Известия НАН Армении, Физика, т. 29, № 1-2, с. 33-39 (1994)

УДК 548.4:528.97

СВЕТОВОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ, СОПРОВОЖДАЮЩЕЕ АННИГИЛЯЦИЮ ПОЗИТРОНОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ α-LilO₃

А. Г. ЗАХАРЯНЦ, А. Г. МАЛОЯН, А. К. ПЕТРОСЯН, А. Л. ТЕР-МИНАСЯН

Институт физических исследований НАН Армении

(Поступила в редакцию 7 июля 1993 г.)

При облучении позитронами монокристаллов а-L1/O₃ обнаружено световое излучение. Возникновение данного излучения объяснено в рамках модели, предполагающей аннигиляцию позитронов на двух группах электронов квазимолекулярного комплекса IO_3^- , что подтверждается аннигиляционными измерениями и результатъми расчета электронной структуры.

Кристаллы гексагональной модификации нодата лития находят широкое применение в -качестве высокоэффективного преобразователя излучения ОКГ во вторую гармонику, что наряду с наличием ряда интересных физических свойств привлекает винмание исследователей к этому объекту.

1. Аннигиляция по итронов в монскристаллах a-LiIO3

На автоматизированном спектрометре по измерению угловых распределений аннигиляционных фотонов (УРАФ) мы исследовали монокристаллы a-LilO3, выращенные в ИФИ НАН Армении. Образцы в виде плоскопараллельных пластин с харагтерными разменеми. 15×15×1 мм³ вырезались в плоскости, перионликулят со сон а кристалла. Измерение спектра УРАФ проводилось при комнатной температуре, на околовершинных точках набиралось до 20000 отсчетов совпадений. Шаг измерений составлял 0,6 миллирадиан, а диапазон углов-±16,2 миллирадиан. Экспериментальный спектр УРАФ для практически беспримесного образца (содержание неконтролируемых примесей не превышало 0,01%), измеренный в условиях приборной разрешающей способности спектрометра 0,55 миллирадиан, после вычитания фона и введения поправки на подвижный детектор, приведен на рис. Іа. Форма этой кривой оказалась сложной, а ширина на полувысоте-равной 11.42±0,06 миллирадиан. Более информативной оказалась производная исходной кривой по 2-компоненте импульса в зависимости от энергии аннигилирующей пары (рис. 16), гдс четко выделяются два максимума, разность между которыми составляет 56000±8000 см⁻¹. Нам кажется возможным приписать эти два пика аннигиляции позитронов на двух группах внешних электронов в α-LilO3, различающихся по кинетическим энергиям.

Этот вывод подтверждается измерениями времен жизни позитронов в том же образце, выполненными нами на спектрометре по изме-

33

рению времен жизни позитронов в кристаллах в условиях приборной разрешающей способности 360 пс. Обработка измеренного времен-



Рис. 1. а) Экспериментальный спектр УРАФ а-LIIO₃; б) Производная этой кривой по z-компоненте импульса в зависимости от энергии.

ного спектра по общепринятой программе «Positronfit» на ЭВМ позволила выделить две компоненты с временами жизни 235 ± 5 пс и 430 ± 40 пс и интенсивностями $93\pm2\%$ и $7\pm2\%$ соответственно. Хорошо известно [1], что в ионных кристаллах типа ЩГК термализованные позитроны аннигилируют в основном с внешними электронами анионов. В монокристаллах α -Li/O₃ имеются квазимолекулярные комплексы IO_3^- [2], и разумно допустить, что позитроны аннигилируют с внешними электронами этих комплексов.

2. Расчет электронной структуры комплекса IO₃

Задача заключается в нахождении молекулярпых орбиталей и энергетических состояний коплекса IO_3^- , имеющего точечную группу симметрии C_3 [2]. Эти комплексы представляют собой правильные тригональные пирамиды, главная ось которых совпадает с осью третьего порядка кристаллической ячейки.

Электронные состояния комплекса 10 удобно описывать методом молекулярных орбиталей в виде линейной комбинации атомных орбиталей (МО ЛКАО)

$$\psi_l = \sum_{k=1}^n C_{lk} \psi_k,$$

где ф_к-волновая функция соответствующего валентного состояния электрона; *п*-число атомных орбиталей, учитываемых при расчете

молекулярных орбиталей в используемом приближении. Коэффициенты С₁₄ можно определить, используя вариационный принцип, который приводит к матричному уравнению:

$$\sum_{k}^{n} C_{lk}(H_{lk} - ES_{lk}) = 0; \ l = 1, 2, 3 \dots n.$$

Условием разрешимости этого уравнения является равенство нулю детерминанта:

$$H_{1k}-ES_{1k}=0,$$

где матричные элементы *Н*_{ік} в приближении самосогласованного поля Хартри-Фока-Рутана имеют вид

$$H_{lk} = H_{lk}^{0} + \sum_{j=1}^{N} \sum_{\mu,\nu=1}^{n} C_{\mu j}^{*} C_{\mu j} \left\{ \left[\frac{lk}{\mu \nu} \right] - \left[\frac{l\mu}{\nu k} \right] \right\},$$

где

$$H_{lh}^{0} = \int \psi_{l}^{*}(\mathbf{r}) \left[-\frac{\hbar^{2}}{2m} \Delta_{1} - \sum \frac{z_{a}e^{2}}{r_{1a}} \right] \psi_{h}(\mathbf{r}) \partial \tau_{1}.$$

Поскольку решение этих уравнений связано с большими трудностями, для обсчета конкретных молекулярных систем используют различные полуэмпирические методы. Одним из часто применяемых является метод Малликена-Вольфсберга-Гельмгольца [3]. В этом приближении диагональные матричные элементы выбираются равными энергии ионизации соответствующего валентного состояния со знаком минус:

$$H_{ll} = -I_{l}$$
.

Недиагональные элементы выбираются пропорциональными интегралу перекрывания S_{tk}, где в коэффициенты пропорциональности входит полусумма диагональных элементов

$$H_{lk} = KS_{lk} \frac{H_{ll} + H_{kk}}{2},$$

где К-численный коэффициент, равный 2 для π-связей и 1,67 для σ-связей.

По этому методу мы рассчитали энергетические уровни валентных электронов комплекса IO_3^- . В качестве атомных орбиталей были выбраны функции слейтеровского типа с эффективными зарядами $\mu_1 = 1.9$ и $\mu_2 = 2,275$. Предполагалось, что в образовании молекулярных орбиталей комплекса участвуют 2s и 2p атомные орбитали кислорода и 5s и 5p орбитали иода.

Были определены уровни энергий 16 состояний для ионов IO_3^- и соответствующие им волновые функции. Основное состояние IO_3^- получается при размещении 26 валентных электронов на 13 нижайших уровнях, которые можно отнести к трем группам, достаточно отдаленным друг от друга по энергиям. Не вдаваясь в подробности проведенного на ЭВМ расчета, приведем основные результаты: первая группа уровней состоит из трех нижайших состояний со средней энергией $E_1 \approx -282:10^3$ см⁻¹; вторая группа наиболее многочисленна и состоит из девяти близкорасположенных уровней со средней энергией $E_2 \approx -131\cdot10^3$ см⁻¹; в третьей группе имеется один вырожденный уровень $E_3 \approx -78\cdot10^3$ см⁻¹. Рассчитаны также энергии возбужденных состояний комплекса IO_3^- , которые оказались равными 45·10³ см⁻¹ и 63·10³ см⁻¹, причем последнее включает в себя два уровня.

Интересно сопоставить эти результаты с аналогичными данными из [4], в которой с помощью ЭВМ были рассчитаны электронные структуры ионов IO_3^- и молекулы H/O_3 . Оказалось, что значения энергий выделенных групп уровней комплекса IO_3^- находятся в удовлетворительном согласии, а состав этих групп значительно расходится. Действительно, если в [4] нижайшая группа уровней состоит из изолированного уровня, то у нас там сгруппированы три энергетических уровня. Более того, если в [4] наиболее многочисленная группа уровней (9 состояний) отнесена к третьей группе, то по нашим расчетам из девяти уровней состоит вторая группа.

Несложное сравнение центров тяжести энергетических термов для невзаимодействующих ионов, входящих в 10,, со взаимодействуюшими ионами, составляющими единый комплекс, показывает, что наши расчеты совпадают с энергией невзаимодействующей системы с точностью до 3%. Подобные подсчеты по данным работы [4] выявили несоответствие до 40%. Кроме того, расчеты показали, что в нижайшую группу уровней с энергией 35 эв должны давать вклад шесть 28 электронов от трех ионов кислорода. На самом деле, энергия иснизации кислорода в 28 состоянии велика и составляет 35 эв, что означает. что данное состояние не участвует в образовании молекулярных орбиталей комплекса и электроны в этих состояниях локализованы на атомах кислорода. Понятно, что эта группа уровней комплекса 10- никак не может состоять из изолированного уровня, как оказалось в [4].

3. Наблюдение светового излучения, сопровождающего аннигиляцию позитронов в монокристаллах a-LiIO₃

Как отмечалось, разность энергий двух групп электронов, выделенных в аннигиляционном эксперименте (рис. 16), оказалась равной 56000 \pm 8000 см⁻¹, в хорошем согласни с разностью энергий групп уровней E₃—E₂=53000 см⁻¹, полученной из расчета структуры уровней комплекса IO_3^- . Это послужило поводом предпринять поиск излучения в оптическом диапазоне (предположительно, в области мягкого ультрафиолета), которое может сопровождать облучение монокристаллов α -Li/O₃ позитронами.

Была собрана несложная установка для выделения этого излучения. В качестве детектора был выбран ФЭУ-106 с областью спектральной чувствительности 170—830 нм. Импульсы от ФЭУ после уси-

ления и формирования подавались на вход многоканального амплитудного анализатора. В качестве источника позитронов служил препарат ²²Na, внедренный в поверхностный слой пирекса. Диаметр активного пятна был 12 мм, диаметр источника—20 мм, а его толщина— 3 мм. Из источника с одной из сторон вылетают позитроны вместе с с сопровождающим гамма-излучением (Е₇ = 1280 кэв и аннигиляционные кванты). с другой стороны—только 7-излучение. Активность источника по позитронам составляла 2·10⁷ в секунду.

Согласно расчетам, выполненным на основе [5], позитроны от ²²Na имеют максимальный пробег в α-LilO₃ до 0.45 мм. Поэтому образцы для измерений были вырезаны в виде пластин с толщинами в 0,4; 0.6 и 1,7 мм с тщательно полированной одной из сторон, находящейся в оптическом контакте с входным окном ФЭУ. Эксперимент заключался в сравнении кривых, измеренных с одинаковой экспозицией (10 минут) в двух различных вариантах: 1—источник прилегает к образцу «позитронной» стороной; 2—источник перевернут, т. е. на



Рис. 2. Спектры излучения, сопровождающего аннигиляцию позитронов в *а-LUO*₃, снятые на а) ФЭУ-106; б) ФЭУ-93. 1,3—«гамма»-кривые; 2,4—«позитронные» кривые.

образец попадают только гамма-кванты. Кривые для образца толщиной 0,6 мм приведены на рис. 2а. Оказалось, что «позитронная» кривая ниже по интенсивности в максимуме, имеет сдвиг в область боль-

сравнению с полуширину по ших энергий и почти вдвое большую различными образцов C «гамма»-кривой. Сравнение кривых для толщинами показало, что для образца толщиной 1,7 мм интенсивность жесткой части спектра уменьшается и «позитронная» кривая сдвигается в сторону области малых энергий. Очевидно, это происходит изза поглощения возникающего светового излучения в кристалле. По нашим оценкам, интенсивность жесткого излучения, индуцированного позитронами, в тонких образцах составляет 10³ фотонов В секунду. Контрольные измерения показали, что «гамма»-кривая основном в ү-лучей на ФЭУ: вид этих кривых обусловлена прямым воздействием мало изменялся даже в случае отсутствия образца.

Аналогичная серия измерений была проведена на $\Phi \ni Y-93$ с областью спектральной чувствительности 300—600 нм. Вид этих кривых изображен на рис. 26. Анализ показал. что, как и в случае измерений на $\Phi \ni Y-106$ характер изменений остается прежним однако они не столь значительны. А именно, если положения максимумов кривых для $\Phi \ni Y-106$ относятся как 2, а полуширины как 1.72, то те же отношения параметров кривых в случае $\Phi \ni Y-93$ оказались значительно меньшими и равнялись 1,2 для обоих отношений. Это различие естественно приписать разнице в диапазонах спектральной чувствительности $\Phi \ni Y$.

Для идентификации спектрального состава излучения, сопровождающего аннигиляцию позитронов в α-LilO₃, мы предприняли прямые измерения на спектрографе ИСП-30 с регистрацией на фотопластинке, чувствительной к ультрафиолетовому излучению. Эти измерения, выполненные при различных экспозициях, не увенчались успехом из-за засветки фотопластин гамма-лучами от источника.

Интересно отметить, что проведенные нами подобные измерения на ФЭУ-106 в случае монокристаллов ИАГ с примесью Nd³⁺ показали. что при облучении позитронами усиливается излучение в мягкой части спектра, т. е. наблюдается эффект, противоположный наблюдаемому в α -LiIO₃.

На наш взгляд, в случае с α-LilO₃ мы наблюдаем люминесценцию, сопровождающую аннигиляцию позитронов на внешних электронах комплекса IO₃. В процессе аннигиляции электронные уровни второй группы освобождаются и затем заполняются электронами третьей группы, что должно сопровождаться излучением фотонов предположительно в области ультрафиолета.

Точные теоретические расчеты этого излучения затруднены из-за некорректного учета вероятности аннигиляции позитронов на глубоких уровнях и их экранировки более внешними электронами, а также из-за необходимости учета поглощения. в том числе резонансного, излучения в самом кристалле. Оценки интенсивности возникающего излучения усложняются слабостью самого излучения и неточным знанием спектральных характеристик детектирующей системы, а также наличием сильного у-фона. Экспериментальное обнаружение люминесценции в монокристалле йодата лития при аннигиляции позитронов может оказаться новым методом для исследования структуры внешних электронных уровней различных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

Positrons in Solids. Topics in Current Physics, 12, Springer-Verlag, Heidelberg, 1978.
К. И. Авдиенко, С. В. Богданов, С. М. Архипов. Йодат лития. Выращивание кристаллов, их свойства и применение. Новосибирск, Наука, 1980, с. 144.

3. M. Wolfsberg, L. Helmholz, J. Chem. Phys., 20, 837 (1952).

Д. Ф. Байса, А. И. Барабаш, И. Г. Вертегел и др. Химическая физика, 3, 18 (1983).
С. А. Воробьев, Прохождение β-частиц через кристаллы. М., Атомиздат, 1975.

U. 9. 2UPULTBUIS, U. 2. UULIBUI, U. 4. ADSTAUBUI, U. L. SDF-UPILUBUI

a-LUO3 միարյուրեղները, պոզիտրոնային փնչով ճառագայնելիս հայտնարերվել է լույսային ճառագայնում։ Լուսային ճառագայնման առաջացումը բացատրժում է IO3 թվազիմոլեկուլային կոմպլեջսի երկու էլեկտրոնային խմբերում պոզիտրոնի անիհիլացումային չափումների և կառուցվածջների հաշվարկների արդյունջների միջոցով։

LIGHT RADIATION, ACCOMPANYING THE POSITRON ANNIHILATION IN α-LiIO₃ SINGLE CRYSTALS

A. G. ZAKHARYANTS, A. G. MALOYAN, A. K. PETROSYAN, A. L. TER-MINASYAN

Light radiation emitted by a-LiIO₃ single crystals under positron irradiation is detected. The radiation emergence model due to annihilation on two groups of electrons of the IO_3^- quasimolecular complex is suggested to be in accordance with the an-uihilation data as well as with the electronic structure calculation results.