

02; 11
 © 1991 г.

ТУННЕЛЬНЫЙ МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ ПРИ ПАРНЫХ СТОЛКНОВЕНИЯХ АТОМОВ ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ КАТОДА

Ю. В. Красняк, О. А. Синкевич

Рассмотрена задача об образовании отрицательных ионов вблизи поверхности электрода при парных столкновениях нейтральных атомов. Решение задачи получено методом потенциала нулевого радиуса. Получено выражение для вероятности рассматриваемого процесса в широком диапазоне температур и напряженностей электрического поля.

Введение

Кинетика образования отрицательных ионов вблизи катода в сильных электрических полях может существенно отличаться от кинетики их образования в объеме. Это связано с тем, что близость металлической поверхности делает возможным механизм туннельного образования отрицательного иона, при котором на частицу, обладающую сродством к электрону, захватывается электрон, туннелирующий из металла. В работе [1] этот механизм был рассмотрен в применении к уединенному атому, отлетающему от катода в сильном электрическом поле. Атом моделировался потенциальной ямой нулевого радиуса с переменным параметром связи. Это изменение обусловлено уменьшением потенциальной энергии локализованного электрона при удалении электроотрицательной частицы от катода. Использование такой модели делает возможным нахождение амплитуды захвата электрона с помощью метода, описанного в [2]. Суть этого метода заключается в том, что решение нестационарного уравнения Шредингера с потенциальной ямой нулевого радиуса переменной глубины представляется в виде контурного интеграла

$$\Psi(r, t) = \Psi_0(r, t) \exp(-iE_0 t) + \int_{\Gamma} G_E(r, 0) f(E) \exp(-iEt) dE. \quad (1)$$

Входящая в это выражение неизвестная функция $f(E)$ может быть найдена из граничного условия в точке нахождения потенциальной ямы с переменным параметром связи $k(t)$: $\Psi(r, t) \sim (1/r) - k(t)$, $r \rightarrow 0$ и естественного условия отсутствия рассеяния при $t \rightarrow -\infty$. Отметим, что задачи, решаемые этим методом ранее, относились к переходам между связанным состоянием и сплошным спектром при отсутствии внешних полей. Возможность рассмотрения данным методом задач о захвате туннелирующего электрона обусловлена тем, что в случае высокого, малопрозрачного и достаточно плавно изменяющегося в пространстве потенциала $U(r)$ стационарная функция Грина уравнения Шредингера в окрестности потенциальной ямы ($r \rightarrow 0$) имеет достаточно простой вид

$$G_E(r, 0) \sim \frac{1}{r} \exp[-\sqrt{2(U(0) - E)} r] \approx \frac{1}{r} - \sqrt{2(U(0) - E)}.$$

Указанное представление имеет место для значений параметра $E \ll U(0)$, близких к энергии туннелирующего электрона. Вид с. ф. Г. в случае, если

потенциал зависит только от одной переменной $U = U(z)$, может быть установлен путем построения стационарной функции Грина с использованием квазиклассического приближения (при этом обнаруживается, что при $r \rightarrow 0$ она с экспоненциальной точностью имеет такой же вид, как стационарная функция Грина при отсутствии внешних полей с отрицательной энергией, равной $E - U(0)$, что и указано выше). В работе [1] была найдена вероятность локализации туннелирующего электрона на одной частице

$$\omega \approx \frac{4\pi^2}{\beta} |\Psi_0(0)|^2, \quad (2)$$

где $|\Psi_0(0)|^2$ — квадрат амплитуды невозмущенной волновой функции туннелирующего электрона в точке нахождения потенциальной ямы, а параметр β характеризует скорость изменения ее глубины.

Представляет интерес и рассмотрение случая столкновения двух частиц, обладающих средством к электрону вблизи поверхности катода. При их сближении возникает расщепление энергетического уровня дополнительного электрона, могущего быть локализованным на данной системе двух атомов, и туннелирующий из металла электрон может захватиться на нижний уровень. В том случае, если энергия связи дополнительного электрона на рассматриваемой системе двух атомов превышает энергию средства с уединенным атомом, захват электрона может привести к образованию связанного, отрицательно заряженного комплекса из двух атомов и электрона (который в ряде случаев может быть и метастабильным [3]). Для оценки увеличения энергии связи дополнительного электрона при сближении двух нейтральных атомов можно воспользоваться моделью двух потенциальных ям малого радиуса [2]. В рамках такой модели увеличение параметра связи при сближении двух тождественных атомов, обладающих электронным средством, определяется следующим соотношением:

$$k(t) \approx k_0 + \frac{1}{r(t)} \exp(-k_0 r(t)),$$

где k_0 — параметр связи дополнительного электрона на уединенном атоме, $r(t)$ — расстояние между атомными центрами.

Целью данной работы является нахождение вероятности образования отрицательно заряженных комплексов вблизи металлической поверхности. Для нахождения вероятности рассматриваемого процесса можно воспользоваться описанным выше методом потенциала нулевого радиуса. При этом потенциальная энергия системы двух сталкивающихся атомов моделируется нестационарным потенциалом малого радиуса, отличным от нуля в окрестности центра масс указанных частиц. Параметр связи эффективной потенциальной ямы должен зависеть от времени таким образом, чтобы отвечающая ему энергия связи $\epsilon = -[(k^2(t))/2]$ изменялась по тому же закону, что и энергия связи дополнительного электрона, находящегося на связывающей орбитали рассматриваемой двухатомной системы, в процессе столкновения атомов. Ниже будет показано, что при рассмотрении захвата туннелирующего электрона можно ограничиться малым временным промежутком, в течение которого величина параметра связи эффективной потенциальной ямы близка к максимальной и поэтому может быть аппроксимирована квадратичной зависимостью от времени

$$k(t) = b + at^2 \quad (3)$$

(предполагается, что минимальное расстояние между атомами достигается в момент времени $t=0$, $r(0)=r_0$). Для типичной величины энергии средства к электрону (0.5 эВ) ($k_0 \approx 0.2$ а. е.), расстояния между центрами $r_0 \approx 2 \text{ \AA} \approx \approx 4$ а. е. и скорости столкновения $v \approx 10^5$ см/с $\sim 10^{-3}$ а. е. получим $b \approx \approx 0.3$ а. е. $|a| \sim (v^2/r_0^3) e^{-k_0 r_0} \sim 10^{-9}$ а. е., $a < 0$ (в дальнейшем будет использоваться атомная система единиц).

В соответствии с вышеизложенным ищем волновую функцию электрона, туннелирующего через потенциальный барьер $U(z)$, содержащий в точке $r=0$ рассеивающий центр с параметром связи, изменяющимся по закону $k(t) = b + at^2$, в виде (1) с соответствующим граничным условием на точечном потенциале.

Используя для выделения регулярной части волновой функции вышеприведенное представление стационарной функции Грина $G_E(r, 0)$, $r \rightarrow 0$, из граничного условия на точечном потенциале получаем интегральное уравнение для определения функции $f(E)$

$$\begin{aligned} \Psi_0(0) \exp(-iE_0 t) - \int_{\Gamma} f(E) \sqrt{2(U(0) - E)} \exp(-iEt) dE = \\ = -(at^2 + b) \int_{\Gamma} f(E) \exp(-iEt) dE. \end{aligned} \quad (4)$$

Соотношение (4) отличается от аналогичного уравнения, которое рассматривалось в [2], ядром интегрального уравнения. Далее, следуя методу, изложенному в цитированной работе [2], и дважды интегрируя по частям выражение в правой части уравнения (4), приходим к обыкновенному дифференциальному уравнению

$$\frac{d^2}{dE^2} f + \frac{b}{|a|} f - \frac{\sqrt{2(U(0) - E)}}{|a|} f = 0. \quad (5)$$

Соотношение (5) имеет место в случае выполнения условий на подстановки

$$\begin{aligned} it|a|f(E)\exp(-iEt) \Big|_{\Gamma_1}^{\Gamma_2} = 0; \quad -|a|\exp(-iEt) \times \\ \times \frac{d}{dE} f(E) \Big|_{\Gamma_1}^{\Gamma_2} = \Psi_0(0) \exp(-iE_0 t). \end{aligned} \quad (6)$$

Для выполнения этих условий вместе с требованием сходимости интеграла (1) для любых значений времени t нужно потребовать, чтобы контур интегрирования начинался в точке E_0 комплексной плоскости E и уходил на бесконечность таким образом, чтобы на нем $f(E)$ и $((d/dE)) f(E)$ стремились к нулю, т. е. функция $f(E)$ должна удовлетворять следующим граничным условиям в точке E_0 :

$$f(E_0) = 0, \quad \frac{d}{dE} f \Big|_{E=E_0} = -\frac{1}{|a|} \Psi_0(0). \quad (7)$$

При дальнейшем анализе удобно произвести замену переменных $x = \sqrt{2(U(0) - E)}$. В результате получим уравнение для функции $Z(x) = (x)^{-1/2} f(E)$

$$\frac{d^2}{dx^2} Z - \frac{3}{4x^2} Z + \frac{b}{|a|} x^2 Z - \frac{x^3}{|a|} Z = 0 \quad (8)$$

с г. у. в точке $x_0 = \sqrt{2(U(0) - E_0)}$

$$Z(x_0) = 0; \quad \frac{d}{dx} Z \Big|_{x=x_0} = \frac{\sqrt{x_0}}{|a|} \Psi_0(0). \quad (9)$$

Волновая функция при $r \rightarrow 0$ имеет вид

$$\begin{aligned} \Psi(r, t) = \Psi_0(r, t) + \Psi_p(r, t) = \Psi_0(r) \exp(-iE_0 t) + \\ + \frac{\exp(-iU(0)t)}{r} \int_{\Gamma} x^{3/2} Z(x) \exp \frac{ix^2 t}{2} dx. \end{aligned} \quad (10)$$

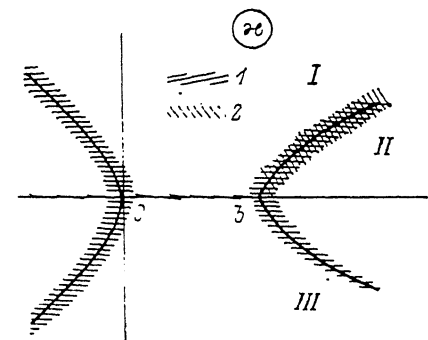


Рис. 1.

1 — линии Стокса, 2 — линия разреза

Решение уравнения (8) можно построить, воспользовавшись квазиклассическим приближением. При построении решения для области значений $|x| \sim b$, представляющей интерес для нашего анализа, член $\sim 3/(4x^2)$ должен быть опущен, поскольку в этой области он по порядку величины совпадает с членами

$$\sim \left(\frac{p'}{p}\right)^2, \quad \frac{p''}{p} \left(p = \left(\frac{bx^2 - x^3}{|a|}\right)^{1/2}\right),$$

которые в этом приближении не учитываются.

В соответствии со сказанным представим решение уравнения (8) в виде линейной комбинации двух функций

$$Y_1(x) = \frac{1}{\sqrt{p}} \exp\left(i \int^x p(x') dx'\right); \quad Y_2(x) = \frac{1}{\sqrt{p}} \exp\left(-i \int^x p(x') dx'\right).$$

Линии Стокса схематически показаны на рис. 1 вместе с разрезом, который должен начинаться в точке ветвления функции $p(x)$, $x=b$. Для проведения дальнейших вычислений этот разрез удобно провести вдоль линии Стокса, проходящей в первом квадранте комплексной плоскости x . Это означает, что аргумент выражения $x-b$ считается положительным лишь в той части первого квадранта, которая ограничена лучом $[b, +\infty)$ действительной оси и проходящей в этом квадранте линией Стокса и отрицателен во всей остальной части комплексной плоскости x . При таком выборе диапазона изменения аргумента $x-b$ функция Y_1 может быть представлена в виде

$$Y_1 = \frac{|a|^{1/4} e^{-i\frac{\pi}{4}}}{x^{1/2}(x-b)^{1/4}} \exp\left[\frac{1}{|a|^{1/2}} \left(\frac{2}{5}(x-b)^{5/2} + \frac{2}{3}b(x-b)^{3/2}\right)\right] \quad (11)$$

(на нижнем пределе интеграла $\int^x p(x') dx'$ положено $x_1=b$).

Эта функция экспоненциально возрастает в области *III* и затухает в областях *I* и *II*, которые указаны на рис. 1. Функция Y_2 имеет вид

$$Y_2 = \frac{|a|^{1/4} e^{-i\frac{\pi}{4}}}{x^{1/2}(x-b)^{1/4}} \exp\left[\frac{1}{|a|^{1/2}} \left(\frac{2}{5}(x-b)^{5/2} + \frac{2}{3}b(x-b)^{3/2}\right)\right], \quad (12)$$

эта функция экспоненциально возрастает в областях *I* и *II* и затухает в области *III*.

Используя функции Y_1 и Y_2 , можно построить два линейно независимых решения уравнения (8), $Z_1(x)$ и $Z_2(x)$, определенные таким образом, что $Z_1(x) \approx Y_1(x)$ в области *II* при $|x-b| > \Delta$, $Z_2(x) \approx Y_2(x)$ в области *III* при $|x-b| > \Delta$, где $\Delta \sim (|a|/b^2)^{1/3}$ — радиус окрестности точки b , ограничивающей область применимости квазиклассического представления решения уравнения (8). Линейная независимость выбранных решений вытекает из того, что функция $Z_1(x)$ на отрезке $[0, b]$ действительной оси вдали от точек поворота 0 и b имеет вид $Z_1(x) \approx Y_1(x) - iY_2(x)$. Далее представим решение $Z(x)$ уравнения (8) в виде линейной комбинации функций Z_1 и Z_2 . Используя граничные условия в точке $x=x_0$, получим систему уравнений для нахождения коэффициентов этой линейной комбинации

$$\begin{aligned} c_1 Z_1(x_0) + c_2 Z_2(x_0) &= 0, \\ c_1 Z_1'(x_0) + c_2 Z_2'(x_0) &= \frac{\sqrt{x_0} \Psi_0(0)}{|a|}, \end{aligned}$$

решая которую, находим

$$c_1 = -\frac{\Psi_0(0) \sqrt{x_0} Z_2(x_0)}{|a| \cdot W(Z_1, Z_2)}, \quad c_2 = \frac{\Psi_0 \sqrt{x_0} Z_1(x_0)}{|a| W(Z_1, Z_2)},$$

где $W(Z_1, Z_2)$ — вронскиан функций $Z_1(x)$ и $Z_2(x)$, $W(Z_1, Z_2) = -2i$, таким образом

$$c_1 = -\frac{i\Psi_0(0)\sqrt{x_0}Z_2(x_0)}{2|a|}, \quad c_2 = \frac{i\Psi_0(0)\sqrt{x_0}Z_2(x_0)}{2|a|}. \quad (13)$$

Интегрирование в той части выражения (10), которая определяет вронскиан функций рассеяния, производится вдоль контура Γ , который, как указывалось выше, должен начинаться в точке $x_0 = \sqrt{2(U(0) - E_0)}$ и уходить на бесконечность таким образом, чтобы $\Psi_p \rightarrow 0$ при $t \rightarrow -\infty$. Данному условию можно удовлетворить, проводя интегрирование вдоль линии Стокса, разделяющей об-

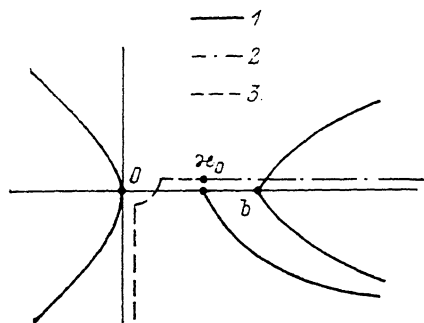


Рис. 2.

1 — контур Γ , 2 — Γ_1 , 3 — Γ_2 .

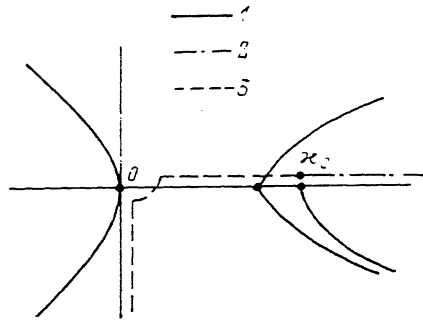


Рис. 3. То же, что и на рис. 2.

ласти II и III на рис. 1, поскольку на ней обе функции Z_1 и Z_2 имеют осциллирующий характер, а множитель $\exp((ix^2t)/2)$ затухает в четвертом квадранте комплексной плоскости x при $|x| \rightarrow \infty$, $t < 0$.

Определим положение точек фазового экстремума в подынтегральном выражении формулы (10). Член $\sim Y_1 \exp((ix^2t)/2)$ имеет точку стационарной фазы, которая находится из уравнения

$$x_1 \left(\frac{b - x_1}{|a|} \right)^{1/2} + x_1 t = 0.$$

Из него следует, что $x_1 = 0$ или $t = -((b - x_1)/|a|)^{1/2}$, поскольку t является действительной величиной, x_1 должна находиться на действительной оси левее точки b и существует только при $t < 0$, при этом $x_1 = b + at^2$. Вторая точка фазового экстремума $x = 0$ интереса не представляет, поскольку рассматривается область значений x , далекая от 0. Член $\sim Y_2 \exp((ix^2t)/2)$ имеет точки фазового экстремума, которые находятся из аналогичного соотношения

$$-x_2 \left(\frac{b - x_2}{|a|} \right)^{1/2} + x_2 t = 0.$$

Требую действительности t , находим, что отличная от 0 точка стационарной фазы возникает при $t > 0$ и расположена на действительной оси слева от точки b , при этом $x_2 = b + at^2$.

При вычислении интеграла, определяющего волновую фазу рассеяния (см. (10)), возможны три случая в зависимости от взаимного расположения на действительной оси точек x_0 и b .

1) Рассмотрим случай, когда $x_0 < b$. Поскольку с учетом внешнего поля энергия $E(t)$ электрона, локализованного на точечном потенциале, равна

$$E(t) = U(0) - \frac{k^2(t)}{2},$$

где $k(t)$ — адиабатически изменяющийся параметр связи $k(t) = b + at^2$.

Данный случай соответствует ситуации, когда эта энергия дважды в моменты времени $t_{1,2} = \mp t_n$, $t_n = ((b - x_0)/|a|)^{1/2}$ сравнивается с энергией E_0 туннелирующей

щего электрона. Волновая функция рассеяния определится из соотношения (10), где контур интегрирования Γ в соответствии с вышеприведенным анализом проходит, как показано на рис. 2. Для удобства дальнейших вычислений контур Γ можно «расщепить» и проводить интегрирование члена $\sim Z_1$ вдоль контура Γ_1 , а члена $\sim Z_2$ — вдоль контура Γ_2 , которые показаны на том же рисунке. Контур Γ_2 составлен из отрезка $[\kappa_0\rho]$ действительной оси, дуги окружности радиуса ρ , выбранного таким образом, что на указанной дуге выполняется условие применимости квазиклассического приближения, из которого вытекает, что $\rho > (|a|/b)^{1/4}$ (при выбранных параметрах задачи $(|a|/b)^{1/4} \sim 10^{-2} \ll b$), и луча мнимой полуоси $[-i\rho - i\infty]$. Удобство выбранных контуров обусловлено тем, что подынтегральные функции на этих контурах не содержат участков экспоненциального роста, за исключением дуги малого радиуса ρ , при этом контуры интегрирования могут проходить через точки стационарной фазы, которые, как было показано, существуют у членов, входящих в подынтегральное выражение (10), на отрезке $[\rho, b - \Delta]$ действительной оси.

Рассмотрим вклад в волновую фазу рассеяния от интегрирования выражения $\sim Z_1$ вдоль контура Γ_1 :

$$\Psi_{r \rightarrow 0}^{\Gamma_1} \approx \frac{c_1 \exp(-iU(0)t)}{r} \left(\int_{x_0}^{b-\Delta} \exp\left(-xr + \frac{ix^2t}{2}\right) (Y_1 - iY_2) x^{1/2} dx + \int_{b+\Delta}^{\infty} \exp\left(-xr + \frac{ix^2t}{2}\right) Y_1 x^{1/2} dx + \int_{b-\Delta}^{b+\Delta} \exp\left(-xr + \frac{ix^2t}{2}\right) Z_1 x^{1/2} dx \right). \quad (14)$$

На отрезке $[b - \Delta, b + \Delta]$, содержащем точку поворота b , $Z_1(x) \sim Ai((b^2/|a|)^{1/2} \times (x - b))$. Как было показано выше, при временах $t_1 < t < 0$ на отрезке $[\kappa_0, b - \Delta]$ существует точка стационарной фазы у члена $\sim Y_1 \exp(ix^2t/2)$, вклад в выражение (14) от интегрирования по окрестности этой точки равен

$$I_1(r, t) \approx \frac{c_1 e^{-i\frac{\pi}{2}} (4\pi\kappa_1 |a|)^{1/2}}{r} \times \exp\left(-\kappa_1 r - iU(0)t + \frac{ix_1^2 t}{2} + \frac{i2(b - \kappa_1)^{3/2}}{5|a|^{1/2}} - \frac{i2b(b - \kappa_1)^{3/2}}{3|a|^{1/2}}\right). \quad (15)$$

Сравнивая это выражение с адиабатической волновой фазой локализованного на центре электрона, имеющей в окрестности центра вид

$$\Psi_x(r, t) \approx \frac{(b + at^2)^{1/2}}{(2\pi)^{1/2} r} \exp\left(-(b + at^2)r - iU(0)t + \frac{ib^3t}{2} + \frac{iabt^3}{3} + \frac{ia^2t^5}{10}\right), \quad (16)$$

и учитывая, что $\kappa_1 = b + at^2$, находим

$$I_1(r, t) = A_1 \Psi_x(r, t).$$

Здесь константа A_1 имеет смысл амплитуды захвата туннелирующего электрона, которая равна

$$A_1 = c_1 e^{-i\frac{\pi}{2}} \sqrt{8\pi^2 |a|} = -\left(\frac{2\pi^2 \kappa_0}{|a|}\right)^{1/2} \Psi_0(0) Z_2(\kappa_0). \quad (17)$$

Для времен $0 < t < t_2$ вклад в выражение (14) от интегрирования по окрестности точки стационарной фазы, которая на отрезке $[\kappa_0, b - \Delta]$ существует у члена $\sim Y_2 \exp(ix^2t/2)$, определяется выражением

$$I_2(r, t) \approx \frac{c_1 e^{-i\frac{\pi}{2}} (4\pi\kappa_2 |a|)^{1/2}}{r} \times \exp\left[-\kappa_2 r - iU(0)t + \frac{ix_2^3 t}{2} - \frac{i2(b - \kappa_2)^{3/2}}{5|a|^{1/2}} + \frac{i2b(b - \kappa_2)^{3/2}}{3|a|^{1/2}}\right]. \quad (18)$$

$$I_2(r, t) = A_2 \Psi_x(r, t); \quad A_2 = A_1.$$

Амплитуда захвата постоянна для времен $t_1 < t < t_2$, т. е. захват электрона происходит за малый по сравнению с t_n промежуток времени

$$\Delta t \sim \frac{|a|^{1/4} t_n}{(b-x_0)^{3/4} x_0^{1/2}}$$

(для параметров, характерных для рассматриваемой задачи, $\Delta t \sim 10^{-1} - 10^{-2} t_n$), когда энергия туннелирующего электрона становится близка энергии электрона, локализованного на центре. Подставляя в выражение (17) значение $Z_2(x_0)$: $Z_2(x_0) \approx Y_2(x_0)$ (см. (12)), находим вероятность ω_1 захвата для времен $t_1 < t < t_2$

$$\omega_1 \approx \frac{2\pi^2 |\Psi_0(0)|^2}{|a|^{1/2} (b-x_0)^{1/2}} = \frac{4\pi^2 |\Psi_0(0)|^2}{k'(t)|_{t=t_1}}. \quad (19)$$

Найденная вероятность равна вероятности захвата на центр, параметр связи которого меняется по линейному закону $k = \beta t$, где $\beta = k' |_{t=t_1}$ — скорость изменения этого параметра в рассматриваемой задаче в момент времени $t = t_1$, когда энергия туннелирующего электрона сравнивается с энергией электрона, локализованного на центре (см. (2)), как и следует из физической аналогичности этих процессов.

При временах $(b/|a|)^{1/2} \gg t > t_2$ точка стационарной фазы переходит на контур Γ_2 интегрирования члена

$$\sim Z_2 \exp \frac{ix^2 t}{2}.$$

Рассмотрение, аналогичное вышеприведенному, показывает, что вклад в выражение (10) для волновой фазы рассеяния, который дает интегрирование по окрестности точки стационарной фазы, имеет вид $I_3(r, t) = A_3 \Psi_x(r, t)$, таким образом находится амплитуда захвата A_3

$$A_3 \approx -c_2 \sqrt{8\pi^2 |a|} = -\frac{i\Psi_0(0) \sqrt{2\pi^2 x_0}}{|a|^{1/2}} Z_1(x_0). \quad (20)$$

Вероятность захвата определяется соотношением

$$\omega_2 \approx \frac{4\pi^2 |\Psi_0(0)|^2}{|a|^{1/2} (b-x_0)^{1/2}} \sin^2 \left[\frac{1}{|a|^{1/2}} \left(\frac{2}{3} b(b-x_0)^{3/2} - \frac{2}{3} (b-x_0)^{5/2} \right) + \frac{\pi}{4} \right]. \quad (21)$$

Осцилляция в зависимости от x_0 в выражении (21) является следствием интерференции, возникающей при сложении амплитуд захвата, происходящего при временах, близких t_1 и t_2 .

2) Рассмотрение случаев $x \sim b$ и $x > b$ проводится сходным образом: исходный контур интегрирования Γ в выражении (10) «расщепляется» на контуры Γ_1 и Γ_2 , вдоль которых интегрируются члены, пропорциональные соответственно Z_1 и Z_2 . Контур интегрирования для случая $x_0 > b$ показаны на рис. 3. Амплитуда захвата находится интегрированием по окрестности точки стационарной фазы функции $Y_2 \exp(i(x^2 t)/2)$, которая возникает на контуре Γ_2 при $t > (|a|b)^{1/2}$. Указанная амплитуда определяется соотношением (20), для вероятности же рассматриваемого процесса получим

$$\omega(x_0) \approx \frac{2\pi^2 x_0}{|a|} |\Psi_0(0)|^2 |Z_1^2(x_0)|. \quad (22)$$

Таким образом, нахождение вероятности захвата туннелирующего электрона сводится к нахождению значения функции $Z_1(x)$ при $x = x_0$. Случай $x_0 \sim b$ описывает ситуацию, когда энергия туннелирующего электрона приближается к энергии электрона, локализованного на центре при $t \sim 0$. Выше уже отмечалось, что функцию $Z_1(x)$, $|x-b| < \Delta$ можно выразить через функ-

цию Эйри $Z_1 \sim Ai((b^2/|a|)^{1/2}(x-b))$ с таким коэффициентом пропорциональности, который обеспечивает сшивку с квазиклассическим решением вдали от точки поворота. Воспользовавшись асимптотическим выражением для функции Эйри, можно убедиться, что

$$Z_1(x) \approx 2\sqrt{\pi} e^{-i\frac{\pi}{4}} \left(\frac{|a|}{b^2}\right)^{1/2} Ai\left(\left(\frac{b^2}{|a|}\right)^{1/2}(x-b)\right). \quad (23)$$

Член $\sim 3/(4x^2)$ в уравнении (8), который, вообще говоря, необходимо учитывать при построении решения вблизи точки поворота, приводит к сдвигу аргумента у функции Эйри на величину $(3/4)(|a|/b^2)^{1/2}$, однако для параметров a и b , характерных для рассматриваемой задачи, этот сдвиг является малым и его можно не учитывать. Используя выражения (22) и (23), найдем вероятность захвата для случая $x_0 \sim b$

$$\omega \approx \frac{8\pi^2 b^{1/2} |\Psi_0(0)|^2}{|a|^{3/2}} Ai^2\left(\left(\frac{b^2}{|a|}\right)^{1/2}(x_0-b)\right). \quad (24)$$

3) Случай $x_0 > b$ отвечает ситуации, когда захват электрона происходит неупруго, с увеличением его энергии. Очевидно, что этот процесс заведомо невозможен, если энергия сталкивающихся атомов меньше, чем та энергия, которая должна быть передана туннелирующему электрону в процессе захвата. Рассмотрение в рамках данной модели, не учитывающей квантово-механически движения атомов, является, по-видимому, возможным в том случае, если указанное увеличение энергии электрона при его захвате мало по сравнению с кинетической энергией сталкивающихся частиц в системе их центра масс

$$\Delta E \approx \frac{x_0^2}{2} - \frac{b^2}{2} \ll E_k.$$

В этом случае для определения вероятности захвата можно воспользоваться соотношением (22), что с учетом того, что $Z_1(x_0) \approx Y_1(x_0)$, $x_0 > b$, дает следующее выражение для искомой вероятности

$$\omega \approx \frac{2\pi^2 |\Psi_0(0)|^2}{|a|^{1/2} (x_0-b)^{1/2}} \exp\left[-\frac{2}{|a|^{1/2}} \left(\frac{2}{3} b(x_0-b)^{3/2} + \frac{2}{5} (x_0-b)^{5/2}\right)\right]. \quad (25)$$

Учитывая, что

$$\frac{x_0^2}{2} - \frac{b^2}{2} \approx b(x_0-b),$$

находим, что область применимости соотношения (25) ограничена значениями $x_0-b \leq E_k/b$. То обстоятельство, что захват электрона невозможен при $x_0-b \geq E_k/b$, может быть учтено приравнением $\omega(x_0)$ нулю в данной области значений x_0 . Быстрое убывание экспоненциального множителя в выражении (25) позволяет использовать это выражение для оценки полной вероятности захвата, которая проводится ниже, без ухудшения ее точности.

Отметим, что функция $|Z_1^2(x)|$, входящая в выражение для вероятности захвата (22), имеет резкий максимум при $x \sim b$ с шириной порядка $(|a|/b^2)^{1/2}$. Это обстоятельство позволяет при оценке интеграла, определяющего полную вероятность захвата (см. ниже), ограничиться малой областью интегрирования в окрестности точки $x \sim b$, чем оправдывается применение квадратичного приближения (3).

Отметим пригодность полученного в работе обобщения метода потенциала нулевого радиуса на случай подбарьерных переходов для описания ряда других явлений. Например, оно может быть использовано для нахождения вероятности образования отрицательного и положительно заряженного ионов при столкновении атома, обладающего средством к электрону, с возбужденным атомом $A+B^x \rightarrow A^-+B^+$.

Оценку полной вероятности захвата электрона из металла можно провести, суммируя вероятности захвата для отдельных электронов металла в модели Зоммерфельда. Полагая, что потенциальная энергия электронов металла имеет вид $U(x)=0, x < 0, U(x)=\varepsilon_F + \varphi - fx, x > 0$, где ε_F — энергия Ферми, φ — работа выхода материала катода, f — напряженность приложенного к нему электрического поля, и воспользовавшись квазиклассическим представлением для волновых функций туннелирующих электронов, можно получить соотношение для нахождения полной вероятности образования рассматриваемого отрицательного иона

$$\omega_{tot}(x) \approx \frac{f}{32\pi^2} \times$$

$$\times \int_0^{\varphi + \varepsilon_F - fx} d\varepsilon \frac{w(\varepsilon) \exp \left[-\frac{2^{3/2}}{3f} \left((\varphi + \varepsilon_F - \varepsilon)^{3/2} - (\varphi + \varepsilon_F - \varepsilon - fx)^{3/2} \right) \right]}{\left(1 + \exp \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{\Theta} \right) \right) (\varphi + \varepsilon_F - \varepsilon - fx)^{1/2} \left((\varphi + \varepsilon_F - \varepsilon)^{1/2} - (\varphi + \varepsilon_F - \varepsilon - fx)^{1/2} \right)}, \quad (26)$$

где

$$w(\varepsilon) = \frac{2\pi^2 \kappa}{|a|} Z_1^2(x);$$

$\kappa = \sqrt{2(U(x) - \varepsilon)}$; x — координата центра; Θ — температура электронов металла, выраженная в единицах энергии.

Применимость формулы (26) нарушается при малых значениях x , одна из причин этого — непригодность использованного метода оценки вероятности захвата электрона для расстояний $x \leq 1/b$. К более сильному ограничению области применимости (26), однако, может приводить высокая вероятность распада комплекса, образовавшегося вблизи поверхности, за счет туннелирования захваченного электрона обратно в металл. Вероятность того, что электрон останется в связанном состоянии, равна

$$W(x_0) = \exp \left(- \int_0^{\infty} P(x_0 + v_{\perp} t) dt \right), \quad (27)$$

где $P(x_0 + v_{\perp} t)$ — отнесенная к единице времени вероятность перехода электрона в металл для расстояния $x_0 + v_{\perp} t$ от центра до его поверхности; v_{\perp} — скорость отлета от поверхности иона, образовавшегося в точке x_0 в момент времени $t=0$.

Оценить минимальное расстояние x_0 , при котором электрон останется в связанном состоянии, можно, приравняв выражение, входящее в экспоненту в соотношении (27), единице. Для вычисления величины $P(x)$ можно воспользоваться методом, изложенным в работах [4, 5]. Произведя соответствующие вычисления для рассматриваемого потенциала, получим

$$P(x) \approx \frac{f \exp \left[-\frac{2}{3f} \left((b^2 + 2fx)^{3/2} - b^3 \right) \right]}{2 \left((b^2 + 2fx)^{1/2} - b \right)} \left(1 + \exp \left(-\frac{\varphi - \frac{b^2}{2} - fx}{\Theta} \right) \right)^{-1}. \quad (28)$$

Выражение (28) получено в предположении, что энергия связи электрона на комплексе равна $b^2/2$, множитель

$$\left(1 + \exp \left(-\frac{\varphi - \frac{b^2}{2} - fx}{\Theta} \right) \right)^{-1}$$

введен для учета невозможности перехода электрона на занятые электронные уровни металла. Оценка интеграла, входящего в соотношение (27), приводит к выражению для оценки x_0

$$P(x_0) \approx -v_{\perp} (\ln P(x))'_x |_{x=x_0} \quad (29)$$

при $\varphi \geq b^2/2$, $fx \ll b^2/2$, $P(x) \approx (b \exp(-2bx))/2x$.

В указанных условиях оценка x_0 для $v_{\perp} \sim 10^{-4}$ а. е. ($\sim 2 \cdot 10^4$ см/с) дает $x_0 \sim 10$ а. е. ($\approx 5 \text{ \AA}$).

Вероятность образования отрицательного иона может быть оценена из соотношения (26) интегрированием по окрестности точки $\varepsilon = U(x) - (b^2/2)$

$$\omega_{tot}(x) \sim \frac{f \exp\left[-\frac{2}{3f}((b^2 + 2fx)^{3/2} - b^3)\right]}{|ab|^{1/2}((b^2 + 2fx)^{1/2} - b)} \left(1 + \exp\left(\frac{\varphi - \frac{b^2}{2} - fx}{\Theta}\right)\right)^{-1} \quad (30)$$

Оценка (30) получена в предположении, что функция $\omega(\varepsilon)$, входящая в подынтегральное выражение (26), изменяется в зависимости от ε быстрее других сомножителей в этом выражении, что приводит к ограничениям на температуру и напряженность электрического поля

$$\Theta \left(1 + \exp\left(-\frac{1}{\Theta}(\varphi - \frac{b^2}{2} - fx)\right)\right) \geq |ab|^{1/2},$$

$$\frac{f}{2((b^2 + 2fx)^{1/2} - b)} \geq |ab|^{1/2}. \quad (31)$$

В случае, если $f < 2b\Theta$, $\varphi \geq b^2/2$, вероятность образования отрицательного иона максимальна при $x=x_0$ и с использованием соотношения (29) может быть оценена выражением

$$\omega_{tot}(x_0) \sim 4 \left(\frac{b^2}{|a|}\right)^{1/2} v_{\perp} \exp\left(-\frac{\varphi - \frac{b^2}{2} - fx_0}{\Theta}\right). \quad (32)$$

При $fx \ll b^2/2$ формула (30) принимает вид

$$\omega_{tot}(x) \sim \left(\frac{b^2}{|a|}\right)^{1/2} \frac{\exp(-2bx)}{x} \left(1 + \exp\left(\frac{\varphi - \frac{b^2}{2} - fx}{\Theta}\right)\right)^{-1}. \quad (33)$$

Откуда следует, что толщина слоя, в котором образование отрицательно заряженных комплексов происходит с максимальной вероятностью, $\sim 1/b$ и возрастает при увеличении f/Θ .

Отметим, что в силу малости параметра $|ab|^{1/2} \sim 10^{-3}$ соотношение (30) пригодно для оценки вероятности образования отрицательного иона в довольно широком диапазоне температур, напряженности электрического поля и расстояний от поверхности металла.

Заключение

Полученные в работе результаты свидетельствуют о том, что туннельный механизм может приводить к эффективному образованию комплексных отрицательных ионов на катодах с аномально низкой работой выхода либо нагретых до высоких температур. Это позволяет предполагать, что метод поверхностной ионизации может служить средством создания и изучения этого вида ионов. Рассмотренное явление представляет интерес и в качестве способа создания инверсной заселенности при образовании метастабильных комплексов. Высокие температуры, напряженность электрического поля и плотность потоков газа, характеризующие явления взрывной эмиссии и катодного пятна, способны обеспечить высокую эффективность образования комплексных отрицательных ионов в случае, если атомы материала катода обладают способностью к их образованию.

Авторы благодарят участников семинара А. А. Рухадзе за полезные обсуждения работы.

Список литературы

- [1] Красняк Ю. В., Петрин С. Ю., Синкевич О. А. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 48. С. 376.
- [2] Демков Ю. Н., Островский В. Н. Метод потенциалов нулевого радиуса в атомной физике. Л., 1975.
- [3] Смирнов Б. М. Отрицательные ионы. М.: Атомиздат, 1978.
- [4] Сумецкий М. Ю., Дубровский Г. В. // ДАН СССР. 1979. Т. 245. № 74.
- [5] Сумецкий М. Ю. // ТМФ. 1980. Т. 45. С. 64.

Московский энергетический институт

Поступило в Редакцию
21 апреля 1989 г.
В окончательной редакции
15 мая 1990 г.