

ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА НА ПОЗИТРОННЫХ СОСТОЯНИЯХ В КВАЗИНУЛЬМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ

© 2013 С. И. Покутний, А. П. Горбик¹

*Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко Национальной академии наук Украины, ул. Генерала Наумова, 17,
03164 Киев, Украина*

¹ *Общество с ограниченной ответственностью «Интровижн Ресерч энд Девелопмент», ул. Ленинские Горы, 1,
корпус 77, Научный парк Московского государственного университета, 119234 Москва, Россия
e-mail: Pokutnyi_Sergey@inbox.ru*

Поступила в редакцию 10.10.2013 г.

Аннотация. В рамках дипольного приближения показано, что силы осцилляторов переходов, а также дипольные моменты переходов для одночастичных позитронных состояний, возникающих в сферических нанопорах диэлектриков, принимают большие значения, существенно превосходящие (на два порядка) типичные значения соответствующих величин для диэлектриков и полупроводников. Установлено, что гигантские значения сечения поглощения света в изучаемых наносистемах дают возможность использовать такие наносистемы в качестве сильно поглощающих наноматериалов.

Ключевые слова: одночастичные позитронные состояния, силы осцилляторов и дипольные моменты переходов, нанопоры.

ВВЕДЕНИЕ

В [1—4] описан эффект взаимодействия позитронов с дефектами в матрицах неорганической и органической природы. Установлено, что термализованные в объеме матрицы позитроны диффундируют в область дефектов и захватываются ими. В результате открылась возможность экспериментального зондирования дефектов в матрицах с использованием позитронов [1—4].

Увеличение межатомных расстояний, связанное с наличием дефектов, в наибольшей степени присутствует поликристаллическим, аморфным, нанопористым, каркасным, углеродным наноструктурным материалам [1—4]. Наиболее эффективно позитроны захватываются дефектами типа свободного объема (вакансии, вакансионные кластеры, нанопоры, вакансиоподобные дефекты в аморфных матрицах и т. д.), межслоевыми промежутками в углеродных многослойных наноструктурах [1—6].

Методом аннигиляции позитронов обнаружено существование трехмерных вакансионных агломератов (нанопор сферической формы) с радиусами $a \approx 100$ нм (и больше вплоть до микронных), близких по размерам к кристаллитам металлов, а также минеральных (например, апатитоподобных) структур [3, 5]. Их линейные размеры a сопоставимы

с дебройлевской длиной волны квазичастиц (электрона, позитрона и позитрония) или (и) с их боровскими радиусами. Последнее обстоятельство приводит к тому, что в таких наносистемах явления пространственного размерного квантования квазичастиц играют существенную роль в оптических и электрооптических процессах [7—16].

К настоящему времени свойства позитрона в нанопорах матриц изучены недостаточно как экспериментальными, так и теоретическими методами. Поэтому исследования, направленные на решения задач, связанных с взаимодействием позитрона, локализованного в нанопорах матриц, с электромагнитным излучением, являются актуальными как с научной, так и практической точек зрения.

В настоящей работе в рамках дипольного приближения показано, что силы осцилляторов переходов, а также дипольные моменты переходов для одночастичных позитронных состояний, возникающих в сферических нанопорах диэлектриков, принимают большие значения, существенно превосходящие (на два порядка) типичные значения соответствующих величин для диэлектриков и полупроводников. Установлено, что гигантские значения сечения поглощения света в изучаемых на-

носистемах дают возможность использовать такие наносистемы в качестве сильно поглощающих наноматериалов.

СИЛЫ ОСЦИЛЛЯТОРОВ И ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ПЕРЕХОДОВ В НАНОСИСТЕМАХ

Рассмотрим модель квазинульмерной системы: нейтральную сферическую диэлектрическую наночастицу радиуса a с диэлектрической проницаемостью (ДП) ϵ_2 , окруженную средой с ДП ϵ_1 (причем относительная ДП $\epsilon = (\epsilon_2/\epsilon_1) \ll 1$). В объеме наночастицы движется квазичастица (позитрон, электрон или дырка) с эффективной массой $m_{p(e,h)}$ [1—3]. То обстоятельство, что все характерные размеры задачи a , $b_{p(e,h)}$ значительно больше межатомных расстояний a_0 , позволяет рассматривать движение квазичастиц в наночастице в приближении эффективной массы [9]. Здесь величина:

$$b_{p(e,h)} = 6\beta^{-1}a_{p(e,h)}, \quad (1)$$

является средним расстоянием квазичастицы от поверхности раздела в основном состоянии, параметр:

$$\beta = (\epsilon_1 - \epsilon_2)/(\epsilon_1 + \epsilon_2) \quad (2)$$

$a_{p(e,h)} = (\epsilon_2 \hbar^2 / m_{p(e,h)} e^2)$ — боровский радиус квазичастицы в среде с ДП ϵ_2 .

В [16] исследован энергетический спектр внутренних поверхностных состояний квазичастицы, возникающих в диэлектрической наночастице (при $\epsilon \ll 1$) и его зависимость от радиуса a наночастицы в условиях, когда поляризационное взаимодействие носителя заряда со сферической поверхностью раздела двух сред играет доминирующую роль. Показано, что спектр внутренних поверхностных состояний квазичастицы с ростом радиуса a наночастицы, так что:

$$S = (a/b_{p(e,h)}) \gg n^2, \quad (3)$$

переходит в спектр кулоновского вида:

$$E_{nl}(S) = -\frac{9}{4n^2} + \frac{L^2}{S^2}, \quad (4)$$

где n , l — главное и орбитальное квантовые числа, $L^2 = l(l+1)$. Здесь используются единицы энергии $(Ry/36) = (\hbar^2/2m_{p(e,h)}b_{p(e,h)}^2)$.

В области частот $\omega_{nl}(S) = (E_{nl}(S)/\hbar)$, соответствующих кулоновским состояниям (n, l) (4) носителей заряда в наночастице радиуса S (3), длина световой волны намного превышает размеры этих состояний ($\approx a_{p(e,h)}$ (1)). Поэтому поведение таких кулоновских состояний в электромагнитном поле хорошо описывается дипольным приближением [13—15].

Для оценки величины дипольного момента $D_{1s}^{2p}(S)$ достаточно рассмотреть переход между нижайшими кулоновскими состояниями (4), например, между основным $|1s\rangle = (n=1, l=0)$ и $|2p\rangle = (n=2, l=1)$ кулоновскими состояниями. Переход между такими состояниями разрешен правилами отбора в кулоновском поле (при этом главное квантовое число n изменяется произвольно, а орбитальное квантовое число l меняется на единицу). Запишем выражение для дипольного момента перехода:

$$D_{1s}^{2p}(S) = e\Lambda \langle 1s | r | 2p \rangle \approx 2^{13/2} \cdot 3^{-4} \Lambda \alpha^{-1} e b_{p(e,h)}, \quad (5)$$

в наночастицах, радиусы S которых удовлетворяют неравенству (3) и условию:

$$\alpha S \gg 1. \quad (6)$$

В формуле (5) $|1s\rangle$ и $|2p\rangle$ являются волновыми функциями кулоновских состояний $1s$ — и $2p$ — соответственно, а Λ и α определяются выражениями:

$$\Lambda = (3\epsilon_1 / (2\epsilon_1 + \epsilon_2)), \quad \alpha = (9/4) (m_0 / m_{p(e,h)}) \quad (7)$$

(где m_0 — масса электрона в вакууме).

Сила осциллятора перехода носителя заряда с эффективной массой $m_{p(e,h)}$ из основного $1s$ состояния в состояние $2p$ принимает вид [13—15]:

$$f_{1s}^{2p}(a) = \frac{2m_{p(e,h)}}{\hbar e^2} [\omega_{2,1}(a) - \omega_{1,0}(a)] |D_{1s}^{2p}|^2, \quad (8)$$

где $\hbar\omega_{2,1}(a) = E_{2,1}(a)$ и $\hbar\omega_{1,0}(a) = E_{1,0}(a)$ — энергии кулоновских уровней $2p$ — и $1s$ — соответственно. С учетом формул (4), (5) и (7), сила осциллятора перехода (8) запишется в виде:

$$f_{1s}^{2p} \approx (2^9 \cdot 3^{-5}) \Lambda^2 \alpha^{-2} \quad (9)$$

Поскольку переход $|1s\rangle \rightarrow |2p\rangle$ между кулоновскими состояниями (4) происходит в наночастицах

большого радиуса S (при этом радиус S удовлетворяет условиям (3) и (6)), то это дает возможность в формулах (5) и (9), в первом приближении по параметру $((\alpha S)^{-1} \ll 1)$, пренебречь зависимостью от радиуса S наночастицы.

ПОГЛОЩЕНИЕ И РАССЕЯНИЕ СВЕТА НА КУЛОНОВСКИХ СОСТОЯНИЯХ НАНОЧАСТИЦ

Сечение поглощения света на сферической наночастице радиусом a можно выразить через ее поляризуемость $A''(\omega, a)$ [13—15]:

$$\sigma_{abs}(\omega, a) = 4\pi(\omega/c)A''(\omega, a) \quad (10)$$

где ω — частота внешнего электромагнитного поля, c — скорость света в вакууме. При температурах:

$$T < (E_b/k) \quad (11)$$

меньших энергий связи:

$$E_b = |E_{nl}(S \rightarrow \infty)| \approx (8,51 \cdot 10^{-1}) n^{-2} \text{ (эВ)} \quad (12)$$

кулоновских состояний (n, l) (4) (где k — постоянная Больцмана) поляризуемость заряженной наночастицы может быть найдена, если рассматривать наночастицу как один гигантский ион [13—15]. Основной вклад при этом в поляризуемость $A''(\omega, a)$ вносят переходы в дискретном спектре таких кулоновских состояний [13—15]. Выделяя в $A''(\omega, a)$ вклад одного резонансного члена, соответствующего переходу между основным $1s$ — и $2p$ — кулоновскими состояниями, поляризуемость $A''(\omega, a)$ наночастицы запишем в таком виде:

$$A''(\omega, a) = \frac{e^2}{m_{p(e,h)}} \cdot \frac{f_{1s}^{2p}}{\omega_{2,1}^2(a) - \omega^2 - i\omega\Gamma_{2,1}(a)} \quad (13)$$

где $\Gamma_{2,1}(a)$ — ширина кулоновского $2p$ — уровня.

В предположении, что частота световой волны ω находится вдали от резонансной частоты $\omega_{2,1}(a)$ (4) кулоновского состояния $2p$, а также что уширение $\Gamma_{2,1}(a)$ уровня $2p$ мало, т. е. $(\Gamma_{2,1}(a)/\omega_{2,1}(a) \ll 1)$, для качественной оценки поляризуемости $A''(\omega, a)$ (13) наночастицы, с учетом (4), получим выражение:

$$A''(\omega) \approx (2^7 \cdot 3^{-1}) \epsilon_2 \beta^{-1} f_{1s}^{2p} b^3 \quad (14)$$

Запишем выражение для сечения упругого рассеяния электромагнитной волны частоты ω на диэлектрической наночастице радиуса S (3), (6) [13—15]:

$$\sigma_{sc}(\omega) = 2^7 \cdot 3^{-1} \pi^3 (\omega/c)^4 |A''(\omega)|^2 \quad (15)$$

СРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ С ЭКСПЕРИМЕНТАМИ

В [16] изучен энергетический спектр нижайших кулоновских состояний (n, l) (4) позитрона, локализованного в сферических нанопорах радиусами $a \approx (15 \div 20)$ нм, находящихся в диэлектрических матрицах [10,11].

Исследования изучаемых здесь внутренних поверхностных кулоновских состояний квазичастиц, локализованных в сферических нанопорах радиусами a (3), (6), находящихся в диэлектрических (апатитоподобных) матрицах, возможны в процессах поглощения (и излучения) на переходах $(n', l') \rightarrow (n, l)$ с частотами

$$\omega_{n,l}^{n',l'}(a) = |E_{n',l'}(a) - E_{n,l}(a)|/\hbar, \text{ согласно формулам}$$

(4) и (12), лежащими в инфракрасной области спектра.

Проведем оценки сечений поглощения $\sigma_{abs}(\omega, a)$ (10) и рассеяния $\sigma_{sc}(\omega, a)$ (15) света на вышеуказанных кулоновских состояниях позитрона в нанопоре диэлектрических матриц [8] в случае

выделенного перехода $(|1s\rangle \rightarrow |2p\rangle)$ в условиях экспериментов [10, 11].

В таблице приведены оценки сил осцилляторов переходов f_{1s}^{2p} (9), дипольных моментов переходов D_{1s}^{2p} (5), поляризуемостей $A''(\omega, a)$ (14), сечений поглощения $\sigma_{abs}(\omega, a)$ (10) световой волны с ча-

стотой ω (при этом отношение $(\omega/\omega_{2,1}(a))^2 = 10^{-2}$,

а частота волны ω лежит в инфракрасной области) на вышеуказанных кулоновских состояниях позитрона, возникающих в нанопорах в квазинульмерных системах. Если учесть (см. таблицу), что силы осцилляторов переходов равняются (0,774), а вместе с ними и дипольные моменты переходов (3,24 D_0) (где $D_0 = e \text{ \AA}$ — [Дебай]) в нанопорах радиусами $a \approx (10 \div 20)$ нм принимают гигантские значения (на два порядка превосходящие типичные значения сил осцилляторов и дипольных моментов переходов для полупроводников A_3B_5 и диэлектри-

ков [10,11]), а дипольные переходы в электромагнитном поле между ближайшими кулоновскими уровнями $E_m(a)$ (4) в нанопорах разрешены правилами отбора с изменением (или сохранением) главного квантового числа n , и с изменением орбитального квантового числа l на единицу [13—15], то, очевидно, что изучаемые нами квазиульмерные системы являются сильно нелинейными наноструктурами для инфракрасного излучения.

Из оценок, приведенных в таблице, следует, что величина сечения поглощения света в нанопорах радиусами $a \approx (10-30)$ нм достигает гигантских

значений $\sigma_{abs}(\omega, a) \approx 10^{-17}$ см². При этом $\sigma_{abs}(\omega, a)$ на семь порядков превышает типичные значения атомных сечений поглощения [17]. Поскольку значения сечений рассеяния света $\sigma_{abs}(\omega, a)$ (15), по сравнению с соответствующими значениями сечений поглощения $\sigma_{abs}(\omega, a)$ (10), в условиях экспериментов [10, 11], пренебрежимо малы

($(\sigma_{sc}/\sigma_{abs}) \approx 10^{-12}$), то значения $\sigma_{sc}(\omega, a)$ не внесены в таблицу.

Таблица. Параметры связанных состояний позитронов, локализованных внутри нанопор с ДП ϵ_2 в диэлектрических (апатитоподобных) матрицах с ДП ϵ_1 .

Матрица (ϵ_1)	Нанопора (ϵ_2)	λ	$\left(\frac{m_{p(e)}}{m_0}\right)$	α	β	b (Å)	D_{1s}^{2p} (D_0)	f_{1s}^{2p} (10^{-1})	A'' (10^{-24} см ³)	σ_{abs} (10^{-24} см ²)
Апатитоподобные (5)	(1)	1.36	1.0	2.25	0.67	4.77	3.23	7.74	$1.3 \cdot 10^3$	$1.6 \cdot 10^7$

Примечание: $a = (15-30)$ нм — радиус наночастицы, $m_{p(e)}$ — эффективная масса позитрона,

(отношение $(\omega/\omega_{2,1})^2 = 10^{-2}$), f_{1s}^{2p} — сила осциллятора перехода, D_{1s}^{2p} — дипольные моменты перехода,

выраженные в единицах ($D_0 = e \text{ Å}$) [Дебай], A'' — поляризуемость наночастицы, σ_{abs} — сечения поглощения света наночастицей.

Таким образом, гигантские значения сечений поглощения света в изучаемых наносистемах дают возможность использовать такие наноструктуры в качестве новых сильно поглощающих материалов в широкой области инфракрасных волн, длина которых может широко варьироваться в зависимости от природы контактирующих материалов. Обнаруженные особенности позитронных состояний, связанные с зависимостью сечения поглощения света в нанопорах $\sigma_{abs}(\omega, a)$ (15) от радиусов a нанопор, могут представлять интерес для разработки нового метода оптического контроля пористой структуры материалов. Новый метод определения размеров a нанопор основывается на сравнении экспериментальных сечений поглощения света в нанопористых материалах с теоретическими зависимостями сечений поглощения света $\sigma_{abs}(\omega, a)$ (15) на позитронных состояниях в нанопорах от радиуса a нанопор. С помощью предложенного метода можно определить концентрацию пор N (составляющая величину порядка

a^{-3}), а значит и оценить пористость (степень дисперсности) матрицы. Особый интерес разработка такого оптического метода может представлять для контроля возникновения дефектов или зародышей новой фазы (например, нанопор) при радиационных или тепловых воздействиях на многокомпонентные наноструктуры [1—6, 10,11], а также влиянии экстремальных условий на свойства материалов (взрывной синтез кристаллов, гидроразрыв пласта и т. п.).

Авторы признательны профессору А. Н. Латышеву и профессору О. В. Овчинникову за плодотворное обсуждение работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Графутин В. И., Проккопьев Е. П. // УФН. 2002. Т. 172. № 1. С. 67.
2. Шантарович В. П., Ямпольский Ю. П., Сивергин Ю. М. //Хим. физика. 2003. Т. 22. № 2. С. 87.
3. Нищенко М. М., Лихторович С. П., Герасимов А. Ю. // Металлофиз. новейшие технол. 2012. Т. 24. № 10. С. 132.

4. Гольданский В. И. Физическая химия позитрона и позитрония. М.: Наука, 1968. 173 с.
5. *Shaefer H. E.* // Nanostruct. Mater. 1995. V. 6. P. 518.
6. *Shantarovich V. P., Goldanskii V. I.* // Hyperfine Interact. 1998. V. 116. P. 67.
7. *Латышев А. Н., Овчинников О. В., Смирнов М. С., и др.* // Оптика и Спектроскопия. 2010. Т. 109. № 5. С. 779.
8. *Овчинников О. В., Смирнов М. С., Шапиро Б. И. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. 2012. Т. 48. № 1. С. 43.
9. *Shpak A. P., Pokutnyi S. I., Uvarov V. N., et al.* // Metal Phys. Advanc. Technol. 2010. V. 32. P. 459.
10. *Dauwe C., Consolati G.* // Phys. Lett. A. 1998. V. 238. P. 379.
11. *Hirade T., Maurer F., Eldrupe M.* // Radiat. Phys. Chem. 2000. V. 58. P. 405.
12. *Покутний С. И.* // ФТП. 2013. Т. 47. № 6. С. 780.
13. *Pokutnyi S. I.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 96. № 2. P. 11115.
14. *Покутний С. И.* // ФТТ. 1997. Т. 39. № 4. С. 720.
15. *Покутний С.И.* // ФТТ. 1997. Т. 39. № 4. С. 606.
16. *Pokutnyi S. I.* // Phys. Stat. Sol. (b). 1991. V. 165. № 1. P. 109.
17. *Гайтлер В.* Квантовая теория излучения. М: Мир, 1956. 491с.

Покутний Сергей Иванович — д. ф.-м. н., профессор, ведущий научный сотрудник, Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко Национальной академии наук Украины; тел.: (093) 7959454; e-mail: Pokutnyi_Sergey@inbox.ru

Pokutnyi Sergey I. — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor, Leading Researcher, A. A. Chujko Institute of Surface Chemistry NASU; tel.: (093) 7959454; e-mail: Pokutnyi_Sergey@inbox.ru

Горбык Андрей Петрович — аналитик, Общество с ограниченной ответственностью «Интровижн Ресерч энд Девелопмент»: тел.: +7 926 171 64 29; e-mail: agorbyk@gmail.com

Gorbyk Andrei — analyst, IntroVision Research and Development, LLC; tel.: +7926 171 64 29; e-mail: agorbyk@gmail.com