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 6

ТВЕРЬ 2014

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, заведующий кафедрой прикладной физики Тверского государственного технического университета
А.Н. Болотов

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики сегнето- и пьезоэлектриков 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, д.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, 2014. – Вып. 6. – 484 с.

ISBN 978-5-7609-0971-8
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 978-5-7609-0971-8
ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2014
© Тверской государственный университет, 2014

УДК 536.413: 541.182

О ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ ОТ РАЗМЕРА И ФОРМЫ НАНОКРИСТАЛЛА

М.Н. Магомедов

ФГБУН Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН, 367030, Махачкала, пр-т Шамиля 39-а

mahmag4@mail.ru

Аннотация. Используя модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда с варьируемой формой поверхности (RP-модель), изучена зависимость коэффициента теплового расширения (α_p) от размера (числа атомов N) и формы поверхности нанокристалла простого вещества. Расчеты для нанокристалла кремния показали, что α_p увеличивается при уменьшении N, причем с уменьшением температуры зависимость $\alpha_p(N)$ возрастает. При изоморфном уменьшении N вдоль изотермы $100K$ функция $\alpha_p(N)$ при определенном размере (для куба $N \cong 1125$) переходит из отрицательной в положительную область.

Ключевые слова: *нанокристалл, размер, форма поверхности, тепловое расширение.*

Из экспериментальных исследований известно, что с уменьшением размера нанокристалла изобарический коэффициент теплового расширения: $\alpha_p = \left[\partial \ln(V)/\partial T\right]_p$, увеличивается [1, 2]. Здесь V – объем системы, T – температура, P – давление. Вместе с тем, известны факты, когда при определенных условиях у некоторых веществ величина α_p уменьшается при уменьшении размера нанокристалла [2]. Кроме того, некоторые вещества имеют отрицательный коэффициент теплового расширения [3, 4]. Возникает вопрос: сохранится ли отрицательное значение α_p при уменьшении размера нанокристалла, или же при изотермическом уменьшении числа атомов (N) в нанокристалле функция α_p может поменять знак? Одному из возможных вариантов получения изотермической зависимости величины α_p от размера и формы безопорного (free standing) нанокристалла и посвящена данная работа. Конкретные расчеты будут проведены для кремния, имеющего ниже $120K$ отрицательное значение коэффициента теплового расширения для макрокристалла [3, 4]: $\alpha_p\ (T \le 120K,\ N = \infty) \le 0$.

Рассмотрим конденсированную систему из N одинаковых атомов. Изменение удельной (на атом) свободной энергии Гельмгольца системы при вариации температуры, удельного объема ($v = V/N$), числа атомов и площади поверхности (Σ) равно:

$$d\left(\frac{F}{N}\right) = -s\,dT - P\,dv + \left(\frac{\mu_q}{N}\right)dN + \sigma\,d\left(\frac{\Sigma}{N}\right) = d\left(\frac{F}{N}\right)_{in} + \sigma\,d\left(\frac{\Sigma}{N}\right). \qquad (1)$$

Здесь s, μ_q и σ – удельная энтропия, химический потенциал и удельная (на единицу площади) поверхностная свободная энергия.

Пусть взаимодействие атомов в нанокристалле простого однокомпонентного вещества описывается парным потенциалом Ми-Леннарда-Джонса [5, гл. 3]:

$$\phi(r) = \frac{D}{(b-a)}\left[a\left(\frac{r_o}{r}\right)^b - b\left(\frac{r_o}{r}\right)^a \right], \qquad (2)$$

где D и r_0 – глубина и координата минимума потенциала, b и a – параметры жесткости и дальнодействия потенциала; $b > a$.

Тогда, используя для колебательного спектра нанокристалла модель Эйнштейна и приближение «взаимодействия только ближайших соседей», для удельной свободной энергии Гельмгольца RP-модели можно принять:

$$\frac{F}{N\,k_n(\infty)} = \left(\frac{k_n^*}{2}\right) D\,U(R) + 3\frac{k_B\Theta_E}{k_n(\infty)}\left\{\left(\frac{1}{2}\right) + \left(\frac{T}{\Theta_E}\right)\ln\left[1-\exp\left(-\frac{\Theta_E}{T}\right)\right]\right\}, \qquad (3)$$

где k_B – постоянная Больцмана, $k_n(\infty) = k_n(N=\infty)$ – координационное число для макрокристалла, Θ_E – это температура Эйнштейна, которая связана с температурой Дебая соотношением [6, стр. 116]: $\Theta = (4/3)\Theta_E$. Функция потенциальной энергии $U(R)$ получается из (2) при использовании приближения «взаимодействия только ближайших соседей»:

$$U(R) = (a\cdot R^b - b\cdot R^a)/(b-a),$$

где $R = r_0/c$ – линейная относительная плотность, c – среднее (по нанокристаллу) расстояние между центрами ближайших атомов.

Как показано в [5, гл. 2; 7], температуру Дебая можно определить выражением:

$$\Theta = A_w\,\xi\left[-1+\left(1+\frac{8D}{k_B A_w\,\xi^2}\right)^{1/2}\right]. \qquad (4)$$

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

$$A_w(k_n,c) = K_R\,\frac{5k_n ab(b+1)}{144(b-a)}\left(\frac{r_o}{c}\right)^{b+2}, \qquad K_R = \frac{\hbar^2}{k_B {r_o}^2 m}, \qquad \xi = \frac{9}{k_n(\infty)}, \qquad (5)$$

где $\hbar$ – постоянная Планка, m – масса атома,

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

$$\gamma = -\left(\frac{\partial\ln\Theta}{\partial\ln V}\right)_T = \frac{b+2}{6(1+X_w)}, \qquad q = \left(\frac{\partial\ln\gamma}{\partial\ln V}\right)_T = \gamma\frac{X_w(1+2X_w)}{(1+X_w)}, \qquad (6)$$

где $X_w = A_w\xi/\Theta$.

Ограничение системы поверхностью приведет к обрыву связей на

границе. Поэтому если использовано приближение взаимодействия «только ближайших соседей», то вместо первого координационного числа (k_n) необходимо брать $< k_n >$ – среднее (по всей наносистеме) значение первого координационного числа, которое будет зависеть как от размера (числа атомов N), так и от формы наносистемы. Как и в работах [5, гл. 6; 8; 9] положим, что нанокристалл со свободной поверхностью имеет вид прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием, ограненный гранями (100). Величина $f = N_{ps} / N_{po}$ – это параметр формы, который определяется отношением числа атомов на боковом ребре N_{ps} к числу атомов на ребре основания N_{po}. При этом структуру системы (характеризующуюся коэффициентом упаковки k_p) полагаем неизменной: $k_p = const$. Данную модель нанокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда (rectangular parallelepiped) с квадратным основанием, форму которого можно варьировать с помощью параметра формы f, назовем RP-моделью.

Тогда в рамках RP-модели для функции k_n^* – нормированного значения среднего координационного числа можно получить [5, гл. 6; 8]:

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

где $Z_s(f) = (1+2f)/(3f^{2/3})$ – функция формы, $\alpha = \pi/(6k_p)$–параметр структуры.

Пусть число атомов в системе не изменяется $dN = 0$. Тогда удельная энтропия всей ограниченной поверхностью Σ системы определится выражением:

$$s = -\left[\frac{\partial(F/N)_{in}}{\partial T}\right]_{v,N} - \left[\frac{\partial(\sigma\Sigma/N)}{\partial T}\right]_{v,N} = s_{in} - \left[\left(\frac{\Sigma}{N}\right)\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{v,N} + \sigma\left(\frac{\partial(\Sigma/N)}{\partial T}\right)_{v,N}\right],$$

где $s_{in} = -\left[\partial(F/N)_{in}/\partial T\right]_{v,N}$ – удельная энтропия системы, без учета поверхности в выражении (1).

Если удельная поверхность (или если форма поверхности и кристаллическая структура) не изменяется с температурой при постоянных значениях v и N, то для удельной энтропии и для произведения коэффициента теплового расширения на изотермический модуль упругости ($B_T = -V(\partial P/\partial V)_T$) получим:

$$s(T,v,N) = s_{in} - \left(\frac{\Sigma}{N}\right)\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{v,N}, \qquad (8)$$

$$\alpha_p B_T = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = (\alpha_p B_T)_{in} - \left\{\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{v,N}\left[\frac{\partial(\Sigma/N)}{\partial v}\right]_{T,N} + \left(\frac{\Sigma}{N}\right)\left[\frac{\partial(\partial\sigma/\partial T)_{v,N}}{\partial v}\right]_{T,N}\right\}, \qquad (9)$$

где $(\alpha_p B_T)_{in} = (\partial s_{in} / \partial v)_{T,N}$ – произведение $\alpha_p B_T$ без учета поверхностного члена в выражении (1).

В рамках RP-модели, используя (3), (4) и (7), для удельной поверхностной энергии грани (100), и ее производных по температуре и по плотности получим [5, гл. 6; 8]:

$$\sigma = -\frac{k_n(\infty) D R^2}{12\alpha^{2/3} r_o^{\,2}} L_E(N,f), \tag{10}$$

$$\sigma'(T) = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_{c,N,f} = -\frac{3\, k_B\, R^2\, \gamma(N)}{2\,\alpha^{2/3}(b+2) r_o^{\,2} k_n^*} F_E\left(\frac{\Theta_E}{T}\right), \tag{11}$$

$$\Delta_p = -\frac{1}{2}\left[\frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(c)}\right]_{T,N,k_p,f} = 1 + \frac{1}{2L_E(N,f)}\left\{U'(R) - 9\left[q - \gamma\, t_y\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)\right] H_w(N,T)\right\}, \tag{12}$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$L_E(N,f) = U(R) + 3H_w(N,T), \qquad U'(R) = R\left[\frac{\partial U(R)}{\partial R}\right] = \frac{ab(R^b - R^a)}{b-a},$$

$$H_w(N,T) = \frac{6\,\gamma(N,f)}{(b+2)}\left[\frac{k_B \Theta_E(N,f)}{D\, k_n(N,f)}\right] E_w\left(\frac{\Theta_E}{T}\right), \tag{13}$$

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

$$F_E(y) = \frac{y^2 \exp(y)}{\left[\exp(y) - 1\right]^2}, \qquad y = \frac{\Theta_E}{T} = \frac{3\,\Theta}{4\,T}.$$

Тогда для нормированного значения модуля упругости можно получить [9]:

$$B^* = \frac{B_T(N,T)}{B(0)_{in}} = 1 - \Delta B_{sf}\frac{P_{ls}}{B(0)_{in}} = 1 - \frac{4(1-k_n^*)}{\alpha^{1/3} B(0)_{in}\, r_o}\Delta B_{sf} \cdot R \cdot \sigma\,. \tag{14}$$

где P_{ls} – это давление Лапласа, которое определяется изменением площади с изменением объема наносистемы:

$$P_{ls} = \frac{2\Sigma}{3V}\sigma = 4\frac{(1-k_n^*)}{\alpha^{1/3}\, c(N,f)}\sigma\,, \tag{15}$$

$$\Delta B_{sf} = -B'(P)_{in}(1-\Delta_p) + \left\{\frac{1}{3}(1-\Delta_p)(1+2\Delta_p) + \left[\frac{\partial \Delta_p}{\partial \ln(v)}\right]_{T,N,k_p,f}\right\}. \tag{16}$$

Для «неквантовых» кристаллов, где энергия нулевых колебаний меньше глубины межатомного потенциала (2): $D/(k_B A_w \xi^2) >> 1/8$, имеем: $X_w = A_w \xi / \Theta << 1$, и поэтому: $\gamma(N,f) \cong (b+2)/6 = \gamma(1)$, где $\gamma(1)$ – значение параметра Грюнайзена для макрокристалла ($N = \infty$) при $R = r_0 / c = 1$.

Тогда из выражения (11) получим:

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{v,N} = -\left(\frac{\sigma'_\infty}{k_n^*}\right)F_E(y) < 0, \qquad (17)$$

где введено обозначение:

$$\sigma'_\infty = -\lim_{\substack{T\to\infty \\ N\to\infty}}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{v,N} \cong \frac{k_B}{4\,v^{2/3}}. \qquad (18)$$

Подставляя (14), (17) и (18) в (9) для коэффициента теплового расширения получим:

$$\alpha_p(T,N) = \frac{\alpha_p(T)_{in}}{B*} + \frac{3k_B\,\gamma}{2\alpha\cdot c^3\cdot B_T(N,T)}\left(\frac{1-k_n^*}{k_n^*}\right)G_E(y), \qquad (19)$$

где $\alpha_p(T)_{in}$ – коэффициент теплового расширения при $N=\infty$ и $P=0$,

$$G_E(y) = -y\left[\frac{\partial F_E(y)}{\partial y}\right] = F_E(y)\left\{y\left[\frac{\exp(y)+1}{\exp(y)-1}\right]-2\right\} \geq 0.$$

Как было показано в [9], при высоких температурах, или для «не квантовых» веществ (типа кремния или железа, где $D/(k_B A_w \xi^2) >> 1/8$) выполняется: $\Delta B_{sf}(T >> \Theta) > 0$, т.е. модуль упругости уменьшается с уменьшением размера нанокристалла. Но при низких температурах модуль упругости уменьшается с N намного слабее, чем при высоких температурах. Более того, при $T << \Theta$ возможен случай (для веществ с большим значением b или γ), когда функция $\Delta B_{sf}(T << \Theta)$ будет не только близка к нулю, но и может поменять знак. В этом случае модуль упругости будет расти при уменьшении размера нанокристалла. Таким образом, из (19) следует, что при $T >> \Theta$ или для «неквантовых» веществ функция $\alpha_p(N)$ возрастает при уменьшении размера, но при $T << \Theta$ возможно убывание функции $\alpha_p(N)$ при уменьшении N. Вероятно, это и было обнаружено в [2].

Для расчетов возьмем кремний ($m = 28,09$ *а.е.м.*) со структурой алмаза: $k_n(\infty) = 4$, $k_p = 0,3401$, $\xi = 2,25$, $\alpha = 1,5396$, который изучался в рамках RP-модели в работе [10]. Параметры межатомного потенциала (2) для кремния были определены самосогласованным образом в [5, гл. 3; 10; 11]:

$$r_0 = 2,351\cdot 10^{-10}\,м, \qquad D/k_B = 26921,28K, \qquad a = 2,48, \qquad b = 4.$$

Тогда рассчитанные значения температуры Дебая, первого, второго и третьего параметров Грюнайзена для *Si* при $N=\infty$ и $R=1$ будут равны:

$$\Theta(1) = 549,1\ \text{K}, \qquad \gamma(1) = 0,994, \qquad q(1) = 5,8\cdot 10^{-3}, \qquad z(1) = 1,01, \qquad X_w = 5,8\cdot 10^{-3}.$$

Для кремния экспериментальные оценки $\Theta(1)$ и $\gamma(1)$ лежат в интервалах: $\Theta = 638 \div 648,8K$ и $\gamma = 1,0 \pm 0,03$ [5, стр. 84 и 91]. Оценок величин q и z для *Si* в литературе пока нет.

Величину $B'(P)_{in}$ полагали независящей от температуры и равной

[5, стр. 84]: $B'(P)_{in} = 4{,}16$. Экспериментальное значение $B(0)_{in}$ – модуля упругости макрокристалла Si при $P = 0$ брали из [5, стр. 239], а значения $R(T)$ и $\alpha_p(T)_{in}$ – из работы [4]. Эти значения приведены в Таблице 1.

Расчеты проведены вдоль четырех изотерм: $100K$, $300K$, $1000K$, и при температуре плавления макрокристалла кремния: $T_m(Si) = 1685K$ [4]. В Таблице 1 приведены результаты расчета: удельной поверхностной энергии грани (100) по формуле (10), ее изохорной производной по температуре – по (11) и функции Δ_p – по (12) для макрокристалла ($N = \infty$) кремния при указанных значениях температуры. По оценкам других авторов величина $\sigma(100)_{in}$ для кремния лежит в интервале [5, стр. 418]: $\sigma(100)_{in} = (1060 \div 2350) \cdot 10^{-3}$ *Дж/м²*. Поведение функций σ, $\sigma'(T)$ и P_{ls} при уменьшении размера для нанокристалла кремния было изучено в [10].

Таблица 1. Результаты расчета удельной поверхностной энергии грани (100) по формуле (10), ее изохорной производной по температуре – по (11) и функции Δ_p – по (12) для макрокристалла ($N = \infty$) кремния

T, K	$R(T)$ [4]	$\alpha_p(T)_{in}$, 10^{-6} K^{-1} [4]	$B(0)_{in}$, *кбар* [5]	$\sigma(100)_{in}$, 10^{-3} *Дж/м²*	$-\sigma'(T)_{in}$, 10^{-6} *Дж/(м²·K)*	$\Delta_p(\infty, T)$
100	1	– 1,02	980,23	1671,4	13,3	0,992
300	0,9998	7,91	977,00	1664,5	39,9	0,997
1000	0,9971	12,84	963,46	1624,5	45,7	1,014
1685	0,9940	14,62	948,43	1583,0	45,8	1,030

На рис. 1 показаны полученные изотермо-изоморфные (при постоянном значении параметра формы: $f = 1$, т.е. для формы куба) зависимости функции α_p от числа атомов (N) в нанокристалле кремния. В каждой четверке изотерм нижняя кривая получена при $T = 100K$, а верхняя при $T_m = 1685K$. Символы на изоморфах указывают положение разрешенных (для формы куба) значений N в нанокристалле. Легко видеть, что коэффициент теплового расширения возрастает при уменьшении размера нанокристалла тем заметнее, чем ниже температура. Нижняя изотерма $T = 100K$ при $\lg(N_0) \cong 3{,}051$, т.е. при $N_0(f = 1) \cong 1125$ переходит через ноль. Любое отклонение формы нанокристалла от наиболее энергетически устойчивой формы (для RP-модели это куб) приводит к росту величины $N_0(f)$, т.е. к усилению изотермической зависимости $\alpha_p(N)$. Поэтому изоморфы $\alpha_p(N)$ с параметром формы $f \neq 1$ лежат выше изоморф кубических нанокристаллов с $f = 1$, показанных на рис. 1.

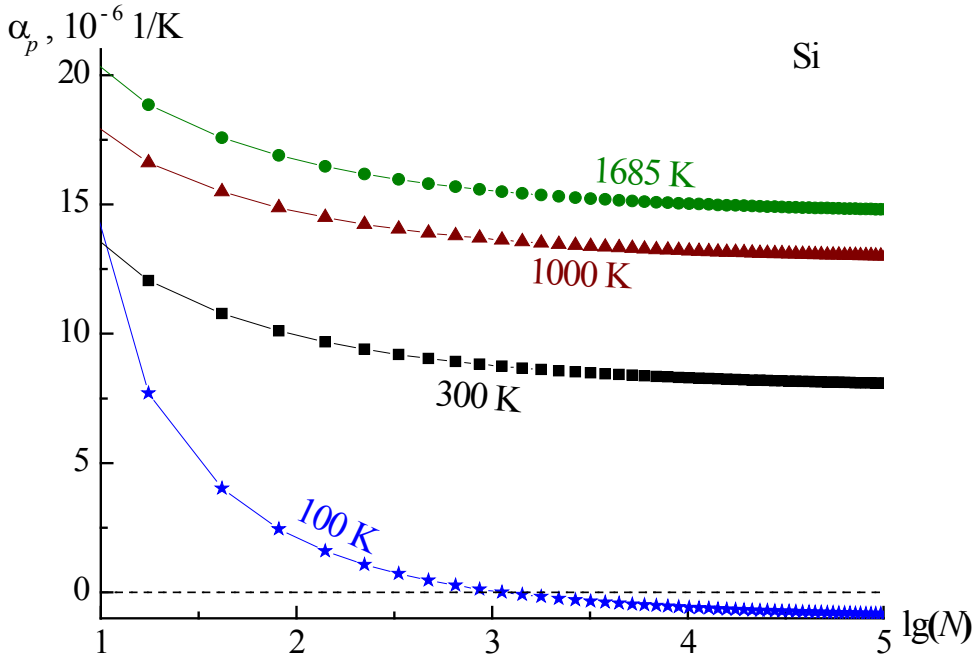

Рис. 1. Изотермо-изоморфные зависимости функции α_p от числа атомов (N) в нанокристалле кремния.

Таким образом, для безопорного нанокристалла кремния функция $\alpha_p(T,N,f)$ возрастает при изотермо-изоморфном уменьшении N. При уменьшении T, либо при отклонении f от единицы возрастание функции $\alpha_p(T,N,f)$ при уменьшении N усиливается.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН (проект № П-2.1) и РФФИ (грант № 12–08–96500-р-юг-а).

Библиографический список:

1. **Kuru, Y.** Crystallite size dependence of the coefficient of thermal expansion of metals / Y. Kuru, M. Wohlschlogel, U. Welzel, E.J. Mittemeijer // Applied Physics Letters. – 2007. – V. 90. – № 24. – P. 243113-1-243113-3.
2. **Крынецкий, И.Б.** Размерный эффект теплового расширения наноструктурного оксида меди / И.Б. Крынецкий, Б.А. Гижевский, С.В. Наумов, Е.А. Козлов // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – № 4. – С. 723-725.
3. **Новикова, С.И.** Тепловое расширение твердых тел / С.И. Новикова. – М.: Наука, 1974. – 294 с.
4. **Станкус, С.В.** Термические свойства германия и кремния в конденсированном состоянии / С.В. Станкус, Р.А. Хайрулин, П.В. Тягельский // Теплофизика высоких температур. – 1999. – Т. 37. – № 4. – С. 559-564.
5. **Магомедов, М.Н.** Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах / М.Н. Магомедов. – М.: Физматлит, 2010. – 544 с.

6. **Жирифалько, Л.** Статистическая физика твердого тела / Л. Жирифалько. – М.: Мир, 1975. – 383 с.
7. **Магомедов, М.Н.** Об определении температуры Дебая из экспериментальных данных / М.Н. Магомедов // Физика твердого тела. – 2003. – Т. 45. – № 1. – С. 33-36.
8. **Магомедов, М.Н.** О зависимости поверхностной энергии от размера и формы нанокристалла / М.Н. Магомедов // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – № 5. – С. 924-937.
9. **Магомедов, М.Н.** Об изменении модуля упругости при уменьшении размера нанокристалла / М.Н. Магомедов // Письма в журнал технической физики. – 2013. – Т. 39. – № 9. – С. 9-17.
10. **Магомедов, М.Н.** О поверхностной энергии и давлении для нанокристаллов алмаза и кремния / М.Н. Магомедов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2011. – № 7. – С. 104-110.
11. **Магомедов, М.Н.** О природе ковалентной связи в кристаллах подгруппы углерода / М.Н. Магомедов // Журнал неорганической химии. – 2004. – Т. 49. – № 12. – С. 2057-2067.