расчетов по формулам (15) и (16) для 25 металлов. Как видно из сравнения с экспериментальными оценками  $\sigma_{\text{exp}}$  [2,22,23], согласие с данными расчетов достаточно хорошее. Это позволяет применить выражения (12) и (13) для изучения зависимости поверхностной энергии нанокристаллов как от их размера, так и от формы их поверхности.

## 5. Влияние размера и формы на величину поверхностной энергии

Из формул (5), (12) и (13) при  $N \gg N_{\text{min}} = 8$  можно получить выражения

$$\sigma_N = d\sigma/d(1/N^{1/3}) \cong -(k_B T/4c^2) Z_s^*(f) = \sigma_{TN} T,$$

$$\sigma_d = d\sigma/d(c/d) \cong -(k_B T/4c^2) 3^{1/2} \alpha^{1/3} L_d(f) = \sigma_{Td} T, \quad (17)$$

Результаты расчетов поверхностной свободной энергии для макрокристаллов при температуре их плавления и  $R = 1$  (размерность  $\sigma$  и  $\sigma_{\text{exp}} — \text{mJ/m}^2$ ,  $(d\sigma/dT) — \mu\text{J/m}^2 \cdot \text{K}$ )

Металл	$r_0$ , nm [16]	$D/k_B$ , K [16]	$T_m$ , K [24]	$-(d\sigma/dT)_V$ (15)	$-(d\sigma/dT)_P$ (16)	$\sigma$ (15)	$\sigma_{\text{exp}}$
ГЦК-структура							
Cu	0.2549	6841.19	1356	67.0	135.5	1741	1730 [2] 1690–1780 [22] 1450–1810 [23]
Ag	0.2876	5736.99	1234	53.0	102.4	1142	1205 [2] 1050–2250 [23]
Au	0.2875	7411.60	1336	52.6	112.1	1490	1410 [2] 1250–1530 [23]
Al	0.2854	6630.61	932	53.4	131.6	1366	1020 [2] 940–1340 [23]
$\beta$ -Co	0.249	8638.4	1765	70.0	139.4	2298	1800–2140 [22] 2465–2725 [23]
Pb	0.3477	3944.85	601	36.0	84.5	546	560 [2] 555–630 [23]
Ni	0.2478	8706.50	1728	70.8	143.2	2344	1725 [22] 1640–2500 [23]
Pt	0.2789	11 367.70	2042	56.0	119.4	2428	1600–1965 [23]
ОЦК-структура							
Li	0.3008	4927.9	453.70	45.4	113.1	576	460 [2]
Na	0.3661	3303.3	370.97	30.7	67.9	259	230 [2]
K	0.4541	2730.6	336.40	19.9	41.8	138	130 [2]
Rb	0.4857	2506.6	312.00	17.4	36.4	111	104 [2]
Cs	0.5360	2360.0	301.80	14.3	29.5	86	80 [2]
V	0.2606	15 581.1	2193	60.5	118.4	2381	2300 [2]
Nb	0.2865	21 716.3	2740	50.1	103.9	2762	2100 [22] 2000–2264 [23]
Ta	0.2865	21 303.8	3250	50.1	94.1	2681	2480 [2] 2410–2550 [23]
$\delta$ -Fe	0.2478	12 574.6	1809	66.9	129.5	2123	2170 [2] 1750–2150 [22] 1720–2100 [23]
Cr	0.2495	12 128.9	2176	66.0	114.8	1991	2400 [22] 2070–2110 [23]
Mo	0.2720	19 822.1	2890	55.5	106.7	2775	2100 [22] 1865–2680 [23]
W	0.2737	25 589.0	3650	54.9	106.7	3543	2610–3190 [22] 2668–2712 [23]
ГПУ-структура							
Mg	0.3188	2985.3	923	42.8	70.1	472	688 [2]
Zn	0.2762	2678.1	693	57.0	100.9	571	830–880 [23]
Cd	0.3112	2286.9	594	45.0	79.5	384	696 [2] 665–685 [23]
Ti	0.2930	9472.4	1940	50.7	100.8	1821	1700 [22,23]
Zr	0.3199	12 274.7	2125	42.5	92.6	1996	1850 [23]

Примечание. Сведения о температуре плавления и структуре кристаллов при плавлении взяты из [24].

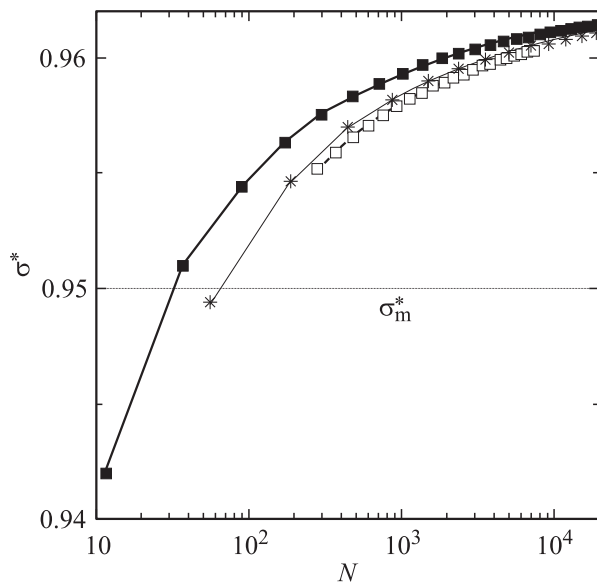
где введены обозначения

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{TN}} &= [d(d\sigma/dT)_V/d(1/N^{1/3})]_c \\ &= -(k_B/12c^2)(2f^{1/3} + f^{-2/3}), \\ \sigma_{\text{Td}} &= [d(d\sigma/dT)_V/d(c/d)]_c \\ &= -(k_B/12c^2)\alpha^{1/3}(2 + f^{-1})(2 + f^2)^{1/2}. \end{aligned} \quad (18)$$

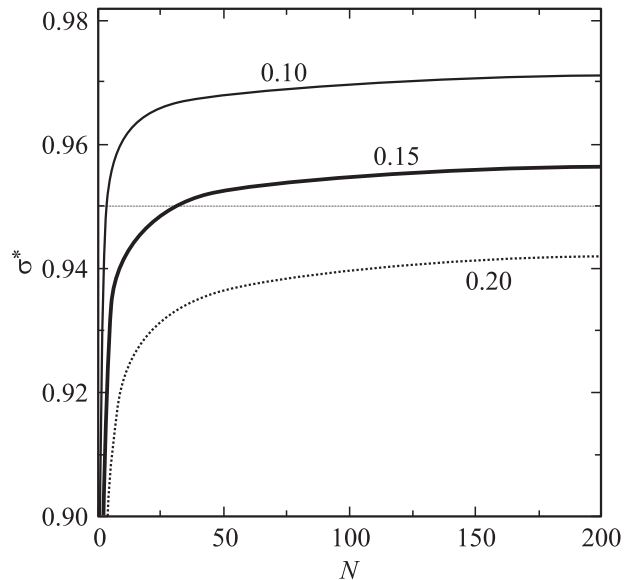
Эти соотношения показывают, что поверхностная энергия является линейной функцией аргументов  $1/N^{1/3}$  или  $c/d$ , причем наклон зависимости  $\sigma$  от размера усиливается при отклонении величины  $f$  от единицы (рис. 1 и 2), т.е. при деформации кубической формы.

Зависимость относительной поверхностной энергии  $\sigma^* = 12\alpha_s \sigma r_0^2/k_3(N = \infty)D$  от числа атомов, формы по-

верхности и температуры (для высоких температур) при  $R = 1$  имеет вид (см. (12))  $\sigma^* = 1 - [3\tau/k_3(N, f)]$ . Для нанокристаллов с ГЦК-структурой зависимость  $\sigma^*(N, f)$  представлена на рис. 3. Относительная температура  $\tau$  при этом бралась равной  $\tau = k_B T/D = 0.15$  (рис. 3). На рис. 4 показано изменение функции  $\sigma^*(N)$  с ростом температуры от  $\tau = 0.1$  до  $0.2$  (для кубических нанокристаллов в области высоких температур при  $R = 1$ ). Из полученных результатов видно, что функция  $\sigma^*$  слабо зависит от размера. Для ГЦК-нанокристаллов (особенно с кубической формой), где  $N \geq 500$ , можно полагать величину  $\sigma^*$  не зависящей от размера (а значит, и от формы). Аналогичный результат был получен методом численного моделирования также и для жидкой сферической капли [6]. Именно слабая зависимость  $\sigma_N$  оправдывает использование экспериментальных данных  $\sigma(N = \infty)$  при расчетах теплофизических свойств нанокристаллов, как это делалось во многих работах. Но с ростом температуры размерная „изоморфная“ зависимость  $\sigma(N, f = \text{const})$  усиливается, особенно для деформированных нанокристаллов (рис. 2–4). Отметим, что в [6] также обнаружено усиление зависимости  $\sigma(N)$  при деформации сферической капли в сплюснутую, эллиптическую. Вместе с тем по причинам, указанным в разделе 3, общая зависимость



**Рис. 3.** Зависимость относительного значения поверхностной свободной энергии  $\sigma^* = 12\alpha_s \sigma r_0^2/k_3(N = \infty)D$  от числа атомов и формы поверхности для нанокристаллов с ГЦК-структурой. Относительная температура равна  $\tau = k_B T/D = 0.15$ . Темные квадраты — расчет для кубических ( $f = 1$ ), звездочки — расчет для стержневидных ( $f = 5$ ), светлые квадраты — расчет для пластинчатых ( $f = 0.2$ ) изоморф. Горизонтальная пунктирная линия соответствует величине относительной поверхностной энергии  $\sigma_m^* = 0.95$ , при которой кристаллы плавятся независимо от размера  $N$  или формы  $f$ . Полагалось, что нанокристаллы имеют ГЦК-структуру, а расстояние между центрами ближайших атомов равно координате минимума межатомного потенциала:  $c = r_0$  (т.е.  $R = 1$ ).



**Рис. 4.** Зависимость относительного значения поверхностной свободной энергии  $\sigma^* = 12\alpha_s \sigma r_0^2/k_3(N = \infty)D$  от числа атомов и температуры для изоморфных нанокристаллов с кубической формой ( $f = 1$ ). Полагалось, что нанокристаллы имеют ГЦК-структуру с  $c = r_0$  (т.е.  $R = 1$ ). Числа около кривых — значения относительной температуры  $\tau$ . Горизонтальная линия соответствует величине относительной поверхностной энергии  $\sigma_m^* = 0.95$ , при которой кристаллы плавятся при изохорическом нагреве ( $R = 1$ ) независимо от размера  $N$  или формы поверхности  $f$ .

$\sigma^*(N)$  будет иметь осциллирующий вид с максимумами в точках  $N_{\text{cube}}$ , где и функция  $k_3(N)$  имеет максимумы.

## 6. О постоянстве поверхностной энергии при плавлении

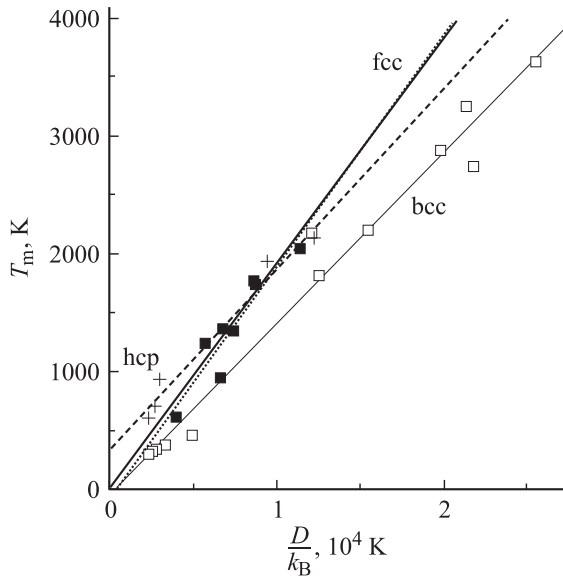
Если допустить, что при плавлении нанокристалла любого размера выполняется критерий Линдемана [25–27]

$$R_m \cong \text{const} \cong (1.1)^{-1} = 0.909, \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \tau_m^*(N, f) &= [T_m(N, f)/T_m(N = \infty)] \\ &\cong [\Theta_0(N, f)/\Theta_0(N = \infty)]^2 \cong k_3^*(N, f). \end{aligned}$$

Тогда из (12) можно получить (здесь  $\sigma^* = 12\alpha_s \sigma \times r_0^2/k_3(N = \infty)D$ ,  $\tau = k_B T/D$ )

$$\begin{aligned} \sigma^*(T_m(N, f)) &= R_m^2 \{ [-U(R_m)] - [3\tau_m(N, f)/k_3(N, f)] \} \\ &\cong R_m^2 \{ [-U(R_m)] - 3[\tau_m(N = \infty)/k_3(N = \infty)] \\ &\times [\tau_m^*(N, f)/k_3^*(N, f)] \} \cong R_m^2 \{ [-U(R_m)] \\ &- 3[\tau_m(N = \infty)/k_3(N = \infty)] \} = \sigma_m^*(k_3(N = \infty)). \quad (20) \end{aligned}$$



**Рис. 5.** Зависимость температуры плавления от глубины межатомного потенциала для металлов, приведенных в таблице. Темные квадраты ГЦК-, светлые квадраты — ОЦК-, крестики — ГПУ-структура. Прямые линии показывают линейные зависимости  $T_m = A(D/k_B) + B$ . Жирная сплошная линия отвечает зависимости полученной в [21]:  $A = 0.1923$ ;  $B = 0$ . Остальные линии получены с помощью компьютерной обработки данных таблицы. Пунктирная — ГЦК-структура:  $A = 0.198$ ,  $B = -93.207$ , коэффициент корреляции  $R_{\text{cor}} = 0.939$  (пунктирная линия почти сливается с жирной); тонкая сплошная — ОЦК-структура:  $A = 0.146$ ,  $B = -52.248$ ,  $R_{\text{cor}} = 0.988$ ; штриховая — ГПУ-структура:  $A = 0.154$ ,  $B = 338.914$ ,  $R_{\text{cor}} = 0.986$ .

При этом величина относительной поверхностной энергии при температуре плавления  $\sigma_m^*$  не будет зависеть ни от размера, ни от формы нанокристалла. Соотношение (20) означает, что относительная величина поверхностной энергии нанокристалла (любого размера и формы) при температуре его плавления (которая сама зависит от  $N$  и  $f$ ) есть величина постоянная, определяемая микроструктурой нанокристалла. Как видно из рис. 5, величина  $\tau_m(N = \infty) = k_B T_m(N = \infty)/D$  приблизительно постоянна для металлов из таблицы:  $\tau_m(N = \infty) \cong 0.15$  (для ГПУ и ОЦК),  $0.20$  (для ГЦК). Тогда при  $R_m \cong 1$  из (20) можно получить для металлов с определенной микроструктурой следующие оценки:

$$\sigma_m^*(R_m = 1) \cong 1 - [3\tau_m(N = \infty)/k_3] \cong \begin{cases} 1 - 3(0.15/12) = 0.963 & \text{для ГПУ-структуры,} \\ 1 - 3(0.20/12) = 0.950 & \text{для ГЦК-структуры,} \\ 1 - 3(0.15/8) = 0.944 & \text{для ОЦК-структуры.} \end{cases} \quad (21)$$

На рис. 3 и 4 для ГЦК-нанокристаллов взято значение  $\sigma_m^* = 0.950$ . Видно, что размер, при котором нанокристалл переходит в жидкую фазу, увеличивается при отклонении формы нанокристалла от кубической (рис. 3). Из набора изоморфных (с данным значением  $f$ ) нанокристаллов более нагретые будут плавиться при

большем размере (рис. 4). Причем если  $\tau \geq \tau_m(N = \infty)$ , то зависимость  $\sigma^*(N)$  будет лежать ниже величины  $\sigma_m^*$  (см. изотерму  $\tau = 0.20$  на рис. 4). Таким образом, исходя из критерия плавления Линдемманна (19), получаем другой критерий плавления: нанокристалл плавится, когда его поверхностная энергия уменьшается до определенной в (20), не зависящей от размера и формы величины. Отметим, что оценки (21) устанавливают значение  $\sigma_m^*$  для изохорического ( $R = 1$ ) нагрева. В случае же изобарического нагрева величина предельного значения  $\sigma_m^*$  будет меньше оценок (21) ввиду уменьшения параметра  $R$ . Например, из критерия Линдемманна (19) при  $a = 6$  и  $b = 12$  (потенциал Леннарда-Джонса) вместо (21) из (20) можно получить оценки

$$\sigma_m^*(R_m = 1.1^{-1}) \cong \begin{cases} 0.639 & \text{для ГПУ-структуры,} \\ 0.628 & \text{для ГЦК-структуры,} \\ 0.623 & \text{для ОЦК-структуры.} \end{cases} \quad (22)$$

При этом необходимо учесть, что рис. 3 и 4 построены на основе (12) при  $R = 1$ . Если же в расчетах брать  $R = 1.1^{-1}$ , то кривые на рис. 3 и 4 пройдут несколько ниже, но качественная картина при этом не изменится, так как и величина  $\sigma_m^*$  (в соответствии с (22)) будет лежать ниже. Но если в расчетах взять  $R_m = 1.1^{-1}$  и  $\tau_m(N = \infty) = 0.2$ , то изотермы  $\sigma^*(N)$  на рис. 3 и 4 будут лежать ниже отметки  $\sigma_m^*(R_m = 1.1^{-1}) \cong 0.628$ , соответствующей плавлению ГЦК-макрокристалла. Поскольку температура плавления является линейной функцией глубины потенциала (7) (рис. 5), величина поверхностной энергии при температуре плавления нанокристалла будет определяться только микроструктурой и параметрами межатомного потенциала

$$\begin{aligned} \sigma(T_m(N, f)) &= \sigma_m^*[k_3(N = \infty)D/12\alpha_s r_0^2] \cong R_m^2 \{ [-U(R_m)] \\ &\quad - [3\tau_m(N = \infty)/k_3(N = \infty)] \} [k_3(N = \infty)D/12\alpha_s r_0^2] \\ &= \sigma_m(k_3, D, r_0). \end{aligned}$$

Величина  $S_a(T_m) = 6\alpha_s (r_0/R_m)^2$  представляет собой площадь поверхности кубика, вмещающего один атом при температуре плавления макрокристалла. Значение другого сомножителя  $E_s(T_m) = [k_3(N = \infty)/2] \times D[-U(R_m)] - (3/2)k_B T_m(N = \infty)$  определяет энергию сублимации (на атом) макрокристалла при температуре плавления (второе слагаемое — средняя энергия, приходящаяся на три степени свободы атом при температуре плавления макрокристалла). Поэтому (20) можно переписать в физически наглядном виде

$$\sigma_m(k_3, D, r_0) = E_s(T_m)/S_a(T_m). \quad (23)$$

Таким образом, для веществ, у которых  $T_m(N = \infty) \gg \Theta_0(N = \infty)$ , поверхностная энергия кристалла (любого размера и формы) при температуре плавления  $T_m(N, f)$  равна энергии, необходимой для разделения макрокристалла на отдельные атомы (при

$T_m(N = \infty)$ ), отнесенной к площади созданной таким образом при  $T_m(N = \infty)$  поверхности образовавшихся свободных атомов. Именно поэтому величина  $\sigma_m$  не будет зависеть от размера и формы кристалла, а будет определяться только параметрами межатомного потенциала (7) и первым координационным числом  $k_3(N = \infty)$ . Выраженная же в относительных единицах (которые являются соответствующей комбинацией параметров межатомного потенциала (7)) величина  $\sigma^* = 12\alpha_s \sigma r_0^2 / k_3(N = \infty) D$  оказывается уже не зависящей от характеристик конкретного металла и становится, таким образом, величиной, приблизительно постоянной для металлов с определенной микроструктурой. Именно это и описывают выражения (20)–(23).

Экспериментальные значения поверхностной энергии на разных гранях кристалла в общем случае различны [15]. Причем, поскольку эта разница сохраняется до  $T = 0$ , она, по всей видимости, обусловлена различной плотностью упаковки атомов на гранях разной ориентации  $\{hkl\}$ . Например, для ГЦК-структуры атом в плоскости наиболее упакованной грани (111) имеет  $k_2 = 6$  ближайших соседей, в плоскости грани (100)  $k_2 = 4$ , а в плоскости грани (110) атомы образуют цепочечные структуры с  $k_2 \cong 4-2$  [15]. Поэтому для этих граней ГЦК-кристалла имеем

$$\alpha_s \cong \pi / 4k_y(2) = \begin{cases} 0.8660 & \text{для грани (111), где } k_2 = 6 \text{ и } k_y(2) = 0.9069, \\ 0.7854 & \text{для грани (100), где } k_2 = 4 \text{ и } k_y(2) = 0.7854, \\ 1.1-1.5 & \text{для грани (110), где } k_2 \cong 4-2 \\ & \text{и } k_y(2) \cong 0.7-0.5. \end{cases}$$

Примем полученный здесь критерий плавления, согласно которому грань плавится, когда ее поверхностная энергия уменьшается до определенной в (20)–(23) величины, одинаковой для всех возможных граней. Тогда на основании (12) легко понять, что и температура плавления на разных гранях кристалла также должна быть различной. Например, для ГЦК-структуры имеем  $T_m(111) > T_m(100) > T_m(110)$ . Именно этот эффект и наблюдается в экспериментах на различных гранях металлов и полупроводников [28–30].

Как видно из рис. 3, при  $N = \text{const}$  максимальное значение поверхностной энергии имеют нанокристаллы с кубической формой (т.е. при  $f = 1$ ). Это приводит к следующим закономерностям.

1) Нанокристалл с некубической формой будет иметь температуру плавления (а также и температуру сублимации), меньшую, чем его кубичный изомер (т.е. нанокристалл с тем же значением  $N$ , но с кубической формой), который находится при тех же внешних условиях.

2) Поэтому нанокристалл с некубической формой, расплавившись (либо испарившись), может сразу же кристаллизироваться в более жаростойкую изомерную кубическую форму.

3) Теплота кристаллизации образовавшейся из некубичного нанокристалла капли (или газа) при переходе

в кубичный нанокристалл-изомер будет больше, чем скрытая теплота плавления (или сублимации) исходного нанокристалла-изомера с некубической формой.

4) Нанокристалл с некубической формой должен легче слипаться (с окружающими поверхностями), чем нанокристалл-изомер с кубической формой. Это проявляется тем заметнее, чем больше форма нанокристалла отклоняется от кубической.

5) Некубичные нанокристаллы будут легче вступать в различные химические реакции, чем их кубичные изомеры. Это различие тем значительнее, чем заметнее форма нанокристалла отклоняется от кубической.

## 7. О фрагментации и дендритизации кристалла

Из (11) и (12) видно, что при определенных значениях  $R, T, N$  (либо  $d^*$ ) и  $f$  может реализоваться ситуация, когда будет выполняться условие  $\sigma < 0$ . При этом условии системе энергетически выгоднее увеличить площадь поверхности либо путем самораспада на составляющие части (фрагментация), либо путем перестройки формы поверхности в определенную ажурную структуру (дендритизация). Из (12) видно, что это условие фрагментации и дендритизации (F–D-условие) выполняется, если соблюдено неравенство

$$-k_3(N, f)U(R) < 3k_B T / D. \quad (24)$$

Случай „холодной“ фрагментации и дендритизации ( $-k_3(N, f)U(R) < 0$ ) был изучен в [13] при рассмотрении энергии связи нанокристалла при  $T = 0$ . Если же  $T > 0$ , то достичь выполнимости F–D-условия (24) можно следующими способами: 1) барическим — за счет изменения  $R$  при  $T, N, f = \text{const}$  [13]; 2) термическим — за счет увеличения  $T$  при  $R, N, f = \text{const}$  [31]; 3) размерным — за счет уменьшения  $N$  при  $R, T, f = \text{const}$  [5]; 4) деформационным — отклоняя величину  $f$  от единицы при  $R, T, N = \text{const}$ , т.е. при изотермо-изохорическом отклонении формы от кубической.

При достижении условия (24) любым из четырех способов может реализоваться экзотермический процесс самораспада кристалла на дендритные осколки с максимально возможной площадью поверхности (F–D-процесс). Перепишем (24) в виде

$$R^b - (b/a)R^a + 3[(b-a)\tau / ak_3(N, f)] > 0, \quad (25)$$

$$R = r_0/c, \quad \tau = k_B T / D.$$

Полагая  $b = 2a$ , из (25) получим, что (24) может достигаться как при всестороннем сжатии (com), так и при всестороннем растяжении (str) системы, если выполняются неравенства

$$R_{\text{com}}^a > 1 + (1 - \tau_{\text{fr}})^{1/2},$$

$$R_{\text{str}}^a < 1 - (1 - \tau_{\text{fr}})^{1/2}, \quad \tau_{\text{fr}} = 3\tau / k_3(N, f). \quad (26)$$

При этом чем меньше величина  $k_3(N, f)$ , тем при меньшем сжатии либо растяжении может реализоваться F–D-процесс.



Исходя из критерия Линдемманна (19), можно принять, что при плавлении соблюдается соотношение  $\tau_m(N, f)/k_3(N, f) \cong \tau_m(N = \infty)/k_3(N = \infty)$ . Отсюда легко видеть, что при плавлении величина  $\tau_{fr}(T_m) = 3\tau_m(N, f)/k_3(N, f) \cong 3\tau_m(N = \infty)/k_3(N = \infty) \ll 1$  не зависит от размера и формы нанокристалла. Поэтому полученные из (26) значения  $R_{com}(T_m)$  и  $R_{str}(T_m)$ , определяющие степени сжатия и растяжения при температуре плавления (которая сама зависит от  $N$  и  $f$ ), начиная с которых может реализоваться F–D-процесс, оказываются одинаковыми для любого нанокристалла. Например, из рис. 5 для ГЦК-кристалла имеем  $\tau_m(N = \infty) \cong 0.2$ ,  $\tau_{fr}(T_m) \cong 0.05$ ,  $R_{com}(T_m) > 1.975^{1/a}$ ,  $R_{str}(T_m) < 0.025^{1/a}$ . Если  $a = 6$  (это характерно для ван-дер-ваальсовой связи [16]), то для реализации F–D-процесса при плавлении кристалла путем его сжатия должно быть выполнено неравенство  $c(T_m)/r_0 < 0.893$ , а путем его растяжения — неравенство  $c(T_m)/r_0 > 1.845$ . Если же взять  $a = 2$  (это выполняется для алмаза, Si, Ge,  $\alpha$ -Sn [32] и ряда металлов [16]), для реализации F–D-процесса при плавлении путем сжатия должно выполняться соотношение  $c(T_m)/r_0 < 0.712$ , а путем растяжения — соотношение  $c(T_m)/r_0 > 6.284$ . Из этих оценок видно, что проявление F–D-процесса при плавлении путем сжатия либо растяжения кристалла перспективнее искать в веществах с ван-дер-ваальсовой связью, чем в металлах или полупроводниках.

Экспериментальные работы, в которых был обнаружен эффект барической фрагментации кристаллов, обсуждались в [13]. Отметим, что на возможность размерной и термической фрагментации нанокристаллов указывалось ранее и другими авторами. Например, возможность „автодиспергирования“ нанокристаллов 3d-металлов размером менее 20 nm отмечалась в работе [5], где рассчитывалась поверхностная энергия „холодного нанокристалла“. В работе [31] методом молекулярной динамики была изучена фрагментация цепочки из 100 атомов. Результаты всех этих работ подтверждают сделанные здесь выводы об условиях реализации процесса фрагментации, а следовательно, и о влиянии формы поверхности нанокристалла на размерную зависимость поверхностной энергии  $\sigma(N, f)$ .

## 8. О связи $\sigma$ с энергиями сублимации и образования вакансии

В работе [33] для макрокристаллов простых веществ были предложены следующие феноменологические соотношения:

$$4\pi r_0^2 \sigma(N = \infty)/E_s(T = 0) \cong C_s = 0.6-0.7 \cong 2/3, \quad (27)$$

$$\varepsilon_v/4\pi r_0^2 \sigma(N = \infty) \cong C_v \cong 1/2. \quad (28)$$

Здесь  $E_s(T = 0)$  — энергия сублимации (на атом) макрокристалла при  $T = 0$ ;  $\varepsilon_v$  — энергия создания вакансии (которая имеет форму сферы) в объеме макрокристалла. При выводе (27) предполагалось, что в

процессе сублимации кристалла из  $N$  атомов производится работа по созданию поверхности свободных атомов, причем эта работа пропорциональна величине  $4\pi r_0^2 \sigma(N = \infty)N$ . При получении же (28) считалось, что энергия образования вакансии равна определенной доле от работы по созданию полой поверхности радиусом  $r_0$  в упругом континууме кристалла. Выполнимость (27) легко понять, исходя из выражений (12) и (20)–(23). Что касается (28), то, как было показано в [34,35], на основе критерия Линдемманна (19) можно получить  $\varepsilon_v/k_B T_m(N = \infty) \cong 10$ . Используя это соотношение и зависимости, следующие из рис. 5 и (22):  $k_B T_m(N = \infty) \sim D \sim \sigma_m S_a(T_m)$ , можно сделать вывод о том, что выражение (28) для области высоких температур выполняется приближенно. Более того, в работе [36] были вычислены энергии образования вакансий для разных граней ряда ГЦК-металлов и получено, что  $\varepsilon_v(111) > \varepsilon_v(100) > \varepsilon_v(110)$ . Исходя из этих неравенств, выражения (28) и критерия плавления (20)–(23), получаем соотношение  $T_m(111) > T_m(100) > T_m(110)$ . Данное соотношение (которое выводилось другим путем в разделе 6) хорошо подтверждается экспериментальными фактами [28–30]. Но в области низких температур величина  $\varepsilon_v$  заметно уменьшается с понижением температуры [35,37]. С другой стороны, как видно из (12) и рис. 4,  $\sigma$  возрастает с понижением температуры. Это приводит к тому, что соотношение (28) при низких температурах соблюдаться уже не будет. Поэтому в [33] и было обнаружено нарушение соотношения (28) для кристаллов инертных газов, где наблюдается существенная зависимость  $\varepsilon_v(T)$ .

## 9. О тождественности поверхностной энергии и поверхностного натяжения

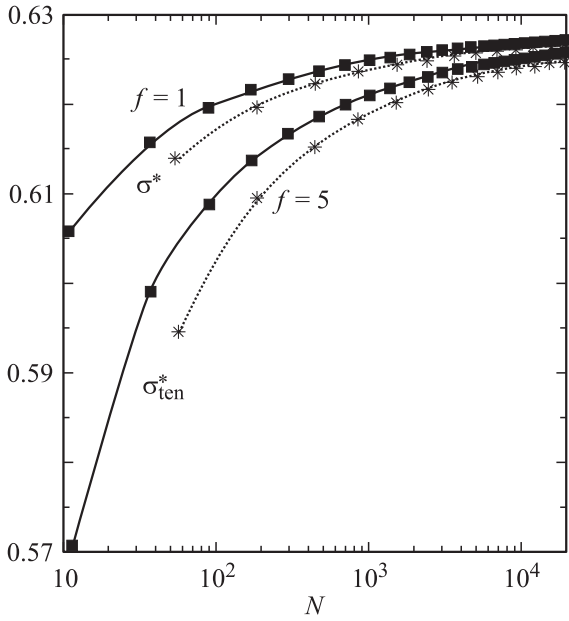
Следует заметить, что в [33] в соотношениях (27) и (28) вместо  $\sigma(N = \infty)$  использовалась функция  $\sigma_{ten}(N = \infty)$ , т.е. поверхностное натяжение макрокристаллов. Исходя из (3), (5) и (6), для  $\sigma_{ten}(N)$  можно получить (здесь обозначено  $k_3^* = k_3^*(N, f)$ )

$$\begin{aligned} \sigma_{ten} &= \sigma + \Sigma(d\sigma/dk_3^*)_{N,V,T}(dk_3^*/df)_{\alpha,N}/(d\Sigma/df)_{\alpha,N,c} \\ &= \sigma - (1 - k_3^*)(d\sigma/dk_3^*)_{N,V,T}. \end{aligned} \quad (29)$$

Используя (12), для области высоких температур имеем

$$\begin{aligned} \sigma_{ten} &= \sigma - (1 - k_3^*)k_B T/4c^2 \alpha_s (k_3^*)^2 \\ &= \{k_3(\infty)D[-U(R)] - [3k_B T/(k_3^*)^2]\}/(12c^2 \alpha_s), \quad (30) \\ (d\sigma_{ten}/dT)_V &= -k_B/4c^2 \alpha_s (k_3^*)^2. \quad (31) \end{aligned}$$

Отсюда видно, что  $\sigma_{ten}$  убывает при уменьшении  $N$  заметнее, чем  $\sigma$ .  $\sigma_{ten}$  уменьшается сильнее, чем  $\sigma$ , и при росте температуры. Но разница между  $\sigma_{ten}$  и  $\sigma$  мала и исчезает при  $N \rightarrow \infty$ . Как видно из (30),  $\sigma_{ten} \rightarrow \sigma$ , если  $k_3^*(N \rightarrow \infty, f) \rightarrow 1$ .



**Рис. 6.** Зависимость поверхностной энергии  $\sigma^* = 12\alpha_s \sigma r_0^2 / k_3(\infty)D$  (две верхние линии) и поверхностного натяжения  $\sigma_{ten}^* = 12\alpha_s \sigma_{ten} r_0^2 / k_3(\infty)D$  (две нижние линии) от числа атомов и формы поверхности для нанокристаллов с ГЦК-структурой при относительной температуре  $\tau = 0.2$ . В потенциале (7) степени равны  $a = 6$ ,  $b = 12$ . Квадраты и сплошные линии — изомеры кубических нанокристаллов ( $f = 1$ ), звездочки и пунктирные линии — изомеры стержневидных нанокристаллов ( $f = 5$ ). Полагалось, что расстояние между центрами ближайших атомов равно  $c = 1.1r_0$ , т.е.  $R = 0.909$ .

На рис. 6 представлены изомерные зависимости  $\sigma(N)$  и  $\sigma_{ten}(N)$  для кубических ( $f = 1$ ) и стержневидных ( $f = 5$ ) нанокристаллов при температуре плавления  $\tau = k_B T_m / D \cong 0.2$ . Расстояние между центрами ближайших атомов бралось равным тому, которое следует из критерия Линдемманна (19):  $c = 1.1r_0$ , т.е.  $R = 0.909$ . Из рис. 6 видно, что даже при максимально возможных значениях  $T$  и  $c$  (при которых величина первого слагаемого в (30) минимальна, а второго максимальна) разница между функциями  $\sigma(N)$  и  $\sigma_{ten}(N)$  незначительна, а при  $N > 1000$  можно с хорошей точностью считать, что эти функции тождественны. Этот вывод согласуется с результатами теоретической работы [11]. Поэтому результаты, полученные здесь для функции  $\sigma(N, f)$ , справедливы и для функции  $\sigma_{ten}(N, f)$ . Тождественность этих функций для макрокристаллов простых веществ, т.е.  $\sigma_{ten}(N = \infty) = \sigma(N = \infty)$ , отмечалась также и в обзоре [23], где были проанализированы результаты многих экспериментальных работ.

Исходя из функционального подобия уравнений для вычисления поверхностного натяжения и поверхностного напряжения (см. (3)), можно полагать, что при  $N > 1000$  с хорошей точностью выполняется равенство и этих функций, т.е.  $\sigma_{str} = \sigma_{ten}$ .

## 10. О „биморфизме“ нанокристалла

На рис. 1 приведены зависимости функций формы  $X_s(f)$ ,  $Z_d(f)$  и  $L_d(f)$ , из вида которых следует, что для трехмерных нанокристаллов может реализоваться явление „биморфизма“. Суть биморфизма (дословно „двуличия“) состоит в равенстве функций формы для пластинчатых (plate) и стержневидных (rod) нанокристаллов. Как следует из раздела 2 и выражений (8), (9), (11), (19) и (30), это приводит к равенствам среднего координационного числа, свободной энергии, характеристических температур, поверхностной энергии, температуры плавления и поверхностного натяжения для пластинчатой и стержневидной формы нанокристалла при  $\alpha = \text{const}$ , т.е.

$$k_3(\text{plate}) = k_3(\text{rod}), \quad \Theta(\text{plate}) = \Theta(\text{rod}), \quad F(\text{plate}) = F(\text{rod}),$$

$$\sigma(\text{plate}) = \sigma(\text{rod}), \quad T_m(\text{plate}) = T_m(\text{rod}),$$

$$\sigma_{ten}(\text{plate}) = \sigma_{ten}(\text{rod}). \quad (32)$$

При этом биморфизм может реализоваться двумя путями: при  $N = \text{const}$  и  $d = \text{const}$ .

а) Биморфизм для „изомерных“ (т.е. при  $N = \text{const}$ ) нанокристаллов реализуется при условии  $k_3(N, f_p < 1) = k_3(N, f_r > 1)$ , которое сводится к уравнению

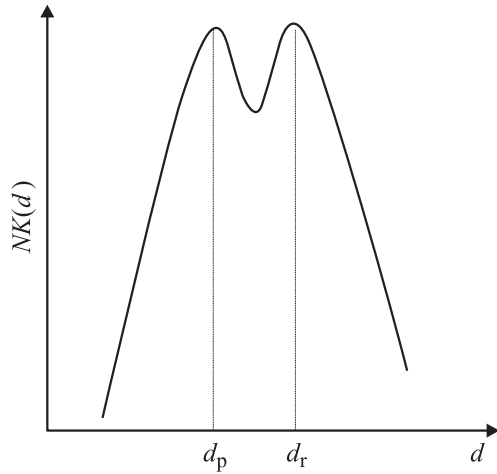
$$Z_s(f_p < 1) = Z_s(f_r > 1), \quad (33)$$

где индексы  $p$  и  $r$  относятся к пластинчатой и стержневидной форме соответственно. Равенство (33) означает, что сплюснутая и вытянутая формы для нанокристалла с данным числом атомов имеют одинаковые параметры (32). Поэтому нанокристалл, состоящий из некубического числа атомов ( $N \neq N_{\text{cube}}$ ), с равной вероятностью может иметь два габитуса: пластинчатый и стержневидный. Это может приводить к двум эффектам.

1) Бимодальность в распределении числа изомерных нанокристаллов по диаметру схематично представлена на рис. 7. При одинаковых внешних условиях могут образовываться как кубические, так и пластинчатые и стержневидные нанокристаллы, состоящие из равного числа атомов. При этом образующиеся некубические изомеры (имеющие равные значения  $N$ ,  $k_3(N)$  и  $Z_s$ , а потому и равные массы и энергии связи) могут характеризоваться разными диаметрами  $d_r > d_p$ , т.е. стержневидные нанокристаллы больше, чем пластинчатые. Для разности диаметров таких некубических нанокристаллов из (6) можно получить

$$\begin{aligned} \Delta d^* &= d^*(f_r) - d^*(f_p) \\ &= 3^{1/2} \alpha_d (N \alpha)^{1/3} [Z_d(f_r) - Z_d(f_p)], \end{aligned} \quad (34)$$

где значения  $f_r$  и  $f_p$  определяются из условия (33). Например, из рис. 1 следует, что значение функции формы  $Z_s = 2^{1/3}$  могут иметь как пластинчатые ( $f_p = 0.25$ ), так и вытянутые ( $f_r = 5.1$ ) изомеры. Это приводит к



**Рис. 7.** Бимодальное распределение нанокристаллов с равным значением числа атомов  $N$  по диаметру  $d$  (часто называемому „размером“). Величина  $NK(d)$  — число изомерных нанокристаллов в массиве, которые имеют размер, равный  $d$ . Вертикальные линии показывают величину размера, при котором наблюдается максимум для пластинчатых  $d_p$  и стержневидных  $d_r$  форм поверхности нанокристаллов.

тому, что нанокристаллы с равной массой и указанными в (32) параметрами имеют разные значения диаметра (который обычно и измеряют в микроскопе, называя его „размером“). В данном случае для диаметра таких некубических нанокристаллов, где  $Z_s = 2^{1/3}$ , получится

$$\begin{aligned} d^*/\alpha_d(N\alpha)^{1/3} &= (2 + f^2)^{1/2} f^{-1/3} \\ &= \begin{cases} 3.08 & \text{для стержня с } f_r = 5.10, \\ 2.28 & \text{для пластины с } f_p = 0.25. \end{cases} \end{aligned}$$

Таким образом, возникает бимодальность в распределении числа образовавшихся нанокристаллов по размеру (а фактически, по диаметру)  $NK(d)$ . Данная бимодальность, схематично представленная на рис. 7, экспериментально наблюдалась в ряде работ. Авторы [38] обнаружили, что большинство Ag-нанокристаллов имеет диаметр либо 1–2 nm, либо 4–5 nm. В [39] нанокристаллы алмаза имели размер либо 3–3.5 nm, либо 5–5.5 nm. В [40] для нанокристаллов меди также было получено два пика функции распределения  $NK(d)$  при 2.0 и 2.7 nm. Заметим, что теоретического обоснования данной бимодальности пока никто не дал. Поэтому довольно часто обнаруженную в опытах бимодальность функции  $NK(d)$  считают погрешностью эксперимента. К сожалению, сейчас почти все, кто экспериментально снимает гистограмму распределения числа нанокристаллов по размеру, используя для ее обработки стандартную процедуру подгонки гистограммы  $NK(d)$  под однокорбное распределение Гаусса, вычисляя, таким образом, как среднее значение размера нанокристалла в массиве, так и дисперсию распределения  $NK(d)$ . Подтверждений бимодальности было бы больше, если бы к раздвоению

максимума на гистограммах распределения числа нанокристаллов по размеру относились внимательнее и не считали бы раздвоение функции  $NK(d)$  (либо  $NK(N)$ ) ошибкой эксперимента (рис. 7).

2) При определенных значениях температуры и достаточно малом (некубичном!) значении  $N$  различные внутренние флуктуации или внешние воздействия могут запустить процесс осцилляции формы нанокристалла (при  $N = \text{const}$ ) — перестройку формы нанокристалла из пластинчатой в стержневидную и обратно. Понятно, что указанная осцилляция формы будет легче всего реализоваться для нанокристаллов таких веществ, у которых энергия межатомного взаимодействия мала (например, для нанокристаллов гелия, водорода, неона и др.). Заметим, что экспериментальная реализация описанной выше осцилляции формы нанокристалла (с некубичным значением  $N$ !) путем внешнего воздействия (например, под воздействием звуковой либо электромагнитной волны) должна сопровождаться аномальным поглощением энергии от источника воздействия. Причем, как следует из (5) и (33), резонансная частота поглощения будет определяться величинами  $N$  и  $\alpha$ , а также параметрами межатомного взаимодействия.

в) Биморфизм для „изодиаметральных“ ( $d/c = d^* = \text{const}$ ) нанокристаллов реализуется при условии  $k_3(d^*, f_p^* < 1) = k_3(d^*, f_r^* > 1)$ , которое сводится к уравнению

$$L_d(f_p^* < 1) = L_d(f_r^* > 1). \quad (35)$$

Поэтому, если мы отберем нанокристаллы с одинаковым значением диаметра (а именно его обычно и измеряют в микроскопе), при исследовании массива этих „изодиаметральных“ нанокристаллов могут наблюдаться два эффекта.

1) Может реализоваться бимодальность распределения числа изодиаметральных нанокристаллов по числу атомов:  $NK(N)$ . При одинаковых значениях диаметра отобранные (в микроскопе по размеру) нанокристаллы могут иметь как кубическую, так и некубическую форму. Для некоторых изодиаметральных пластинчатых и стержневидных нанокристаллов может реализовываться биморфизм в виде (35), т.е. величины указанных в (32) параметров для них будут равными. Несмотря на равенство размера, число атомов в пластинчатом и стержневидном нанокристаллах будет различным:  $N_p > N_r$ . Исходя из (6), для разности числа атомов в таких нанокристаллах с некубической формой поверхности можно получить

$$\begin{aligned} \Delta N^{1/3} &= [N(f_p)]^{1/3} - [N(f_r)]^{1/3} \\ &= (d^*/3^{1/2}\alpha_d\alpha^{1/3})\{[Z_d(f_p^*)]^{-1} - [Z_d(f_r^*)]^{-1}\}. \end{aligned} \quad (36)$$

При этом значения  $f_r^*$  и  $f_p^*$  необходимо определять из условия (35).

2) При достаточной температуре и определенных значениях  $d^*$  может наблюдаться осцилляция числа атомов

в нанокристалле с некубической формой: под влиянием флуктуаций или внешних воздействий пластинчатый нанокристалл может отторгать часть атомов, преобразуясь в стержневидный (у которого те же значения  $d^*$  и указанных в (32) параметров, но другое значение  $N$ ), а потом присоединять к себе атомы из окружающего пространства и восстанавливать прежнюю форму. Легко понять, что экспериментальная реализация данной осцилляции числа атомов в некубическом нанокристалле (под действием звуковых либо электромагнитных волн) должна приводить к аномальному поглощению энергии от источника воздействия, причем резонансная частота поглощения будет определяться значениями  $d^*$  и  $\alpha$ , а также параметрами межатомного взаимодействия.

Если создать массив нанокристаллов с некубической формой, которые будут иметь возможность обмениваться между собой атомами, то при внешних воздействиях (или под воздействием внутренних флуктуаций) может происходить релаксация метастабильных некубических форм (т.е. стержневидных либо пластинчатых) в более стабильные — кубические, сопровождающаяся укрупнением одних нанокристаллов за счет уменьшения других. В этом релаксационном процессе „кубизации“ формы с изменением размера нанокристаллов должно происходить выделение энергии, связанное с переходом массива нанокристаллов в более термодинамически устойчивое состояние. Выигрыш энергии будет обусловлен уменьшением общей площади поверхности массива нанокристаллов: как за счет кубизации формы нанокристаллов, так и за счет уменьшения дисперсности всего массива.

## 11. Об одновременном точном измерении диаметра и числа атомов для нанокристалла произвольной формы

Из (34) и (36) легко получить „соотношение неопределенности“ для точного одновременного измерения величин  $d^*$  и  $N$ , характеризующих размер нанокристаллов в массиве

$$(\Delta d^*/N^{1/3})(\Delta N^{1/3}/d^*) = [Z_d(f_r) - Z_d(f_p)] \times \{ [Z_d(f_p^*)]^{-1} - [Z_d(f_r^*)]^{-1} \}. \quad (37)$$

При этом значения  $f_r$  и  $f_p$  определяются из условия (33), а величины  $f_r^*$  и  $f_p^*$  — из (35).

Физическая суть соотношения (37) состоит в следующем. Пусть имеется массив нанокристаллов определенного вещества ( $\alpha = \text{const}$ ). Если выбрать из данного массива изомеры, т.е. нанокристаллы с одинаковым значением  $N$ , а следовательно, и с равными массами (так осуществляется отбор изомерных нанокристаллов в масс-спектрометре), то эффект биморфизма в виде (33) приведет к бимодальности (т.е. фактически к неопределенности) диаметра  $d^*$  отобранных изомерных нанокристаллов. Если же из массива будут взяты нанокристаллы

с равным значением  $d^*$  (так обычно осуществляется отбор нанокристаллов одного размера в микроскопе), то биморфизм в виде (35) приведет к бимодальности (т.е. к неопределенности) числа атомов в отобранных по диаметру изодиаметральных нанокристаллов. И только если форма всех нанокристаллов будет кубической (т.е.  $f_r = f_p = f_r^* = f_p^* = 1$ ), ни бимодальности в распределениях, ни неопределенности в размерах уже не будет.

Описанная выше неопределенность точного одновременного измерения величин  $d^*$  и  $N$  в массиве нанокристаллов может иметь существенное (если не решающее) значение при теоретической оценке: 1) величины  $d^*$ , если нанокристаллы отбирались в масс-спектрометре (т.е. по значению  $N$  или массы); 2) величины  $N$ , если нанокристаллы отбирались в микроскопе (т.е. по величине размера  $d$ ). В первом случае возможно получение бимодального распределения нанокристаллов по  $d^*$ , которое представлено на рис. 7, и неопределенности в наиболее вероятном значении размера для отобранного по  $N$  массива нанокристаллов. Это несомненно приведет к ошибкам в полученных таким образом зависимостях различных свойств от величины  $d$ . Во втором случае возможно появление аналогичной бимодальности в распределении нанокристаллов по величине  $N$ : отобранные стержневидные, кубические, пластинчатые нанокристаллы одного размера будут иметь разное число атомов. Эта бимодальность приведет к ошибке при представлении зависимости экспериментально полученных свойств от величины  $N$ .

Отметим, что бимодальность в распределении числа образовавшихся нанокристаллов по размеру ( $NK(d)$  либо  $NK(N)$ ) наиболее заметно проявляется, если данный массив нанокристаллов был получен путем барической фрагментации — предварительного сжатия (статического или динамического) макрокристалла выше некоторого порогового давления с последующим его резким сбросом [13]. Дело в том, что именно при такой взрывной обработке макрокристалла образовавшиеся фрагменты с большей вероятностью имеют некубичный облик (в экспериментальных работах используется термин „осколочный вид“), т.е. пластинчатый либо стержневидный габитус. Кубическая форма для нанокристаллов, полученных описанным выше способом, как это ни покажется странным, оказывается менее вероятной [13]. Поэтому нанокристаллы, полученные путем барической фрагментации (например, взрывные алмазы [39,41]), имеют и осколочный габитус, и бимодальность в распределении по размеру. Например, отношение длины зерен к ширине в массиве взрывных алмазов составляет в среднем  $f \approx 1.8$  [41].

Если же нанокристаллы образовались при низких (либо при медленно меняющихся) давлениях, появление бимодальности в распределении по размеру маловероятно. При таком способе получения кубическая форма нанокристаллов как наиболее энергетически выгодная

будет более вероятной [13]. Исходя из этого, по характеру экспериментально найденной зависимости  $NK(d)$  можно судить об условиях, в которых данный массив нанокристаллов был получен (или о том, какие давления данный массив испытал при своей эволюции). Например, если из порошка (т.е. массива нанокристаллов) неизвестного происхождения отобрать нанокристаллы одного диаметра  $d$  (либо в равном числе атомов  $N$ , т.е. с равной массой) и обнаружится явно выраженная бимодальность в распределении числа нанокристаллов по  $N$  (либо по  $d$ ), то, вероятнее всего, данный порошок подвергся (при получении либо при его эволюции) резкому барическому воздействию с превышением некоторого порогового давления. Этот метод исследования массива нанокристаллов на предмет наличия эффекта бимодальности в распределении по размеру может быть также использован при разработке одноразовых индикаторов взрывных давлений.

## 12. Выводы

1) Поверхностная свободная энергия  $\sigma$  (все выводы для  $\sigma$  справедливы также и для функции  $\sigma_{\text{тен}}$ , если  $N \gg 8$ ) уменьшается с уменьшением размера нанокристалла, причем  $\sigma(N^{-1/3})$  и  $\sigma(c/d)$  убывают линейно с ростом аргументов:  $N^{-1/3}$  либо  $(c/d)$ .

2)  $\sigma(N^{-1/3})$  и  $\sigma(c/d)$  уменьшаются с ростом аргументов тем заметнее, чем больше нанокристалла отклоняется от кубической формы.

3) При высоких температурах  $\sigma$  убывает при изохорическом нагреве линейно с ростом  $T$ . Причем величина  $-(d\sigma/dT)_V$  тем больше, чем меньше (при данной форме) размер нанокристалла либо чем заметнее (при данном  $N$ ) форма нанокристалла отклоняется от наиболее термодинамически устойчивой — кубической.

4) При изобарическом увеличении температуры  $\sigma$  уменьшается сильнее, чем при изохорическом нагреве, т.е. по нелинейному закону:  $-(d\sigma/dT)_P > -(d\sigma/dT)_V$ . Причем наклон  $\sigma(T)$  растет при изоморфном (при  $f = \text{const}$ ) уменьшении  $N$  либо при изомерном (при  $N = \text{const}$ ) отклонении формы нанокристалла от формы куба.

5) В рамках выполнимости критерия плавления Линдемманна (19) показано, что нанокристалл плавится, когда его поверхностная энергия уменьшается до определенной в (20)–(23), не зависящей от размера и формы величины.

6) Для веществ, у которых  $T_m(N = \infty) > \Theta(N = \infty)$ , поверхностная энергия кристалла (любого размера и формы) при температуре плавления  $T_m(N, f)$  равна энергии, необходимой для разделения макрокристалла на отдельные атомы (при  $T_m(N = \infty)$ ), отнесенной к площади созданной таким образом при  $T_m(N = \infty)$  поверхности образовавшихся свободных атомов.

7) Зависимости  $k_3(N)$ ,  $\Theta(N)$ ,  $F(N)$ ,  $\sigma(N)$ ,  $T_m(N)$ ,  $\sigma_{\text{тен}}(N)$  (и связанные с ними другие размерные зависимости) имеют осциллирующий вид с максимумами при таких магических числах  $N_{\text{cube}}$ , из которых составляется бездефектный куб, и с минимумами при таких  $N$ , из которых можно построить только бездефектный стержень биатомной толщины.

8) При условии (24) может реализоваться экзотермический процесс самораспада кристалла на дендритные осколки с максимально возможной площадью поверхности (F–D-процесс). Данный F–D-процесс легче реализуется в веществах с ван-дер-ваальсовой связью.

9) Для нанокристаллов может наблюдаться явление биморфизма, суть которого состоит в том, что для нанокристалла равновероятны как пластинчатая, так и стержневидная форма.

10) Биморфизм приводит к бимодальности в распределении числа нанокристаллов по размеру: либо по числу атомов в нанокристалле, либо по диаметру нанокристалла.

Автор выражает благодарность А.Д. Филенко, К.Н. Магомедову и З.М. Сурхаевой за всестороннюю помощь в работе.

## Список литературы

- [1] Ю.И. Петров. Физика малых частиц. Наука, М. (1982). 360 с.
- [2] L. Kornblit, A. Ignatiev. Physica A **141A**, 2–3, 466 (1987).
- [3] Н.Т. Гладких, Л.К. Григорьева, С.В. Дукаров, В.Е. Зильберварг, В.И. Ларин, Э.Л. Нагаев, С.П. Чижик. ФТТ **31**, 5, 13 (1989).
- [4] В.И. Зубов, И.Д. Морохов, Н.П. Третьяков. Поверхность **3**, 20 (1990).
- [5] Д.В. Коробин, В.С. Демиденко, И.А. Нечаев, В.И. Симанков. Изв. вузов. Физика **9**, 110 (2000).
- [6] А.Н. Базулев, В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков. ЖФХ **76**, 11, 2057 (2002).
- [7] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1976). Ч. 1. 584 с.
- [8] Дж. Гиббс. Термодинамика. Статистическая механика. Наука, М. (1982). С. 311.
- [9] Э.Л. Нагаев. УФН **162**, 9, 49 (1992).
- [10] Э.В. Вейцман. ЖФХ **65**, 3, 850 (1991).
- [11] W. Vogelsberger, H.-G. Fritsche, E. Muller. Phys. Stat. Sol. (b) **148**, 1, 155 (1988).
- [12] Г.С. Жданов. Физика твердого тела. Изд-во МГУ, М. (1961). 500 с.
- [13] М.Н. Магомедов. ФТТ **45**, 5, 907 (2003).
- [14] М.Н. Магомедов. ФТТ **45**, 7, 1159 (2003).
- [15] Б.М. Смирнов. УФН **163**, 10, 29 (1993).
- [16] М.Н. Магомедов. ЖФХ **62**, 8, 2103 (1988).
- [17] М.Н. Магомедов. ЖФХ **62**, 1, 58 (1988).
- [18] М.Н. Магомедов. ЖФХ **61**, 4, 1003 (1987).
- [19] М.Н. Магомедов. ФТТ **45**, 1, 33 (2003).
- [20] А.А. Жуков. ЖФХ **48**, 3, 562 (1974).
- [21] E.T. Turkdogan. Physical Chemistry of High Temperature Technology. Acad. Press, N.Y. (1980). 344 p.

- [22] Д.М. Скоров, А.И. Дашковский, В.Н. Маскалец, В.К. Хижный. Поверхностная энергия твердых металлических фаз. Атомиздат, М. (1973). 172 с.
- [23] V.K. Kumikov, Kh.B. Khokonov. *J. Appl. Phys.* **54**, 3, 1346 (1983).
- [24] М.И. Шахпаронов. Введение в современную теорию растворов. Высш. шк., М. (1976). 296 с.
- [25] M.O. Robbins, G.S. Grest, K. Kremer. *Phys. Rev. B* **42**, 9, 5579 (1990).
- [26] Min-Yao Zhou, Ping Sheng. *Phys. Rev. B* **43**, 4, 3460 (1991).
- [27] В.И. Иевлев. *ФТТ* **33**, 5, 1610 (1991).
- [28] Ю.В. Найдич, Н.Ф. Григоренко, В.М. Перевертайло. *ЖФХ* **51**, 11, 2984 (1977).
- [29] U. Breuer, O. Krauff, H.P. Bonzel. *Phys. Rev. B* **41**, 15, 10 848 (1990).
- [30] Б.А. Нестеренко, В.Г. Ляпин. Фазовые переходы на свободных гранях и межфазных границах в полупроводниках. Наук. думка, Киев (1990). 152 с.
- [31] В.С. Жуков. *ФТТ* **32**, 12, 3626 (1990).
- [32] М.Н. Магомедов. *ЖФХ* **63**, 11, 2943 (1989).
- [33] В.В. Погосов. *ФТТ* **36**, 9, 2521 (1994).
- [34] T. Gorecki. *High Temp.–High Press.* **11**, 6, 683 (1979).
- [35] М.Н. Магомедов. *Изв. РАН. Металлы* 5, 73 (1992).
- [36] Ю.Н. Девятко, С.В. Рогожкин, В.И. Троян, Е.П. Гусев, Т. Густавсон. *ЖЭТФ* **116**, 12, 2038 (1999).
- [37] М.Н. Магомедов. *Письма в ЖТФ* **27**, 18, 36 (2001).
- [38] S. Giorgio, J. Urban. *J. Phys. F: Met. Phys.* **18**, 8, L147 (1988).
- [39] В.Ф. Анисичкин, И.Ю. Мальков. *Физика горения и взрыва* **24**, 15, 135 (1988).
- [40] В.И. Иванов-Омский, А.Б. Лодыгин, С.Г. Ястребов. *ФТП* **36**, 7, 797 (2002).
- [41] В.М. Товстоган, В.А. Лукаш, Ю.И. Созин, А.В. Белянкина, А.А. Свирид. *ФТВД* 2, 37 (1980).