

ля, бр-электроны которого обладают большим спин-орбитальным взаимодействием. Таким образом, мы считаем, что из двух механизмов усиления МОА ионами  $\text{Bi}^{3+}$ , приведенных в начале статьи, в марганцевых перовскитах имеет место механизм (2).

В заключение хотим выразить благодарность И. О. Троянчуку за предоставленные образцы.

#### Список литературы

- [1] Popma T. J. A., Kamminga M. G. J. // Sol. St. Com. 1975. V. 17. N 9. P. 1073—1075.
- [2] Балыкина Е. А., Ганьшина Е. А., Криничик Г. С., Троянчук И. О. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 7. С. 2215—2216.
- [3] Blasse G. // Sol. St. Comm. 1972. V. 4. N 1. P. 52—54.
- [4] McLay A. B., Crawford M. F. // Phys. Rev. 1933. V. 44. N 12. P. 986—996.
- [5] Hermann F., Skillman S. Atomic Structure Calculations. Prentice Hall, Englewood Cliffs. N. Y., 1963.
- [6] Moor Ch. E. Atomic Energy Levels // USA, NBS. 1971. V. 3.
- [7] Балыкина Е. А., Ганьшина Е. А., Криничик Г. С. // ЖЭТФ. 1987. Т. 93. № 5 (14). С. 1879—1887.
- [8] Lam D. J., Veal B. W., Ellis D. E. // Phys. Rev. B. 1980. V. 22. N 12. P. 5730—5739.
- [9] Криничик Г. С., Ганьшина Е. А., Трифонов А. Ю. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 8. С. 2500—2503.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию  
7 декабря 1990 г.

УДК 536.421.1

© Физика твердого тела, том 33, № 5, 1991  
Solid State Physics, vol. 33, N 5, 1991

## ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ МАЛЫХ ЧАСТИЦ В МОДЕЛИ С ПАРАМЕТРОМ ЛИНДЕМАНА

*В. И. Ивлев*

Понижение температуры плавления с уменьшением размеров малых частиц — факт, надежно установленный экспериментально. В то же время его теоретическое истолкование далеко не однозначно. В некоторых работах развиваются представления, основанные на влиянии флуктуаций и образовании жидкоподобного слоя на поверхности частицы [1]. Предлагаются модели, в которых наблюдаемый эффект связывается с повышенной по сравнению с массивными образцами концентрацией вакансий в малых частицах [2]. В работе [3] соотношение, связывающее температуру плавления малой частицы с ее радиусом, получено на основании критерия Линдемана. Существенно, что результаты проведенных в [3] расчетов согласуются с экспериментом лишь качественно, количественные же расхождения слишком велики. Цель настоящей статьи — показать, что и на основе критерия Линдемана можно предложить модель, дающую хорошее согласие с экспериментом.

Предлагаемый здесь вариант модели базируется на следующих положениях.

1) Гипотеза Линдемана в форме: температуре плавления отвечает определенное значение среднеквадратичной амплитуды тепловых колебаний атомов

$$\sigma = \text{const.} \quad (1)$$

2) Амплитуда  $\sigma_s$  тепловых колебаний поверхностных атомов больше амплитуды  $\sigma_v$  колебаний атомов, находящихся внутри объема, причем

$$\sigma_v^2/\sigma_p^2 = b > 1. \quad (2)$$

В первом приближении будем считать отношение (2) постоянным.

3) Температурная зависимость амплитуды тепловых колебаний описывается формулой

$$\sigma_v^2 = \beta T, \quad (3)$$

где  $\beta$  — константа. Усредненное по всем атомам частицы значение  $\sigma$  можно найти по формуле

$$\sigma^2 = \sigma_v^2(1-x) + \sigma_p^2 x, \quad (4)$$

$x$  — отношение числа поверхностных атомов к полному числу атомов в частице. Для частицы определенной формы  $x = ar_a/r$ , где  $a$  — геометрический множитель,  $r_a$  — радиус атома,  $r$  — радиус частицы. Тогда

$$\sigma^2 = \sigma_v^2(1 + ar_a/r), \quad \alpha = (b-1)a, \quad (5)$$

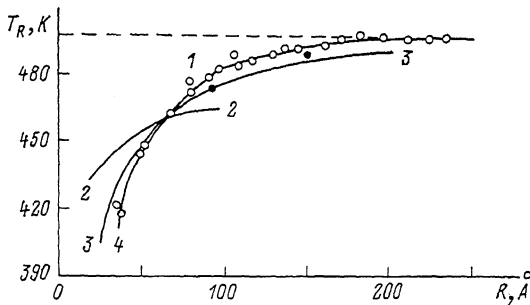


Рис. 1. Зависимость температуры плавления малых частиц олова от радиуса.

1 — экспериментальные данные [1], 2 — расчетная кривая из работы [3], 3 и 4 — расчет по формулам (6) и (9) настоящей работы.

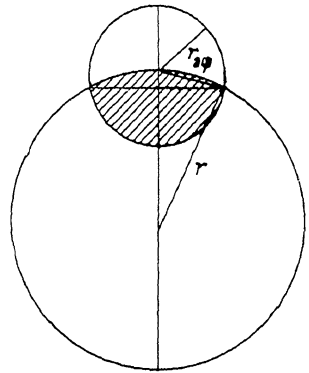


Рис. 2. Схема: сферическая частица и сфера эффективного межатомного взаимодействия.

откуда для температуры плавления частицы  $T_r$  следует

$$T_r = T_0(1 + \alpha r_a/r)^{-1}, \quad (6)$$

где  $T_0$  — температура плавления большого объема данного вещества,  $T_r$  — равновесная температура плавления.

Для величины параметра  $b$  в литературе приводятся весьма приближенные значения, поэтому при анализе зависимости температуры плавления малых частиц от их размеров целесообразно рассматривать параметр  $\alpha$  в формуле (6) как подгоночный. На рис. 1 кривая 3 построена по формуле (5) при  $\alpha = 3.8$ . Как видно, кривая 3 гораздо ближе к экспериментальной, чем кривая 2, полученная в работе [3], однако дает все же более слабую зависимость  $T$  от размера частиц по сравнению с экспериментом.

Второе приближение нашей модели должно учесть возможную зависимость параметра  $b$  от размера частицы. С этой целью рассмотрим один из поверхностных атомов сферической частицы (рис. 2). Нетрудно видеть, что при уменьшении радиуса частицы эффективное число атомов, с которыми взаимодействует выбранный нами поверхностный атом, уменьшается. Будем считать, что с выбранным атомом взаимодействуют лишь те атомы, которые расположены вокруг него внутри сферы радиусом  $r_{эф}$ . Каждый атом, расположенный на плоской поверхности, взаимодействует с другими атомами, находящимися внутри полусферы объемом  $V_0$ , а атом на сферической поверхности — с атомами из объема  $V$ , образуемого при пересечении двух сфер радиусами  $r$  и  $r_{эф}$ . Простой расчет дает

$$V/V_0 = 1 - (3/8)r_{\text{эф}}/r. \quad (7)$$

Полагая далее, что в соотношении  $U = k(\Delta r)^2$ , связывающем квадрат амплитуды колебаний с их энергией, коэффициент  $k$  пропорционален энергии связи или числу эффективно взаимодействующих атомов, а следовательно, величине эффективного объема  $V$ , получим

$$b = b_0(1 - 3r_s/8r), \quad (8)$$

где величина  $b_0$  относится к атому на плоской поверхности. Подстановка (8) в (5) приводит вместо (6) к соотношению

$$T_0/T_r = 1 + n/r + q/r^2, \quad (9)$$

где

$$n = (b - 1)ar_a, \quad q = 3/8 br_{\text{эф}}r_a. \quad (10)$$

Таким образом, мы пришли к двухпараметрической формуле, связывающей температуру плавления сферической частицы с ее радиусом. Рассматривая параметры  $n$  и  $q$  в качестве подгоночных, можно получить зависимости  $T_r$  от  $r$ , согласующиеся с экспериментальными в пределах погрешности эксперимента (кривая 4 на рис. 1).

Оценка величин  $b$  и  $r_{\text{эф}}$  по значениям коэффициентов  $n$  и  $q$  дает значения  $b \approx 1.9$  и  $r_{\text{эф}}/2r_a \approx 38$ , что не противоречит физическому смыслу. В то же время относительно большие значения величин  $r_{\text{эф}}$  (по сравнению с радиусом межатомного взаимодействия в металлах) могут свидетельствовать о том, что в малых частицах увеличены амплитуды тепловых колебаний не только у поверхностных атомов, но и у расположенных в объеме.

Таким образом, размерный эффект для температуры плавления малых частиц может быть объяснен не только качественно, но и количественно на основании существенно различных моделей, в том числе гетерофазных (флуктуационных) и гомофазных, связанных с параметром беспорядка в форме амплитуды тепловых колебаний. Скорее всего здесь мы имеем ситуацию, в которой разные точки зрения имеют равное право на существование. Эта ситуация отражает своеобразный «дуализм» в поведении и свойствах систем с достаточно малым числом частиц (атомов). Их поведение и свойства могут быть описаны на основе как гомо-, так и гетерофазных представлений, о чем говорилось, в частности, в работе [4].

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Скрипов В. П., Коверда В. П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М., 1984. 232 с.
- [2] Гладких Н. Т., Дукаров С. В. // Метастабильные фазовые состояния — теплофизические свойства и кинетика релаксации. Свердловск, 1989. С. 79—80.
- [3] Грязнов В. Г., Гурский М. А., Трусов Л. И., Айвазов А. А. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 2. С. 529—533.
- [4] Ивлев В. И. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 8. С. 2528—2530.

Мордовский государственный университет  
им. Н. П. Огарева  
Саранск

Поступило в Редакцию  
25 сентября 1989 г.  
В окончательной редакции  
10 декабря 1990 г.