

Взаимодействие отрицательных ионов с поверхностью инертных жидкостей

А. М. Дюгаев^{+,*}, П. Д. Григорьев^{+,*}, Е. В. Лебедева^{∇1)}

⁺Институт теоретической физики им. Л. Д. Ландау РАН, 142432 Черногловка, Московская обл., Россия

^{*}Max-Planck-Institut for the Physics of Complex Systems, D-01187 Dresden, Germany

[∇]Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черногловка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 9 декабря 2008 г.

После переработки 11 января 2009 г.

Определен потенциал взаимодействия отрицательных ионов (электронных пузырьков) с поверхностью жидких He^4 , He^3 и He . Кроме электростатического отталкивания, учтен также вклад дальнего вандер-ваальсовского притяжения электронного пузырька к поверхности жидкости. Потенциальный барьер, препятствующий уходу отрицательного иона из жидкости в вакуум, формируется в результате конкуренции этих сил отталкивания и притяжения. Определена зависимость времени жизни пузырька от температуры и электрического поля. Проведено сравнение теории и опыта для отрицательных ионов в жидком He^4 . В отличие от общепринятых представлений, основанных на гипотезе квантового туннелирования электрона из пузырька в вакуум, обоснованная нами теория базируется на классической диффузионной модели перехода пузырька через потенциальный барьер, предложенной Крамерсом. Для жидкого He^4 в рамках этой модели применимо приближение малого динамического трения, что связано с большой подвижностью отрицательных ионов в сверхтекучей жидкости.

PACS: 67.55.Ig

Известно, что размещенные в жидком гелии положительно и отрицательно заряженные комплексы имеют принципиально различное строение. Положительно заряженный комплекс представляет собой ион He^+ , окруженный поляризованными атомами твердого гелия [1]. Электрон, помещенный в жидкость, отталкивается от атомов гелия и образует вокруг себя пузырек [2]. Транспортные свойства положительно и отрицательно заряженных комплексов определяются их взаимодействием с элементарными возбуждениями жидкости. В экспериментах самого различного типа была обнаружена поразительная разница между положительными ионами и электронными пузырьками. Оказалось, что ионы He^+ не могут пройти сквозь границу жидкого гелия, в то время как электроны довольно легко проникают через поверхность He в вакуум при не слишком низкой (выше 1.2 К) температуре.

В экспериментах [3, 4] электроны притягивались к границе раздела жидкость-пар электрическим полем E . Было установлено, что электрический ток, обусловленный движением электронов через поверхность, экспоненциально падает с понижением темпе-

ратуры. Потенциальный барьер составил 30–40 К, в зависимости от величины электрического поля.

Взаимодействие точечного заряда с полубесконечной диэлектрической средой принято аппроксимировать выражением

$$V(z) = A/z + eEz. \quad (1)$$

Здесь

$$A = (\epsilon - 1)e^2/4\epsilon(\epsilon + 1).$$

При низких температурах плотность пара мала, и параметр A определяется диэлектрической проницаемостью жидкости ϵ . Такая аппроксимация дает бесконечную высоту барьера. Она, однако, не учитывает конечного размера заряда и предполагает, что свойства среды на границе жидкость-пар меняются скачком. В действительности, плотность среды изменяется плавно в слое 10 Å. Поэтому авторы [5, 6] связывали конечную высоту барьера с обрезанием потенциала (1) на расстояниях в несколько Å. Авторы ранних работ [7, 8], посвященных транспорту электронов из жидкого гелия в вакуум, использовали форму потенциала (1) для определения равновесного бальмановского распределения пузырьков в жидкости, а высоту барьера рассчитывали с помощью подгоночных параметров, опираясь на экспериментальные данные. В работе [9] форма потенциального

¹⁾e-mail: lebedeva@issp.ac.ru

барьера была рассчитана *ab initio*, численно, с учетом парного взаимодействия атомов He. Хотя в расчете достигнуто хорошее соответствие высоты барьера в нулевом поле с измерениями [3, 4], он не дает наглядной картины того, какие взаимодействия в системе понижают потенциальный барьер. Не дают такой картины и теории [7, 8].

Для расчета и сравнения с экспериментом времени жизни заряженного пузырька τ были предложены две различных модели. Согласно диффузионной модели те заряженные комплексы, которые при движении в электрическом поле достигают поверхности гелия, “лопаются”, и электрон оказывается в вакууме. Феноменологический расчет вероятности такого процесса был сделан в работе [4] на основании теории Смолуховского [10, 11]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\omega_0 \omega_M \tau_0}{2\pi} \exp \left[-\frac{V_M}{T} + \frac{V_0}{T} \right]. \quad (2)$$

Параметры V_M , V_0 в (2) связаны с разложением потенциала $V(z)$ вблизи точек z_M и z_0 , где он имеет максимальное, V_M , и минимальное, V_0 , значения [10, 11]:

$$V(z) = V_M - \frac{|V_M''|}{2}(z - z_M)^2, \quad (3)$$

$$V(z) = V_0 + \frac{V_0''}{2}(z - z_0)^2.$$

Время релаксации τ_0 и частоты ω_M , ω_0 в (2) определяются значениями подвижности μ и присоединенной массы M отрицательного иона [10]:

$$\tau_0 = \frac{\mu M}{e}, \quad \omega_0^2 = \frac{V_0''}{M}, \quad \omega_M^2 = \frac{|V_M''|}{M}. \quad (4)$$

Сравнение с опытными данными для жидкого He⁴, проведенное в [4], на основе (2) определило $V_M = 43.8$ К; $|V_M''| = 2.23 \cdot 10^3$ К/Å². Параметры V_0 , V_0'' , z_0 находились из (1):

$$V_0 = 2\sqrt{AeE}; \quad V_0'' = \frac{2A}{z_0^3}; \quad z_0^2 = \frac{A}{eE}. \quad (5)$$

Температурная зависимость (2) хорошо согласуется с экспериментом, однако значение подгоночного параметра V_M'' на три порядка превышает разумные оценки [7, 8].

Это послужило причиной отказа от классической диффузионной модели в применении к отрицательным ионам в жидком He⁴. В [7–9] детально исследована другая модель, согласно которой электрический

ток через границу жидкости есть результат квантового туннелирования электрона из пузырька в вакуум. Чтобы получить соответствие туннельной модели с экспериментальными данными, авторы [7, 8] вынуждены были принять радиус пузырька равным 25–26 Å, что отличается от величин, полученных в экспериментах по измерению подвижности, в 1.5 раза. Подстановка общепринятого значения $R = 17$ Å в соответствующие формулы дает значения времен жизни τ , большие экспериментальных в 10³ раз. Компьютерный расчет времени жизни пузырька [9], выполненный с учетом его конечных размеров, также отличается от экспериментальных значений.

Таким образом, на сегодняшний день теория электронных пузырьков у поверхности жидкого гелия не дает удовлетворительного объяснения имеющихся экспериментальных данных.

Мы предлагаем новое описание взаимодействия электронного пузырька с жидким гелием. Для этого, во-первых, дадим понятие фундаментального притяжения пузырька к поверхности жидкости, связанного с дальнедействующим притяжением между атомами:

$$V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) = -\frac{\beta}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^6}. \quad (6)$$

Во-вторых, учтем конечность пузырька. Для этого введем волновую функцию электрона в виде (см. рис.1)

$$\psi_e^2(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \frac{2 \sin^2(\pi r/R_0)}{R_0 r^2}, \quad (7)$$

R_0 – характерный размер пузырька. Приближение (7) отвечает полному отсутствию эффектов квантового туннелирования электрона из пузырька в

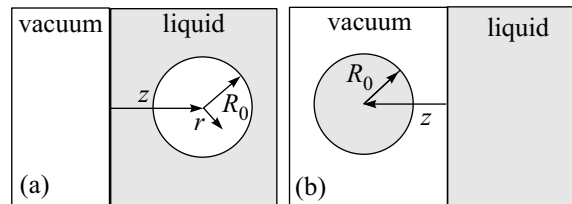


Рис.1. Иллюстрация симметрии взаимодействия ван-дер-ваальсовых сил. Сила притяжения пузырька к вакууму в точности равна силе притяжения кластера к поверхности жидкости

жидкость. После определения безразмерного параметра $x = z/R_0$ член A/z в (1) заменяется на V_e :

$$V_e = \varepsilon_e f_e; \quad \varepsilon_e = \frac{A}{R_0}; \quad (8)$$

$$f_e(x) = \int_0^1 \frac{dy}{y} \ln \left(\frac{x+y}{x-y} \right) \sin^2 \pi y.$$

Выражение для $f_e(x)$ (8) получено интегрированием потенциала взаимодействия электрона с поверхностью жидкости (см. рис.1):

$$V_e(z) = A \int \frac{\psi_e^2(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{z(\mathbf{r})}; \quad z(\mathbf{r}) = z + r_z. \quad (9)$$

Функция $f_e(x)$ определена при $x > 1$ ($z > R_0$) и разлагается в быстро сходящийся ряд по степеням $1/x$:

$$f_e(x) = \frac{1}{x} \left(1 + \frac{c_2}{x^2} + \frac{c_4}{x^4} \right),$$

$$c_2 = \frac{1}{9} - \frac{1}{6\pi^2} = 0.0942, \quad (10)$$

$$c_4 = \frac{1}{25} + \frac{3}{10\pi^4} - \frac{1}{5\pi^2} = 0.0228.$$

Значение $f_e(1) = 1.13$ дает представление о точности (10). Для $z = R_0$ приближение (1) $V_e = A/R_0 x$ имеет точность 0.13.

Вычислять функцию $\psi_e(r)$ более точно не имеет смысла, так как грубое приближение $\sin^2 \pi y = 1/2$ в (8) мало меняет результат:

$$f_e(x) = \frac{1}{x} + \frac{1}{9x^3} + \frac{1}{25x^5} \dots$$

При $x = 1$ $f_e = \pi^2/8 = 1.23$. Итак, учет конечности пузырька дает лишь малый численный результат. Тем не менее, в расчетах мы будем этот факт учитывать.

Эффекты притяжения пузырька к поверхности (и отталкивания от нее иона He^+) можно понять, сравнив рис.1а и б. Они отражают симметрию между материей и вакуумом: притяжение шарика к жидкости и пузырька к вакууму точно равны между собой. По этой же причине вакансии (дырки) скапливаются у поверхности твердого тела. Одна атомная вакансия притягивается к поверхности потенциалом $v(z)$, полученным интегрированием взаимодействия (6) по вакуумному полупространству $z < 0$ (см. рис.1):

$$v(z) = -\frac{\pi}{6} \beta n \frac{1}{z^3}. \quad (11)$$

Если $z \gg R_0$, то пузырек притягивается к вакууму потенциалом $v^+ = v(z)N$, где N – число частиц в пузырьке. Так как $N \gg 1$ (см. таблицу),

$$N \approx \frac{4}{3} \pi R_0^3 n, \quad (12)$$

где n – плотность жидкости. Выполняя интегрирование $v(z)$ (11) по объему пузырька с учетом его конеч-

		He^4	He^3	Ne ($T = 25$ К)
ε		1.057	1.043	1.19
n	$1/\text{\AA}^3$	0.02184	0.01635	0.037
R_0	\AA	17.0	22.5	10
β	$\text{K} \cdot \text{\AA}^6$	$1.038 \cdot 10^4$	$1.038 \cdot 10^4$	$6.14 \cdot 10^4$
ε_e	К	63.8	37.1	304.3
N		449	780	155
ε_b	К	8.14	4.56	138.5
V_M	К	39	23	125
$ V_M'' $	$\text{K}/\text{\AA}^2$	0.6	0.21	1.82
ω_M	1/sec	$2.36 \cdot 10^{10}$	$1.22 \cdot 10^{10}$	$3.12 \cdot 10^{10}$

ности, получаем потенциал притяжения отрицательного иона к поверхности жидкости:

$$V_b(x) = -\varepsilon_b f_b, \quad \varepsilon_b = \frac{\pi^2 \beta n^2}{6}; \quad (13)$$

$$f_b(x) = \frac{2x}{x^2 - 1} - \ln \frac{x+1}{x-1}; \quad x = \frac{z}{R_0} > 1.$$

Для $x \gg 1$

$$f_b(x) \approx \frac{4}{3} \frac{1}{x^3}. \quad (14)$$

Итак, полный потенциал взаимодействия пузырька с поверхностью жидкости дается выражением

$$V^-(x) = \varepsilon_e f_e(x) - \varepsilon_b f_b(x) + eEz. \quad (15)$$

Численный расчет формы потенциала (15) в нулевом поле был выполнен нами для He^4 , He^3 и Ne. Результат приведен на рис.2. Пунктирными линиями показаны соответствующие кривые (1). На рис.3 приведены зависимости $V = V(z)$ для He^4 для нескольких значений поля E . Величина потенциального барьера для He^4 $V_M = 39$ К хорошо согласуется с экспериментами [3, 4]. Вычисление $|V_M''| = 0.6$ К/ \AA^2 из (15) дает разумное значение.

Константы, используемые в наших расчетах, приведены в таблице.

Наш подход к рассмотрению поведения заряженных комплексов вблизи поверхности диэлектрической жидкости позволяет легко объяснить принципиальную разницу между положительно заряженными

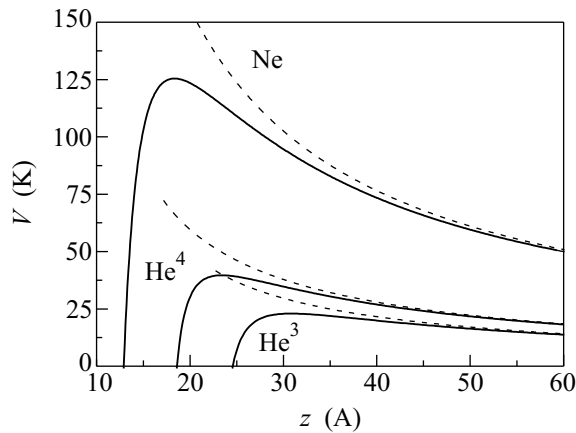


Рис.2. Зависимость потенциала $V(z)$, определенного выражением (15) при нулевом электрическом поле, вблизи его максимума V_M для трех инертных жидкостей. Пунктирными линиями изображены соответствующие кривые (1)

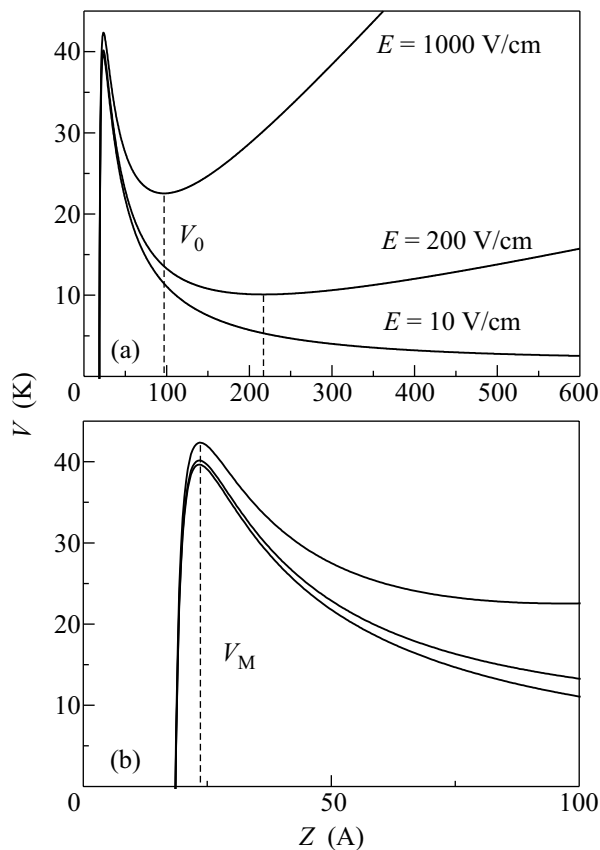


Рис.3. Зависимость потенциала $V(z)$ для He^4 при различных значениях поля E : (а) крупномасштабная зависимость, (б) зависимость $V(z)$ вблизи максимума $V(z)$. Величина V_M слабо зависит от поля E

кластерами и отрицательно заряженными пузырьками. На расстояниях порядка нескольких десятков Å

взаимодействие пузырька с поверхностью жидкости является результатом конкуренции сил притяжения и отталкивания (15), однако для кластеров эти силы направлены одинаково – в глубь жидкости.

Далее, зная форму потенциального барьера (15), мы можем рассчитать время жизни электронного пузырька в рамках диффузионной модели. Важно отметить, что жидкий He^4 в интервале температур $T = 1.1\text{--}1.9\text{ К}$, где получены экспериментальные результаты [3, 4, 7], находится в сверхтекучем состоянии. Поэтому подвижность электронных пузырьков в этом температурном диапазоне очень велика. Согласно [10, 11], формула (2) имеет место только в предельном случае, когда коэффициент динамического трения велик. Это условие эквивалентно требованию $2\omega_M\tau_0 < 1$, где ω_M и τ_0 определены выражениями (3), (4). Для гелия работает другой предельный случай малого динамического трения $2\omega_M\tau_0 > 1$. При этом время жизни пузырька не зависит от ω_M и τ_0 и вычисляется на основе выражения [10, 11]

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\omega_0}{2\pi} \exp\left[-\frac{V_M}{T} + \frac{V_0}{T}\right]. \quad (16)$$

Короткая формула (16) следует из точного, при $V_M/T \gg 1$, выражения для τ , полученной в оригинальной работе Крамерса [11]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{\omega_0}{2\pi} \left[\left(1 + \frac{1}{4\tau_0^2\omega_M^2}\right)^{1/2} - \frac{1}{2\omega_M\tau_0} \right] \times \exp\left[-\frac{V_M}{T} + \frac{V_0}{T}\right]. \quad (17)$$

При $\omega_M\tau_0 < 1$ (17) приводится к формуле (2), полученной на основе уравнения Смолуховского. Однако при $\omega_M\tau_0 > 1$ (17) переходит в предельный случай малого динамического трения (16).

Подвижность отрицательных ионов μ_4 в жидком He^4 в температурном интервале, исследованном в работах [4, 7], определяется их взаимодействием с ротонными возбуждениями и экспоненциально зависит от T [12]:

$$\mu_4(T) \approx 1.2 \cdot 10^{-3} e^{\Delta/T} \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}, \quad \Delta \cong 8.1 \text{ К}. \quad (18)$$

Значение Δ из (18) близко к величине ротонной щели $\Delta = 8.65\text{ К}$, определенной из нейтронных экспериментов. Сравнение (2) и (16) с учетом (18) объясняет хорошее согласие с опытом экспоненциальной температурной зависимости $\tau(T)$, полученной в работе [4] на основе выражения (2).

Результат применения формулы (16) для сравнения с экспериментами [7] приведен на рис.4, где пока-

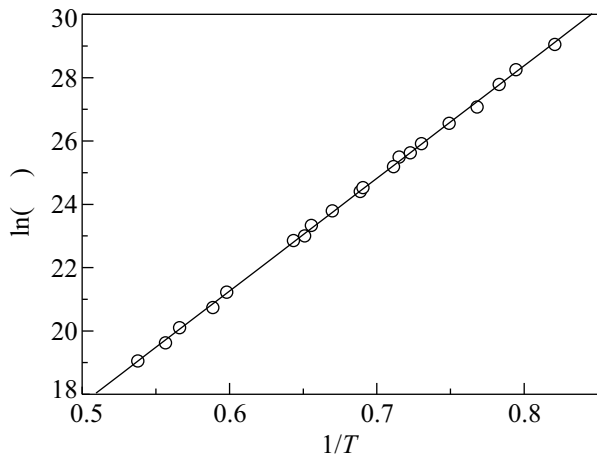


Рис.4. Зависимость времени жизни электронного пузырька от температуры. Точки – результат измерений [7]. Прямая соответствует формуле (16) с $V_M = 35.6$ К; $V_0 = 0.63\sqrt{E}$ К; $\omega_0 = 18 \cdot 10^6 E^{3/4}$ 1/с. Параметр γ определен выражением (19)

зана зависимость величины $\ln(\tau/\gamma)$ от $1/T$ для He^4 . Параметр γ определен выражением

$$\gamma = \frac{2\pi}{\omega_0} e^{-V_0/T}; \quad \tau/\gamma = e^{V_M/T}. \quad (19)$$

Приведем вычисленные на основе (3), (5), (15) значения V_M , V_0 и ω_0 для He^4 :

$$V_M = 39 \text{ К}; \quad V_0 = 0,7\sqrt{E} \text{ К}; \quad \omega_0 = 8 \cdot 10^6 E^{3/4} \text{ 1/с}, \quad (20)$$

где E выражено в В/см. Представление о точности приближения малого динамического трения (16) для He^4 дает связь параметра $2\omega_M\tau_0$ с μ_4 (3), (4), (18):

$$2\omega_M\tau_0 = 44\mu_4(T); \quad (21)$$

$$\tau_0 = 10^{-9} \cdot 0.93\mu_4 \text{ с}; \quad \omega_M = 2.36 \cdot 10^{10} \text{ 1/с};$$

μ_4 выражено в см²/В·с. Во всей температурной области, где для He^4 была измерена зависимость $\tau(T)$ [7], действительно выполнялось условие $2\omega_M\tau_0 > 1$. Следовательно, даже простейшая диффузионная модель, примененная к электронному пузырьку в жидком He^4 с учетом наших представлений о структуре потенциального барьера, количественно согласуется с опытом. При изменении величины

τ/γ на шесть порядков имеет место экспоненциальная температурная зависимость (19) с близкими к вычисленным (20) значениями параметров V_M , V_0 и ω_0 (рис.4):

$$\begin{aligned} V_M &= 35.6 \text{ К}; \quad V_0 = 0.63\sqrt{E} \text{ К}; \\ \omega_0 &= 18 \cdot 10^6 E^{3/4} \text{ 1/с}. \end{aligned} \quad (22)$$

Итак, мы определили из первопринципов потенциал взаимодействия отрицательных ионов с поверхностью жидкого He^4 (15) и вычислили время жизни электронных пузырьков (16). В отличие от теории квантового туннелирования электрона из пузырька в вакуум [7–9], наши результаты базируются на классических представлениях диффузионной модели [10, 11]. В заключение отметим, что предложенная выше теория поверхностных явлений для отрицательных ионов применима и к He^3 , растворам He^4 - He^3 и Ne . Однако для указанных инертных жидкостей следует применять точную формулу (17), основанную Крамерсом в 1940 г. [11].

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований # 06-02-16551 и # 06-02-16223.

-
1. K. R. Atkins, Phys. Rev. **116**, 1339 (1959).
 2. R. A. Ferrel, Phys. Rev. **108**, 167 (1957).
 3. L. Bruschi, B. Maraviglia, and F. E. Moss, PRL **17**, 682 (1966).
 4. W. Schoepe and C. Probst, Phys. Letters A **31**, 490 (1970).
 5. L. Bruschi, G. Mazzi, M. Santini, and G. Torzo, J. Phys. C: Solid State Phys. **8**, 1412 (1975).
 6. Hsing-Mei Huang, Yu Ming Shih, and Chia-Wei Woo, JLTP **14**, 413 (1974).
 7. W. Schoepe and G. W. Rayfield, Phys. Rev. A **7**, 2111 (1973).
 8. Milton W. Cole and James R. Klein, JLTP **36**, 331 (1979).
 9. Francenco Ancilotto and Flavio Toigo, Phys. Rev. B **50**, 12820 (1994).
 10. S. Chandrasekhar, Rev. Mod. Phys. **15**, 63 (1943).
 11. H. A. Kramers, Physica **7**, 284 (1940).
 12. F. Reif and L. Meyer, Phys. Rev. **119**, 1164 (1960).