

Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 3

ТВЕРЬ 2011

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации,
проректор по научной работе Тверского государственного технического университета

В.А. Тихомиров

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики пьезо-
и сегнетоэлектриков Тверского государственного университета

Н.Н. Большакова

Редакционная коллегия:

Самсонов Владимир Михайлович – заведующий кафедрой теоретической физики
ТвГУ, профессор, д.ф.-м.н. (ответственный редактор);

Созаев Виктор Адыгеевич – заведующий кафедрой физики факультета электронной
техники Северо-Кавказского горно-металлургического института, профессор, д.ф.-м.н.;

Гафнер Юрий Яковлевич – заведующий кафедрой общей и экспериментальной физики
Хакасского государственного университета, профессор, д.ф.-м.н.;

Сдобняков Николай Юрьевич – доцент, к.ф.-м.н. (зам. ответственного редактора,
ответственный секретарь);

Базулев Анатолий Николаевич – доцент, к.ф.-м.н.;

Комаров Павел Вячеславович – доцент, к.ф.-м.н.;

Скопич Виктор Леонидович – доцент, к.ф.-м.н.;

Соколов Денис Николаевич – технический редактор.

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и
наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией
В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2011. – Вып. 3. –
284 с.

ISBN 978-5-7609-0560-4

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных
технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ
ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и
экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области
изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и
наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник
предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей
вузов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре теоретической
физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-0560-4

© Коллектив авторов, 2011

© Тверской государственной
университет, 2011

УДК 548.528: 539.89+541.182

ОБ ИЗМЕНЕНИИ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ПРИ ВСЕСТОРОННЕМ СЖАТИИ ИЛИ РАСТЯЖЕНИИ КРИСТАЛЛА

М.Н. Магомедов

УРАН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН
367030, Махачкала, пр-т Шамиля, 39-а
mahmag4@mail.ru

Аннотация: получены выражения для зависимости удельной поверхностной энергии σ и ее изохорной производной по температуре $(\partial\sigma/\partial T)_V$ от относительного объема V/V_0 кристалла простого вещества. Показано, что изотерма $\sigma(V/V_0)$ имеет максимум при $(V/V_0)_{\max} < 1$, уменьшается при сжатии либо растяжении, переходя при определенных значениях $(V/V_0)_{frs} < (V/V_0)_{\max} < 1$ и $(V/V_0)_{frL} > 1$ в отрицательную область: $\sigma(V/V_0)_{fr} = 0$. Это должно вызвать фрагментацию кристалла при $V/V_0 < (V/V_0)_{frs}$ или $V/V_0 > (V/V_0)_{frL}$.

Ключевые слова: поверхностная энергия, температура Дебая, параметр Грюнайзена, сжатие, растяжение, неон, железо, фрагментация, ядро Земли.

Используя для колебательного спектра кристалла модель Эйнштейна и приближение взаимодействия «только ближайших соседей», для удельной (на единицу площади) поверхностной энергии грани (100) кристалла (σ) и ее производной по температуре (T) было получено [1, 2]:

$$\sigma = -\frac{k_n D R^2 L_e}{12\alpha^{2/3} r_0^2}, \left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_V = -\frac{3\gamma k_b R^2}{2\alpha^{2/3}(b+2)r_0^2} F_E\left(\frac{\Theta_e}{T}\right), \quad (1)$$

где k_n – первое координационное число, $R = r_0/c$, c – расстояние между центрами ближайших атомов, $\alpha = \pi/(6 \cdot k_p)$, k_p – коэффициент упаковки структуры, k_b – постоянная Больцмана, D и r_0 – глубина и координата минимума парного потенциала межатомного взаимодействия типа Ми-Леннарда-Джонса:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_0}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_0}{r} \right)^a \right], \text{ где } b > a. \quad (2)$$

Входящие в (1) функции L_e и $F_E(y)$ имеют вид:

$$L_e = U(R) + \frac{18\gamma k_b \Theta_e}{(b+2) D k_n} E_w\left(\frac{\Theta_e}{T}\right), F_E(y) = \frac{y^2 \exp(y)}{[\exp(y)-1]^2},$$

$$U(R) = \frac{aR^b - bR^a}{b-a}, E_w(y) = 0.5 + \frac{1}{[\exp(y)-1]}, y = \frac{\Theta_e}{T} = \frac{3\Theta}{4T}, \quad (3)$$

$$\gamma = -\left(\frac{\partial \ln \Theta_e}{\partial \ln V}\right)_T, q = \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln V}\right)_T.$$

Функции Θ_e , Θ , γ и q – это температуры Эйнштейна и Дебая ($\Theta = (4/3)\Theta_e$), первый и второй параметры Грюнайзена, которые зависят от плотности

кристалла и параметров потенциала (2). Для потенциала (2) выражение для температуры Дебая имеют вид [2, 3]:

$$\Theta(k_n, c) = A_w(k_n, c) \xi \left[-1 + \left(1 + \frac{8D}{k_b A_w(k_n, c) \xi^2} \right)^{1/2} \right], \quad \xi = \frac{9}{k_n^0}, \quad (4)$$

где функция $A_w(k_n, c)$ возникает из-за учета энергии «нулевых колебаний»:

$$A_w(k_n, c) = K_R \frac{5k_n ab(b+1)}{144(b-a)} \left(\frac{r_0}{c} \right)^{b+2}, \quad K_R = \frac{\hbar^2}{k_b r_0 m}, \quad k_n = k_n^0 (1 - \phi_v). \quad (5)$$

Здесь k_n^0 – число всех ячеек (как занятых, так и вакантных) ближайших к данному атому, \hbar – постоянная Планка, m – масса атома, ϕ_v – вероятность обнаружить вакансию в структуре из $N + N_v$ ячеек [2, гл. 4].

Из (4) можно найти выражения для первого и второго параметров Грюнайзена:

$$\gamma = -[\partial \ln \Theta / \partial \ln V]_T = (b+2) / [6(1+X)], \quad (6)$$

$$q = [\partial \ln \gamma / \partial \ln V]_T = \gamma X (1+2X) / (1+X), \quad \text{где } X = A_w \xi / \Theta. \quad (7)$$

Выражения (4)-(6) показали хорошее согласие с экспериментальными оценками для элементарных кристаллов [2, 3]. Отметим, что здесь полагалось, что Θ , γ и q не меняются при изохорном нагреве. В противном случае выражение для Θ примет более сложный вид [2, гл. 2].

Из (3) легко видеть, что при $T = 0K$ и при любых значениях давления имеем: $F_E(y = \infty) = 0$, что приводит к пределу:

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_V = \max \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_V = -0. \quad (8)$$

Формулы (1) были апробированы при низком давлении ($P \cong 0$) и температурах от 0 К до плавления (T_m). Было получено хорошее согласие с экспериментальными оценками для многих элементарных кристаллов с различными структурами, характером химической связи и ролью квантовых эффектов [1, 2].

При низких давлениях и комнатных температурах, т. е. при $R = r_0/c \cong 1$ и $T \cong \Theta_e$ из (3) имеем: $U(R \cong 1) = -1$, $E_w(y \cong 1) = 1,082$, $F_E(y \cong 1) = 0,921$. Отсюда для «классического» вещества (т.е. при $k_n D / (k_b \Theta_e) \gg 1$) имеем: $L_e(R \cong 1) \cong -1$. Тогда из (1) следует, что данные функции при этих условиях должны удовлетворять неравенствам:

$$\sigma \cong \frac{k_n D}{12 \alpha^{2/3} r_0^2} > 0, \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_V \cong -\frac{3 \gamma k_b}{2 \alpha^{2/3} (b+2) r_0^2} < 0. \quad (9)$$

В данной работе мы изучим вопрос: как ведут себя функции поверхностной энергии и ее производной по температуре при изотермическом всестороннем сжатии или растяжении кристалла?

Как видно из (4)-(7), при предельном сжатии (т.е. $c/r_0 \rightarrow 0$, $A_w \rightarrow \infty$) выполняются предельные соотношения:

$$\lim_{V/V_0 \rightarrow 0} \Theta = \Theta_{\max} = \frac{4 k_n D}{9 k_b}, \quad \lim_{V/V_0 \rightarrow 0} \gamma = 0, \quad \lim_{V/V_0 \rightarrow 0} q = q_{\max} = \frac{b+2}{3}, \quad (10)$$

где V/V_0 – отношение молярных объемов при давлении P и температуре T , и при $P=0$ и $T=0K$: $V_0 = N_A (k_p \cdot \pi/6) r_0^3$, где N_A – число Авогадро.

Из (10) следует, что при предельном сжатии ($V/V_0=0$) значения температуры Дебая и второго параметра Грюнайзена достигают максимумов, а функция $\gamma(V/V_0)$ при $V/V_0 \rightarrow 0$ стремится к нулю по степенной зависимости $\sim (V/V_0)^{(b+2)/3}$. Природа максимума у функции Θ_0 при $V/V_0=0$ обусловлена усилением роли квантовых эффектов с ростом давления. При $V/V_0 \rightarrow 0$ амплитуда «нулевых колебаний» в ячейках становится сравнимой с расстоянием между центрами ячеек. Это ведет к туннельному переносу атомов по кристаллу и к тому, что функция $\Theta_0(V/V_0)$, достигнув максимума, уже не будет зависеть от давления.

Отметим, что на возможность перехода вещества в состояние квантовой жидкости при сверхсильном сжатии в области относительно низких температур было указано в работе В.И. Марченко [4].

При предельном растяжении ($c/r_0 \rightarrow \infty$, т.е. $A_w \rightarrow 0$) выполняются предельные соотношения вида:

$$\lim_{V/V_0 \rightarrow \infty} \Theta = 0, \quad \lim_{V/V_0 \rightarrow \infty} \gamma = \gamma_{\max} = \frac{b+2}{6}, \quad \lim_{V/V_0 \rightarrow \infty} q = 0. \quad (11)$$

Выражения (11) показывают, что при сильном уменьшении плотности кристалла функция $\Theta(V/V_0)$ асимптотически стремится к нулю по степенной зависимости $\sim (V/V_0)^{(b+2)/6}$. Т.е. при $c \gg r_0$ колебаний решетки (так же как и конденсированного состояния) уже не существует.

Из (1), (3) и (10) легко получить значения для функций σ и $(\partial\sigma/\partial T)_V$ при предельном сжатии кристалла:

$$\begin{aligned} \lim_{V/V_0 \rightarrow 0} L_e &= \lim_{R \rightarrow \infty} U(R) = \left(\frac{a}{b-a} \right) \lim_{R \rightarrow \infty} R^b = \infty, \\ \lim_{V/V_0 \rightarrow 0} \sigma &= - \left[\frac{k_n D a}{12 \alpha^{2/3} r_0^2 (b-a)} \right] \lim_{R \rightarrow \infty} R^{b+2} = -\infty, \\ \lim_{V/V_0 \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_V &= - \left[\frac{3 k_b F_E(\Theta_{e \max} / T)}{2 \alpha^{2/3} (b+a) r_0^2} \right] \lim_{R \rightarrow \infty} \gamma R^b = \max \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_V = -0. \end{aligned} \quad (12)$$

Для предельного всестороннего растяжения кристалла из (1), (3) и (11) можно получить следующие значения:

$$\begin{aligned} \lim_{V/V_0 \rightarrow \infty} L_e &= -\left(\frac{b}{b-a}\right) \lim_{R \rightarrow 0} R^a + \frac{3 k_b T}{D \min(k_n)} > 0, \\ \lim_{V/V_0 \rightarrow \infty} \sigma &= -\left[\frac{k_b T}{4 \alpha^{2/3} r_0^2}\right] \lim_{R \rightarrow 0} R^2 = -0, \\ \lim_{V/V_0 \rightarrow \infty} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_V &= -\left[\frac{k_b (b+2)}{4 \alpha^{2/3} (b+a) r_0^2}\right] \lim_{R \rightarrow 0} R^2 = \max\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_V = -0. \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь $\min(k_n) = k_n^0 [1 - \max \phi_v] > 1$ – минимально возможное первое координационное числа в решеточной модели при $V/V_0 = \infty$ [2, стр. 212].

Таким образом, из (12) и (13) следует, что при сверхсильных сжатиях или растяжениях кристалла его поверхностная энергия становится отрицательной. На такое поведение функции $\sigma(P)$ при сжатии вдоль изотермы $T = 0K$ было указано также в работах А.И. Темрокова с соавт. [5, 6]. Кроме того, каких-либо общих принципов запрещающих отрицательные значения поверхностной энергии не имеется [7]. При $\sigma < 0$ должна начаться фрагментация: кристалл должен стремиться любым путем увеличить свою удельную (на атом) поверхность: либо свободную (при растяжении), либо межкристаллитную (при сжатии).

Полагая, что структура кристалла и параметры межатомного потенциала (2) не меняются при сжатии либо растяжении, было изучено поведение функций из (1) вдоль различных изотерм при сжатиях от $V/V_0 = 1,5$ до $V/V_0 = 0,01$. Расчеты были выполнены для ГЦК-Ne и ОЦК-Fe, параметры которых представлены в Таблицах 1 и 2. При расчетах были учтены активационные процессы: образование вакансий и самодиффузия.

На рис. 1 показаны изотермические зависимости функций σ и $(\partial \sigma / \partial T)_V$ от V/V_0 для ГЦК-неона. Сплошная линия – изотерма $T_m = 83,78K$, пунктир – изотерма $T = 1K$, точечная линия – изотерма $T = 300K$. Видно, что при $T = 300K$ условие фрагментации: $\sigma < 0$, выполняется для ГЦК-Ne при любом значении V/V_0 .

Таблица 1. Параметры межатомного потенциала (2), определенные в [2, гл. 3]

Кристалл	m, а.е.м.	k_p	$r_0, 10^{-10}$ м	$D/k_b, K$	b	a	$V_0, \text{см}^3/\text{моль}$
Ne	20,18	0,7405	3,1563	52,59	21,39	5,83	13,3893
α -Fe	55,847	0,6802	2,4775	12576,7	8,26	3,58	7,0494

Таблица 2. Значения функций из выражений (4) – (7) рассчитанные при $V/V_0 = 1$, и величины Θ_{\max} , q_{\max} . В нижних строках столбцов $\Theta(1)$, $\gamma(1)$ и $q(1)$ представлены (курсивом) экспериментальные значения для: Θ , γ и q при $T = 0K$, $P = 0$ [2, стр. 45]

Кристалл	$k_b A_w(1)/D$	$\Theta(1), K$	$\gamma(1)$	$q(1)$	Θ_{\max}, K	q_{\max}
Ne	$3,43 \times 10^{-1}$	74,6347 <i>63 ÷ 75</i>	3,300 <i>2,6 ÷ 3,5</i>	0,6901 <i>0,36 ÷ 0,81</i>	280,48	7,80
α -Fe	$1,8 \times 10^{-4}$	478,463 <i>420 ÷ 478</i>	1,701 <i>1,4 ÷ 2,5</i>	0,0092 <i>0,69 ÷ 1,7</i>	44717,2	3,42

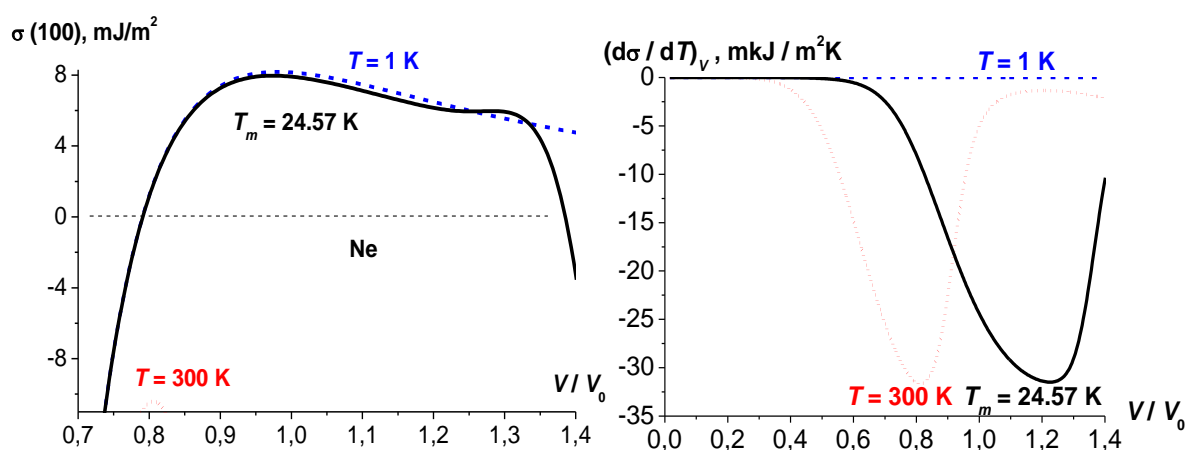


Рис. 1. Изотермические зависимости функций σ и $(\partial\sigma/\partial T)_v$ от V/V_0 для ГЦК-неона

Из рис. 1 видно, что изотерма $(\partial\sigma/\partial T)_v$ имеет минимум и максимум, которые лежат в области отрицательных значений, и координаты которых на оси V/V_0 с ростом температуры смещаются в сторону меньших значений V/V_0 . При уменьшении температуры изотермическая зависимость функции $(\partial\sigma/\partial T)_v$ от V/V_0 распрямляется, и при $T = 1K$, в соответствии с (8), почти лежит на горизонтали: $(\partial\sigma/\partial T)_v = 0$.

Функция $(\partial\sigma/\partial T)_v$ определяет поверхностный вклад в удельные (на атом) энтропию (s) и изохорную теплоемкость (c_v) нанокристалла [8, 9]:

$$s = s_{in} - \left(\frac{\Sigma}{N}\right) \left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{v,N}, \quad c_v = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{v,N} = c_{vin} - \left(\frac{\Sigma}{N}\right) T \left(\frac{\partial^2\sigma}{\partial T^2}\right)_{v,N}, \quad (14)$$

где N – число атомов, $v = V/N$ – удельный объем, Σ – площадь поверхности, $s_{in} = -[\partial(F/N)_{in}/\partial T]_{v,N}$ и $c_{in} = T(\partial s_{in}/\partial T)_{v,N}$ – удельные энтропия и теплоемкость без учета поверхностного члена в выражении для свободной энергии (F). При $\Sigma/N = 0$ поверхностные члены в (14) исчезают.

При $T = 0K$ согласно третьему началу термодинамики в «сильной» формулировке Планка должно выполняться: $\lim_{T \rightarrow 0K} s = 0$, $\lim_{T \rightarrow 0K} c_v = 0$.

Тогда, с учетом (8), из (14) можно получить соотношения, которые должны выполняться для соблюдения третьего начала термодинамики:

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{v,N} = -0, \quad \lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_{P,N} = -0, \quad \lim_{T \rightarrow 0K} T \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial T^2} \right)_{v,N} = -0. \quad (15)$$

Предельные значения (15) справедливы как для макрокристалла, так и при любом размере (N) и форме нанокристалла, для любой кристаллической структуры, при любом удельном объеме (v) и давлении (P) в веществе. Исходя из (14) и (15) видно, что при $\Sigma/N \neq 0$ и $T > 0K$ поверхностный вклад в энтропию и теплоемкость положителен. Отметим, что этот вывод, как и выражения (14), справедливы, только если удельная поверхность (или если форма поверхности и кристаллическая структура) не изменяется с температурой при постоянных значениях v и N . Иначе тепловая вариация формы поверхности нанокристалла может вносить существенный вклад, как в энтропию, так и в теплоемкость нанокристалла, и в выражениях (14) появятся поправочные члены [9].

На рис. 2 показаны изотермические зависимости функций σ и $(\partial\sigma/\partial T)_v$ от V/V_0 для ОЦК-железа. Сплошная линия – изотерма $T = 300K$, пунктир – изотерма $T = 3000K$. Координаты точек максимума $(V/V_0)_{\max}$ и точек фрагментации $(V/V_0)_{fr}$ на изотермах $\sigma(V/V_0)$ представлены в Таблице 3. Видно, что при $T = 3000K$ зависимость $\sigma(V/V_0)$ опускается, а максимум и условие фрагментации достигаются при меньших сжатиях.

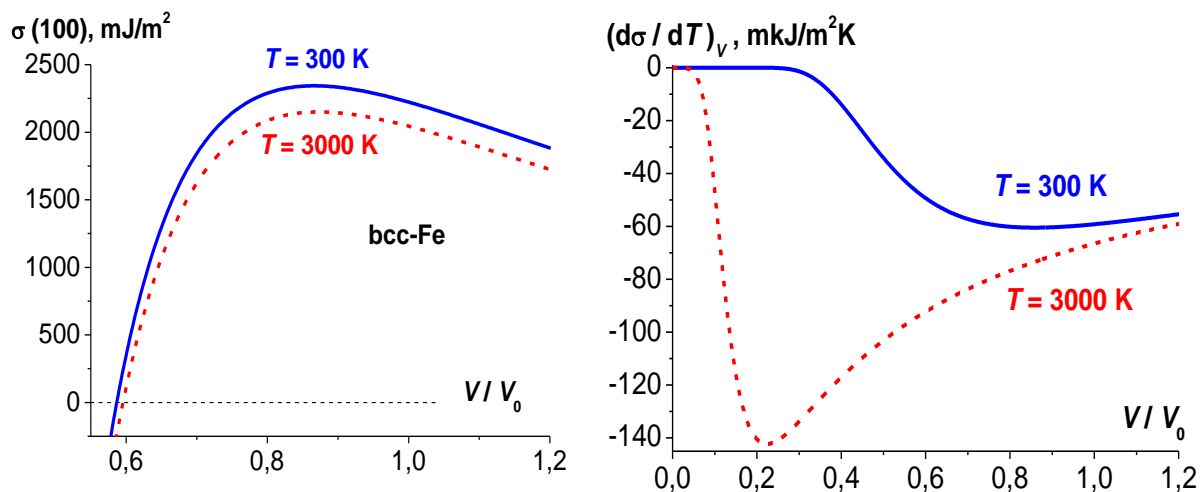


Рис. 2. Изотермические зависимости функций σ и $(\partial\sigma/\partial T)_v$ от V/V_0 для ОЦК-железа

В Таблице 3 указаны и соответствующие данным точкам давления. Ввиду отсутствия данных для высокобарической фазы ОЦК- β -Fe, мы

использовали экспериментальные зависимости $P(V/V_0)$ для ГПУ-ε-Fe и ГЦК-γ-Fe, которые приведены в обзоре А.И. Фунтикова [10]:

$$P(V/V_0) = \rho_0 C_0^2 \left[(V/V_0)^{-n} - 1 \right] / n, \quad (16)$$

где для ε и γ фаз железа получено:

- для ГПУ-ε-Fe (до ~ 2,5 Мбар): $\rho_0 = 8,3 \text{ г/см}^3$, $C_0 = 4,444 \text{ км/с}$, $n = 4,88$,

- для ГЦК-γ-Fe (до ~ 0,4 Мбар): $\rho_0 = 7,98 \text{ г/см}^3$, $C_0 = 4,57 \text{ км/с}$, $n = 4,0$.

Таблица 3. Рассчитанные значения точек максимума и точек фрагментации на изотермах $T = 300$ и 3000 К функции $\sigma(V/V_0)$ для ОЦК-железа

$T, \text{ К}$	$(V/V_0)_{\max}$	σ_{\max} МДж/м ²	$P_\varepsilon(\sigma_{\max})$ кбар	$P_\gamma(\sigma_{\max})$ кбар	$(V/V_0)_{fr}$	$P_\varepsilon(V/V_0)_{fr}$ Мбар	$P_\gamma(V/V_0)_{fr}$ Мбар
300	0,866	2343,54	341,9	324,1	0,587	4,18	3,09
3000	0,874	2150,11	312,2	297,4	0,595	3,89	2,91

Известно, что во внешнем ядре Земли (глубина от 2900 до 5000 км) температура составляет $4000 \div 5000 \text{ К}$, а давление изменяется от 1,4 до 3,2 Мбар = $140 \div 320 \text{ ГПа}$. Поэтому, исходя из полученных результатов, можно утверждать, что природа «жидкоподобного» поведения внешнего ядра Земли обусловлена барической фрагментацией железа.

Также нами было изучено изменение функций σ и $(\partial\sigma/\partial T)_V$ при уменьшении размера кристалла. Так как в формализме модели использовано приближение взаимодействия «только ближайших соседей», то ограничение системы поверхностью приведет к тому, что вместо k_n необходимо брать $\langle k_n \rangle$ – среднее (по всему нанокристаллу) значение первого координационного числа, которое будет зависеть как от размера (числа атомов), так и от формы нанокристалла. При этом структура решетки полагалась неизменной: $k_p = const$. Нормированное среднее значение первого координационного числа $k_n^* = \langle k_n \rangle / k_n$ ($N = \infty$) бралось равным: $k_n^* = 0,9$, т.е. для ГЦК структуры $\langle k_n \rangle = 10,8$, или: $N \cong 500$.

На рис. 3 показаны изотермы зависимости функций σ и $(\partial\sigma/\partial T)_V$ от V/V_0 для ГЦК-неона. Сплошная и точечная линии – это изотермы $T_m = 24,57 \text{ К}$ для макрокристалла и для нанокристалла. Видно, что для нанокристалла область, где $\sigma \geq 0$, сужается, а область минимума у функции $(\partial\sigma/\partial T)_V$ сдвигается влево.

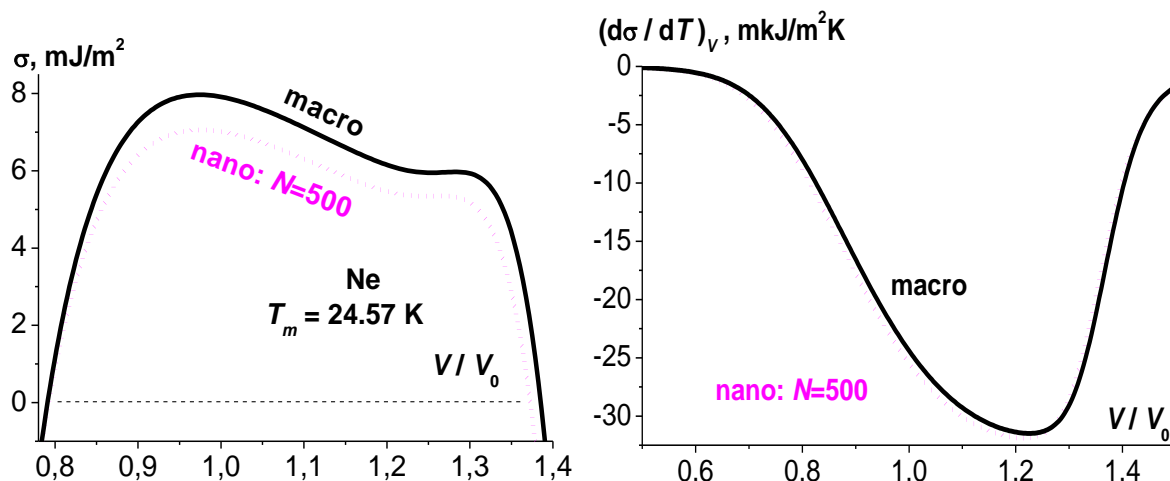


Рис. 3. Изотермы зависимости функций σ и $(\partial\sigma/\partial T)_V$ от V/V_0 для ГЦК-неона.

Таким образом, при сверхсильных сжатиях или растяжениях кристалла его поверхностная энергия становится отрицательной. При $\sigma < 0$ должна начаться фрагментация, т. е. кристалл должен стремиться любым путем увеличить свою удельную (на атом) поверхность: либо свободную (при растяжении), либо межкристаллитную (при сжатии). Природу «жидкоподобного» поведения внешнего ядра Земли (резкое падение скорости сейсмических волн и вязкости) можно объяснить барической фрагментацией, т. е. переходом железа в «нанодисперсное» текучее состояние при высоких P - T -условиях, присущих внешнему ядру Земли.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект № 2.1.19) и РФФИ (гранты № 09–08–96508-р-юг-а и № 10–02–00085-а).

Библиографический список:

1. **Магомедов, М.Н.** О зависимости поверхностной энергии от размера и формы нанокристалла / М.Н. Магомедов // Физика Твёрдого Тела. – 2004. – Т. 46. – № 5. – С. 924-937.
2. **Магомедов, М.Н.** Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах / М.Н. Магомедов. – М.: Физматлит, 2010. – 544 с.
3. **Магомедов, М.Н.** Об определении температуры Дебая из экспериментальных данных / М.Н. Магомедов // Физика Твёрдого Тела. – 2003. – Т. 45. – № 1. – С. 33-36.
4. **Марченко, В.И.** О фазах сжатого вещества / В.И. Марченко // Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2008. – Т. 87. – № 4. – С. 245-246.
5. **Темроков, А.И.** Поверхностные явления в экстремальных условиях / А.И. Темроков // в сб.: «Экстремальные состояния вещества» / под ред. В.Е. Фортова и Е.А. Кузьменкова. – М.: ИВТАН, 1991. – 367 с.
6. **Кяров, А.Х.** Теплофизические характеристики кристаллов инертных газов / А.Х. Кяров, А.И. Темроков, Б.В. Хаев // Теплофизика Высоких Температур. – 1997. – Т. 35. – № 3. – С. 386-390.
7. **Самсонов, В.М.** Может ли поверхностное натяжение быть отрицательным? / В.М.

Самсонов // Первый Междисциплинарный, международный симпозиум «Физика межфазных границ и фазовые переходы (МГФП-1)-(IPBPT-1)». Труды симпозиума, Нальчик – п. Лоо (19 – 23 сентября 2011). – Ростов-н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ ЮФУ АПСН, 2011. – С. 125-128.

8. **Магомедов, М.Н.** О зависимости поверхностной энергии и теплоемкости нанокристалла от температуры / М.Н. Магомедов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Вып. 1. – Тверь: Тверской государственный университет, 2010. – С. 80-86.

9. **Магомедов, М.Н.** О температурной зависимости теплоемкости нанокристалла / М.Н. Магомедов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2012. – № 1. – С. 28-32.

10. **Фунтиков, А.И.** Фазовая диаграмма и кривая плавления железа, полученные по данным статических и ударно-волновых измерений / А.И. Фунтиков // Теплофизика Высоких Температур. – 2003. – Т. 41. – № 6. – С. 954-969.