

# Структура примесных отрицательных ионов в жидком гелии

А. Г. Храпак<sup>1)</sup>

Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, Россия

Поступила в редакцию 26 апреля 2007 г.

После переработки 22 июня 2007 г.

Экспериментальные значения подвижности примесных отрицательных ионов галогенов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) и металлов ( $\text{Ba}^-$ ,  $\text{Ga}^-$ ) в сверхтекучем  $\text{He}^4$  близки между собой и существенно ниже не только подвижности ионов  $\text{He}^+$ , но и электронных пузырьков. Показано, что причиной столь малой подвижности служит образование вокруг ионов многоатомных комплексов – кластеров или пузырьков. Несмотря на близкие значения подвижностей, структура образующихся комплексов в случае галогенов и металлов качественно различна – вблизи ионов галогенов, обладающих большой энергией прилипания электронов, образуются твердотельные кластеры, подобные хорошо изученному кластеру на ионе  $\text{He}^+$ , а ионы металлов локализируются в пузырьках, подобных электронным пузырькам. Зависимость подвижности этих комплексов от температуры и давления должна быть качественно различной. Эксперименты в этой области, возможно с более широкой номенклатурой отрицательных ионов, могли бы способствовать более глубокому пониманию структуры заряженных комплексов в жидком гелии.

PACS: 67.40.Jg

В жидком гелии электроны и положительные ионы  $\text{He}^+$  обладают очень низкой подвижностью. Это связано с тем, что вокруг иона благодаря поляризационному взаимодействию с атомами жидкости образуется сферическая область твердого гелия, имеющая радиус около  $7 \text{ \AA}$ , а электрон благодаря сильному обменному взаимодействию локализуется в пузырьке, радиус которого близок к  $20 \text{ \AA}$  (см., например, [1, 2]). Подвижность электронных пузырьков ниже подвижности ионов  $\text{He}^+$  при тех же параметрах.

Измерения подвижности были выполнены также для целого ряда примесных положительных ионов в сверхтекучем  $\text{He}^4$  [3–5]. Исследовались ионы щелочных и щелочноземельных металлов. Было обнаружено, что, по сравнению с подвижностью гелиевых ионов, ионы щелочных металлов имеют более низкую подвижность, а ионы щелочноземельных металлов (кроме  $\text{Be}^+$ ) – более высокую (см. табл.1). С ростом атомного номера у щелочных металлов подвижность ионов падала, а у щелочноземельных – возрастала. Зависимость от температуры для этих двух групп ионов также была качественно различной. Эти отличия не могут быть интерпретированы в рамках простой электростатической модели Аткинса [6], в которой структура комплекса зависит только от заряда иона. Качественное объяснение наблюдаемым эффектам было дано в работе [7]. Было замечено, что в случае ионов щелочных металлов заметную роль играет ван-дер-ваальсовское взаимодей-

ствие ионного остова с атомами гелия, которое приводит к увеличению радиуса твердого ионного комплекса и к его зависимости от номера атома. Этот эффект ответственен за уменьшение подвижности ионов щелочных металлов, так как подвижность заряженной твердой сферической частицы падает с ростом радиуса как в кинетическом, так и в гидродинамическом режимах [1]. В отличие от ионов щелочных металлов, внешние электроны которых образуют полностью заполненную оболочку, у ионов щелочноземельных металлов внешний валентный электрон находится вне заполненных оболочек и его волновая функция более протяженна. Это приводит к возрастанию роли обменного отталкивания во взаимодействии электрона с окружающими ион атомами гелия и вследствие этого к образованию полости вокруг иона. Радиус ионных пузырьков (около  $5 \text{ \AA}$ ) значительно меньше радиуса электронных пузырьков. Обменное отталкивание также препятствует образованию твердой корки вокруг ионных пузырьков.

Недавно в работе [8] была измерена подвижность примесных отрицательных ионов в сверхтекучем  $\text{He}^4$ . Подвижность отрицательных ионов как галогенов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{I}^-$ ), так и металлов ( $\text{Ba}^-$ ,  $\text{Ga}^-$ ) оказалась ниже не только подвижности ионов  $\text{He}^+$ , но и электронных пузырьков (см. табл.1). Очевидно, что причиной столь малой подвижности может служить только образование вокруг ионов многоатомных комплексов – кластеров или пузырьков. В настоящей работе показано, что, несмотря на близкие значения подвижностей, структура образующих-

<sup>1)</sup>e-mail: khrapak@mail.ru

Таблица 1

Подвижность положительных [4] и отрицательных [8] ионов, а также электронных пузырьков [9, 4] в жидком гелии при температуре 1.3 К

Ион	Подвижность, см <sup>2</sup> В <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>	Ион	Подвижность, см <sup>2</sup> В <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>
He <sup>+</sup>	0.88	e	0.54
K <sup>+</sup>	0.85	Cl <sup>-</sup>	0.46
Rb <sup>+</sup>	0.78	F <sup>-</sup>	0.47
Cs <sup>+</sup>	0.78	I <sup>-</sup>	0.45
Be <sup>+</sup>	0.81	Ba <sup>-</sup>	0.47
Ca <sup>+</sup>	0.98	Ga <sup>-</sup>	0.41
Sr <sup>+</sup>	1.01		
Ba <sup>+</sup>	1.12		

Таблица 2

Поляризуемость атомного остова  $\alpha$ , энергия прилипания электрона  $E$ , потенциал ионизации атома  $I$ , радиус твердой сердцевины  $R_c$ , константа ван-дер-ваальсовского взаимодействия атомного остова с атомами гелия  $C_6$  и радиус полости вокруг иона  $R$

Атом	$\alpha, a_0^3$	$E, \text{эВ}$	$I, \text{эВ}$	$R_c, a_0$	$C_6, a_0^6$	$R, a_0$
He	1.39	-	24.6	-	1.31	32.2
Cl	15	3.61	12.97	0.92	9.76	5.71
F	3.76	3.40	17.42	0.51	2.94	5.05
I	24	3.06	10.45	1.13	13.49	6.35
Ba	283	0.14	5.21	4.08	93.27	20.7
Ga	33.6	0.41	6.00	1.52	12.42	19.8

ся комплексов в случае галогенов и металлов качественно различна – вблизи ионов галогенов образуются твердотельные кластеры, а ионы металлов локализируются в пузырьках.

Свойства отрицательных ионов в неполярных плотных газах и жидкостях исследовались нами теоретически в работах [10–14]. Григорьев и Дюгаев [15] рассмотрели свойства отрицательных ионов O<sub>2</sub><sup>-</sup>, Ca<sup>-</sup> и Ba<sup>-</sup> в жидком гелии. В этих работах было показано, что энергия связи внешнего электрона в отрицательном ионе (энергия прилипания)  $E$  в жидком диэлектрике возрастает на величину порядка 1 эВ, а вокруг иона образуется сферическая полость, радиус которой зависит не только от термодинамических параметров жидкости, но и от характеристик отрицательного иона. Следуя работам [13–15], рассмотрим простую модель ионного пузырька. Отрицательный ион образуется за счет дальнедействующего поляризационного притяжения и короткодействующего обменного отталкивания между внешним электроном и ионным остовом. В качестве потенциала взаимодействия электрона со своим атомом будем использовать простейший модельный потенциал

$$V_{\text{ion}}(r) = \begin{cases} -\frac{\alpha e^2}{2r^4}, & r > R_c \\ \infty, & r \leq R_c \end{cases}, \quad (1)$$

где  $\alpha$  – поляризуемость атома,  $e$  – заряд электрона, а  $R_c$  – радиус твердой сердцевины атома, наличие которой связано с обменным взаимодействием внешнего электрона с электронами внутренних оболочек атома. Радиусы твердой сердцевины  $R_c$ , полученные из решения уравнения Шредингера для электрона в потенциале (1) с известными значениями поляризуемости  $\alpha$  и энергии прилипания  $E$  приведены в табл.2.

Асимптотика волновой функции вдали от отталкивательного центра имеет вид  $\Psi(r) \propto r^{-1} \exp(-r/\lambda)$ . Характерный размер области пространственной локализации электрона определяется энергией прилипания,  $\lambda \cong \sqrt{\hbar^2/2mE}$ . Обычно энергия прилипания  $E$  значительно меньше потенциала ионизации  $I$ , вследствие чего величина  $\lambda$  существенно превышает размер соответствующего атома. Слабосвязанный электрон проводит большую часть времени вдали от ионного остова, взаимодействуя с атомами окружающей жидкости подобно свободному электрону. Обменное взаимодействие приводит к образованию сферической полости радиуса  $R$  вокруг иона. На границе полости потенциальная энергия электрона испытывает скачок на величину  $V_0 \cong 1.2 \text{эВ}$  ( $V_0$  – энергия дна зоны проводимости). Кроме этого, по обеим сторонам от поверхности полости на электрон действуют силы поверхностного отображения, притягивательные внутри и отталкивательные вне полости. Модельный потенциал взаимодействия внешнего электрона отрицательного иона с атомами жидкости может быть представлен в виде [16]

$$V_{\text{liq}}(r) = \begin{cases} -\frac{\varepsilon - 1}{2R} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{k+1}{\varepsilon k + k + \varepsilon} \left(\frac{r}{R}\right)^{2k}, & r < R \\ V_0 + \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon r} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{k}{\varepsilon k + k + 1} \left(\frac{R}{r}\right)^{2k+1}, & r \geq R \end{cases}, \quad (2)$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость жидкости. Этот потенциал имеет нефизическую расходимость на поверхности полости, которая может быть устранена введением некоторого параметра обрезания. Мы выбрали этот параметр из условия, чтобы на по-

верхности полости потенциал сил отображения равнялся энергии сольватации электрона в пределе малых  $R$  и половине этой энергии при  $R \rightarrow \infty$ , то есть на плоской поверхности. Энергия связи внешнего электрона отрицательного иона, помещенного в полость в жидкости,  $E_e$ , находится из решения уравнения Шредингера с результирующим потенциалом  $V(r) = V_{\text{ion}}(r) + V_{\text{liq}}(r)$ , а оптимальный размер полости – из условия минимума свободной энергии

$$F(R) = -E_e(R) + 4\pi\sigma R^2 + (4\pi/3)pR^3, \quad (3)$$

где  $\sigma$  – коэффициент поверхностного натяжения, а  $p$  – давление в жидкости. Результаты расчета представлены в табл.2.

Несмотря на близость экспериментально измеренных подвижностей всех ионов, размеры полостей вокруг ионов галогенов и металлов оказались существенно различны. Обсудим сначала свойства ионов  $\text{Ba}^-$  и  $\text{Ga}^-$ , обладающих малой энергией прилипания  $E$  в вакууме. Энергии связи электронов у этих ионов в жидком гелии  $E_e$  при  $T = 1.3$  К, по нашим оценкам, близки и равны 1.42 и 1.46 эВ, соответственно. Различие характерных размеров волновых функций  $\lambda$  этих ионов мало, что в конечном счете и ответственно за наблюдаемую близость их подвижностей. На первый взгляд удивительным является тот факт, что с уменьшением радиуса пузырька (электронный пузырек  $\rightarrow \text{Ba}^- \rightarrow \text{Ga}^-$ ) подвижность падает. Отметим, однако, что при  $T = 1.3$  К на линии насыщения жидкого  $\text{He}^4$  подвижность ионных комплексов определяется рассеянием на ротонах [1]. Выражение для ротонной подвижности  $\mu_r$ , полученное в [17] с привлечением вариационного принципа и ряда упрощающих предположений относительно сечения рассеяния ротонов на ионах  $\sigma_{ri}$ , имеет довольно громоздкий вид. Однако при малых значениях безразмерного параметра  $\zeta = p_0^2/2TM$  ( $p_0$  – характерный импульс ротона, а  $M$  – эффективная масса ионного комплекса) выражение для  $\mu_r$  существенно упрощается и может быть представлено в виде [1]

$$\mu_r \simeq \frac{\sqrt{2\pi}e}{\sigma_{ri}\rho_r v_r}, \quad (4)$$

где  $\rho_r$  и  $v_r$  – плотность и тепловая скорость ротонов. В условиях обсуждаемых экспериментов для электронных пузырьков  $\zeta \simeq 0.08$ , а для ионов  $\text{Ba}^-$  и  $\text{Ga}^-$   $\zeta \simeq 0.18$  и 0.25, соответственно. Это позволяет предположить, что формула (4) должна давать качественно правильные результаты. В работах [18–20] было показано, что взаимодействие ротонов с ио-

нами носит поляризационный характер. Потенциальная энергия этого взаимодействия имеет вид

$$U(r) = -\frac{\tau}{2r^4}, \quad \tau = \left| \frac{\partial \ln \Delta}{\partial \ln \rho} \right| \frac{\alpha \Delta e^2}{m_4 c^2} \simeq 0.25, \quad (5)$$

где  $\Delta$  – ротонная щель,  $\rho$  – плотность гелия,  $\alpha$  и  $m_4$  – поляризуемость и масса атомов гелия,  $c$  – скорость первого звука в гелии. При оценке  $\tau$  мы использовали экспериментальное значение  $(\partial \ln \Delta / \partial \ln \rho)_0 = -0.57$  [19, 21]. Благодаря поляризационному притяжению, плотность ротонов  $\rho_r(r)$  растет с уменьшением расстояния до ионного комплекса, и для качественной оценки в формуле (4) в качестве  $\rho_r$  можно использовать плотность ротонов вблизи поверхности комплекса

$$\rho_r \simeq \rho_r(R) = \rho_r(\infty) \exp\left(\frac{\tau}{2TR^4}\right). \quad (6)$$

С использованием экспериментального значения подвижности электронов это дает для сечения рассеяния ротона на электронном пузырьке  $\sigma_{ri} \simeq 1.8 \times 10^{-12} \text{ см}^2$ . Полученное значение сечения более чем в 20 раз превосходит геометрическое сечение пузырька, что указывает на важную роль поляризационного взаимодействия в рассеянии ротонов – заряд и позволяет использовать то же значение  $\sigma_{ri}$  для ионных пузырьков, независимо от их радиуса. Оценка подвижности ионных комплексов в рамках сделанных допущений по формулам (4) и (6) дает для  $\text{Ba}^-$  и  $\text{Ga}^-$   $\mu_r \simeq 0.46$  и  $0.44 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , соответственно, что, как видно из табл.1, неплохо согласуется с экспериментальными значениями. Последовательный расчет ротонной подвижности, требующий задания потенциала взаимодействия ротона с ионами, а также учета локализованных вблизи ионов ротонов [18–20], выходит за рамки настоящей работы.

Перейдем к обсуждению свойств комплексов, образующихся вокруг отрицательных ионов галогенов. В рамках нашей модели радиус полостей, в которых эти ионы локализируются (5–6  $a_0$ ), значительно меньше радиуса твердотельных кластеров, образующихся вокруг положительных ионов  $\text{He}^+$  (14.9  $a_0$ ) и ионов щелочных металлов (15.8  $a_0$ ) [4]. Это позволяет предположить, что вблизи отрицательных ионов галогенов образуются кластеры. При этом для определения радиуса этих кластеров наличие или отсутствие полости внутри кластера не имеет большого значения – как и в случае положительных ионов, отрицательные ионы в центре кластера могут рассматриваться как точечные. Для того чтобы понять причину большого различия в подвижностях иона  $\text{He}^+$ , с одной стороны, и отрицательных ионов галогенов, с другой сторо-

ны, воспользуемся аргументацией, которая использовалась при объяснении небольших различий в подвижностях положительных ионов гелия и щелочных металлов [7]. Было отмечено, что несмотря на то, что поляризационное взаимодействие иона с атомами гелия вне кластера одинаково для всех ионов, дополнительное ван-дер-ваальсовское взаимодействие атомов гелия с ионным остовом зависит от атомного номера. Избыточное давление приводит к увеличению радиуса кластера и уменьшению его подвижности. В случае отрицательных ионов этот эффект еще более важен. Действительно, потенциальная энергия взаимодействия атома гелия, находящегося вблизи поверхности кластера, с точечным ионом, находящимся в центре кластера, имеет вид

$$V_a(r) = -\frac{\alpha_{\text{He}}e^2}{2R^4} - \frac{C_6}{R^6}. \quad (7)$$

Константу ван-дер-Ваальса взаимодействия атома He с атомом ионного остова можно оценить с помощью формулы Лондона [22]

$$C_6 \cong \frac{3}{2} \frac{I_{\text{He}}I_a}{I_{\text{He}} + I_a} \alpha_{\text{He}}\alpha_a. \quad (8)$$

Рассчитанные таким образом значения константы  $C_6$  приведены в табл.2. Отметим, что такая оценка для иона  $\text{K}^+$  дает  $C_6 \cong 7.42 a_0^6$ . Таким образом этот эффект может понизить подвижность отрицательных ионов галогенов на (5-10)% по сравнению с подвижностью иона  $\text{He}^+$ , но вряд ли в два раза.

К другим эффектам, понижающим подвижность кластерных отрицательных ионов, можно отнести уменьшение эффективной массы кластера за счет возможного наличия полости вокруг иона, а также за счет уменьшения локальной плотности атомов гелия внутри кластера вследствие обменного взаимодействия электрона с атомами. Последовательный самосогласованный учет всех этих явлений также выходит за рамки настоящей работы.

Итак, сделанные оценки показали, что несмотря на близость измеренных значений подвижности, комплексы, образующиеся вокруг отрицательных ионов металлов и галогенов, имеют качественно различную структуру. В случае ионов  $\text{Ba}^-$ ,  $\text{Ga}^-$ , обладающих малой энергией прилипания электронов, вокруг иона образуется пузырек, подобный электронному, но несколько меньшего размера. В случае ионов  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$  и  $\text{I}^-$ , обладающих большой энергией прили-

пания электронов, вблизи иона образуется кластер, подобный хорошо изученному кластеру на ионе  $\text{He}^+$ , но несколько меньшего размера. Зависимость подвижности этих комплексов от температуры и давления должна быть существенно различной. Эксперименты в этой области, возможно с более широкой номенклатурой отрицательных ионов, могли бы способствовать более глубокому пониманию структуры заряженных комплексов в жидком гелии.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 06-08-00994).

1. В. Б. Шикин, УФН **121**, 457 (1977).
2. A. G. Khrapak, W. F. Schmidt, and E. Ilzenberger, in *Electronic Excitations in Liquid Rare Gases*, Eds. W. F. Schmidt and E. Ilzenberger, American Sci. Publ., Stevenson Ranch, 2005, p. 239.
3. W. W. Johnson and W. I. Glaberson, Phys. Rev. Lett. **29**, 214 (1972).
4. W. I. Glaberson and W. W. Johnson, J. Low Temp. Phys. **20**, 313 (1975).
5. M. Foerste, H. Guenther, O. Riediger et al., Z. Phys. B **104**, 317 (1997).
6. K. R. Atkins, Phys. Rev. **116**, 1339 (1959).
7. M. W. Cole and R. A. Bachman, Phys. Rev. B **15**, 1388 (1977).
8. A. Kasimova, C. Zühlke, K. Jungmann, and G. zu Putlitz, Physica B **329**, 352 (2003).
9. K. W. Schwarz, Phys. Rev. A **6**, 837 (1972).
10. К. Ф. Вольхин, А. Г. Храпак, В. Ф. Шмидт, ЖЭТФ **108**, 1642 (1995).
11. A. G. Khrapak, W. F. Schmidt and K. F. Volykhin, Phys. Rev. E **51**, 4804 (1995).
12. A. G. Khrapak and K. F. Volykhin, ЖЭТФ **115**, 584 (1999).
13. А. В. Бережнов, А. Г. Храпак, Е. Илленбергер, В. Ф. Шмидт, ТВТ **41**, 492 (2003).
14. A. G. Khrapak and K. Yoshino, ЖЭТФ **127**, 18 (2005).
15. П. Д. Григорьев, А. М. Дюгаев, ЖЭТФ **115**, 593 (1999).
16. P. Stampfli, Phys. Rep. **255**, 1 (1995).
17. R. Barrera and G. Baym, Phys. Rev. A **6**, 1558 (1972).
18. В. Н. Бондарев, Письма в ЖЭТФ **18**, 693 (1973).
19. В. Н. Бондарев, ЖЭТФ **75**, 913 (1978).
20. В. Н. Бондарев, И. Л. Кусковский, ФНТ **18**, 319 (1992).
21. И. М. Халатников, Теория сверхтекучести, М.: Наука, 1970.
22. F. London, Z. Physik. Chem. B **11**, 222 (1930).