

Заряженные кластеры в жидком гелии

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

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

[∇]Max-Planck-Institut for the Physics of Complex Systems, D-01187 Dresden, Germany

^{*}Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 10 февраля 2010 г.

После переработки 16 февраля 2010 г.

Аргументирована целесообразность экспериментального исследования заряженных кластеров в жидком гелии. Определен потенциал взаимодействия отрицательных ионов (электронных пузырьков) с инертными кластерами, построенными из атомов или молекул Ne, Ar, Kr, Xe, H₂, N₂. Мелкие кластеры левитируют над отрицательным ионом на дистанции 13–16 Å. Выявлены и обоснованы законы подобия для свойств заряженных инертных кластеров, определено число их квантовых уровней и состояний. Измерение подвижности заряженных кластеров может стать новым методом диагностики свойств посторонних наночастиц в гелии.

В настоящее время изучение нанокластеров инертных атомов и молекул является обширной, интенсивно развивающейся областью физики. Исследование нанокластеров гелия и водорода в вакууме [1, 2] привело к обнаружению многих интересных эффектов. Среди них можно назвать новые химические реакции внутри нанокластеров He [3], явление наноскопической сверхтекучести мелких капель He и H₂ [4–6]. Как правило, диагностика таких малых инертных частиц связана с их допированием посторонними атомами или молекулами [7]. Появилось новое направление физики и физической химии: спектроскопия атомов и молекул внутри нанокластеров He и H₂ [8].

Заряженные кластеры A_N⁻ в вакууме исследовались в ряде работ [9–12]. Для инертных атомов и молекул He³, He, Ne, N₂ число частиц N в кластере, при котором существует его заряженное состояние, оказалось макроскопически большим. Это связано со слабостью поляризационного притяжения электрона и инертного атома: отрицательных ионов A₁⁻ в природе не существует.

В то же время, известно [13], что при N → ∞ всегда существуют поверхностные электронные уровни для всех инертных элементов A. В основном состоянии электрон левитирует над поверхностью инертного диэлектрика на высоте

$$z_0 = r_B \frac{4(\epsilon + 1)}{(\epsilon - 1)}, \quad (1)$$

где r_B – боровский радиус, а ε – диэлектрическая проницаемость. Для инертных атомов и молекул He, Ne,

H₂ их поляризуемость α мала и ε – 1 = 4πnr_b³α ≪ 1, поэтому z₀ ≫ r_B (1); здесь n – плотность диэлектрика, α – поляризуемость атома в атомных единицах. Из соображений непрерывности ясно, что при переходе от N = ∞ к N = 1 существуют критические значения, для которых появляется заряженное кластерное состояние A_{N_c}⁻ (см. рис.1)

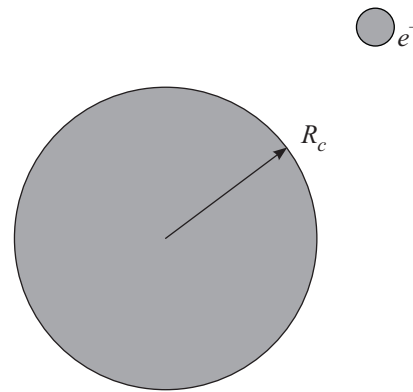


Рис.1. Связанное состояние электрона и макроскопического кластера в вакууме

$$N_c = \frac{4}{3}\pi n R_c^3. \quad (2)$$

Очевидно, что два масштаба z₀ (1) и R_c (2) могут отличаться только численным множителем, что согласуется с результатами расчетов работ [9–12]. Значения R_c, N_c и R_c/z₀ приведены в табл.1. Итак, для кластера в вакууме существует его критический размер R_c. При R < R_c, N < N_c заряженных кластеров A_N⁻ не существует.

¹⁾ e-mail: lebedeva@issp.ac.ru

Таблица 1

	H ₂	He ⁴	He ³	Ne
$R_c, \text{Å}$	35	149	203	39
N_c	$4.6 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^5$	$5.7 \cdot 10^5$	$1.5 \cdot 10^4$
R_c/z_0	2.33	1.96	2	1.78

Ситуация меняется, если мы, продолжая наши более ранние работы [14–17], рассмотрим заряженные кластеры в жидком гелии (рис.2). Электрон в жид-

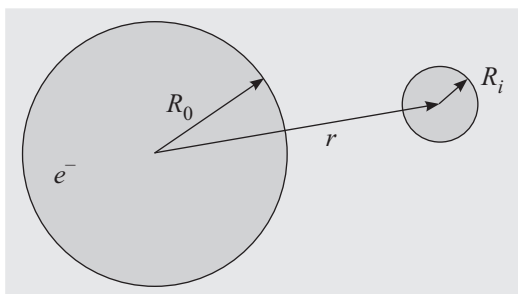


Рис.2. Заряженный кластер в жидком гелии

ком гелии образует пузырек радиусом $R_0 = 17 \text{Å}$ [18]. Присоединенная масса электронного пузырька M_e на шесть порядков превышает массу электрона m_e : $M_e/m_e = 1.6 \cdot 10^6$; $M_e = 900$ а.е.м. Однако свойства инертного кластера мало меняются при перемещении его из вакуума в жидкий гелий. Эти изменения носят, в основном, поверхностный характер, они связаны с деформацией жидкого гелия кластером [19, 20]. Внутренняя, объемная энергия кластера мало меняется при переходе от его вакуумного в гелиевое состояние. Крупные заряженные кластеры, у которых радиус R_i превышает размер отрицательного иона R_0 : $R_i \gg R_0$, мы уже исследовали [16]. В электрическом поле такие заряженные объекты образуют кристаллическую двумерную систему под поверхностью гелия при температурах $T < 1$ К. Ниже мы ограничимся рассмотрением мелких кластеров: $R_i < R_0$. Однако будем предполагать, что число частиц в кластере $N_i \gg 1$. Типичные значения N_i для кластеров, состоящих из инертных атомов и молекул, лежат в широком интервале $1 \ll N_i \ll 10^3$. Кластер, состоящий из 10^2 атомов Ne или молекул H₂ для нас, с одной стороны, является макроскопическим ($N_i \gg 1$), но, с другой стороны, он мелкий ($R_i < R_0$).

Определение потенциала взаимодействия электронного пузырька с мелким кластером начнем с его асимптотики при $r \gg R_0$, $r \gg R_i$:

$$V(r) = -\frac{e^2 N_i \alpha_i^* r_B^3}{2r^4} + \frac{e^2 N_i N_0 c_{0i}^* r_B^5}{r^6}. \quad (3)$$

Здесь α_i^* – поляризуемость кластера, N_i – количество молекул в кластере, N_0 – число атомов гелия, вытесненных электроном, c_{0i}^* – ван-дер-ваальсова константа, характеризующая взаимодействие атома гелия с молекулой кластера. Подробное обоснование (3) дано в наших работах [15, 16]. Эффективные постоянные α_i^* , c_{0i}^* связаны с затравочными (вакуумными) α_i , c_{0i} соотношениями

$$\alpha_i^* = \alpha_i \left(1 - \frac{n_0 \alpha_0}{n_i \alpha_i}\right); \quad c_{0i}^* = c_{0i} \left(1 - \frac{n_0 c_{00}}{n_i c_{0i}}\right). \quad (4)$$

где n_0 – плотность гелия, n_i – плотность кластера, $\alpha_0 = 1.38$ – поляризуемость атома He, $c_{00} = 1.47$ – ван-дер-ваальсова константа взаимодействия атомов гелий – гелий [21]. Напомним определение постоянных c_{00} , c_{0i} :

$$v_{00}(r) = -\frac{e^2 r_B^5 c_{00}}{r^6}, \quad r \gg r_B, \quad (5)$$

$$v_{0i}(r) = -\frac{e^2 r_B^5 c_{0i}}{r^6}, \quad r \gg r_B, \quad (6)$$

для взаимодействия гелий – гелий и инертный атом – гелий, соответственно. Общепринятые значения α_i , c_{0i} для шести инертных атомов и молекул приведены в табл.2 [21]. Подстановка численных значений α_{0i} , α_{ii} , c_{00} , c_{0i} , n_0 , n_i в (4) указывает на слабую перенормировку α_i и c_{0i} при переходе кластера из вакуума в гелий:

$$\alpha_i^* \cong \alpha_i; \quad c_{0i}^* \cong c_{0i}.$$

Атом гелия является самым инертным в природе, и в первом приближении можно положить в (4) $\alpha_0 = 0$, $c_{00} = 0$.

Потенциал $V(r)$ (3) имеет минимум при $r = r_m$:

$$r_m = r_B \left(\frac{3c_{0i} N_0}{\alpha_i}\right)^{1/2}. \quad (7)$$

Подстановка большого числа $N_0 = 450 \gg 1$ и значений α_i и c_{0i} из табл.2 в (7) дает для всех шести элементов Ne–N₂ примерно одно значение $r_m \cong 20 \text{Å}$. Так как $r_m \approx R_0 = 17 \text{Å}$, приближение $r \gg R_0$ (3) не выполняется и нужно уточнить выражение (3) учетом макроскопичности отрицательного иона в гелии. Это нетрудно сделать на основе результатов наших работ [15, 16] для мелких кластеров ($R_i \ll R_0$) выбором естественного масштаба r : $x = r/R_0$:

$$V(x) = E_i V_*(x); \quad E_i = \frac{e^2 N_i \alpha_i r_B^3}{2R_0^4}. \quad (8)$$

Приведенный (безразмерный) потенциал V_-^* содержит поляризационную f_e и ван-дер-ваальсову f_b составляющие:

$$V_-^*(x) = f_e(x) + \lambda f_b(x); \quad \lambda = \frac{2N_0 c_{0i} r_B^2}{R_0^2 \alpha_i}. \quad (9)$$

Поляризационная часть потенциала $V_-^*(x)$ вычислена нами с учетом делокализации электрона внутри пузырька на основе результатов работы [17]:

$$f_e(x) = - \int_0^1 \frac{2 \sin \pi y dy}{(x^2 - y^2)^2}. \quad (10)$$

Ван-дер-ваальсова составляющая $V_-^*(x)$ определяется элементарным интегрированием (6) по объему электронного пузырька

$$f_b(x) = \frac{1}{(x^2 - 1)^3}. \quad (11)$$

Очевидно, что при $x \gg 1$ ($r \gg R_0$) (8) переходит в асимптотический предел (3). Этот предел достигается по-разному для вкладов f_e и f_b в потенциал V_-^* (9). Функция f_e (10) разлагается в быстро сходящийся ряд при $x^2 \gg 1$:

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

$$c_2 = \frac{2}{3} - \frac{1}{\pi^2} = 0.566,$$

$$c_4 = \frac{3}{5} - \frac{3}{\pi^2} + \frac{9}{2\pi^4} = 0.342,$$

который аппроксимируется простым выражением

$$f_e(x) \cong -\frac{1}{x^2(x^2 - c_2)}.$$

Однако функция f_b (11) имеет сильную особенность при $x = 1$, которая и определяет положение минимума потенциала V_-^* при $x_m^2 \approx 3.5$. Поэтому с хорошей точностью применимо приближение точечного электрона, расположенного в центре пузырька радиусом R_0 .

Таким образом, приведенный потенциал (9) для мелких кластеров ($R_i \ll R_0$) не зависит от их размера и формы. Масштаб потенциала $V(x)$ (8) пропорционален числу частиц в кластере N_i : $E_i \sim N_i$. Единственным параметром, различающим атомы или молекулы кластера, является отношение c_{0i}/α_i , входящее в определение безразмерного множителя λ (9). Как это видно из табл.2, параметр λ (9) близок к единице для всех рассмотренных нами веществ, при этом постоянные α_i и c_{0i} меняются на порядок. Универсальную скейлинговую зависимость потенциала V_-^*

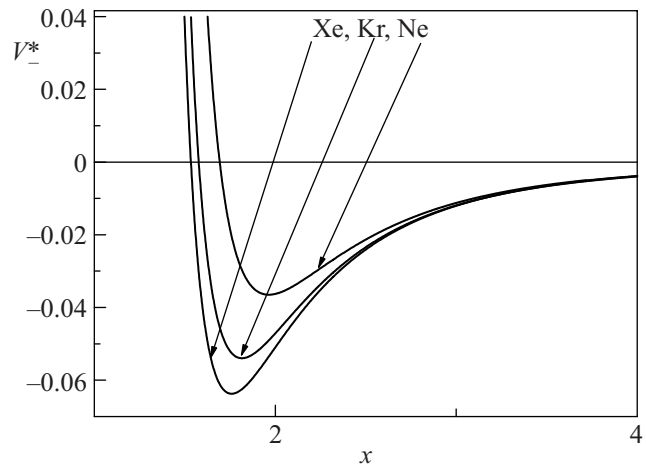


Рис.3. Зависимость приведенного потенциала $V_-^*(x)$ (9) для различных инертных кластеров

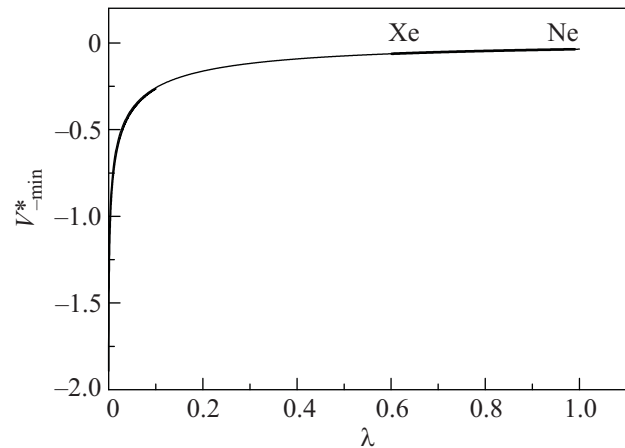


Рис.4. Зависимость минимума $V_-^*_{min}$ приведенного потенциала $V_-^*(x)$ (9) от безразмерного параметра λ . Выделенная область соответствует веществам из табл.2

демонстрируют рис.3–5 и значения минимума $V_-^*_{min}$ (табл.2). Следует отметить, что положение этого минимума, r_{min} , также слабо зависит от вещества кластера: $30 \text{ \AA} < r_{min} < 33 \text{ \AA}$.

Таблица 2

	Ne	Ar	Kr	Xe	H ₂	N ₂
α	2.66	11.1	16.7	27.3	5.33	11.9
c_{0i}	3.04	9.6	13.4	18.6	4.22	10.14
λ	0.99	0.752	0.698	0.593	0.689	0.741
$V_-^*_{min}$	-0.036	-0.049	-0.054	-0.063	-0.054	-0.050
$r_{min}, \text{ \AA}$	33.4	31.4	30.9	29.9	30.9	31.3
N_1	70	12	7	4	23	11
f_l	0.119	0.14	0.146	0.159	0.147	0.142
f_s	0.03	0.046	0.049	0.056	0.049	0.047

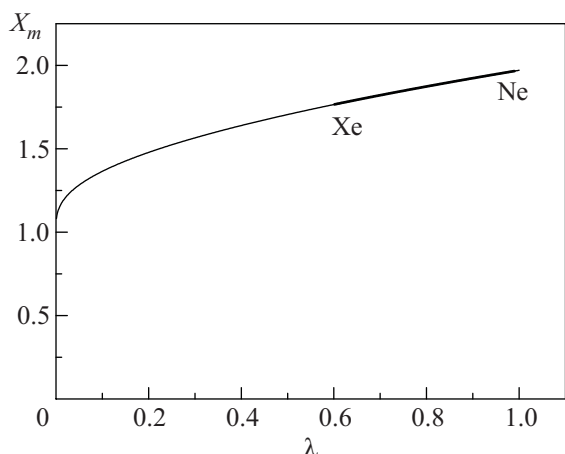


Рис.5. Зависимость положения $x_m = r_{\min}/R_0$ минимума приведенного потенциала V_{\min}^* от безразмерного параметра λ

Факт слабой зависимости параметра λ (9) от атомного состава кластера не стал для нас неожиданным. Он типичен для многих атомных и молекулярных систем. Подробное обоснование скейлинга в атомной физике содержится в обзорах [22, 23]. В частности, в [23] приведено приближенное выражение для отношения c_{0i}/α_i :

$$\frac{c_{0i}}{\alpha_i} \sim \frac{\Delta_i}{\Delta_i + \Delta_0}, \quad (12)$$

где Δ_i – энергия ионизации атома или молекулы, а Δ_0 – энергия ионизации атома He. Для веществ, указанных в табл.2, параметр $\Delta_i/(\Delta_i + \Delta_0)$ меняется в узком интервале 0.47–0.33.

Характерное расстояние между мелким кластером и поверхностью электронного пузырька $r_{\min} - R_0 \approx 13-16 \text{ \AA}$ заметно больше атомного масштаба гелия: $n_0 = 1/a_0^3$; $a_0 \approx 3.5 \text{ \AA}$. Поэтому, по аналогии с электронами над поверхностью жидкого гелия, можно говорить о левитации мелкого кластера над поверхностью электронного пузырька. Приведенная масса заряженного кластера M_i^* определяется известным выражением [24]

$$M_i^* = \frac{M_i M_e}{M_i + M_e},$$

где M_e – присоединенная масса электронного пузырька, а M_i – масса кластера. Для мелкого кластера $M_i^* \cong M_i$, и термин “левитация” имеет прямой смысл. Состояния легкого кластера разделяются на колебательные и вращательные в соответствии с общей теорией двухатомных молекул [24]. Электронный пузырек выступает здесь в роли тяжелой частицы: $M_e \gg M_i$.

Разумеется, потенциал $V(x)$ (8) квазиклассичен, поэтому имеет смысл определить характерные для него число уровней N_l и число состояний N_s . Разница между N_l и N_s связана с орбитальным вырождением уровней заряженного кластера. На основании общей теории [24] нетрудно связать значения N_l и N_s с приведенным потенциалом $V_-^*(x)$:

$$N_l = \frac{1}{8} N_i \frac{M_i^*}{m_e} \alpha_i \frac{r_B^2}{R_0^2} f_l, \quad (13)$$

$$f_l = \int (-V_-^*) x dx, \quad (14)$$

$$N_s = \frac{2}{3\pi} \left(N_i \frac{M_i^*}{m_e} \alpha_i \frac{r_B^2}{R_0^2} \right)^{3/2} f_s, \quad (15)$$

$$f_s = \int (-V_-^*)^{3/2} x^2 dx. \quad (16)$$

Интегрирование по x в (14) и (16) производится по области притяжения электрона и кластера, то есть там, где $V_-^*(x) < 0$. Безразмерные параметры f_s и f_l слабо зависят от свойств кластера (табл.2 и рис.6). В

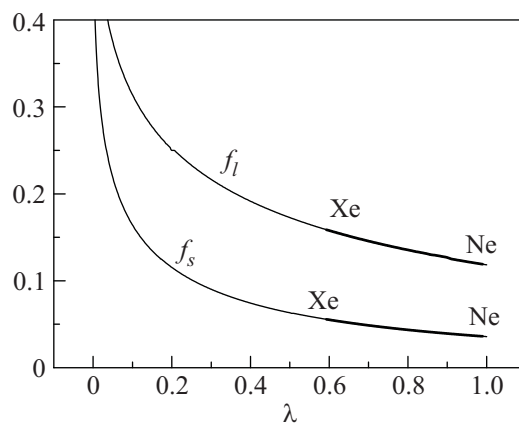


Рис.6. Зависимость от λ (9) безразмерных параметров f_l (14) и f_s (16)

качестве примера приведем численные значения N_l и N_s для магического кластера Xe: $N_l = 13$, $M_i = 1700$ а.е.м., $N_s = 2, 67 \cdot 10^6$, $N_l = 7350$.

На основе (8) можно дать оценку для энергии основного состояния заряженного кластера ε_{i0} :

$$\varepsilon_{i0} = E_i V_{\min}^*. \quad (17)$$

Так как энергия E_i пропорциональна числу атомов в кластере N_i (8), удобно нормировать ε_{i0} на гелиевый масштаб и привести значение N_i , при котором

$\varepsilon_{i0} = -1$ К. Это значение, обозначенное как N_1 , приведено в табл.2. Из нее видно, например, что заряженный кластер из 230 молекул H_2 имеет энергию ионизации всего 10 К, что указывает на слабость взаимодействия кластера с электроном (8). При этом нет необходимости учитывать деформационные эффекты, сопровождающие сближение электронного пузырька и кластера. Внутренняя энергия электронного пузырька ε_e намного больше энергии связи заряженного кластера ε_{i0} [13]:

$$\varepsilon_e \cong \frac{\pi^2 \hbar^2}{m_e R_0^2} \approx 2 \cdot 10^3 \text{ К.} \quad (18)$$

Для Ne и H_2 мы рассмотрели также и предел $R_i \gg R_0$, что привело нас к оценке максимальной энергии связи заряженного крупного кластера $\varepsilon_{i0} \approx 10^2$ К.

Исследование свойств заряженных кластеров A_N^- может стать новым методом диагностики концентрированных растворов наночастиц в гелии [25, 19]. Присутствие кластеров A_N и электронных пузырьков e в объеме He приводит к реакции $A_N + e \rightarrow A_N^-$. В электрическом поле ток через He определяется вкладами двух типов носителей (e и A_N^-), имеющими разные подвижности. Измерение тока через поверхность He позволяет разделить отрицательные ионы e и заряженные кластеры A_N^- . Представляет также интерес изучение свойств двумерных систем, образованных частицами A_N^- под поверхностью жидкого гелия [14, 16]. Реакцию $A_N + e \rightarrow A_N^-$ можно наблюдать и тогда, когда электрон на поверхности He связывается с кластером A_N , сформированным в газовой фазе гелия. Простейшая реакция такого типа ($H + e \rightarrow H^-$) уже наблюдалась на опыте [26].

Авторы выражают благодарность Л.П. Межову-Деглину за полезные обсуждения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований.

1. J. V. Toennies and A. F. Vilesov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2622 (2004).
2. Г. Н. Макаров, *УФН* **174**, 225 (2004).

3. L. Li, S. F. Rice, and R. W. Field, *J. Chem. Phys.* **82**, 1178 (1985).
4. Б. С. Думеш, Л. А. Сурин, *УФН* **176**, 1137 (2006).
5. Б. С. Думеш, А. В. Потапов, Л. А. Сурин, *УФН* **179**, 317 (2009).
6. Kirill Kuyanov-Prozument and Andrey F. Vilesov, *PRL* **101**, 205301 (2008).
7. J. Gspann, *Z. Phys.* **98**, 405 (1995).
8. F. Stienkemeier and A. F. Vilesov, *J. Chem. Phys.* **115**, 10119 (2001).
9. V. M. Nabutovskii and D. A. Romanov, *Sov. J. Low Temp. Phys.* **11**, 277 (1987).
10. M. Rosenbblit and J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **101**, 9982 (1994).
11. M. Rosenbblit and J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **101**, 8039 (1994).
12. J. Jortner and M. Rosenbblit, *Adv. Chem. Phys.* **132**, 247 (2006).
13. В. Б. Шикин, *Заряженные двумерные системы в гелии*, М.: Наука, 1989.
14. А. М. Дюгаев, П. Д. Григорьев, and P. Wyder, *Phys. Stat. Sol. (b)* **237**, 260 (2003).
15. Е. В. Лебедева, А. М. Дюгаев, and P. D. Grigor'ev, *ЖЭТФ* **98**, 441 (2004).
16. А. М. Дюгаев, П. Д. Григорьев, Е. В. Лебедева, and P. Wyder, *НАИТ J. of Science and Engineering* **1**, 297 (2004).
17. А. М. Дюгаев, П. Д. Григорьев, Е. В. Лебедева, *Письма в ЖЭТФ* **89**, 165 (2009).
18. R. A. Ferrel, *Phys. Rev.* **108**, 167 (1957).
19. V. V. Khmelenko, H. Kunttu, and D. M. Lee, *JLTP* **148**, 1 (2007).
20. P. Moroshkin, A. Hofer, and A. Weis, *J. Phys. Reports* **469**, 1 (2008).
21. A. Dalgarno, *Adv. Chem. Phys.* **12**, 143 (1967).
22. Б. М. Смирнов, *УФН* **171**, 1291 (2001).
23. H. Margenau, *Rev. Mod. Phys.* **11**, 1 (1939).
24. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, М.: Физматлит, 2001.
25. Е. Б. Гордон, Л. П. Межов-Деглин, О. Ф. Пугачев, *Письма в ЖЭТФ* **19**, 103 (1974).
26. T. Arai, A. Wurl, P. Leiderer et al., *Physica B* **284-288**, 164 (2000).