

## Деформационные состояния в нанокристаллах

© В.В. Мещеряков

Московский государственный институт стали и сплавов,  
117936 Москва, Россия

E-mail: Valery@Meshcheryakov.misa.ac.ru

(Поступила в Редакцию 22 ноября 1999 г.)

В окончательной редакции 28 декабря 1999 г.)

Показана ограниченность классического описания статической деформации кристаллов в области размеров порядка нанометров. Задача сформулирована на основании фонного гамильтониана, дополненного точечными силовыми источниками монопольного и дипольного типов. Найдено, что квантование Фурье-амплитуд полной энергии стационарных деформационных состояний приводит к энергетическому спектру с фермиевским типом распределения уровней и что стационарный отклик нанокристаллов на силовое воздействие зависит от дискретности изменения числа смещенных ионов в области силовой неоднородности. Определены условия возникновения волн смещений ионов и сделан вывод о возможности создания новых твердотельных элементов для хранения и передачи информации на основе управления коллективными свойствами деформационных возбуждений.

Известно, что отклик электрон-ионной системы кристалла на действие внешнего статического электрического поля должен иметь характер статической деформации, например, как в металлах, или статической поляризации, как например в полярных кристаллах. Это явление хорошо изучено и в экспериментальном, и теоретическом отношении [1–3]. Тем не менее, хотя разработанные теоретические модели поляризационных или деформационных явлений имеют микроскопическое обоснование, объектом их приложения являются кристаллы макроскопических размеров. Именно для макрокристаллов не возникает вопросов к механизмам статической поляризации или деформации. Напротив, многочисленные исследования [4,5] указывают на существование микроструктурных деформационных особенностей в нанокристаллах и нанокристаллических материалах. Среди них экспериментальные данные о структурной неустойчивости [6,7], больших упругих напряжениях [8,9], локальных деформациях решетки кристаллитов вблизи их границ [10], аномальных прочностных [11,12] и демпфирующих свойств [8,13]. Эти исследования приводят к необходимости постановки новой задачи о силовых воздействиях на нанокристаллы или отдельные нанокристаллиты компактных материалов.

Описание силового воздействия на кристалл малых размеров с помощью классического представления о его монопольном и дипольном деформировании может быть неприемлемым. В макрокристалле монопольный и дипольный типы деформации отделены друг от друга масштабным фактором. Уменьшение размеров кристалла, устраняющее это разделение, должно приводить к появлению новых деформационных состояний. Обосновать это можно следующим образом.

В конечном кристалле отклик на внешнюю силу должен иметь характер ограниченного поля деформации. Описать такую ситуацию можно с помощью циклических граничных условий. Для этого пространство разбивается на ячейки с объемом  $V$ , соответствующим размеру кри-

сталла, и в каждой из них прикладывается конечная сила. Для конечного кристалла, деформированного точечными дефектами (т.е. статическими силовыми диполями), такая задача была решена с помощью метода статической решетки [14], в котором атомные смещения определяются комбинациями нормальных мод с одинаковыми волновыми векторами. Ограниченность поля деформации в этом решении проявляется в приращении объема пространственной ячейки  $\pm\Delta V$ , которое возникает как следствие смещения среды под действием силы. Это означает, что поле деформации ограничено, но простирается до границ кристалла. Размеры кристалла в методе статической решетки ничем не ограничены, поэтому он может иметь макроскопические размеры и, следовательно, поле деформации тоже. В результате поле деформации остается бесконечным так же, как и в задаче о сплошной бесконечной среде, а вычисления  $\Delta V$  до сих пор продолжают оставаться оценками, которые весьма трудно сопоставляются с экспериментальными данными и главное не имеют ничего общего с квантовыми свойствами материалов. Эта ситуация не изменяется по существу дела и в том случае, когда для оценок  $\Delta V$  используют потенциалы межатомных взаимодействий, вычисленные, как говорят, из первых принципов.

В противоположность этому квантование атомных колебаний в кристалле, деформированном суперпозицией монопольной и дипольной сил, приводит к тому, что поле деформации в окрестности действия сторонней точечной силы начинает занимать область с характерными размерами порядка нанометров [15]. Результатом такой ограниченности поля деформации является то, что размеры пространственных ячеек, описывающих деформированный кристалл, уменьшаются по сравнению с периодом ячеек идеального кристалла и в кристалле становятся запрещенными колебания ниже некоторой граничной частоты, определяемой параметрами силового источника. Это связано с вырезанием длинноволновых гармоник нулевых колебаний, определяющих область

силовой неоднородности кристалла  $\Delta V$ . Характер вырезания гармоник приводит к величине  $\Delta V$ , которая оказывается не связанной со знаком поля деформации (в отличие от метода статики решетки) и лишь количественно отличается для источников дипольного и монополярного типов (последний не рассматривается в статике). Эти результаты относятся к случаю, когда температура кристалла  $T = 0$ . Далее нетрудно предположить, что включение тепловых колебаний решетки может перевести запрещенные (т.е. вырезанные полем силовой неоднородности) гармоники в возбужденные состояния, которые могут наблюдаться в эксперименте.

Цель данной работы — показать возможность появления в статически деформированном нанокристалле динамических объектов, обусловленных структурой поля деформации. Для реализации этой цели использована линейно-упругая модель однородной двухкомпонентной системы зарядов. Явный вид кулоновского или экранированного кулоновского взаимодействия отсутствует. Поэтому динамическая устойчивость рассматриваемой электрон-ионной системы, обеспечиваемая фермиевским характером статистики электронов, постулируется заданием ее параметров. Еще заметим, поскольку такая модель находится в пределах адиабатического приближения и не позволяет отделить чисто акустические ветви колебаний от поляризационных, то в дальнейшем изложении наряду с термином "поляризация" будет использоваться в эквивалентном значении и термин "деформация".

## 1. Фононный гамильтониан с точечными источниками

Поставим задачу найти механизм отклика кристалла на действие внешнего электростатического источника, силовое поле которого задано вектором плотности напряженности электрического поля с компонентой

$$E_{\alpha}(\mathbf{r}) = E_{1\alpha}\delta(\mathbf{r}) - E_{\alpha\beta}\frac{\partial}{\partial x_{\beta}}\delta(\mathbf{r}). \quad (1)$$

В формуле (1) величина  $E_{1\alpha}$  определяет компоненту вектора напряженности внешнего электрического поля, которая приводит к однонаправленной (т.е. монополярной) деформации ионной решетки в окрестности источника под действием силы  $\mathbf{F}_1 = ne\mathbf{E}_1$ , смещающей  $n$  элементарных зарядов  $e$ . Тензор дипольной деформации

$$E_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} E_{2xX} & E_{2xY} & E_{2xZ} \\ E_{2yX} & E_{2yY} & E_{2yZ} \\ E_{2zX} & E_{2zY} & E_{2zZ} \end{pmatrix} \quad (2)$$

определен компонентами  $E_{2\alpha}$  вектора напряженности внешнего электрического поля, которые приводят к противоположно направленной (т.е. дипольной) деформации решетки. Для создания ионной неоднородности такого типа необходимо задать вектор плеча  $\mathbf{R}(X, Y, Z)$  дипольной силы  $\mathbf{F}_2 = ne\mathbf{E}_2$ . Некоторые особенности силового воздействия на кристалл, описываемого

мультипольным разложением типа (1), содержатся в работах [15–17]. Здесь же отметим, что устойчивая статическая деформация кристалла требует ограничения значений сил  $F_1$  и  $F_2$  межатомными силами. Это условие достигается при произвольных по величине статических силовых воздействиях на кристалл, исключающих процессы диффузионного переноса атомов, структурных превращений или пластического течения материала. В элементарном виде силовое воздействие, описываемое разложением (1), можно осуществить при моноатомных контактах, реализуемых, например, в технике атомно-силовой микроскопии.

Для описания поведения кристалла в поле  $E_{\alpha}(\mathbf{r})$  используем модель сплошной изотропной динамической среды, образованной однородным распределением положительного и отрицательного зарядов. В связи с этим под механизмом поляризации или деформации среды будем подразумевать любое произвольное смещение зарядов кристалла, приводящее к его неоднородному распределению. Вводя вектор поляризации  $\mathbf{P}(\mathbf{r}, t)$ , характеризующий смещение  $ne$  зарядов, и задавая плотность среды  $\rho = m/\Omega$ , где  $m$  — масса атомной ячейки с объемом  $\Omega$ , и константу связи  $\chi$ , движение линейно-упругой заряженной среды под действием внешнего поля можно описать функцией Лагранжа стандартного вида

$$L = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=x,y,z} \int_0^{L_{\alpha}} \left\{ \frac{\rho}{(ne)^2} \left[ \frac{\partial P_{\alpha}(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \right]^2 - \chi [\nabla P_{\alpha}(\mathbf{r}, t)]^2 \right\} d\mathbf{r} + \sum_{\alpha=x,y,z} \int_0^{L_{\alpha}} E_{\alpha}(\mathbf{r}, t) P_{\alpha}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}, \quad (3)$$

где  $L_{\alpha}$  — длина кристалла вдоль направления  $\alpha = x, y, z$ . Квадратичная форма для потенциальной энергии в функции  $L$  предполагает малую величину поляризации точки среды по отношению к плотности заряда в ячейке. Формально это связано с малыми смещениями среды  $\Delta q \approx \xi\Omega^{1/3}$  по отношению к линейному размеру  $\Omega^{1/3}$  атомной ячейки. В этом случае поляризация среды  $P \approx ne\Delta q \approx ne\Omega^{1/3}\xi$ , где малый параметр  $\xi \ll 1$ . Таким образом, функция Лагранжа (3) предполагает феноменологическое описание изменения поляризации электрон-ионной системы, обусловленной действием стороннего электростатического поля.

Для квантования колебаний континуума перейдем с помощью преобразования Лежандра от функции  $L$  к функции Гамильтона

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=x,y,z} \int_0^{L_{\alpha}} \left\{ \frac{(ne)^2}{\rho} M_{\alpha}^2(\mathbf{r}, t) + \chi [\nabla P_{\alpha}(\mathbf{r}, t)]^2 \right\} d\mathbf{r} - \sum_{\alpha=x,y,z} \int_0^{L_{\alpha}} E_{\alpha}(\mathbf{r}, t) P_{\alpha}(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r}. \quad (4)$$

Определение канонически сопряженных переменных в виде разложений по плоским монохроматическим волнам преобразует функцию Гамильтона (4), содержащую силовую неоднородность в форме (1), к функции

$$H = \sum_{\mathbf{k}\alpha} \frac{\hbar\omega_{\mathbf{k}}}{2} (a_{\mathbf{k}\alpha} a_{\mathbf{k}\alpha}^* + a_{\mathbf{k}\alpha}^* a_{\mathbf{k}\alpha}) + \sum_{\mathbf{k}\alpha} \hbar\omega_{\mathbf{k}} [\gamma_{\mathbf{k}\alpha}(t) a_{\mathbf{k}\alpha}^* + \gamma_{\mathbf{k}\alpha}^*(t) a_{\mathbf{k}\alpha}], \quad (5)$$

в которой амплитуды

$$\gamma_{\mathbf{k}\alpha} = \left( \frac{1}{2M\hbar\omega_{\mathbf{k}}} \right)^{1/2} (M\omega_{\mathbf{k}} q_{0\mathbf{k}\alpha} + ip_{0\mathbf{k}\alpha}) \exp(-i\omega_{\mathbf{k}} t),$$

$$\gamma_{\mathbf{k}\alpha}^* = \left( \frac{1}{2M\hbar\omega_{\mathbf{k}}} \right)^{1/2} (M\omega_{\mathbf{k}} q_{0\mathbf{k}\alpha} - ip_{0\mathbf{k}\alpha}) \exp(i\omega_{\mathbf{k}} t),$$

выражены через числовые переменные

$$q_{0\mathbf{k}\alpha} = -neE_{1\alpha}/M\omega_{\mathbf{k}}^2, \quad p_{0\mathbf{k}\alpha} = -neE_{2\alpha} \mathbf{k}\mathbf{R}/\omega_{\mathbf{k}},$$

массу кристалла  $M = \rho V$  и частоту колебаний, описываемую дисперсионным уравнением

$$\nu^2 \mathbf{k}^2 - \omega^2(\mathbf{k}) = 0,$$

где  $\nu = ne(\chi/\rho)^{1/2}$  — скорость распространения упругих смещений среды,  $k_{\alpha} = 2\pi n_{\alpha}/L_{\alpha}$  — компонента волнового вектора и  $n_{\alpha}$  — целое число.

Стандартная процедура квантования гамильтониана (5) приводит к оператору полной энергии

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}\alpha} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left( \hat{b}_{\mathbf{k}\alpha} \hat{b}_{\mathbf{k}\alpha}^+ + \frac{1}{2} \right) - \sum_{\mathbf{k}\alpha} \left( \frac{M\omega_{\mathbf{k}}^2 q_{0\mathbf{k}\alpha}^2}{2} + \frac{p_{0\mathbf{k}\alpha}^2}{2M} \right), \quad (6)$$

первое слагаемое которого описывает изменение энергии нормальных мод гармонически колеблющейся решетки в представлении вторичного квантования. Использование перестановочных соотношений для перенормированных операторов  $\hat{b}_{\mathbf{k}\alpha}$  и  $\hat{b}_{\mathbf{k}\alpha}^+$  позволяет сконструировать собственные состояния и найти собственные значения энергии

$$\varepsilon_{\mathbf{k}\alpha}(\omega, \theta) = \varepsilon_{f\alpha}(\omega) + \varepsilon_0(\omega) + \varepsilon_{1\alpha}(\omega) + \varepsilon_{2\alpha}(\theta), \quad (7)$$

где  $\varepsilon_{f\alpha} = \hbar\omega_{\mathbf{k}} n_{\mathbf{k}\alpha}$  — энергия  $n_{\mathbf{k}\alpha}$  фононов в состоянии с волновым вектором  $\mathbf{k}$ ,  $\varepsilon_0 = \hbar\omega_{\mathbf{k}}/2$  — энергия  $\mathbf{k}$ -го нулевого колебания,

$$\varepsilon_{1\alpha} = -n^2 e^2 E_{1\alpha}^2 / 2M\omega_{\mathbf{k}}^2$$

— фурье-компонента энергии монополюсного деформирования кристалла и

$$\varepsilon_{2\alpha} = -n^2 e^2 E_{2\alpha}^2 R^2 \cos^2(\theta / 2M\nu^2)$$

— дипольного. При вычислении  $\varepsilon_{2\alpha}$  было учтено дисперсионное уравнение и введен полярный угол  $\theta$  между

направлениями вектора плоской волны  $\mathbf{k}$  и плечом  $\mathbf{R}$  дипольной силы.

Второе слагаемое оператора (6) представляет числовую функцию, определяющую смещения энергетического спектра фононов в зависимости от конкретных особенностей области силовой неоднородности, сформированной внешним полем. Отличительной чертой этой функции является то, что в результате использования мультипольного разложения (1) она приобрела вид, похожий на функцию Гамильтона суперпозиции классических гармонических осцилляторов. Условие действительности смещений и импульсов точек среды, наложенное вначале с помощью суперпозиции волн, требует положительной определенности квадратов смещений и импульсов, а функции  $-q_{0\mathbf{k}\alpha}^2$  и  $-p_{0\mathbf{k}\alpha}^2$  этому требованию не удовлетворяют. Оказывается возможным найти такое преобразование, при котором данная числовая функция примет вид суперпозиции гармонических осцилляторов. В дальнейшем именно это позволит найти новые особенности коллективного поведения деформированной заряженной среды.

Указанное преобразование имеет следующий вид:

$$q_{\mathbf{k}\alpha}^2 = a\hbar/M\omega_{\mathbf{k}} - n^2 e^2 E_{1\alpha}^2 / M^2 \omega_{\mathbf{k}}^4,$$

$$p_{\mathbf{k}\alpha}^2 = b\hbar\omega_{\mathbf{k}} M - n^2 e^2 E_{2\alpha}^2 (\mathbf{k}\mathbf{R})^2 / \omega_{\mathbf{k}}^2, \quad (8)$$

где  $a$  и  $b$  — неопределенные постоянные коэффициенты, удовлетворяющие условию  $a + b = 1$ . Использование соотношений (8) преобразует (6) к оператору

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}\alpha} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \hat{b}_{\mathbf{k}\alpha} \hat{b}_{\mathbf{k}\alpha}^+ + \sum_{\mathbf{k}\alpha} \left( \frac{M\omega_{\mathbf{k}}^2 q_{\mathbf{k}\alpha}^2}{2} + \frac{p_{\mathbf{k}\alpha}^2}{2M} \right), \quad (9)$$

в котором вторая сумма имеет форму суперпозиции независимых классических осцилляторов.

Преобразования (8) не меняют спектра собственных значений (7) и потому, с точки зрения фононной задачи, не приводят к каким-либо новым результатам. Тем не менее появление в гамильтониане числовой функции в форме суммы по волновым векторам, описывающей систему осцилляторов, дает основание к более глубокой, чем известное смещение фононного спектра, физической интерпретации второго слагаемого гамильтониана (9). Ее суть состоит в обосновании того, что осцилляторы, представленные этим слагаемым, могут соответствовать новым квантовым состояниям кристаллической решетки, которая деформирована статическим силовым полем.

## 2. Квантованные деформационные моды в искаженной решетке

Вторая сумма оператора (9) соответствует разности Фурье-компонент энергии нулевых колебаний кристалла и энергии образования силовой неоднородности. Координаты  $q_{\mathbf{k}\alpha}$  и импульсы  $p_{\mathbf{k}\alpha}$  определяют действительные смещения и импульсы точек среды только при учете

нулевой энергии колебаний кристалла, которая имеет квантовую природу. При  $E_{1\alpha} = E_{2\alpha} = 0$  произведение  $p_{\mathbf{k}\alpha} k_{\mathbf{k}\alpha} = \hbar/2$  удовлетворяет принципу неопределенности, согласно которому движение точек среды в  $\mathbf{k}$ -й колебательной моде не может одновременно иметь определенные значения координаты и импульса. Это означает, что стационарные состояния силовой неоднородности принципиально связаны с коллективным движением среды. Для выяснения этой связи предпримем следующее. Вместо стандартной классификации спектра оператора (9) по собственным значениям операторов  $b_{\mathbf{k}\alpha}$  и  $b_{\mathbf{k}\alpha}^+$  будем исходить из суммы по волновым векторам. Попробуем интерпретировать каждый член этой суммы как собственное значение энергии, но не фононного гамильтониана (9), описывающего возбужденные состояния бозевского типа, а другого, рецепт правильного построения которого возможно будет установить лишь после соответствующего теоретического и экспериментального исследований. Поэтому беря за основу спектр собственных значений (7) и принимая, что  $\mathbf{k}$ -му колебанию сопоставлен импульс  $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ , получим новый спектр

$$\varepsilon_{\alpha}(p, \theta) = \varepsilon_{f\alpha}(p) + \varepsilon_0(p) + \varepsilon_{1\alpha}(p) + \varepsilon_{2\alpha}(\theta), \quad (10)$$

где  $\varepsilon_{f\alpha} = \nu p n_{\alpha}$  — энергия  $n_{\alpha}$  фононов,  $\varepsilon_0 = \nu p/2$  — нулевая энергия,  $\varepsilon_{1\alpha} = -\alpha \nu p_{0\alpha}^3/2p^2$  — импульсная компонента энергии монополюсного деформирования кристалла, зависящая от граничного импульса

$$p_{0\alpha} = (\hbar^2 n^2 e^2 E_{1\alpha}^2 / a M \nu^3)^{1/3},$$

определенного условием действительности поля смещений  $q_{\mathbf{k}\alpha}^2 \geq 0$ .

Спектр (10) предполагает независимость дипольного слагаемого  $\varepsilon_{2\alpha}$  от импульса. Дипольные стационарные смещения ионов кристалла проявляют себя в смещении фононной зоны без ее искажения, что согласуется с известными результатами [1].

Особенности смещения фононов монополюсным источником можно выяснить, если принять  $a = 1$ , что устраняет дипольный источник, и выразить  $p_{0\alpha}$  через объем кристалла  $V$ , число атомов  $N = V/\Omega$  и дебаевский импульс  $p_D = \pi \hbar / \Omega^{1/3}$ . В результате найдем  $p_{0\alpha} = p_D (m_{\alpha}/N)^{1/3}$ , где

$$m_{\alpha} = E_{1\alpha}^2 / \pi^3 \hbar \nu \chi \quad (11)$$

— безразмерная величина, зависящая от внешней силы и параметров среды. По своей природе, как следует из определения  $p_{0\alpha}$ , величина  $m_{\alpha}$  должна быть пропорциональна числу монополюсно-смещенных ионов и определять объем области неоднородности.

Смещения дна фононной зоны следуют из условия  $n_{\alpha} = 0$ . Область монополюсных смещений ионов в этом случае представлена квазинепрерывным набором гармоник с длинами волн

$$\lambda < \lambda_{0\alpha} = \lambda_D (N/m_{\alpha})^{1/3},$$

где  $\lambda_D$  — дебаевская длина волны. Это нулевые колебания, т.е. набор гармоник, определенных спектром

(10), которые формируют поле стационарного изменения плотности заряда среды. Значение  $m_{\alpha}$  определяет число полувольт  $\lambda_{0\alpha}$ , укладываемых на длине кристалла  $L = (\Omega N)^{1/3}$ . С ростом  $E_{1\alpha}$  растет число ионов, охваченных смещениями из узлов решетки, и уменьшается длина граничной волны  $\lambda_{0\alpha}$ , что соответствует вырезанию длинноволновых гармоник.

Из предыдущего следует, что при  $n_{\alpha} = 0$  функция (10) описывает состояния кристалла с энергиями  $\varepsilon_{\alpha}(p < p_{0\alpha}) < 0$ , которые характеризуют стационарное поле деформации среды, и энергиями  $\varepsilon_{\alpha}(p < p_{0\alpha}) > 0$ , которые могут соответствовать ее коллективному движению. Значения  $\varepsilon_{\alpha}(p > p_{0\alpha})$  могут быть описаны положительно определенной частью спектра (10)

$$\tilde{\varepsilon}_{\alpha}(p) = \nu |p - m_{\alpha} p_D^3 / 2N p^2|, \quad (12)$$

которая допускает возникновение возбужденных состояний. Включение фононов, соответствующее условию  $n_{\alpha} \geq 1$ , смещает точку  $\tilde{p}_{0\alpha} = p_{0\alpha} / (2n_{\alpha})^{1/3}$ , определенную условием  $\tilde{\varepsilon}_{\alpha}(\tilde{p}_{0\alpha}) = 0$ , в направлении меньших импульсов. Условие  $q_{\mathbf{k}\alpha}^2 \geq 0$  может быть удовлетворено вновь при некотором определенном числе заполнения фононных состояний. Это должно приводить к возникновению нового, нефононного типа коллективного движения атомной решетки, возбужденные состояния которого могут быть построены из определения  $\tilde{p}_{0\alpha}$ . Так, для возбужденного фононного состояния  $n_{\alpha} = 1$  длина волны нового возбуждения

$$\lambda_{\alpha l} = \lambda_D (2Nl/m_{\alpha})^{1/3},$$

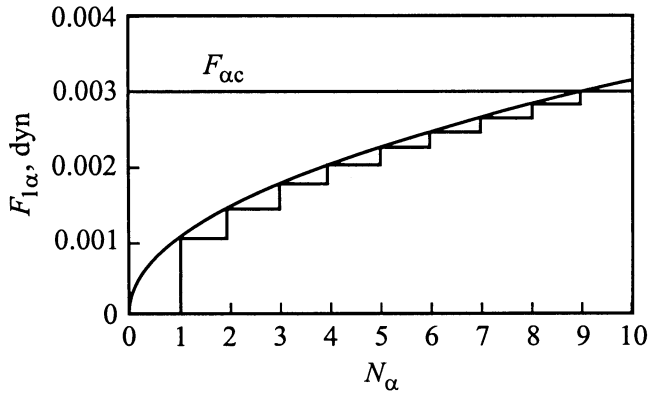
где  $l = 1, 2, \dots, m_{\alpha}/2$  — целые числа, верхнее значение которых определяется условием  $\lambda_{\alpha l m}^3 = \lambda_L^2 = N \lambda_D^3$ . Отсюда следует, что величина  $m_{\alpha}$  должна определять число колебательных состояний  $\lambda_{\alpha l}$ . Действительно, из определения граничного импульса  $\tilde{p}_{0\alpha}$  находим, что

$$m_{\alpha} = 2\tilde{V}_{0\alpha} V / (2\pi\hbar)^3, \quad (13)$$

где  $\tilde{V}_{0\alpha} = 8p_{0\alpha}^3$  — объем кубического (из-за квантования в ящике) импульсного пространства, включающей моды, попадающие в допустимую область  $q_{\mathbf{k}\alpha}^2 \geq 0$  (коэффициент 8 появился из-за определения импульсов в сферических координатах).

Соотношение (13) определяет число состояний частиц с фермиевским характером заполнения уровней энергии [18]. Иными словами, в кристалле с заданным значением  $m_{\alpha}$  моды с различными группами состояний атомов (как по числу, так и по направлению) имеют различные значения энергии из квазинепрерывного набора  $\varepsilon(p)$  и, следовательно, в деформированном кристалле не может быть двух одинаковых групп смещенных состояний атомов.

Число состояний моды  $m_{\alpha}$  должно зависеть от числа монополюсно смещенных ионов  $N_{\alpha}$  в области силовой неоднородности кристалла. Вычисление энергий



**Рис. 1.** Зависимость амплитуды монополярной силы от числа смещенных ионов в деформированной области кристалла. Величина  $F_{ac}$  показывает верхнее критическое значение силы, соответствующее обрыву межатомной связи.

возбужденных состояний для случаев  $\tilde{\varepsilon}_{\alpha}(p \leq \tilde{p}_{0\alpha})$  и  $\tilde{\varepsilon}_{\alpha}(p \geq \tilde{p}_{0\alpha})$  дает соответственно

$$\tilde{\varepsilon}_D = \varepsilon_D(1 - m_{\alpha})/2N, \quad \tilde{\varepsilon}_L = \varepsilon_L(m_{\alpha}/2 - 1). \quad (14)$$

При  $N_{\alpha} = m_{\alpha}/2 = 1$  и  $N_{\alpha} = m_{\alpha}/2 = N$ , что соответствует либо отсутствию поля смещений ионов, либо полному перекрытию кристалла полем деформации, число состояний моды  $m_{\alpha}$  изменяется от 2 до  $2N_{\alpha}$ , приводя к значениям  $\tilde{\varepsilon}_V = 0$  и  $\tilde{\varepsilon}_A = 0$ . Это подтверждает определение величины  $m_{\alpha}$  как полного числа различных состояний и величины  $N_{\alpha} = m_{\alpha}/2$  как числа монополярно-смещенных ионов.

Таким образом, в качестве фермиевской энергии деформированных осцилляторов оказывается величина  $\varepsilon_F = 0$ . Деформированные состояния с отрицательной энергией должны проявляться на опыте в виде ограниченных областей статических смещений ионов из узлов правильной решетки. При изменении монополярной силы в диапазоне

$$ne\sqrt{2\pi^3\hbar\nu\chi N_{\alpha}} \leq F_{1\alpha} \leq F_{ac},$$

где  $F_{ac}$  — верхнее критическое значение силы, соответствующее обрыву межатомной связи, структура поля деформации претерпевает скачкообразные изменения в зависимости от  $N_{\alpha}$ , отражая тот факт, что с ростом  $F_{1\alpha}$  изменение числа смещенных ионов имеет дискретный характер. В этом случае монополярная сила  $F_{1\alpha}$  теряет исходное представление в виде непрерывной величины и выражается в виде дискретной. На рис. 1 показана зависимость  $F_{\alpha}(N_{\alpha})$  для типичного случая. Скачки силы говорят о том, что при произвольных силовых взаимодействиях в дискретных средах имеет смысл величину силы определять лишь с точностью до различия амплитуд сил до и после перехода очередного иона в смещенное состояние. С увеличением числа смещенных ионов  $N_{\alpha}$  амплитуда скачков уменьшается. Полагая, что

$N_{\alpha}$  изменяется на единицу, и определяя амплитуду соответствующего скачка силы разностью

$$\Delta F_{1\alpha}(N_{\alpha} - 1) = F_{1\alpha}(N_{\alpha}) - F_{1\alpha}(N_{\alpha} - 1),$$

найдем

$$\Delta F_{1\alpha} = ne\sqrt{2\pi^3\hbar\nu\chi} \left( \sqrt{N_{\alpha}} - \sqrt{N_{\alpha} - 1} \right). \quad (15)$$

Например, полагая, что область деформации образована числом ионов  $N_{\alpha}$ , равным  $10$ ,  $10^3$  и  $10^5$ , можно оценить амплитуду последнего скачка силы  $\Delta F_{1\alpha}(N_{\alpha})$  по отношению к амплитуде силы  $F_{1\alpha}(1)$ , приводящей в смещенное состояние только один ион. Типичные для твердых тел значения силовых постоянных  $n^2e^2\chi \approx 10^{12} \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$  и плотности  $\rho \approx 10 \text{ g/cm}^3$  приводят к оценкам

$$\Delta F_{1\alpha}(10) \approx 10^{-1}F_{1\alpha}(1), \quad \Delta F_{1\alpha}(10^3) \approx 10^{-2}F_{1\alpha}(1),$$

$$\Delta F_{1\alpha}(10^5) \approx 10^{-3}F_{1\alpha}(1),$$

Итак, дискретный характер силового взаимодействия становится все менее выраженным с ростом числа ионов в деформированной области кристалла. Это согласуется с общепринятыми представлениями о точечной деформации кристаллов, в частности, с тем положением, что смещения ионов на больших расстояниях от центра дипольного возмущения должны удовлетворять континуальному пределу [1].

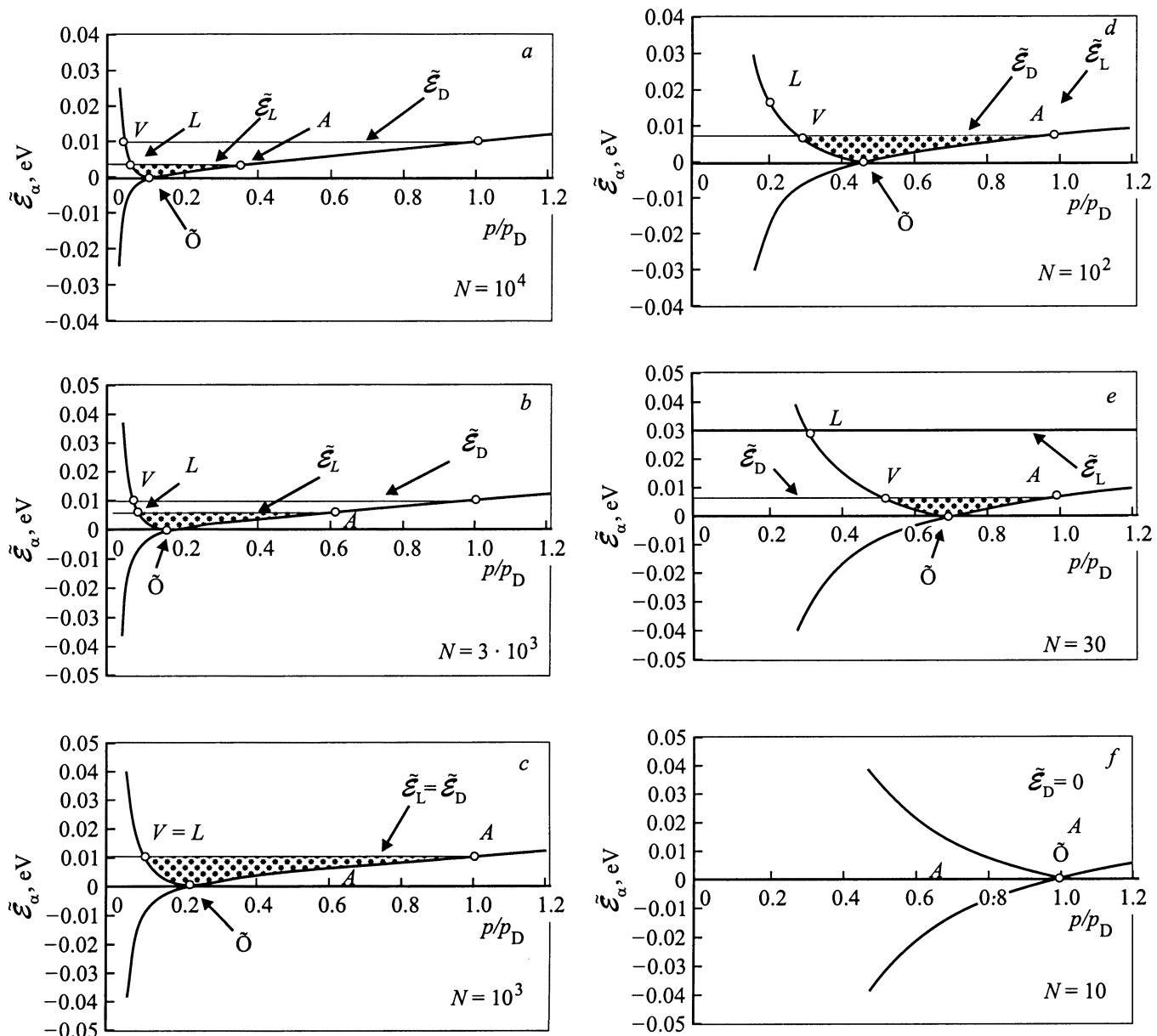
Область изменения спектра (12) определена граничными значениями импульсов  $p_L$  и  $p_D$  и, следовательно, зависит от размеров кристалла и атомной ячейки. Характер изменения спектра определен граничным импульсом  $\tilde{p}_{0\alpha}$  и, следовательно, зависит от величины внешней силы. На рис. 2 показаны возможные варианты спектра (12) в зависимости от изменения числа атомов кристалла  $N$  при постоянном значении числа атомов  $N_{\alpha}$  в его деформированной области. Графики рис. 2, *a-f* иллюстрируют появление и исчезновение спектра возбужденных состояний при изменении  $N$  от  $N > N_{\alpha}^3$  до  $N < N_{\alpha}^3$ .

Если принять условие парности квазичастиц с данной энергией, т.е. положить, что число частиц равно числу античастиц, то из формулы (14) следует, что импульсу  $p_D$  на ветви частиц спектра должен соответствовать на ветви античастиц импульс  $p_V$ , являющийся решением кубического уравнения

$$p_V^3 + \left(1 - \frac{N_{\alpha}}{N}\right) p_D p_V^2 - \frac{N_{\alpha}}{N} p_D^3 = 0.$$

При  $p_A < p_D$ , что соответствует условию  $N > N_{\alpha}^3$  (рис. 2, *b*), наивысшее возбужденное состояние моды определяется значением  $\tilde{\varepsilon}_L$ , а при  $p_V > p_L$  ( $N < N_{\alpha}^3$ , рис. 2, *d, e*) — значением  $\tilde{\varepsilon}_D$ . При  $p_V = p_L$  и  $p_A = p_D$  (рис. 2, *c*) энергия квазичастиц достигает энергии дебаевского фонона  $\tilde{\varepsilon}_D = \tilde{\varepsilon}_L \approx \varepsilon_D$ , и, как следует из формул (14), число пар частица-античастица (или число монополярно смещенных ионов) равно

$$N_{\alpha} = (N + N^{2/3}) / (1 + N^{2/3}) \approx N^{1/3}.$$



**Рис. 2.** Спектры колебательных состояний деформированного нанокристалла с полным числом ионов  $N = \text{var}$ , числом ионов в деформированной области  $N_\alpha = 10$  и дебаевской энергией  $\varepsilon_D = 10^{-2}$  eV. Заштрихованные области спектров показывают возбужденные состояния. Характерные точки спектров соответствуют значениям  $L = p_L/p_D$ ,  $V = p_V/p_D$ ,  $A = p_A/p_D$  и  $\tilde{0} = \tilde{p}_{0\alpha}/p_D$ . С уменьшением размеров кристалла, т. е. при смещении точки  $\tilde{0}$  вправо, энергия наивысшего возбужденного состояния определяется величиной  $\tilde{\varepsilon}_L$ , которая увеличивается (a, b) и достигает наибольшего значения, равного  $\tilde{\varepsilon}_D$  (c). При дальнейшем смещении точки  $\tilde{0}$  вправо энергия наивысшего возбужденного состояния определяется величиной  $\tilde{\varepsilon}_D$ , которая уменьшается (d, e) и при  $\tilde{0} = 1$  обращается в нуль (f), что соответствует исчезновению возбужденных состояний.

При  $\tilde{p}_{0\alpha} = p_D$  (рис. 2, f), когда все атомы кристалла охвачены стационарными смещениями из узлов идеальной решетки, энергия возбужденного состояния  $\tilde{\varepsilon}_D \rightarrow 0$ , т. е. деформационные возбуждения в полностью искаженной решетке не возникают.

Возможны два направления поиска деформационных возбуждений в искаженной решетке. Одно из них связано с попыткой обнаружить моду естественного происхождения, т. е. собственные деформационные колебания,

например, в отдельных кристаллитах нанокристаллических материалов. Второе направление диктуется возможностью получить искусственно генерируемую деформационную моду, например, с помощью атомно-силового микроскопа. В любом случае размеры кристалла или его отдельного кристаллита, в которых могут возникать деформационные колебания, должны быть в пределах

$$(N_\alpha)\Omega^{1/3} < L < N_\alpha\Omega^{1/3}.$$

При подборе внешнего излучения с длиной волны  $\lambda_D < \lambda < N_\alpha^{2/3} \lambda_D$  мода должна проявлять себя по поглощению в спектре излучения.

Между тем модель (3), в границах которой проведен изложенный выше анализ, не позволяет судить ни о зарядовом состоянии колебаний нанокристалла под действием внешней статической силы, ни о зарядовой структуре соответствующих квазичастичных возбуждений. Поэтому характер внешнего излучения остается неопределенным. Тем не менее, принимая определенный тип межатомных взаимодействий в нанокристалле, представляется возможным предвидеть соответствующую структуру возбуждений. Например, в малых металлических частицах в условиях, когда продольные ветви ионных плазменных колебаний становятся акустическими вследствие электронной экранировки, возбуждения также должны иметь акустический характер. В ионных кристаллах, в которых смещения ионов из положений равновесия приводят к появлению электрических дипольных моментов, эти возбуждения могут иметь характер электрических мультиполей. То же в кристаллах с сильно выраженной неадиабатичностью колебаний электрон-ионной системы, как например в узкозонных полупроводниках или веществах с сильными электронными корреляциями. В этом случае запаздывание электронных координат при колебаниях ионов и, следовательно, при колебаниях и переносу по кристаллу смещенных состояний ионов может также порождать определенную зарядовую структуру деформационного возбуждения. Следовательно, при подборе внешнего излучения надо руководствоваться тем, что деформационные возбуждения, имеющие акустический характер, должны эффективно взаимодействовать со сверхгиперзвуковыми упругими колебаниями, а поляризационные возбуждения мультипольного характера — с внешним электромагнитным полем.

Проведенный анализ дает основание предположить возможность создания твердотельных элементов для хранения и передачи информации на принципиально новой основе. Фермиевский характер возбуждений в искаженной решетке нанокристалла позволяет управлять динамикой акустических или электрических мультиполей с помощью внешнего упругого или электромагнитного поля и их градиентов. Это дает основу для построения замкнутых цепей, проводящих упорядоченные силовые воздействия или электрические мультипольные моменты и, следовательно, допускает разработку приборов и устройств нового типа.

Автор благодарен А.Г. Ляпину, О.А. Казакову, А.Е. Краснопольскому и Г.Д. Кузнецову за поддержку работы и многочисленные критические замечания по статье.

## Список литературы

- [1] А.М. Стоунхэм. Теория дефектов в твердых телах. Т. 1. Мир, М. (1978). С. 171.
- [2] Г. Лейбфрид, Н. Бройер. Точечные дефекты в металлах. Мир, М. (1981). С. 188.
- [3] Х. Бетгер. Принципы динамической теории решетки. Мир, М. (1986). С. 52.
- [4] Э.Л. Нагаев. УФН **162**, 9, 49 (1992).
- [5] А.И. Гусев. УФН **168**, 1, 55 (1998).
- [6] S. Iijima, T. Ichihashi. Phys. Rev. Lett. **56**, 6, 616 (1986).
- [7] D.M. Farkas, T. Yamashita, J. Perkins. Acta Met. Mat. **38**, 10, 1883 (1990).
- [8] R.Z. Valiev, A.V. Korznikov, R.R. Mulyukov. Mater. Sci. Eng. **A168**, 141 (1993).
- [9] A.A. Rempel, A.I. Gusev. Phys. Stat. Sol. **B196**, 1, 251 (1996).
- [10] W. Wunderlich, Y. Ishida, R. Maurer. Scripta Metall. Mater. **24**, 2, 403 (1990).
- [11] R.Z. Valiev, N.A. Krasilnikov, N.K. Tsenev. Mater. Sci. Eng. **A137**, 35 (1991).
- [12] R.W. Siegel, G.E. Fougere. Nanostruct. Mater. **6**, 1–4, 205 (1995).
- [13] R.R. Mulyukov et al. Nanostruct. Mater. **6**, 5–8, 577 (1995).
- [14] H. Kanzaki. Journ. Phys. Chem. Sol. **2**, 24 (1957).
- [15] В.В. Мещеряков. ЖЭТФ **111**, 5, 1845 (1997).
- [16] В.В. Мещеряков. ФТТ **37**, 1, 43 (1995).
- [17] В.В. Мещеряков, Г.Д. Кузнецов, А.А. Юлдашев. ЖЭТФ **116**, 1, 157 (1999).
- [18] А.А. Абрикосов, А.П. Горьков, И.Е. Дзялошинский. Методы квантовой теории поля в статистической физике. ФМ. М. (1962). С. 28.