

Пузырьковые состояния атомов в жидком гелии

А.М. Дюгаев¹, Е.В. Лебедева²

¹Институт теоретической физики им. Л.Д. Ландау РАН
Черноголовка, 142432, Московская обл., Россия

²Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, 142432, Московская обл., Россия
E-mail: lebedeva@issp.ac.ru

Статья поступила в редакцию 21 марта 2018 г., опубликована онлайн 28 августа 2018 г.

Исследована сольватация атомов примеси {Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba} с малой энергией ионизации в жидком гелии. Показано, что учет непарности взаимодействия атома примеси с атомом гелия важен для определения параметров состояния атома. Сильное отталкивание от атомов гелия валентных электронов примеси определяет размер их пузырькового состояния R_0 . Значение R_0 универсально, а комбинация $2R_0/v = \text{const} \approx 11\text{--}13$ слабо зависит от места примесного атома в таблице Менделеева. Параметр v задан величиной энергии ионизации примеси $J = 1/2v^2$ (в атомных единицах), значение v имеет смысл размера примесного атома. Определен энергетический барьер, разделяющий объемные и поверхностные атомные примесные состояния.

Ключевые слова: примеси в жидком гелии, энергия сольватации, пузырьковые состояния.

1. Введение

В последние годы примесные состояния атомов и молекул интенсивно исследуются в нанокляпях (кляпях) жидкого гелия [1]. Изучены эффекты сверхтекучести на микроскопическом уровне. Кроме того, обнаружены атомные и молекулярные объекты, которые не существуют в природе, но формируются в объеме и на поверхности гелиевых нанокластеров. Атом металла, имеющий валентные, слабо связанные с атомным остатком электроны, при внедрении в жидкий гелий формирует пузырьковую полость, которая, как и в случае с одиночным электроном [2], образуется в результате отталкивания валентного электрона от окружающих атомов гелия.

Сольватация атомов жидким гелием исследована разными методами, как в теории, так и экспериментально [1,3,4]. Простейшее выражение для энергии сольватации $\delta E(R)$ предложено в [5]:

$$\delta E(R) = 4\pi\sigma R^2 + n_0 \int dr V(r). \quad (1)$$

Здесь σ — поверхностное натяжение, R — радиус пузырькового состояния примесного атома, который взаимодействует с атомами гелия плотности n_0 через парный потенциал $V(r)$. Интегрирование в (1) выполняется по области $r > R$, а оптимальное значение $R = R_0$ находится минимизацией $\delta E(R)$ (1). Для модельного потенциала Леннард-Джонса

$$V(r) = \varepsilon \left[\left(\frac{r_m}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right] \quad (2)$$

вычисления, проведенные в работе [5], показали, что примесь характеризуется одним безразмерным параметром λ , набранным из n_0 , ε , r_m и σ : $\lambda = n_0 \varepsilon r_m / \sigma 2^{1/6}$. Для $\lambda > \lambda_c \approx 1,9$, согласно [5], энергия объемного примесного состояния меньше энергии примеси на поверхности жидкости. При $\lambda > \lambda_c$ объемное состояние примеси метастабильно. Иначе говоря, некоторые примеси погружены в объем гелия, а другие локализируются на его поверхности. Такое разделение примесей на два типа зависит от парного потенциала $V(r)$ (2), который надо определять некоторым, довольно сложным, расчетом [5].

В предлагаемой работе показано, что для широкого класса одновалентных (Na, K, Rb, Cs) и двухвалентных (Mg, Ca, Sr, Ba) примесных атомов можно определить энергию сольватации $\delta E(R)$ и оптимальный размер пузырькового состояния R_0 из первопринципов без предварительного расчета $V(r)$ (2). Особенностью указанных атомов является малая энергия связи их валентных электронов с атомным остатком. Так как радиус атомного пузырька R много больше размера атома, для волновой функции валентного электрона $\psi(r)$

$$\psi(r) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{u(r)}{r} \quad (3)$$

применимо асимптотическое выражение [6]:

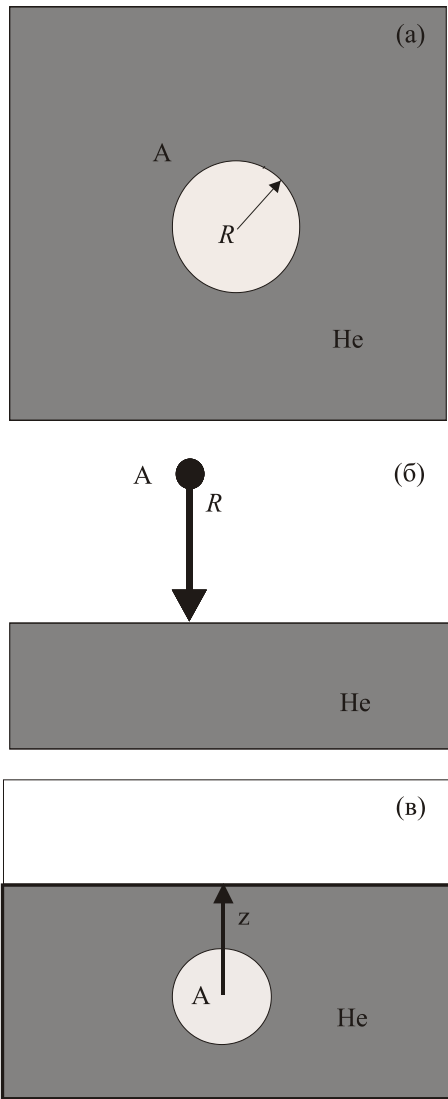


Рис. 1. Расположение примесного атома: в объеме жидкого гелия (а), у поверхности жидкого He в газовой фазе (б), в жидком гелии вблизи его поверхности (в).

$$u_{\infty}(r) = Ar^{\nu} e^{-\gamma r} \left(1 - \frac{\nu^2(\nu-1)}{2r} + \frac{\nu^3(\nu-1)^2(\nu-2)}{8r^2} \right). \quad (4)$$

Значение A в (4) определено нами в [7]:

$$A(\nu) = \left(\frac{2}{\nu} \right)^{\nu} \frac{1}{\sqrt{[\Gamma(2\nu-1)(1+\Delta_{12})]^{1/2}}}, \quad (5)$$

$$\Delta_{12} = \frac{1}{2}(\nu-1)(\nu-2)(\nu-3).$$

В атомных единицах параметр $\gamma \equiv 1/\nu$ выражается через первый ионизационный потенциал атома J_1 :

$$J_1 = \frac{1}{2\nu^2} = \frac{\gamma^2}{2}. \quad (6)$$

С точностью в 1% (5) согласуется с выражением для $A_0(\nu)$

$$A_0(\nu) = \left(\frac{2}{\nu} \right)^{\nu} \frac{1}{\nu^{3/2} \Gamma(\nu)}, \quad (6)$$

которое было получено методом аналитического продолжения по параметру ν [8].

Валентные электроны щелочных и щелочноземельных элементов характеризуются слабой связью с атомным остатком и, как следствие, большим значением $\langle r^2 \rangle$ для волновой функции валентного электрона. Отталкивание валентного электрона от атомов гелия приводит к образованию атомного пузырькового объекта (см. рис. 1(а)) в объеме жидкости. При этом валентные электроны можно рассматривать как находящиеся в сферической потенциальной яме, сформированной гелиевым окружением, с высотой барьера $V_0 = 1,2$ эВ. Это значение V_0 определено на основе очень точных опытных данных для капель жидкого гелия [4,9]. Непарность сил примесный атом–атом гелия проявляется в заметном отличии V_0 от газового параметра W , определенного через длину рассеяния электрона на атоме гелия a_0 и плотность жидкости n_0 :

$$W = \frac{2\pi\hbar^2}{m} a_0 n_0 = 0,65 \text{ эВ}, \quad a_0 = 0,63 \text{ \AA}, \quad n_0 = 0,0218 \text{ \AA}^{-3}.$$

Другими словами, параметр V_0 , в отличие от W , нелинейно зависит от плотности жидкости n_0 .

2. Объемные примесные состояния

Энергия атомного пузырькового состояния в жидком гелии складывается из трех составляющих:

$$\delta E = \delta E_e + \delta E_{vdV} + \delta E_L. \quad (7)$$

δE_e — сдвиг энергии основного состояния валентного электрона атома примеси:

$$\delta E_e = mV_0 \int_R^{\infty} u_{\infty}^2(r) dr, \quad (8)$$

m — валентность атома примеси, $u_{\infty}(r)$ определено асимптотикой (4).

Выражение для энергии Ван дер Ваальса

$$\delta E_{vdV} = -\frac{r_{vdV}^2}{3} \frac{(\varepsilon-1)}{R^3} \quad (9)$$

основано на результатах нашей работы [10], где получено факторизованное выражение для постоянной Ван дер Ваальса C_6 :

$$C_6 = r_{vdV}^2 \alpha_0, \quad \varepsilon = 1 + 4\pi n_0 \alpha_0,$$

где $\alpha_0 = 1,383$ — поляризуемость атома гелия, а параметр r_{vdV}^2 мало отличается от r_0^2 , определенного через

первый ионизационный потенциал J_1 и валентность атома m [10,11]

$$r_0^2 = \frac{m}{2} v^2 (1 + 5v^2), \quad J_1 = \frac{1}{2v^2}, \quad \alpha \approx \left(\frac{2}{3} r_0^2 \right)^2 \frac{1}{m}.$$

В таблице 1 приведены значения r_0^2 , r_{vdV}^2 и поляризуемости атома α в атомных единицах.

Таблица 1. Значения r_0^2 , r_{vdV}^2 и поляризуемости атома α для некоторых элементов в атомных единицах

атом	r_0^2	r_{vdV}^2	α
Na	18,84	17,69	162,7
K	26,12	24,91	292,8
Rb	28,15	26,9	319,2
Cs	32,26	30,98	400,92
Mg	17,58	15,43	71,51
Ca	27,06	24,80	168,7
Sr	30,9	26,64	186,2
Ba	36,66	34,7	267,9

δE_L — поверхностная энергия примесного атома внутри жидкого гелия:

$$\delta E_L = 4\pi\sigma R^2. \quad (10)$$

$\sigma = 2,43 \cdot 10^{-7}$ — коэффициент поверхностного натяжения в атомных единицах. Зная вид функции $u_\infty(r)$ (1), мы можем найти зависимость избыточной энергии пузырька δE от R и значение R_0^- , соответствующее минимуму δE .

Результаты расчета для щелочных {Na–Cs} и щелочно-земельных {Mg–Ba} элементов представлены на рис. 2. Минимальное значение энергии $\delta E_0^- = \delta E(R_0^-)$ имеет для щелочных атомов положительный знак и величину в десятки К. Для щелочно-земельных атомов $\delta E_0^- < 0$. В табл. 2 приведены значения δE_0^- и δE_0^+ в кельвинах и радиусы пузырьковых состояний атомов R_0^- и R_0^+ в атомных единицах.

Интересно, что параметр $2R_0^-/v$ велик и слабо зависит от места атома в таблице Менделеева (рис. 3). Он меняется в узком интервале $11,4 < 2R_0^-/v < 13,3$. Согласно (4),

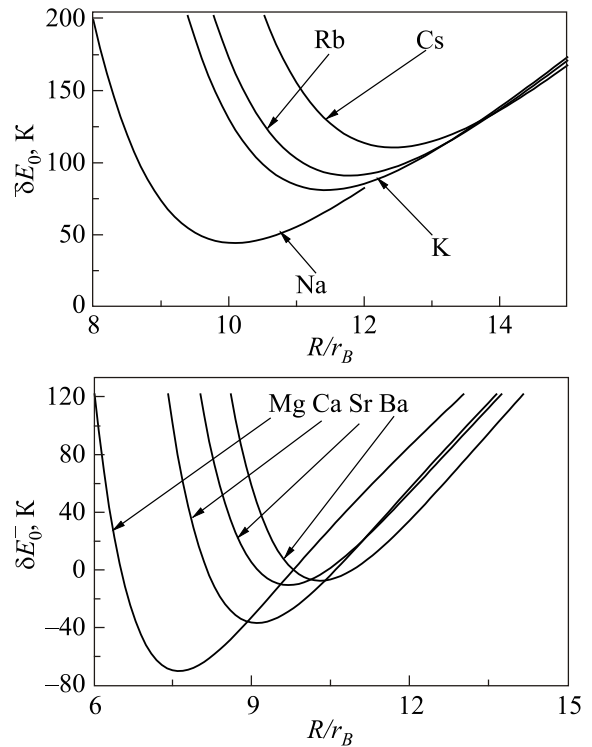


Рис. 2. Зависимость $\delta E_0^-(R/r_B)$ для примесных атомов {Na–Cs} и {Mg–Ba} в объеме жидкого гелия, R — радиус пузырька, $r_B = 0,529$ — боровский радиус.

(8), электронная плотность примесного атома экспоненциально мала на границе пузырька: $u_\infty^2 \sim \exp(-2R_0^-/v)$, поэтому и сдвиг энергии основного состояния атома δE_e (8) экспоненциально мал. Это оправдывает применение теории возмущений при определении δE_e (8). По указанной причине нет необходимости учитывать изменение волновой функции валентных электронов примесного атома при «включении» их взаимодействия с атомами гелия, так как этот эффект проявляется для δE_e только во втором порядке теории возмущений по параметру V_0 [6]. Однако сдвиг энергии основного состояния атома (8) имеет место уже в первом порядке теории возмущений. Используемое нами приближение для δE_e может быть применено и для модельного потенциала (2), если его записать в виде

Таблица 2. Значения δE_0^- и δE_0^+ в кельвинах и R_0^- и R_0^+ в атомных единицах для некоторых элементов

Атом	v	A	R_0^-	$\delta E_0^-, \text{ К}$	R_0^+	$\delta E_0^+, \text{ К}$
Na	1,626	0,753	10,1	44,2	9,3	-12,1
K	1,77	0,571	11,4	82,0	10,8	-10,9
Rb	1,805	0,532	11,8	91,5	11,1	-10,7
Cs	1,869	0,467	12,4	110,4	11,9	-10,2
Mg	1,333	1,248	7,6	-70,3	6,6	-26,1
Ca	1,4925	0,958	9,1	-36,8	8,0	-24,0
Sr	1,5456	0,872	9,7	-10,6	8,6	-20,9
Ba	1,6155	0,768	10,3	-7,5	9,2	-22,7

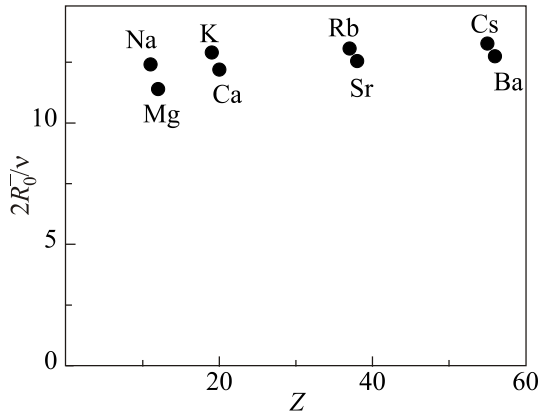


Рис. 3. Зависимость параметра $2R_0^-/v$ от порядкового номера Z примесного атома в таблице Менделеева.

$$V(r) = \frac{2\pi\hbar^2}{m} a_0 \psi^2(r) - \frac{C_6}{r^6},$$

где электронная волновая функция ψ определена в (3), (4). Оно, однако, запрещает переход к пределу $V_0 = \infty$, который допустим для электронных пузырьков [1]. Величина V_0 , при которой влиянием барьера на волновую функцию электрона можно пренебречь по сравнению с влиянием атомного остатка, дается ограничением: $V_0 \ll e^2/R_0^-$, которое выполнено в рассматриваемых нами случаях, правда, с небольшим запасом. Согласно данным в табл. 2, величина e^2/R_0^- меняется в интервале 2,2–3,6 эВ.

Область применимости теории возмущений для сдвига энергии основного состояния атома в ее классической форме намного более широкая. Требуется только малость матричных элементов перехода $\psi_0|V|\psi_n$ из основного состояния ψ_0 в возбужденные ψ_n по сравнению с энергией перехода $E_n - E_0$, которая имеет атомный масштаб. Для возбужденных состояний атома это уже не так, их энергии имеют заметный сдвиг, что явно видно на опыте [1,3,4].

3. Левитирующие примесные состояния

Рассмотрим теперь энергию интересующих нас атомов над поверхностью жидкого гелия (рис. 1(б)). Здесь мы также должны учесть потенциальный барьер, препятствующий проникновению валентных электронов в гелий и энергию ван-дер-ваальсовского взаимодействия атома с полупространством жидкого гелия. В этом случае поправка к энергии атома δE_{out} над поверхностью гелия складывается из двух составляющих:

$$\delta E_{\text{out}} = \delta E_e + \delta E_{\text{vdV}}, \quad (11)$$

$$\delta E_e(R) = \frac{mV_0}{2} \int_R^\infty \frac{(r-R)}{r} u_\infty^2(r) dr, \quad (12)$$

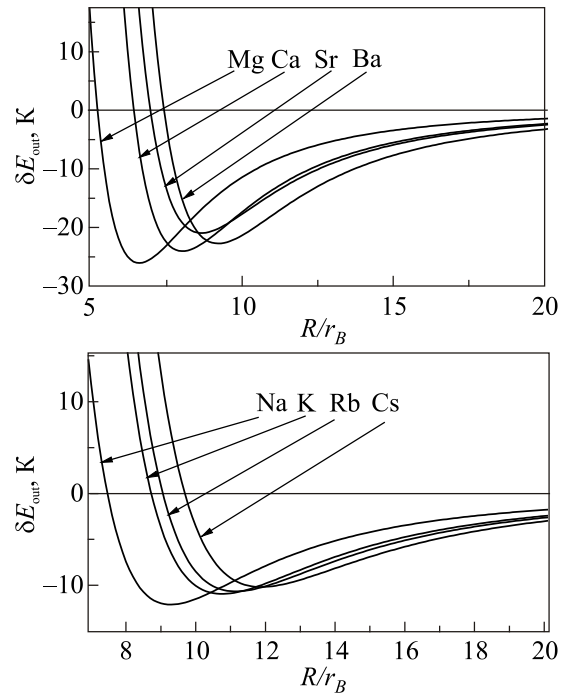


Рис. 4. Зависимость $\delta E_{\text{out}}(R/r_B)$ для атомов {Na–Cs} и {Mg–Ba} над поверхностью жидкого гелия, R — высота левитации атома, $r_B = 0,529$ — боровский радиус.

$$\delta E_{\text{vdV}} = -\frac{r_{\text{vdV}}^2}{24} \frac{(\epsilon-1)}{R^3}. \quad (13)$$

Здесь R — расстояние между атомом и поверхностью гелия. Расчет показывает, что поправка δE_{out} имеет минимум при $R = R_0^+$. Для ряда атомов {Na–Cs} и {Mg–Ba} $\delta E_0^+ = \delta E_{\text{out}}(R_0^+) < 0$, причем абсолютная величина поправки превышает 10 К, что означает локализацию атомов вблизи поверхности гелия на расстоянии R_0^+ (см рис. 4) при гелиевых температурах, а величина R_0^+ имеет порядок нескольких межатомных расстояний в жидком гелии.

Высота левитации атома над поверхностью гелия R_0^+ велика в атомных единицах, а параметр $2R_0^+/v$ меняется в узком интервале $9,9 < 2R_0^+/v < 12,7$. Приближение жесткой границы жидкости (6) не учитывает возможное понижение энергии атома при образовании под ним лунки [4]. Однако разделение состояний атома на объемные и поверхностные всегда имеет место.

4. Эффекты близости границы жидкости

Полезно проследить, как меняется энергия объемного примесного центра при приближении к границе жидкости (рис. 1(в)). Близость к поверхности приводит к притяжению пузырька к ней, что связано с отсутствием в пузырьке атомов гелия [12,13]. Энергия притяжения $\delta E^{\text{in}}(x)$:

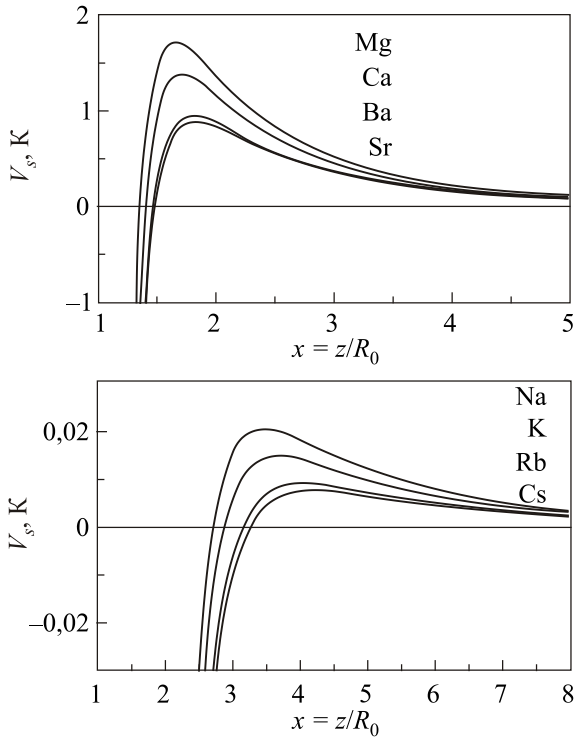


Рис. 5. Зависимость поверхностного потенциала $V_s(x)$ от $x = z/R_0^-$ для примесных атомов {Na–Cs} и {Mg–Ba} вблизи поверхности жидкого гелия.

$$\delta E^{\text{in}}(x) = -\varepsilon^- \left(\frac{2x}{x^2 - 1} - \ln \frac{1+x}{x-1} \right), \quad x = \frac{z}{R_0^-} \quad (14)$$

связана с параметром ε^- , который не зависит от свойств примесного атома, а определяется постоянной ван-дер-ваальсовского взаимодействия атомов гелий–гелий $C_6^0 = 1,47$, x — безразмерная координата примеси, задающая глубину ее расположения.

$$\varepsilon^- = \frac{\pi^2 C_6^0 n_0^2}{6} = 8,14 \text{ К.} \quad (15)$$

Взаимодействие примеси с пустым полупространством над жидким гелием отличается знаком от (13)

$$\delta E_{\text{vdV}}^{\text{in}}(x) = \frac{\varepsilon^+}{x^3}, \quad \varepsilon^+ = \frac{r_{\text{vdV}}^2 (\varepsilon - 1)}{24 (R_0^-)^3}. \quad (16)$$

Полный поверхностный потенциал для примеси $V_s(x)$ — сумма вкладов (14), (16):

$$V_s(x) = \delta E^{\text{in}}(x) + \delta E_{\text{vdV}}^{\text{in}}(x), \quad (17)$$

где ε^- определено в (15), а ε^+ находится на основе значений r_{vdV}^2 и R_0^- из таблиц 1 и 2. Максимум $V_s(x)$ (высота барьера) достигается при $x = x_M$, где значение x_M нетрудно найти на основе (14), (16), (17):

$$x_M = \frac{1}{1 - 2 \left(\frac{\varepsilon^-}{3\varepsilon^+} \right)^{1/2}}. \quad (18)$$

Зависимость поверхностного потенциала $V_s(x)$ от $x = z/R_0^-$ (17) приведена на рис. 5. Видно, что для щелочных атомов {Na–Cs} высота барьера ничтожно мала, а для щелочно-земельных {Mg–Ba} имеет порядок 1 К. Разделение состояний примеси на объемные и поверхностные можно заметить в каплях гелия [3], температура которых (0,38 К) достаточно низка. Существование барьера является достаточно общим явлением. Барьер формируется силами разного знака, примесный атом отталкивается от поверхности вглубь жидкости, а пузырек притягивается к ней. Этот же эффект описан нами и для электронов в жидком гелии в [12,13], когда электрон отталкивается от поверхности, а пузырек притягивается. Явление такого же типа изучено нами для примесной микронной частицы, выполненной из молекулярного водорода, когда сила Архимеда конкурирует с силой Казимира [14].

5. Заключение

Основным результатом работы является установление универсальной зависимости размера пузырькового примесного атома R_0^- от энергии его ионизации. При этом не учитывается профиль плотности жидкости на границе пузырька, ее роль представлена энергией поверхностного натяжения σ (10). Размытость границы пузырька учитывалась ранее разными методами, например, в «стандартной пузырьковой модели» [2,3]. Очень точные расчеты свойств примесных атомов представлены в [15], где учитывалась не только размытость границы пузырька, но и мелкие осцилляции плотности жидкости, связанные с эффектом ближнего порядка. Однако значения радиуса пузырька R_0^- и его энергии δE_0^- , приведенные в [15], очень близки к рассчитанным нами (табл. 2). Например, для Cs, согласно [14]: $\delta E_0^- = 104$ К, $R_0^- = 12,7$, а наши значения: $\delta E_0^- = 110,4$ К, $R_0^- = 12,4$. Это служит дополнительным аргументом в пользу применимости предложенной нами модели примесных состояний в жидком гелии.

Авторы выражают благодарность профессору Л.П. Межову-Деглину и рецензенту работы за интерес к ней и ее плодотворное обсуждение.

Работа частично поддержана грантом РФФИ № 16-02-00522.

1. Г.Н. Макаров, *УФН* **174**, 226 (2004).
2. R.A. Ferrel, *Phys. Rev.* **108**, 167 (1957).
3. S.I. Kanorsky and A. Weis, *Quantum Optics of Confined Systems*, Kluwer Academic Publisher (1996), p. 367.
4. B. Tabbert, H. Gunther, and G. zu Putnitz, *J. Low Temp. Phys.* **109**, 653 (1997).

5. Francesco Ancilotto, Peter B. Lerner, and Milton W. Cole, *J. Low Temp. Phys.* **101**, 1123 (1995).
6. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1989).
7. А.М. Дюгаев, Е.В. Лебедева, *Письма в ЖЭТФ* **103**, 62 (2016).
8. А.В. Евсеев, А.А. Радциг, Б.В. Смирнов, *Оптика и спектроскопия* **44**, 833 (1978).
9. K. Martini, J.P. Toennies, and C. Winkler, *Chem. Phys. Lett.* **178**, 429 (1991).
10. А.М. Дюгаев, Е.В. Лебедева, *Письма в ЖЭТФ* **104**, 629 (2016).
11. D.R. Bates and A. Damgard, *Philos. Trans. R. Soc. London* **242**, 101 (1949).
12. А.М. Дюгаев, П.Д. Григорьев, Е.В. Лебедева, *Письма в ЖЭТФ* **89**, 165 (2009).
13. Е.В. Лебедева, А.М. Дюгаев, П.Д. Григорьев, *ЖЭТФ* **137**, 789 (2010).
14. А.М. Дюгаев, Е.В. Лебедева, *Письма в ЖЭТФ* **106**, 755 (2017).
15. Giuseppe DeToffol, Francesco Ancilotto, and Flavio Toigo, *J. Low Temp. Phys.* **102**, 381 (1996).

Бульбашкові стани атомів у рідкому гелії

А.М. Дюгаєв, Є.В. Лебедєва

Досліджено сольватацію атомів домішки {Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba} з малою енергією іонізації у рідкому гелії. Показано, що урахування непарної взаємодії атома домішки з атомом гелію важливий для визначення параметрів стану

атома. Сильне відштовхування від атомів гелію валентних електронів домішки визначає розмір їх бульбашкового стану R_0 . Значення R_0 універсально, а комбінація $2R_0/v = \text{const} \approx 11-13$ слабо залежить від місця домішкового атома в таблиці Менделєєва. Параметр v задано величиною енергії іонізації домішки $J = 1/2v^2$ (в атомних одиницях), v має значення розміру домішкового атома. Визначено енергетичний бар'єр, що розділяє об'ємні та поверхневі атомні домішкові стани.

Ключові слова: домішки в рідкому гелії, енергія сольватації, бульбашкові стани.

Bubble states of atoms in liquid helium

A.M. Dyugaev and E.V. Lebedeva

Solvation of impurity atoms {Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba} with small ionization energy in liquid helium is studied. It is shown that unmatched interaction of impurity atom and helium atom is of importance for definition of characteristics of helium state. The size of bubble state R_0 is determined by the strong repulsion between helium atoms and valent electrons of impurity atoms. The value of R_0 is universal, and expression $2R_0/v = \text{const} \approx 11-13$ depends on the place of impurity atom in periodic table. Parameter v is specified by the value of ionization energy of impurity $J = 1/2v^2$ (a.u.), its value has mining of impurity atom's size. Energy barrier, which divides bulk and surface states of impurity atom, is calculated.

Keywords: impurity atoms in liquid helium, solvation energy, bubble states.