

11,12,19

## О критической точке плавления простого вещества

© 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 25 декабря 2020 г.

В окончательной редакции 25 декабря 2020 г.

Принята к публикации 26 февраля 2021 г.

На основе трехфазной модели простого вещества изучен вопрос о появлении и исчезновении S-петли фазового перехода (ФП) первого рода на изотерме уравнения состояния в области ФП кристалл–жидкость (К–Ж). Расчеты, проведенные для аргона, показали, что S-петля ФП К–Ж на изотерме уравнения состояния возникает из-за резкого уменьшения и последующего роста давления, связанного с появлением делокализованных атомов при изотермическом увеличении удельного объема. С ростом температуры на изотерме давление, связанное с делокализацией атомов переходит из отрицательной области (где оно стягивало систему) в положительную область (где оно систему растягивает). Такое поведение данной функции приводит как к появлению S-петли ФП К–Ж на изотерме уравнения состояния, так и к исчезновению S-петли ФП К–Ж при высоких температурах с образованием критической точки ФП К–Ж. Изучено изменение параметров критической точки ФП К–Ж при уменьшении числа атомов в наносистеме. Показано, что при переходе к наносистеме критические температура и давление уменьшаются, а критический молярный объем возрастает. Расчеты в рамках трехфазной модели простого вещества показали, что структура в критической точке ФП К–Ж близка к аморфной упаковке. При этом с уменьшением числа атомов в наносистеме параметры данной аморфной структуры в критической точке ФП К–Ж меняются слабо.

**Ключевые слова:** плавление, уравнение состояния, критическая точка, аргон, нанокристалл.

DOI: 10.21883/FTT.2021.07.51050.272

### 1. Введение

В 1873 г. Йоханнес Дидерик ван дер Ваальс (Johannes Diderik van der Waals) опубликовал свою теорию фазового перехода (ФП) первого рода для ФП жидкость–газ (Ж–Г). Эта теория объясняла, как появление S-петли ФП Ж–Г на изотерме уравнения состояния, так и исчезновение S-петли в критической точке ФП Ж–Г.

Сразу же после работы ван дер Ваальса возник вопрос о наличии критической точки у ФП первого рода кристалл–жидкость (К–Ж). История прогнозов и поисков критической точки ФП К–Ж подробно изложена в обзорах [1,2]. Дискуссия о критической точке ФП К–Ж прекратилась после статьи Ландау 1937 г. [3], [4, § 83]. В данной статье была доказана невозможность непрерывного перехода „между телами различной симметрии (в частности между жидкостью и кристаллом)“.

Однако это доказательство Ландау было подвергнуто сомнению Френкелем [5, с. 133–135], ввиду того, что в доказательстве Ландау не были учтены метастабильные и нестабильные состояния, которые присутствуют при ФП К–Ж. Френкель утверждал, что если учесть метастабильные и нестабильные состояния на изотерме уравнения состояния, то критическая точка для ФП К–Ж „принципиально возможна“.

В последнее время применимость теоремы Ландау к жидкости и твердому телу при высоких давлениях ( $P$ ) и температурах ( $T$ ) также была поставлена под сомнение

в работах [6], [7, с. 513], [8–14]. Дело в том, что при высоких  $P$ – $T$ -условиях различие в структурах твердого тела и жидкости становится незначительным [15,16]. Кроме того, некоторые аргументы, доказывающие отсутствие критической точки ФП К–Ж имеют ряд недостатков. Например, в работе Стишова [6] экстраполяцией экспериментальных данных для скачков объема ( $\Delta V/V_s$ ) и энтропии ( $\Delta s/k_B$ , где  $k_B$  — постоянная Больцмана) аргона и натрия на значение  $T = \infty$  были получены конечные величины

$$\Delta V/V_s \rightarrow 0.03 \text{ и } \Delta s/k_B \rightarrow 0.9 \text{ — для ГЦК-аргона,}$$

$$\Delta V/V_s \rightarrow 0.0034 \text{ — для ОЦК-натрия.}$$

И хотя в [6] на основании этих экстраполяционных оценок было сделано утверждение об отсутствии критической точки ФП К–Ж, надо признать, что вопрос является открытым и сегодня, ибо данная экстраполяция неоднозначна. Кроме того, у натрия (как и у других щелочных металлов) на кривой плавления  $T_m(P)$  имеется максимум [17, Fig. 19], что делает экстраполяцию функции  $\Delta V/V_s$  на значение  $T = \infty$  не вполне корректной.

Вместе с тем, идея Ландау получила свое развитие в работе [18]. В этой работе было введено два параметра порядка. Первый параметр порядка — это плотность, а второй параметр порядка — упорядоченность. Первый параметр порядка — скалярный параметр

порядка. Упорядоченность — это векторный параметр порядка. Данная модель исходит из гипотезы отсутствия критической точки ФП К–Ж, полагая что кристалл и жидкость различаются не только количественно, но и качественно — „внутренним порядком“. Именно поэтому в определении „параметра упорядоченности среды“ была введена ступенчатая функция Хевисайда от разности плотности среды и плотности в точке ФП К–Ж при заданной температуре. Легко понять, что такое приближение допустимо в окрестности тройной точки, но при высоких  $P$ – $T$ -условиях (где различие в плотности и в структуре твердого тела и жидкости становится незначительным) использование ступенчатой функции становится не вполне корректным.

На сегодняшний день критическая точка ФП К–Ж экспериментально не обнаружена. Но поиски и прогнозы критической точки ФП К–Ж продолжаются [9–14]. В статье [9] на основе изложенных там соображений была сделана оценка  $P$ – $T$ -параметров критической точки ФП К–Ж для железа

$$T_{cm} = 8632 \text{ K} = 8.632 \text{ kK}, \quad P_{cm} = 7.93 \text{ Mbar} = 793 \text{ GPa}.$$

В статье [11] на основе предложенной там аналитической модели была сделана оценка  $P$ – $T$ -параметров критической точки ФП К–Ж для меди

$$T_{cm} = 184 \text{ kK}, \quad P_{cm} = 102 \text{ Mbar} = 10\,200 \text{ GPa}.$$

Также в [11] были оценены значения  $P_{cm}$  для других элементарных веществ. Было указано, что наименьшим значением  $P_{cm}$  обладают наиболее сжимаемые элементарные кристаллы (гелий и щелочные металлы).

В работе [13] на основе трехфазной аналитической модели была сделана оценка  $P$ – $T$ – $V$ -параметров критической точки ФП К–Ж для аргона

$$T_{cm} = 17214 \text{ K} = 17.214 \text{ kK},$$

$$P_{cm} = 388.24 \text{ kbar} = 38.824 \text{ GPa}, \quad V_{cr} = 21.824 \text{ cm}^3/\text{mol}.$$

Но на современном этапе указанные  $P$ – $T$ -условия недостижимы в эксперименте. Возникает вопрос: при каких условиях можно экспериментально обнаружить критическую точку ФП К–Ж?

В данной работе на основе новой модификации трехфазной модели простого (однокомпонентного) вещества, которая была представлена в [19], был изучен вопрос о появлении и исчезновении S-петли ФП К–Ж на изотерме уравнения состояния аргона. Кроме того, было изучено изменение параметров критической точки ФП К–Ж при уменьшении числа атомов в наносистеме.

## 2. Трехфазная модель простого вещества

Будем полагать, что рассматриваемая система образует решеточную структуру из  $N + N_v$  сферических ячеек

одинакового объема, из которых  $N_v$  ячеек вакантны, а  $N$  ячеек заняты тождественными сферически симметричными атомами, масса каждого из которых равна  $m$ . Из  $N$  атомов только часть атомов ( $N - N_d$ ) локализована в ячейках, а другая часть ( $N_d$ ) — делокализована. Если локализованные атомы колеблются в ячейках, то делокализованные атомы, приобретая в результате присутствия статистической системы флуктуаций избыточную кинетическую энергию, перемещаются по всему объему системы ( $V$ ). Причем со временем локализованный атом, возбуждвшись, может стать делокализованным, и наоборот. Но если температура и плотность системы постоянны, то средняя (по системе) доля делокализованных атомов:  $x_d = N_d/N$ , как и средняя доля вакантных узлов:  $\phi_v = N_v/(N + N_v)$ , не изменяются.

Пусть атомы взаимодействуют посредством парного 4-х параметрического потенциала Ми–Леннард–Джонса, который имеет вид

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

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

Если в решетке содержится  $N_v$  вакансий, однородно распределенных по объему, то первое координационное число (т.е. число ближайших соседних атомов) равно

$$k_n = \frac{k_n^o N}{N + N_v} = k_n^o \cdot (1 - \phi_v), \quad (2)$$

где  $k_n^o$  — число ближайших к данному атому ячеек (как занятых, так и вакантных), т.е. это первое координационное число при  $N_v = 0$ ,  $\phi_v$  — вероятность образования вакансии в решетке простого вещества [20]:

$$\phi_v = \frac{N_v}{N + N_v} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_{[E_v/(k_B T)]^{1/2}}^{\infty} \exp(-t^2) \cdot dt, \quad (3)$$

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

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

$$V = \frac{\pi}{6k_p} (N + N_v)c^3 = \frac{v_a}{k_p} \frac{N}{(1 - \phi_v)},$$

$$v_a = \frac{\pi}{6} c^3 = \frac{V}{N} k_p (1 - \phi_v), \quad (4)$$

$$c_o = \left( \frac{6k_p V}{\pi N} \right)^{1/3} = \left[ \frac{6v_a(\phi_v = 0)}{\pi} \right]^{1/3}, \quad (5)$$

где  $c = c_o \cdot (1 - \phi_v)^{1/3}$  — расстояние между центрами ближайших ячеек,  $k_p$  — коэффициент упаковки структуры из  $(N + N_v)$  сферических ячеек,  $c_o$  — расстояние между центрами ближайших ячеек в исходной (не расслабированной в активированное вакансиями состояние)

безвакансионной (при  $N_v = 0$ ) системе (на это указывает индекс „о“).

Очевидно, что центр делокализованного атома может перемещаться по всему объему системы, а центр локализованного атома только в пределах ячейки, в которой он локализован. Тогда для удельной (на атом) свободной энергии Гельмгольца макроскопической системы (где  $N \rightarrow \infty$  и  $V \rightarrow \infty$  при  $N/V = \text{const}$ ) можно получить выражение [19,21]:

$$f_H = f_i + f_s + f_w + f_d + f_k. \quad (6)$$

Здесь  $f_i$  — это удельная свободная энергия трансляционного движения делокализованных атомов

$$f_i = -x_d k_B T \left[ \left( \frac{T}{A_d} \right)^{3/2} \frac{V}{V_0} \right], \quad (7)$$

где введены обозначения

$$A_d = \left( \frac{2\pi\hbar^2}{mk_B} \right) \left( \frac{N}{eV_0} \right)^{2/3}, \quad V_0 = N \left( \frac{\pi}{6k_p} \right) r_o^3. \quad (8)$$

Здесь  $\hbar$  — постоянная Планка,  $e = 2.718$  — основание натурального логарифма,  $x_d$  — доля делокализованных атомов, т.е. это вероятность атома иметь кинетическую энергию выше, чем  $E_d$  — энергии делокализации атома [22]:

$$x_d = \frac{N_d}{N} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_{E_d/(k_B T)}^{\infty} t^{1/2} \exp(-t) \cdot dt. \quad (9)$$

Второе слагаемое в (6) — это удельная свободная энергия статического взаимодействия всех атомов между собой, которая при использовании приближения „взаимодействия только ближайших соседей“ имеет вид

$$f_s = \left( \frac{k_n^o}{2} \right) (1 - \phi_v) D \cdot U_o(R), \quad (10)$$

где  $R = r_o/c$  — относительная линейная плотность системы,

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

Третье слагаемое в (6) — это удельная свободная энергия колебательного движения локализованных в ячейках атомов. В рамках модели колебательного спектра Эйнштейна данное слагаемое имеет вид ( $\Theta_E$  — температура Эйнштейна)

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

Функция  $f_d$  — это удельная свободная энергия динамического взаимодействия делокализованных атомов из-за их смещения от центров ячеек при миграции по объему. В приближении „взаимодействия

только ближайших соседей“ для этой функции в работах [5, с. 216], [19], [23, с. 243] было получено выражение

$$f_d = \frac{x_d k_n^o (1 - \phi_v) a b D}{2(b-a)} \times \left\{ R^b \left[ \frac{l_3(b, \xi_p)}{b} \right] - R^a \left[ \frac{l_3(a, \xi_p)}{a} \right] \right\}, \quad (12)$$

где введены обозначения

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

Последнее слагаемое в (6)  $f_k$  — это удельная свободная энергия „перестановочного движения“ атомов, которая возникает из-за применения формулы Стирлинга [19]:

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

Очевидно, что  $f_k$  исчезает в „термодинамическом пределе“, т.е. при условии  $N \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$  и  $v = V/N = \text{const}$ .

Входящие в (2)–(12) функции  $E_v$ ,  $E_d$  и  $\Theta_E$  были определены для макросистемы простого вещества в работах [20,21,24]. Энергия создания вакансии в структуре однокомпонентного вещества имеет вид [20]:

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

где введены обозначения

$$E_L = \frac{m}{k_n^o} \left( \frac{c_o k_B \Theta_{E_0}}{2\hbar} \right)^2 \cdot f_y \left( \frac{\Theta_{E_0}}{T} \right), \quad C_D = \frac{4k_n^o}{3k_p^{2/3}}, \quad f_y(y_w) = \frac{2}{y_w} \frac{[1 - \exp(-y_w)]}{[1 + \exp(-y_w)]}. \quad (16)$$

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

Для энергии делокализации атома было получено выражение [21,22]:

$$E_d = \left( \frac{3}{8\pi^2} \right) \cdot m \cdot \left( \frac{c_o k_B \Theta_{E_0}}{\hbar k_p^{1/3}} \right)^2 \cdot f_y(y_{wo}) = E_{d1} \cdot f_y(y_{wo}) = C_{ld} \cdot E_L, \quad (17)$$

где введены обозначения

$$C_{ld} = \frac{3k_n^o}{2\pi^2 k_p^{2/3}} = \left( \frac{9}{8\pi^2} \right) C_D, \quad y_{wo} = \frac{\Theta_{E_0}}{T}, \quad E_{d1} = E_d(f_y(y_{wo}) = 1) = \frac{3m}{8k_p^{2/3}} \left( \frac{3c_o k_B \Theta_o}{4\pi\hbar} \right)^2. \quad (18)$$

Здесь  $\Theta$  — температуры Дебая, которая связана с температурой Эйнштейна соотношением:  $\Theta = (4/3)\Theta_E$  [23, с. 796], [25, гл. 2, с. 116]. Для функции  $\Theta$  было получено выражение следующего вида [24]:

$$\Theta = A_w \xi \left[ -1 + \left( 1 + \frac{8D}{k_B A_w \xi^2} \right)^{1/2} \right], \quad (19)$$

где введены следующие обозначения:

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

$$K_R = \frac{\hbar^2}{k_B r_o^2 m}. \quad (20)$$

Было показано, что данные определения функций  $E_v$ ,  $E_d$  и  $\Theta_E$  позволяют получить результаты, хорошо согласующиеся с экспериментальными оценками. Кроме этого, использование входящих в (6) функций  $E_v$ ,  $E_d$  и  $\Theta_E$  в виде (15)–(20) приводит к выполнимости как третьего начала термодинамики в „сильной“ формулировке Планка, так и к согласованности термического и калорического уравнений состояния для макросистемы. Было показано, что данный формализм полностью учитывает „коллективную энтропию“ (communal entropy) [6], [23, с. 227], [26]. „Коллективная энтропия“ определяет собой ту поправку, которую необходимо было включать в „твердоподобные“ или в „газоподобные“ теории жидкого состояния из-за некорректного учета в них как разницы в областях доступности у локализованных и делокализованных атомов, так и для корректного учета числа возможных перестановок в системе. В соответствии с (14) „параметр коллективной энтропии“ равен:  $\sigma_{com} = \exp[x_d(v, T)]$ . Отсюда при  $x_d = 1$  (т.е. для газа при высоких  $T$ ) получаем:  $\sigma_{com} = e$ , а при  $x_d = 0$  (т.е. для кристалла при низких  $T$ ) имеем:  $\sigma_{com} = 1$ .

Данная решеточная модель основана на идеях Я.И. Френкеля [5, гл. 3 и 4], который указал, что кристаллическое и жидкое состояния однокомпонентного вещества различаются только долей вакантных узлов в виртуальной решетке, и долей подвижных атомов. В нашем подходе эти функции  $\phi_v$  и  $x_d$  связаны между собой через энергетические параметры (15)–(17).

### 3. Расчет изотерм уравнения состояния для макросистемы

Для расчетов был взят аргон ( $m(\text{Ar}) = 39.95 \text{ a.m.u.}$ ), имеющий в твердой фазе гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру:  $k_n^o = 12$ ,  $k_p = 0.7405$ . В связи с этим, структурные параметры решеточной модели будут равны

$$C_D = 4k_n^o / (3k_p^{2/3}) = 19.548 \text{ из (16),}$$

$$C_{ld} = 3k_n^o / (2\pi^2 k_p^{2/3}) = 2.2282 \text{ из (18),}$$

$$\xi = 9/k_n^o = 0.75 \text{ из (20).}$$

Параметры парного межатомного потенциала Ми–Леннарда–Джонса (1) для Ar были определены самосогласованным образом из экспериментальных данных твердой фазы в [27]:

$$r_o = 3.7555 \cdot 10^{-10} \text{ m}, \quad D/k_B = 173.6 \text{ K},$$

$$a = 6, \quad b = 17. \quad (21)$$

При использовании параметров из (21) входящие в формализм термодинамические константы модели будут равны

$$v_o = (\pi/6k_p)r_o^3 = 37.4522 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3,$$

$$V_o = v_o N_A = 22.5542 \text{ cm}^3/\text{mol}, \quad \Theta_E(1) = 65.106 \text{ K},$$

$$\Theta(1) = (4/3)\Theta_E(1) = 86.807 \text{ K}, \quad \gamma(1) = 3.011.$$

Здесь  $N_A = 6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  — число Авогадро (Avogadro constant),  $\gamma = -(\partial \ln \Theta / \partial \ln v)_T$  — первый параметр Грюнайзена. Значение 1 у функций  $A_w$ ,  $\Theta_E$  и  $\gamma$  указывает на то, что они определены при аргументе равному:  $R = r_o/c = 1$ .

Расчет нормированного термического уравнения состояния проводился численным дифференцированием изотермической зависимости функции  $f_H/D$  по аргументу  $v/v_o = (c_o/r_o)^3$ , т.е. по формуле

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

Здесь  $v = V/N = (\pi/6k_p)c_o^3$  — удельный (на атом) объем системы при расстоянии между центрами ближайших атомов равному  $c_o$ .

Расчет изотермической зависимости функции  $P v_o/D$  от аргумента  $v/v_o$  показал [19], что при средних температурах изотермы имеют две S-петли, соответствующие по физическому смыслу ФП К–Ж и Ж–Г. При высоких температурах S-петля ФП Ж–Г стягивается в критическую точку. При низких температурах две S-петли ФП К–Ж и Ж–Г сливаются в одну большую S-петлю, соответствующую ФП кристалл–газ. Таким образом, предложенная модель позволяет с единых позиций получить качественную картину для всех трех фаз простого вещества. При этом в модели не содержится никаких „внешних критериев“ для запуска ФП К–Ж (типа критерия Линдемманна [1,2]), и никаких подгоночных постоянных. Но количественные результаты данной модели еще далеки от экспериментальных данных. Например, для критической точки ФП Ж–Г в [19] были получены следующие параметры:

$$T_{cr} = 249 \text{ K}, \quad V_{cr} = 71.98 \text{ cm}^3/\text{mol}, \quad P_{cr} = 0.016215 \text{ GPa},$$

$$Z_{cr} = [Pv/(k_B T)]_{cr} = 0.564, \quad v_{cr}/v_o = 3.1915,$$

$$P_{cr} v_o/D = 0.2534, \quad (22)$$

$$\phi_{v_{cr}} = 0.750138, \quad k_{n_{cr}} = 2.99835, \quad x_{d_{cr}} = 0.998754.$$

Значения из (22) существенно отличаются от экспериментальных параметров критической точки ФП Ж–Г аргона, которые равны [28]:

$$T_{cr} = 150.9 \text{ K}, \quad V_{cr} = 74.6 \text{ cm}^3/\text{mol},$$

$$P_{cr} = 0.004777 \text{ GPa}, \quad Z_{cr} = 0.290.$$

Экспериментальное значение первого координационного числа в критической точке ФП Ж–Г аргона равно:  $k_{n_{cr}} = 3.6 \pm 0.1 = 3.5–3.7$  [29]. Согласно (3), вероятность образования вакантного узла равна:  $\phi_v = 1 - (k_n/k_n^o) = 1 - (k_n/12)$ , Отсюда для критической точки ФП Ж–Г получим:  $\phi_{v_{cr}} = 0.7 \pm 0.0083$  [29]. Это достаточно близко к полученным нами величинам  $\phi_{v_{cr}}$  и  $k_{n_{cr}}$  из (22).

Представленный здесь формализм трехфазной модели можно использовать для изучения качественных вопросов природы ФП К–Ж. В данном случае на основе этой модели был изучен вопрос появления критической точки для S-петли ФП К–Ж при высоких  $P$ – $T$ -условиях, а также было изучено изменение параметров критической точки ФП К–Ж при уменьшении размера наносистемы.

На рис. 1 показаны изотермы уравнения состояния в области S-петли ФП К–Ж при  $T = 15–20$  kK. Из рис. 1 видно, что в данной трехфазной модели аргона для ФП К–Ж имеется критическая точка со следующими параметрами:

$$T_{cm} = 17.87 \text{ kK}, \quad V_{cm} = 11.575 \text{ cm}^3/\text{mol},$$

$$P_{cm} = 249.5 \text{ GPa}, \quad Z_{cm} = [Pv/(k_B T)]_{cm} = 37.872,$$

$$v_{cm}/v_o = 0.5132, \quad P_{cm}v_o/D = 3898.5, \quad (23)$$

$$\phi_{v_{cm}} = 0.43562, \quad k_{n_{cm}} = 6.7725, \quad x_{d_{cm}} = 0.13302.$$

Полученное значение  $k_{n_{cm}}$  из (23) указывает на то, что структура в критической точке ФП К–Ж близка к аморфной упаковке, для которой другими методами получены следующие оценки:  $k_{n_{amorph}} = 6–6.08$  [30], 6.2793 [31]. Именно близость структур твердой и жидкой фаз при высоких  $P$ – $T$ -условиях и позволяет реализоваться критической точке ФП К–Ж не нарушая при этом теорему Л.Д. Ландау [3,4].

Отметим, что вышеуказанные результаты получены нами в предположении, что параметры парного межатомного потенциала из (21) не изменяются вплоть до указанных в (23)  $P$ – $T$ -условий. Если же параметры межатомного потенциала в силу различных причин будут изменяться, то представленные в (23) значения критической точки ФП К–Ж могут быть иными.

В соответствии с (6), уравнение состояния системы можно представить в виде

$$P = P_s + P_i + P_w + P_d = P_{sw} + P_{id}. \quad (24)$$

Здесь  $P_s = -(\partial f_s/\partial v)_T$  — давление из-за статического взаимодействия всех атомов между собой,

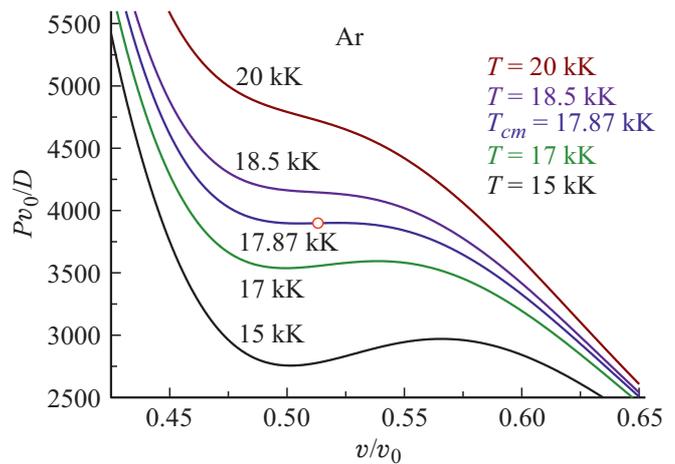


Рис. 1. Изотермы уравнения состояния в области S-петли ФП К–Ж при  $T = 15–20$  kK.

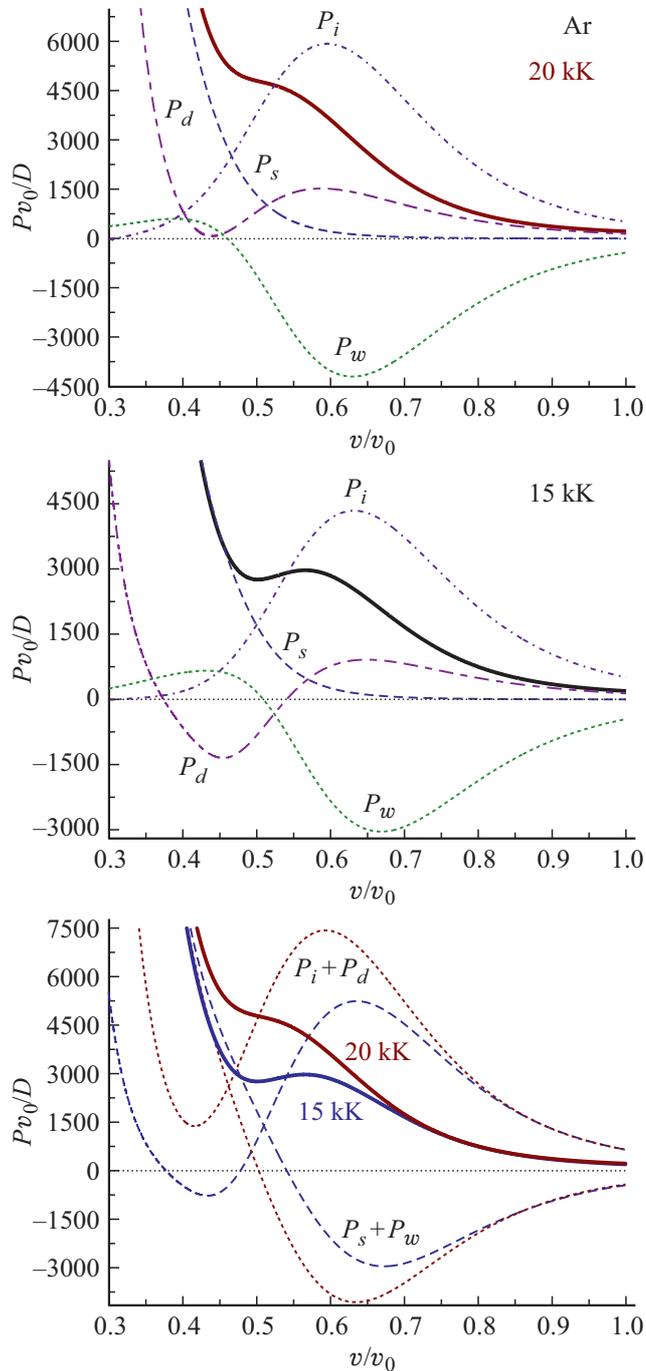
$P_i = -(\partial f_i/\partial v)_T$  — давление от трансляционного движения делокализованных атомов,  $P_w = -(\partial f_w/\partial v)_T$  — давление из-за колебательного движения локализованных атомов,  $P_d = -(\partial f_d/\partial v)_T$  — давление из-за динамического взаимодействия делокализованных атомов со своим окружением при их смещении от центров ячеек в процессе миграции по объему,  $P_{sw} = P_s + P_w$ ,  $P_{id} = P_i + P_d$ .

Из формулы (6) легко видеть, что при  $x_d = 0$  получим:  $f_H(x_d = 0) = f_s + f_w$ , т.е. это удельная свободная энергия кристалла при низких температурах. При  $x_d = 1$  и при значении  $\phi_v$  близком к единице из (6) получим удельную свободную энергию газа:  $f_H(x_d = 1) = f_i + f_s + f_d$ . Поэтому величину  $P_{sw} = P_s + P_w$  из (24) можно назвать давлением от „твердоподобных“ атомов, а  $P_{id} = P_i + P_d$  — давлением от „газоподобных“ атомов.

На рис. 2 показаны изотермы общего давления (сплошная толстая линия) и вкладов, которые его составляют в (24), как для  $T = 20$  kK (верхний график), так и для  $T = 15$  kK (средний график). На нижнем графике рис. 2 показаны изотермы общего давления (сплошные толстые линии) при  $T = 20$  (верхняя линия) и 15 (нижняя линия) kK, и составляющих его двух вкладов: от „твердоподобных“ и „газоподобных“ атомов:  $P_{sw}$  — тонкие линии с минимумом,  $P_{id}$  — тонкие линии с минимумом и максимумом. Тонкие штриховые линии относятся к  $T = 15$  kK, тонкие пунктирные линии — к  $T = 20$  kK.

Из рис. 2 легко понять, что S-петля ФП К–Ж на изотерме уравнения состояния возникает из-за резкого уменьшения и последующего роста давления, связанного с появлением делокализованных атомов при изотермическом увеличении удельного объема. При этом, если на изотерме  $T = 15$  kK в предплавительной области функции  $P_d$  и  $P_{id}$  отрицательные (т.е. они стягивают кристалл), то на изотерме  $T = 20$  kK эти функции стано-

вятся положительными (т.е. они систему растягивают). Такое поведение данных функций обуславливает как появление S-петля ФП К–Ж на изомере уравнении



**Рис. 2.** Изомеры общего давления (сплошная толстая линия) и его составляющих при  $T = 20$  (верхний график) и  $15$  (средний график) кК:  $P_s$  — штриховая линия,  $P_i$  — штрихпунктирная линия,  $P_w$  — пунктирная линия,  $P_d$  — штрихпунктирная линия. На нижнем графике показаны изомеры общего давления (сплошные толстые линии), и составляющих его двух вкладов:  $P_{sw} = P_s + P_w$  — тонкие линии с минимумом и  $P_{id} = P_i + P_d$  — тонкие линии с минимумом и максимумом. Штриховые линии относятся к  $T = 15$  кК, пунктирные линии — к  $T = 20$  кК.

состояния, так и ее исчезновение в критической точке ФП К–Ж при высоких температурах.

Но полученные для макросистемы аргона  $P$ – $T$ -параметры критической точки ФП К–Ж очень высокие и недостижимы для современных экспериментов. Ввиду этого нами была изучена эволюция параметров критической точки ФП К–Ж при уменьшении числа атомов в системе. При этом нами была использована RP(vac)-модель нанокристалла, представленная в работах [19,32].

#### 4. Модель нанокристалла с вакансиями и самодиффузией

Обобщим формализм из (2)–(20) на случай нанокристалла из  $N + N_v = N/(1 - \phi_v)$  одинаковых ячеек, из которых  $N_v$  вакантных ячеек однородно распределено по объему нанокристалла. Как и в работах [19,32] положим, что нанокристалл со свободной поверхностью имеет вид прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием, ограниченный гранями типа (100) с геометрической поверхностью Гиббса. Ячейки образуют кристаллическую структуру с коэффициентом упаковки  $k_p$ . Величина  $f = N_{ps}/N_{po} = N_{ps}^o/N_{po}^o$  — представляет собой параметр формы, который определяется отношением числа  $N_{ps}^o$  атомов (или  $N_{ps} = N_{ps}^o/(1 - \phi_v)^{1/3}$  ячеек) на боковом ребре к числу  $N_{po}^o$  атомов (или  $N_{po} = N_{po}^o/(1 - \phi_v)^{1/3}$  ячеек) на ребре квадратного основания. Для стержневидной формы  $f > 1$ , для куба  $f = 1$ , для пластинчатой формы  $f < 1$ .

Число ячеек и атомов в нанокристалле определенной формы (т.е. при данном  $f$ ) равно

$$N + N_v = \text{INT} \left( f \frac{N_{po}^3}{\alpha} \right) = \text{INT} \left[ f \frac{(N_{po}^o)^3}{\alpha(1 - \phi_v)} \right],$$

$$N = \text{INT} \left[ f \frac{(N_{po}^o)^3}{\alpha} \right], \quad (25)$$

где  $\alpha = \pi/(6k_p)$  — параметр структуры, функция  $\text{INT}[x]$  округляет величину  $x$  до целого значения, ибо число ячеек и атомов это величины целочисленные.

Ограничение системы поверхностью приводит к обрыву связей на границе. Поэтому если использовано приближение „взаимодействия только ближайших соседей“, то вместо первого координационного числа ( $k_n$ ) необходимо брать  $\langle k_n \rangle$  — среднее (по всей наносистеме) значение первого координационного числа, которое будет зависеть как от размера, так и от формы наносистемы. При этом структуру системы полагаем неизменной:  $k_p = \text{const}$ . Данную модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда (Rectangular Parallelepiped), форму которого можно варьировать с помощью параметра формы  $f$ , была названа RP-моделью с вакансиями, или RP(vac)-моделью [32].

В рамках RP(vac)-модели зависимость среднего по наносистеме значения первого координационного числа

от аргументов  $\alpha, N, \phi_v$  и  $f$  имеет вид [32]:

$$k_n(N, \phi_v) = k_n^o(\infty) \cdot (1 - \phi_v) \times \left[ 1 - Z_s(f) \cdot \left( \frac{\alpha^2}{N} (1 - \phi_n) \right)^{1/3} \right], \quad (26)$$

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

$$Z_s(f) = \frac{1 + 2f}{3f^{2/3}}. \quad (27)$$

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

Кубическая форма может реализовываться только при определенном числе ячеек, из которого можно построить куб:  $(N + N_v)_{\text{cub}} = \text{INT}[(N_{po}^o/3)/\alpha(1 - \phi_v)]$ , где  $N_{po}^o = 2, 3, 4, \dots$ . При „некубическом“ значении числа ячеек:  $N + N_v \neq (N + N_v)_{\text{cub}}$  параллелепипед может иметь либо пластинчатую, либо стержневидную форму, причем выполняется:

$$k_n((N + N_v)_{\text{cub}} \pm 1)^* < k_n(N + N_v)_{\text{cub}}^*.$$

Для наносистемы со свободной поверхностью Гиббса делокализация атома может происходить двумя различными путями: внутри объема и на поверхности Гиббса. Допустим, что делокализация атома со свободной поверхности Гиббса связана с переходом атома в газовую фазу и возвратом атома (этого либо другого) обратно. Тогда для доли числа делокализованных атомов в наносистеме получим [19]:

$$x_d = \frac{(N - N_{ds})x_{dv} + N_{ds}x_{ds}}{N} = (1 - \eta_{ds})x_{dv} + \eta_{ds}x_{ds}, \quad (28)$$

Здесь  $x_{dv}$  — доля делокализованных атомов в объеме, которая рассчитывается по формулам (9) и (17),  $x_{ds}$  — это вероятность делокализации атома на поверхности Гиббса способом, отличным от того, каким атом делокализуется в объеме. Как было показано в [19], для делокализации атома со свободной поверхности Гиббса в газовую фазу и возвратом атома обратно, можно принять:  $x_{ds} = 0.5$ .

Доля атомов, делокализованных на поверхности Гиббса по способу, отличному от „объемного“ способа, равна [19]:

$$\begin{aligned} \eta_{ds} &= \frac{N_{ds}}{N} = \frac{2(2f + 2)}{3fN_{po}^o} (1 - \phi_v)^{1/3} (1 - x_{dv}) \\ &= 2 \frac{Z_s(f)}{(\alpha N)^{1/3}} (1 - \phi_v)^{1/3} (1 - x_{dv}). \end{aligned} \quad (29)$$

Из (29) видно, что для идеального ( $x_{dv} = 0$  и  $\phi_v = 0$ ) нанокристалла функция  $\eta_{ds}(N)$  плавно убывает от  $\eta_{ds} = 1$  при  $N_{\text{min}} = 11$  и  $Z_s(f = 1) = 1$  (или  $N_{po}^o = 2$  и  $f = 1$ ) до нуля при  $N \rightarrow \infty$ .

Таким образом, использование функций (25)–(29) в формализме (2)–(20) при  $k_p = \text{const}$  позволяет получить зависимость свободной энергии Гельмгольца, как от размера (числа атомов  $N$ ), так и от формы нанокристалла ( $f$ ) при данных значениях температуры и удельного объема ( $v = V/N$ ), для нанокристалла со свободной геометрической поверхностью Гиббса.

### 5. Изменение параметров критической точки для нано-системы

Изучения S-петли ФП К–Ж на изотермах уравнения состояния аргона были проведены для наносистемы кубической формы (т.е. при  $f = 1$ ) при трех значениях числа атомов:

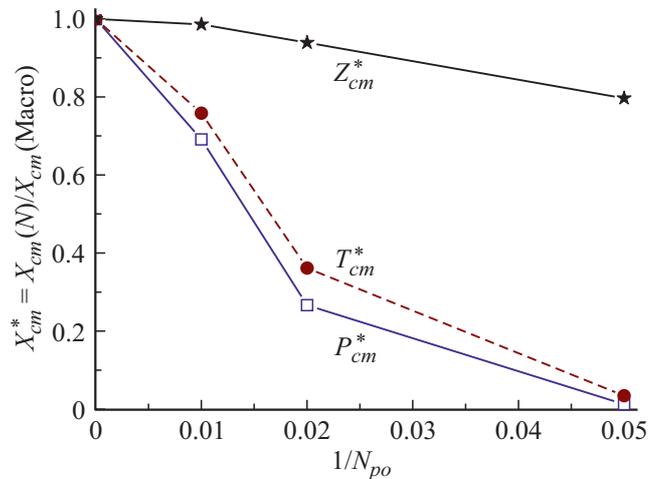
$$N_{po}^o = 100,$$

$$\text{т.е. } N = \text{INT}[(f = 1)(N_{po}^o)^3 / (\alpha = 0.70709)] = 1\,414\,248;$$

$$N_{po}^o = 50, \text{ т.е. } N = 176\,781; N_{po}^o = 20, \text{ т.е. } N = 11\,314.$$

Расчет изотермо-изоморфных (т.е. при постоянных значениях  $T$  и  $f$ ) зависимостей уравнения состояния показал, что при уменьшении числа атомов  $P$ – $V$ – $T$ -параметры критической точки ФП К–Ж изменяются: критическая температура  $T_{cm}$  и давление  $P_{cm}$  уменьшаются, а критический молярный объем  $V_{cm}$  возрастает. Результаты расчетов представлены в таблице.

Как видно из таблицы, в критической точке ФП К–Ж некоторые функции можно полагать независимыми от



**Рис. 3.** Зависимости от  $1/N_{po}^o$  нормированных значений температуры  $T_{cm}^*$  (штриховая линия с точками), давления  $P_{cm}^*$  (сплошная линия с квадратами) и величины  $Z_{cm}^*$  (сплошная линия со звездочками) в критической точке ФП К–Ж для наносистемы Ar.

Параметры критической точки ФП К–Ж при различном числе атомов в наносистеме кубической формы

$N_{po}$ $N$	Macro $N=\infty$	$N_{po} = 100$ $N=1\ 414\ 248$	$N_{po} = 50$ $N=176\ 781$	$N_{po} = 20$ $N=11\ 314$
$T, K$	17870	13560	6480	645
$P, GPa$	249.5	172.6	66.8	3.55
$V, cm^3/mol$	11.575	12.522	14.723	23.411
$Z = Pv/(k_B T)$	19.436	19.166	18.256	15.497
$v/v_o$	0.5132	0.5552	0.6528	1.0380
$c_o/r_o$	0.8006	0.8219	0.8675	1.0125
$c(\phi_v)/r_o$	0.6615	0.6787	0.7292	0.8410
$\Theta(\phi_v), K$	419.16	347.52	233.17	58.50
$\gamma(\phi_v)$	2.240	2.435	2.711	3.063
$q(\phi_v)^1$	1.198	0.901	0.522	0.107
$E_d/(k_B T)$	2.7979	2.7804	2.9539	2.8002
$x_d = N_d/N$	0.1330	0.1403	0.1276	0.1592
$E_v/(k_B T)$	0.3039	0.3022	0.3453	0.3155
$\phi_v = N_v/(N+N_v)$	0.4356	0.4369	0.4060	0.4270
$\lg(\phi_v/x_d)$	0.5152	0.4935	0.5027	0.4284
$k_n(\phi_v)^*$	0.5644	0.5598	0.5870	0.5562
$k_n(\phi_v)$	6.77	6.72	7.04	6.67

Примечание. <sup>1</sup> Здесь  $q = (\partial \ln \gamma / \partial \ln v)_T$  — второй параметр Грюнайзена.

размера системы. Например, можно принять

$$E_d/(k_B T) = 2.8, \quad x_d = N_d/N = 0.14, \quad E_v/(k_B T) = 0.32,$$

$$\phi_v = N_v/(N + N_v) = 0.43, \quad \lg(\phi_v/x_d) = 0.5,$$

$$k_n(\phi_v)^* = 0.56, \quad k_n(\phi_v) = 6.7.$$

На рис. 3 показаны зависимости от  $1/N_{po}$  нормированных значений температуры  $T_{cm}^*$ , давления  $P_{cm}^*$  и величины  $Z_{cm}^*$  в критической точке ФП К–Ж для наносистемы Ar. Здесь  $X_{cm}^* = X_{cm}(N)/X_{cm}(\text{Macro})$  — значение критического параметра для наносистемы нормированное на соответствующее значение для критической точки ФП К–Ж в макросистеме.

Если форма наносистемы со свободной поверхностью Гиббса будет отлична от энергетически оптимальной формы (для параллелепипеда это форма куба), то размерные зависимости функций  $T_{cm}^*$ ,  $P_{cm}^*$  и  $Z_{cm}^*$  будут заметнее ввиду более сильной зависимости функций  $k_n(N)$  и  $\eta_{ds}(N)$  при  $f \neq 1$  в формулах (26) и (29), соответственно.

Если наносистема с данной формой поверхности одной гранью лежит на подложке, то число атомов на свободной поверхности Гиббса (т.е. величина  $N_{ds}$

в (29)) уменьшается. Это приводит к тому, что размерные зависимости функций  $T_{cm}^*$ ,  $P_{cm}^*$  и  $Z_{cm}^*$  становятся меньше, чем для безпорного нанокристалла.

Таким образом, изучая плавление нанокристаллов инертных газов (или других веществ с низкими температурами плавления) можно обнаружить критическую точку ФП К–Ж при относительно низких  $P$ – $T$ -условиях.

Отметим, что, как было показано в работах [19,33,34],  $P$ – $V$ – $T$ -параметры критической точки ФП Ж–Г при переходе к наносистеме изменяются аналогичным образом: критические температура и давление уменьшаются, а критический молярный объем возрастает.

## 6. Заключение

На основе трехфазной модели простого вещества изучен вопрос о появлении и исчезновении S-петли ФП К–Ж на изотерме уравнения состояния аргона. Показано, что S-петля ФП К–Ж на изотерме уравнения состояния возникает из-за резкого уменьшения и последующего роста давления, связанного с появлением делокализованных атомов при изотермическом увеличении удельного объема. С ростом температуры на изотерме давление, связанное с делокализацией атомов переходит из отрицательной области (где оно стягивало систему) в положительную область (где оно систему растягивает). Такое поведение данной функции обуславливает как появление S-петли ФП К–Ж на изотерме уравнения состояния, так и исчезновение S-петли ФП К–Ж при высоких температурах, с появлением критической точки ФП К–Ж.

В рамках RP(vac)-модели изучено изменение параметров критической точки ФП К–Ж при уменьшении числа атомов в наносистеме. Показано, что при переходе к наносистеме критические температура и давление уменьшаются, а критический молярный объем возрастает.

Расчеты в рамках представленной трехфазной модели простого вещества показали, что структура в критической точке ФП К–Ж близка к аморфной упаковке. При этом, с уменьшением числа атомов в наносистеме параметры данной аморфной структуры меняются слабо.

Показано, что для наносистемы с формой свободной поверхности Гиббса отличной от энергетически оптимальной формы, размерные зависимости функций  $T_{cm}^*$ ,  $P_{cm}^*$  и  $Z_{cm}^*$  будут заметнее. Если наносистема с данной формой поверхности одной гранью лежит на подложке, то размерные зависимости функций  $T_{cm}^*$ ,  $P_{cm}^*$  и  $Z_{cm}^*$  становятся слабее.

## Благодарности

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

## Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-11013\_мк).

## Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] А. Уббеллоде. Плавление и кристаллическая структура. Мир, М. (1969). 420 с. [A.R. Ubbelohde. Melting and Crystal Structure. Clarendon Press, Oxford, U.K. (1965)].
- [2] J. Bilgram. Phys. Rep. **153**, 1, 1 (1987). DOI: 10.1016/0370-1573(87)90047-0
- [3] Л.Д. Ландау. ЖЭТФ **7**, 1, 627 (1937).
- [4] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1976). Ч. 1. 584 с. [L.D. Landau, E.M. Lifshitz. Statistical Physics. Pergamon Press, Oxford, U.K. (1980). V. I.]
- [5] Я.И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Наука, Л. (1975). 592 с.
- [6] С.М. Стишов. УФН **114**, 1, 3 (1974). [S.M. Stishov. Sov. Phys. Usp. **17**, 5, 625 (1975).] DOI: 10.1070/PU1975v017n05ABEH004361
- [7] L.B. Robinson, V.S.T. Au-Yeung, H.A. Yassen. Phys. Rev. B **21**, 6, 2352 (1980). DOI: 10.1103/PhysRevB.21.2352
- [8] Ю.Л. Климонтович. Статистическая физика. Наука, М. (1982). 608 с.
- [9] A. Aitta. J. Status Mech.: Theory Exp. **2006**, 12, P12015 (2006). DOI: 10.1088/1742-5468/2006/12/P12015
- [10] J. Kierfeld, V. Vinokur. Phys. Rev. B **61**, 22, R14928 (2000). DOI: 10.1103/physrevb.61.r14928
- [11] В.В. Прут. ЖТФ **78**, 5, 138 (2008). [V.V. Prut. Techn. Phys. **53**, 5, 668 (2008).] DOI: 10.1134/S1063784208050241
- [12] M. Elenius, M. Dzugutov. J. Chem. Phys. **131**, 10, 104502 (2009). DOI: 10.1063/1.3213616
- [13] М.Н. Магомедов. Вестн. Московского гос. техн. ун-та им. Н.Э. Баумана. Сер. Естеств. науки **2**, 28 (2013).
- [14] K. Mochizuki, K. Koga. Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 28, 18437 (2015). DOI: 10.1039/c5cp02568k
- [15] Д.А. Киржниц. УФН **104**, 3, 489 (1971). [D.A. Kirzhnits. Sov. Phys. Usp. **14**, 4, 512 (1972).] DOI: 10.1070/PU1972v014n04ABEH004734
- [16] S.M. Sharma, S.K. Sikka. Prog. Mater. Sci. **40**, 1, 1 (1996). DOI: 10.1016/0079-6425(95)00006-2
- [17] G. Shen, H.K. Mao. Rep. Prog. Phys. **80**, 1, 016101 (2016). DOI: 10.1088/1361-6633/80/1/016101
- [18] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов. Неорг. материалы **35**, 6, 635 (1999).
- [19] M.N. Magomedov. J. Mol. Liq. **285**, 106 (2019). DOI: 10.1016/j.molliq.2019.04.032
- [20] М.Н. Магомедов. ФТП **42**, 10, 1153 (2008) [M.N. Magomedov. Semiconductors **42**, 10, 1133–1145 (2008).] DOI: 10.1134/S1063782608100011
- [21] М.Н. Магомедов. Физика металлов и металловедение **114**, 3, 227 (2013). [M.N. Magomedov. Phys. Met. Metallography **114**, 3, 207 (2013).] DOI: 10.1134/S0031918X13030113
- [22] М.Н. Магомедов. ФТП **44**, 3, 289 (2010). [M.N. Magomedov. Semiconductors **44**, 3, 271 (2010).] DOI: 10.1134/S1063782610030012
- [23] Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. Изд-во И. Л., М. (1961). 931 с. [J.O. Hirschfelder, Ch.F. Curtiss, B.B. Bird. Molecular Theory of Gases and Liquids. J. Wiley and Sons, N.-Y. (1954).]
- [24] М.Н. Магомедов. ФТП **45**, 1, 33 (2003). [M.N. Magomedov. Phys. Solid State **45**, 1, 32 (2003).] DOI: 10.1134/1.1537405
- [25] Л. Жирифалько. Статистическая физика твердого тела. Мир, М. (1975). 383 с. [L.A. Girifalco. Statistical Physics of Materials. J. Wiley and Sons Ltd., N.-Y. (1973).]
- [26] С.М. Стишов. УФН **154**, 1, 93 (1988). [S.M. Stishov. Sov. Phys. Usp. **31**, 1, 52–67 (1988).] DOI: 10.1070/PU1988v031n01ABEH002535
- [27] М.Н. Магомедов. Теплофизика высоких температур **44**, 4, 518 (2006). [M.N. Magomedov. High Temperature **44**, 4, 513 (2006).] DOI: 10.1007/s10740-006-0064-5
- [28] N.H. March, N.P. Tosi. Introduction to Liquid State Physics. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., London (2002). 432 p.
- [29] G.J. Mikolaj, C.J. Pings. J. Chem. Phys. **46**, 4, 1401 (1967). DOI: 10.1063/1.1840864
- [30] M. Hanifpour, N. Francois, V. Robins, A. Kingston, S.V. Allaci, M. Saadatfar. Phys. Rev. E **91**, 6, 062202 (2015). DOI: 10.1103/PhysRevE.91.062202
- [31] M.N. Magomedov. J. Non-Cryst. Solids **546**, 120263 (2020). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2020.120263
- [32] М.Н. Магомедов. Кристаллография **62**, 3, 487 (2017). [M.N. Magomedov. Crystallogr. Rep. **62**, 3, 480 (2017).] DOI: 10.1134/S1063774517030142
- [33] G.J. Zarragoicoechea, V.A. Kuz. Phys. Rev. E **65**, 2, 021110 (2002). DOI: 10.1103/PhysRevE.65.021110
- [34] A.W. Islam, T.W. Patzek, A.Y. Sun. J. Nature Gas.Sci. Eng. **25**, 134 (2015). DOI: 10.1016/j.jngse.2015.04.035

Редактор Ю.Э. Кутаев