Письма в ЖЭТФ, том 93, вып. 11, с. 726 – 729 © 2011 г. 10 июня

Ионные диполи в гелии

В. Шикин

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

Поступила в редакцию 5 апреля 2011 г.
После переработки 25 апреля 2011 г.

Обращается внимание на видимые признаки существования ионных диполей в твердом гелии. Предполагается наличие таких же квазичастиц в жидкой фазе криогенных жидкостей, имеющих положительную длину рассеяния для внедренного электрона. Обсуждаются наблюдаемые явления, позволяющие обнаруживать газ дипольных образований в сверхтекучем гелии и следить за его поведением.

В работах [1–3] демонстрируется сжимающее воздействие на решетку твердого гелия нейтрального в целом облака заряженных частиц, возникающего в образце при лазерном "обстреле" цезиевой (рубидиевой) подложки на дне барокамеры с гелием. Наиболее ярко эффект проявляется в том, что после создания в твердой матрице гелия ионного столба с размерами порядка радиуса пучка возбуждающего лазера и последующего уменьшения внешнего давления в барокамере до $P \le P_c$ локальный "сталактит" (*iceberg* в трактовке авторов) с вмороженными зарядами визуально остается кристаллическим (здесь P_c – критическое давление затвердевания ^{4}He, составляющее больше или порядка 25 атм).

Основные результаты авторов [1–3] касаются оптических свойств щелочных металлов, внедренных в твердый гелий. Речь идет о традиционной (начиная с работ 70-х годов, см., например, [4–6]) деятельности с нетепловыми возбуждениями в криогенных средах вообще и влиянием гелия разной плотности на внешние электронные оболочки галогенов в частности. Обширная экспериментальная информация (оригинальная и обзорная), собранная в работах [1–3], распадается с интересующей нас точки зрения на три достаточно условные частотные группы: оптическую (электронные переходы с участием атомных оболочек участников процесса возбуждения), промежуточную (метастабильные возбуждения: экситоны, эксимеры, эксиплексы (exiplexes)) и относительно медленную (кинетики). Эволюция в последнем случае определяется в основном атомно-диффузионными характеристиками задачи. Аналогом в полупроводниках может служить медленная фосфоресценция, когда процесс рекомбинации экситонов тормозится захватом возбужденных электронов и дырок на промежуточные ловушки [7] (см. также [8–11]). В рамках такой классификации обращает на себя внимание один частный результат из [1–3], касающийся аномального (на фоне оценок (1), (2), предлагаемых ниже) времени жизни сталактитов. Согласно комментариям [1–3], их существование может длиться часами. Специально полное время релаксации не исследовалось, ограничения сверху не установлены. С точки зрения автора, сталактиты – одно из пока немногих проявлений любопытного и достаточно общего явления. Совместить длительное стрикционное воздействие зарядов на гелий с отсутствием здесь же признаков рекомбинационных явлений не удается даже в рамках сценариев из [7–11]. Остается предположить, что финальная часть неизбежного сближения зарядов разного знака между собой в твердом гелии заканчивается на промежуточном этапе образованием системы устойчивых ионных мультиполей (простейшим из них является диполь "одноэлектронный пузырек + *snowball*") без ожидаемых актов перехода электронов на боровские орбиты заряженных противоположно ионов гелия (металлов). Как и отдельные заряды, рыхлые диполи могут (хотя и в меньшей степени) сжимающе воздействовать на решетку гелия, сохраняя это свойство вплоть до их возможной рекомбинации.

Предлагаемая заметка содержит описание и оценки процессов, сопровождающих естественное стремление ионов к образованию связанных комплексов. При этом основная задача – доказательство контактной устойчивости комбинации одноэлектронный пузырек + *snowball*, естественно, не решается на феноменологическом уровне (да и вообще в связи с очевидно серьезной нелинейностью задачи о равновесных свойствах диполя) без прямых свидетельств [1–3] в пользу ее наличия. Вторая часть работы касается наблюдаемых следствий возможного существования стационарного раствора диполей в жидком гелии. Речь идет о некоторых вариантах диагностики сверхтекучего раствора диполей, позволяющих идентифицировать их существование.

1. Для количественного определения характерного времени $\tau_{\rm He}$ релаксации возбужденного электрон-

ионного облака в криогенных средах естественно обратиться к известной со времен Вильсона [8] задаче о процессах, сопровождающих образование треков космических лучей в криогенной газовой камере. Анализ [9–11] показывает, что на качественном уровне кинетика сближения зарядов разного знака в условиях [8] определяется уравнением Смолуховского, связывающим между собой корреляционные функции разной степени сложности. В завершающей, самой медленной части речь идет о поведении парной корреляции $c(r,t)$ с управляющим уравнением

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla\left[D(\nabla c + \frac{c}{T}\nabla U)\right], \qquad U(r) = e^2/(\epsilon r), \quad c(R_i,t) = 0 \tag{1}$$

(где $c(r,t)$ – текущая вероятность нахождения частицы на расстоянии r притягивающего центра радиуса R_i в кулоновском поле при наличии коэффициента диффузии D; ϵ – диэлектрическая постоянная среды) и подходящим граничным условием, обеспечивающим на последних этапах рекомбинацию пары зарядов в нейтральную молекулу. При этом в задаче формируются два параметра. Одним из них является характерное расстояние r_c, другим – характерное время τ сближения:

$$e^2/(\epsilon r_c T) \simeq 1, \quad \tau \simeq r_c^2/D. \tag{2}$$

Подробности решения уравнения (1) зависят от соотношения между исходным относительным положением r_0 заряженных частиц и масштабом r_c (варианты $r_0 < r_c$ либо $r_0 > r_c$). При этом время τ (2) сохраняет смысл характерного в обоих сценариях развития событий. Для ситуации с *iceberg*-эффектом [1–3], т.е. в условиях $\epsilon \simeq 1.08$, $P_c \simeq 26.6\,\mathrm{bar}$ (давление затвердевания), $T \simeq 1.5\,\mathrm{K}$, масштаб $r_c \simeq 10^{-3}$ см. Учитывая еще и данные по D в гелии с этими параметрами ($D \sim 10^{-8}\,\mathrm{см}^2/\mathrm{sec}$ [12]), имеем для

$$\tau_{\mathrm{He}} \sim r_c^2/D_{\mathrm{He}} \le 10^2\,\mathrm{sec}. \tag{2a}$$

Эта оценка заметно меньше наблюдаемого в [1–3] времени существования *iceberg*-эффекта, верхняя граница которого практически не установлена (превышает несколько часов).

Рассмотрение (1), (2) предполагает свободную рекомбинацию ионов в условиях сближения на расстояние $r \sim R_{\mathrm{i}}$ (отсюда из (1) следует граничное условие $c(R_{\mathrm{i}},t) = 0$). Так возникает вялая, но все же оптически наблюдаемая люминесценция (фосфоресценция) в известных примерах [7]. Авторы [1–3], располагая *time–resolved*-методиками и сообщая о своих наблюдениях флуоресценции длительностью в сотни микросекунд в кинетике со средними частотами, ничего не говорят об этом явлении на временах порядка τ_{He}. Налицо два утверждения: аномальное время жизни макросталактита и отсутствие признаков люминесценции из занимаемой им области. В меру их достоверности можно говорить об остановке процесса релаксации системы заряженных частиц к равновесию на уровне рыхлых диполей одноэлектронный пузырек + *snowball* или более сложных мультипольных комбинаций подобного толка. При этом не видно специальных причин, мешающих сохранению таких же метастабилей и в жидкой фазе.

2. Скажем несколько слов о механизмах локального удержания гелия в твердом состоянии под воздействием системы ионов (диполей), конечная плотность которых необходима для наблюдения *iceberg*-эффекта. Один из вариантов, отмеченный авторами [1–3], связан с наличием вокруг каждого из ионов *snowball*-зоны уплотнения. В жидком гелии такая зона имеет некий ограниченный радиус R_{sn}, введение которого принято связывать с именем Аткинса [13]. (Корректное описание свойств зародыша твердой фазы электрострикционного происхождения содержится в учебнике [14] со ссылкой на [8–11].) В области $P_\infty \le P_c$ радиус Аткинса имеет конечное значение порядка $R_{\mathrm{sn}} \simeq 6$ A. В суперкритических по давлению условиях $P_\infty \ge P_c$ наличия затравки в виде конечной, хотя и малой плотности *snowball*-ионов достаточно для поддержания объема с гелиевой плазмой в твердом состоянии [14].

Укажем еще один, менее известный сценарий повышения давления в зоне лазерного облучения. Появление здесь конечной плотности заряженных примесных частиц должно приводить к локальному росту давления δP осмотического происхождения [15]:

$$\delta P \simeq cT, \tag{3}$$

где c – объемная плотность ионов в области лазерного воздействия. При этом роль мембраны, отделяющей твердый раствор, загруженный ионами, от жидкой периферии, играет сила изображения на границе твердый–жидкий гелий, имеющая со стороны твердой фазы знак отталкивания и квадратичная по знаку заряда.

3. Перечислим ряд эффектов, позволяющих говорить о наличии системы ионных диполей в жидком гелии и следить за деталями ее поведения. Их конечная равновесная плотность могла бы оказаться весьма полезной для физики гелия в целом (новый тип квазичастиц в задаче об осмотическом давлении и диэлектрической постоянной, возможность манипу-

ляций с новым типом примесей в сверхтекучем ^{3}He и т.п.).

Прежде всего, это механизм образования конечной плотности диполей в жидком гелии. Один из возможных путей – облучение жидкости слабым радиоактивным источником – давно опробован на практике при работе с ионами в гелии. Из последних ссылок на эту тему отметим серию работ [16–18] по изучению устойчивости заряженной поверхности жидкого гелия. Источник, совмещенный с подложкой устройства для изучения свойств пленки гелия, давал возможность поддерживать заряженную поверхность гелия в состоянии, близком к критическому. При необходимости создавались и суперкритические условия, ведущие к потере устойчивости границы жидкость–пар. Учитывая параметры задачи, нетрудно посчитать, что критическая плотность поверхностных зарядов $n_{\rm c}$ имеет масштаб $n_{\rm c} \sim 10^{10}\,\text{см}^{-2}$ со средним расстоянием между зарядами порядка 10^{-5} см. Эта оценка ведет к пониманию происходящего в объеме гелия. Система из [16–18] в отсутствие селекции по заряду ионов способна поддерживать в объеме гелия плотность заряженных пар не менее $10^{14-15}\,\text{см}^{-3}$.

Измерения диэлектрической постоянной ϵ. Появление в неполярном жидком диэлектрике с малой величиной атомной поляризуемости $\alpha_0 \simeq 5 \cdot 10^{-25}\,\text{см}^3$ системы ионных диполей с аномально большим значением дипольного момента $p \simeq 20\,\text{deb}$ меняет свойства ϵ (возрастает величина ϵ, появляются ее температурная и полевая зависимости).

Приведем сводку первичных сведений относительно вольт-полярных свойств системы диполей [19]:

$$\frac{\tilde{\epsilon}_{\|} - 1}{4\pi} = \frac{\langle P\rangle}{E_{\|}}, \tag{4}$$

$$\langle P\rangle = Np\langle\cos\theta\rangle, \quad \langle\cos\theta\rangle = L(\lambda) = \text{cth}\lambda - 1/\lambda,$$

$$\lambda = pE_{\|}/T, \quad p = e(R_- + R_{\rm sn}),$$

где N – плотность диполей величины p в единице объема растворителя, R, $R_{\rm sn}$ – радиусы пузырька и *snowball*, T – температура, $L(\lambda)$ – так называемая функция Ланжевена, $\tilde{\epsilon}_{\|}$ – вольт-полярная зависящая от безразмерной напряженности поля λ диэлектрическая постоянная жидкого диэлектрика с полярными молекулами (индекс напоминает о существовании в системе полярных молекул с ионами еще и диэлектрической постоянной $\epsilon_{\odot}$, зависящей от концентрации ионов [20]). В пределе

$$\tilde{\epsilon}_{\|}|_{\lambda\to 0} \to \epsilon_{\|}$$

со средней дипольной поляризуемостью $\alpha_{\rm p} = p^2/3T$.

Интересно отметить, что в обычных жидкостях предел $\lambda \geq 1$ практически недостижим. Для диполей в гелии имеем

$$\lambda = pE_{\|}/T \;\sim |p \simeq 20\,\text{Deb};$$

$$E_{\|} \simeq 1\,\text{CGSE}, \quad T \simeq 1\,\text{K}| \;\sim 0.5,$$

т.е. переход в область $\lambda \geq 1$ не составляет труда.

Оценим (на уровне поляризуемостей) характерные числа для работы с ионными диполями. Вместо традиционной эффективной поляризуемости

$$\tilde{\alpha}_{\rm p} = \alpha_0 + \frac{p^2}{3T}$$

запишем оценку соизмеримости вкладов жидкости с плотностью N_0 и полярного газа с плотностью N_1 в виде

$$N_0\alpha_0 \sim N_1\frac{p^2}{3T}, \quad \text{или} \quad \frac{N_1}{N_0} = 3\alpha_0 T/p^2. \tag{5}$$

Для гелия

$$\alpha_0 \simeq 5\cdot 10^{-25}\,\text{см}^3, \;\; N_0 \simeq 2\cdot 10^{22}\,\text{см}^{-3}, \;\; N_1/N_0 \sim 10^{-8}. \tag{5a}$$

Как отмечено выше, такие плотности вполне достижимы в существующей практике [16–18].

Резюме. Попытки объяснения практически стационарного *iceberg*-эффекта из [1–3] при отсутствии люминесценции из этой области заканчиваются появлением требующей дальнейших проверок гипотезы о возможности существования системы устойчивых ионных диполей, составленных из электронного пузырька и *snowball*. Для ее подтверждения имеется ряд возможностей. Кроме особенностей диэлектрической постоянной, упомянутых выше, речь может идти о своеобразной задаче с осмотическим давлением, где роль полу.проницаемой мембраны играет граница расслоения раствора ^{3}He–^{4}He, наблюдении специальных дипольных колебаний около выделенного положения, фиксированного электрическим полем, и т.п. В задаче с осмотическим давлением $P_{\rm osm}(c,T)$ крайне интересно обнаружение особенностей $P_{\rm osm}(c,T)$ как функции от концентрации и температуры, обусловленных нетривиальным поведением присоединенной массы $M(\omega)$ тяжелых примесей в области малых энергий, $M(\omega)_{\omega\to 0} \propto \omega^{-1/2}$ [21].

Автор благодарен В. Гантмахеру, А. Левченко, Л. Межову-Деглину за обсуждение результатов работы и полезные замечания. Работа частично финансирована грантом РФФИ # 09-02-00894 и грантом Президиума РАН "Свойства конденсированных сред".

1. P. Moroshkin et al., Nature Phys. **3**, 786 (2007).
2. P. Moroshkin, A. Hofer, and A. Weis, Phys. Peports **469**, ISSN 0370-1573 (2008).
3. P. Moroshkin et al Phys. Rev. Lett. **102**, 115301 (2009).
4. B. Springett, M. Kohen, and J. Jortner, Phys. Rev. **159**, 183 (1967).
5. A. Hickman and N. Lane, Phys. Rev. Lett. **26**, 1216 (1971).
6. W. Steets, A. Hickman, and N. Lane, Chem. Phys. Lett. **28**, 31 (1974).
7. В. Бонч-Бруевич, С. Калашников, *Физика полупроводников*, М.: Наука, 1977, 672 с.
8. C. Wilson, Proc. Roy. Soc., London A **87**, 277 (1912).
9. G. Jaffe, Ann. Phys. **42**, 303 (1913).
10. L. Onsager, Phys. Rev. **54**, 554 (1938).
11. K. Hong and J. Noolandi, J. Chem. Phys. **68**, 5163 (1978).
12. В. Шикин, УФН **121**, 457 (1977).
13. K. Atkins, Phys. Rev. **116**, 1339. (1959)
14. Р. Кубо, *Термодинамика*, М,: Мир, 1970, 304 с.
15. Л. Ландау, Е. Лифшиц, *Статистическая физика*, М.: Наука, 1995, 606 с.
16. А. Левченко, Л. Межов-Деглин, Письма ЖЭТФ **60**, 456 (1994).
17. А. Левченко, Л. Межов-Деглин, ФНТ **46**, (1996).
18. G. Kolmakov et al., JLTP **111**, 589 (1998).
19. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*, М.: Физматгиз, 1963, 696 с.
20. S. Adelman, J. Chem.Phys. **64**, 724 (1976).
21. Ju. Chikina, S. Nazin, and V. Shikin, Euro Phys. Lett. **85**, 16001 (2009).