

УДК 539.21

© 1997 г. В.Д. ЛАХНО

**ЗАХВАТ ЭЛЕКТРОНОВ ПОЛЯРНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ
И КЛАСТЕРАМИ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ**

Рассматривается влияние внешнего магнитного поля на образование связанного электронного состояния с нейтральным молекулярным комплексом, состоящим из полярных молекул. Показано, что в случае одной полярной молекулы с дипольным моментом $\vec{p}$, помещенным в магнитное поле, электрон заведомо образует с ней связанное состояние, если $|\vec{p}| \geq 0,318 \text{ Д}$. Для кластера из полярных молекул с равным нулю суммарным дипольным моментом построена поляронная теория связанных состояний в квантующем магнитном поле. Рассмотрены связанные состояния электрона и кластера в магнитном поле, вызванные полем сил изображения. Получен спектр таких состояний.

Введение

В последние годы отрицательно заряженные полярные молекулы и молекулярные кластеры стали предметом интенсивного экспериментального и теоретического исследования [1]. Для отдельной полярной молекулы захват электрона молекулой возможен даже в случае отталкивающего потенциала вблизи молекулы, если ее дипольный момент превышает критическое значение $p_{\text{кр}} \approx 1,625 \text{ Д}^1$. На этом явлении основана возможность селекции молекулярных комплексов и молекулярных кластеров, составленных из полярных молекул с заполненными внешними электронными оболочками, в том числе масс-изомеров [2].

В настоящей работе исследовано влияние внешнего магнитного поля на захват электронов полярными молекулами и молекулярными кластерами, составленными из полярных молекул.

Наличие внешнего магнитного поля приводит к многочисленным новым явлениям. Как будет показано ниже, для отдельной полярной молекулы внешнее магнитное поле может приводить к захвату молекулой электрона, даже если величина дипольного момента меньше критического значения. В противоположном предельном случае, если число молекул, входящих в состав кластера, достаточно велико, суммарный дипольный момент кластера близок к нулю. Такой кластер можно рассматривать как диэлектрическую среду. Захват электрона кластером можно представить себе как результат притяжения электрона к этой диэлектрической среде и образование им полярного состояния. Такой механизм недавно был рассмотрен в работах [3] и, в частности, было показано, что существует критический размер сферы R_c , при котором возможно такое поляронное состояние.

Ниже будет показано, что и в этом случае внешнее магнитное поле способствует захвату электрона кластером. В частности, для кластеров с радиусом меньше критического в достаточно сильном магнитном поле становится возможным захват электрона кластером. При этом возникают качественно новые нелинейные эффекты, экспериментальное изучение которых представляет большой интерес.

¹ 1 Дебай = $0,393 \text{ ea}_B$, a_B – боровский радиус, $1 \text{ Д} = 10^{-18} \text{ ед. СГС}$.

В разделе 1 приводятся общие сведения о движении электрона в магнитном поле. В разделе 2 рассматривается вопрос о захвате электрона полярной молекулой с неравным нулю дипольным моментом, помещенной в магнитное поле. Показано, что захват электрона в магнитном поле возможен даже в случае, когда дипольный момент молекулы меньше критического, при котором электрон образует связанное состояние с молекулой в отсутствие поля. В разделе 3 обсуждается поляронная модель применительно к молекулярному комплексу или кластеру, содержащему достаточно большое число полярных молекул. В разделе 4 найдены асимптотически точные решения поляронных уравнений для кластера в квантующем магнитном поле. Показано, что связанное состояние электрона и кластера возможно даже для кластеров с размером меньше критического. В разделе 5 для расчета свойств связанных электронных состояний в кластере изложен метод мажорирующего функционала. В разделе 6 рассмотрены связанные состояния электрона в магнитном поле для закритичного кластера, вызванные полем сил изображения кластера. Изучен энергетический спектр таких состояний.

1. Общие соотношения

Приведем необходимые сведения о движении электрона в магнитном поле, используемые в дальнейшем. Энергия электрона в потенциальном поле $e\phi$ и внешнем магнитном поле H определяется уравнением Шредингера

$$\frac{(\vec{p} + e/c\vec{A})^2}{2\mu} \psi - e\phi\psi = W\psi, \quad (1)$$

где μ — эффективная масса электрона, $\vec{p}$ — его импульс; $\vec{A}$ — вектор-потенциал магнитного поля.

Переходя в (1) к цилиндрическим координатам и выбирая для векторного потенциала симметричную калибровку $A_x = -Hy/2$, $A_y = Hx/2$, $A_z = 0$, получим

$$\begin{aligned} \frac{(\vec{p} + \frac{e}{c}\vec{A})^2}{2\mu} = & -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \frac{\partial^2}{\partial z^2} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] + \\ & + i \frac{\hbar^2}{2\mu\rho_0^2} \frac{\partial}{\partial \varphi} + \frac{\hbar^2}{2\mu\rho_0^2} \left(\frac{\rho}{2\rho_0} \right)^2, \end{aligned} \quad (2)$$

где $\rho_0 = \sqrt{c\hbar/eH}$, ρ_0 — эффективная магнитная длина. Собственные функции оператора в правой части (2) в цилиндрических координатах имеют вид

$$\begin{aligned} \psi_{N,m,k_z}(\vec{r}) = & \frac{\exp(ik_z z)}{\sqrt{L}} \frac{e^{-im\varphi}}{\sqrt{2\pi}} \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{n!}{(n+|m|)!} \right)^{1/2} \times \\ & \times \exp\left(-\frac{\rho^2}{4\rho_0^2}\right) \left(\frac{\rho^2}{2\rho_0^2} \right)^{|m|/2} L_n^{(|m|)} \left(\frac{\rho^2}{2\rho_0^2} \right), \end{aligned} \quad (3)$$

где m — проекция орбитального момента электрона на направление магнитного поля, $n = N + (m - |m|)/2$, $L_n^{(m)}$ — полином Лагерра. Можно показать, что величина $n > 0$ и $m > -N$.

В случае свободной частицы уровни энергии поперечного движения, определяемые (2), дискретны и являются уровнями Ландау

$$E_N = \hbar\omega_H \left(N + \frac{1}{2} \right), \quad \omega_H = \frac{eH}{\mu c}, \quad (4)$$

причем каждый уровень имеет бесконечную кратность вырождения. Для нижней зоны Ландау с $n = N = 0$ волновая функция (3) имеет вид

$$\psi_m = \frac{(m!)^{-1/2}}{\sqrt{2\pi\rho_0}} e^{-im\varphi} \left(\frac{\rho^2}{2\rho_0^2} \right)^{m/2} \exp\left(-\frac{\rho^2}{4\rho_0^2}\right) \frac{\exp(ik_z z)}{\sqrt{L}}. \quad (5)$$

2. Полярная молекула в магнитном поле

Изучим влияние внешнего магнитного поля на условия образования связанного состояния электрона с нейтральной полярной молекулой, обладающей дипольным моментом меньше критического: $|\vec{p}| < |\vec{p}_{кр}|$, где $|\vec{p}| \approx 1,625$ Д [4, 5]. В этом случае в отсутствие внешнего магнитного поля электрон не образует связанных состояний с молекулой. По этой причине в качестве волновых функций нулевого приближения для электрона, помещенного во внешнее магнитное поле и потенциальное поле $\varphi(\vec{r})$, можно выбрать функции вида

$$\psi_m(\vec{r}) = R_m(\rho)\chi(z), \quad (6)$$

где $R_m(\rho)$ является невозмущенными волновыми функциями поперечного движения электрона.

$$R_m(\rho) = \frac{(m!)^{-1/2}}{\sqrt{2\pi\rho_0}} e^{-im\varphi} \left(\frac{\rho^2}{2\rho_0^2} \right)^{m/2} \exp\left(-\frac{\rho^2}{4\rho_0^2}\right), \quad (7)$$

$\chi(z)$ — нормированные волновые функции продольного движения электрона.

Фигурирующий в уравнении Шредингера потенциал $\varphi(\vec{r})$, создаваемый дипольным моментом молекулы, имеет вид

$$\varphi(\vec{r}) = \vec{p}\vec{r} / r^3. \quad (8)$$

Подставляя $\psi_m(\vec{r})$ (6) в (1), умножая слева (1) на $R_m^*(\rho)$ и интегрируя по φ и ρ , получим вместо (1) уравнение Шредингера для $\chi(z)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \chi''(z) - e\bar{\varphi}(z)\chi(z) = W\chi(z), \quad (9)$$

$$\bar{\varphi}(z) = 2\pi \int_0^\infty |R_m(\rho)|^2 \frac{p_z z}{(\rho^2 + z^2)^{3/2}} \rho d\rho, \quad (10)$$

где p_z — проекция дипольного момента молекулы на направление внешнего магнитного поля.

Из (9), (10) следует, что m является квантовым числом задачи (1), (8), а потенциал (8) не снимает вырождения при поперечном движении электрона.

Для выяснения условий, при которых уравнение (9) имеет локализованные решения, будем исходить из того, что в случае $p < p_{кр}$ волновая функция электрона является сильно диффузной, так что характерный размер продольного движения электрона намного превосходит эффективную магнитную длину ρ_0 . Уравнение (9) тогда приобретает вид

$$\chi'' + \frac{\gamma}{z^2} \chi = W\chi, \quad z \geq 0, \quad (11)$$

$$\chi'' - \frac{\gamma}{z^2} \chi = W\chi, \quad z \leq 0, \quad (12)$$

где

$$\gamma = \frac{2\mu}{\hbar^2} e p_z. \quad (13)$$

В области $z \geq 0$ уравнение (11) совпадает со случаем "падения на центр" [6]. В случае больших z , когда только и применимы уравнения (11), характер движения электрона, описываемый (11), может быть проанализирован для произвольного вида потенциала вблизи молекулы. Согласно [6], при $\gamma > 1/4$ в (11), (12) исходная задача заведомо имеет дискретные уровни, а при $\gamma < 1/4$ условия существования дискретного спектра определяются детальным видом потенциальной энергии при конечных z .

Таким образом, согласно (12) и (13), во внешнем магнитном поле дискретные уровни заведомо существуют при выполнении условия

$$|\vec{p}| > \frac{0,318}{\cos \theta} [\text{Д}], \quad (14)$$

где θ – угол между направлением дипольного момента и внешнего магнитного поля, $|\vec{p}|$ – дипольный момент молекулы, измеряемый в Дебаях.

Согласно (14), для совпадающих направлений дипольного момента и внешнего поля для образования связанного состояния электрона и диполя его момент должен быть $|\vec{p}| > 0,318$ Д, т.е. примерно в 5 раз меньше, чем в отсутствие поля. В частности, во внешнем магнитном поле можно получить отрицательные ионы $(\text{NH}_3)^-$ ($|\vec{p}| = 1,471$ Д), помещая их в магнитное поле. Согласно (14), в этом случае изменением направления магнитного поля можно определять условия локализации или делокализации электрона на молекуле.

3. Полярная модель электронных состояний в кластере

Методом фотоэлектронной спектроскопии установлено, что кластеры, составленные из молекул аммиака, в отсутствие магнитного поля могут захватить электрон, если число полярных молекул в $(\text{NH}_3)_n$ больше 35. Существенно, что при $n \geq 35$ спектральные свойства захваченного электрона переходят в свойства сольватированного электрона объемного аммиака. Таким образом, состояние электрона в заряженном кластере $(\text{NH}_3)_n^-$ подобно состоянию сольватированного электрона в растворе аммиака. В случае водного кластера $(\text{H}_2\text{O})_n^-$ состояние электрона подобно состоянию гидратированного электрона в воде, начиная с $n = 11$.

Для описания электронных состояний в отрицательно заряженных полярных кластерах в работах [3, 7] была использована полярная модель, согласно которой потенциал $\phi(r)$, создаваемый кластером, имеет вид

$$\phi(\vec{r}) = \frac{e}{\tilde{\epsilon}} \int \frac{|\psi(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV' - c. \quad (15)$$

где $\tilde{\epsilon}$ – эффективная диэлектрическая постоянная $\tilde{\epsilon}^{-1} = \epsilon_\infty^{-1} - \epsilon_0^{-1}$, ϵ_∞ и ϵ_0 – высокочастотная и статическая диэлектрические постоянные; c – постоянная, которая определяется из условия обращения потенциала в нуль на поверхности кластера.

Таким образом, в рассматриваемом подходе кластер представляется как диэлектрический шар, в котором потенциал $\phi(r)$ индуцируется распределением плотности $|\psi(r)|^2$ захваченного кластером электрона, где $\psi(r)$ – волновая функция электрона. Согласно результатам работ [3, 7], такая модель приводит к правильной величине числа молекул в кластере, при котором возможен захват электрона кластером.

Ниже будет показано, что, как и в случае одной полярной молекулы, магнитное поле способствует захвату электрона кластером. В частности, для кластеров с радиусом меньше критического в достаточно сильном магнитном поле становится возможным захват электрона кластером.

4. Кластер в квантующем магнитном поле

Исходными для построения теории электронных состояний в кластере являются уравнения Шредингера (1) и выражение для потенциала $\phi(\vec{r})$ (15). Из общих соображений следует, что потенциальная яма, создаваемая поляризацией кластера в магнитном поле, обладает аксиальной симметрией. Поэтому m в (6) является квантовым числом задачи, а нижайшему состоянию в такой яме отвечает $m = 0$. Ниже мы рассмотрим предел квантующего магнитного поля, когда $\hbar\omega_H > |W|$. В этом пределе вид волновой функции для нижайшей зоны Ландау (6) с $n = N = m = 0$

$$\psi(r) = R_0(\rho)\chi(z), \quad (16)$$

где

$$R_0(\rho) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\rho_0}} \exp\left(-\frac{\rho^2}{4\rho_0^2}\right) \quad (17)$$

является асимптотически точным для задачи (1), (15). Подставляя (16), (17) в (1), (15), умножая слева (1) на $2\pi R_0(\rho)$ и интегрируя по ρ , получим вместо (1) уравнение Шредингера для $\chi(z)$

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\chi(z)}{dz^2} - e\phi(z)\chi(z) = W\chi(z), \quad (18)$$

где

$$e\bar{\phi}(z) = 2\pi \frac{e^2}{\bar{\epsilon}} \int_{\substack{\rho', z' \in V \\ \rho, z \in \Omega}} \frac{\chi^2(z') R_{00}^2(\rho') R_{00}^2(\rho) \rho \rho' d\rho d\rho' dz d\varphi'}{\sqrt{(\bar{\rho} - \bar{\rho}')^2 + (z - z')^2}} - c. \quad (19)$$

соответственно

$$e\phi(z) = 0, \quad \rho, z \notin \Omega. \quad (20)$$

Интегрирование по ρ', z' в (19), (20) осуществляется по всему пространству, а интегрирование по ρ — только по объему кластера. Постоянная c определяется из условия непрерывности $\bar{\phi}(z)$ на границе кластера.

Из (19) следует, что в пределе, когда магнитная длина $\rho_0 = \sqrt{c\hbar/eH}$ стремится к нулю, для экспоненциально убывающей на бесконечности функции $\chi(z')$ основной вклад в интеграл в правой части (19) дают значения $z' \rightarrow z$. Таким образом, в этом пределе из (19) получим

$$\lim_{\rho_0 \rightarrow 0} e\bar{\phi}(z) = \frac{e^2}{\bar{\epsilon}} \int_{|z-z'| \geq c_1 \rho_0} \frac{\chi^2(z')}{|z-z'|} dz' - c, \quad (21)$$

где c_1 — некоторая постоянная порядка единицы.

Полагая характерный размер, на котором волновая функция $\chi(z')$, входящая в (21), отлична от нуля, равным r_z , получим из (21) для $\bar{\phi}(z)$ следующее выражение:

$$e\bar{\phi}(z) = \frac{e^2}{\bar{\epsilon}} (\chi^2(z) - \chi^2(R)) \ln \left(\frac{r_z}{\rho_0} \right)^2. \quad (22)$$

Выражение для потенциала (22) обладает логарифмической точностью, т.е. должно быть велико не только отношение r_z/ρ_0 , но и логарифм этого выражения. В результате уравнения для электрона в кластере в пределе сверхсильного магнитного поля примут вид

$$\chi''(z) + \frac{2\mu e^2}{\hbar^2 \tilde{\epsilon}} \ln\left(\frac{r_z}{\rho_0}\right) (\chi^2(z) - \chi^2(R)) \chi(z) + \frac{2\mu}{\hbar^2} W \chi(z) = 0, \quad |z| \leq R, \quad (23)$$

$$\chi''(z) + \frac{2\mu W}{\hbar^2} \chi(z) = 0, \quad |z| > R. \quad (24)$$

Уравнение (23) представляет собой нелинейное уравнение Шредингера для волновой функции $\chi(z)$, которая удовлетворяет условию нормировки

$$\int_{-\infty}^{\infty} \chi^2(z) dz = 1. \quad (25)$$

К числу наиболее важных характеристик электронных состояний в кластерах относится энергия электрона W , определяемая уравнением (23), и полная энергия электрона в кластере F , определяемая, согласно (23), (24), выражением

$$F = \frac{\hbar^2}{2\mu} \int_{-\infty}^{\infty} \chi'^2(z) dz - \frac{e^2}{2\tilde{\epsilon}} \ln\left(\frac{r_z}{\rho_0}\right)^2 \int_{-R}^R \chi^4(z) dz + \frac{e^2}{2\tilde{\epsilon}} \ln\left(\frac{r_z}{\rho_0}\right)^2 \int_{-R}^R \chi^2(z) dz \chi^2(R). \quad (26)$$

Для расчета энергии и полной энергии электрона в кластере удобно перейти вместо $\chi(z)$ и z к новым переменным с помощью соотношений

$$\chi(z) = \sqrt{\frac{\tilde{\epsilon} |W|}{e^2 \ln(r_z/\rho_0)^2}} Y(\tilde{z}), \quad z = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2\mu |W|}} \tilde{z}. \quad (27)$$

В результате вместо уравнений (13) получим

$$Y''(\tilde{z}) + (Y^2(\tilde{z}) - Y^2(a)) Y(\tilde{z}) - Y(\tilde{z}) = 0, \quad |\tilde{z}| \leq a, \quad (28)$$

$$Y''(\tilde{z}) - Y(\tilde{z}) = 0, \quad |\tilde{z}| > a,$$

где

$$a = R \sqrt{\frac{2\mu |W|}{\hbar^2}}. \quad (29)$$

В этих безразмерных переменных из условия нормировки (25) и соотношений (27) получим для энергии электрона следующее выражение:

$$W = -\frac{2}{\Gamma^2} \left[\ln^2\left(\frac{r_z}{\rho_0}\right)^2 \right] \frac{e^4 \mu}{\tilde{\epsilon}^2 \hbar^2}, \quad \Gamma = \int_{-\infty}^{\infty} Y^2(\tilde{z}) d\tilde{z}. \quad (30)$$

Соответственно для полной энергии из (26) и (27) получим

$$F = \left[2 \ln^2\left(\frac{r_z}{\rho_0}\right)^2 \right]^2 \frac{e^4 \mu}{2\tilde{\epsilon}^2 \hbar^2} \frac{\bar{F}}{\Gamma^3}, \quad (31)$$

где

$$\bar{F} = \int_{-\infty}^{\infty} Y'^2(z) d\bar{z} - \frac{1}{2} \int_{-a}^a Y^4(\bar{z}) d\bar{z} + \frac{1}{2} Y^2(a) \int_{-a}^a Y^2(\bar{z}) d\bar{z}. \quad (32)$$

К числу важных характеристик электронных состояний в кластере относится также эффективный радиус состояния

$$\langle r \rangle = \int_0^{\infty} z \chi^2(z) dz, \quad (33)$$

для которого с использованием (27) и (30) получим

$$\langle r \rangle = \frac{2\hbar^2 \bar{\epsilon}}{\mu e^2} \frac{\Gamma_1}{\ln(r_z / \rho_0)^2}, \quad \Gamma_1 = \int_0^{\infty} z Y^2(\bar{z}) d\bar{z}. \quad (34)$$

Таким образом, расчет энергии, полной энергии и радиуса состояний связан с решением уравнения (28). При этом единственным физическим параметром задачи является величина ξ :

$$\xi = \Gamma a = 2 \frac{e^2 R \mu}{\bar{\epsilon} \hbar^2} \ln \left(\frac{r_z}{\rho_0} \right)^2. \quad (35)$$

Аналитическое исследование задачи (28) и [8] приводит к следующим выводам.

1. При каждом положительном a эта задача имеет бесконечное число решений; n -е решение имеет n максимумов (рис. 1) и выглядит как "отрезок" периодической функции с периодом

$$T = \frac{4a}{2n-1}. \quad (36)$$

2. Относительное положение максимумов и минимумов решения на отрезке $[-a, a]$ не зависит от a . Например, при $n = 2$ имеется один минимум при $\bar{z} = 0$ и два максимума при $\bar{z} = \pm \frac{2}{3} a$.

3. Амплитуда колебания решений не зависит от a и n :

$$M_n(a) - m_n(a) = \sqrt{2}.$$

4. При $a \rightarrow 0$ величина максимума $M(a)$ неограниченно растет:

$$M_n(a) \approx \frac{C_n}{a}, \quad C_n = \frac{\pi(2n-1)}{2\sqrt{2}}. \quad (37)$$

5. При $a \rightarrow 0$ решения с $n = 1$ стремятся к "солитонному" решению

$$\bar{Y}(\bar{z}) = \frac{\sqrt{2}}{\cosh \bar{z}}. \quad (38)$$

Решения с $n = 2, 3, \dots$ приобретают вид нескольких пиков, близких по форме к графику функции (38), разделенных участками, где решения близки к нулю.

Численное нахождение величины Γ позволяет для заданного a и $n = 1, 2, 3, \dots$ найти нормированное решение $\chi_n(z, a)$ уравнений (23), (24), собственное значение $W_n(a)$ и радиус $R_n(a)$.

При этом справедливы следующие результаты.

1. Функция $R_n(a)$ имеет единственный минимум при $a \rightarrow 0$ и при $a \rightarrow \infty$ $R_n(a)$ растет и стремится к ∞ . Таким образом, для больших R при каждом n существует два типа состояний, отвечающих большим a и малым a .

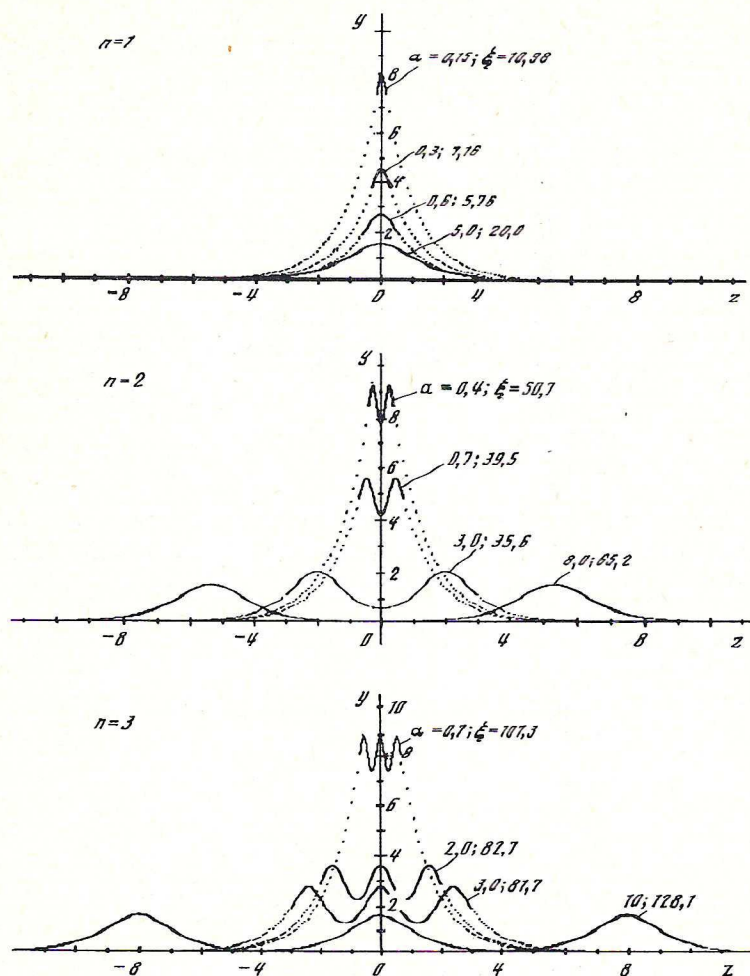


Рис. 1. Решения приведенной задачи (28), где $\xi = R/R_*$, $R_* = \tilde{\epsilon} \hbar^2 / 2e^2 \mu \ln(r_z / \rho_0)$

2. При заданном значении магнитного поля существует критическое значение $R = R_{min}$. При $R < R_{min}$ задача (23), (24) не имеет ни одного решения. При всех $R > R_{min}$ существует ровно два решения, отвечающих $n = 1$ (т.е. имеющих один максимум). Одно из них отвечает "внутренним" состояниям (функции $\chi_1(z)$ в основном сосредоточена в области $z < (R)$). Второе отвечает "внешним" состояниям. При больших R внутренним состояниям отвечают большие a , а внешним — малые a .

При $R \rightarrow \infty$ решения первого типа стремятся к солитонному решению, получающемуся из (38) масштабным преобразованием, их полная энергия при этом стремится к постоянному значению. У решений второго типа максимум убывает с ростом R , а их полная энергия стремится к нулю.

3. При $R > R_{min}^{(2)} > R_{min}$ становятся возможны два разных решения с двумя максимумами, так что в интервале $R_{min}^{(2)} < R < R_{min}^{(3)}$ исходная задача имеет четыре решения. При $R > R_{min}^{(3)}$ появляются решения с $n = 3$ и т.д.

4. Абсолютная величина энергии "внутренних" состояний при заданном R убывает с ростом n , а абсолютная величина энергии "внешних" состояний растет с ростом n .

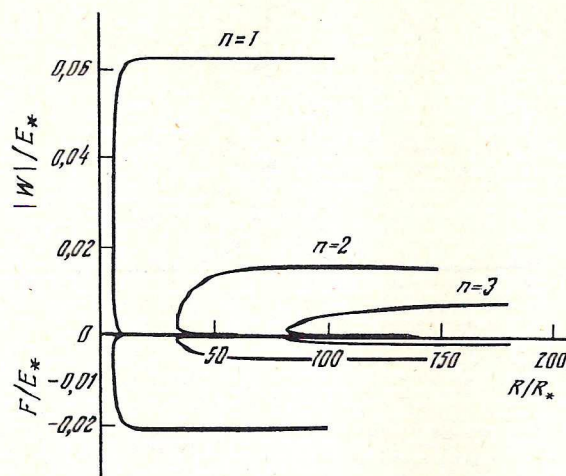


Рис. 2. Собственные значения $|W|$ (в верхней части полуплоскости) и полная энергия F (в нижней части полуплоскости) в зависимости от R . $E_* = 2[\ln^2(r_z / \rho_0)^2](e^4 \mu / \tilde{\epsilon}^2 \hbar^2)$, $R_* = \tilde{\epsilon} \hbar^2 / 2e^2 \mu \ln(r_z / \rho_0)$

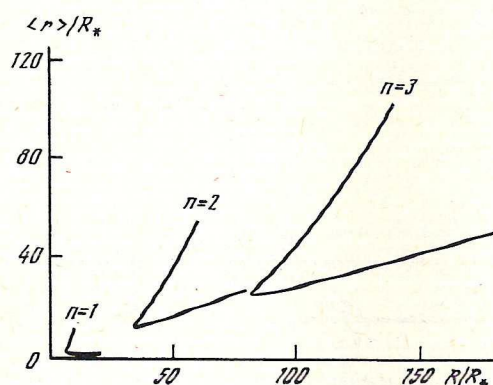


Рис. 3. Зависимость от R радиусов электронных состояний $\langle r \rangle$, соответствующих различным решениям задачи (23), (24). $R_* = \tilde{\epsilon} \hbar^2 / 2e^2 \mu \ln(r_z / \rho_0)$

На приведенном ниже рис. 2 энергия F и собственное значение W отнесены к $E_* = 2[\ln^2(r_z / \rho_0)^2](e^4 \mu / \tilde{\epsilon}^2 \hbar^2)$, а радиус R — к величине $R_* = \tilde{\epsilon} \hbar^2 / 2e^2 \mu \ln(r_z / \rho_0)$.

5. На рис. 3 приведены зависимости от R радиусов электронных состояний $\langle r \rangle$, соответствующих различным решениям задачи (23), (24). Видно, что в случае $n = 1$ радиус "внутреннего" состояния с ростом радиуса кластера стремится к постоянному значению, а радиус "внешнего" состояния растет с увеличением R и стремится к бесконечности при $R \rightarrow \infty$. Для состояний с $n > 1$ радиусы как внутренних, так и внешних состояний стремятся к бесконечности при $R \rightarrow \infty$.

В случае, когда размер кластера задан, минимальное значение магнитного поля, при котором появляется n -е решение, согласно (35), равно

$$H_{min}^{(n)} = \frac{c \hbar}{e r_z^2} \exp \left(\xi_{min}^{(n)} \frac{\tilde{\epsilon} \hbar^2}{e^2 R \mu} \right), \quad (39)$$

Таблица 1

Значения параметров для первого решения ($n = 1$)

a	ξ	Γ	$\bar{F}$	Γ_1
5,0	20,003	4,001	-1,333	1,386
4,0	16,021	4,005	-1,333	1,387
3,0	12,116	4,039	-1,334	1,387
2,0	8,531	4,266	-1,244	1,407
1,5	7,042	4,694	-1,376	1,473
1,0	5,961	5,961	-1,494	1,733
0,9	5,828	6,475	-1,543	1,849
0,8	5,739	7,173	-1,609	2,011
0,7	5,708	8,155	-1,700	2,244
0,6	5,762	9,603	-1,826	2,593
0,5	5,943	11,886	-2,011	3,151
0,4	6,340	15,851	-2,299	4,130
0,3	7,160	23,867	-2,793	6,122
0,2	9,020	45,101	-3,802	11,420
0,1	15,010	150,11	-6,874	37,663

Таблица 2

Значения параметров для второго решения ($n = 2$)

a	ξ	Γ	$\bar{F}$	Γ_1
10,0	80,451	8,045	-2,666	27,137
9,0	72,702	8,667	-2,667	24,303
8,0	65,178	8,147	-2,670	21,737
6,0	51,196	8,533	-2,699	17,056
4,0	39,734	9,934	-2,869	13,244
3,0	35,575	11,858	-3,153	11,947
2,0	33,224	16,612	-3,885	11,586
1,5	33,330	22,220	-4,711	12,302
1,0	35,530	35,530	-6,464	15,005
0,8	37,776	47,220	-7,816	17,695
0,6	41,912	69,853	-10,098	23,131
0,5	45,382	90,764	-11,934	28,252
0,4	50,714	126,79	-14,703	37,155
0,3	59,757	199,19	-19,330	55,155
0,2	78,061	390,31	-28,604	102,85

где

$$\xi_{min}^{(1)} = 5,71, \quad \xi_{min}^{(2)} = 33,1, \quad \xi_{min}^{(3)} = 81,5.$$

При этом для полей, соответствующих интервалу $(\xi_{min}^{(1)}, \xi_{min}^{(2)})$, возможны только два решения ("внутреннее" и "внешнее" состояния); в интервале $(\xi_{min}^{(2)}, \xi_{min}^{(3)})$ – четыре решения и т.д. В табл. 1–3 приведены значения ξ , Γ , $\bar{F}$, Γ_1 для различных значений a . С использованием соотношений (30), (31), (34) можно получить значения энергии, полной энергии и эффективного радиуса соответствующего состояния для значений ξ , приведенных в таблицах.

Значения параметра для третьего решения ($n = 3$)

a	ξ	Γ	$\bar{F}$	Γ_1
15,0	182,14	12,142	-4,000	50,500
13,0	159,38	12,260	-4,005	43,937
11,0	138,06	12,551	-4,026	38,184
9,0	118,64	13,102	-4,091	33,020
7,0	101,91	14,559	-4,277	28,637
5,0	88,919	17,784	-4,802	25,452
4,0	84,356	21,089	-5,379	24,596
3,0	81,746	27,249	-6,463	24,680
2,0	82,666	41,333	-8,827	26,981
1,5	86,071	57,381	-11,30	30,474
1,0	94,871	94,871	-16,34	39,391
0,9	98,036	108,93	-18,03	42,823
0,8	102,07	127,59	-20,16	47,407
0,7	107,34	153,34	-22,89	53,775
0,6	114,46	190,76	-26,55	63,050
0,5	124,52	249,05	-31,68	77,551
0,4	139,76	349,39	-39,38	102,58

Как следует из табл. 1–3, условию квантующего магнитного поля $\hbar\omega_H \geq |W|$, где ω_H – циклотронная частота, легче удовлетворить для тех ветвей найденных решений, которые отвечают "внешним" состояниям.

5. Метод мажорирующего функционала

Как было отмечено выше, полученные результаты имеют лишь логарифмическую точность, при этом численный множитель в аргументе логарифма остается неопределенным. По этой причине оценки эффектов для реально достижимых магнитных полей имеет смысл проводить по приближенным соотношениям, полученным с помощью замены асимптотического функционала полной энергии мажорирующим функционалом.

Из (19) следует, что в пределе сверхсильного магнитного поля, когда $\rho_0 \rightarrow 0$,

$$\lim_{\rho_0 \rightarrow 0} e\varphi(z) = \frac{e^2}{\bar{\epsilon}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi^2(z') dz'}{\sqrt{\xi_1 \rho_0^2 + (z - z')^2}} - c. \quad (40)$$

где ξ_1 – некоторое число порядка единицы. Уравнение Шредингера (18) с потенциалом (40) было рассмотрено в [9]. Для его решения использовался вариационный подход, в котором потенциальная яма $e\bar{\varphi}(z)$ заменялась на более мелкую $e\bar{\varphi}_1(z)$, для которой $|e\bar{\varphi}_1(z)| < |e\bar{\varphi}(z)|$. Согласно [9], в качестве аппроксимирующего потенциала можно выбрать следующее выражение:

$$e\bar{\varphi}_1(z) = \frac{\pi}{2} \frac{e^2}{\bar{\epsilon}} [\chi^2(z) - \chi^2(R)]. \quad (41)$$

Подставляя (41) в (18), получим следующие приближенные уравнения для электрона в кластере в квантующем поле:

$$\frac{d^2\chi(z)}{dz^2} + \pi \frac{\mu e^2}{\bar{\epsilon} \hbar^2} [\chi^2(z) - \chi^2(R)] \chi(z) + \frac{2\mu}{\hbar^2} W \chi(z) = 0, \quad |z| < R,$$

$$\frac{d^2\chi(z)}{2} + \frac{2\mu W}{2}\chi(z) = 0, \quad |z| > R. \quad (42)$$

Уравнения (42) по структуре совпадают с уравнениями (28), (29). В частности, для энергии W в [9] было получено

$$W = -\frac{\pi^2}{2\Gamma^2} \frac{e^4\mu}{\tilde{\epsilon}^2\hbar^2}, \quad (43)$$

для полной энергии

$$F = \frac{\pi^2}{2} \frac{e^4\mu}{\tilde{\epsilon}^2\hbar^2} \frac{\bar{F}}{\Gamma^3}, \quad (44)$$

для эффективного радиуса состояния

$$\langle r \rangle = \frac{\tilde{\epsilon}\hbar^2}{\pi\mu e^2} \Gamma_1. \quad (45)$$

Входящие в (43)–(45) величины Γ , $\bar{F}$ и Γ_1 определяются соответственно соотношениями (30), (32) и (34), т.е. связаны с решением уравнений (28), в которых теперь надо заменить a на ξ_0 . Согласно [9], ξ_0 удовлетворяют соотношению

$$\kappa = \Gamma\xi_0 = \pi \frac{e^4\mu R}{\tilde{\epsilon}^2\hbar^2}. \quad (46)$$

Таким образом, величина κ является единственным физическим параметром рассматриваемой задачи (42). Соответствующим масштабным преобразованием уравнения (42) приводятся к безразмерным уравнениям (28) с заменой в них a на ξ_0 .

Фигурирующие в этом разделе величины Γ , $\bar{F}$ и Γ_1 могут быть найдены из табл. 1–3, если заменить на них ξ на κ . С использованием (43)–(45) можно получить приближенные значения энергии, полной энергии и эффективного радиуса состояний, рассмотренных в предыдущем разделе.

Приведенные на рис. 2 зависимости энергии и полной энергии от ξ применимы и к приближенным решениям, если заменить ξ на κ и относить энергию к величине $W^* = \pi^2 e^4 \mu / \tilde{\epsilon}^2 \hbar^2$, а полную энергию – к величине $F^* = \pi^2 e^4 \mu / 2 \tilde{\epsilon}^2 \hbar^2$. Из рис. 2 следует, что для приближенных решений также имеются две ветви значений полной энергии для каждого из значений κ . Верхняя ветвь соответствует внешним состояниям, в которых электронная плотность в основном распределена вне кластера, а нижняя – внутренним состояниям, в которых электронная плотность сосредоточена в основном в объеме кластера. Значение $\kappa_{\min} = 5,71$ соответствует точке бифуркации, в которой происходит слияние двух решений. Существование минимального значения κ , согласно (46), означает, что в сильном магнитном поле имеется минимальный размер кластера $R_{\min} = (3,03/\pi) \tilde{\epsilon} m_0 / \mu(A)$, при котором возможны связанные состояния электрона и кластера. Существование минимального размера обусловлено приближенным характером найденных здесь решений. Согласно разделу 4, точное решение приводит к существованию локализованного состояния электрона в сверхсильном магнитном поле для любых значений радиуса кластера.

6. Связанные состояния электронов в поле сил изображения

Выше были подробно рассмотрены связанные состояния электрона в кластере из полярных молекул, обусловленные взаимодействием с инерционной поляризацией. При этом поляризационный потенциал вне кластера, создаваемый инерционной поляризацией, полагался равным нулю. В действительности в рассматриваемом случае вне

кластера существует поле сил изображения, вызванное высокочастотной компонентой поляризации, обусловленной поляризацией атомных оболочек. Взаимодействие с этим полем, хотя и слабее инерционного, будучи притягивающим, может привести к появлению нового типа связанных состояний в магнитном поле.

Для кластера сферической формы взаимодействие с полем сил изображения в общем случае имеет вид

$$V(r) = -\frac{\alpha e^2}{2r^4} f(r), \quad (47)$$

где α – высокочастотная поляризуемость кластера.

Различные приближенные выражения для $f(r)$ приводятся, например, в [10]. Вдали от кластера $f(r) \rightarrow 1$ и выражение (47) переходит в классическое выражение для сил изображения, создаваемых диэлектрической сферой при $r \gg R$.

Условие отсутствия (без магнитного поля) связанного состояния электрона и за критического кластера с $R < R_c$ обеспечивает применимость к взаимодействию $V(r)$ (47) теории возмущений. Будем искать решение уравнений Шредингера (1) с потенциалом (15) внутри кластера и с потенциалом (47) вне кластера в виде (6), (7). Рассмотрим случай, когда характеристический размер волновой функции $\chi(z)$ значительно превосходит радиус кластера. В этом случае основной вклад во взаимодействие между электроном и кластером определяется (47) с $f(r) = 1$. Подставляя (47) и (6), (7) в уравнение (1) и поступая как в разделе 2, получим уравнение

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \chi''(z) + \bar{V}_m(z) \chi(z) = W_m \chi(z), \quad (48)$$

где

$$\bar{V}_m(z) = -\pi\alpha e^2 \int_R^\infty |R_m(\rho)|^2 \frac{\rho d\rho}{(\rho^2 + z^2)^2}. \quad (49)$$

Чтобы найти решение (48), (49), будем считать, что в области $|z| \ll \kappa^{-1}$, $\kappa = \sqrt{2\mu |W|}/\hbar$ выполняется неравенство $|W_m| \ll |\bar{V}_m(z)|$. В этой области мы можем пренебречь в уравнении (48) членом с W_m . Таким образом, уравнение (48) может быть переписано в форме

$$\chi''(z) = \frac{2\mu}{\hbar^2} \bar{V}_m(z). \quad (50)$$

Интегрируя (50) в пределах $\pm z_1$, для таких z_1 , что $\rho_0 \ll z_1 \ll \kappa^{-1}$, из (50) получим

$$\chi''(z_1) - \chi''(-z_1) = \frac{\pi^2 \mu \alpha e^2}{\hbar^2} \int_R^\infty |R_m(\rho)|^2 \frac{\alpha \rho}{\rho^2}. \quad (51)$$

В правой части (51) удержан только главный член разложения по ρ_0/z_1 . Для оценки левой части (51) представим общее решение (48) в форме

$$\chi(z) = \frac{\mu}{\kappa \hbar^2} \int_{-\infty}^\infty \exp(-\kappa |z - z'|) \bar{V}_m(z') \chi(z') dz'. \quad (52)$$

Основной вклад в правую часть этого решения дает область $z' \lesssim \rho_0$, т.е. $z' \ll z_1$. Таким образом, из (52) следует, что $\chi(z) \approx \exp(-\kappa |z|)$, если $z \approx z_1$. Подставляя это асимптотическое значение в левую часть уравнения (51), получим

$$W_m = -\frac{\pi^4}{8} \frac{\mu \alpha^2 e^4}{\hbar^2} \left[\int_R^\infty |R_m(\rho)|^2 \frac{d\rho}{\rho^2} \right]^2. \quad (53)$$

Это выражение определяет уровни энергии рассматриваемой системы в достаточно слабом магнитном поле, т.е. когда $\rho_0 \gg R$. Подставляя (7) в (53), получим

$$W_0 = -\frac{\pi^4}{32} \frac{\mu \alpha^2 e^4}{\hbar^2 \rho_0^4 R^2} \quad (54)$$

для основного состояния и

$$W_{|m|} = -\frac{\pi^2}{2^{2|m|+6}} \frac{[(2|m|-3)!!]^2}{(m!)^2} \frac{\mu \alpha^2 e^4}{\hbar^2 \rho_0^6}, \quad |m| = 1, 2, \dots \quad (55)$$

для возбужденных состояний.

Отметим, что в силу условия $\rho_0 \gg R$ возбужденные состояния (55) не зависят от размера кластера и отделены от основного состояния щелью. Возбужденные состояния (55) дважды вырождены и стремятся к $W_m = 0$ при $m \rightarrow \infty$.

7. Возможности экспериментальной проверки теории

Полученные результаты могут служить основой для экспериментального изучения связанных состояний электронов и молекулярных комплексов в магнитном поле. Критерии значительно расширяют круг молекулярных систем и кластеров, с которыми электрон может образовать стабильное связанное состояние в магнитном поле. Одним из эффективных методов изучения влияния магнитного поля на образование связанных состояний может служить исследование спектров рассеяния дипольных молекул. При выполнении (14) должна возникать ненулевая амплитуда рассеяния для молекул с $p < R_{кр}$.

Особый интерес представляет возможность использования эффекта захвата электрона в магнитном поле полярным комплексом для изучения масс-изомеров, т.е. молекулярных комплексов, обладающих различными конформациями. В частности, к числу молекул, обладающих большим числом конформаций с различными дипольными моментами, относятся биомакромолекулы. Так, например, метод неразрушающей дипольной масс-спектропии был использован в [2] для изучения различных конформаций ДНК. С методологической точки зрения, представляется важным вывод о том (раздел 4), что даже в молекулярных системах с равным нулю дипольным моментом в сильном магнитном поле возможно образование связанного состояния электрона. Согласно оценкам [9], для аммиачного кластера радиусом $R = 5,7 \text{ \AA}$ ($R_c = 9,3 \text{ \AA}$) в магнитном поле $H \approx 10^5 \text{ Э}$ энергия связанного электронного состояния составляет $|W| \approx 10^{-3} \text{ эВ}$. Рассмотренные в разделе 4 наблюдения нелинейных явлений, возникающих в таких системах, требуют использования сверхсильных магнитных полей $H \approx 10^7 \text{ Э}$, что в настоящее время создает барьер для их экспериментального изучения.

Большой интерес может представить экспериментальное изучение связанных состояний электрона и аммиачного кластера в магнитном поле, вызванных полем сил изображения (раздел 6). Согласно (54), энергия таких состояний $W \approx Ry(R/\rho_0)^4$, где Ry – постоянная Ридберга. В магнитном поле $H = 10^5 \text{ Э}$ и радиус кластера $R = 5,7 \text{ \AA}$, это приводит к $W_m \sim 10^{-2} \text{ эВ}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Clusters of Atoms and Molecules II / Ed. Haberland H. Berlin: Springer Verlag, 1994.
2. Desfrancois C., Abdoul-Carime H., Schnlz C.P., Schermann J.P. // *Sciens.* 1995. V. 269. P. 1707.
3. Balabaev N.K., Lakhno V.D. // *Chem. Phys. Lett.* 1995. V. 240. P. 585.

4. *Turner J.E., Fox K.* // *Phys. Lett.* 1966. V. 23. P. 547.
5. *Brown W.B., Roberts R.E.* // *J. Chem. Phys.* 1967. V. 46. P. 2006.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Д.М. Квантовая механика. М.: Наука, 1974.
7. Балабаев Н.К., Лахно В.Д. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 1995. Т. 59. № 8. С. 111.
8. Коришанова А.Н., Лахно В.Д., Шноль Э.Э. Препринт ОНТИ НЦБИ. Пущино, 1996.
9. Коришанова А.Н., Лахно В.Д. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 1996. Т. 60. № 9. С. 56.
10. *Martyna C.J., Berne V.J.* // *J. Chem. Phys.* 1989. V. 90. P. 3744.

Институт математических проблем биологии
Российской академии наук, Пущино