

# О минимальной энергии свободного электрона в инертных газах

С. Назин, В. Шикин

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 23 июня 2005 г.

Обсуждаются свойства минимальной энергии  $W$  свободного малоэнергичного электрона в инертном газе. Величина  $W$  является одной из основных характеристик электрона в задачах о формировании в таких средах различных заряженных кластеров (пузырьков либо уплотнений) и низкоразмерных электронных состояний вдоль фазовых границ. Показано, как соотносится энергия  $W$  с аналогичным определением  $W_0$  в так называемом оптическом приближении, где энергия  $W_0$  линейна по плотности газа  $n_g$ . Результаты сравнения позволяют определить зависимость вводимой при “оптическом” описании газовой среды длины рассеяния  $a_0$  от  $n_g$  и показать, в каких условиях  $a_0(n_g)$  может менять свой знак, что, по определению, выходит за рамки оптического приближения и наблюдается экспериментально.

PACS: 67.70.+n, 72.60.+g

Одной из основных характеристик малоэнергичного электрона в инертных газах является его средняя минимальная энергия  $W$ , определяющая поведение электрона в таких средах (свободное движение на больших, по сравнению с межатомными расстояниями, длинах или локализацию). Весьма практичным в этой связи оказывается оптическое приближение  $W_0$  (см. [1] и дальнейшие, развивающие тему, публикации [2–9]; список работ можно расширить):

$$W_0 = \frac{2\pi\hbar^2 a_0}{m} n_g. \quad (1)$$

Здесь  $n_g$  – средняя плотность газа,  $m$  – масса свободного электрона,  $a_0$  – так называемая длина рассеяния медленного электрона на данном атоме, тесно связанная с  $z$ -компонентой амплитуды рассеяния электрона на атоме.

Особенно ценно представление  $W_0$  (1) в решении неоднородных задач типа пузырьковой, либо кластерной, где локальному определению энергии  $W_0$  (1) с плотностью  $n_g(r)$ , зависящей от координат, просто нет альтернативы (см. [10–12]).

Формула (1) безусловно верна, если взаимодействие  $V_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$  электрона с атомом носит контактный характер:

$$V_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = \frac{2\pi\hbar^2 a_0}{m} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i), \quad (2)$$

где  $\delta(x)$  – дельта-функция Дирака. Реально это взаимодействие  $V(r)$  устроено более сложно, и выражение вида (1) остается приемлемым при условии, что длина рассеяния, являющаяся интегральной характеристикой  $V(r)$ , слабо зависит от  $n_g$ . В случае с инертными газами ситуация, казалось бы, вполне благополучна, так как из данных о подвижности электро-

нов в разреженных газах следует независимость  $a_0$  от  $n_g$ . Для He, Ne, Ar, Kr и Xe имеем соответственно  $a_0/a_B \simeq +1.16; +0.45; -1.63; -3.8; -6.8$  (см. [13, 14] со ссылками на источники информации;  $a_B$  – борковский радиус). Но, в то же время, оптические данные указывают на образование связанного состояния для пары электрон+гелий (отрицательный ион гелия имеет энергию связи порядка  $-0.07$  эВ, см. [15–17]). Другими словами, при малой плотности газообразного гелия его длина рассеяния из (1) должна становиться отрицательной (напомним, что жидкий гелий выталкивает электрон из своего объема с энергией  $W \sim +1$  эВ, см. [12, 14, 18–20]; для формулы (1) в этом пределе нужна положительность  $a_0$ ). Независимые примеры смены знака  $a_0$  дают молекулярный водород (здесь  $a_0$  положительна в жидкой и твердой фазах, но отрицательна в газе, см. [21]) и аргон, где рознятся знаками  $a_0$  жидкая и твердая фазы [13, 22, 23]. Таким образом, зависимость  $a_0(n_g)$  для всего ряда инертных газов должна существовать, хотя информация об этом носит пока отрывочный характер. Целью данной работы является устранение этого пробела. Интересующая нас задача заключается в определении энергии  $W(n_g)$  с максимальным использованием информации о поляризационном взаимодействии электрона с окружающими его атомами, включающем качественно правильный переход к пределу нулевой плотности газа. Последующее сравнение  $W(n_g)$  с  $W_0(n_g)$  (1) дает возможность оценить зависимость эффективной длины рассеяния  $a_0$  от плотности газа в области малых и умеренных значений  $n_g$  и объединить имеющиеся разрозненные факты о поведении  $a_0(n_g)$ , включая появление отрицательных значений этого параметра.

1. Приступая к формулировке задачи, отметим сразу же, что речь идет о расчетах в используемой и ранее [5, 6] сферической модели Вигнера–Зейтца, когда один из газовых атомов помещен в центр ячейки, а наличие других приближенно учитывается граничным условием на ее внешней границе радиуса  $R$ , зависящей от плотности пара (разница между [5,6] и нашим рассмотрением комментируется ниже)

$$(2R)^3 = n_g^{-1}. \quad (3)$$

Таким образом, формально речь идет о поиске основного состояния  $W$  для электрона в сферически симметричной яме поляризационного происхождения с потенциалом  $V(r)$ , составленным из отдельных поляризационных вкладов  $V_0(r)$  разных атомов:

$$V(r) = V_0(r) + \left\langle \sum_{i=1}^N V_0(2\mathbf{R}_i - \mathbf{r}) \right\rangle \quad (4)$$

(ближайшие  $N$  соседей расположены плотно на первой координационной сфере радиуса  $2R$ ) и функцией  $V_0(r)$  вида

$$V_0(r) = \begin{cases} V_0 > 0, & r \leq a \\ -\alpha e^2/2r^4, & r > a \end{cases}. \quad (5)$$

Здесь  $\alpha$  – поляризуемость атома,  $a$  – его эффективный радиус, являющийся в дальнейшем подгоночным параметром.

Взаимодействие  $V_0(r)$  (5) не используется при аккуратных (в основном численных) многоэлектронных расчетах энергии связи лишнего электрона с отдельным инертным атомом (см., например, [24]). Тем не менее, интересуясь, в основном, зависимостью  $W(n_g)$  и желая минимизировать численные усилия, мы придерживаемся ниже выражения (5), позволяющего действовать в одноэлектронном приближении. При этом взаимодействие лишнего электрона с “внутренними”, атомными, сводится к определению подходящего граничного условия для волновой функции электрона на “поверхности” атома радиуса  $a$ . Это условие помогает избежать падения частицы на притягивающий центр и учесть степень жесткости внутренних оболочек. Насколько важно последнее обстоятельство, видно хотя бы из того факта, что атом гелия, имеющий наименьшую среди инертных газов атомную поляризацию  $\alpha$ , связывает лишний электрон с энергией связи  $\sim 0.07$  эВ, а другие представители этого ряда с гораздо большими  $\alpha$  связанных состояний не имеют (см. [24]). Предлагаемый ниже одноэлектронный формализм качественно учитывает это обстоятельство.

*Граничные условия.* Сравнительно проста их формулировка на внешней границе ячейки. Естественным является требование

$$\psi'(R) = 0, \quad (6)$$

эффективно позволяющее электрону с волновой функцией  $\psi(r)$  перемещаться из ячейки в ячейку.

Полезна для выяснения деталей зависимости  $W(n_g)$  и альтернатива

$$\psi(R) = 0. \quad (7)$$

Как отмечено выше, граничные условия на внутренней границе  $r = a$  нуждаются в специальном обсуждении. В этих условиях хотелось бы зафиксировать возможность локализации электрона (или ее отсутствия) на отдельном атоме. На первый взгляд, в игре параметров основную роль играет атомная поляризуемость  $\alpha$  (чем больше  $\alpha$ , тем больше шансов для локализации). Однако реально все устроено наоборот. Атомы гелия с наименьшей  $\alpha$  образуют отрицательный ион (см. [15–17]), а все остальные благородные газы этого не могут (см. [24]). В одноэлектронном формализме остаются лишь граничные условия, способные инвертировать ситуацию.

Для выяснения желаемой перспективы обратимся к импедансному решению задачи о локализации электрона на центре с потенциалом (5). Нетрудно убедиться в том, что на малых расстояниях от поляризованного атома волновая функция электрона имеет структуру

$$\begin{aligned} \psi(r) &= A \sin(\lambda/r) + B \cos(\lambda/r), \\ \lambda &= \sqrt{\alpha/a_B}, \quad a_B = \hbar^2/me^2 \end{aligned} \quad (8)$$

где  $a_B$  – боровский радиус (в общем случае одноэлектронная задача с притяжением  $\propto -r^{-4}$  сводится к уравнению Матье (см. [25,26]); асимптотика таких волновых функций на малых расстояниях имеет вид (8).

Приближение с обращением  $\psi(r)$  в ноль на поверхности атома

$$\psi(r)|_{r=a} = 0 \quad (9)$$

приводит к связи между коэффициентами  $A$  и  $B$ :

$$A = -B \operatorname{ctg}(\lambda/a); \quad (10)$$

здесь  $a$  – радиус атома. В альтернативном случае

$$\psi'(r)|_{r=a} = 0, \quad A = B \operatorname{tg}(\lambda/a). \quad (11)$$

Полагая далее на больших расстояниях

$$\psi(r) \simeq C \frac{\exp(-\kappa x)}{r} \quad (12)$$

и сшивая асимптотически (8), (12), находим для случая (9), (10)

$$\kappa^{-1} = \lambda \operatorname{ctg}(\lambda/a). \quad (13)$$

Если же имеет место шивка (8), (12) с учетом (11), то

$$\kappa^{-1} = -\lambda \operatorname{tg}(\lambda/a). \quad (14)$$

Варьируя  $\alpha$ , нетрудно убедиться в нефизичности результата (13). Прежде всего в этом определении отсутствует порог, характерный для трехмерных задач с локализацией. Кроме того, с уменьшением  $\alpha$  длина локализации  $\kappa^{-1}$  хоть и растет (это разумно), но стремится к конечному пределу  $a_B$  со стороны малых значений  $a < a_B$ , что лишено смысла!

Вариант (14) более физичен. Во-первых, имеется четкий порог для возникновения локализации электрона. Для положительности  $\kappa^{-1}$ , то есть левой части (14),  $\operatorname{tg}(\lambda/a)$  должен стать отрицательным, а это возможно, если

$$\lambda/a \geq \pi/2. \quad (15)$$

Во-вторых, длина локализации  $\kappa^{-1}$  уменьшается при увеличении  $\alpha$  в области  $\lambda/a \geq \pi/2$ , начиная с бесконечности ( $\lambda$  растет, но  $\operatorname{tg}(\lambda/a)$  нелинейно уменьшается на интервале  $\pi/2 < (\lambda/a) < \pi$ , так что в целом правая часть (14) бесконечна в точке  $\pi/2$  и монотонно падает за порогом локализации).

Таким образом, допуская на внутренней границе граничное условие (9), мы с импедансной точностью лишаем электрон возможности локализоваться на атоме с произвольной  $\alpha$ . Это граничное условие надо использовать для всех атомов, кроме гелия, а в случае гелия должен сохраняться шанс локализации, что отвечает требованию (11). Порог (15) формально достигается варьированием при заданной величине  $\alpha$  внутреннего радиуса  $a$ , который в нашей постановке считается подгоночным параметром.

Численный анализ подтверждает импедансную картину (8)–(15) поведения электрона вблизи отдельного атома.

**2. Комментарии к граничным условиям (9), (11) заканчивают постановку задачи.** Само волновое уравнение решалось численно для известного ряда инертных газов с “персональными” граничными условиями на внутренней и внешней границах ячейки Вигнера и параметрами из литературных источников (атомный вес, плотность [27], поляризуемость [13, 14], энергии связи в отрицательном ионе [24], высота барьера [12, 14, 18–20, 22, 23, 28]). Далее искомая длина рассеяния определялась выражением

$$a_0(n_g) = \frac{mW(n_g)}{2\pi\hbar^2 n_g}, \quad (16)$$

где  $W(n_g)$  – найденная численно энергия основного состояния электрона в ячейке с внешним радиусом  $R$  (3) при различных значениях плотности газа.

Внутренний радиус  $a$  для каждого из газов подбирается с учетом каких-либо дополнительных обстоятельств (наличие связанного состояния в пределе нулевой плотности газа, известная энергия электрона при его взаимодействии с жидкой фазой и т.д.)

В качестве одного из тестов необходимо проследить за наличием порога возникновения связанного состояния в задаче (6), (11) при нулевой плотности газа. Радиальное уравнение Шредингера с потенциалом  $V(r) = -\alpha e^2/2r^4$  на полубесконечном интервале  $(a, \infty)$  с граничными условиями  $\psi'(a) = 0$ ,  $\psi(\infty) = 0$  заменой вида  $r \rightarrow Ar$ ,  $\alpha \rightarrow A^2\alpha$  переводится в такое же уравнение на интервале  $(Aa, \infty)$  с заменой энергии  $E \rightarrow E/A^2$ . Это означает, что критические значения  $\alpha_c$  и  $a_c$ , при которых впервые появляется связанное состояние (в момент возникновения его энергия  $E = 0$ ), связаны скейлинговым соотношением

$$\alpha_c = C a_c^2. \quad (17)$$

Численное решение уравнения Шредингера показывает, что коэффициент  $C$  в этом соотношении равен 2.48, что с точностью, лучшей, чем 1%, совпадает со следующим из (15) значением  $C = \pi^2/4$ .

С той же точностью задача (6), (9) в пределе  $n_g \rightarrow 0$  не имеет, как и ожидалось (см. рис.1, где  $W(R) \rightarrow 0$  при  $R \rightarrow \infty$ ), связанных состояний.

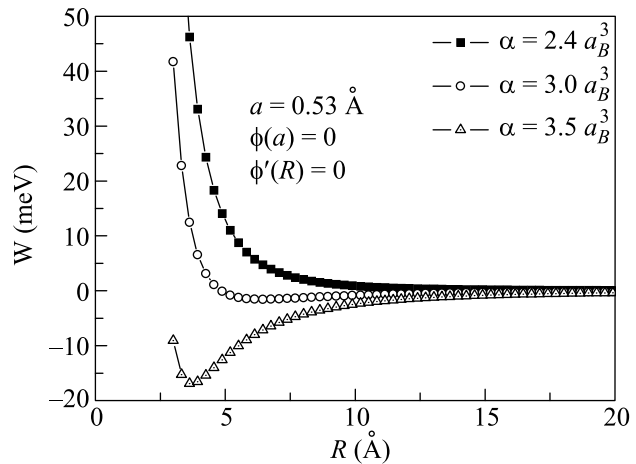


Рис.1. Зависимость  $W(R, \alpha)$  для задачи (6),(9) с фиксированным значением  $a = a_B$  и разных величинах  $\alpha$ . Веер подобран так, чтобы захватить переход от ситуации без минимума и с его наличием в зависимости  $W(R)$ . Критическим является значение  $\alpha_c/a_B^3 = 2.48$  (для произвольных  $a$   $\alpha_c/a_B a_c^2 \simeq 2.48$ )

В рамках намеченной программы рассмотрим далее зависимость  $W(R, \alpha)$  для задачи (6), (9) при постепенном увеличении  $\alpha$  и фиксированном значении  $a \sim a_B$ . Веер таких функций на рис. 1 обнаруживает

пороговую смену режима от монотонного поведения энергии с  $dW/dR < 0$  до появления в этой зависимости нарастающей немонотонности. Как и в случае (15), порог, следующий из данных рис.1, демонстрирует скейлинговое поведение вида (17) (с той же численной константой пропорциональности). Физика происходящего на рис.1 вполне прозрачна. Энергия  $W$  интегрально содержит вклады нулевых колебаний и поляризационного притяжения:  $W \simeq W_h - W_\alpha$ . Величина  $W_h \propto R^{-2}$ . Основная часть  $W_\alpha$  происходит от малых расстояний  $r \geq a$ . Этот вклад слабо зависит от  $R$ . Другая часть  $W_\alpha$  набирается в области  $r \leq R$ , где “вершина” взаимодействия (4) быстро понижается с уменьшением  $R$ :  $\partial V/\partial R \propto R^{-5}$ . И если в этой области волновая функция отлична от нуля (что обеспечивается граничным условием (6)), то, начиная с некоего порога по  $\alpha$ , отрицательный вклад в  $W$  от  $r \leq R$  становится доминирующим, приводя, в конечном итоге, к немонотонности рис.1 в поведении  $W(R, \alpha)$ .

Типичным “монотонным” представителем среди инертных газов является Ne. Задача (6), (9) для Ne с подгонкой радиуса  $a_{Ne}$ , позволяющей выходить к наблюдаемой энергии  $W$  в жидком состоянии, попадает в область ниже пороговой (рис.1) и дает следующую общую картину (рис.2) для поведения  $W_{Ne}(n_g)$ .

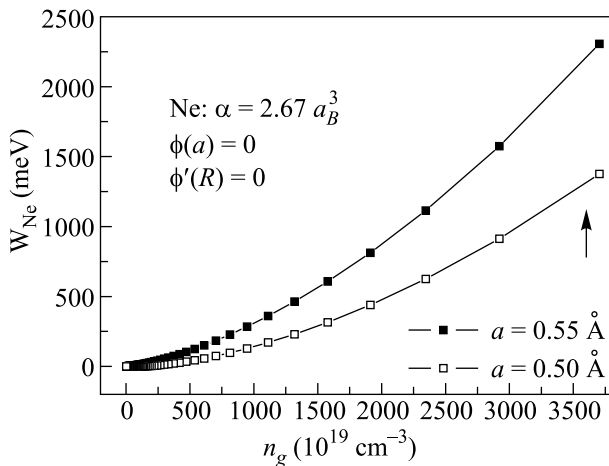


Рис.2. Энергия  $W_{Ne}(n_g)$  для Ne с двумя разными радиусами  $a$ . Выбор делается в пользу  $a = 0.50 \text{ \AA}$ , для которого энергия  $W_{Ne}$  достигает значения  $\sim 1.05 \text{ эВ}$  [28] при плотности Ne в жидкой фазе. Стрелка отмечает это положение на горизонтальной оси

На основании (16) имеем далее величину  $a_0^{Ne}(n_g)$ , см. рис.3.

Аргон лежит по другую сторону от границы (рис.1). Желая получить здесь смену знака энергии  $W_{Ar}(n_g)$  при ее переходе из жидкого в твердое

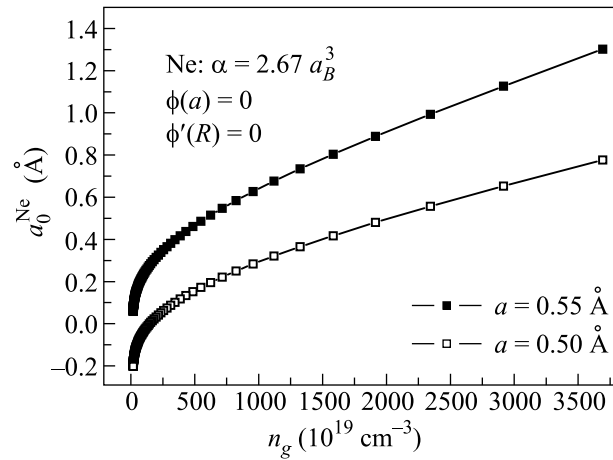


Рис.3. Длина рассеяния  $a_0^{Ne}$  согласно (16) и данным рис.2 для  $W_{Ne}(n_g)$

состояние, мы добиваемся своего, манипулируя величиной  $a_0^{Ar}$ . Задача (6), (9) в этом случае выдает результат рис.4, свидетельствуя о смене знака  $W$  на

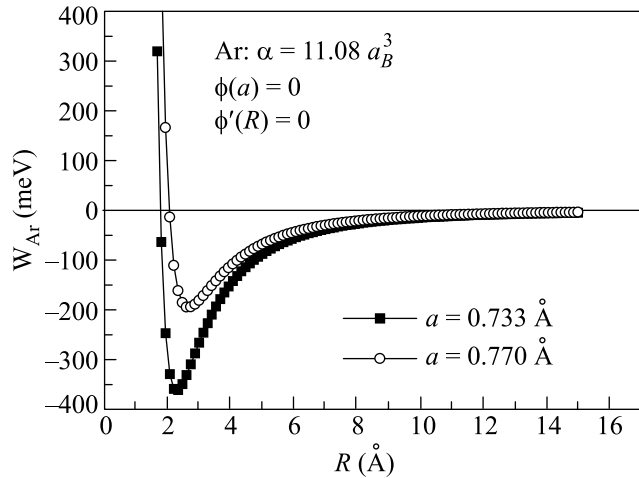


Рис.4. Энергия  $W_{Ar}(n_g)$  для Ar с двумя разными радиусами  $a$ . Выбор делается в пользу  $a = 0.733 \text{ \AA}$ , для которого энергия  $W_{Ar}$  проходит через ноль в точке  $R = 1.81 \text{ \AA}$ , отвечающей плотности жидкой фазы Ar. Расстояние  $R$  связано с плотностью  $n_g$  формулой (3)

границе  $R = 1.8 \text{ \AA}$ , отвечающей плотности жидкого аргона (при желании переход нетрудно сместить на границу жидкий-твердый аргон, где реально происходит смена знака  $a_0^{Ar}$ . Таким образом, наблюдаемая [23] в аргоне инверсия знака  $a_0^{Ar}$  при его переходе из жидкого в твердое состояние имеет поляризационное происхождение, возникающее от вклада в энергию  $W$  периферии ячейки Вигнера-Зейтца. Этот вклад невозможно уловить, манипулируя лишь эффективной длиной рассеяния, извлеченной из данных о подвижности электронов в газообразном и жидком аргоне,

как это сделано в [22] (см. ниже и комментарии к [5, 6]).

Зависимости  $W(n_g)$  для ксенона и криптона выглядят аналогично рис.4 с расширяющейся зоной отрицательных значений энергии. Что касается  $\text{He}^3$ ,  $\text{He}^4$ , то эти газы в общем инерционном ряду требуют специального рассмотрения с использованием волнового решения в ячейке с граничными условиями (6), (11). Свойства  $W_{\text{He}}(n_g)$  в этой задаче будут обсуждаться отдельно.

**Резюме.** В работе предложен формализм, позволяющий более детально, чем ранее, разобраться с вкладом поляризации в минимальную энергию  $W$  свободного электрона, внедренного в инертный газ. В рамках одноэлектронного приближения этот формализм максимально полно учитывает детали взаимодействия электрона с газовыми атомами как на малых расстояниях от атомных центров, так и на их периферии. Обнаружены качественно разные ветви в поведении  $W(n_g)$  в зависимости от способности атома к образованию отрицательного иона. Детально исследована ситуация, в которой отдельный атом не образует связанного состояния с лишним электроном. Показано, что в этом наборе “участников”, к которому принадлежат все инертные газы, кроме He, имеется свое расслоение по параметру  $\gamma \propto \alpha/a_B a^2$ . Для небольших значений  $\gamma$  энергия  $W(n_g)$  всюду положительна (случай неона). С ростом  $\gamma$  возникает немонотонность в поведении  $W(n_g)$ , и часть этой функции для промежуточных значений  $n_g$  становится отрицательной. Аргон и более тяжелые газы демонстрируют такую немонотонность.

Отдельно следует отметить, что несмотря на явную зависимость  $a_0$  от плотности газа амплитуда этой зависимости относительно невелика. Так, для Ne (рис.3) при изменении плотности на несколько порядков длина  $a_0^{\text{Ne}}$  меняется всего в два-три раза. Это обстоятельство оправдывает использование оптического приближения (1) в задачах [10–12, 21], манипулирующих небольшими интервалами изменения плотности газа (жидкости).

Несколько слов о расчетах [5, 6] с использованием ячейки Вигнера–Зейтца. В этих работах волновая функция в ячейке полагалась равной

$$\psi(r) \propto \sin[k_0(r - a_0)]/r \quad (18)$$

с дополнительным граничным условием (6). Ясно, что в таком представлении большая часть информации о влиянии поляризации на свойства энергии электрона в ячейке теряется. Никаких немонотонностей в энергии

$$W_*(n_g) = \hbar^2 k_0^2 / 2m, \quad k_0 R = \text{tg}[k_0(R - a)], \quad (19)$$

из [6] не содержится (поляризуемость здесь может быть эффективно введена лишь руками через зависимость  $a(\alpha)$ ).

Работа частично поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований # 03-02-16121 и Программой Президиума РАН П28.

1. E. Fermi, *Nuovo Chim.* **11**, 157 (1934).
2. H. Margenau and W. Watson, *Rev. Mod. Phys.* **8**, 22 (1936).
3. L. Foldy, *Phys. Rev.* **67**, 107 (1945).
4. B. Burdick, *Phys. Rev. Lett.* **14**, 11 (1965).
5. J. Jortner, N. Kestner, S. Rice, and M. Cohen, *J. Chem. Phys.* **43**, 2614 (1965).
6. B. Springet, J. Jortner, and M. Cohen, *J. Chem. Phys.* **48**, 2720(1968).
7. L. Tankersley, *JLTP* **11**, 451 (1973).
8. A. Fetter, in *The Physics of Liquid and Solid Helium*, Eds. K. Berreman and J. Ketterson, Wiley, New York, 1976.
9. Е. Башкин, *ЖЭТФ* **82**, 1868 (1982).
10. С. Купер, *Phys. Rev.* **122**, 1007 (1959).
11. J. Levin and T. Sanders, *Phys. Rev.* **154**, 138 (1967).
12. В. Шикин, *УФН* **121**, 457 (1977).
13. Т. О’Malley, *Phys. Rev.* **130**, 1020 (1963).
14. А. Храпак, И. Якубов, *Электроны в плотных газах и плазме*, М.: Наука, 1981.
15. Б. Смирнов, М. Чибисов, *ЖЭТФ* **49**, 841 (1965).
16. A. Rivier and D. Sweetman, *Phys. Rev. Lett.* **5**, 560 (1966).
17. В. Опарин, Р. Ильин, И. Серенков и др., *Письма ЖЭТФ* **12**, 237 (1970).
18. M. Woolf and G. Reifield, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 235 (1965).
19. W. Schoepe and G. Reifield, *Phys. Rev. A* **7**, 2111 (1973).
20. J. Broomall, W. Johnson, and D. Onn, *Phys. Rev. B* **14**, 2819 (1976).
21. В. Завьялов, И. Смольянинов, *ЖЭТФ* **92**, 339 (1987).
22. J. Lekner, *Phys. Rev.* **158**, 130, (1967).
23. J. Jortner and A. Gaathon, *Canadian J. of Chemistry* **55**, 1801 (1977).
24. Б. Смирнов, *Отрицательные ионы*, М.: Атомиздат, 1978.
25. E. Vogt and G. Wannier, *Phys. Rev.* **95**, 1190 (1954).
26. Т. О’Malley, L. Spruch, and L. Rosenberg, *J. of Math. Phys.* **2**, 491, (1961).
27. *Физический энциклопедический словарь*, М.: “Советская Энциклопедия”, 1960.
28. W. Tauchert, H. Jungblut, and W. Schmidt, *Canadian J. Chem.* **55**, 1860 (1977).