



УДК 535.34

© 2011

Академик НАН Украины А. П. Шпак, С. И. Покутний, В. Н. Уваров,  
М. С. Покутний

### Энергия связи парапозитрония в нанопорах металлов

*Теоретично досліджується залежність енергії зв'язку парапозитронію від радіуса а нанопори, що міститься в нанокристалічних металах. Запропоновано новий метод спектроскопічного визначення структури парапозитронію у нанопорах нанокристалічних металів, що базується на порівнянні експериментальних спектрів поглинання (та випромінювання) позитронію у нанопорах з теоретичними залежностями енергії зв'язку позитронію від радіуса а нанопор.*

1. Методом аннигиляції позитронів обнаружено существование нанопор (НП) сферической формы с радиусами  $a \approx (15-20)$  нм, близкими к размерам кристаллитов металлов Al, Cu, Mo, Pd, Fe и Ni в нанокристаллических металлах [1]. Образование позитрония в НП металлов не было обнаружено как теоретическими, так и экспериментальными исследованиями [1, 2]. Поэтому исследования, направленные на решения задачи о возникновении позитрония в НП металлов, являются весьма актуальными.

В настоящей работе теоретически исследуется зависимость энергии связи парапозитрония от радиуса НП  $a$  в условиях, когда поляризационное взаимодействие позитрония со сферической поверхностью раздела (НП — металл) играет существенную роль. Предложен новый метод спектроскопического определения степени дисперсности нанокристаллических металлов.

2. Рассмотрим простую модель наносистемы: нейтральную сферическую НП радиусом  $a$ , заполненную вакуумом с диэлектрической проницаемостью (ДП)  $\varepsilon_2 = 1$ , окруженную матрицей с ДП  $\varepsilon_1$ . В объеме такой НП двигались электрон  $e$  и позитрон  $p$  с эффективными массами  $m_e$  и  $m_p$ , причем  $m_e = m_p = m_0$ , а приведенная эффективная масса позитрония  $\mu = (m_0/2)$  (где  $m_0$  — масса электрона в вакууме;  $r_e$  и  $r_p$  — расстояние электрона и позитрона от центра НП, см. рис. 1). Поскольку  $m_e = m_p = m_0$ , то позитрону и электрону энергетически выгодно находится на одной прямой, проходящей через центр НП, и на одном и том же расстоянии  $r_e = r_p = (\rho/2)$  (см. рис. 1).

Энергия связи парапозитрония  $E_{ep}(S)$ , движущегося в НП радиусом  $S$ , является решением радиального уравнения Шредингера с гамильтонианом

$$H(\rho, S) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} \left( \rho \frac{d}{d\rho} \right) + V_{ep}(\rho) + V_{ep'}(\rho, S) + V_{pe'}(\rho, S), \quad (1)$$

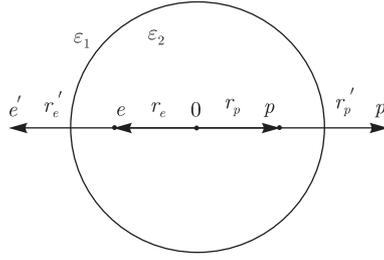


Рис. 1. Схематическое изображение позитрония в сферической нанопоре. Радиусы-векторы  $r_e$  и  $r_p$  определяют расстояние электрона  $e$  и позитрона  $p$  от центра (точки  $O$ ) НП радиусом  $a$ . Заряды изображений  $e' = -(a/r_e)e$  и  $p' = -(a/r_p)p$  расположены на расстояниях  $r'_e = (a^2/r_e)$  и  $r'_p = (a^2/r_p)$  от центра НП и представляют собой точечные заряды изображения электрона и позитрона, соответственно

который записан в приближении эффективной массы и в системе центра масс. В (1) первый член является оператором кинетической энергии позитрония; энергия кулоновского взаимодействия между электроном и позитроном  $V_{ep}(\rho)$  описывается формулой

$$V_{ep}(\rho) = -\frac{e^2}{\rho}. \quad (2)$$

Поскольку относительная ДП наносистемы  $\varepsilon = (\varepsilon_2/\varepsilon_1) \ll 1$ , то энергии взаимодействия электрона  $V_{ep'}(\rho, S)$  и позитрона  $V_{pe'}(\rho, S)$  с “чужими” изображениями, возникающими на сферической поверхности раздела (НП – матрица), принимают вид [3]:

$$V_{ep'}(\rho, S) = V_{pe'}(\rho, S) = \frac{E_{ep}^0}{S} \frac{1}{(1 + \xi^2)}, \quad (3)$$

где переменная  $\xi = (\rho/(2a))$ . В гамильтониане (1) НП описывается с помощью модели бесконечно глубокой потенциальной ямы. Здесь и далее энергии измеряются в единицах  $E_{ep}^0 = Ry_{ep} = (m_0e^4/(4\hbar^2))$  (где  $E_{ep}^0$  – энергия связи позитрония в вакууме) и используется безразмерная величина радиуса НП  $S = (a/a_{ep})$  ( $a_{ep} = 2\hbar^2/(m_0e^2)$  – боровский радиус позитрония в вакууме).

В гамильтониане позитрония (1) в НП радиусом  $a$  содержатся энергии взаимодействия электрона и позитрона с “чужими” изображениями (3). Выражения, которые описывают энергии взаимодействия (3), получены в [3] в рамках макроскопической электростатики. Поэтому возможность использования энергий взаимодействия (3) в гамильтониане (1) может быть оправдана, если изучаемые НП имеют макроскопические размеры [3, 4]:

$$a \geq 2 \text{ нм}. \quad (4)$$

Зависимость  $E_{ep}(S)$  можно легко проанализировать для позитрониевых состояний, радиус которых значительно меньше радиуса НП  $S$ . В этом случае в потенциальной энергии гамильтониана (1), основную роль играют значения  $\xi^2 \ll 1$ . Поэтому, оставляя в разложении потенциальной энергии гамильтониана (1) ведущие члены, получим следующее выражение для энергии связи парапозитрония:

$$E_{ep}^{(n)}(S) = -\left[ \frac{1}{n^2} - \frac{2}{S} + \frac{n^2(5n^2 + 1)}{4S^3} \right] E_{ep}^0, \quad (5)$$

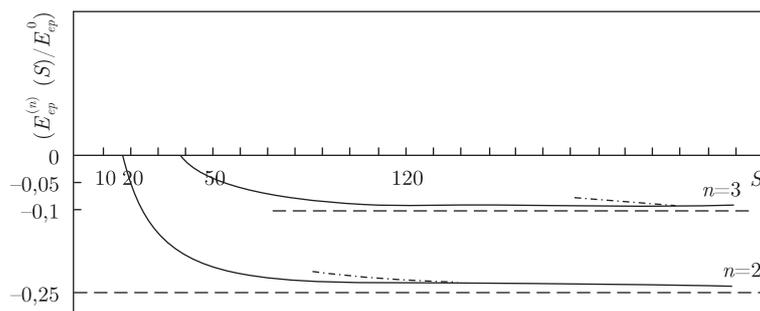


Рис. 2. Энергия связи  $E_{ep}^{(n)}(S)$  электронно-позитронной пары как функция радиуса нанопары  $S$  (где  $S = a/(a_{ep})$ ,  $a_{ep}$  – борковский радиус позитрония в вакууме). Сплошные линии  $E_{ep}^{(n)}(S)$  – в приближении ВКБ, штрихпунктир –  $E_{ep}^{(n)}(S)$  в первом порядке теории возмущений, штриховые линии – значение энергии связи позитрония  $E_{ep}^0 = 6,803$  эВ в вакууме

где  $n = 1, 2, 3, \dots$  – главное квантовое число позитрония. Основной вклад в энергию связи парапозитрония (5) дает энергия кулоновского взаимодействия электрона с позитроном (2). Два оставшиеся члена в (5), которые описывают энергию взаимодействия электрона и позитрона с “чужими” изображениями (3), учитываются в первом порядке теории возмущений и дают добавку к кулоновскому спектру. Средний размер изучаемых позитрониевых состояний  $\langle n|\rho|n \rangle = (3/2)n^2 a_{ep}$ , поэтому критерием применимости их существования является условие  $n^2(5n^2 + 1)/8S^2 \ll 1$ , которое вместе с требованиями на применимость первого порядка теории возмущений сводится к такому условию:

$$\frac{2n^2}{S} \ll 1. \quad (6)$$

Исследуем энергию связи  $E_{ep}^{(n)}(S)$  парапозитрония в НП радиусом  $S$  (4) методом ВКБ для произвольных значений  $n$ . Для того чтобы получить из условия квантования предельный переход к точному кулоновскому спектру парапозитрония

$$E_{ep}^{(n)} = -\frac{E_{ep}^0}{n^2} \quad (7)$$

в области его применимости, необходимо для нахождения фазы в квазиклассической волновой функции использовать точные решения уравнения Шредингера с гамильтонианом (1) при  $\rho \rightarrow 0$ . При этом потенциальная энергия электронно-позитронной пары, входящая в гамильтониан (1), принимает кулоновский вид (2). В результате получим правило квантования

$$S^{1/2} \int_{\xi_1}^{\xi_2} d\xi \left[ -|\bar{E}_{ep}^{(n)}(S)|S + \left( \frac{1}{\xi} - \frac{2}{1 + \xi^2} \right) \right]^{1/2} = \pi n, \quad (8)$$

где  $\xi_{1,2}$  – точки поворота, значения энергии  $|\bar{E}_{ep}^{(n)}(S)| = |E_{ep}^{(n)}(S)/E_{ep}^0|$ .

Для произвольного радиуса  $S$  НП значения энергии связи  $E_{ep}^{(n)}(S)$  парапозитрония могут быть найдены лишь численно из формулы (8) (интеграл в (8) может быть выражен через табулированные эллиптические интегралы). На рис. 2 приведена зависимость  $E_{ep}^{(n)}(S)$  от радиуса  $S$  НП, иллюстрирующая полученные здесь численные результаты.

Найденные выражения (5) и (8) применимы только для нижайших позитрониевых состояний ( $n$ ), для которых выполняется неравенство

$$|E_{ep}^{(n)}(S)| \ll \Delta V, \quad (9)$$

где  $\Delta V \approx 4,5$  эВ — энергия электронного средства на границе (металл — НП) [1].

**3.** Выполнения условий (4), (6) и (9) приводит к тому, что в объеме НП будет существовать только конечное число парапозитрониевых состояний ( $n$ ), начиная с состояний ( $n \geq 2$ ). Изучим здесь только позитрониевые состояния ( $n = 2$ ) и ( $n = 3$ ). Развитая нами теория (выполняются условия (4), (6) и (9)) позволяет проанализировать позитрониевые состояния ( $n = 2$ ) и ( $n = 3$ ) в НП, начиная с радиусов  $a \geq 2$  нм.

Из рис. 2 следует, что связанные состояния электронно-позитронной пары возникают в НП, начиная со значения критического радиуса НП  $a \geq a_c^{(2)} \approx 1,81$  нм (или  $S \geq S_c^{(2)} \approx 17,1$  нм) для состояний  $n = 2$  и для состояний с  $n = 3$  в НП, начиная со значения критического радиуса НП  $a \geq a_c^{(3)} \approx 4,1$  нм (или  $S \geq S_c^{(3)} \approx 38,2$ ). При этом состояния электронно-позитронной пары, начиная с радиуса НП  $a \geq a_c^{(2)}$  (для состояний  $n = 2$ ), и начиная с радиуса НП  $a \geq a_c^{(3)}$  (для состояний с  $n = 3$ ), находятся в области отрицательных энергий, что соответствует связанному состоянию электрона и позитрона. В этом случае энергия кулоновского взаимодействия (2) между электроном и позитроном, а также энергия поляризационного взаимодействия (3) электрона и позитрона со сферической поверхностью раздела НП — металл преобладают над энергией размерного квантования электрона и позитрона в НП.

Энергия связи позитрония  $E_{ep}^{(n)}(a)$  (5) в НП большого радиуса  $a$  (6), полученная с помощью первого порядка теории возмущений, начиная с НП радиусом  $a \geq 8,9$  нм (или  $S \geq 84$ ) (для состояний с  $n = 2$ ) и начиная с НП радиусом  $a \geq 19,1$  нм (или  $S \geq 180$ ) (для состояний с  $n = 3$ ) принимает значения, которые незначительно (в пределах, не превышающих 11%) отличаются от энергии связи, найденной методом ВКБ (см. рис. 2). С ростом радиуса  $a$  НП наблюдается уменьшение энергии связи  $|E_{ep}^{(n)}(a)|$  парапозитрония (см. рис. 2). Начиная со значений радиусов НП  $\bar{a}_2 \approx 50,9$  нм (или  $\bar{S}_2 \approx 480$ ) (для состояний с  $n = 2$ ) и  $\bar{a}_3 \approx 73,1$  нм (или  $\bar{S}_3 \approx 690$ ) (для состояний с  $n = 3$ ) энергия связи парапозитрония асимптотически стремится к значениям (7), характеризующим позитрониевые состояния в вакууме (см. рис. 2). Значения энергии связи  $E_{ep}^{(n)}(a)$  парапозитрония лежат в видимой ( $n = 2$ ) и в инфракрасной ( $n = 2$  и  $n = 3$ ) областях спектра.

Под объемным парапозитронием в НП подразумевается парапозитроний, структура которого (приведенная эффективная масса, боровский радиус, энергия связи) в НП не отличается от структуры позитрония в вакууме. Объемный позитроний возникает в состоянии ( $n = 2$ ) только в НП, начиная с радиуса  $a \geq \bar{a}_2 \approx 50,9$  нм, и в состоянии ( $n = 3$ ) только в НП, начиная с радиуса  $a \geq \bar{a}_3 \approx 73,1$  нм.

Следует отметить, что обнаруженные особенности позитрониевых состояний, связанные с зависимостью их энергии связи  $E_{ep}^{(n)}(a)$  от радиусов  $a$  НП и, в частности, существование критических радиусов НП  $a_c^{(2)} \approx 1,81$  нм (для состояний с  $n = 2$ ) и  $a_c^{(3)} \approx 4,1$  нм (для состояний с  $n = 3$ ), могут представлять интерес для разработки нового метода спектроскопического контроля степени дисперсности нанокристаллических металлов, применимых для контроля образования зародышей новой фазы (т.е. НП) при радиационных или тепловых воздействиях на нанокристаллические металлы.

1. Нищенко М. М., Лихторович С. П. Позитронная спектроскопия нанопористых металлов // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2003. – **1**, № 1. – С. 193–260.
2. Шпак А. П., Покутний С. И. Спектр позитронов в нанокристаллических металлах // Металлофизика и новейшие технологии. – 2007. – **29**, № 2. – С. 225–238.
3. Pokutnyi S. I. Spectroscopy of exciton states in quasi-zero-dimensional systems (review) // Ukr. J. Phys. Rev. – 2006. – **3**, No 1. – P. 46–69.
4. Келдыш Л. В. Кулоновское взаимодействие в тонких пленках полупроводников и металлов // Письма в ЖЭТФ. – 1979. – **29**, № 11. – С. 776–780.

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова  
НАН Украины, Киев*

*Поступило в редакцию 18.11.2010*

Academician of the NAS of Ukraine **A. P. Shpak, S. I. Pokutnyi, V. N. Uvarov,  
M. S. Pokutnyi**

### **Binding energy of a parapositronium in nanovoids of metals**

*The theoretical studies of the binding energy of a parapositronium in a nanovoid in a nanocrystalline metal as a function of the nanovoid radius are carried out. A new optical spectroscopy method based on the comparison of experimental absorption (and radiation) spectra of a positronium with the results of theoretical calculations is proposed for the determination of the parapositronium structure.*