

К Р А Т К И Е С О О Б Щ Е Н И Я

УДК 669.76.669.4

© 1990

ОБ ЭЛЕКТРОСТРИКЦИИ МАЛЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

В. В. Погосев

В работе [1] предсказаны аномалии электрострикции малых металлических частиц (ММЧ). Количественное изучение этих аномалий возможно лишь при наличии данных о микроскопическом состоянии электронов и ионов в частице радиуса  $R$  и особенностях, связанных с размерными поправками их химических потенциалов. В рамках метода функционала плотности энергетические характеристики ММЧ, в частности химпотенциал электронов  $\mu(R) = \mu^{(0)} + \mu^{(1)}/R$ , рассчитаны в работах [2-4]. Настоящее сообщение посвящено дальнейшему исследованию электрострикции ММЧ на примере простых металлов.

Если в среду с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$  и конечной электропроводностью поместить ансамбль ММЧ, в этой системе возникнут процессы, способствующие выравниванию химических потенциалов компонент системы. Один из этих процессов — испарение или конденсация частиц (его скорость зависит от температуры системы), другой — обмен электронами или ионами между ними. Без учета электрострикции химическое равновесие в системе электронов, ионов, атомов и ММЧ изучалось в [5]. В дальнейшем рассматривается случай достаточно низких температур, когда выравнивание химических потенциалов, например двух различных шариков, происходит только за счет обмена электронами.

Энергия уединенной частицы с  $Z$  избыточными электронами имеет вид ( $e = m = \hbar = 1$ )

$$E_{N+Z} = E_N + Z\mu(R) + Z^2/(2R\epsilon), \quad Z \ll N, \quad (1)$$

где  $N$  — число собственных электронов;  $N \gg 1$ ,  $R \gg 10a_0$ . Из (1) следует выражение для критического заряда  $Z^*$ , который может удержать частица

$$Z^* = -\epsilon R\mu(R) + 1/2. \quad (2)$$

Здесь для положительно заряженной частицы под  $\mu$  подразумевается химпотенциал ионов частицы, а для отрицательно заряженной — химпотенциал электронов,  $\mu < 0$ . В первом случае  $Z^* + 1$  электрон будет «стекать» с частицы, а во втором случае недостаток в  $Z^* + 1$  электрона приведет к испусканию иона [2]. Это подтверждает экспериментально наблюдаемый «кулоновский взрыв» частиц свинца [6]. Таким образом, величина заряда  $Z$  ограничена условием в (1) и

$$Z \ll Z^*. \quad (3)$$

Следует отметить, что выражения (1), (2) хорошо описывают экспериментальные данные по фотоионизации щелочных кластеров вплоть до  $Z=1$  и  $R=3a_0$ .

Изменение энергии двух шариков  $\Delta E$  радиусов  $R_1$  и  $R_2$  за счет заряжения и последующей электрострикции ( $R_i = R_{0i} + \Delta R_i$ ) в соответствии с (1) равно

$$\Delta E = \varphi Z + \frac{Z^2}{2\epsilon} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) + 6\pi \sum_{i=1,2} K_i R_{J_i} (\Delta R_i)^2, \quad (4)$$

где  $\varphi = \mu_2(R_2) - \mu_1(R_1)$ ;  $K$  — модуль упругости. Выразим заряд  $Z$  через взаимную емкость  $C$  и  $\varphi$ . Тогда сумма первых двух слагаемых в (4) будет равна  $C\varphi^2/2$ . Теперь, учитывая явную зависимость всех членов в (4) от  $R_i$ , из условия абсолютного минимума  $\Delta E$

$$\partial \Delta E / \partial R_1 = 0 \quad \partial \Delta E / \partial R_2 = 0 \quad (5)$$

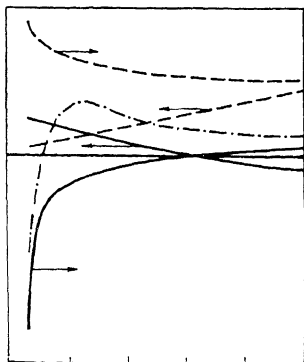
можно определить  $x_i = \Delta R_i / R_{0i}$ . Не приводя громоздких выражений для  $x_i$ , ограничимся случаем, когда взаимодействуют частицы с близкими размерами ( $R_1 \approx R_2 \approx R$ ) и изготовленные из одного и того же вещества. Тогда решения системы уравнений (5) приобретают простой вид

$$x_1 = \epsilon \mu^{(1)} (R_{01} - R_{02}) / (24\pi K R^3) = -x_2. \quad (6)$$

Это выражение хорошо демонстрирует аномалию в электрострикции и подтверждается пря-

#### Качественные зависимости $x_i(R_{02})$ .

Сплошные линии — зависимости  $x_i(R_{02})$  для шариков Na.  $\epsilon=10$ ,  $R_{01}=30 a_0$ ,  $x_1(3) \approx 8 \cdot 10^{-6}$ ,  $x_1(50) \approx -1.1 \cdot 10^{-6}$ ,  $x_2(3) \approx -5 \cdot 10^{-2}$ ,  $x_2(50) \approx 2 \cdot 10^{-7}$ ; штриховые линии —  $x_i(R_{02})$  для шариков Na и Cs.  $\epsilon=10$ ,  $R_{01}=50 a_0$  (Na),  $x_1(3) \approx 2 \cdot 10^{-6}$ ,  $x_1(50) \approx 2 \cdot 10^{-3}$ ,  $x_2(3) \approx 2 \cdot 10^{-2}$ ,  $x_2(50) \approx 3 \cdot 10^{-3}$ , штрихпунктирная линия —  $x_2(R_{02})$  для Cs при  $\epsilon=1$



мыми вычислениями  $x_i$  для натриевых шариков (см. рисунок). Область применимости формулы (6) ограничена значениями  $|Z| \geq 1$ . В расчетах использованы значения  $(-\mu^{(0)}) \cdot 10^2 = 5.80, 7.60, 13.0$ ,  $\mu^{(1)} \cdot 10^2 = 7.33, 4.45, 5.40$ ,  $K \cdot 10^4 = 1.0, 2.73, 26.0$  а. е. для Cs, Na и Al соответственно [3, 4]. На рисунке представлены также рассчитанные зависимости  $x_i(R_{02})$  для системы Na и Cs. Как видно из этого рисунка, при  $\epsilon=10$  сжатие частицы Cs отсутствует, оно наблюдается при  $\epsilon \leq 5$ . В последнем случае используемая «электростатическая» модель неприменима, так как  $|Z(R_{02})| < 1$ . Аналогичные вычисления для  $\epsilon=100$ ,  $R_{01}=100 a_0$  (Al) и  $R_{02}=(3 \div 50) a_0$  (Na), показывают, что натриевая частица может испытывать как сильное сжатие ( $\sim 16\%$ ), так и сильное растяжение ( $\sim 30\%$ ), являясь при этом перезаряженной. Однако перезаряженному состоянию частицы соответствует конечное время жизни, и если ионная подсистема успевает релаксировать, то электрострикция может иметь и другие особенности.

Как известно, упругие модули многих металлов (поликристаллов) квантуются [7]. Не вызывает сомнения, что этот эффект должен иметь место и для поликристаллических частиц. Если ММЧ — монокристаллы с малой плотностью дефектов, то в них при соответствующих гидростатических деформациях возможен топологический переход  $2^{1/2}$  рода. Такие переходы происходят в массивных некубических кристаллах In, Tl, Re. При одноосных деформациях электронно-топологический переход возможен для кристаллов любой симметрии [8]. Одноосные деформации в заряженных ММЧ могут возникать при отклонении ее формы от сферической. Для Na и Al критические значения  $x_c \approx 0.2 \div 0.06$  и  $\approx 0.006 \div 0.012$  в случае растяжения и сжатия вдоль определенных кристаллографических направлений [9, 10]. При  $x=x_c$  в энергетическом спектре электронов возникает щель и упругие модули, химпотенциалы скачкообразно возрастают по величине. Для простых металлов  $\Delta \mu^{(0)} \sim \mu^{(0)}$ . Таким образом, топологический переход приводит к росту  $|Z^*|$ , тем самым исключая «кулоновский взрыв» монокристаллических ММЧ.

- [1] Григорьева Л. К., Лидоренко Н. С., Нагаев Э. А., Чижик С. П. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 5. С. 1517—1519.
- [2] Iakubov I. T., Khrapak A. G., Podlubny L. I., Pogosov V. V. // Sol. St. Comm. 1985. V. 53. N 4. P. 427—429.
- [3] Iakubov I. T., Khrapak A. G., Pogosov V. V., Trigger S. A. // Sol. St. Comm. 1986. V. 60. N 3. P. 377—380; Phys. St. Sol. (b). 1988. V. 145. P. 455—466.
- [4] Погосов В. В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 8. С. 2310—2313.
- [5] Погосов В. В., Храпак А. Г. // ТВТ. 1988. Т. 25. № 2. С. 209—217.
- [6] Sattler K., Muhlbach J., Echt O., Rehnagel E. // Phys. Rev. Lett. 1981. V. 47. N 3. P. 160—163.
- [7] Белл Дж. Ф. // Экспериментальные основы механики деформируемых твердых тел / Под ред. З. Флюгге. М.: Наука, 1984. Ч. I. § 44.
- [8] Лифшиц И. М. // ЖЭТФ. 1960. Т. 38. № 5. С. 1569—1583.
- [9] Зароченцев Е. В., Орел С. М., Теплов С. В. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 1. С. 24—30.
- [10] Зароченцев Е. В., Орел С. Ф. // ФММ. 1984. Т. 58. № 1. С. 31—36.

Запорожский машиностроительный институт  
им. В. Я. Чубаря

Поступило в Редакцию  
19 декабря 1989 г.

© Физика твердого тела, том 32, № 8, 1990  
Solid State Physics, vol. 32, N 8, 1990

## АВТОЛОКАЛИЗОВАННЫЕ ЭКСИТОНЫ В КРИСТАЛЛЕ LiF

*Л. А. Лисицына, В. А. Кравченко, Е. П. Чинков,  
В. М. Рейтеров, И. В. Красноусов*

К настоящему времени спектрально-кинетические характеристики свободных и автолокализованных экситонов (АЭ) известны для большинства щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК), лишь информация об АЭ в кристаллах LiF малочисленна и противоречива. Спектры короткоживущего поглощения облученных кристаллов LiF вообще не исследованы, а коротковременная люминесценция, приписываемая АЭ в работах [1—3], имеет различный спектральный состав.

С целью обнаружения АЭ в кристаллах LiF нами методом оптической спектроскопии с наносекундным временным разрешением изучены спектральные и кинетические характеристики свечения и оптического поглощения, возбуждаемые в LiF мощными электронными импульсами.

Исследования проводились в интервале температур 70—200 К в спектральном диапазоне 1—6 эВ на особо чистых образцах LiF, выращенных методом Стокбаргера, прозрачных в области 110—300 нм, с содержанием примеси кислорода, по данным протон-активационного анализа,  $< 1 \cdot 10^{-5}$  мол. %.

Облучение кристаллов производилось на импульсном ускорителе электронов с параметрами  $t_n = 10$  нс,  $E_{cp} = 2.5 \cdot 10^5$  эВ; плотность энергии радиации в импульсе  $0.3$  Дж·см $^{-2}$  по измерениям на калориметрическом приемнике лазерного излучения ИМО-2Н [4].

Установлено, что облучение кристалла при 80 К импульсом радиации (ИР) приводит к возникновению безынерционных по отношению к длительности импульса коротковременных люминесценции и поглощения. В кинетике затухания обнаруженной люминесценции наблюдаются два компонента: быстрый — с характеристическим временем релаксации  $\tau_1$ , сравнимым или меньшим длительности импульса радиации, и медленный — с  $\tau_2 = 1.8$  мкс.

Низкий энергетический выход исследуемого свечения, а также наличие быстрых компонентов свечения остаточных газов в измерительной ячейке не позволили нам измерить спектральный состав свечения, затухающего с  $\tau_1$ . Спектр медленного компонента свечения с  $\tau_2$ , измеренный через 200 нс после окончания ИР, представлен на рис. 1 (кривая 1) и