

1. Е.П.Светлов-Прокопьев. Исследование свойств атома позитрония в кристаллах. Труды XVIII Международного совещания "Радиационная физика твердого тела". (Севастополь, 7 - 12 июля 2008 г.), под редакцией заслуженного деятеля науки РФ, д.ф.-м.н., проф. Бондаренко Г.Г. М.: ГНУ «НИИ ПМТ», 2008 г., С.679-709. <http://www.niipmt.ru/index.php?p=6>
<http://www.niipmt.ru/index.php?p=61>

ПОЗИТРОНЫ И АТОМ ПОЗИТРОНИЯ В ПОРИСТЫХ СИСТЕМАХ С РАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Е.П.Светлов-Прокопьев

Московский институт электронной техники (Технический университет)
(124498 Москва, г. Зеленоград, проезд 4806, д.5 E-mail: eprokopiev@mail.ru)

Рассмотрены особенности процессов аннигиляционных распадов и превращений позитронных и позитрониевых состояний в пористых системах с развитой поверхностью, позволяющие объяснять особенности и аномалии этих процессов.

Введение

Как установлено [1], в пористых системах с развитой поверхностью во временных спектрах аннигиляции позитронов наблюдаются две долгоживущие компоненты: компонента I_3 с временем жизни $\tau_3 \equiv 10^{-8}$ с и компонента I_2 с временем жизни $\tau_2 \equiv 10^{-9}$ с (в некоторых пористых системах (оксиды) в условиях вакуума наблюдалось даже время жизни $\tau_t \equiv 1,4 \cdot 10^{-7}$ с, соответствующее времени жизни свободного ортопозитрония). При этом компоненты со временем жизни τ_2 и τ_3 имеют в основном двухквантовую природу аннигиляционного распада. Интенсивности I_2 и I_3 и времена жизни τ_2 и τ_3 зависят в общем случае от состояния и величины развитой поверхности оксидов, от температуры и от условий проведения экспериментов (вакуум, среда какого-либо газа, термическая дегазация поверхности, наличие

на поверхности адсорбированных молекул и групп (например, ОН-группы, хлороформ, йод и т.д. [1-14]). В кривых УРАФ пористых ионных систем наблюдается узкая компонента, интенсивность (I_N) которой которой зависит также от природы образцов и химических свойств поверхности [3,15]. Отметим также, что в порошкообразных пористых образцах MgO наблюдается аномально сильное магнитное тушения скорости счета совпадений трех гамма-квантов [16,17]. Таким образом, из приведенных выше экспериментальных данных следует, что в пористых системах с развитой поверхностью осуществляется широкий спектр новых видов поверхностных состояний – поверхностные позитронные и позитрониевые состояния [19-23]. Свойства этих состояний, объясняющих приведенные выше экспериментальные факты, как увидим ниже, могут быть поняты на основе электронной теории поверхности оксидов (см., например, [19-21]). Рассмотрим вкратце свойства этих состояний.

1. О поверхностных позитронных состояниях в ионных кристаллах

Аннигиляция позитронов в пористых системах с развитой поверхностью изучалась в работах [1-17]. Во временных спектрах аннигиляции наблюдались две долгоживущие компоненты: компонента I_3 с временем жизни $\tau_3 \equiv 10^{-8}$ с компонента I_2 с временем жизни $\tau_2 \equiv 10^{-9}$ с, причем в некоторых пористых системах (в том числе и SiO_2) в условиях вакуума наблюдалось даже время жизни $\tau_t \equiv 1,4 \cdot 10^{-7}$ с, соответствующее времени жизни свободного ортопозитрония. Было установлено, что компоненты со временем жизни τ_2 и τ_3 имеют в основном двухквантовую природу. Интенсивности этих компонент I_2 и I_3 и времена жизни τ_2 и τ_3 зависях в общем случае от состояния и величины удельной поверхности окислов, от температуры и от условий проведения экспериментов (вакуум, среда какого-либо газа, термическая дегазация, наличие на поверхности адсорбированных слоев молекул и групп (например, ОН-группы, хлороформ, йод и т.д.) [1-14]. В кривых УРАФ пористых систем с развитой поверхностью наблюдается узкая компонента, интенсивность I_N которой зависит также от природы образцов и физико-химических свойств поверхности [3,15]. В

порошкообразных образцах MgO наблюдается аномально сильное магнитное тушение скорости счета совпадений трех гамма-квантов [16-18]. Из приведенных выше экспериментальных данных можно сделать вывод, что в этих системах осуществляются новые виды позитронных состояний – поверхностные позитронные и позитрониевые состояния, свойства которых могут быть поняты с точки зрения электронной теории поверхности систем с развитой поверхностью [3,22,23].

1. О поверхностных позитронных состояниях в окисных системах с развитой поверхностью.

По аналогии с поверхностными электронными состояниями возможно также осуществление широкого спектра поверхностных позитронных состояний. Рассмотрим некоторые из них.

1.1. Таммовские позитронные состояния

Простейшим типом поверхностных позитронных состояний могут быть таммовские состояния в окисных полупроводниках (в том числе и пористом кремнии) [24-33]. Покажем, что аннигиляционные характеристики таммовского позитронного состояния отличаются от характеристик аннигиляции позитронов в объеме кристалла. Для этого рассмотрим поверхностное состояние в рамках простейшей модели: одномерной кристаллической решетки. Пусть ось Ox направлена вглубь кристалла. Тогда при $x \geq 0$, потенциальная энергия позитрона $u(x)$ - периодическая функция с периодом решетки a . Слева от поверхности кристалла при $x \leq 0$ в вакууме потенциальная энергия позитрона имеет постоянное значение u_0 . Уравнение Шредингера для одномерного движения позитрона имеет вид

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dx^2} + u(x)\psi = \varepsilon\psi \quad (1)$$

Рассматриваем случай $\varepsilon < u_0$; тогда решение (1) для области $x \leq 0$ имеет вид

$$\psi_1(x) = A \exp(\alpha x), \quad (2)$$

где

$$\alpha = \frac{\sqrt{2m(u_0 - \varepsilon)}}{\hbar}$$

Нетрудно показать [33], что решение в области $x \geq 0$ $\psi_2(x)$, приводящее к прилипанию позитрона, имеет вид

$$\psi_2(x) = A_1 u_k(x) e^{ikx}, \quad (3)$$

где $k = k' + ik''$ ($k'' > 0$)

Значение ε , определенное из условия сшивания функций

$$\left(\psi_1(x), \psi_2(x) \left(\psi_1(0) = \psi_2(0); \left(\frac{\partial \psi_1}{\partial x} \right)_{x=0} = \left(\frac{\partial \psi_2}{\partial x} \right)_{x=0} \right) \right), \text{ равно}$$

$$\varepsilon = u_0 - \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{u'_k(0)}{u_k(0)} + ik \right]^2 \quad (4)$$

В рамках модели Брандта [5] можно показать, что именно аннигиляция таммовского позитронного состояния отличается от аннигиляции позитрона в объеме кристалла. В частности, вероятность 2γ -аннигиляции таммовского состояния может быть оценена по формуле

$$W_{2\gamma}^T = \lambda_{\text{кр}} \cdot \left(1 - \frac{A^2 \hbar}{2\sqrt{2m(U_0 - \varepsilon)}} \right), \quad (5)$$

где A - нормировочная постоянная; U_0 - потенциальная энергия позитрона в вакууме вблизи поверхности; ε - энергия позитрона; $\lambda_{\text{кр}}$ - вероятность аннигиляции квазипозитрона в объеме кристалла. Из (5) следует, что $W_{2\gamma}^T < \lambda_{\text{кр}}$ и зависит от основных параметров таммовского состояния A^2, U_0 и ε .

Например, при $A^2 = 0,1$, $\varepsilon = 0,2$ эВ и $U_0 \approx 1$ эВ (это типичные значения параметров таммовских уровней) имеем $W_{2\gamma}^T \approx 0,8\lambda_{кр}$, где $\lambda_{кр} \sim 10^{10}$ с⁻¹. Из формулы (5) следует также, что при значениях $A^2\hbar/2\sqrt{2m(U_0 - \Sigma)}$, близких к единице, $W_{2\gamma}^T$ резко уменьшается, что может привести к резкому возрастанию времени жизни позитрона при 2γ -природе его распада.

1.2. Поверхностные дефектные позитронные состояния

Простейшими центрами этого типа являются позитронные поверхностные A_+ - и F_+ -центры. Расчет свойств этих центров проводили по методу Левина [27].

Энергия связи позитрона в A_+ -центре составляет величину порядка десятых долей электрон-вольта, а время жизни на примере окислов равно примерно 10^{-9} с. Более точные расчеты поверхностных A_+ - и F_+ -центров могут быть проведены в рамках моделей Симонса - Уиллса и Пекара - Дейгена [1,3,12,21,2,27,28]. Энергия связи в этом случае повышается примерно в четыре раза. Точно таким же образом могут быть рассчитаны свойства поверхностных A'_+ - и F'_+ -центров и комплексов Уилера в поверхностных вакансиях.

1.3. Поверхностные состояния атома Ps

Доля атомов Ps, локализованных на поверхности кристалла, резко возрастает с увеличением развитой поверхности (субмикронные порошки, адсорбенты и т.д.) [1,3,12,21,2,27,28]. Атом Ps вероятнее всего образуется вблизи поверхности. Условием образования атома Ps является неравенство вида

$$(\varphi_\phi - u) + E_0^+ < E, \quad (6)$$

где φ_ϕ - фотоэлектронная работа выхода; u - ширина запрещенной зоны; $(-E_0^+)$ - энергия позитрона в кристалле; E - энергия связи атома Ps на поверхности кристалла. Так как

$$\varphi_\phi = u + \chi + \delta \quad (7)$$

(где χ - сродство к электрону кристалла; δ - дипольная составляющая работы выхода), то условие образования атома Ps запишется в виде

$$E_0^+ + \chi + \delta < E. \quad (8)$$

Из этого неравенства следует, что вероятность образования атома Ps зависит от свойств поверхности. Например, чем больше χ и δ , тем меньше вероятность образования атома Ps (тем меньше интенсивности долгоживущих компонент ($I_2 + I_3$)). Эксперименты [1,3,12,21,2,27,28] в общем подтверждают этот вывод теории.

2. О поверхностных состояниях и механизме гибели атома позитрония в порах

Атом позитрония в порах можно считать полностью термализованным, т.к. время замедления, оцененное в приближении упругих соударений со стенками поры равно по порядку величины 10^{-12} с, что существенно меньше самого короткого времени жизни относительно аннигиляции $\tau_1 \cong 10^{-10}$ с. При столкновении позитрония с поверхностью возможна либо адсорбция позитрония, либо «pick-off»-аннигиляция. Как показано в [3], компонента со временем жизни $\tau_2 \cong 10^{-9}$ с обусловлена именно «pick-off»-аннигиляцией ортопозитрония на поверхности окислов в том числе и на поверхности пористого кремния). В той же работе высказано предположение о том, что компонента со временем жизни $\tau_3 \cong 10^{-7} - 10^{-8}$ с принадлежит неизвестному связанному состоянию позитрония. Будем считать этим состоянием адсорбированный позитроний (по аналогии с адсорбцией атома водорода [19, 20]), образующего при взаимодействии позитрония с поверхностью.

Все взаимодействия атома Ps с поверхностью можно условно разбить на два класса: а) сильные формы взаимодействий (хемосорбции атома Ps) с поверхностными центрами, приводящая к коренной перестройке его волновой функции и резкому изменению аннигиляционных характеристик порзитрония по сравнению с характеристиками свободного позитрония (сюда следует отнести химические реакции позитрония на поверхности [13], орто-пара конверсию на неспаренных электронах поверхностных центров и прочие подобного рода процессы). Пользуясь терминологией Волькенштейна [19] назовем этот класс взаимодействий «сильной формой хемосорбции позитрония».

б) Наряду с сильной формой возможна и слабые формы адсорбции позитрония. К ним относятся физическая форма адсорбции, осуществляющаяся за счет сил физической природы (таких как ван-дер-ваальсовы силы, дисперсионные силы, силы зеркального отображения и т.д.). Известно [19], что слабая форма хемосорбции обычных атомов может переходить в сильную форму хемосорбции. Этот переход зависит от электрофизических и химических параметров поверхности. Можно предположить, что этот переход возможен при определенных условиях и для атома позитрония. Рассмотрим вначале процесс физической адсорбции атома позитрония.

2.1. Физическая адсорбция атома позитрония

Все взаимодействия атома P_s с поверхностью можно условно разбить на два класса: сильные формы взаимодействий (хемосорбции атома P_s) и слабые формы взаимодействий (физическая адсорбция атома P_s). В случае физической адсорбции атом P_s и решетку адсорбента можно рассматривать как две независимые системы. Действие поверхности рассматривается как малое возмущение и задача решается методом теории возмущений [34].

Гамильтониан системы H_{tot} атом P_s + кристалл в этом случае записывается в виде

$$H_{tot} = H_{кр} + H_{Ps} + H_{int} . \quad (9)$$

Здесь $H_{кр}$ - гамильтониан кристалла; H_{Ps} - гамильтониан атома P_s ; H_{int} - гамильтониан взаимодействия. Основной вклад в H_{int} вносят дисперсионные силы Лондона. Потенциал, отвечающий этим силам, согласно уравнению Леннарда-Джонса (12-6) может быть записан в двух эквивалентных формах [1]

$$\phi(r) = -4\zeta \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} \right] \quad (10)$$

или

$$\phi(r) = -A \left[\left(\frac{1}{r} \right)^6 - \left(\frac{r_0^6}{2} \right) \left(\frac{1}{r} \right)^{12} \right], \quad (11)$$

где ζ - минимум потенциала в точке $r = r_0$, а σ - расстояние, на котором $\phi(r)$ принимает значение $\phi(r) = 0$. В потенциале вида (10) параметры ζ и σ обычно определяют из теоретических расчетов. При этом используется приближение, согласно которому рассматривается лишь взаимодействие типа адсорбированный атом – центр физической адсорбции (обычно это материнский поверхностный атом адсорбента). В этом приближении в формуле (9) вместо $H_{кр}$ используется гамильтониан поверхностного атома. Согласно вариационным расчетам [35] константа A равна

$$A = -6 \sum_k \left\{ \frac{\langle u_k^A | z_k^2 | u_k^A \rangle^2}{\sum_\ell \langle u_k^A | z_k (H_0^A - E_0^A) z_\ell | u_\ell^A \rangle} \right\} \left\{ \sum_p \frac{\langle u_p^B | z_p^2 | u_p^B \rangle^2}{\sum_g \langle u_p^B | z_p (H_0^B - E_0^B) z_g | u_g^A \rangle} \right\} \cdot$$

$$\cdot \left\{ \left[\frac{\langle u_k^A | z_k^2 | u_k^A \rangle^2}{\sum_\ell \langle u_k^A | z_k (H_0^A - E_0^A) z_\ell | u_\ell^A \rangle} \right] + \left[\frac{\langle u_p^B | z_p^2 | u_p^B \rangle^2}{\sum_g \langle u_p^B | z_p (H_0^B - E_0^B) z_g | u_g^A \rangle} \right] \right\}^{-1} \quad (12)$$

Здесь z_λ - составляющая координаты λ - электрона, а u - одноэлектронные орбитали. Введем обозначения

$$\alpha = 2 \sum_\lambda \left\{ \frac{\langle u_\lambda | z_\lambda^2 | u_\lambda \rangle^2}{\sum_\mu \langle u_\lambda | z_\lambda (H_0 - E_0) z_\mu | u_\mu \rangle} \right\} \quad (13)$$

$$\chi = (2me^2)^{-1} \sum_k \langle u_k | z_k^2 | u_k \rangle \quad (14)$$

Подставляя (4) и (5) в (3), получим уравнение Майера-Кирквуда

$$A_{KM} = \frac{6mc^2 \alpha_A \alpha_B}{\left[\left(\frac{\alpha_A}{\chi_B} \right) + \left(\frac{\alpha_B}{\chi_B} \right) \right]} \quad (15)$$

В приближении Слейтера_Кирквуда и Лондона [35] константа А записывается несколько иначе

$$A_{SK} = \frac{(3/2)e^2 a_0^{1/2} \alpha_A \alpha_B}{\left[\left(\frac{\alpha_A}{N_A} \right)^{1/2} + \left(\frac{\alpha_B}{N_B} \right)^{1/2} \right]} \quad (16)$$

$$A_L = \frac{(3/2)\alpha_A \alpha_B \bar{u}_A \bar{u}_B}{(\bar{u}_A + \bar{u}_B)} \quad (17)$$

Здесь a_0 - борковский радиус, N - число электронов в наружном слое атомов, а \bar{u} - средняя эффективная энергия возбуждения (часто используются значения ионизационных потенциалов). В табл.1 приведены рассчитанные по формуле (17) значения постоянной Лондона для физически адсорбированного атома позитрония ($u_A = \zeta$) и атома водорода на некоторых отрицательных ионах во фторидах, хлоридах, бромиды и йодидах металлов.

Таблица 1

Постоянные Лондона A_L физически адсорбированных атомов позитрония и водорода для некоторых ионных кристаллов

Вещество	Анион	$\alpha \cdot 10^{24}$, см ³ [36]	ζ , эВ [36]	A_L^{Ps} , ат. ед.	A_L^H , ат. ед.
Фториды	F^-	0,99	3,62	500	86

Хлориды	Cl^-	3,05	3,82	1560	266
Бромиды	Br^-	4,17	3,54	2080	310
Йодиды	I^-	6,28	3,23	2970	492
Оксиды	O^{-2}			~700	~120

Из этих данных следует, что значение константы A_L для позитрония примерно на порядок больше A_L для водорода и сильно зависит от природы адсорбционного центра. Потенциалы (10) и (11), отвечающие H_{int} , не допускают аналитического решения уравнения Шредингера (например, потенциал Леннарда - Джонса). Поэтому для приближенной оценки H_{int} или связи физически адсорбированного атома Ps воспользуемся потенциалом типа Морзе [37], допускающим аналитическое решение задачи.

$$\phi(r) = D(e^{-2\alpha r} - 2e^{-\alpha r}), \quad (18)$$

где константа D является функцией констант A , определяемых уравнениями (12)-(15). Уровни энергии в потенциале типа (18) даются выражением

$$-E_n = D \left[1 - \frac{\alpha \hbar}{\sum 2\mu D} (n + 1/2) \right]^2 \quad (19)$$

При этом энергия связи позитрония с поверхностью получается равной

$$\varepsilon_{Ps} = D - \frac{\hbar w}{2} + \frac{\hbar^2 \omega^2}{16D} \quad (20)$$

Так как постоянная D для позитрония на порядок больше величины D для обычных атомов и в тоже время частота $\omega \sim \sqrt{\alpha/D}$ на порядок больше частот обычных атомов, то по порядку величины энергия связи физически адсорбированного позитрония равна энергии связи этих атомов с поверхностью адсорбента. Значения энергий связи, определяемых из теплот адсорбции заключены в пределах от 0,01 до 0,1 эВ.

В условиях вакуума скорость физической адсорбции атома Ps равна

$$\frac{dN_{\phi}}{dt} = N_0 \alpha p = k_{\phi} N_{\nu}, \quad (21)$$

где N_0 - число адсорбционных центров на единице поверхности; N_{ϕ} - число адсорбированных атомов Ps ; p - "давление" атомов Ps ; k_{ϕ} - константа физической адсорбции атома Ps ; N_{ν} - число атомов Ps в единице объема. Коэффициент α равен

$$\alpha = \frac{\sigma}{(2\pi\mu kT)^{1/2}} = \frac{\sigma_0}{(kT)^{1/2}}. \quad (22)$$

Здесь μ - масса атома Ps ; σ - эффективная площадь адсорбированного атома Ps , k - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура. Из (10) и (11) следует, что α , а следовательно, и k_{ϕ} убывают с ростом температуры по закону $T^{-1/2}$. Заметим, что коэффициент α для позитрония примерно на порядок превышает значение α для обычных атомов (например, $\alpha_{Ps} / \alpha_H = (m_H / M) \cong 30$. То есть скорость адсорбции позитрония примерно в 30 раз больше скорости адсорбции водорода при прочих равных условиях.

В хорошем приближении можно считать, что при физической адсорбции атома Ps волновые функции его и решетки адсорбента практически не перекрываются; поэтому такой атом Ps не отличается по своим свойствам от свойств свободного атома Ps . В частности, 3γ -аннигиляция такого орто- Ps будет давать во временных спектрах компоненту со временем жизни $\tau_t \cong 1,4 \cdot 10^{-7}$ с и интенсивностью I_t .

2.2. Хемосорбция атома позитрония

При химической адсорбции атом Ps и решетка кристалла образуют единую квантовомеханическую систему и должны рассматриваться как целое, т.е. в этом случае адсорбция приводит к химическому соединению атома Ps с поверхностью. Рассмотрим, например, хемосорбцию атома Ps на анионе кристалла с эффективным зарядом $-\eta$ (в единицах заряда позитрона). В качестве адсорбента выберем одномерный ионный кристалл $A^{-\eta}M^{+\eta}$. Из экспериментальных данных следует [2], что основные характеристики аннигиляции главным образом определяются природой анионов кристалла. Отсюда следует, что в пористых ионных системах в первую очередь

необходимо рассматривать взаимодействие позитрония с анионами на поверхности. Пусть g - номер аниона, а атом позитрония приближается к решетке вдоль оси Oy . В этой модели в квазиadiaбатическом приближении имеем дело с однопозитронной задачей в отличие от одноэлектронной задачи взаимодействия обычного атома с катионом [19]. Ответственность за связь P_s с поверхностью является позитрон. Этот позитрон находится как в поле собственного электрона P_s , так и в поле положительных (катион) и отрицательных ионов (анион) решетки M^{+n} и A^{-n} . Волновая функция такого позитрона, ответственного за его связь с поверхностью, запишется в виде $\chi(x, y, z; r)$, где r - расстояние от центра масс позитрония до поверхности, входящее в функцию χ как параметр. Функция χ является решением уравнения Шредингера $\hat{H}\chi = E\chi$, где оператор \hat{H} имеет вид

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + [V(x, y, z) + V_{P_s}(x, y, z; r) + u(r)], \quad (23)$$

где $V(x, y, z)$ - потенциальная энергия позитрона в поле всех ионов решетки, V_{P_s} - потенциальная энергия позитрона в атоме позитрония, u - энергия взаимодействия электрона атома позитрония с ионами решетки. Собственное значение энергии E оператора \hat{H} является функцией параметра r

$$E = E(r) \quad (24)$$

Задача сводится к определению энергии E и собственной функции χ . Согласно [19], волновую функцию можно записать в виде

$$\chi = a_{P_s} \varphi_{P_s} + \sum_g a_g \varphi_g \quad (25)$$

Здесь φ_{P_s} и φ_g - позитронные волновые функции, описывающие поведение позитрона соответственно в поле электрона в атоме позитрония и в поле изолированного g - аниона A^{-n} . Считаем, что эти функции нам известны; тогда задача сводится к нахождению коэффициентов a_{P_s} и a_g в разложении (25). Коэффициенты a_{P_s} и a_g , характеризующие относительный вес атомных волновых функций, имеют следующий физический смысл: $|a_g|^2$ - вероятность

того, что позитрон находится на g - анионе решетки; $|a_{Ps}|^2$ – вероятность нахождения позитрона в атоме позитрония. При $r \rightarrow \infty$ имеем два решения

$$\begin{aligned} A) a_{Ps} = 1; a_g = 0 \\ B) a_{Ps} = 0; a_g = a_0 e^{i\lambda g} \end{aligned} \quad (26)$$

В случае (А) $\chi = \varphi_{Ps}$; $E = E_{Ps}$, а в случае (В) $a_g = a_0 e^{i\lambda g}$; $E = E_A + \alpha + 2\beta \cos \alpha$, где α и β - интегралы перекрытия Блоха. На рис.1 изображена диаграмма, характеризующая собой в квазиadiaбатическом приближении энергетический спектр системы атом позитрония плюс решетка ионного кристалла как функция расстояния между центром массы позитрония и решетки. Из этого рисунка следует, что при $r \rightarrow \infty$ имеем дискретный уровень энергии, соответствующий решению (26В). При приближении позитрония к решетке энергетический спектр зоны монотонно поднимается вверх, а уровень $E_0 = E_{Ps}$ сдвигается вниз, достигает минимума при $r = r_0$ и затем при дальнейшем уменьшении r начинает ползти вверх. Хемосорбции позитрония соответствует расстояние $r = r_0$. Можно показать, что если $|(E_1 - E_0)/\beta| \gg 1$, то коэффициенты a_g равны

$$a_g = a_0 |(E_1 - E_0)/\beta|^{-g} \quad (27)$$

В этом случае среди коэффициентов a_g отличен от нуля практически только коэффициент a_0 и волновая функция (25) принимает вид

$$\chi = a_{Ps} \chi_{Ps} + a_0 \varphi_0, \quad (28)$$

причем

$$|a_{Ps}|^2 + |a_0|^2 = 1. \quad (29)$$

Позитрон в данном случае обобществлен между атомом Ps и атомом решетки ($g = 0$). Отсюда следует, что валентный позитрон в большей или меньшей степени оказывается затянутым в решетку, причем степень этого затягивания μ равна

$$\mu = 1 - |a_{Ps}|^2. \quad (30)$$

Значение μ зависит от r , т.е. $\mu = \mu(r)$. Величина μ при $r = r_0$ определяется природой решетки; В частности, она тем больше, чем больше разность ионизационных потенциалов квазиатома $A^{-\eta}M^{+\eta}$ и атома позитрония $\Delta I = I(A^{-\eta}e^+) - I(Ps)$. Таким образом, чем меньше величина $I(Ps)$ по сравнению с $I(A^{-\eta}e^+)$, тем сильнее затягивание позитрона от атома позитрония в решетку. Глубина ямы q (рис.1) однозначна связана при этом с величиной $\mu(r)$ при $r = r_0$. Чем больше $\mu(r)$, тем больше q . Отсюда следует, что прочность связи позитрония с решеткой зависит от степени затягивания позитрона в решетку. Более детальные расчеты взаимодействия в трехмерном случае могут быть проведены таким же образом, как и расчеты хемосорбции обычных атомов на поверхности ионных кристаллов [19].

Оценим далее скорость 2γ -аннигиляции хемосорбированного атома Ps согласно модели оптического атома Ps [38]. Для хемосорбированного парапозитрония полная вероятность складывается из двух процессов: двухквантовой аннигиляции позитрона с электроном позитрония и его двухквантовой аннигиляции с электронами аниона на поверхности кристалла, служащего адсорбционным центром. Скорость 2γ -аннигиляции хемосорбированного атома Ps в парасостояния, рассчитанная на волновой функции типа (28) и электронных слейтеровских волновых функциях аниона в этом случае равна

$$W_A^s \approx a_0^2 \pi r_0^2 c \sum_{nlm} \int \Psi_{nlm}^2 \varphi_0^2 d\vec{r} + a_{Ps}^2 4\pi r_0^2 c |\Psi(0)|^2. \quad (31)$$

Здесь Ψ_{nlm} - слейтеровские электронные волновые функции аниона; φ_0 - волновая функция позитрона в квазиатоме $e^+A^{-\eta}$. Суммирование в (31) ведется по всем значениям n, l, m (квантовые числа).

В случае хемосорбции ортопозитрония скорость 2γ -аннигиляции позитрона с электроном, входящим в атом Ps равна нулю; поэтому скорость 2γ -аннигиляции позитрона будем происходить только с электронами аниона. Видим, что скорость 2γ -аннигиляции хемосорбированного атома орто-Ps просто равна

$$W_A^t \approx a_0^2 \pi r_0^2 c \sum_{nlm} \int \Psi_{nlm}^2 \varphi_0^2 d\bar{r} \quad (32)$$

Если считать, что наблюдаемая в экспериментах [1] скорость 2γ -аннигиляции $\lambda_3 = 1/\tau_3 \approx 10^8 \text{ c}^{-1}$ с интенсивностью I_3 и есть скорость распада хемосорбированного атома орто-Ps, то можно определить величину $\mu(r) = a_0^2$, характеризующую степень затягивания позитрона в решетку, если известна скорость 2γ -аннигиляции позитрона в квазиатоме $A^{-\eta} M^{+\eta}$. Оценим величину $\mu(r) = a_0^2$ в оксидах. По данным [9] скорость 2γ -аннигиляции хемосорбированного атома орто-Ps $\lambda \cong 10^7 \text{ c}^{-1}$ для большинства исследованных оксидов. Скорость аннигиляции $W_A^t \equiv W_A \cong 1,1 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$ была рассчитана в [39] по методу Хартри с хартри-фоковскими волновыми функциями иона O^{2-} . На основании этих оценок получили $\mu \approx 0,01$. Таким образом, в рамках принятой модели следует, что время жизни τ_3 является мерой прочности связи атома Ps с поверхностью.

Скорость 2γ -аннигиляции хемосорбированного атома пара-Ps с испусканием двух гамма-квантов с суммарным импульсом $\bar{p} = \hbar \bar{k}$, просуммированная по поляризациям излучаемых фотонов и усредненная по спинам начального состояния частиц, записывается в виде

$$\omega_A^s(\bar{k}) \approx a_0^2 \pi r_0^2 c \sum_{nlm} \left[\int \psi_{nlm}(\bar{r}) \varphi_0(\bar{r}) e^{-i\bar{k}\bar{r}} d\bar{r} \right]^2 + a_{Ps}^2 \pi r_0^2 c \sum_{nlm} \left[\int \psi(\bar{r}_-, \bar{r}_+) \varphi_0(\bar{r}) e^{-i\bar{k}_0 \bar{r}} d\bar{r} \delta(\bar{r}_- - \bar{r}_+) \right]^2 \quad (33)$$

Из формулы (33) следует, что в пористых ионных системах с развитой поверхностью должна наблюдаться в кривых УРАФ узкая компонента I_N с полушириной Γ_N несколько большей, чем Γ_N для свободного атома пара-Ps. Если в экспериментальной кривой УРАФ выделить ее часть, обусловленную распадом хемосорбированного орто-Ps

$$\omega_A^t(\bar{k}) \approx a_0^2 \pi r_0^2 c \sum_{nlm} \left[\int \psi_{nlm}(\bar{r}) \varphi_0(\bar{r}) e^{-i\bar{k}\bar{r}} d\bar{r} \right]^2, \quad (34)$$

то используя модель оптического позитрона [38] можно по полуширинам кривых УРАФ определять заряды анионов на поверхности ионных кристаллов.

Скорость слабой формы хемосорбции (нейтральной формы) можно записать в виде

$$\frac{dN_X}{dt} = k_X^0 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) N_v. \quad (35)$$

Здесь E_1 - энергия активации первой стадии хемосорбции атома Ps; N_X - число хемосорбированных атомов Ps на единице поверхности; k_X^0 - константа первой стадии хемосорбции атома Ps. Из формулы (35) следует, что с ростом температуры константа хемосорбции атома Ps должна резко возрасти в противоположность константе k_ϕ физической адсорбции, которая убывает с ростом температуры. Это должно приводить к росту интенсивности долгоживущей компоненты I_3 со временем жизни $\tau_3 \approx 10^{-8}$ с 2γ -природы. Согласно Волькенштейну [19], слабая форма связи хемосорбированного атома Ps может переходить в сильную форму связи (на поверхности кристалла образуется квазиатом e^+A^{-1} , а электрон атома Ps переходит в зону проводимости). В квазиатоме e^+A^{-1} позитрон аннигилирует на 2γ -кванты с вероятностью порядка $10^9 \div 10^{10} \text{ с}^{-1}$. Константа второй стадии хемосорбции атома Ps имеет вид

$$k = k_0 \exp\left[-\frac{E_2 + (\varepsilon_s^\mp - \varepsilon_v^\mp)}{kT}\right] = k_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \quad (36)$$

Здесь E_2 - энергия активации второй стадии хемосорбции; ε_s и ε_v - положение поверхностного и объемного уровней Ферми соответственно. Следовательно,

$$\frac{1}{\tau_3} = \lambda_3 = \lambda_\Pi + k = \lambda_\Pi + k_0 \exp(-E/kT), \quad (37)$$

где λ_Π - скорость 2γ -аннигиляции атома Ps на поверхности в состоянии слабой формы хемосорбции. Из соотношения (38) следует, что изучение температурной зависимости $\lambda_3(T) - T$ может позволить определить значение

$$E = E_2 - (\varepsilon_s^\pm - \varepsilon_v^\pm), \quad (38)$$

что дает возможность судить о величине поверхностного скачка потенциала

$$v_s(p) = \frac{\varphi}{e}, \quad \varphi = \varepsilon_s^\pm - \varepsilon_v^\pm \quad (39)$$

и об энергии активации второй стадии хемосорбции E_2 , если независимым путем определить величину ϕ .

3. Кинетика аннигиляционного распада позитрония в порах

Как показано в работах [19] в явлении адсорбции обычных атомов (например, атомы водорода) играют поверхностные дефекты (поверхностные вакантные узлы решетки, F -центры, примесные атомы и т.д.). Эти же дефекты могут явиться адсорбционными центрами по отношению к атому Ps . При этом могут образовываться поверхностные F' -центры, поверхностные комплексы Уилера $e_2^-e^+$ и т.д. [1]. По своим аннигиляционным характеристикам эти поверхностные позитрониевые состояния близки к подобного рода объемным состояниям.

В краткой форме приведем исследования кинетики и механизма процесса аннигиляции в пористых ионных системах [1,3,12,21,2,27,28], где основными видами состояний являются физически адсорбированный и хемосорбированный атомы орто- Ps (для области времен от 10^{-9} до 10^{-7} с) и атомы пара- Ps (для области времен от 10^{-10} до 10^{-9} с). Рассмотрение кинетики аннигиляции позволяет записать наблюдаемый временной спектр, соответствующий распаду орто- Ps [1]:

$$N(t) = I_2\lambda_2 \exp(-\lambda_2 t) + I_3\lambda_3 \exp(-\lambda_3 t) + I_t\lambda_t \exp(-\lambda_t t). \quad (21)$$

Интенсивности компонент I_2, I_3 и I_t с временами жизни $\tau_2 \approx 10^{-9}$ с, $\tau_3 \approx 10^{-8}$ с и $\tau_t \approx 1,4 \cdot 10^{-7}$ с выражаются через константы скоростей взаимодействий атомов Ps с поверхностью. В частности, удалось показать [1], что скорость аннигиляции атома Ps в объеме пор дается выражением

$$\lambda_t^0 + \lambda_p = \lambda_2 + I_3(\lambda_2 - \lambda_3) + I_t(\lambda_2 - \lambda_t). \quad (22)$$

Здесь λ_p - скорость "pick-off" аннигиляции орто- Ps . Для того, чтобы оценить порядок величин констант скоростей физической адсорбции и хемосорбции атома Ps , будем пренебрегать процессами десорбции атомов Ps . В этом случае измеряемые на опыте средние времена жизни позитронов равны

$$\tau_2^{-1} = \lambda_2 = \lambda_t^0 + \lambda_p + k_\phi + k_X; \quad (23)$$

$$\tau_3^{-1} = \lambda_3 + k; \quad \tau_t^{-1} = \lambda_t^0 = 0,714 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}. \quad (24)$$

Выражения для интенсивностей компонент с временами жизни τ_2, τ_3 и τ_t принимают вид

$$I_2 = (\lambda_t^0 + \lambda_p) / \lambda_2; \quad I_3 = k_x / (\lambda_2 - \lambda_3) \approx k_x / \lambda_2; \\ I_t = k_\phi / (\lambda_2 - \lambda_t) \approx k_\phi / \lambda_2. \quad (25)$$

В работах [1-3,12,21,27,28] была рассмотрена диффузия атома Ps в пористых ионных системах с развитой поверхностью и мелкодисперсных зернах в приближении квазигомогенной модели частичек вещества. Установлено, что в некоторых случаях диффузия может играть определяющую роль при взаимодействии атомов Ps с поверхностью. На основании анализа позитронных состояний в пористых ионных системах и кинетики процесса аннигиляции можно сделать вывод о том, что основными состояниями в пористых средах являются позитрониевые состояния - атом Ps в объеме пор, хемосорбированный атом Ps и физически адсорбированный атом Ps. Наряду с этими состояниями в частицах малого размера ионных кристаллов и полупроводников представлен широкий спектр объемных и поверхностных позитронных состояний (например, состояния позитронов и атомов Ps в полупроводниковом шаре ультрамалых размеров [1-3,12,21,27,28]).

3.2. Кинетика аннигиляции позитрония в пористом кремнии

На основании анализа позитронных состояний в пористых ионных системах и кинетики процесса аннигиляции можно сделать вывод о том, что основными состояниями в пористых средах являются позитрониевые состояния - атомы пара-Ps (s) и орто-Ps (t) в объеме пор - $[Ps^{s,t}]_V$, атомы пара-Ps и орто-Ps, локализованные (т.е. захваченные («trapping»)) в сферическую потенциальную яму с бесконечно высокими стенками) в объеме пор, $[Ps^{s,t}]_{tr}$, хемосорбированные атомы пара-Ps и орто-Ps - $[Ps^{s,t}]_{Ch}$ и физически адсорбированные атомы пара-Ps и орто-Ps - $[Ps^{s,t}]_{Ph}$. Отметим, что термическое равновесие позитрония с окружающей средой вероятнее всего достигается за счет газокинетических столкновений пара-Ps со стенками пор,

т.к. длина его свободного пробега в воздухе при нормальных условиях $\lambda(PS) \sim 10^{-4}$ см гораздо больше среднего размера пор $\bar{R}(Por) \sim 150 \text{ \AA}$. В этом случае, согласно схеме на рис.2 [1], кинетическая схема аннигиляционных распадов и превращения парапозитрония и ортопозитрония в газонаполненных (воздух) порах пористого кремния дается системой уравнений

$$\frac{d[PS^{s,t}]_V}{dt} = -(\lambda_{s,t}^0 + \lambda_p + k_{Ph}^a + k_{Ch}^a + k_{tr})[PS^{s,t}]_V + k_{Ph}^d [PS^{s,t}]_{Ph} + k_{Ch}^d [PS^{s,t}]_{Ch}, \quad (26)$$

$$\frac{d[PS^{s,t}]_{Ch}}{dt} = k_{Ch}^a [PS^{s,t}]_V - (\lambda_{Su}^{s,t} + k + k_{Ch}^d)[PS^{s,t}]_{Ch}, \quad (27)$$

$$\frac{d[PS^{s,t}]_{Ph}}{dt} = k_{Ph}^a [PS^{s,t}]_V - (\lambda_{s,t}^0 + k_{Ph}^d)[PS^{s,t}]_{Ph} \quad (28)$$

$$\frac{d[PS^{s,t}]_{tr}}{dt} = k_{tr} [PS^{s,t}]_V - \lambda_{s,t} [PS^{s,t}]_{tr} \quad (29)$$

Времена жизни аннигиляционных распадов атома позитрония $\lambda_i^{s,t} = (\tau_i^{-1})^{s,t}$ должны включать восемь компонент $I_V^{s,t}, I_{Ch}^{s,t}, I_{Ph}^{s,t}, I_{tr}^{s,t}$ с временами жизни $\tau_V^{s,t}, \tau_{Ch}^{s,t}, \tau_{Ph}^{s,t}, \tau_{tr}^{s,t}$ и определяются следующим образом. Введем обозначения

$$\lambda_2^s = -p_1, \lambda_3^s = -p_2, \lambda_s = -p_3, \lambda_{tr} = -p_4 \quad (30)$$

Здесь p_1, p_2, p_3, p_4 являются корнями уравнения

$$Det \begin{vmatrix} (p + \lambda_s^0 + \lambda_p + k_{Ph}^a + k_{Ch}^a) - k_{Ch}^d - k_{Ph}^d - k_{tr} & & \\ -k_{Ch}^a (p + \lambda_{Su} + k + k_{Ch}^a) + k_{tr} - k_{Ch}^d & 0 & \\ -k_{Ph}^d & 0 & (p + \lambda_s^0 - k_{Ph}^d) - k_{tr} \end{vmatrix} = 0 \quad (31)$$

Система уравнений (26)-(29) дополняется граничными условиями при $t = 0$

$$[P_s^s]_V^0 = 1; \quad [P_s^s]_{Ch}^0 = 0; \quad [P_s^s]_{Ph}^0 = 0; [P_s^s]_{tr}^0 = 0 \quad (32)$$

Наблюдаемый временной спектр, соответствующий распаду парапозитрония при условии высокого разрешения на составляющие в порах, должен иметь вид

$$N(t) = I_2 \lambda_2 e^{-\lambda_2 t} + I_3 \lambda_3 e^{-\lambda_3 t} + I_s \lambda_s e^{-\lambda_s t} + I_{tr} \lambda_{tr} e^{-\lambda_{tr} t} \quad (33)$$

Интенсивности I_2, I_3, I_s, I_{tr} , найденные из решения (26)-(29) с граничными условиями (32), даются при этом выражениями

$$I_2 = \frac{(\lambda_s^0 + \lambda_p)[\lambda_2 - (\lambda_{Su} + k + \lambda_s^0 + k_{Ch}^d + k_{Ph}^d + k_{tr}) + \lambda_3 \lambda_s - (\lambda_{Su} + k)k_{Ch}^a - \lambda_s k_{Ph}^a - \lambda_{tr} k_{tr}]}{(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_s)(\lambda_2 - \lambda_{tr})} \quad (34)$$

$$I_3 = \frac{(\lambda_s^0 + \lambda_p)[\lambda_3 - (\lambda_{Su} + k + \lambda_s^0 + k_{Ch}^d + k_{Ph}^d + k_{tr}) + \lambda_2 \lambda_s - (\lambda_{Su} + k)k_{Ch}^a - \lambda_s k_{Ph}^a - \lambda_{tr} k_{tr}]}{(\lambda_2 - \lambda_3)(\lambda_2 - \lambda_s)(\lambda_2 - \lambda_{tr})} \quad (35)$$

$$I_s = \frac{(\lambda_s^0 + \lambda_p)[\lambda_2 - (\lambda_{Su} + k + \lambda_s^0 + k_{Ch}^d + k_{Ph}^d + k_{tr}) + \lambda_3 \lambda_2 - (\lambda_{Su} + k)k_{Ch}^a - \lambda_s k_{Ph}^a - \lambda_{tr} k_{tr}]}{(\lambda_3 - \lambda_s)(\lambda_2 - \lambda_s)(\lambda_2 - \lambda_{tr})} \quad (36)$$

$$I_{tr} = \frac{(\lambda_s^0 + \lambda_p)[\lambda_2 - (\lambda_{Su} + k + \lambda_s^0 + k_{Ch}^d + k_{Ph}^d + k_{tr}) + \lambda_3 \lambda_2 - (\lambda_{Su} + k)k_{Ch}^a - \lambda_s k_{Ph}^a - \lambda_{tr} k_{tr}]}{(\lambda_3 - \lambda_s)(\lambda_2 - \lambda_s)(\lambda_2 - \lambda_{tr})} \quad (37)$$

Из уравнений (33)-(35) следует, что скорость аннигиляции парапозитрония в

объеме пор равна

$$\lambda_s^0 + \lambda_p = \lambda_2 + I_3(\lambda_2 - \lambda_3) + I_s(\lambda_2 - \lambda_s) + I_{tr}(\lambda_2 - \lambda_{tr}) \quad (38)$$

Другие параметры к сожалению из этих уравнений не могут быть определены, так как число неизвестных больше числа уравнений. Так как константы $k_{Ch}^a, k_{Ph}^a, k_{Ch}^d, k_{Ch}^d, k_{tr}$ в сильной мере зависят от температуры, то соотношения между I_3, I_2, I_s, I_{tr} могут меняться с ростом температуры. Из формулы (38) следует кроме того, что величина λ_2 , характеризующая скорость распада и превращений парапозитрония в порах, от температуры должна зависеть слабо. Действительно рассмотрим последние три члена в уравнении (38). Первый член $I_3(\lambda_2 - \lambda_3)$ мал, так как разность $(\lambda_2 - \lambda_3)$ мала, а $I_3 < 1$; второй член $I_s(\lambda_2 - \lambda_s)$ тоже мал, так как $I_s < 1$, третий член $I_{tr}(\lambda_2 - \lambda_{tr})$ тоже мал, так как разность $(\lambda_2 - \lambda_{tr})$ мала, а $I_{tr} < 1$. Следовательно время жизни $\lambda_2 = \tau_2^{-1}$ должно очень слабо зависеть от температуры, в то время как интенсивности I_3, I_2, I_s должны резко меняться. Отметим, что на практике разрешить эти компоненты в спектрах ВРАФ и УРАФ чрезвычайно сложно из-за малости и близости времен жизни для этих компонент. Для того, чтобы оценить порядок констант физической адсорбции и хемосорбции позитрония и константы захвата позитрония в поры нанометровых размеров будем пренебрегать процессами десорбции. В этом случае измеряемые на опыте средние времена жизни равны

$$\tau_2^{-1} = \lambda_2 = \lambda_s^0 + \lambda_p + k_{Ph} + k_{Ch} + k_{tr}, \text{ с}^{-1} \quad (39)$$

$$\tau_3^{-1} = \lambda_3 + k_{Ch}, \text{ с}^{-1} \quad (40)$$

$$\tau_s^{-1} \approx \lambda_s^0 = 0,8 \cdot 10^{10}, \text{ с}^{-1} \quad (41)$$

$$\tau_{tr}^{-1} \approx \lambda_s^0 + \Delta\lambda \approx 0,8 \cdot 10^{10}, \text{ с}^{-1} \quad (42)$$

Здесь $\Delta\lambda$ - вероятность аннигиляции локализованного парапозитрония в

приповерхностном слое поры толщиной Δr_0 (глубина проникновения).

С учетом (37)-(39) и равенств $k_{Ch}^d = k_{Ph}^d = 0$ выражения (33)-(35) для интенсивностей компонент с временами жизни τ_1, τ_2, τ_3 примут вид

$$I_2 = (\lambda_s^0 + \lambda_p) / \lambda_2 \quad (43)$$

$$I_3 = k_{Ch} / (\lambda_2 - \lambda_3) \cong k_{Ch} / \lambda_2 \quad (44)$$

$$I_s = k_{Ph} / (\lambda_2 - \lambda_s) \cong k_{Ph} / \lambda_2 \quad (45)$$

$$I_{tr} = k_{tr} / (\lambda_2 - \lambda_{tr}) \cong k_{tr} / \lambda_2 \quad (46)$$

Выражения типа (43)-(46) были получены впервые в работе [22]. Они позволяют определить основные константы взаимодействия позитрония с поверхностью. Соответствующие оценки на основе экспериментальных данных по τ_i [9] для оксидов MgO, ZnO, SiO_2, Al_2O_3 приведены в табл.2. Интересно также сделать оценки интенсивностей компонент I_3, I_2, I_s в SiO_2 на основе данных по k_{Ch}, k_{Ph} и с учетом того, что $\lambda_2 \sim 10^{10} c^{-1}$. Имеем $I_3 \sim 6,8 \cdot 10^{-3}, I_2 \sim 0,99, I_s \sim 10^{-3}$. Таким образом, можно сделать заключение о том, что парапозитроний в основном распадается в объеме пор пористого кремния. Интенсивность узкой компоненты в кривых УРАФ, обусловленная аннигиляционным двухквантовым распадом парапозитрония согласно (40)-(42) равняется

$$I_N = (\lambda_s^0 + \lambda_p) / \lambda_2 + k_{Ch} / \lambda_2 + k_{Ph} / \lambda_2 + k_{tr} / \lambda_2 \quad (43)$$

Таким образом, доказывается, что в пористых ионных системах должна наблюдаться уширенная узкая компонента I_N в кривых УРАФ по сравнению с компонентой I_N , обусловленной двухквантовой аннигиляцией свободного парапозитрония.

Таким образом, распад и превращение позитрония в пористом кремнии можно рассматривать как рекомбинацию атома позитрония на поверхности (или как реакцию этого атома с активными центрами поверхности). Количественная теория поверхностной рекомбинации рассматривалась в теории цепных реакций Н.Н.Семенова [40]. При этом поры пористого кремния можно рассматривать как своеобразные «сосуды», в которых происходят распады и превращение позитрония. В этом случае гетерогенная рекомбинация позитрония может быть записана в виде $[Ps^{s,t}]_V / [Ps^{s,t}]_V^0 = \exp(-\beta\gamma^{1/2}\ell)$, где $[Ps^{s,t}]_V$ - концентрация орто (t)- и парапозитрония (s) в объеме пор, $[Ps^s]_V^0$ - его концентрация на входе в пору, так что $[Ps^s]_V / [Ps^s]_V^0$ - относительная вероятность нахождения парапозитрония на расстоянии ℓ от начала поры, $\beta = (\nu C / 4SD)^{1/2}$; $\nu \approx 10^7$ см/с – тепловая скорость движения позитрония, γ - коэффициент рекомбинации позитрония, равный отношению числа ударов парапозитрония на единичной площадке, приводящих к его уходу из свободного состояния в объеме поры, к общему числу ударов и определенный нами ниже, D – коэффициент диффузии позитрония, C – периметр поры, S – площадь поперечного сечения поры. Отметим, что в общем случае γ зависит от природы адсорбирующей поверхности пор и от коэффициента диффузии парапозитрония в порах. На основании анализа позитронных состояний в пористых ионных системах и кинетики процесса аннигиляции можно сделать вывод о том, что основными состояниями атома позитрония (Ps) в пористых средах [41,42] являются позитрониевые состояния - атомы пара-Ps (s) и орто-Ps (t) в объеме пор - $[Ps^{s,t}]_V$, атомы пара-Ps и орто-Ps, локализованные (т.е. захваченные («trapping») в сферическую потенциальную яму с бесконечно высокими стенками) в объеме пор, $[Ps^{s,t}]_{tr}$, хемосорбированные атомы пара-Ps и орто-Ps - $[Ps^{s,t}]_{Ch}$ и физически адсорбированные атомы пара-Ps и орто-Ps. В скобках- (k_{Ch}, k_{Ph}, k_{tr}) приведены соответствующие константы захвата позитрония. Наблюдаемые: коэффициент рекомбинации и времена жизни равны: $\gamma = \tau_2^{-1} = \lambda_2 = \lambda_s^0 + \lambda_p + k_{ph} + k_{Ch} + k_{tr}$, $\tau_3^{-1} = \lambda_3 + k_{Ch}$, $\tau_s^{-1} \approx \lambda_s^0 = 0,8 \cdot 10^{10}$, $\tau_{tr}^{-1} \approx \lambda_s^0 + \Delta\lambda \approx 0,8 \cdot 10^{10}$, с⁻¹. Здесь $\Delta\lambda$ - вероятность аннигиляции локализованного парапозитрония в приповерхностном слое поры

толщиной Δr_0 (глубина проникновения) [43]. Выражения для интенсивностей компонент с временами жизни τ_1, τ_2, τ_3 примут вид $I_2 = (\lambda_s^0 + \lambda_p) / \lambda_2, I_3 = k_{Ch} / (\lambda_2 - \lambda_3) \cong k_{Ch} / \lambda_2, I_s = k_{Ph} / \lambda_2, I_{tr} \cong k_{tr} / \lambda_2$. Выражения такого типа были получены впервые в работе [41] для случая ортопозитрония. Они позволяют определить основные константы взаимодействия позитрония с поверхностью. Соответствующие оценки на основе экспериментальных данных по τ_i для оксидов MgO, ZnO, SiO_2, Al_2O_3 приведены в таб.2.

Таблица 2

Константы распада позитрония в некоторых пористых окисных системах

Вещество	$\lambda_p, 10^8 c^{-1}$	$\lambda_{Su} + k, 10^7 c^{-1}$	$k_{Ph}, 10^7 c^{-1}$	$k_{Ch}, 10^8 c^{-1}$	$k_{tr}, 10^8 c^{-1}$
<i>MgO</i>	0,69	1,18	1,04	0,68	
<i>ZnO</i>	1,24	1,74	2,56	1,69	
<i>SiO₂</i>	0,37	0,96	1,21	1,23	~0,24
<i>Al₂O₃</i>	0,25	1,59	1,16	1,23	

Интересно сделать оценки интенсивностей компонент I_3, I_2, I_s в SiO_2 на основе данных по k_{Ch}, k_{Ph} и с учетом того, что $\lambda_2 \sim 10^{10} c^{-1}$. Имеем $I_3 \sim 6,8 \cdot 10^{-3}, I_2 \sim 0,99, I_s \sim 10^{-3}$. Из экспериментальных данных, полученных нами для случая кварца следует, что $I_{tr} \sim 0,03$ и таким образом при $\lambda_2 \sim \lambda_s = 8 \cdot 10^9 c^{-1}$ величина $k_{tr} \approx 2,4 \cdot 10^8 c^{-1}$. Таким образом, можно сделать заключение о том, что парапозитроний в основном распадается, будучи захваченным в объеме микропор пористого кремния и в объеме пор. Интенсивность узкой компоненты в кривых УРАФ, обусловленная аннигиляционным двухквантовым распадом парапозитрония

$I_N = (\lambda_s^0 + \lambda_p) / \lambda_2 + k_{Ch} / \lambda_2 + k_{Ph} / \lambda_2 + k_r / \lambda_2$. Отсюда следует, что в пористых ионных системах должна наблюдаться более интенсивная и уширенная узкая компонента I_N в кривых УРАФ по сравнению с компонентой I_N , обусловленной двухквантовой аннигиляцией свободного парапозитрония.

О диффузии позитрония в пористом кремнии

Явление диффузии позитрония в пористых ионных системах с развитой поверхностью впервые изучили Брандт и Пулен [5] на примере порошка SiO_2 с различным средним размером частиц. Они нашли, что аннигиляционный временной спектр в этих веществах чрезвычайно сильно зависел от размера частиц. В частности, с уменьшением среднего радиуса частиц наблюдался рост компоненты I_3 , в то время как интенсивность компоненты I_2 уменьшалась. Было сделано предположение, что ортопозитроний образуется внутри частицы в некоторой точке $\vec{X} = \vec{X}_0$ с вероятностью $g(\vec{X}_0)d^3\vec{X}_0$, причем $\int_V g(\vec{X}_0)d^3\vec{X}_0 = 1$, где V - объем частицы. Из объема частицы позитроний попадает в объем пор. Предполагается, что внутри частицы позитроний распадается со скоростью $g_p(t) = \gamma_p \exp(-\gamma_p t)$, где $g_p = \tau_2^{-1}$ - скорость «pick-off» - аннигиляции. С учетом этих двух процессов скорость распада и превращений ортопозитрония через поверхность частицы $s(\vec{R})$ в направлении нормали $n(\vec{R})$ по Чандрасекару [44] равна

$$q(t, \vec{X}_0) = \int ds(\vec{R}) \frac{(\vec{R} - \vec{X}_0) \vec{n}(\vec{R})}{2\pi^{3/2} (4Dt)^{3/2}} \cdot \exp\left[-\frac{|\vec{R} - \vec{X}_0|^2}{4Dt} - \gamma_p t\right] \quad (44)$$

Отсюда доля атомов позитрония, аннигилирующих внутри частицы, равна

$$\Phi_2(\beta) = \int g(\vec{X}_0) d^3\vec{X}_0 \int dt [q_p(t) - q_s(t, \vec{X}_0)] \quad (45)$$

Для сферической частицы при значении $g(\vec{X}_0) = const$ из выражения (45)

следует, что

$$\Phi_2(\beta) = 1 - \frac{3}{2} \beta \left[1 - \beta^2 + (1 + \beta^2) \exp\left(-\frac{2}{\beta}\right) \right], \quad (46)$$

где $\beta = (D\tau_p)^{1/2} / R$. Доля атомов позитрония, покидающих объем частицы, будет равна $1 - \Phi_2(\beta)$. Следовательно величина $\Phi_2(\beta)$ равна отношению $I_2 / (I_2 + I_3)$. На рис.2 работы [5] дано сравнение теоретической зависимости $\Phi_2(\beta) - \beta$ с экспериментальными величинами $I_2 / (I_2 + I_3)$ для четырех порошков SiO_2 . Наилучшее согласие теории с экспериментом наблюдается для значения $D = (5,8 \pm 1,9) \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Изучение зависимости D от температуры позволило установить, что эта зависимость приближенно имеет вид: $\sim \exp(-\theta/T)$, где $\theta = (180 \pm 100)K = (1,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-2} \text{ эВ} / k_B$. Среднее значение аннигиляционной длины пробега $\lambda(\tau) = (2D\tau)^{1/2}$ для ортопозитрония относительно «pick-off» – аннигиляции равно $\lambda(\tau_2) \cong 46 \text{ \AA}$, а для парапозитрония $12\lambda(\tau_s^0) \cong 12 \text{ \AA}$ (в порошке SiO_2). В табл.4 приведены эти диффузионные константы, вычисленные Брандтом и Паулином для порошков MgO, SiO_2, Al_2O_3 из временных аннигиляционных спектров в этих веществах [42].

Таблица 3

Диффузионные константы позитрония в некоторых пористых ионных средах с развитой поверхностью

Вещество	$S_{уд}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$R, \text{ \AA}$	Φ_2	$\tau_2, \text{ нс}$	$D, (10^{-4} \text{ см}^2/\text{с})$	$\lambda(\tau_2), \text{ \AA}$
SiO_2	180 ± 20	76 ± 8	$0,48 \pm 0,04$	$1,8 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,2$	46 ± 7
Al_2O_3	130 ± 15	77 ± 8	$0,14 \pm 0,02$	$3,5 \pm 0,5$	$2,6 \pm 1,3$	140 ± 40

MgO	110±15	82±8	0,05±0,02	2,8±0,4	14±7	270±80
-----	--------	------	-----------	---------	------	--------

Эти данные иллюстрируют многообразие свойств динамики атома позитрония в пористых ионных системах с развитой поверхностью, к которым относятся и пористый кремний. Нужно признать, однако, что рассмотренная выше модель диффузии ортопозитрония в полной мере не отражает реальной картины распада и превращений ортопозитрония. В частности, полагалось, что компонента со временем жизни τ_2 обусловлена процессом «pick-off» - аннигиляции ортопозитрония в объеме частицы (то есть внутри кристалла). Если бы это было так, то в монокристаллах ионных кристаллов также наблюдалось бы это время жизни. Однако на опыте в этих бездефектных кристаллах, как видно из данных табл.1,2, наблюдаются времена жизни существенно меньшие ($\tau_0 \cong 1,5 \cdot 10^{-10} c$, $\tau_1 \cong 3 \cdot 10^{-10} c$ и $\tau_2 \cong 6 \cdot 10^{-10} c$). В образцах, имеющих пустоты и участки больших размеров с пониженной электронной плотностью (стекла, плавленный кварц) появляется время жизни $\tau_3(\tau_2) \sim 10^{-9} c$, обусловленное на наш взгляд процессом «pick-off» - аннигиляции ортопозитрония. В некоторых образцах ионного типа с развитой поверхностью реализуются поверхностные состояния атома позитрония с временами жизни $\tau_4(\tau_3) \sim 10^{-8} c$ и $\tau_i \cong 1,4 \cdot 10^{-7} c$ (в скобках отмечены времена жизни, которые фигурируют в оригинальных работах). Поэтому диффузионная модель Брандта-Паулина повидимому справедлива для тех веществ, где в объеме частицы наблюдается время жизни $\tau_3(\tau_2) \sim 10^{-9} c$ (например, плавленный кварц). Для окислов эта модель должна быть пересмотрена с учетом того, что время жизни ортопозитрония внутри кристалликов порошка равно $\tau_2 \cong 6 \cdot 10^{-10} c$. При этом величина коэффициента диффузии D ортопозитрония в кристалле увеличится примерно на порядок по сравнению со значением D , вычисленным Брандтом и Паулином.

В связи с этим интересно оценить какая их стадий определяет процесс взаимодействия позитрония с поверхностью поры. Воспользуемся для этого критерием Дамкеллера X_p [1], используемым для гетерогенных химических

реакций в пористых средах с развитой поверхностью, в том числе и пористого кремния.

$$X_p = \frac{\text{«Время передвижения по поре»}}{\text{«Время реакции»}} = \frac{\ell_p^2 \bar{\omega}}{2D_p \zeta_p [Ps^T]_V}, \quad (47)$$

где ℓ_p – длина поры, $\bar{\omega}$ – скорость реакции позитрония с поверхностью поры, D_p – эффективный коэффициент диффузии, ζ_p – объем поры. При $X_p > 1$: скорость процесса определяется диффузией, а при $X_p < 1$ – реакциями позитрония. Принимая $\ell_p \cong 100 \text{ \AA}$, $D_p \cong 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$, $\zeta_p = (\pi d^2) \ell_p \cong 10^{-20} \text{ см}^3$, а $\bar{\omega} \cong \tau_2^{-1} \cdot [Ps^T]_V \cong 10^8 \text{ с}^{-1}$, видим из (47), что $X_p > 1$. То есть процесс с участием позитрония с поверхностью пор может определяться внутренней диффузией в мелкодисперсные частицы исследуемого образца. Можно показать, что соотношения между интенсивностями I_2 и I_3 будут зависеть от размеров частиц и основных характеристик позитрония (от скоростей взаимодействия позитрония с поверхностью и от эффективного коэффициента диффузии D_p , включающего в себя в общем случае квантовые эффекты из-за малой массы позитрония). При этом следует пользоваться выводами теории диффузии и реакции в пористых зернах, в частности, реакций первого порядка [45-49]. Примем, что суммарная скорость распадов и превращений ортопозитрония в пористой частице равна $\lambda_2 \sim 10^9 \text{ с}^{-1}$, а эффективный коэффициент диффузии $D_p \sim (10^{-4} - 10^{-5}) \text{ см}^2/\text{с}$. Тогда параметр $\gamma \sim (10^7 - 10^8)R$, определяющего режим процесса [45-49], показывает, что для частиц с радиусом порядка $R \sim 50 \text{ \AA}$ или более учет диффузии не сказывается на процессах с участием ортопозитрония.

Заметим, что для окончательного установления динамики движения ортопозитрония и парапозитрония в твердых телах, необходимы дальнейшие эксперименты по влиянию диффузии позитрония на его аннигиляционные характеристики.

Список литературы

1. Кузнецов Ю.Н., Прокопьев Е.П., Варисов А.З. Основы теории позитронных состояний в ионных кристаллах. М., 1978. 292 с. - Деп. в ЦНИИ "Электроника", Р-2382. Сб. ВИМИ "Военная техника и экономика". Сер. общетехническая. №14. 1978.
2. Бартенев Г.М., Цыганов А.Д., Прокопьев Е.П., Варисов А.З. Аннигиляция позитронов в ионных кристаллах // Успехи физических наук. 1971. Т.103. Вып.2. С.339-354.
3. Е.П.Прокопьев, С.П.Тимошенко, В.И.Графутин, Г.Г.Мясищева, Ю.В.Фунтиков. Позитроника ионных кристаллов, полупроводников и металлов. М.: Ред.-изд. отдел МИЭТ (ТУ), 1999. 176 с.
4. R.Paulin, G.Ambrosino // J. d. Phys. 1968. Vol.29. P.269.
5. W.Brandt, R.Paulin, G.Ambrosino // Phys. Rev.Lett. 1968. Vol.21. P.193.
6. P.Sen, R.Paulin, A.P.Patro // Phys. Rev. 1968. Vol.28A. P.414.
7. P.Sen, R.Paulin, A.P.Patro // Proc. Nucl. Phys. and Sol. State. Rev., Sympos., Bombay. 1968. Vol.3. P.69.
8. Цыганов А.Д., Варисов А.З., Мокрушин А.Д., Прокопьев Е.П. Аннигиляция позитронов в окислах металлов // Физика твердого тела. 1969. Т.11. Вып.8. С.2079-2087.
9. P.Sen, A.P.Patro // Nuovo Cimento. 1969. Vol.64.B. P.324.
10. V.Kulkarni, R.Lagu, G.Chandra, B.Thosar // Proc. Ind. Academ. Sci. 1969. Vol.70A. P.107.
11. Варисов А.З., Арефьев К.П., Воробьев А.А., Кузнецов Ю.Н., Прокопьев Е.П. Позитроны в конденсированных средах. М., 1977. 489 с. Деп. в ЦНИИ "Электроника". Р-2317. Сб. ВИМИ "Военная техника и экономика". Сер. общетехническая. №9. 1978.
12. Прокопьев Е.П. Введение в теорию позитронных процессов в полупроводниках и ионных кристаллах. М., 1979. 384 с. - Деп. в ЦНИИ "Электроника". Р-2837. МРС ВИМИ "Техника, технология, экономика". №27. 1980. Сер."ЭР".
13. S.Chuang, S.Tao // J. Chem. Phys. 1970. Vol.52. P.749.
14. M.B.Perkal, W.Walters // J. Chem. Phys. 1970. Vol.53. P.190.
15. J.Kusmiss, A.Stewart. Positron Annihilation. Acad. Press. Inc. New-York – London. 1967. P.341.
16. A.Fiorentini // Phys. Lett. 1967. Vol.25A. P.401.
17. A.Mills // Phys. Lett. 1968. Vol.26A. P.268.
18. A.Bisi, A.Fiorentini, L.Zappa // Phys. Rev. 1964. Vol.134A. P.3281.
19. Ф.Ф.Волькенштейн. Электронная теория катализа на полупроводниках. М.: Физматгиз, 1960.
20. Г.К.Боресков // ДАН СССР. 1959. Т.127. P.591.
21. Арефьев К.П., Воробьев С.А., Прокопьев Е.П. Позитроника в радиационном материаловедении ионных структур и полупроводников. М.: Энергоатомиздат, 1983. 88 с.

22. Бартенеv Г.М., Варисов А.З., Гольданский В.И., Плетнев М.Н., Прокопьев Е.П., Цыганов А.Д. Атом позитрония в окисных полупроводниках с развитой поверхностью // ДАН СССР. 1970. Т.197. №2. С.560-563.
23. Гольданский В.И., Мокрушин А.Д., Прокопьев Е.П. Слабо связанные поверхностные состояния атома позитрония // Физика твердого тела. 1971. Т.13. Вып.11. С.3194-3198.
24. И.Е.Тамм // Zs. Physik. 1932. Vol.76. P.849.
25. И.Е.Тамм // Phys. Z. Sowjet. 1932. Vol.1. P.733.
26. С.Дэвисон, Дж.Левин. Поверхностные (таммовские) состояния. М.: Мир, 1973.
27. Прокопьев Е.П. Исследования в области физики медленных позитронов. Позитронная аннигиляция - новый метод изучения строения вещества. М., 1986. 86 с. - Деп. в ЦНИИ "Электроника". Р-4367. Сб. реф. НИОКР, обзоров, переводов и деп. рукописей. Сер."ИМ". №12. 1987.
28. Прокопьев Е.П., Кузнецов Ю.Н., Хашимов Ф.Р. Основы позитроники полупроводников. М.,1976. 343 с. - Деп. в ЦНИИ "Электроника". Р-2073. РИ.77.06.3412.
29. И.М.Лифшиц, С.И.Пекар // Успехи физических наук. 1955. Т.56. С.4.
30. V.Heune // Proc. Phys. Soc. 1963. Vol.81. P.300.
31. W.Kohn // Phys. Rev.1969. Vol.115. P.809.
32. R.Jones // Proc. Phys. Soc. 1966. Vol.89. P.443.
33. А.И.Ансельм. Введение в теорию полупроводников. М.: ГИФМЛ, 1962.
34. Дж. Гиршфельдер, Ч.Кертис, Р.Берд. Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: ИИЛ, 1961.
35. A.Pitzer // Adv. Chem. Phys. 1959. Vol.2. P.59.
36. H.Massey. Negatin ions. Cambridge: Un. Press. 1950.
37. Л.Д.Ландау, Е.М.Лифшиц. Квантовая механика. М.: Физматгиз, 1962.
38. Прокопьев Е.П., Шантарович В.П. Оптическая модель позитрона и эффективные заряды ионов кислорода в окислах металлов // Химическая физика. 1998. Т.17. №4. С.3-7.
39. Бартенеv Г.М., Плетнев М.Н., Прокопьев Е.П., Цыганов А.Д. Аннигиляция позитронов из связанных состояний системы $O^{2-}e^+$ в кристаллах // Физика твердого тела.1971. Т.13. С.1211-1213.
40. Семенов Н.Н.// Acta physikochimica. 1943. Vol.18. P.93.
41. В.И.Гольданский. Физическая химия позитрона и позитрония. М.: Наука,1968.
42. Прокопьев Е.П. // Кинетика и катализ. 1977. Т.18. С.776-779.
43. Графутин В.И., Прокопьев Е.П., Тимошенкоv С.П. и др. // Физика твердого тела. 2001. Т.43. Вып.8. С.1376-1380.
44. С.Chandrasehkar // Rev. Mod. Phys. 1943. Vol.15. P.1.
45. Я.Б.Зельдович // ЖФХ. 1939. Т.13. С.163.
46. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.
47. Красноборов Н.А., Прокопьев Е.П., Проценко Л.А., Снаговский Ю.С. // Кинетика и Катализ. 1968. Т.9. С.404.
48. Снаговский Ю.С., Малкин И.И., Прокопьев Е.П. // Кинетика и Катализ. 1968. Т.9. С.707.
49. Прокопьев Е.П. // Журн. прикл. хим. 1969. Т.42. С.354.

