

# *Ab-initio* teoretické výpočty pozitronových parametrů

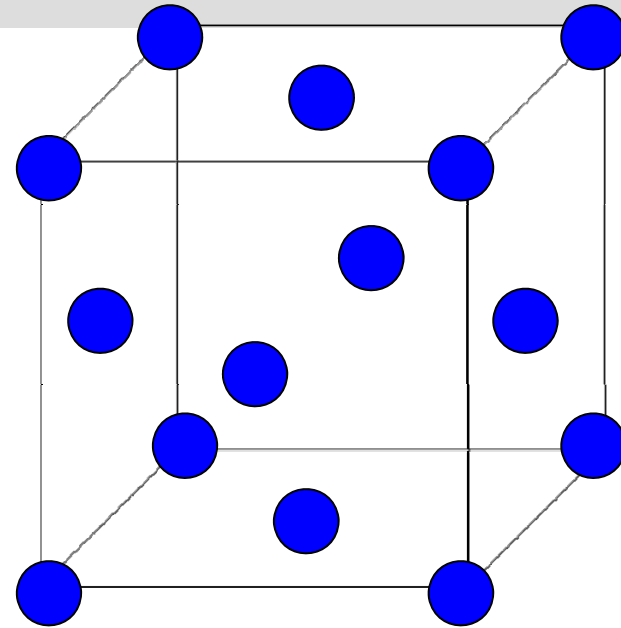
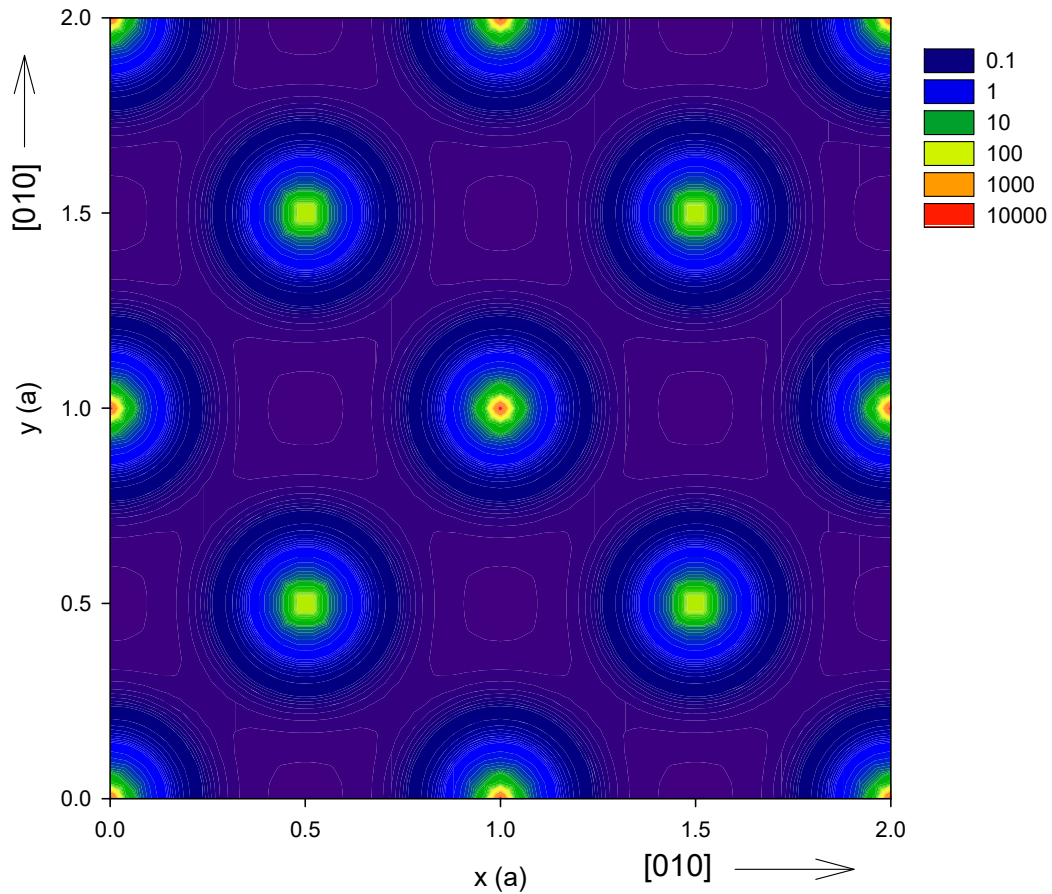
## Standardní schéma:

*J. Puska, R. Nieminen, J. Phys. F: Met. Phys. 13, 333 (1983)*

- elektronová hustota – atomová superpozice (ATSUP)  $n_-(\mathbf{r}) = \sum_i n_-^{\text{at}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|)$
- limit of pozitronové hustoty blížící se nule (vanishing positron density)
- doba života pozitronu:  $\tau^{-1} = \pi r_e^2 c \int d\mathbf{r} |\psi^+(\mathbf{r})|^2 n_-(\mathbf{r}) \gamma[n_-(\mathbf{r})]$
- elektron-pozitronová korelace – LDA nebo GGA aproximace  
*E. Boroński and R. Nieminen, Phys. Rev. B 3820, 34 (1986)* – BN parametrizace
- modelování defektů - supebuňky
- relaxace iontů kolem defektů

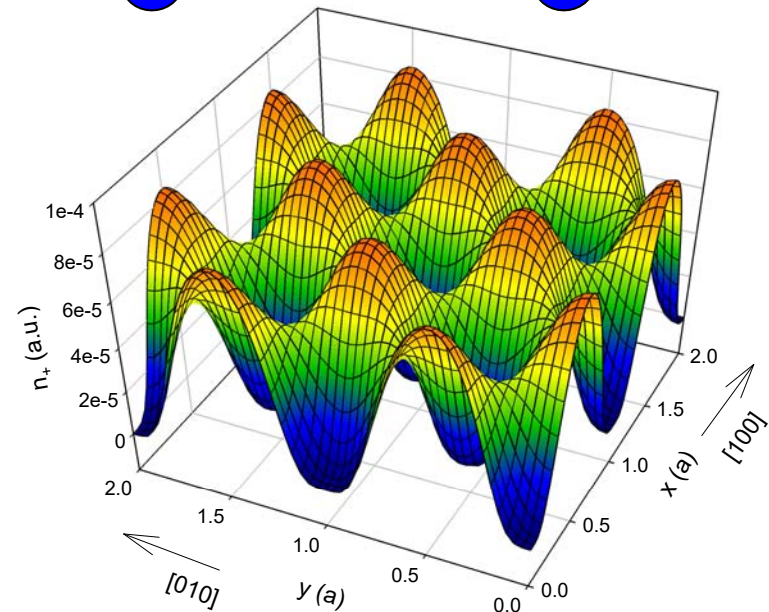
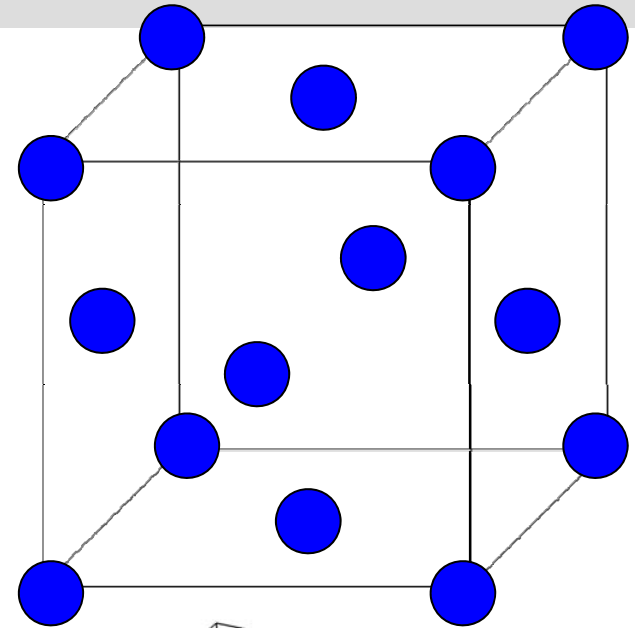
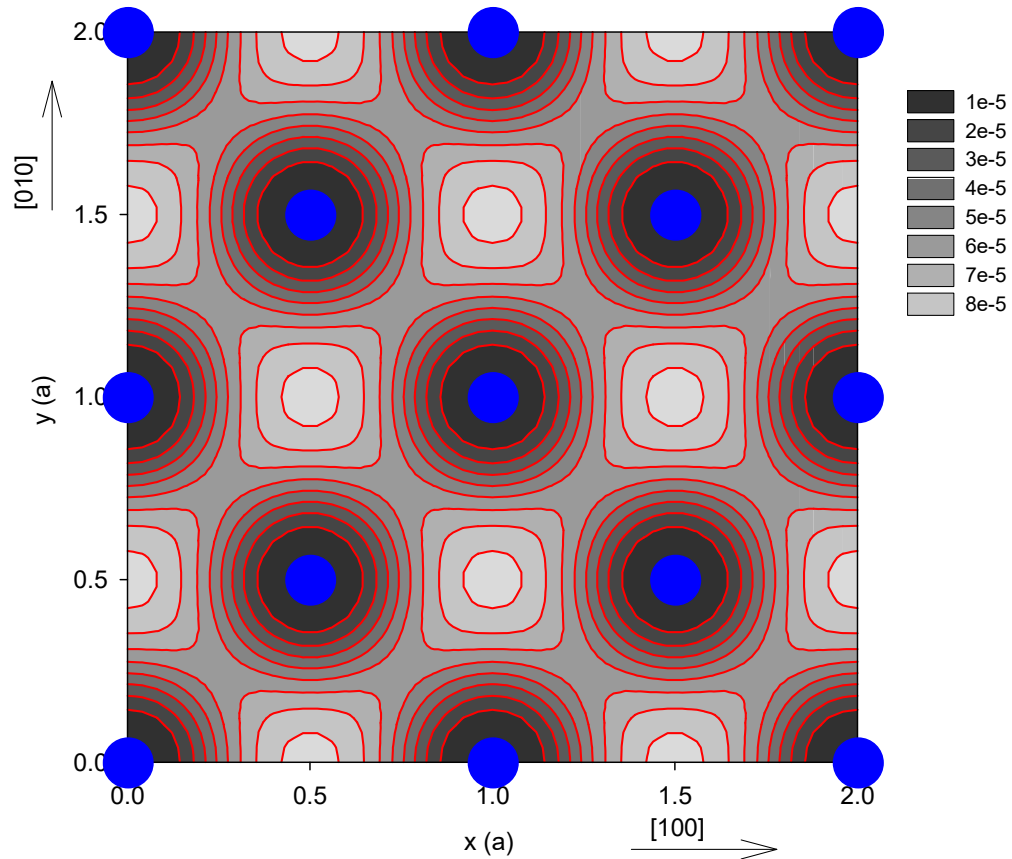
# *Ab-initio* teoretické výpočty pozitronových parametrů

- **Cu**
- perfektní krystal
- elektronová hustota v rovině (001)



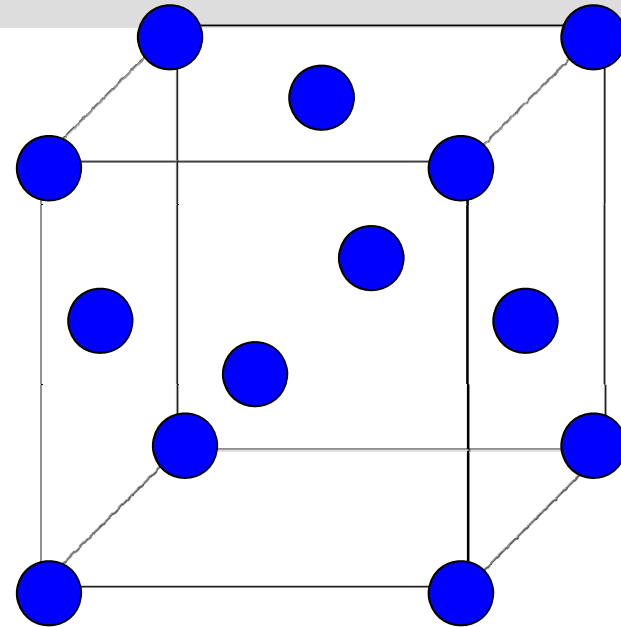
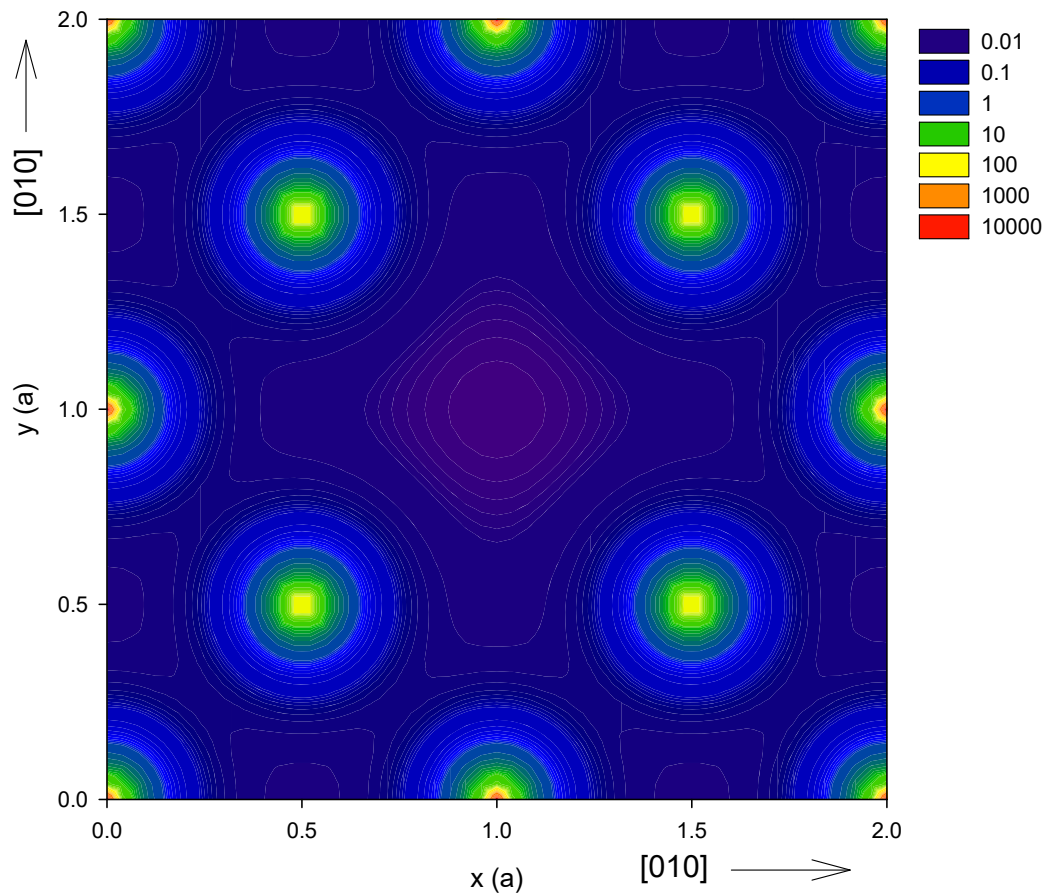
# *Ab-initio* teoretické výpočty pozitronových parametrů

- **Cu**
- perfektní krystal
- $\tau = 114$  ps
- pozitronová hustota v rovině (001)



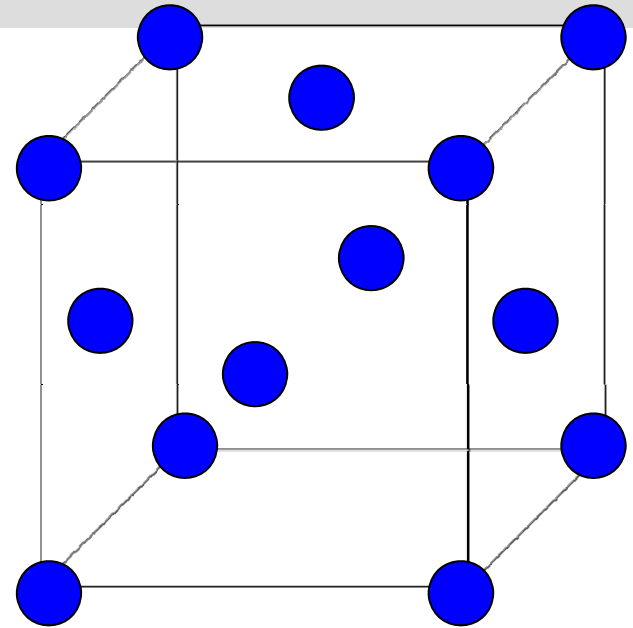
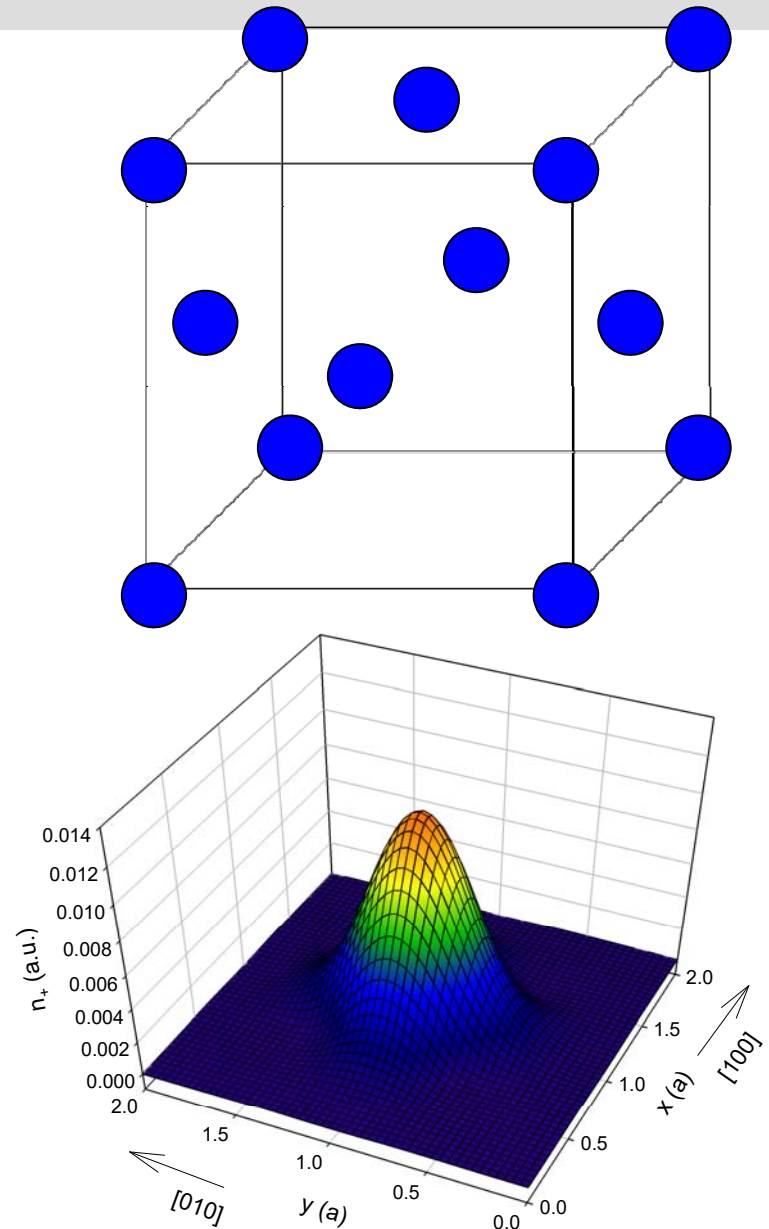
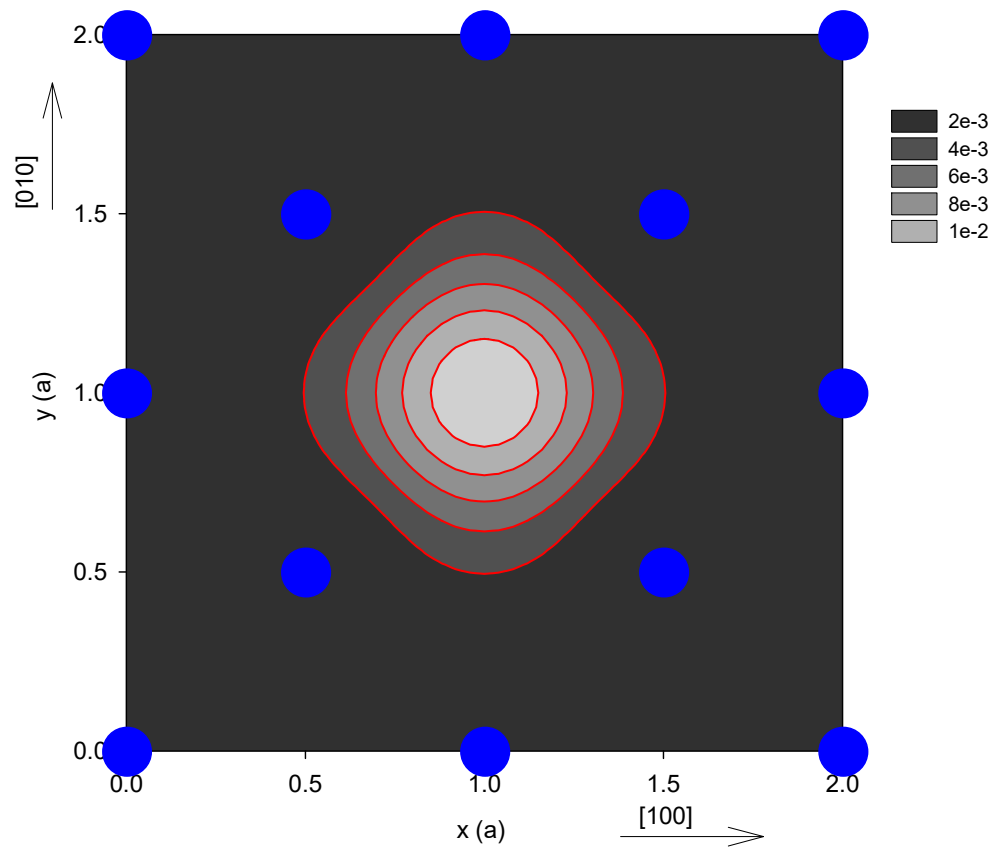
# *Ab-initio* teoretické výpočty pozitronových parametrů

- **Cu**
- vakance v poloze  $[1/2, 1/2, 0]$
- elektronová hustota v rovině (001)



# *Ab-initio* teoretické výpočty pozitronových parametrů

- **Cu**
- vakance v poloze  $[1/2, 1/2, 0]$
- $\tau = 180$  ps
- pozitronová hustota v rovině (001)

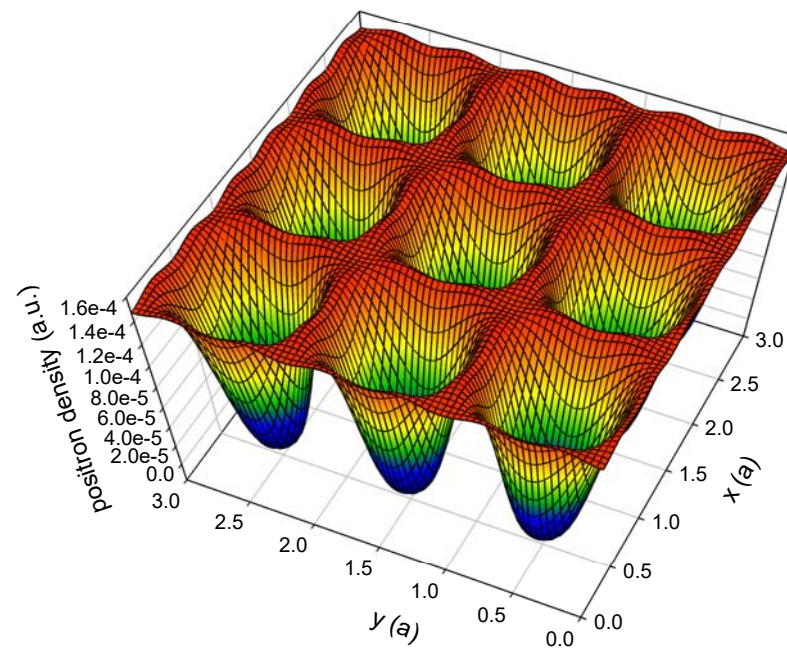
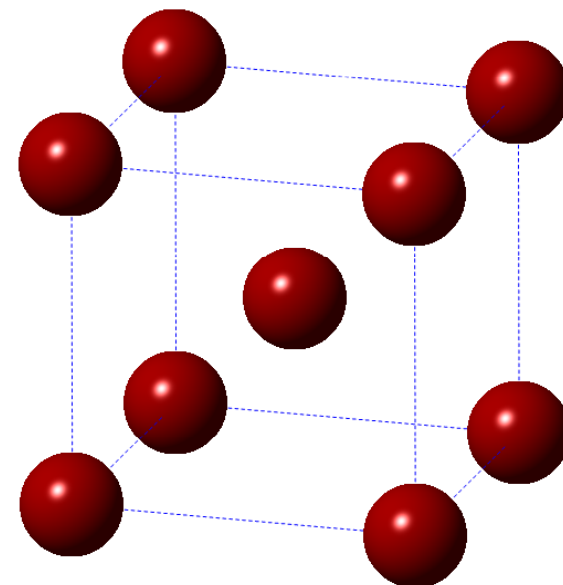
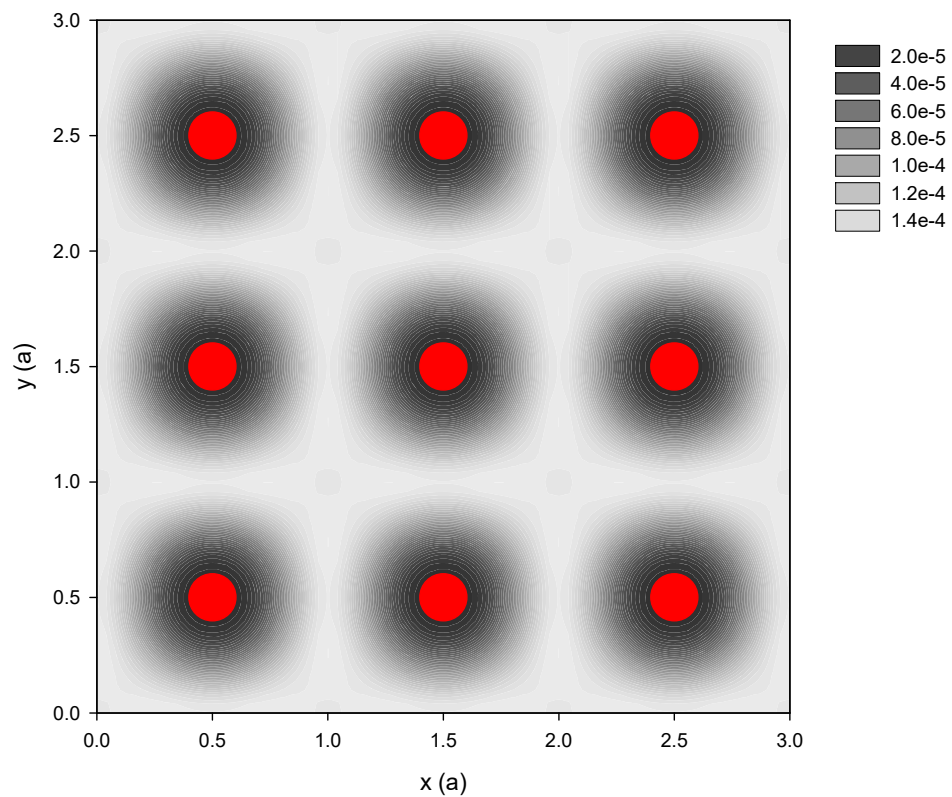


# bcc Fe

$$\tau = \left( \pi r_0 c \int n_-(\mathbf{r}) n_+(\mathbf{r}) \gamma(n_-) d\mathbf{r} \right)^{-1}$$

doba života  $\tau_B = 107$  ps

pozitronová hustota v rovině (002)

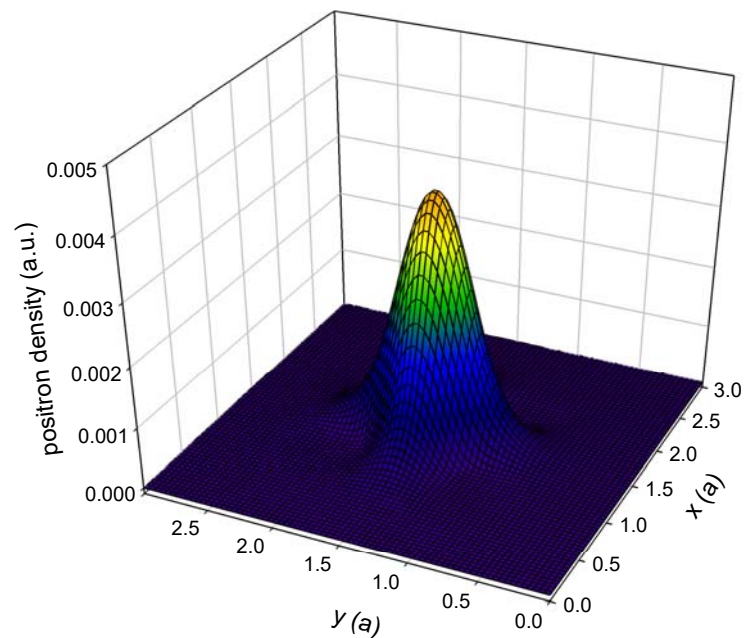
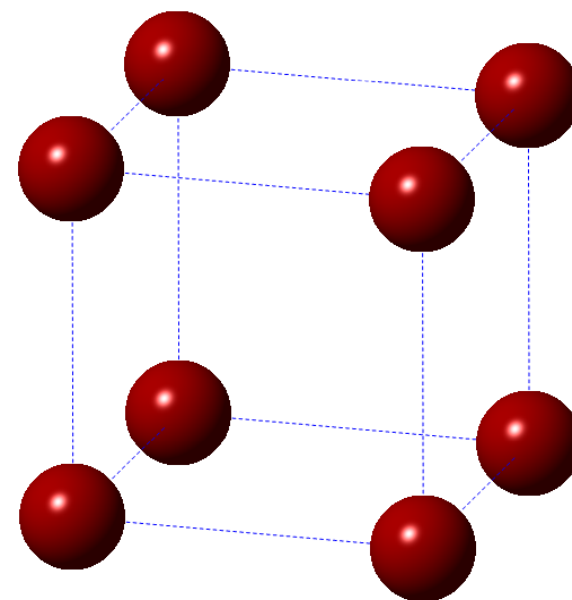
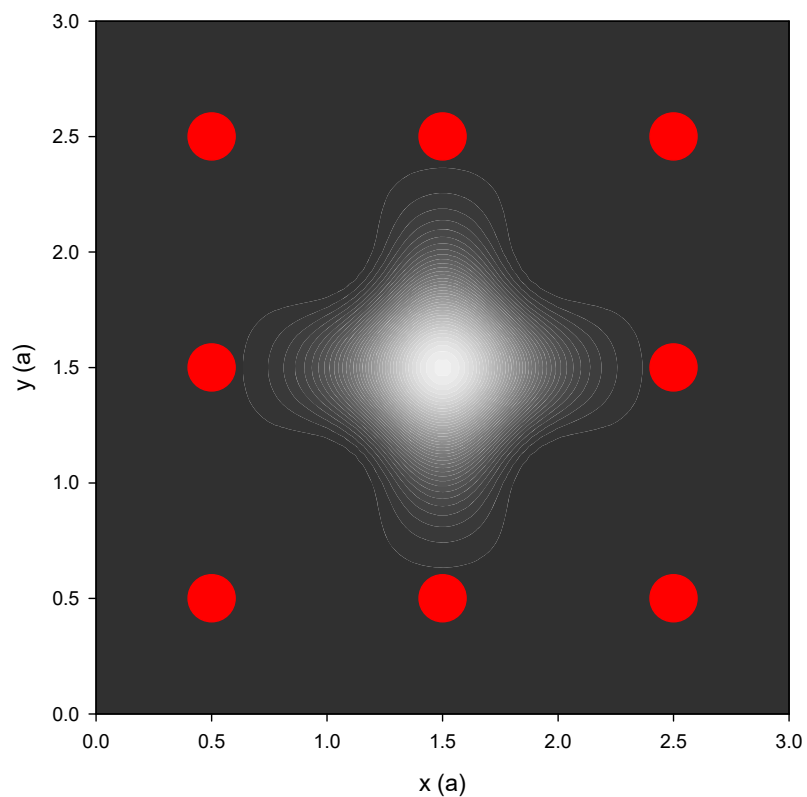


## bcc Fe - vakance

$$\tau = \left( \pi r_0 c \int n_-(\mathbf{r}) n_+(\mathbf{r}) \gamma(n_-) d\mathbf{r} \right)^{-1}$$

doba života  $\tau_V = 180$  ps

pozitronová hustota v rovině (002)

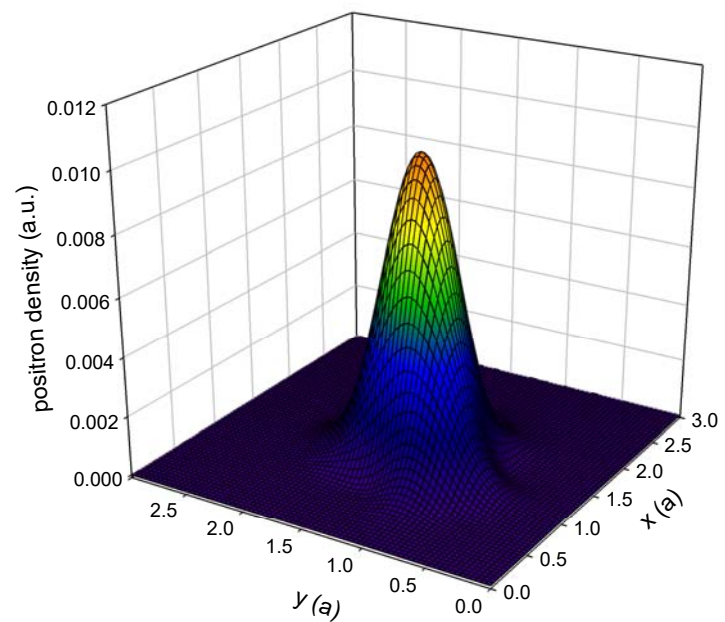
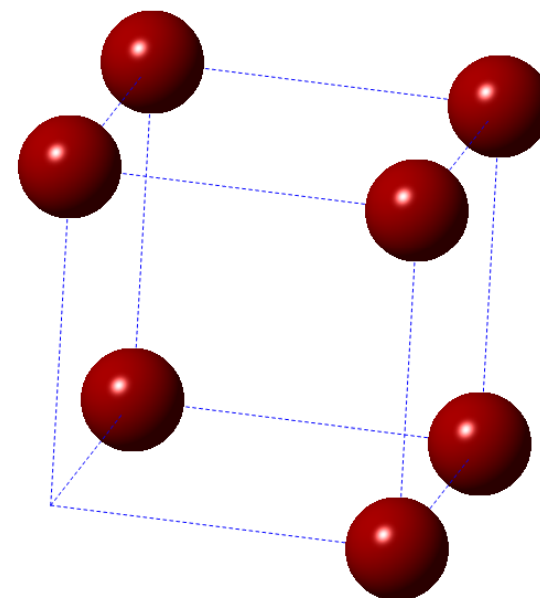
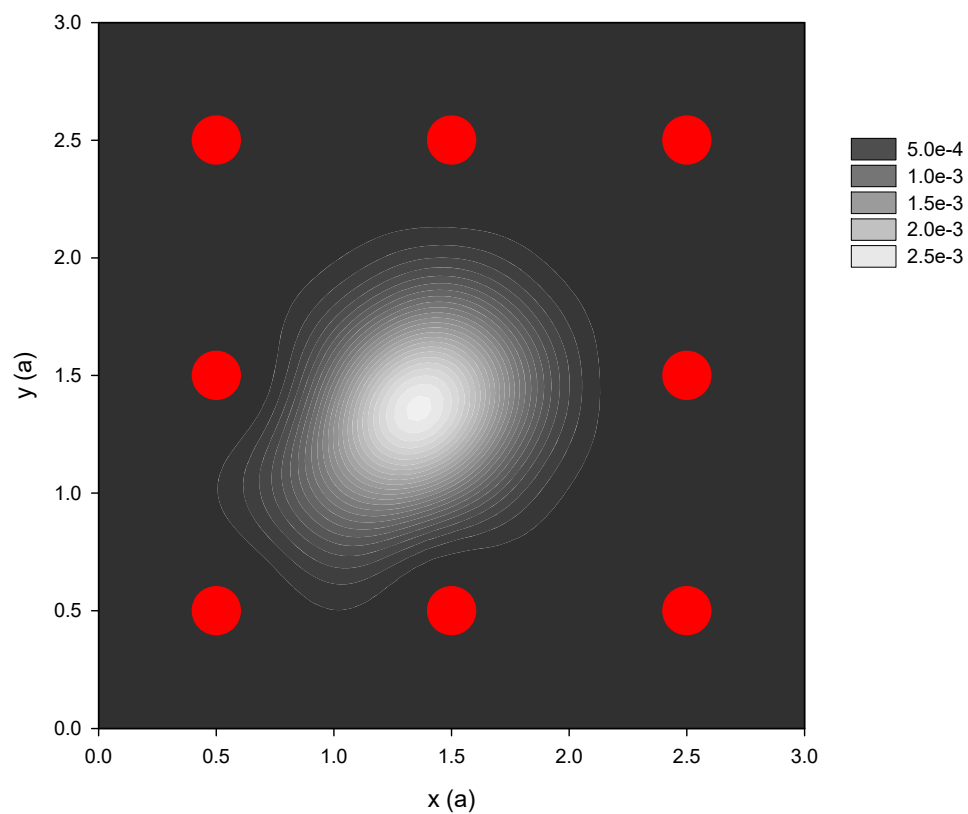


## bcc Fe – di-vakance

$$\tau = \left( \pi r_0 c \int n_-(\mathbf{r}) n_+(\mathbf{r}) \gamma(n_-) d\mathbf{r} \right)^{-1}$$

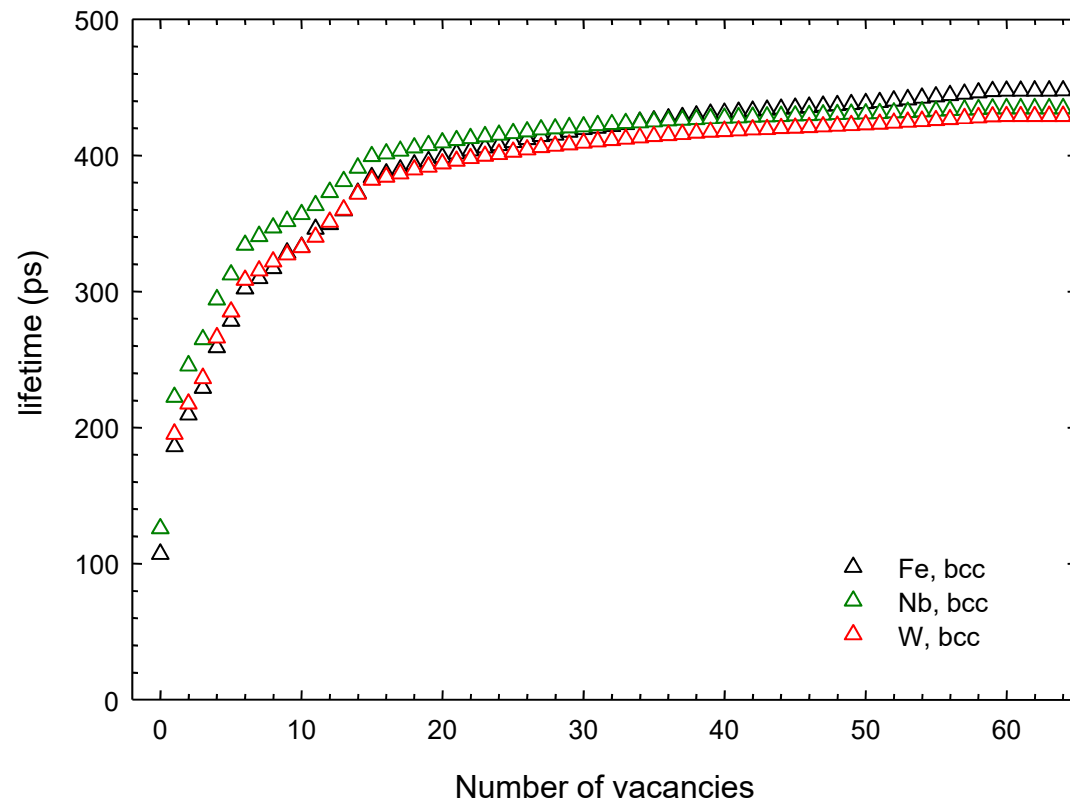
doba života  $\tau_{2V} = 199$  ps

pozitronová hustota v rovině (002)



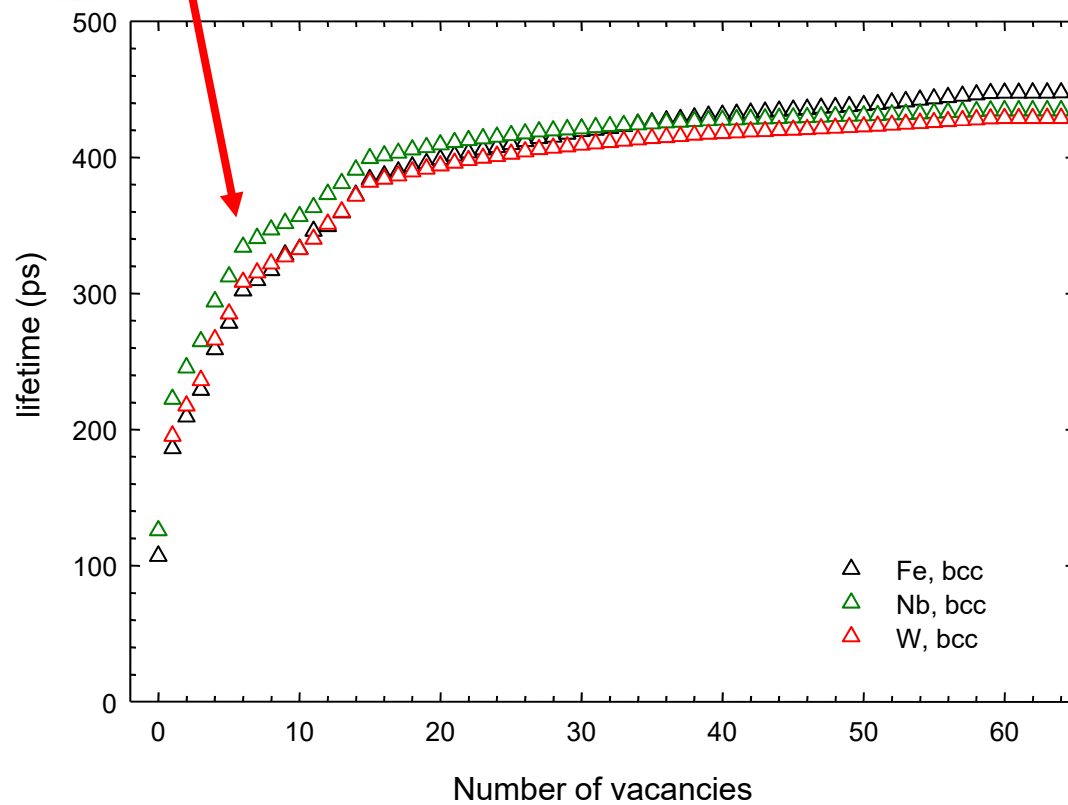
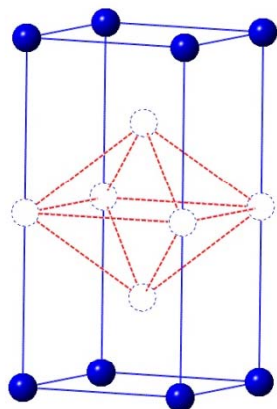


# Shluky vakancí – bcc struktura



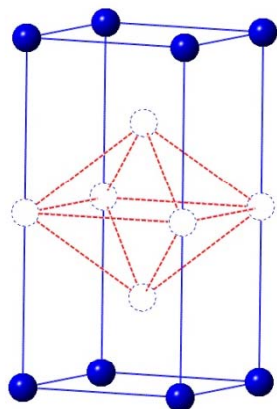
# Shluky vakancí – bcc struktura

6V klastr

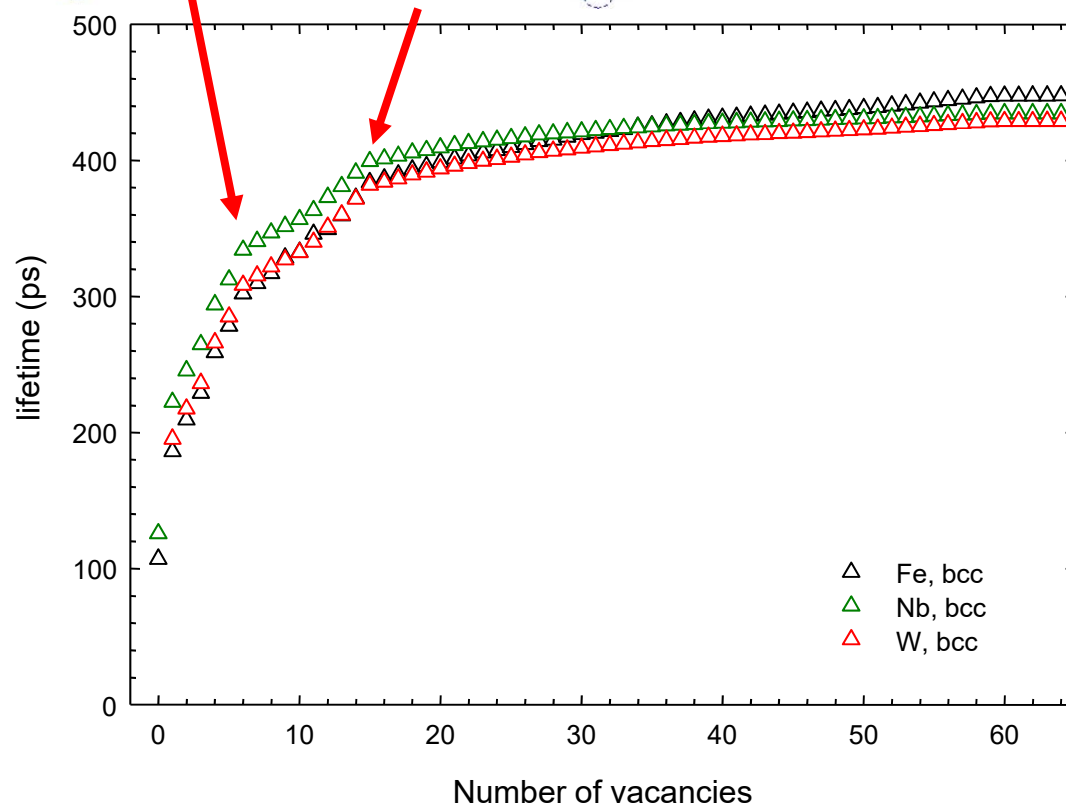
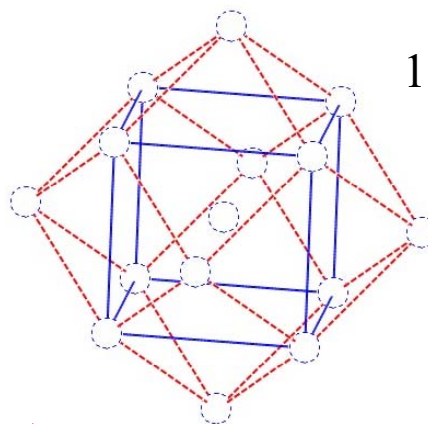


# Shluky vakancí – bcc struktura

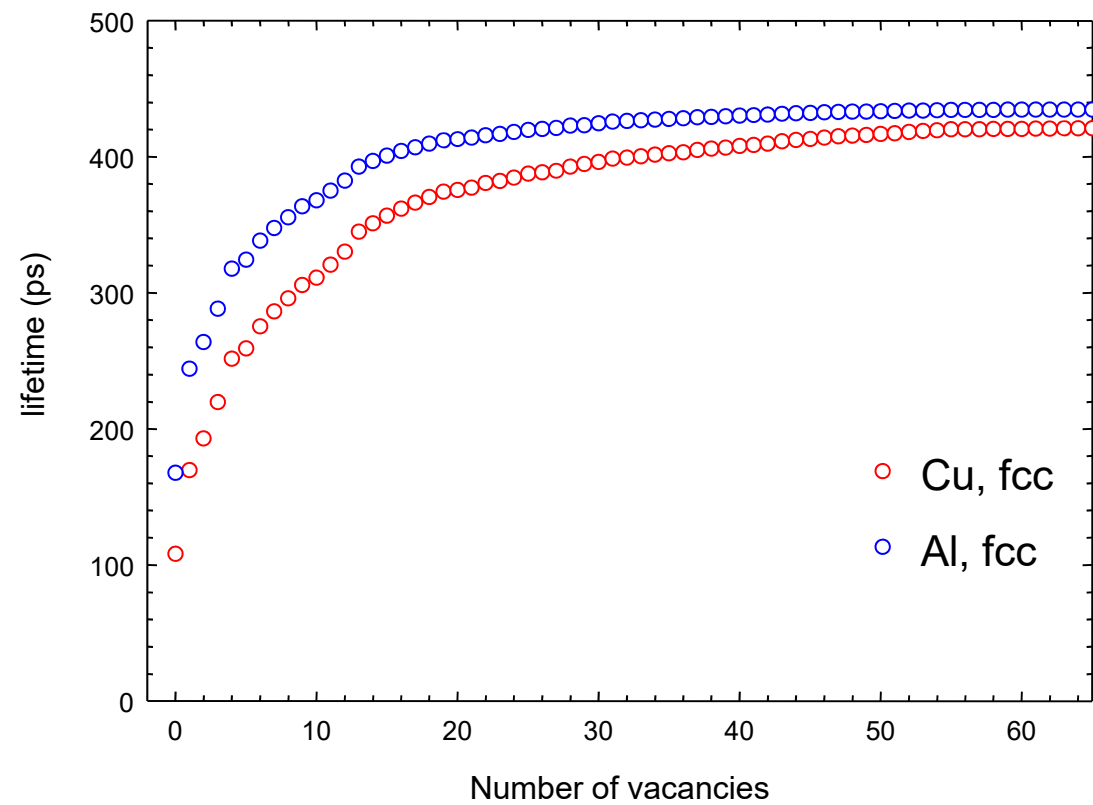
6V klastr



15V klastr

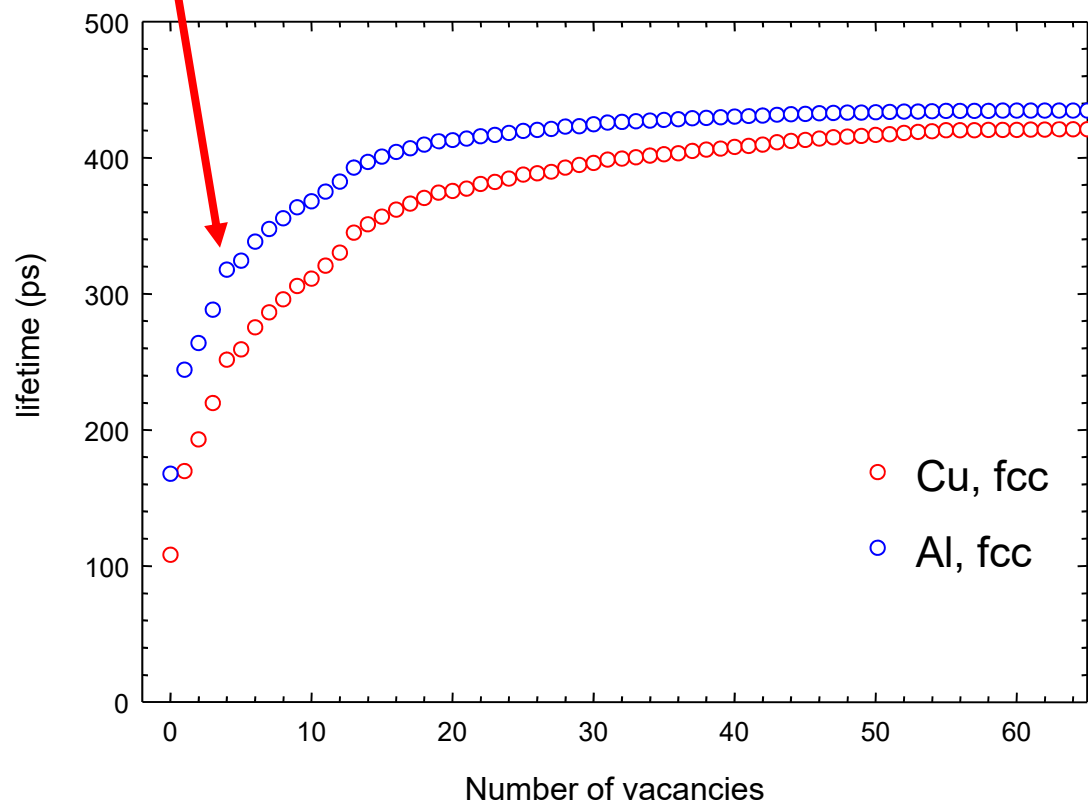
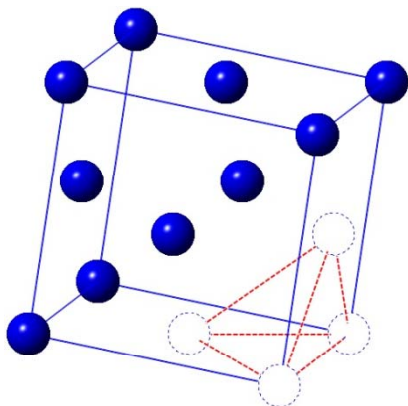


# Shluky vakanci – fcc struktura



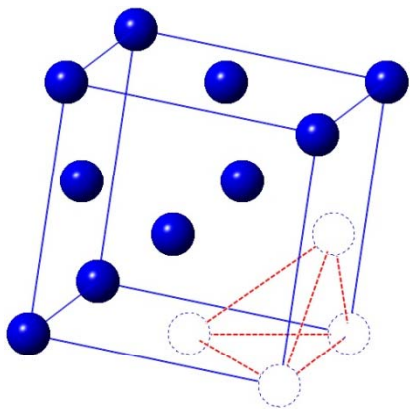
# Shluky vakancí – fcc struktura

4V klastr

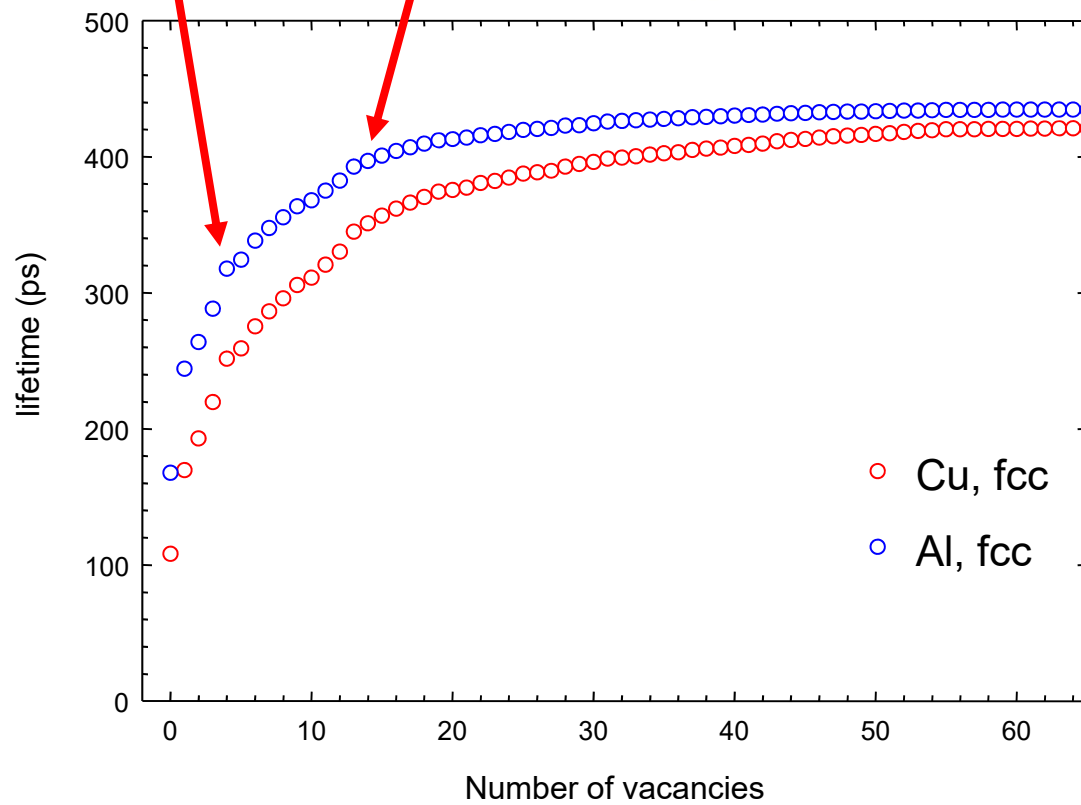
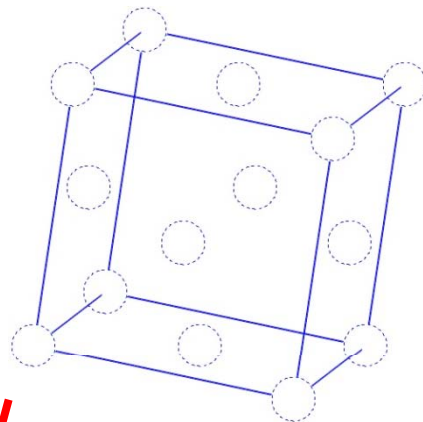


# Shluky vakancí – fcc struktura

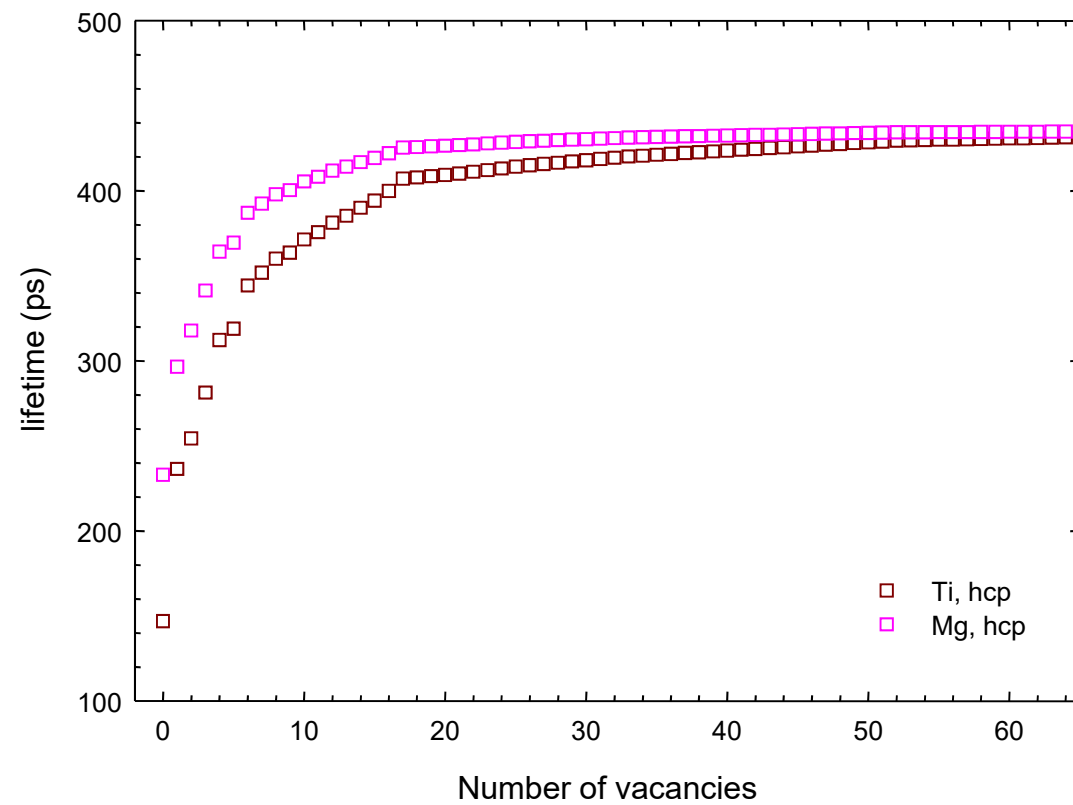
4V klastr



14V klastr

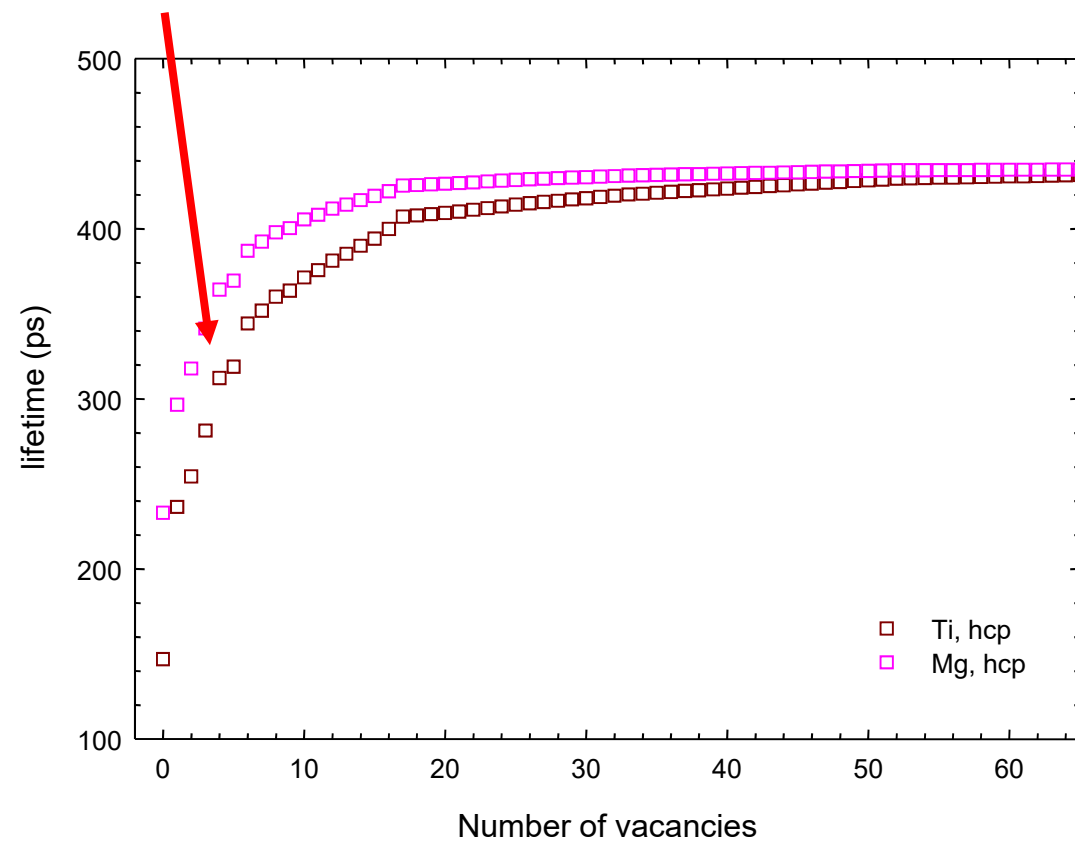
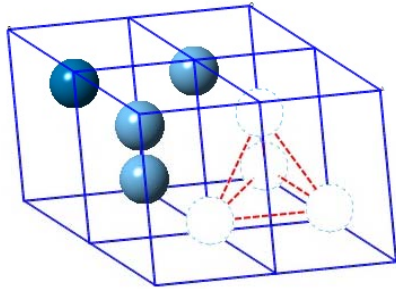


# Shluky vakancí – hcp struktura



# Shluky vakancí – hcp struktura

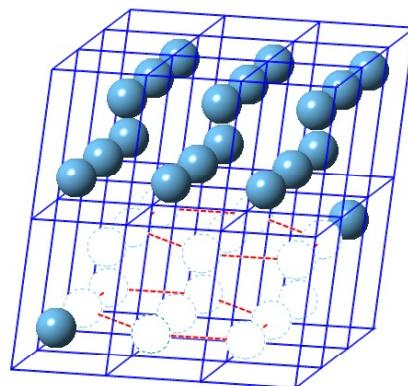
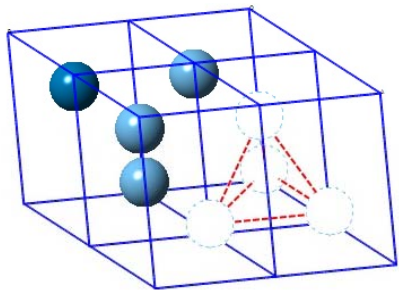
4V klastr



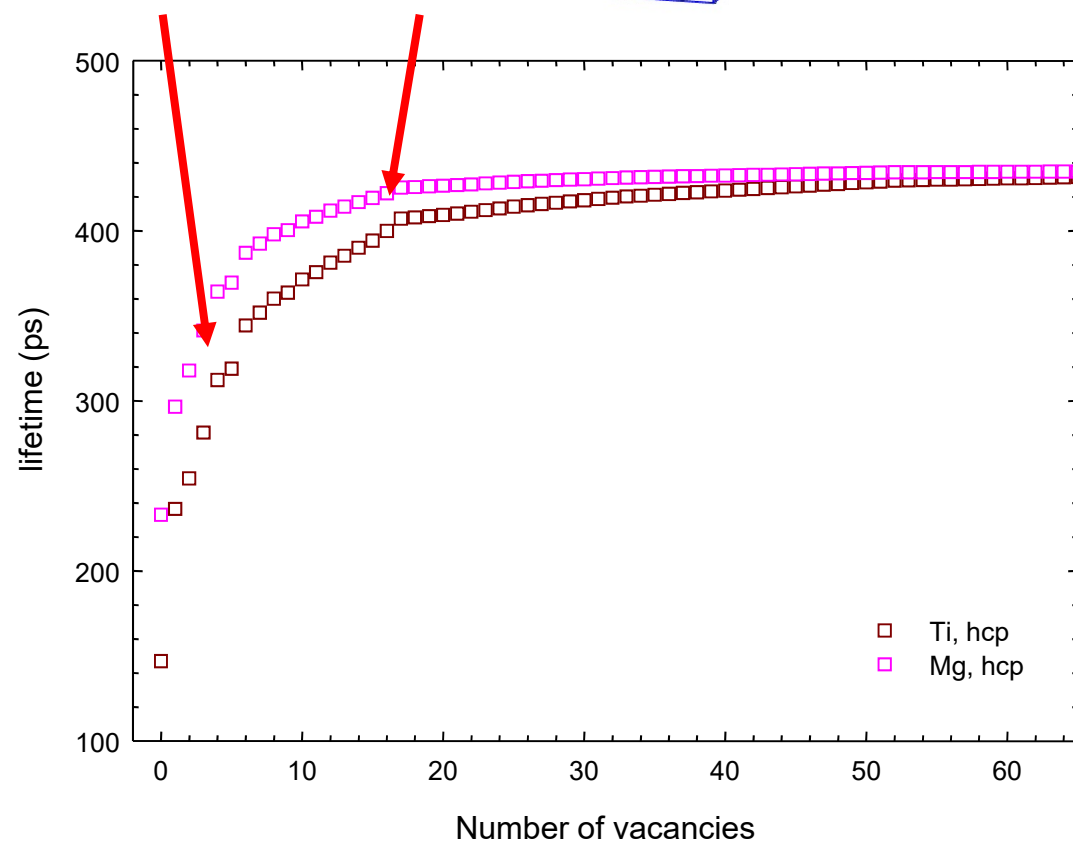


# Shluky vakancí – hcp struktura

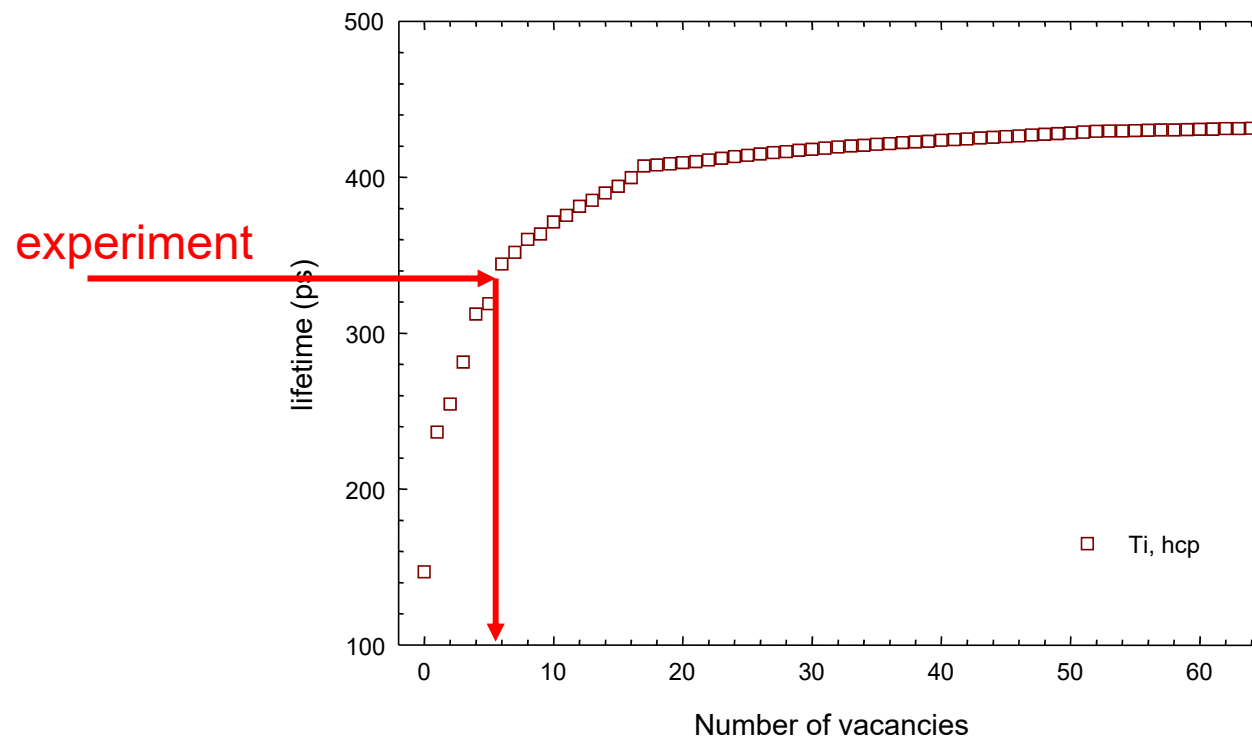
4V klastr



16V klastr



# Shluky vakanci – hcp struktura



# Rozklad spekter dob života pozitronů

- **tradiční přístup:** suma diskretních komponent

$$S(t) = \left( \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{\tau_i} e^{-\frac{t}{\tau_i}} \right) \otimes R(t) + B \quad \sum_{i=1}^n I_i = 1$$

- **nový přístup:** diskretní komponenty + rozdělení velikostí klastrů

$$S(t) = \left( \underbrace{\sum_{i=1}^{n-1} \frac{I_i}{\tau_i} e^{-\frac{t}{\tau_i}}}_{\text{diskretní komponenty}} + I_d \underbrace{\left( \sum_{N=1}^{N_{\max}} \nu_N \right)^{-1} \sum_{N=1}^{N_{\max}} \frac{P(N) \nu_N}{\tau_N} e^{-\frac{t}{\tau_N}}}_{\text{příspěvek klastrů}} \right) \otimes R(t) + B \quad \sum_{i=1}^{n-1} I_i + I_d = 1$$

diskretní komponenty

- *dislokace,*

- *volné pozitrony*

příspěvek klastrů

# Rozklad spekter dob života pozitronů

- **příspěvek klastrů**

$$I_d \left( \sum_{N=1}^{N_{\max}} \nu_N \right)^{-1} \sum_{N=1}^{N_{\max}} \frac{P(N) \nu_N}{\tau_N} e^{-\frac{t}{\tau_N}}$$

$\tau_N$  - doba života pozitronu zachyceného v klastru, který se skládá z  $N$  vakancí

- získáme teoretickým výpočtem

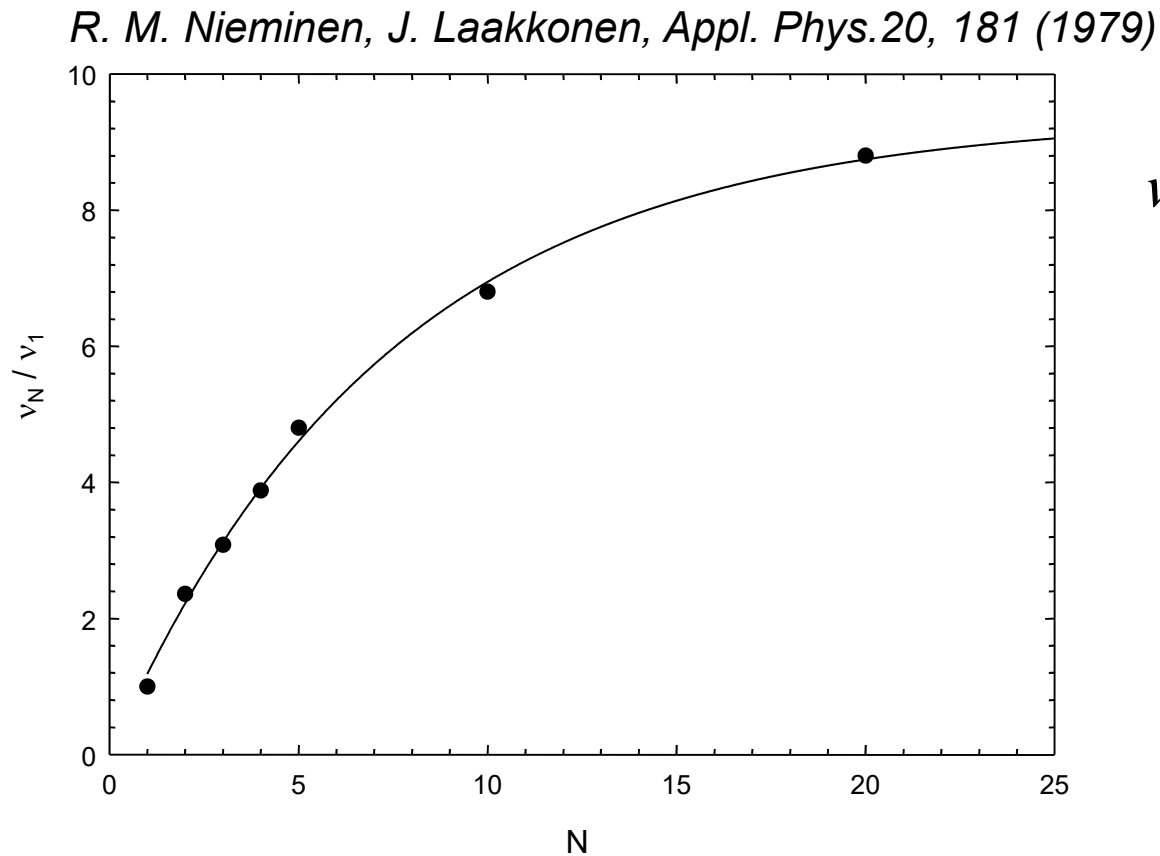
- každá komponenta je vážena faktorem  $P(N) \nu_N$

$\nu_N$  - specifická záchytová rychlost pro klastr skládající se z  $N$  vakancí

$P(N)$  - relativní frakce klastrů složených z  $N$  vakancí

## Specifická záchytová rychlost pro klastr složený z $N$ vakancí

- účinný průřez pro záchyt pozitronu narůstá s rostoucí velikostí klastru
- malé klastry ( $N \leq 10$ ):  $\nu_N \sim N$
- větší klastry ( $N > 10$ ):  $\nu_N$  postupná saturace



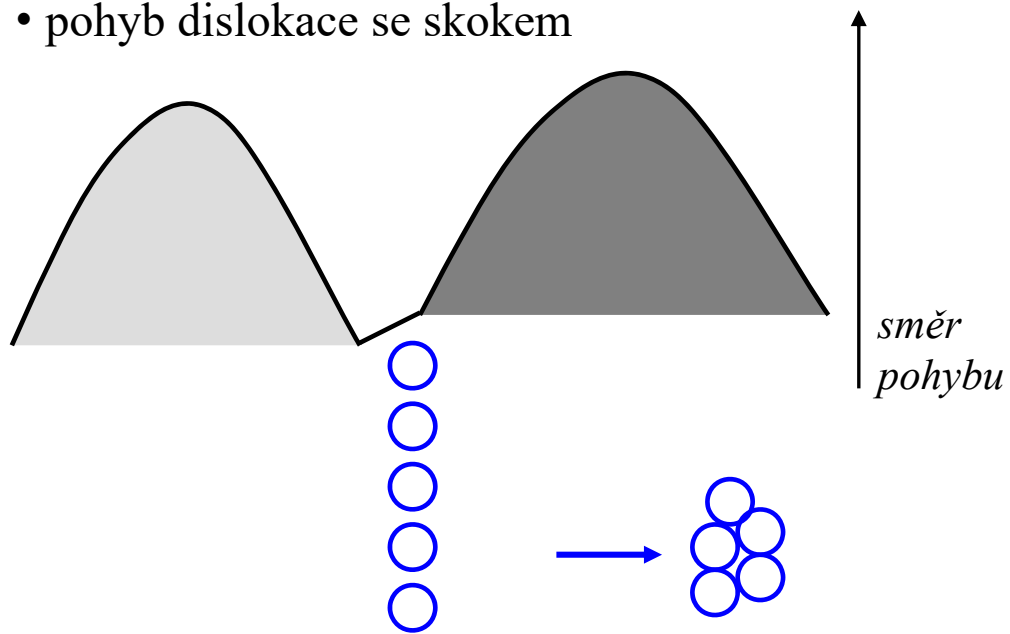
$$\nu_N / \nu_1 \approx a(1 - e^{-bN})$$

$$a = 9.4$$

$$b = 0.13$$

# Vznik klastrů vakancí při silné plastické deformaci

- pohyb dislokace se skokem



- mnoho pokusů o posun skoku vlivem napětí



- **Poissonovo rozdělení**

$$P(N) = \frac{\nu_d^N e^{-\nu_d}}{N!} \quad \sum_{N=1}^{N_{\max}} P(N) = 1$$

- střední velikost klastrů vakancí:  $\nu_d$

# Rozklad spekter dob života pozitronů

- **tradiční přístup:** suma diskretních komponent

$$S(t) = \left( \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{\tau_i} e^{-\frac{t}{\tau_i}} \right) \otimes R(t) + B \quad \sum_{i=1}^n I_i = 1$$

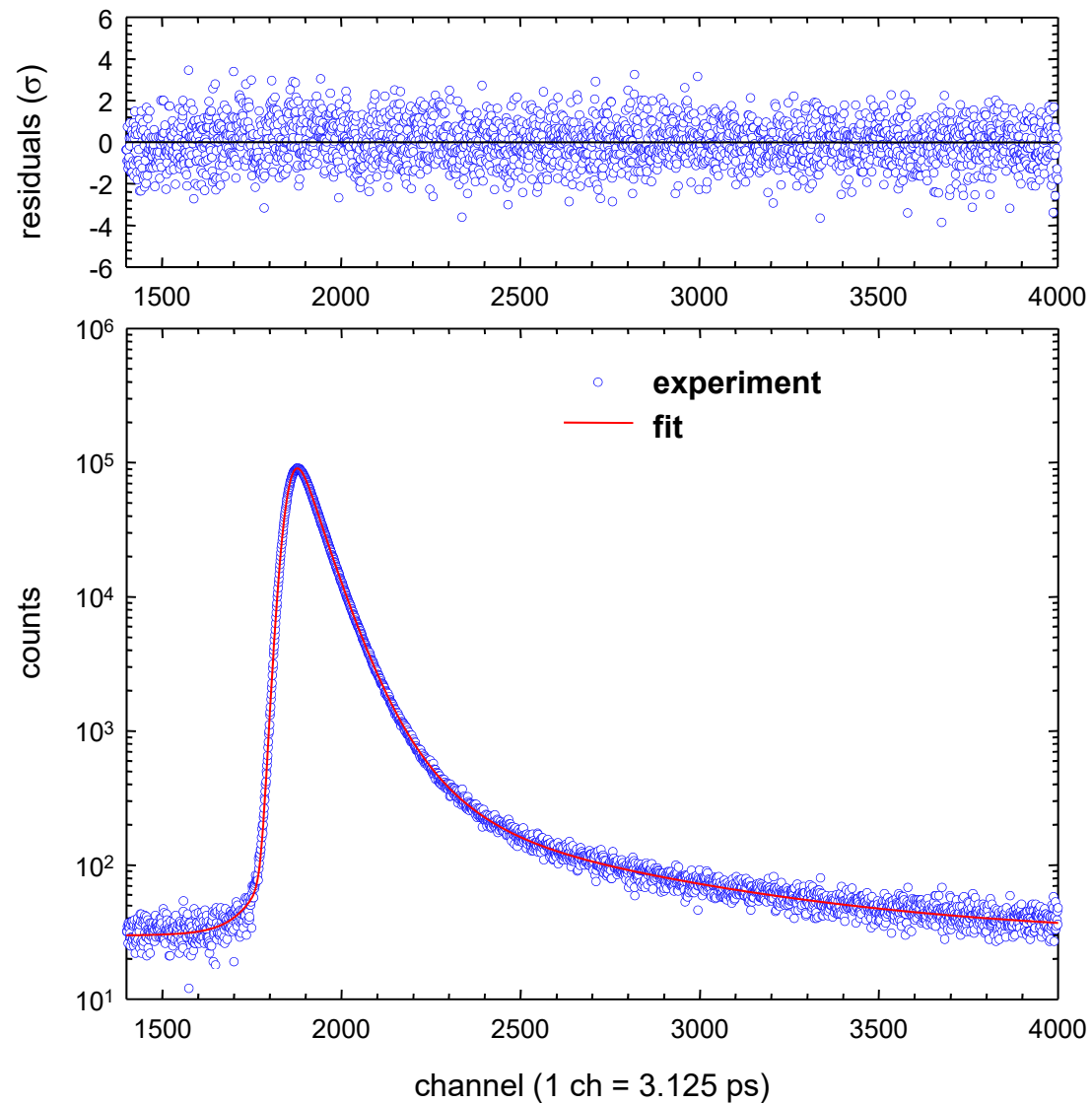
- **nový přístup:** diskretní komponenty + rozdělení velikostí klastrů

$$S(t) = \left( \sum_{i=1}^{n-1} \frac{I_i}{\tau_i} e^{-\frac{t}{\tau_i}} + I_d \left( \sum_{N=1}^{N_{\max}} \nu_N \right)^{-1} \sum_{N=1}^{N_{\max}} \frac{\nu_d^N e^{-\nu_d} \nu_N}{N! \tau_N} e^{-\frac{t}{\tau_N}} \right) \otimes R(t) + B \quad \sum_{i=1}^{n-1} I_i + I_d = 1$$

- fitovací parametry  $I_d$  a  $\nu_d$
- stejný počet fitovacích parametrů jako při tradičním postupu

# Rozklad spekter dob života pozitronů

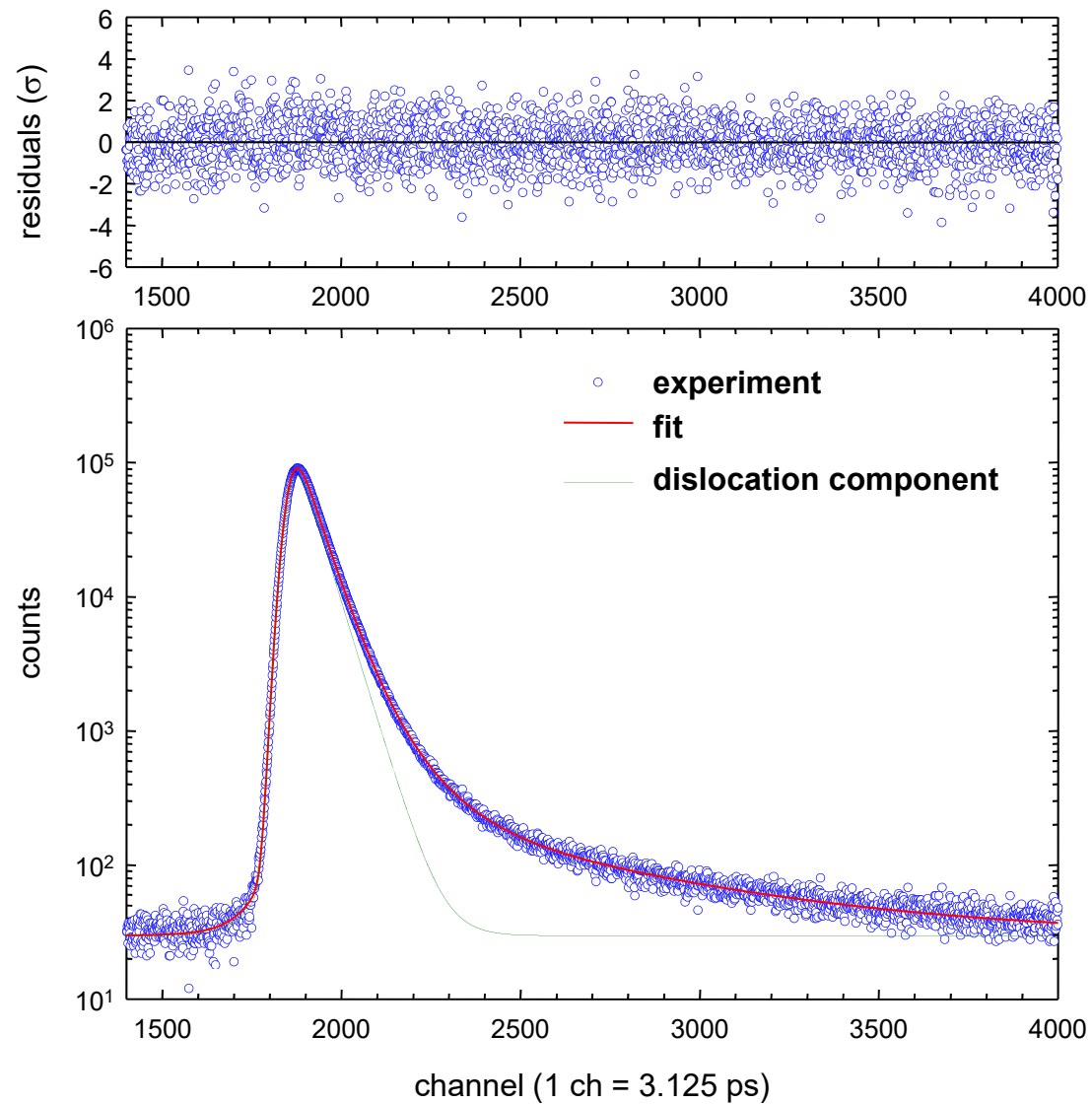
HPT – deformované Fe,  $p = 6$  GPa, 5 rotací





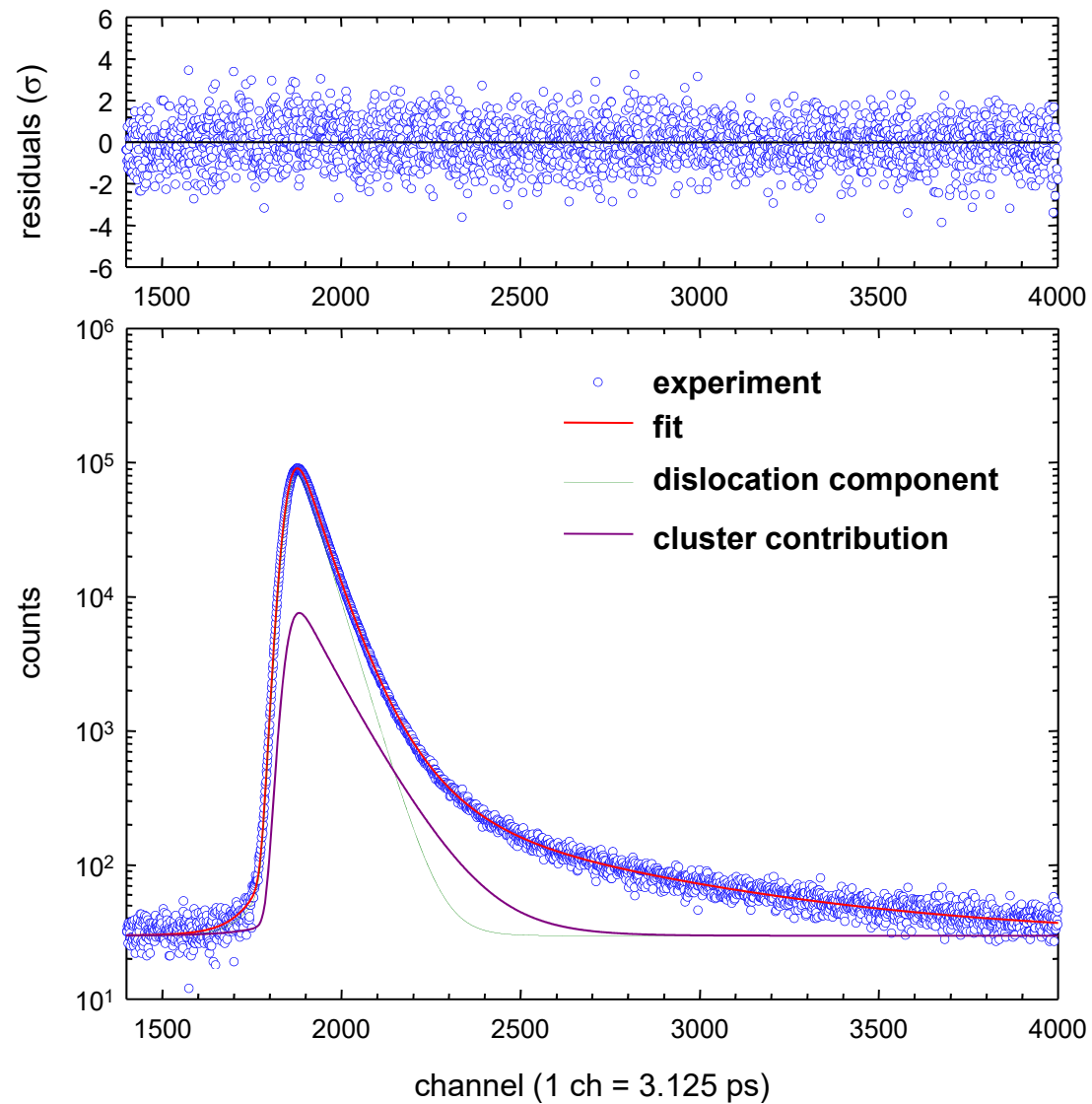
# Rozklad spekter dob života pozitronů

HPT – deformované Fe,  $p = 6$  GPa, 5 rotací



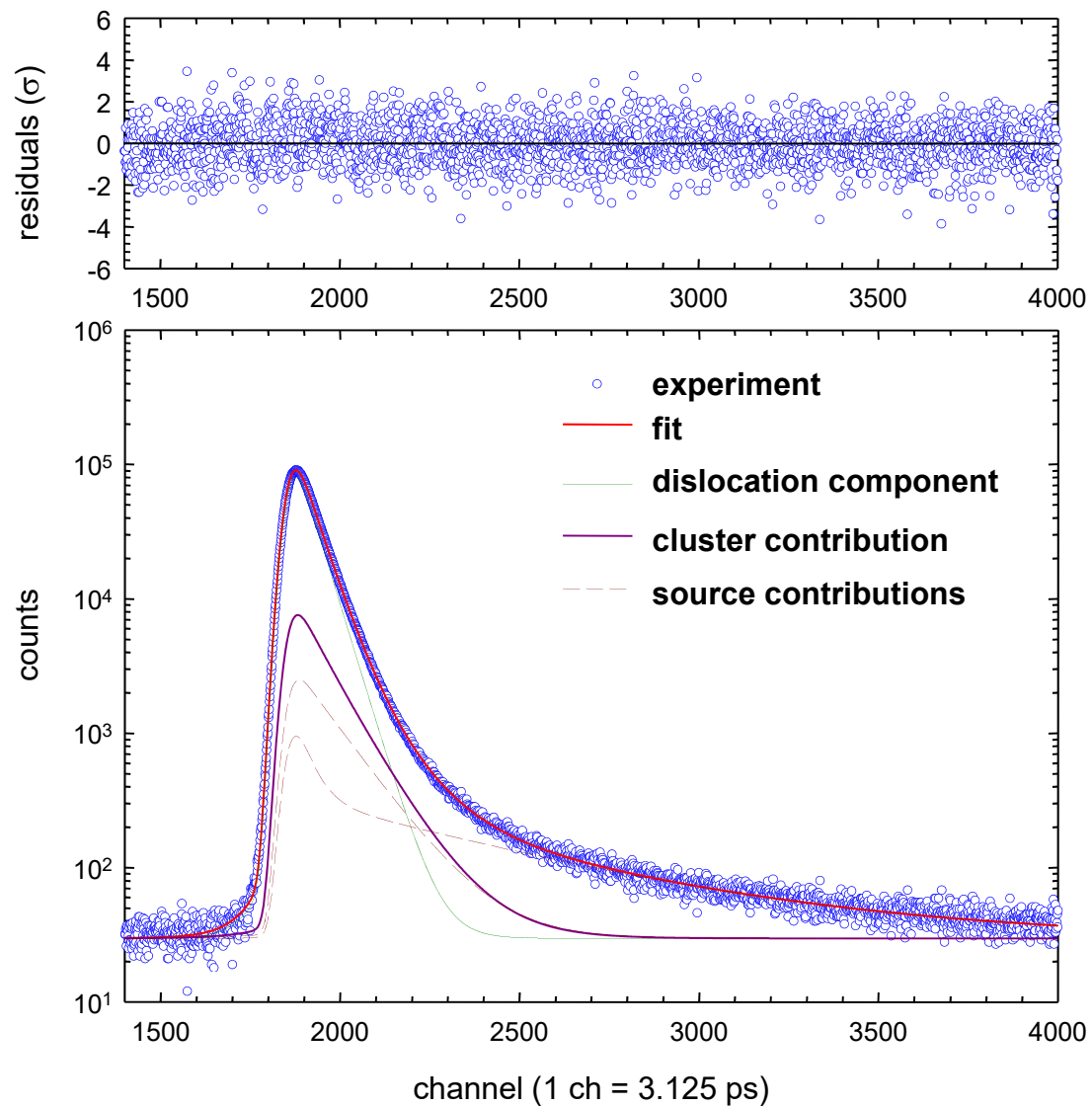
# Rozklad spekter dob života pozitronů

HPT – deformované Fe,  $p = 6$  GPa, 5 rotací



# Rozklad spekter dob života pozitronů

HPT – deformované Fe,  $p = 6$  GPa, 5 rotací



# Výsledky pro HPT deformované kovy

- HPT-deformované kovy,  $p = 6$  GPa, 5 HPT rotací
- měřeny ve středu vzorku

vzorek	$\tau_1$ (ps)	$l_1$ (%)	$\tau_2$ (ps)	$l_2$ (%)	$v_d$	$l_d$ (%)
Cu, fcc	-	-	164(1)	73.3(8)	3.7(2)	26.7(8)
Al, fcc	158(1)	86.5(4)	240(3)	10(1)	40(3)	3.5(4)
Fe, bcc	-	-	150.8(8)	89.8(2)	11.3(5)	10.2(3)
Nb, bcc	-	-	174(1)	91.2(3)	3.0(2)	8.8(5)
W, bcc	-	-	161.6(6)	90.5(5)	13(1)	9.5(7)
Ti, hcp	-	-	182(1)	96.3(5)	39(2)	3.7(7)

  
volné pozitrony

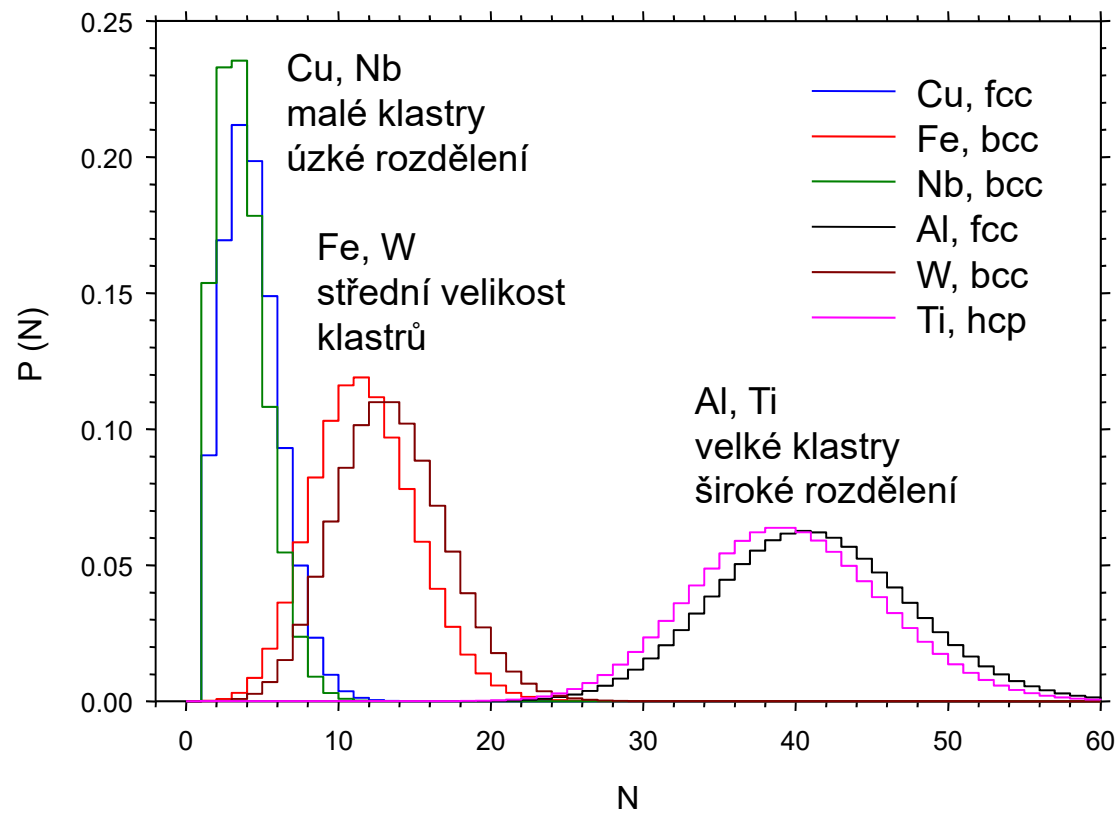
  
dislokace

  
klastry vakancí  
(rozdělení velikostí)

# Výsledky pro HPT deformované kovy

- HPT-deformované kovy,  $p = 6$  GPa, 5 HPT rotací
- měřeny ve středu vzorku

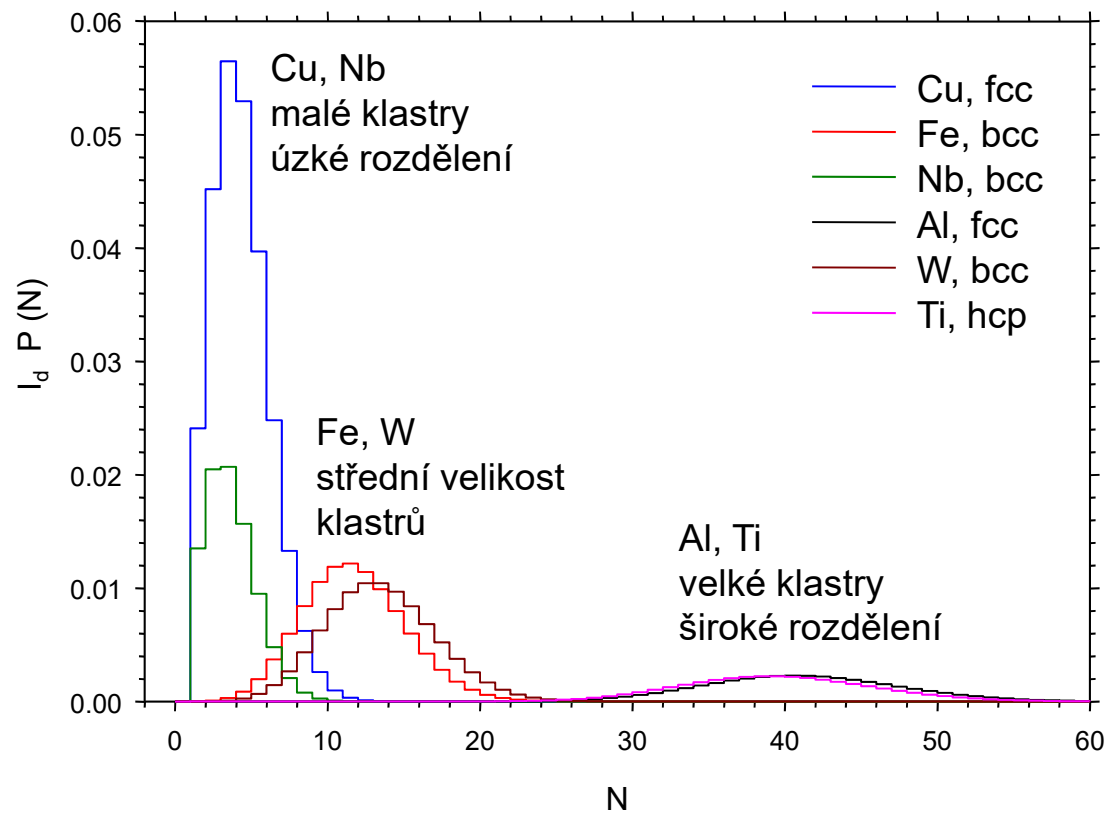
## rozdělení velikostí $P(N)$ klastrů vakancí



# Výsledky pro HPT deformované kovy

- HPT-deformované kovy,  $p = 6$  GPa, 5 HPT rotací
- měřeny ve středu vzorku

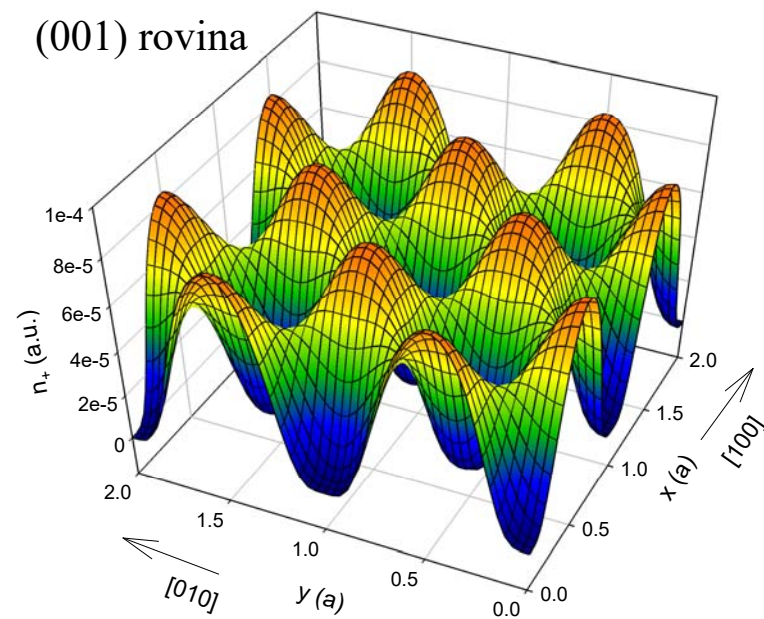
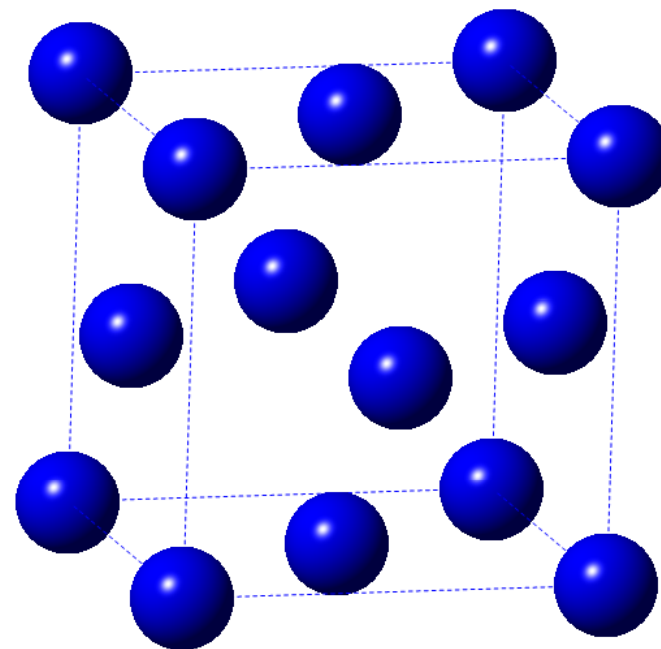
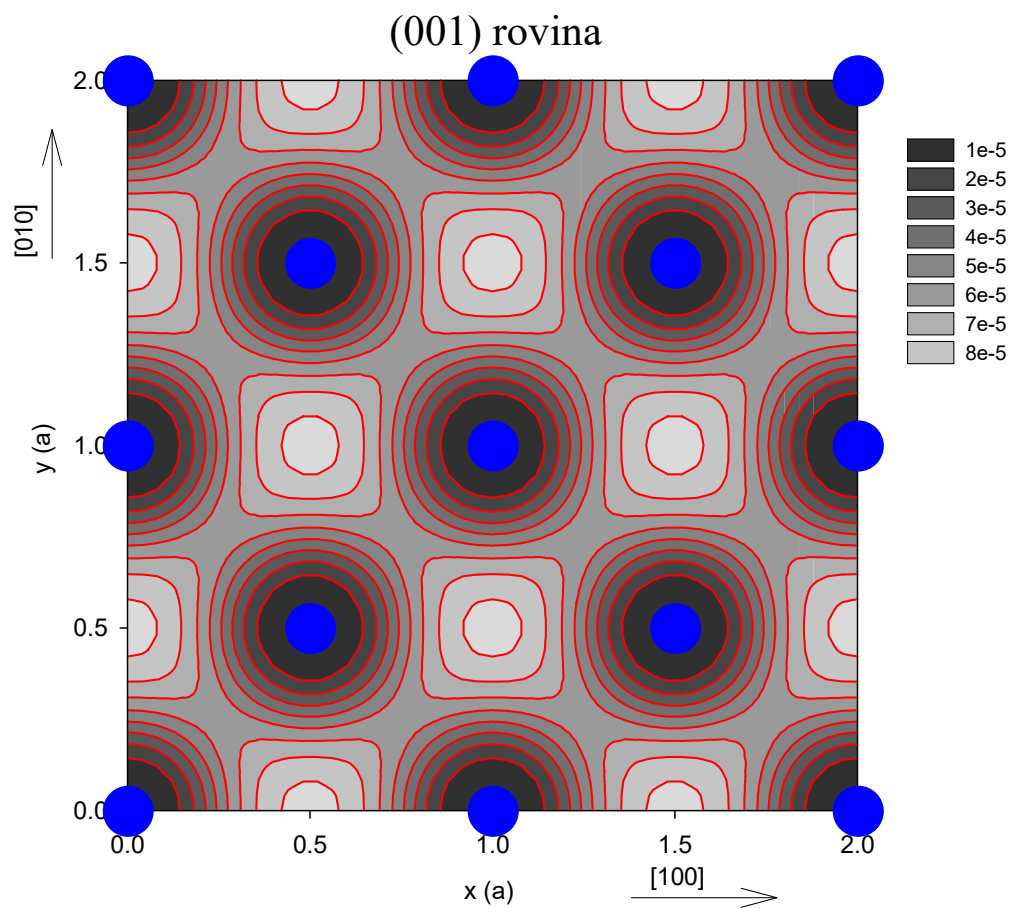
## rozdělení velikostí $P(N)$ klastrů vakancí



# fcc Pd

$$\tau = \left( \pi r_0 c \int n_-(\mathbf{r}) n_+(\mathbf{r}) \gamma(n_-) d\mathbf{r} \right)^{-1}$$

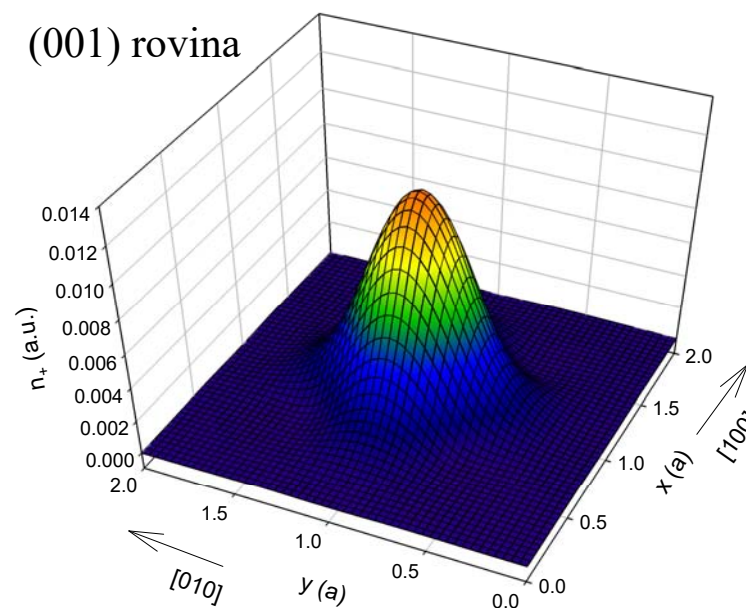
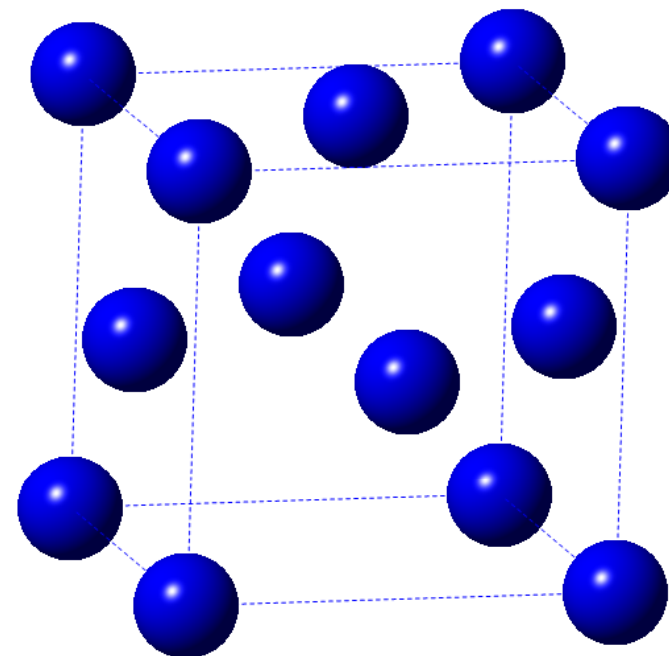
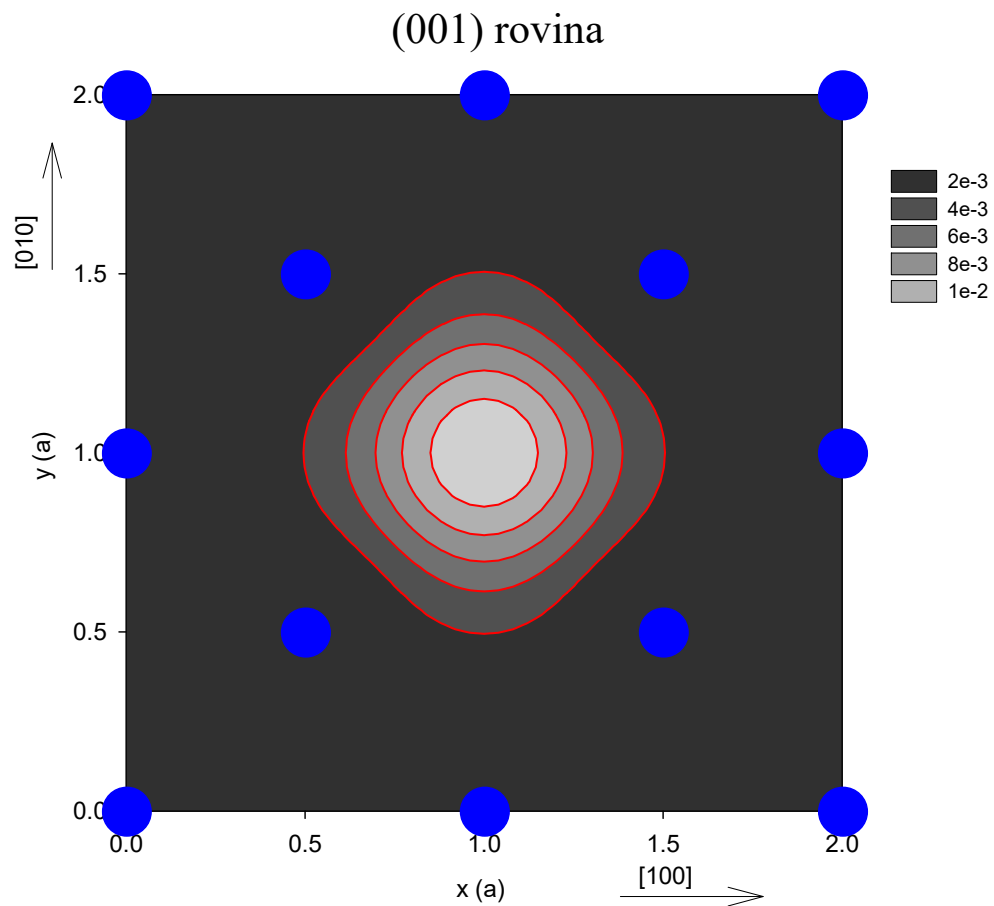
doba života  $\tau_B = 111$  ps



# fcc Pd

$$\tau = \left( \pi r_0 c \int n_-(\mathbf{r}) n_+(\mathbf{r}) \gamma(n_-) d\mathbf{r} \right)^{-1}$$

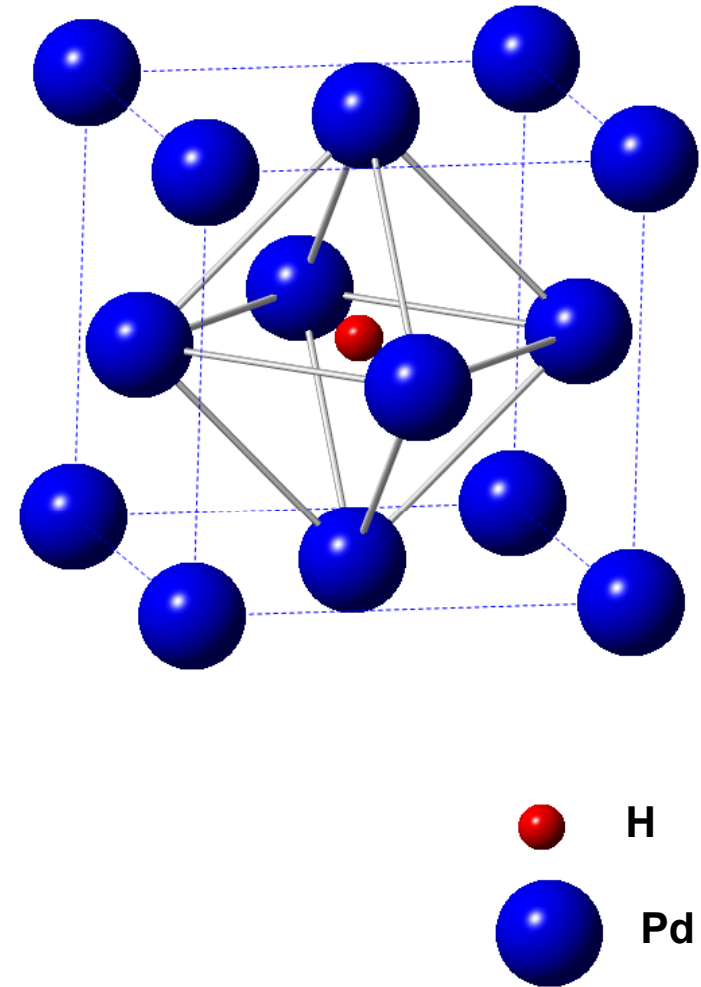
doba života  $\tau_V = 196$  ps





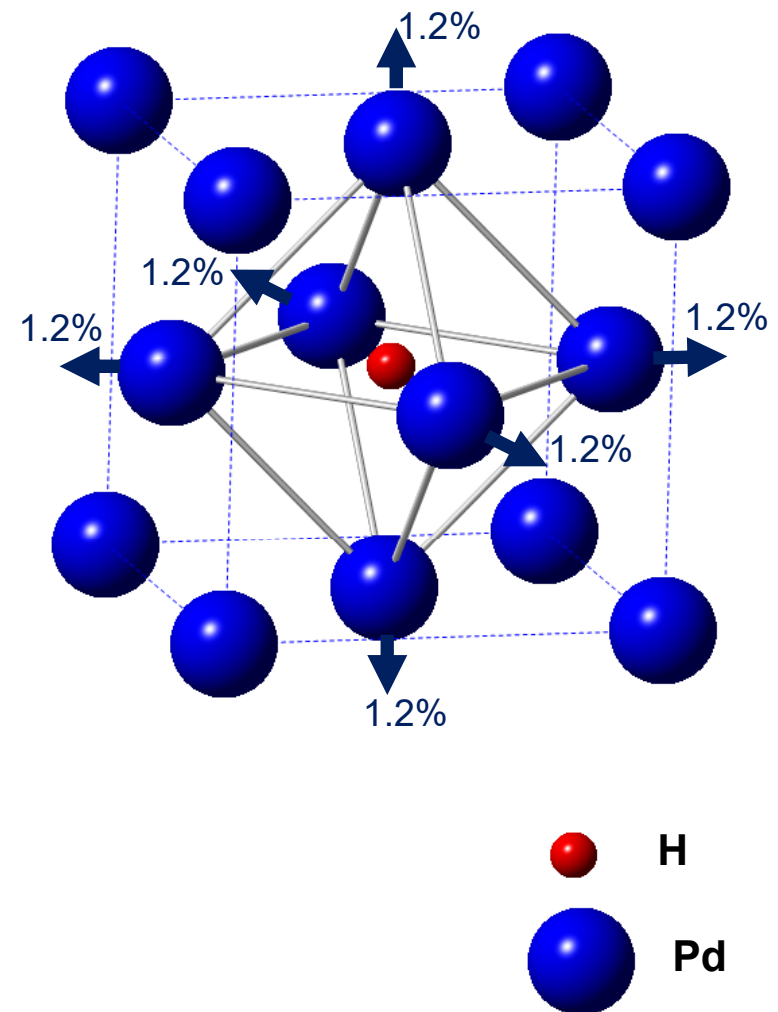
## Vodíkem indukované vakance

- H absorbovaný v Pd mříži
- oktaedrální poloha



# Vodíkem indukované vakance

- H absorbovaný v Pd mříži
- oktaedrální poloha



# Vodíkem indukované vakance

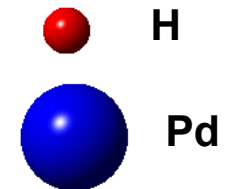
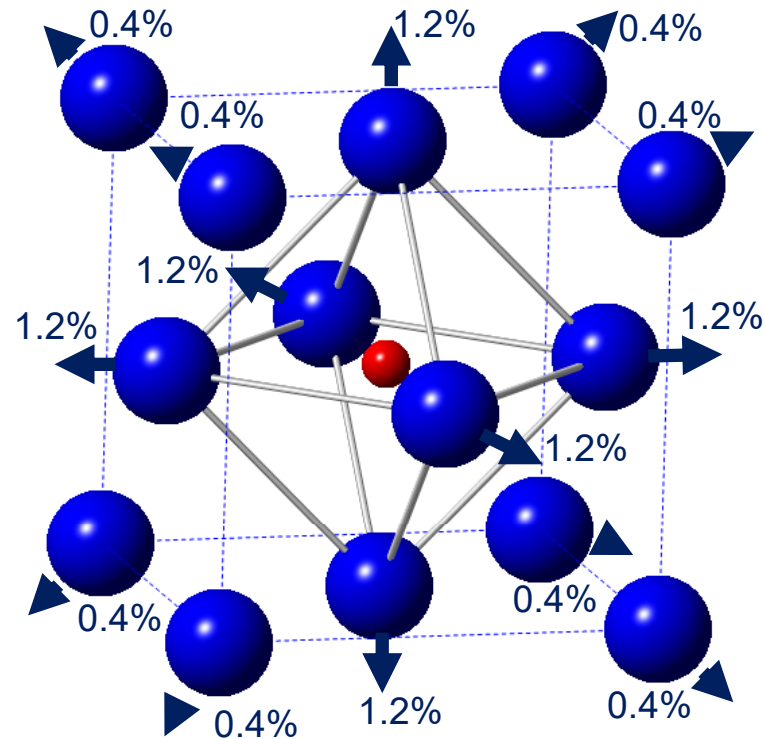
- H absorbovaný v Pd mříži
- oktaedrální poloha
- absorpční energie  $2\text{Pd} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{PdH}$

energie superbuňky obsahující  
108 Pd atomů + H v oktaedrální poloze

$$E_{H,abs} = 2E(\text{Pd}, \text{H}) - 2E(\text{Pd}) - E(\text{H}_2) = -0.28 \text{ eV}/\text{H}_2 = -27 \text{ kJ/mol H}_2$$

energy of superbuňky obsahující  
108 Pd atomů

energie  $\text{H}_2$  molekuly  
6.66 eV

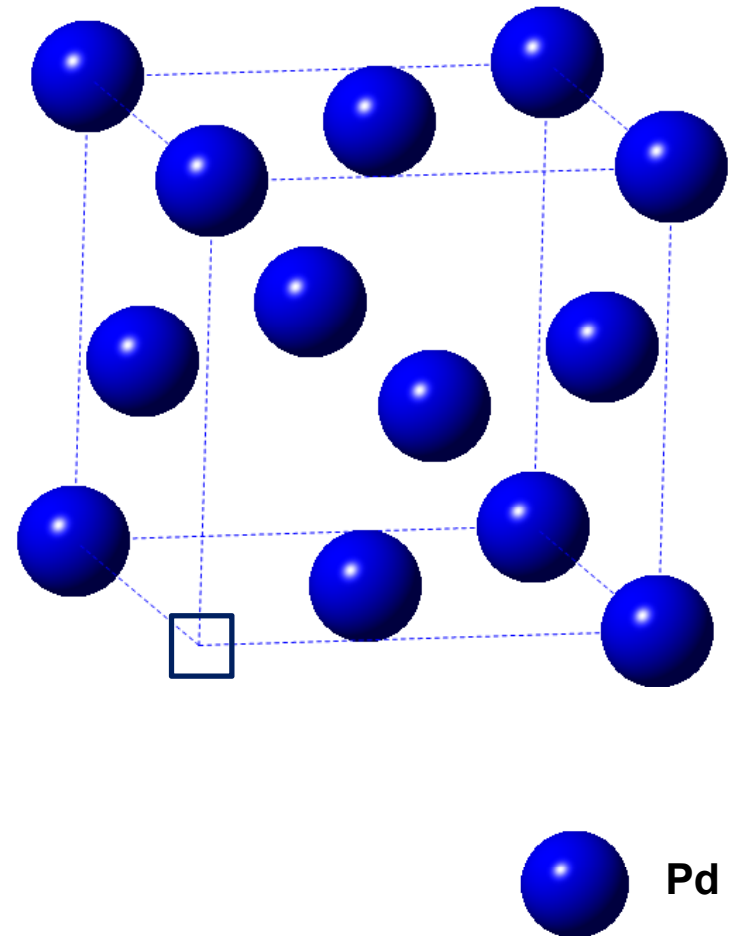


- experiment:  $E_{H,abs} = -27.2 \text{ kJ/mol H}_2$

*D. Artman, T.B. Flanagan, Can J. Chem. 50, 1321 (1972)*

# Vodíkem indukované vakance

- Pd vakance
- oktaedrální poloha



# Vodíkem indukované vakance

- Pd vakance
- oktaedrální poloha

$$\tau_V = 193.5 \text{ ps} \quad (\text{nerelaxovaná } 196 \text{ ps})$$

- formační energie vakance

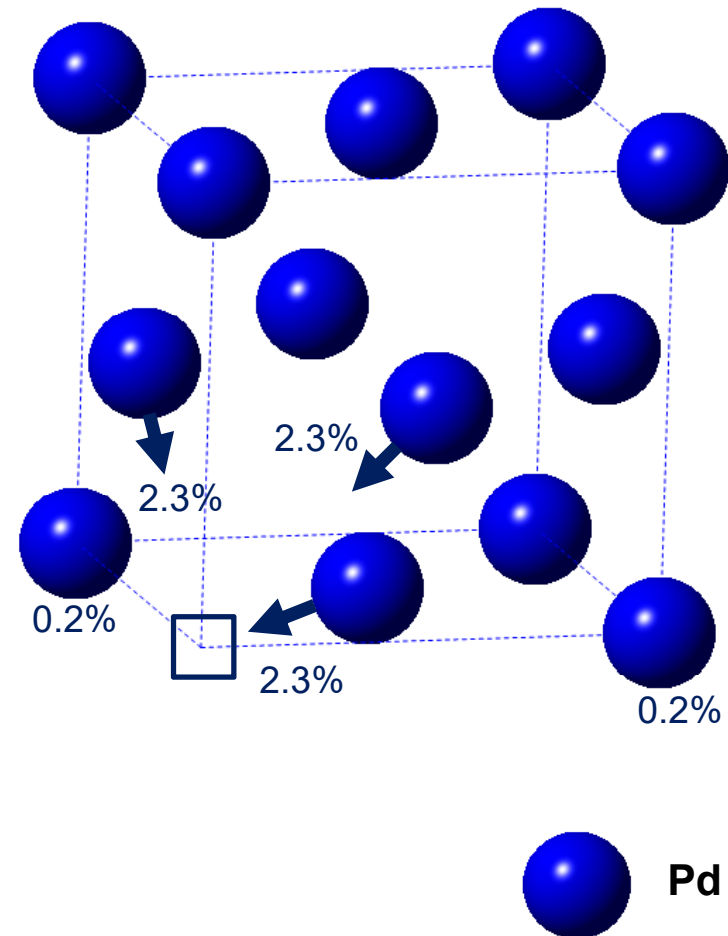
energie superbuňky obsahující vakanci (tj. obsahující  $N-1 = 107$  Pd atomů)

$$E_{V,f} = E(\text{Pd, vac}) - \frac{N}{N-1} E(\text{Pd}) = 1.70 \text{ eV}$$

energie superbuňky obsahující  $N = 108$  Pd atomů

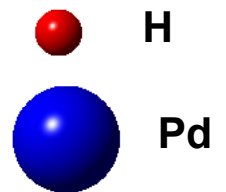
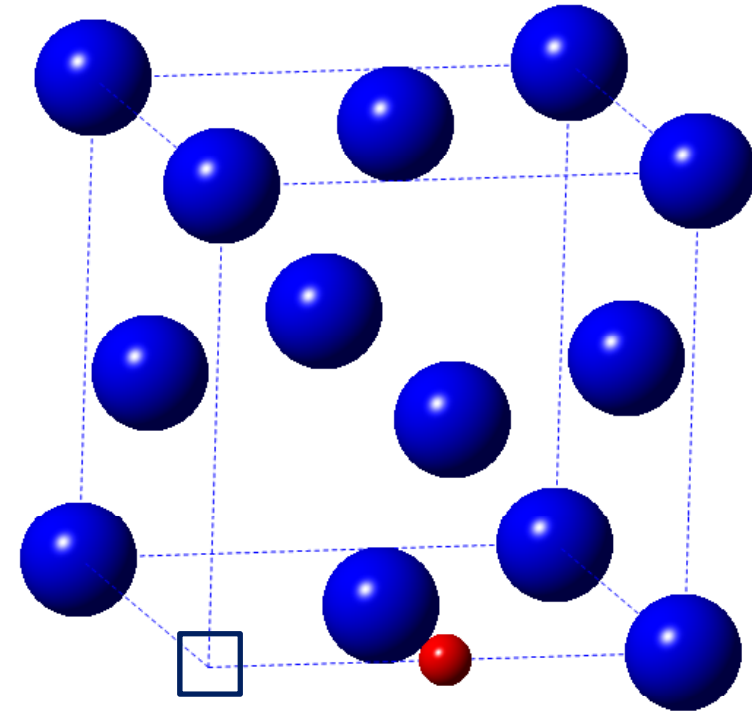
- experiment:  $E_{V,f} = 1.68 \text{ eV}$

*Cahn and Hansen: Physical Metallurgy, Vol. 2, North-Holland, Amsterdam (1983)*



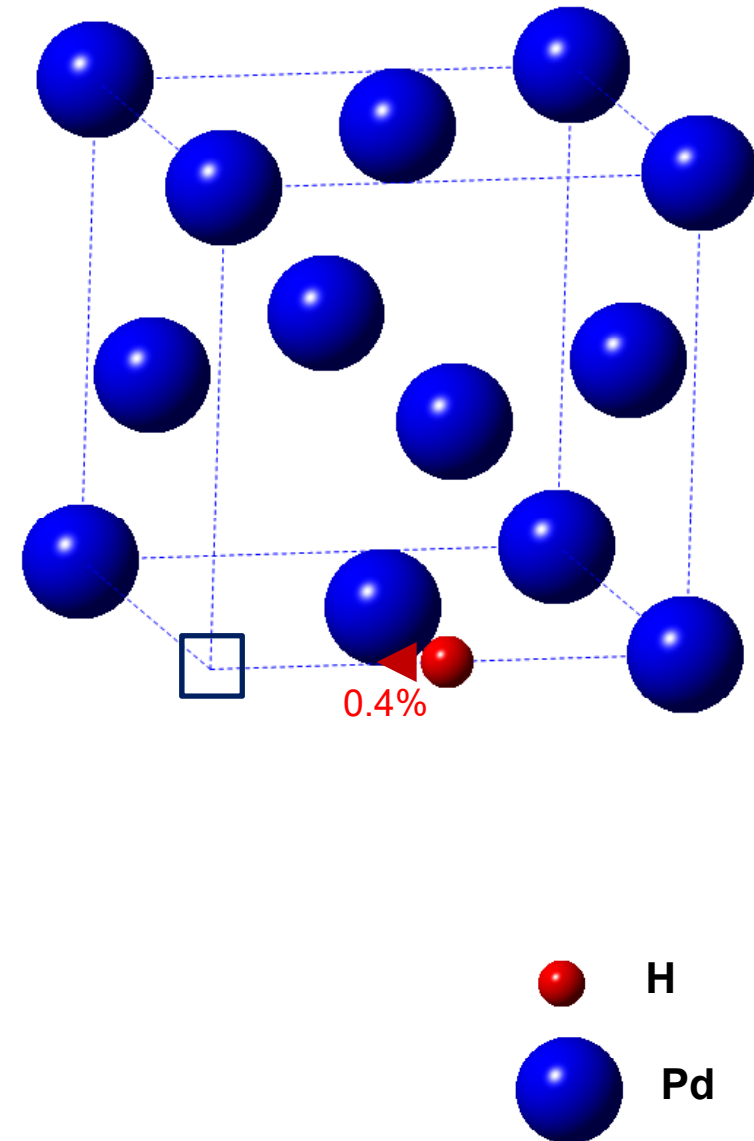
# Vodíkem indukované vakance

- Pd vakance s H



# Vodíkem indukované vakance

- Pd vakance s H



# Vodíkem indukované vakance

- Pd vakance s H

$$\tau_{V-H} = 178.7 \text{ ps}$$

- formační energie:

energie superbuňky obsahující  
vacancy asociovanou s H  
( $N-1 = 107$  Pd atomů + 1 H atom)

$$E_{V-H,f} = E(\text{Pd, vac, H}) - E(\text{Pd, H}) + \frac{1}{N} E(\text{Pd}) = 0.35 \text{ eV}$$

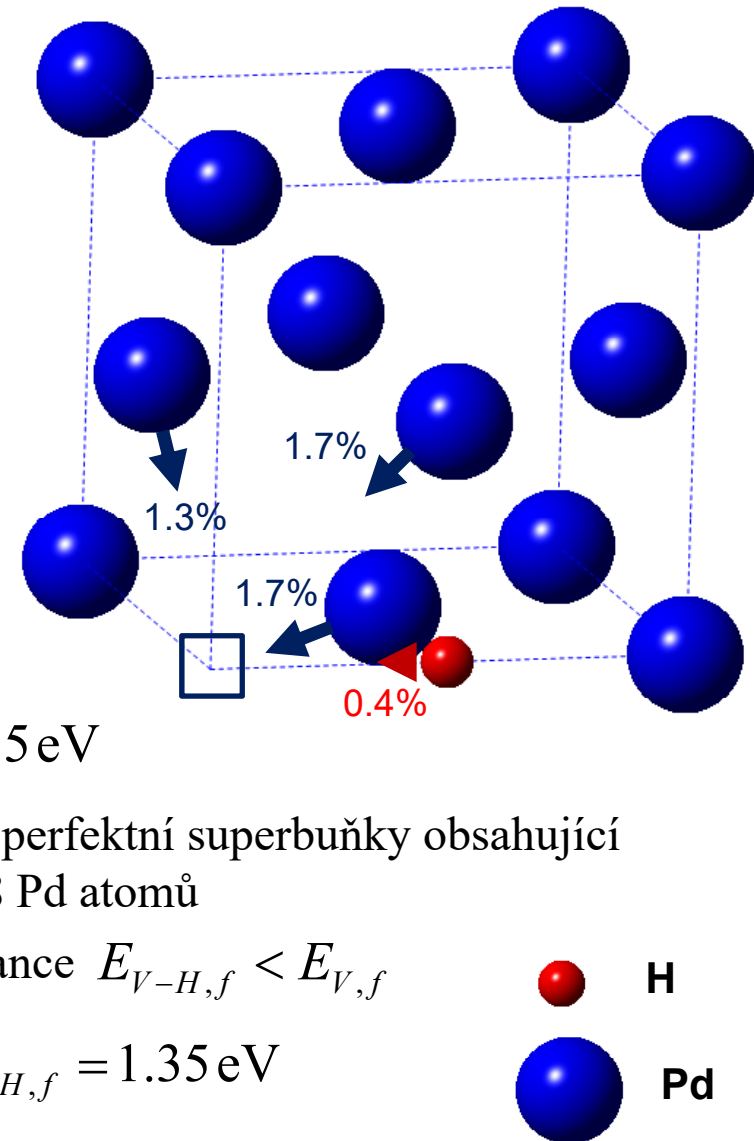
energie superbuňky obsahující  
 $N = 108$  Pd atomů + 1 H atom

energie perfektní superbuňky obsahující  
 $N = 108$  Pd atomů

- absorbované atomy H snižují formační energii vakance  $E_{V-H,f} < E_{V,f}$

- vazebná energie H k vakanci:  $E_B = E_{V,f} - E_{V-H,f} = 1.35 \text{ eV}$

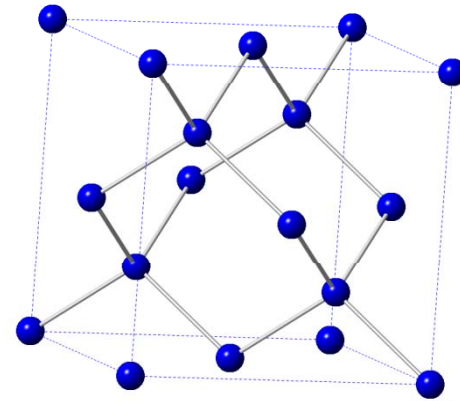
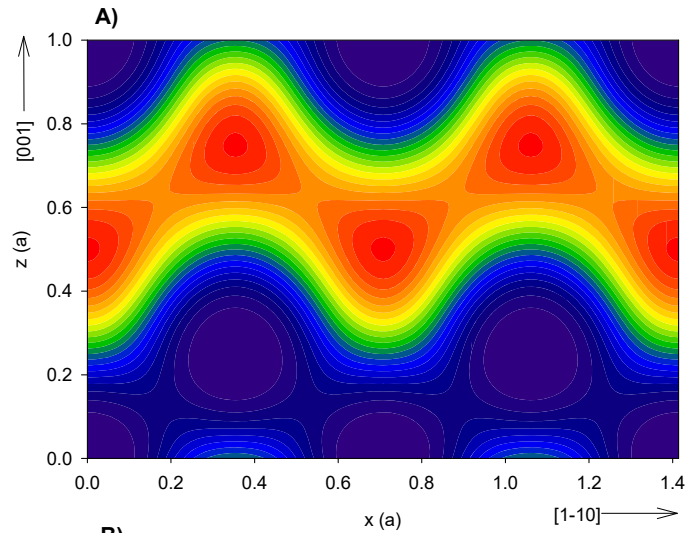
- experiment:  $E_B = 1.3 - 1.4 \text{ eV}$





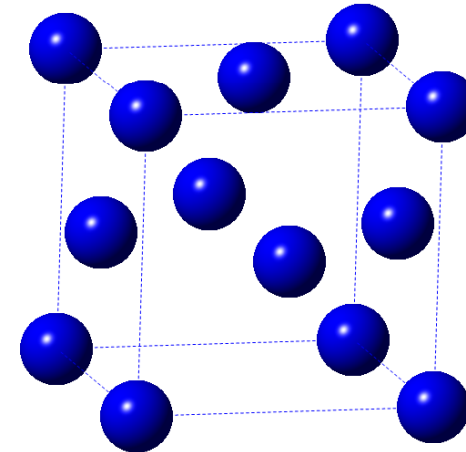
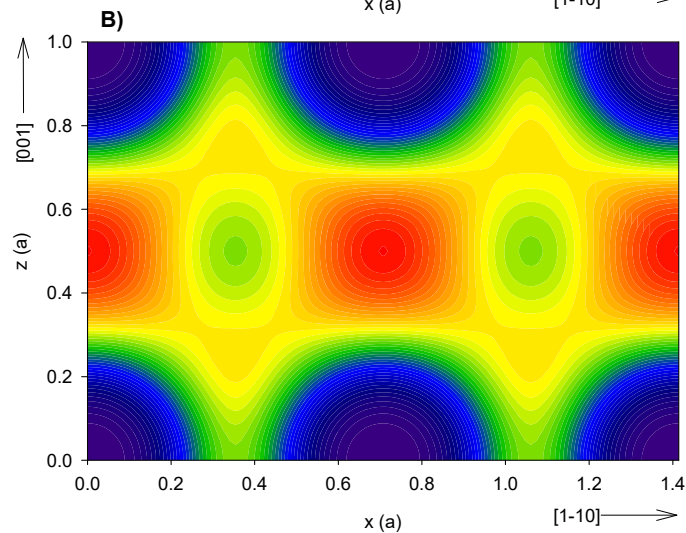
# Si – vliv struktury

pozitronová hustota v rovině (110)



• diamantová struktura

$$\tau_B = 217.8 \text{ ps}$$

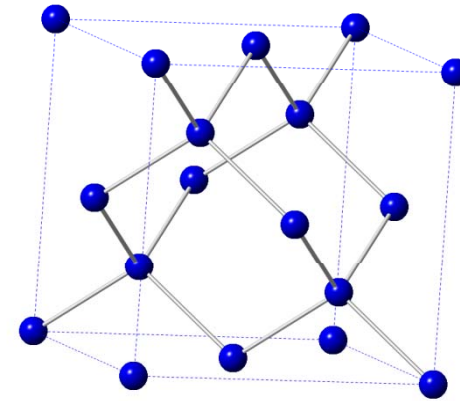
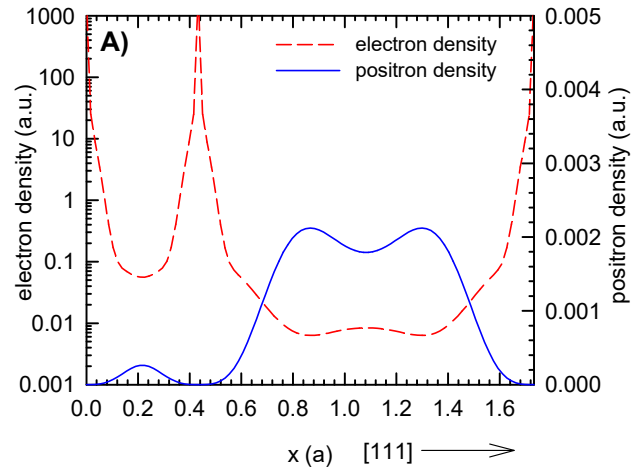


• fcc struktura

$$\tau_B = 94.0 \text{ ps}$$

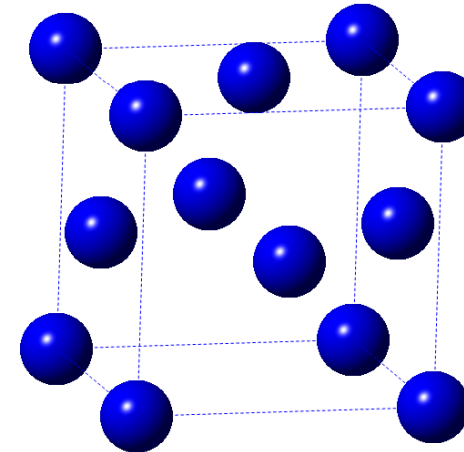
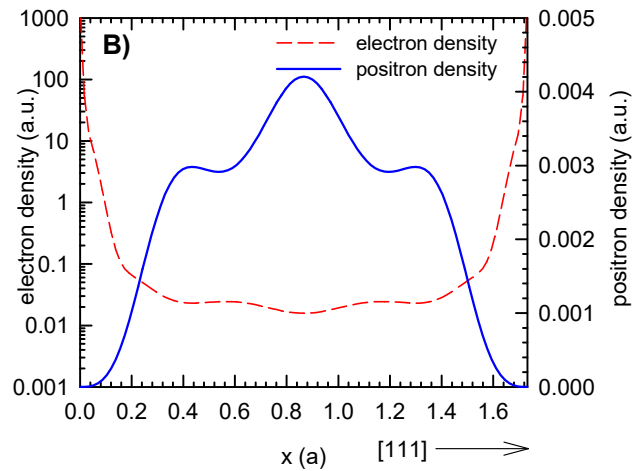
# Si – vliv struktury

pozitronová a elektronová hustota ve směru [111]



• diamantová struktura

$$\tau_B = 217.8 \text{ ps}$$



• fcc struktura

$$\tau_B = 94.0 \text{ ps}$$