

08,13,14

# Изучение фрагментации кристалла при всестороннем сжатии

© М.Н. Магомедов

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

E-mail: mahmag4@mail.ru

Поступила в Редакцию 21 ноября 2024 г.

В окончательной редакции 13 января 2025 г.

Принята к публикации 14 января 2025 г.

На основании аналитического метода (т.е. без компьютерного моделирования) изучено изменение удельной (на единицу площади) поверхностной энергии ( $\sigma$ ) кристалла от нормированного объема ( $v/v_0$ ) вдоль различных изотерм. Здесь  $v_0$  — значение объема при нулевых значениях давления и абсолютной температуры. Показано, что функция  $\sigma(v/v_0)$  при определенном сжатии  $(v/v_0)_{\text{FS}} < 1$  переходит в отрицательную область. Такое поведение функции  $\sigma(v/v_0)$  при  $v/v_0 < (v/v_0)_{\text{FS}}$  должно стимулировать фрагментацию кристалла, при которой кристалл будет стремиться любым путем увеличить свою межкуристаллитную поверхность. Показано, что отрицательное значение функции  $\sigma(v/v_0)$  должно стимулировать как фрагментацию структуры кристалла, так и нагревание фрагментирующей среды и появление в этой среде поверхностного давления, обусловленного появлением внутренней поверхности. Проведены расчеты величины  $(v/v_0)_{\text{FS}}$  для кристаллов Ne, Li и Au при различных температурах. На основании экспериментальных данных указаны давления, которые соответствуют рассчитанным значениям  $(v/v_0)_{\text{FS}}$ . Показано, что эти давления вполне достижимы в современных экспериментах по статическому сжатию этих кристаллов.

**Ключевые слова:** деформация, поверхностная энергия, нанокристалл, поверхностное давление.

DOI: 10.61011/FTT.2025.02.59990.318

## 1. Введение

Фрагментация кристалла при всестороннем сжатии — это преобразование монокристалла в систему нанокристаллов под действием гидростатического давления. Наша работа посвящена изучению природы этого эффекта. В настоящее время идет обширное изучение свойств вещества при высоких давлениях. При этом статические давления могут достигать 1 ТПа = 1000 ГПа = 10 Мбар [1]. Однако при этом не учитывается эффект барической фрагментации (baric fragmentation) при котором структура монокристалла преобразуется в систему разориентированных доменов. Домен — это область кристалла, отличающаяся от соседних областей направлением вектора сдвига и имеющая междоменную поверхность. Впервые на эффект барической фрагментации при всестороннем (гидростатическом) сжатии монокристалла указал еще P.W. Bridgman, который писал: „It is conceivable that the crystal might be broken up into a mosaic of smaller and smaller blocks, with little alteration of structure within the block. . .“<sup>1</sup> [2, p. 286]. Между тем эффект барической фрагментации при сжатии кристалла выше определенного давления экспериментально уже обнаружен [3–6], причем размер домена при барической фрагментации может достигать наноуровня [5,6].

<sup>1</sup> Вполне возможно, что кристалл может быть разбит на мозаику из все более мелких блоков, с небольшим изменением структуры внутри блока. . .

Однако природа барической фрагментации не ясна, и ни один из существующих методов расчета свойств вещества при экстремальных сжатиях эффект барической фрагментации не учитывает. В этой области науки считается, что появление внутренних поверхностей в кристалле под давлением не вносит заметного вклада в его свойства. Однако легко понять, что фрагментация кристалла должна вносить вклад как в изменение структуры, так и в энергетику, и в уравнение состояния системы. В связи с этим возникают следующие вопросы:

1. Почему при всестороннем сжатии кристалл фрагментирует на домены, увеличивая свою внутреннюю междоменную поверхность?
2. Как влияет температура на процесс барической фрагментации кристалла?
3. Как меняется давление среды при ее переходе из монокристаллического в нанодисперсное состояние?

Теоретически процесс барической фрагментации изучен очень мало как аналитически, так и с помощью компьютерного моделирования. Поэтому в литературе ответа на указанные вопросы нет. Более того, как отмечено в [6], „классические дислокационные и дисклинационные подходы, успешно применяемые ранее для описания обычных макроскопических деформаций, оказались в данном случае недостаточно эффективными“. Очевидно, что для ответа на поставленные вопросы необходимо знать зависимость удельной (на единицу площади) поверхностной энергии ( $\sigma$ ) как от удельного (на атом) объема ( $v = V/N$ ) и температуры ( $T$ ) кристал-

ла, так и от числа атомов ( $N$ ) в домене. К сожалению экспериментальное определение величины  $\sigma$  для твердой фазы — очень трудоемкая процедура, реализуемая при атмосферном давлении только при высоких температурах [7–9]. Поэтому большое внимание уделяется теоретическому прогнозированию функции  $\sigma(v, T)$  как для макро-, так и для нанокристаллов. Однако зависимость функции  $\sigma(v, T, N)$  оказалось очень трудно определить, как аналитически, так и с помощью компьютерного моделирования [10]. Поэтому в литературе пока нет ответа на вопрос о барической зависимости функции  $\sigma$  даже для макрокристалла. Итак, вышеуказанные вопросы пока остаются без ответа.

В настоящей работе предложен один из возможных вариантов ответа на эти вопросы. При этом будет использован аналитический метод (т.е. без компьютерного моделирования), в основе которого лежит модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда (rectangular parallelepiped, RP), форму которого можно варьировать с помощью параметра формы. Данный метод был назван в [10–14] RP-моделью. На сегодняшний день только этот аналитический метод позволяет изучить барическую зависимость функции  $\sigma$  при различных температурах, как для макро-, так и для нанокристалла с определенной формой поверхности.

## 2. Метод расчета

Для расчетов зависимости удельной поверхностной энергии нанокристалла из  $N$  атомов от аргументов  $v$  и  $T$  используем метод RP-модели, основы которой впервые были изложены нами в работе [11], и в дальнейшем были развиты в работах [10, 12–14]. В рамках RP-модели предполагается, что нанокристалл со свободной поверхностью Гиббса имеет вид прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием, форму которого можно варьировать с помощью параметра формы:  $f = N_{ps}/N_{po}$ . Здесь  $N_{ps}$  — число атомов на боковом ребре,  $N_{po}$  — число атомов на ребре квадратного основания прямоугольного параллелепипеда. Для стержневидной формы  $f > 1$ , для куба  $f = 1$ , для нанокристалла пластинчатой формы  $f < 1$ .

Представим парное межатомное взаимодействие в виде потенциала Ми–Леннард–Джонса, который имеет вид

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

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

При использовании приближения „взаимодействия только ближайших соседей“, в рамках RP-модели для удельной поверхностной энергии грани (100) нанокристалла было получено выражение [12–14]

$$\sigma(N, f) = -\frac{k_n(\infty)DR^2}{12\alpha^{2/3}r_0^2} [U(R) + 3H_w(N, T)]. \quad (2)$$

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

Введенные в (2) функции имеют следующий вид:

$$U(R) = \frac{aR^b - bR^a}{b - a}, \quad (3)$$

$$H_w(N, T) = \frac{6\gamma(N, f)}{(b+2)} \left[ \frac{k_B \Theta_E(N, f)}{Dk_n(N, f)} \right] E_w \left( \frac{\Theta_E}{T} \right), \quad (4)$$

$$E_w(y) = 0.5 + \frac{1}{[\exp(y) - 1]}, \quad (5)$$

$$k_n^* = \frac{k_n(N, f)}{k_n(\infty)} = 1 - Z_s(f) \left( \frac{\alpha^2}{N} \right)^{1/3}, \quad (6)$$

$$Z_s(f) = \frac{1 + 2f}{3f^{2/3}}. \quad (7)$$

Здесь  $k_n(N, f)$  — среднее (по всей наносистеме) значение первого координационного числа,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $\Theta_E = (3/4)\Theta$  — температура Эйнштейна,  $\Theta$  — температура Дебая,  $\gamma$  — первый параметр Грюнайзена.

Для функций  $\Theta$  и  $\gamma$ , при использовании приближения „взаимодействия только ближайших соседей“, нами были получены следующие формулы [15, 16]:

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

$$\gamma = - \left( \frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln v} \right)_T = \frac{b+2}{6(1+X_w)}, \quad (9)$$

$$X_w = \frac{\xi A_w}{\Theta}. \quad (10)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$A_w(k_n, c) = K_R \frac{5k_n a b (b+1)}{144(b-a)} \left( \frac{r_0}{c} \right)^{b+2}, \quad (11)$$

$$K_R = \frac{\hbar^2}{k_B r_0^2 m}, \quad \xi = \frac{9}{k_n(\infty)}, \quad (12)$$

где  $\hbar$  — постоянная Планка,  $m$  — масса атома.

Отметим, что при получении выражений (8)–(12) предполагалось, что величина  $\Theta$  не меняется при изохорном нагреве. В противном случае выражения для  $\Theta$  и  $\gamma$  примут более сложный вид [15, 16].

При конечном значении числа атомов в нанокристалле возникает поверхностное давление  $P_{sf}$ , которое в рамках RP-модели равно [10, 12, 14]

$$P_{sf}(T, v, N, f) = \left[ \frac{\partial(\sigma \Sigma/N)}{\partial v} \right]_{T, N} = P_{Ls}(1 - \Delta_p). \quad (13)$$

Первый множитель в (13) — это давление Лапласа, которое определяется изменением площади поверхности ( $\Sigma$ ) с изменением объема нанокристалла:

$$P_{\text{Ls}}(T, v, N, f) = \sigma \left[ \frac{\partial(\Sigma/N)}{\partial v} \right]_{T,N} = \frac{4\alpha^{1/3}Z_s(f)}{N^{1/3}c} \sigma = 4 \frac{(1 - k_n^*)}{\alpha^{1/3}c} \sigma. \quad (14)$$

Выражение для функции  $\Delta_p$  из формулы (13) имеет вид

$$\Delta_p = - \left[ \frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(\Sigma/N)} \right]_{T,N} = - \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(c)} \right]_{T,N,k_p,f} = 1 + \frac{1}{2L_E(N, f)} \left\{ U'(R) - 9 \left[ q - \gamma t_y \left( \frac{\Theta_E}{T} \right) \right] H_w(N, T) \right\}. \quad (15)$$

В (15) второй параметр Грюнаизена ( $q$ ) и введенные функции имеют следующий вид:

$$\left. \begin{aligned} q &= \left( \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln v} \right)_T = \gamma \frac{X_w(1+2X_w)}{(1+X_w)} = \frac{(b+2)X_w(1+2X_w)}{6(1+X_w)^2}, \\ L_E(N, f) &= U(R) + 3H_w(N, T), \\ U'(R) &= R \left[ \frac{\partial U(R)}{\partial R} \right] = \frac{ab(R^b - R^a)}{b-a}, \\ t_y(y) &= \frac{\partial \ln[yE_w(y)]}{\partial \ln y} = 1 + \frac{\partial \ln[E_w(y)]}{\partial \ln y} = 1 - \frac{2y \exp(y)}{[\exp(2y) - 1]} \end{aligned} \right\}. \quad (16)$$

В „термодинамическом пределе“ (т.е. когда  $N \rightarrow \infty$  и  $V \rightarrow \infty$  при  $v = V/N = \text{const}$ ) из (6) получаем  $k_n^*(N \rightarrow \infty) \rightarrow 1$ . Тогда выражения из (2), (4), (8)–(11), (15) и (16) преобразуются в формулы для макрокристалла, а функции  $P_{\text{sf}}$  из (13) и  $P_{\text{Ls}}$  из (14) исчезают.

Формула (2) были апробирована для различных веществ при различных  $P$ – $T$ -условиях, от 0 К вплоть до температуры плавления ( $T_m$ ). При  $P \cong 0$  было получено хорошее согласие с экспериментальными оценками для многих элементарных кристаллов с различными структурами, с разным видом химической связи и с разной ролью квантовых эффектов [11–14, 17–21]. При низких давлениях и комнатных температурах, т.е. при  $R = r_0/c \cong 1$  и  $T \cong \Theta_E$ , имеем  $U(R \cong 1) \cong -1$ ,  $E_w(y \cong 1) \cong 1$ . Отсюда для „классического“ вещества (т.е. при  $k_n D / (k_B \Theta_E) \gg 1$ ) имеем

$$\sigma(R \cong 1, T \cong \Theta) \cong \frac{k_n(\infty)D}{12\alpha^{2/3}r_0^2} > 0. \quad (17)$$

Изучим изменение функций поверхностной энергии и поверхностного давления при экстремальном всестороннем сжатии кристалла вдоль различных изотерм.

Как видно из формул (2)–(16), при предельном всестороннем сжатии (т.е. при  $v/v_0 = (c/r_0)^3 \rightarrow 0$ , или при

$R = r_0/c \rightarrow \infty$ ) выполняются соотношения [12, 14]

$$\lim_{v/v_0 \rightarrow 0} \sigma = - \frac{k_n(\infty)Da}{12\alpha^{2/3}r_0^2(b-a)} \lim_{R \rightarrow \infty} R^{b+2} = -\infty, \quad (18)$$

$$\lim_{v/v_0 \rightarrow 0} P_{\text{Ls}} = - \frac{Z_s(f)}{N^{1/3}} \frac{k_n(\infty)Da}{3\alpha^{1/3}r_0^3(b-a)} \lim_{R \rightarrow \infty} R^{b+3} = -\infty, \quad (19)$$

$$\lim_{v/v_0 \rightarrow 0} P_{\text{sf}} = \frac{Z_s(f)}{N^{1/3}} \frac{k_n(\infty)Dab}{6\alpha^{1/3}r_0^3(b-a)} \lim_{R \rightarrow \infty} R^{b+3} = \infty. \quad (20)$$

Здесь  $v = \pi c^3 / (6k_p)$  и  $v_0 = \pi r_0^3 / (6k_p)$  — значения удельного (на атом) объема при расстоянии между центрами ближайших атомов, равном  $c(P, T)$  и  $r_0$  соответственно. Таким образом,  $v/v_0$  — это отношение удельного объема при  $P$  и  $T$  к удельному объему при  $P = 0$  и  $T = 0$  К.

Из формул (2)–(16) также видно, что при предельном всестороннем растяжении (т.е. при  $v/v_0 \rightarrow \infty$ , или при  $R \rightarrow 0$ ) выполняются соотношения вида

$$\lim_{v/v_0 \rightarrow \infty} \sigma = - \frac{k_B T}{4\alpha^{2/3}r_0^2 k_n^*} \lim_{R \rightarrow 0} R^2 = -0, \quad (21)$$

$$\lim_{v/v_0 \rightarrow \infty} P_{\text{Ls}} = - \frac{Z_s(f)}{N^{1/3}} \frac{k_B T}{\alpha^{1/3}r_0^3 k_n^*} \lim_{R \rightarrow 0} R^3 = -0, \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \lim_{v/v_0 \rightarrow \infty} P_{\text{sf}} &= - \frac{Z_s(f)}{N^{1/3}} \frac{k_n(\infty)D(b+2)}{4\alpha^{1/3}r_0^3} \\ &\times \lim_{R \rightarrow 0} \left[ X_w - \frac{1}{6} \left( \frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \right] H_w(N, T) R^3 = -0. \end{aligned} \quad (23)$$

Таким образом, из (18) и (21) следует, что при сжатии объема кристалла меньше определенного значения (т.е. при  $v/v_0 < (v/v_0)_{\text{fs}} < 1$ ), или при всестороннем растяжении объема больше определенной величины (т.е. при  $v/v_0 > (v/v_0)_{\text{fl}} > 1$ ) поверхностная энергия кристалла становится отрицательной. На такое поведение функции  $\sigma(P)$  при сжатии вдоль изотермы  $T = 0$  К было указано также в работе [22]. Каких-либо термодинамических принципов, запрещающих отрицательные значения поверхностной энергии, не имеется, как это и было показано нами в работах [23–25].

В случае всестороннего растяжения больше определенной величины (т.е. при  $v/v_0 > (v/v_0)_{\text{fl}} > 1$ ) появление трещин и последующее разрушение кристалла было физически понятно [26, 27]. Это также следует из (21). Однако было непонятно: почему появляются трещины и домены при всестороннем (гидростатическом) сжатии? Очевидно, что с ростом всестороннего давления величины флуктуаций в термодинамически равновесном монокристалле должны уменьшаться. Исходя из этих соображений, казалось бы, что при сжатии монокристалла его структура должна становиться более однородной. Кристалл становится плотнее и, казалось бы, трещин и доменов быть не должно. Однако, как показывают

эксперименты [3–6,28], так происходит только при относительно низких степенях всестороннего сжатия (при  $v/v_0 > 0.85$ ), но при больших сжатиях (при  $v/v_0 < 0.6$ ) структура монокристалла одноатомного вещества переходит в мозаичную доменную структуру. Этот эффект легко объясняется если принять во внимание результат из (18).

Из выражения (2) также видно, что существует такое значение „температуры фрагментации“:  $T_{fr} \gg \Theta_E(v/v_0)$ , выше которой поверхностная энергия кристалла отрицательна при любом давлении. Т.е. если  $T \geq T_{fr}$ , то при любом значении  $v/v_0$  будет выполняться  $\sigma(v/v_0, T \geq T_{fr}) \leq 0$ . Из (2) легко получить выражение для „температуры фрагментации“, которое имеет вид [11]

$$T_{fr}(N, f) = \frac{(b+2)Dk_n(N, f)}{18(b-a)k_B} \max \left[ \frac{bR^a - aR^b}{\gamma(R)} \right] \approx \frac{k_n(N, f)D}{3k_B}. \quad (24)$$

Как видно из (24), выполняется соотношение

$$T_{fr}(N) < T_{fr}(N = \infty) < \Theta_{max},$$

где

$$\Theta_{max} = \lim_{v/v_0 \rightarrow 0} \Theta = \frac{4k_n(\infty)D}{9k_B}. \quad (25)$$

Легко понять, что при  $\sigma < 0$  должна начаться фрагментация: кристалл будет стремиться любым путем увеличить свою удельную (на атом) поверхность: либо свободную (при растяжении), либо межкристаллитную (при сжатии). Поэтому при фрагментации для образующихся доменов будут энергетически более выгодными „некубичные“ (стержневидные, плоские или дендритные) формы, чем кубичные формы, которые энергетически выгодны при  $v/v_0 > (v/v_0)_{fs}$ .

Расчеты показали [25], что величина степени всестороннего растяжения, при котором удельная поверхностная энергия переходит в отрицательную область  $(v/v_0)_{fl}$  для всех изученных веществ (для кристаллов инертных газов, для железа, для алмаза, кремния и германия) лежит в области жидкой либо газовой фазы. Поэтому кристалл при всестороннем растяжении переходит в жидкую либо газовую фазу, не достигая отрицательного значения поверхностной энергии.

Однако отрицательное значение поверхностной энергии может быть достигнуто при всестороннем сжатии кристалла. При переходе из неустойчивого при  $v/v_0 \leq (v/v_0)_{fs} < 1$  монокристаллического состояния в более энергетически выгодное (из-за неравенства  $\sigma < 0$ ) наноструктурированное состояние будет выделяться энергия  $Q$ , связанная с образованием поверхности площадью  $\Sigma$ . Причем энергия будет тем большей, чем до меньшего размера „среднего“ домена фрагментировал монокристалл, как это и было показано нами в [23–25]. Удельная (на единицу объема) энергия,

которая связана с образованием поверхности площадью  $\Sigma$ , равна

$$\frac{Q}{V} = \frac{1}{V} \iint_{\Sigma} \sigma(\Sigma) d\Sigma \simeq \frac{\Sigma}{V} \sigma. \quad (26)$$

Если  $\sigma > 0$ , тогда  $Q > 0$ . При этом процессе энергия поглощается, т.е. это эндотермический процесс. При фрагментации  $\sigma < 0$ , и поэтому  $Q < 0$ , т.е. в этом случае энергия выделяется, и это процесс экзотермический.

Допустим, что при фрагментации монокристалл распадается на  $N_F$  одинаковых „средних“ нанокристаллов со значением размера  $N_m$ , параметра формы  $f_m$ , объема  $V_1(N_m)$  и площади поверхности  $\Sigma_1(N_m, f_m)$ . Объем и площадь поверхности такой системы равны  $V = N_F V_1(N_m)$  и  $\Sigma = N_F \Sigma_1(N_m, f_m)$  соответственно. Тогда, согласно теореме о среднем интегрального исчисления, формулу (26) можно представить в виде

$$\frac{Q}{V} = \frac{\Sigma_1(N_m, f_m)}{V_1(N_m)} \sigma(N_m, f_m). \quad (27)$$

В рамках RP-модели для значений объема и площади поверхности нанокристалла из  $N_m$  атомов были получены выражения [10–14]

$$V_1(N_m) = N_m v = \alpha c^3 N_m,$$

$$\Sigma_1(N_m, f_m) = 6c^2 \alpha_s (\alpha N_m)^{2/3} Z_s(f).$$

Тогда формулу (27) можно преобразовать к виду

$$\frac{Q}{V} = \frac{6\alpha_s Z_s(f_m)}{c(\alpha N_m)^{1/3}} \sigma(N_m, f_m) = \frac{6\alpha^{1/3} Z_s(f_m)}{c N_m^{1/3}} \sigma(N_m, f_m). \quad (28)$$

Из (28) видно, что удельная теплота барической фрагментации тем больше, чем меньше размер „среднего“ нанокристалла и чем заметнее его форма отличается от энергетически оптимальной при  $v/v_0 > (v/v_0)_{fs}$  формы (для RP-модели это куб). Отметим, что межкристаллитная поверхностная энергия домена ( $\sigma_d$ ) в наноструктурированном твердом теле связана с поверхностной энергией нанокристалла со свободной поверхностью соотношением [29]:  $\sigma_d = \chi \sigma(100)$ , где коэффициент  $\chi$  зависит от индексов контактирующих граней доменов:  $1 > \chi > 0$ .

Как видно из (20), в области барической фрагментации, т.е. при  $v/v_0 < (v/v_0)_{fs} < 1$ , поверхностное давление может играть существенную роль как для отдельного нанокристалла, так и для всей наноструктурированной среды. Образующиеся домены испытывают дополнительное всестороннее сжатие, которое тем больше, чем меньше их размер, и чем заметнее их форма отличается от энергетически оптимальной при  $v/v_0 > (v/v_0)_{fs}$  формы (для RP-модели это куб). При этом, чем выше будет внешнее давление, тем меньше будет зависимость функций  $P_{Ls}$  и  $P_{sf}$  от температуры и тем больше будет значение  $P_{sf}$ . Как было показано в статьях [10–14,17–21], появление дополнительного

**Таблица 1.** Параметры потенциала (1) и полученные из них для макрокристалла значения температуры Дебая и параметров Грюнрайзена при  $v/v_0 = 1$ , а также температур  $T_{fr}(\infty)$  и  $\Theta_{max}$

| Кристалл $m$ , amu | $r_0$ , $10^{-10}$ m | $D/k_B$ , K | $b$   | $a$  | Ref.    | $v_0$ , $cm^3/mol$ | $\Theta(1)$ , K    | $\gamma(1)$       | $q(1)$ | $T_{fr}(\infty)$ , K | $\Theta_{max}$ , K |
|--------------------|----------------------|-------------|-------|------|---------|--------------------|--------------------|-------------------|--------|----------------------|--------------------|
| FCC-Ne<br>20.18    | 3.1563               | 52.59       | 21.39 | 5.83 | [30,31] | 13.3893            | 74.635<br>63–75    | 3.30<br>2.6–3.5   | 0.690  | 210.36               | 280.48             |
| BCC-Li<br>6.941    | 3.0077               | 4930.10     | 5.15  | 1.65 | [30,32] | 12.6129            | 351.91<br>344–448  | 1.18<br>0.89–1.18 | 0.012  | 13146.93             | 17529.24           |
| FCC-Au<br>196.967  | 2.8700               | 7446.04     | 15.75 | 2.79 | [13,33] | 10.0663            | 204.765<br>162–190 | 2.951<br>2.3–3.38 | 0.008  | 29784.16             | 39712.20           |

всестороннего давления  $P_{sf}$  приведет к уменьшению модуля сжатия ( $B_T = -v(\partial P/\partial v)_T$ ) как для отдельного нанокристалла, так и для всей наноструктурированной среды. Это связано с тем, что наноструктурированная среда при том же самом внешнем давлении  $P$  будет сжиматься больше, чем макрокристалл (из-за  $P + P_{sf}$ ).

### 3. Результаты расчетов

Для расчетов были взяты три кристалла с различными структурами и свойствами. Неон (Ne) и золото (Au) имеют гранецентрированную кубическую (ГЦК, FCC) структуру:  $k_n(\infty) = 12$ ,  $k_p = 0.7405$ . Литий (Li) имеет объемно-центрированную кубическую (ОЦК, BCC) структуру:  $k_n(\infty) = 8$ ,  $k_p = 0.6802$ . В табл. 1 представлены параметры потенциала (1) для Ne, Li, Au, и ссылки на статьи, где они были определены и апробированы.

В других столбцах показаны полученные из них значения молярного объема при  $c = r_0$ :  $v_0 = \pi r_0^3/(6k_p)$ , а также значения температуры Дебая из (8) и параметров Грюнрайзена из (9) и (16) для макрокристаллов при  $v/v_0 = 1$ . Значения температуры фрагментации макрокристалла  $T_{fr}(\infty)$  рассчитаны по формуле (24), а значение  $\Theta_{max}$  — по (25). В нижних строках для  $\Theta(1)$  и  $\gamma(1)$  указан интервал экспериментальных значений данных параметров для макрокристаллов при  $T = 0$  K и  $P = 0$  из работ [30–33].

Расчеты поверхностных свойств были сделаны как для макрокристалла ( $N = \infty$ ), так и для нанокристалла в форме куба ( $f = 1$ ) с числом атомов на ребре, равным  $N_{po} = 6$ . Таким образом, для нанокристалла с ГЦК-структурой число атомов равно  $N(FCC) = (6k_p/\pi)fN_{po}^3 = 306$ , а для нанокристалла с ОЦК-структурой —  $N(BCC) = 281$ . Расчеты были проведены для трех температур: как ниже, так и выше температуры плавления макрокристалла  $T_m$  при  $P = 0$ .

На рис. 1–3,  $a$  показаны изотермические зависимости удельной поверхностной энергии (в  $10^{-3}$  J/m<sup>2</sup>) грани (100) от нормированного объема:  $v/v_0 = (c/r_0)^3$ , рассчитанные по формуле (2) для указанных кристаллов. Сплошные кривые — расчеты для макрокристалла, штриховые линии — результаты для нанокристалла кубической формы ( $f = 1$ ) с числом атомов на ребре

$N_{po} = 6$ , т.е.  $N = 306$  для ГЦК-кристаллов Ne и Au,  $N = 281$  для ОЦК-Li. На рис. 1–3,  $b$  показаны (в GPa) зависимости поверхностного давления  $P_{sf}$  из (13) и давления Лапласа  $P_{Ls}$  из (14) от нормированного объема:  $v/v_0$ , рассчитанные для нанокристалла кубической формы ( $f = 1$ ) с числом атомов на ребре  $N_{po} = 6$ . Сплошные кривые — расчеты для  $P_{sf}$ , штриховые линии — результаты для  $P_{Ls}$ .

На рис. 1 сверху вниз показаны изотермы  $T = 1, 24.57, 300$  K для ГЦК-Ne ( $T_m(P = 0) = 24.57$  K). Из рис. 1,  $a$  видно, что зависимость удельной поверхностной энергии  $\sigma(v/v_0)$  вдоль изотермы  $T = 300$  K лежит ниже нуля при любом значении  $v/v_0$ . Т.е. кристалл неона при данной температуре стремится увеличить свою поверхность при любом давлении. Как видно из рис. 1,  $b$ , для нанокристалла из 306 атомов зависимости для поверхностного давления (сплошные линии) и для давления Лапласа (штриховые линии) вдоль изотерм 1 и 24.57 K практически сливаются в данном масштабе.

На рис. 2 сверху вниз показаны изотермы  $T = 100, 500, 1000$  K для ОЦК-Li ( $T_m(P = 0) = 453.69$  K). Из рис. 2,  $a$  видно, что зависимости удельной поверхностной энергии  $\sigma(v/v_0)$  вдоль трех изотерм в точке фрагментации практически сливаются в данном масштабе. На рис. 2,  $b$  все три изотермы зависимости как для поверхностного давления (сплошные линии), так и для давления Лапласа (штриховые линии) для нанокристалла из 281 атомов сливаются в данном масштабе.

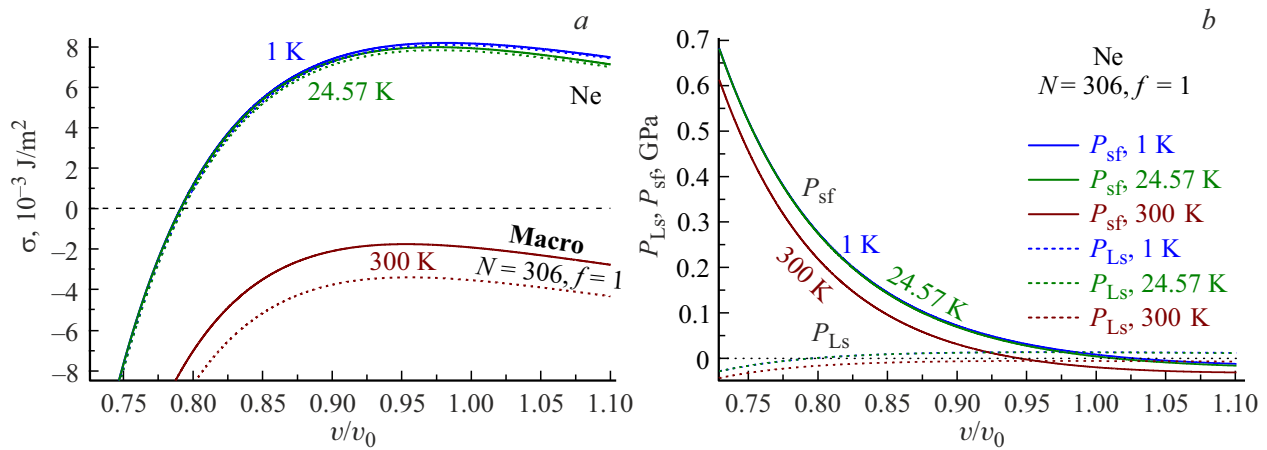
На рис. 3 сверху вниз показаны изотермы  $T = 300, 3000, 10000$  K для ГЦК-кристалла Au ( $T_m(P = 0) = 1337.58$  K). На рис. 3,  $b$  все три изотермы зависимости для поверхностного давления (сплошные линии) для нанокристалла из 306 атомов практически сливаются в данном масштабе.

В литературе представлены различные оценки величины  $\sigma(100)$  для макрокристалла при  $P = 0$ , как экспериментальные, так и теоретические (в скобках):

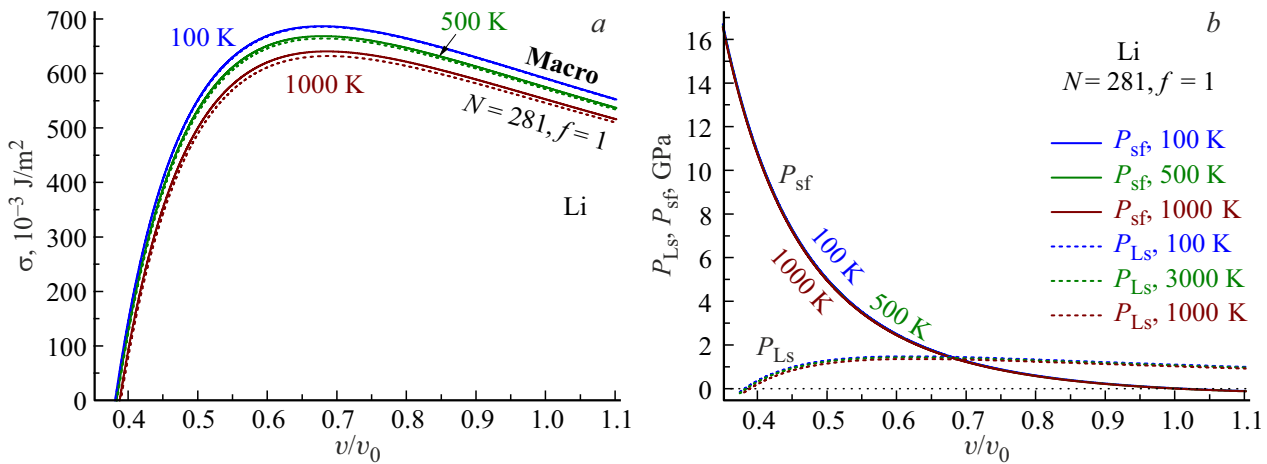
$$\sigma(\text{Ne}), 10^{-3} \text{ J/m}^2 = (12.7) (0 \text{ K}) [22],$$

$$(15) (0 \text{ K}) - 12 (T_m) [34], (17.9) (0 \text{ K}) [35];$$

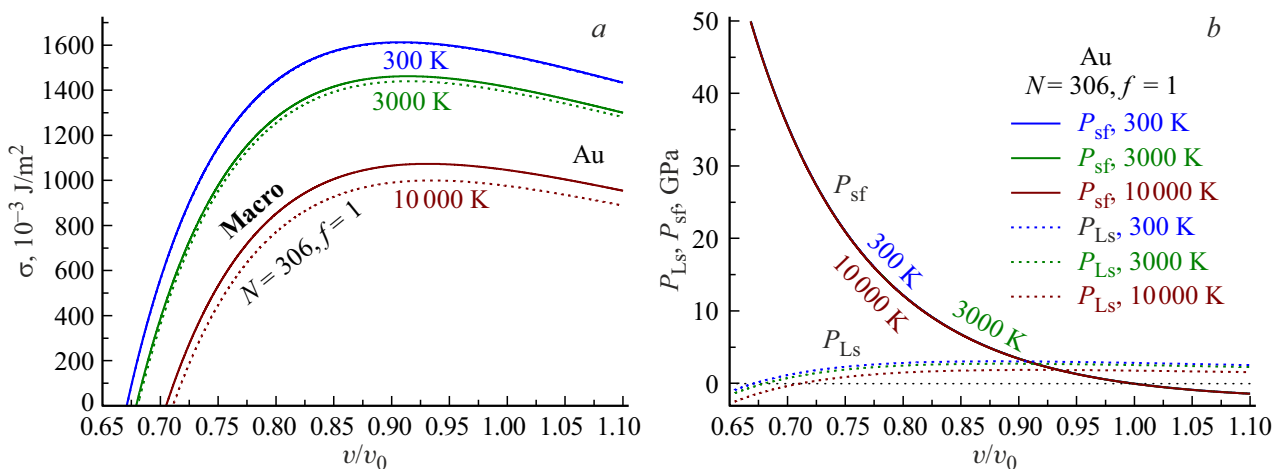
$$\sigma(\text{Li}), 10^{-3} \text{ J/m}^2 = 472 (T_m) [36], 522 - 525, (522) [37], 520 - 530, (520 - 580) [38], (526) (0 \text{ K}) [39];$$



**Рис. 1.** Изотермические зависимости поверхностных свойств от нормированного объема для ГЦК-Ne. *a*) Изотермы  $\sigma(v/v_0)$ : сплошные линии — для макрокристалла, штриховые линии — для нанокристалла из 306 атомов. *b*) Изотермы для  $P_{sf}$  (сплошные линии) и для  $P_{Ls}$  (штриховые линии), рассчитанные для нанокристалла из 306 атомов.



**Рис. 2.** Изотермические зависимости поверхностных свойств от нормированного объема для ОЦК-Li. *a*) Изотермы  $\sigma(v/v_0)$ : сплошные линии — для макрокристалла, штриховые линии — для нанокристалла из 281 атома. *b*) Изотермы для  $P_{sf}$  (сплошные линии) и для  $P_{Ls}$  (штриховые линии) рассчитанные для нанокристалла из 281 атома.



**Рис. 3.** Изотермические зависимости поверхностных свойств от нормированного объема для ГЦК-Au. *a*) Изотермы  $\sigma(v/v_0)$ : сплошные линии — для макрокристалла, штриховые линии — для нанокристалла из 306 атомов. *b*) Изотермы для  $P_{sf}$  (сплошные линии) и для  $P_{Ls}$  (штриховые линии), рассчитанные для нанокристалла из 306 атомов.

**Таблица 2.** Значения температуры, удельной поверхностной энергии и нормированного объема в точке максимума и в точке фрагментации макрокристалла,  $P_{\text{fns}}$  — значения давления, соответствующие величине  $(v/v_0)_{\text{fns}}$

| Кристалл, $T_m(P=0)$ , К | $T$ , К | $\sigma(v/v_0=1)$ , $10^{-3}$ Дж/м <sup>2</sup> | $(v/v_0)_{\text{max}}$ | $\sigma_{\text{max}}$ , $10^{-3}$ Дж/м <sup>2</sup> | $(v/v_0)_{\text{fns}}$ | $P_{\text{fns}}$ , ГПа                                |
|--------------------------|---------|-------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------|-------------------------------------------------------|
| FCC-Ne<br>24.57          | 1       | 8.14894                                         | 0.9820                 | 8.1764                                              | 0.7906                 | 0.65 [42], (3.3–3.5) [43]                             |
|                          | 24.57   | 7.91278                                         | 0.9734                 | 7.9677                                              | 0.7909                 | —                                                     |
|                          | 300     | –1.9355                                         | 0.9519                 | –1.7688                                             | Точка отсутствует      | —                                                     |
| BCC-Li<br>453.69         | 100     | 590.398                                         | 0.6777                 | 686.85                                              | 0.3809                 | 50–55 [44], (56–60) [45]                              |
|                          | 500     | 574.242                                         | 0.6787                 | 668.64                                              | 0.3828                 | —                                                     |
|                          | 1000    | 552.017                                         | 0.6846                 | 640.32                                              | 0.3874                 | —                                                     |
| FCC-Au<br>1337.58        | 300     | 1556.43                                         | 0.9082                 | 1613.20                                             | 0.6710                 | 200.5 [46], (170–205) [47],<br>210 [48], 180–205 [49] |
|                          | 3000    | 1414.55                                         | 0.9144                 | 1462.52                                             | 0.6791                 | 199.0 [46], (165–200) [47],<br>213 [48]               |
|                          | 10000   | 1045.94                                         | 0.9308                 | 1073.55                                             | 0.7050                 | —                                                     |

$$\sigma(\text{Au}), 10^{-3} \text{ Дж/м}^2 = 1410 \pm 37 [7],$$

$$1500 - 1540 (0 \text{ К}), 1333 (T_m) [36],$$

$$1500 - 1506 (1627) [37];$$

$$1500 - 1510 (1630 - 1800) [38],$$

$$1363 (T_m) [40], 1510 \pm 160 (850 - 1710) [41].$$

В табл. 2 показаны рассчитанные для макрокристаллов при различных температурах значения:  $\sigma(v/v_0=1)$  — удельной поверхностной энергии грани (100) при  $v/v_0=1$ ,  $(v/v_0)_{\text{max}}$  и  $\sigma_{\text{max}}$  — значения нормированного объема и удельной поверхностной энергии в точке максимума изотермы  $\sigma(v/v_0)$ ,  $(v/v_0)_{\text{fns}}$  — значение нормированного объема в точке фрагментации.

В правом столбце показаны  $P_{\text{fns}}$  — экспериментальные и теоретические (в скобках) значения давления, соответствующие величине  $(v/v_0)_{\text{fns}}$ .

Как видно из табл. 2, согласие наших расчетных значений  $\sigma(v/v_0=1)$  с экспериментальными оценками при  $P=0$  вполне хорошее.

#### 4. Обсуждение результатов

В работе [22] было получено, что функция  $\sigma(P)$ , рассчитанная для ГЦК-Ne вдоль изотермы  $T=0 \text{ К}$ , переходит через ноль при  $P_{\text{fns}}=2.8 \text{ ГПа}$ . Это согласуется с оценками давления, рассчитанными в [45] для указанной в табл. 2 величины  $(v/v_0)_{\text{fns}}$ . Однако экспериментальные значения давления из [44] для указанной величины  $(v/v_0)_{\text{fns}}$  значительно меньше. Для Li и Au экспериментальные и теоретические оценки давления для рассчитанных значений  $(v/v_0)_{\text{fns}}$  практически совпадают. Как видно из табл. 2, давления, необходимые для перехода в область барической экзотермической

фрагментации, вполне достижимы в современных экспериментах [50,51]. Однако у Ne процесс барической фрагментации при низких температурах может идти очень медленно, в Li в области давлений 40–70 ГПа (область минимума кривой плавления  $T_m(P)$  лития) наблюдается несколько полиморфных фаз [50], а для Au выше 200 ГПа наблюдается неустойчивость ГЦК-структуры [51]. Связано ли это с барической фрагментацией? Пока на этот вопрос мы ответить не можем.

Очевидно, что процесс перехода из метастабильного монокристаллического состояния в стабильное при  $P > P_{\text{fns}}$  нанодисперсное имеет определенное время релаксации. Поэтому фрагментация начнется не сразу после достижения давления  $P_{\text{fns}}$ , но вероятность фрагментации кристалла (как и всех сопутствующему этому эффекту процессов) будет возрастать по мере роста значения  $P - P_{\text{fns}}$ , а также с увеличением времени выдержки системы при этом давлении.

В [3–6] фрагментацию наблюдали при динамической сдвиговой деформации кристаллов. При этом предполагалось, что фрагментация — это перевод кристалла в нестабильное нанодисперсное состояние. Это связано с тем, что при последующем отжиге образцов при низких давлениях происходит залечивание трещин. Однако, как показано в настоящей работе, при  $P > P_{\text{fns}}$  монокристалл нестабилен. Поэтому его переход в стабильное нанодисперсное состояние должен сопровождаться при  $P > P_{\text{fns}}$  выделением тепла. К сожалению, в экспериментах этот экзотермический эффект пока никто не изучал.

Для экспериментального подтверждения нашей теории барической фрагментации кристалла можно указать на эффект бимодального распределения доменов по размеру, который был обнаружен в [52] при изучении мегапластической деформации сплава Fe-Ni (твердый раствор с ГЦК-структурой). Аналогичное бимодальное

распределение доменов по размеру при мегапластической деформации было в дальнейшем обнаружено и на других металлах [6]. Также бимодальность распределения доменов по размеру была обнаружена в [53] при мегапластической деформации ОЦК-Nb. Так как при фрагментации  $\sigma < 0$ , то нанокристаллу выгодно иметь наибольшую площадь поверхности. Поэтому при  $P > P_{\text{fns}}$  „некубичные“ формы ( $f \neq 1$ ) нанокристалла энергетически более выгодны, чем кубичная форма ( $f = 1$ ) для этих же изомеров. Как видно из (7), для RP-модели определенному значению  $Z_s$  ( $f \neq 1$ ) соответствуют два значения  $f \neq 1$ : для пластины (где  $f_p < 1$ ) и для стержня (где  $f_r > 1$ ). Для этих двух параметров формы выполняется:  $Z_s(f_p < 1) = Z_s(f_r > 1)$ . Из этого следует, что при постоянных значениях  $k_p$ , и  $T$  и  $P > P_{\text{fns}}$  есть две энергетически равные формы нанокристалла: пластинчатая ( $f_p < 1$ ) и стержневидная ( $f_r > 1$ ), которые имеют разные геометрические размеры. Этим и объясняется полученное в [52,53] бимодальное распределение доменов по размеру. На основе этих соображений также легко понять, почему алмазы, выращенные из углерода взрывным путем, имеют сплюснутую либо игольчатую форму [54]. Отметим, что бимодальность „некубичного“ нанокристалла в рамках RP-модели была предсказана нами в 2004 году в [11].

Отметим, что в использованном формализме (2)–(16) мы не учитывали наличие в кристалле ни диффундирующих атомов, ни вакантных узлов решетки. Это связано с тем, что, как было показано нами в работах [31,55–57], учет указанных активационных процессов влияет на свойства кристалла только в области  $v/v_0 > 1$ . При  $v/v_0 < (v/v_0)_{\text{max}}$  влияние указанных активационных процессов на свойства кристалла пренебрежимо мало. Поэтому при расчете уравнения состояния и поверхностных свойств кристалла в области  $v/v_0 < (v/v_0)_{\text{max}}$  мы не учитывали эти активационные процессы. Однако при фрагментации увеличивается площадь междоменной поверхности, что увеличивает миграцию атомов по междоменной поверхности. Как показано в [58,59], диффузия по границам доменов имеет энергию активации намного меньшую, чем в объеме монокристалла. Поэтому при переходе кристалла в нанодисперсное состояние коэффициент самодиффузии в такой среде будет намного больше, чем в монокристалле. Экспериментально аномально высокая самодиффузия атомов при фрагментации кристаллов была отмечена в [5,6].

В работе [60] было экспериментально показано, что „после интенсивной пластической деформации границы зерен ультрамелкозернистых W и Mo (средний размер кристаллитов составлял  $\sim 200\text{--}300\text{ nm}$ ) находятся в неравновесном состоянии, которое характеризуется избыточным свободным объемом. При отжиге состояние границ зерен меняется, приближаясь к состоянию, характерному для крупнозернистых материалов“. В работе [61] было экспериментально показано, что при интенсивной пластической деформации кристаллического сплава  $\text{Ti}_2\text{NiCu}$  границы зерен переходят в аморфное

состояние, расширяются и трансформируются в объемную аморфную фазу. Легко понять, что барически фрагментированное „ультрамелкозернистое“ или рентгеноаморфное состояние металла при  $P > P_{\text{fns}}$  находится в более устойчивом состоянии, чем монокристаллическое. Однако при  $P < P_{\text{fns}}$  эти состояния термодинамически менее устойчивы, и поэтому при отжиге они будут переходить в монокристаллическое. Очевидно, что для этого необходимо определенное время релаксации, которое будет тем меньше, чем при большей температуре производился отжиг этих неравновесных при  $P < P_{\text{fns}}$  состояний [62]. При таком переходе из неравновесного состояния в монокристаллическое должна выделяться энергия, связанная как с кристаллизацией аморфной фазы, так и с уменьшением внутренней поверхности металла.

## 5. Заключение

На основании RP-модели показано, что при определенных значениях нормированного объема:  $(v/v_0)_{\text{fns}} < (v/v_0)_{\text{max}} < 1$ , удельная поверхностная энергия кристалла переходит в отрицательную область. Указано, что такое поведение функции  $\sigma(v/v_0)$  при  $v/v_0 < (v/v_0)_{\text{fns}}$  должно вызвать фрагментацию, при которой кристалл будет стремиться любым путем увеличить свою удельную (на атом) межкристаллитную поверхность.

Показано, что при  $v/v_0 < (v/v_0)_{\text{fns}}$  отрицательное значение функции  $\sigma(v/v_0)$  должно стимулировать как фрагментацию структуры кристалла, так и нагревание фрагментирующей среды и появление в этой среде дополнительного поверхностного давления  $P_{\text{sf}}$ . Величина  $P_{\text{sf}}$  будет тем больше, чем меньше размер „среднего“ по среде нанокристалла, чем заметнее его форма отличается от энергетически оптимальной при  $P < P_{\text{fns}}$  формы (для RP-модели это куб), и чем больше будет внешнее давление. Появление дополнительного всестороннего давления  $P_{\text{sf}}$  приведет к уменьшению модуля сжатия как для отдельного нанокристалла, так и для всей фрагментирующей среды.

Проведены расчеты величин  $(v/v_0)_{\text{max}}$  и  $(v/v_0)_{\text{fns}}$  для кристаллов Ne, Li и Au при различных температурах. На основании экспериментальных данных указаны давления, которые соответствуют этим значениям  $(v/v_0)_{\text{fns}}$ .

Таким образом, на поставленные во введении вопросы можно дать следующие ответы. При всестороннем сжатии выше определенного давления  $P_{\text{fns}}$  кристалл фрагментирует на домены и увеличивает свою внутреннюю междоменную поверхность из-за перехода удельной поверхностной энергии при  $P > P_{\text{fns}}$  в область отрицательных значений. Температура мало влияет на значение  $(v/v_0)_{\text{fns}}$  или  $P_{\text{fns}}$ . При переходе кристалла из монокристаллического в нанодисперсное состояние появляется дополнительное поверхностное давление  $P_{\text{sf}}$ ,

которое влияет и на уравнение состояния нанодисперсного состояния кристалла, и на изотермический модуль упругости дисперсной среды.

## Благодарности

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

## Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-23-00001, <https://rscf.ru/project/25-23-00001/>.

## Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] C.C. Zurkowski, J. Yang, F. Miozzi, S. Vitale, E.F. O'Bannon III, Z. Jenei, S. Chariton, V. Prakapenka, Y. Fei. *Sci. Rep.* **14**, 1, 11412 (2024). <https://doi.org/10.1038/s41598-024-61861-2>
- [2] P.W. Bridgman. *Studies in large plastic flow and fracture: with special emphasis on the effects of hydrostatic pressure.* Harvard University Press, Cambridge, Massachusetts (1964). 363 p. <https://doi.org/10.4159/harvard.9780674731349>
- [3] S. Leoni, R. Ramlau, K. Meier, M. Schmidt, U. Schwarz. *PNAS* **105**, 50, 19612 (2008). <https://doi.org/10.1073/pnas.0805235105>
- [4] Т.М. Гапонцева, М.В. Дегтярев, П.В. Пилюгин, Т.И. Чашукина, Л.М. Воронова, А.М. Пацелов. *ФММ* **117**, 4, 349 (2016). <https://doi.org/10.7868/S0015323016040069> [T.M. Gapontseva, M.V. Degtyarev, V.P. Pilyugin, T.I. Chashchukhina, L.M. Voronova, A.M. Patselov. *Phys. Metals. Metallogr.* **117**, 4, 336 (2016). <https://doi.org/10.1134/S0031918X16040062>]
- [5] Y. Cao, S. Ni, X. Liao, M. Song, Y. Zhu. *Mater. Sci. Eng.: R: Reports* **133**, 1 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.mser.2018.06.001>
- [6] А.М. Глезер, Р.В. Сундеев, А.В. Шалимова, Л.С. Метлов. *УФН* **193**, 1, 33 (2023). <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.07.039024> [A.M. Glezer, R.V. Sundeev, A.V. Shalimova, L.S. Metlov. *Phys.—Uspekhi* **66**, 1, 32 (2023). <https://doi.org/10.3367/UFNe.2021.07.039024>]
- [7] V.K. Kumikov, Kh.B. Khokonov. *Appl. Phys.* **54**, 3, 1346 (1983). <https://doi.org/10.1063/1.332209>
- [8] S.N. Zhevenenko, I.S. Petrov, D. Scheiber, V.I. Razumovskiy. *Acta Materialia* **205**, 116565 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.116565>
- [9] S. Zhu, K. Xie, Q. Lin, R. Cao, F. Qiu. *Adv. Colloid. Interface Sci.* **315**, 102905 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.102905>
- [10] M.N. Magomedov. *Phys. Rev. B* **109**, 3, 035405 (2024). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.109.035405>
- [11] М.Н. Магомедов. *ФТТ* **46**, 5, 924 (2004). [M.N. Magomedov. *Phys. Solid State* **46**, 5, 954 (2004). <https://doi.org/10.1134/1.1744976>]
- [12] М.Н. Магомедов. *Кристаллография* **62**, 3, 487 (2017). [M.N. Magomedov. *Crystallogr. Rep.* **62**, 3, 480 (2017). <https://doi.org/10.1134/S1063774517030142>]
- [13] М.Н. Магомедов. *ФТТ* **63**, 9, 1415 (2021). <https://doi.org/10.21883/FTT.2021.09.51279.080> [M.N. Magomedov. *Phys. Solid State* **63**, 10, 1465 (2021). <https://doi.org/10.1134/S1063783421090250>]
- [14] М.Н. Магомедов. *ФТТ* **66**, 3, 442 (2024). <https://doi.org/10.61011/FTT.2024.03.57487.272> [M.N. Magomedov. *Phys. Solid State* **66**, 3, 428 (2024).]
- [15] М.Н. Магомедов. *ЖТФ* **83**, 9, 56 (2013). [M.N. Magomedov. *Tech. Phys.* **58**, 9, 1297 (2013). <https://doi.org/10.1134/S106378421309020X>]
- [16] М.Н. Магомедов. *ЖТФ* **80**, 9, 150 (2010). [M.N. Magomedov. *Tech. Phys.* **55**, 9, 1382 (2010). <https://doi.org/10.1134/S1063784210090240>]
- [17] М.Н. Магомедов. *ФТТ* **62**, 12, 2034 (2020). <https://doi.org/10.21883/FTT.2020.12.50206.172> [M.N. Magomedov. *Phys. Solid State* **62**, 12, 2280 (2020). <https://doi.org/10.1134/S1063783420120197>]
- [18] S.P. Kramynin. *J. Phys. Chem. Solids* **143**, 109464 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109464>
- [19] S.P. Kramynin. *J. Phys. Chem. Solids* **152**, 109964 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.109964>
- [20] С.П. Крамынин. *ФММ* **123**, 2, 119 (2022). <https://doi.org/10.31857/S0015323022020061> [S.P. Kramynin. *Phys. Metals. Metallogr.* **123**, 2, 107 (2022). <https://doi.org/10.1134/S0031918X22020065>]
- [21] S.P. Kramynin. *Solid State Sci.* **124**, 106814 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2022.106814>
- [22] А.Х. Кыаров, А.И. Темроков, Б.В. Хаев. *TBT* **35**, 3, 386 (1997). [A.K. Kyarov, A.I. Temrokov, B.V. Khaev. *High Temperature* **35**, 3, 380 (1997).]
- [23] М.Н. Магомедов. *Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед.* **5**, 59 (2012). [M.N. Magomedov. *J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron. Neutron Technique* **6**, 3, 430 (2012). <https://doi.org/10.1134/S1027451012050151>]
- [24] М.Н. Магомедов. *Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед.* **11**, 107 (2013). [M.N. Magomedov. *J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron. Neutron Techniques* **7**, 6, 1114 (2013). <https://doi.org/10.1134/S1027451013060104>]
- [25] М.Н. Магомедов. *ЖТФ* **86**, 5, 84 (2016). [M.N. Magomedov. *Tech. Phys.* **61**, 5, 722 (2016). <https://doi.org/10.1134/S1063784216050145>]
- [26] D.E. Grady. *J. Mech. Phys. Solids* **36**, 3, 353 (1988). [https://doi.org/10.1016/0022-5096\(88\)90015-4](https://doi.org/10.1016/0022-5096(88)90015-4)
- [27] N. Amadou, T. de Rességuier. *Phys. Rev. B* **108**, 17, 174109 (2023). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.108.174109>
- [28] Ю.Х. Векилов, О.М. Красильников. *УФН* **179**, 8, 883 (2009). <https://doi.org/10.3367/UFNr.0179.200908f0883> [Y.Kh. Vekilov, O.M. Krasilnikov. *Phys.—Uspekhi* **52**, 8, 831 (2009). <https://doi.org/10.3367/UFNe.0179.200908f0883>]
- [29] L. Bellino, G. Florio, S. Giordano, G. Puglisi. *Applications in Engineering Science* **2**, 100009 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.apples.2020.100009>
- [30] М.Н. Магомедов. *TBT* **44**, 4, 518 (2006). [M.N. Magomedov. *High Temperature* **44**, 4, 513 (2006). <https://doi.org/10.1007/s10740-006-0064-5>]

- [31] М.Н. Магомедов. Поверхность. Рентген., синхротр., и нейтрон. исслед. **7**, 103 (2013). [M.N. Magomedov. J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques **7**, 4, 697 (2013). <https://doi.org/10.1134/S1027451013030087>]
- [32] М.Н. Магомедов. ТБТ **47**, 2, 238 (2009). [M.N. Magomedov. High Temperature **47**, 2, 219 (2009). <https://doi.org/10.1134/S0018151X09020114>]
- [33] М.Н. Магомедов. ФТТ **64**, 7, 765 (2022). <https://doi.org/10.21883/FTT.2022.07.52559.319> [M.N. Magomedov. Phys. Solid State **64**, 7, 765 (2022). <https://doi.org/10.21883/PSS.2022.07.54579.319>]
- [34] R.E. Allen, F.W. De Wette. J. Chem. Phys. **51**, 11, 4820 (1969). <https://doi.org/10.1063/1.1671873>
- [35] R. Shuttleworth. Proceed. Phys. Soc. Section A **63**, 5, 444 (1950). <https://doi.org/10.1088/0370-1298/63/5/302>
- [36] W.R. Tyson, W.A. Miller. Surf. Sci. **62**, 1, 267 (1977). [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(77\)90442-3](https://doi.org/10.1016/0039-6028(77)90442-3)
- [37] L. Vitos, A.V. Ruban, H.L. Skriver, J. Kollár. Surface Sci. **411**, 1–2, 186 (1998). [https://doi.org/10.1016/s0039-6028\(98\)00363-x](https://doi.org/10.1016/s0039-6028(98)00363-x)
- [38] Q. Jiang, H.M. Lu, M. Zhao. J. Phys.: Condens. Matter **16**, 4, 521 (2004). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/4/001>
- [39] B. Fu, W. Liu, Z. Li. Mater. Chem. Phys. **123**, 2–3, 658 (2010). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.05.034>
- [40] B.B. Alchagirov, T.M. Taova, Kh.B. Khokonov. Trans. JWRI. Special Issue (Japan) **30**, 287 (2001). <https://repository.exst.jaxa.jp/dspace/handle/a-is/48071>
- [41] A. Patra, J.E. Bates, J. Sun, J.P. Perdew. PNAS **114**, 44, E9188 (2017). <https://doi.org/10.1073/pnas.1713320114>
- [42] M.S. Anderson, R.Q. Fugate, C.A. Swenson. J. Low Temperature Phys. **10**, 3–4, 345 (1973). <https://doi.org/10.1007/BF00654913>
- [43] A. Mishra, K. Dharmendra. J. Phys.: Conf. Ser. **2007**, 1, 012007 (2021). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2007/1/012007>
- [44] C.L. Guillaume, E. Gregoryanz, O. Degtyareva, M.I. McMahon, M. Hanfland, S. Evans, M. Guthrie, S.V. Sinogeikin, H.-K. Mao. Nature Phys. **7**, 3, 211 (2011). <https://doi.org/10.1038/NPHYS1864>
- [45] С.В. Чернов. ТБТ **26**, 2, 264 (1988). [S.V. Chernov. High Temperature **26**, 2, 191 (1988).]
- [46] D.L. Heinz, R. Jeanloz. J. Appl. Phys. **55**, 4, 885 (1984). <https://doi.org/10.1063/1.333139>
- [47] C.-H. Nie, L.-R. Chen. Physica Status Solidi (b) **215**, 2, 957 (1999). [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-3951\(199910\)215:2<957::aid-pssb957>3.0.co;2-q](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-3951(199910)215:2<957::aid-pssb957>3.0.co;2-q)
- [48] M. Yokoo, N. Kawai, K.G. Nakamura, K. Kondo, Y. Tange, T. Tsuchiya. Phys. Rev. B **80**, 10, 104114 (2009). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.104114>
- [49] S.M. Dorfman, V.B. Prakapenka, Y. Meng, T.S. Duffy. J. Geophys. Res.: Solid Earth **117**, B8, B08210 (2012). <https://doi.org/10.1029/2012JB009292>
- [50] X. Wang, Z. Wang, P. Gao, C. Zhang, J. Lv, H. Wang, H. Liu, Y. Wang, Y. Ma. Nature Commun. **14**, 1, 2924 (2023). <https://doi.org/10.1038/s41467-023-38650-y>
- [51] P. Richard, A. Castellano, R. Béjaud, L. Baguet, J. Bouchet, G. Geneste, F. Bottin. Phys. Rev. Lett. **131**, 20, 206101 (2023). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.131.206101>
- [52] А.М. Глезер, В.Н. Варюхин, А.А. Томчук, Н.А. Малеева. Доклады АН **457**, 5, 535 (2014). [A.M. Glezer, V.N. Varyukhin, A.A. Tomchuk, N.A. Maleeva. Doklady Phys. **59**, 8, 360 (2014). <https://doi.org/10.1134/S1028335814080059>]
- [53] V.V. Popov, E.N. Popova. Mater. Trans **60**, 7, 1209 (2019). <https://doi.org/10.2320/matertrans.MF201913>
- [54] А.Н. Озерин, Т.С. Куркин, Л.А. Озерина, В.Ю. Долматов. Кристаллография **53**, 1, 61 (2008). [A.N. Ozerin, T.S. Kurkin, L.A. Ozerina, V.Yu. Dolmatov. Crystallogr. Rep. **53**, 1, 60 (2008). <https://doi.org/10.1134/S1063774508010070>]
- [55] М.Н. Магомедов. ФММ **114**, 3, 227 (2013). [M.N. Magomedov. Phys. Metals. Metallogr. **114**, 3, 207 (2013). <https://doi.org/10.1134/S0031918X13030113>]
- [56] М.Н. Магомедов. ЖТФ **83**, 12, 87 (2013). [M.N. Magomedov. Tech. Phys. **58**, 12, 1789 (2013). <https://doi.org/10.1134/S1063784213120153>]
- [57] М.Н. Магомедов. ЖТФ **93**, 2, 221 (2023). <https://doi.org/10.21883/JTF.2023.02.54496.190-22> [M.N. Magomedov. Tech. Phys. **68**, 2, 209 (2023). <https://doi.org/10.21883/TP.2023.02.55474.190-22>]
- [58] R.K. Koju, Y. Mishin. Nanomater. **11**, 9, 2348 (2021). <https://doi.org/10.3390/nano11092348>
- [59] В.В. Попов, Е.В. Осинников, А.Ю. Истомина, Е.Н. Попова, Р.М. Фалахутдинов. ФММ **124**, 6, 477 (2023). <https://doi.org/10.31857/S0015323023600582> [V.V. Popov, E.V. Osinnikova, A.Yu. Istomina, E.N. Popova, R.M. Falakhutdinov. Phys. Metals. Metallogr. **124**, 6, 561 (2023). <https://doi.org/10.1134/S0031918X23600781>]
- [60] В.В. Попов, А.В. Сергеев, А.В. Столбовский. ФММ **118**, 4, 372 (2017). <https://doi.org/10.7868/S0015323017040088> [V.V. Popov, A.V. Sergeev, A.V. Stolbovsky. Phys. Metals. Metallogr. **118**, 4, 354 (2017). <https://doi.org/10.1134/S0031918X17040081>]
- [61] R.V. Sundeev, A.V. Shalimova, A.M. Glezer, E.A. Pechina, M.V. Gorshenkov, G.I. Nosova. Mater. Sci. Eng.: A **679**, 1 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.10.028>
- [62] Д.Ю. Ковалев, И.И. Чувев. ЖТФ **90**, 10, 1724 (2020). <https://doi.org/10.21883/JTF.2020.10.49805.37-20> [D.Y. Kovaliev, I.I. Chuev. Tech. Phys. **65**, 10, 1652 (2020). <https://doi.org/10.1134/S1063784220100102>]

Редактор Е.В. Толстякова