

МОЛЕКУЛЫ ИЗ ОТТАЛКИВАЮЩИХСЯ АТОМОВ, АДСОРБИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ И НИТИ

А. В. Максимычев^{a}, Л. И. Меньшиков^{a,b**}, П. Л. Меньшиков^{a,b***}*

^a *Московский физико-технический институт (государственный университет)
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия*

^b *Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 2 февраля 2024 г.,
после переработки 2 февраля 2024 г.
Принята к публикации 8 февраля 2024 г.

Рассмотрено взаимодействие двух медленных атомов, адсорбированных на поверхности или нити. Показано, что при любом знаке длины рассеяния у этой системы имеется связанное состояние. В частности, такое состояние существует для двух атомов с взаимодействием в виде сферического потенциала с бесконечно высокой стенкой.

DOI: 10.31857/S004445102406004X

1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из неожиданных результатов квантовой механики является эффект Ефимова – наличие связанных состояний в системе трех отталкивающихся частиц [1] (см. также работы [2–5]). В данной статье, являющейся дальнейшим развитием работы [6], указано на похожее явление: на возможность существования связанного состояния (ван-дер-ваальсовой молекулы) из отталкивающихся атомов, адсорбированных на поверхности или нити, играющих роль третьего тела.

В работе [6] рассмотрена пара таких атомов с массой m , взаимодействующих с поверхностью осцилляторным потенциалом

$$u(z) = m\omega^2 z^2/2$$

(ось z направлена перпендикулярно поверхности).

Известно [7], что длина рассеяния a является единственным параметром, который определяет взаимодействие двух атомов при низкой энергии. На этом основании для описания движения атомов авторы применили в [6] метод потенциалов нулевого

радиуса [8], т.е. на волновую функцию (ВФ) пары атомов $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ наложили граничное условие

$$\lim_{r \rightarrow 0} \left(\frac{1}{\varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) = \gamma. \quad (1)$$

Здесь

$$\varphi = r\psi, \quad \gamma = -1/a,$$

$$r = |\mathbf{r}|, \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 = (z, \boldsymbol{\rho}),$$

$z = z_1 - z_2$, $\boldsymbol{\rho} = (x_1 - x_2, y_1 - y_2)$ – двумерный вектор, характеризующий относительное движение атомов вдоль поверхности. Согласно [6] энергия диссоциации адсорбированной молекулы равна

$$D = \kappa^2,$$

где κ определяется из уравнения

$$f(\kappa) = \gamma. \quad (2)$$

График функции $f(\kappa)$ приведен на рис. 1 (здесь и далее используем единицы $\hbar = m = \omega = 1$).

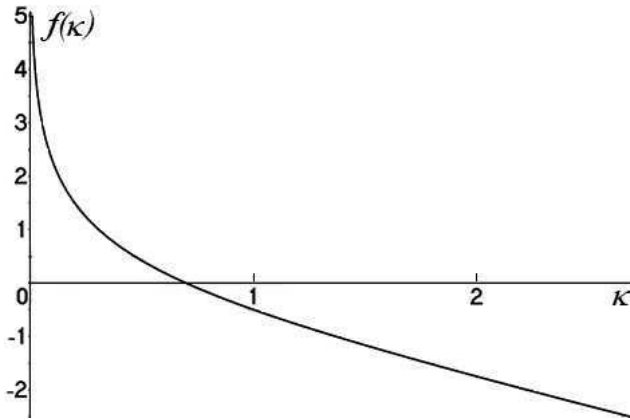
Из формулы (2) и рис. 1 видно, что связанное состояние существует при любом знаке γ , несмотря на то, что при $\gamma > 0$ (в работе [6] этот случай назван отталкиванием) таких состояний у пары атомов в свободном пространстве нет. В работе [9] рассмотрено притягивающее взаимодействие между атомами в виде сферической ямы

$$V(r) = -u_0\theta(r_0 - r),$$

* E-mail: maksimychav.av@mipt.ru

** E-mail: mleonid1954@mail.ru

*** E-mail: menshikov2005@mail.ru

Рис. 1. График функции $f(\kappa)$ из (2)

где $u_0 > 0$, θ – функция Хевисайда. Указано, что в зависимости от значений параметров u_0 и r_0 возможен как случай $\gamma > 0$, так и $\gamma < 0$. Отсюда ясно, что случай $\gamma > 0$ не всегда соответствует отталкиванию. Ясно, однако, что $\gamma > 0$ может соответствовать и явному отталкиванию атомов. Покажем это на примере заведомо отталкивательного взаимодействия

$$V(r) = +u_0\theta(r_0 - r). \quad (3)$$

2. ПРИБЛИЖЕНИЕ «ТВЕРДЫХ ШАРОВ» ДЛЯ АДсорбции НА ПЛОСКОСТЬ

Для пары свободных медленных атомов достаточно рассмотреть s -волну. В системе их центра масс

$$\varphi(r) = \text{Ash}(qr), \quad r < r_0,$$

$$\varphi(r) = \sin[k(r - r_0) + \eta], \quad r > r_0.$$

Здесь k^2 – кинетическая энергия относительного движения атомов, $q = \sqrt{u_0 - k^2}$. Сшивка ВФ на границе дает

$$\text{ctg } \eta = \frac{q}{k} \text{cth}(qr_0). \quad (4)$$

При $r > r_0$ получаем

$$\frac{\varphi'}{\varphi} = k \text{ctg}[k(r - r_0) + \eta].$$

Условие $r \rightarrow 0$ в (1) теперь следует понимать как $r \ll 1/k$. Из (1) и (4) получаем

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{\varphi'}{\varphi} = k \cdot \text{ctg}(-kr_0 + \eta). \quad (5)$$

Утверждения [6] верны, если

$$\gamma(\kappa) = \text{const}. \quad (6)$$

Это выполняется при

$$kr_0 \ll 1, \quad k \ll q_0, \quad (7)$$

где $q_0 = \sqrt{u_0}$. При этом

$$\gamma = q_0 \text{cth}(q_0 r_0). \quad (8)$$

Таким образом, если выполнено (6), что верно при условиях (7), то, согласно выводам работы [6], даже в случае (3) существует связанное состояние адсорбированной квазимолекулы.

Значению k соответствуют расстояния между атомами $r \sim 1/k$. Для движения вдоль оси x $r \sim 1$, поэтому из (7) получаем условия справедливости выводов данной работы:

$$r_0 \ll 1, \quad q_0 \gg 1, \quad (9)$$

или, в обычных единицах,

$$r_0 \ll \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}}, \quad u_0 \gg \hbar\omega. \quad (10)$$

Из (8) и (9) заключаем

$$\gamma > q_0 \gg 1. \quad (11)$$

Согласно [6], в этом предельном случае

$$\kappa \sim \exp\left(-\gamma\sqrt{\frac{\pi}{2}}\right), \quad (12)$$

поэтому, с учетом (11), приходим к выводу, что размер квазимолекулы, определяющий характерное расстояние для продольного движения, велик и составляет

$$r \sim \frac{1}{\kappa} \sim \exp\left(\gamma\sqrt{\frac{\pi}{2}}\right) \gg 1.$$

Таким образом, для продольного движения условия выполнения (7) менее жесткие по сравнению с (10):

$$r_0 \ll \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \cdot \exp\left(\gamma\sqrt{\frac{\pi\hbar}{2m\omega}}\right),$$

$$u_0 \gg \hbar\omega \exp\left(\gamma\sqrt{\frac{2\pi\hbar}{m\omega}}\right).$$

Второе условие (10) в типичных условиях выполняется, а наиболее жестким является первое. Опираясь на известную устойчивость связанных состояний в двумерных и одномерных системах, можно утверждать, что такие состояния могут существовать в случае (3).

3. АДсорбация на нить

Теперь ось z направим вдоль нити, а для адсорбционного потенциала снова примем осцилляторное приближение

$$u(\rho) = \rho^2/2, \quad \rho^2 = x^2 + y^2.$$

Согласно формуле (8) из работы [6], ВФ относительного движения атомов дается выражением

$$\psi(\mathbf{r}) \propto G(\mathbf{r}),$$

где $G(\mathbf{r})$ находится из уравнения

$$\left(-\Delta_r + \frac{1}{4}\rho^2 - 1 + \kappa^2\right) G(\mathbf{r}) = \delta(x)\delta(y).$$

Теперь надо перейти к фурье-преобразованию по z , после чего, аналогично [6], получаем, опуская постоянные множители

$$\psi = \int_0^\infty \frac{d\tau}{\sqrt{\tau}(1 - e^{-2\tau})} \exp\left(-\kappa^2\tau - \frac{1}{4}\rho^2 \operatorname{cth} \tau - \frac{z^2}{4\tau}\right).$$

При подстановке в (1) здесь можно положить $\rho = 0$, так что $r = |z|$, а также применить тождество

$$\frac{1}{1 - e^{-2\tau}} = \frac{1}{2\tau} + \left(\frac{1}{1 - e^{-2\tau}} - \frac{1}{2\tau}\right).$$

Интеграл от первого слагаемого берется аналитически и равен

$$\frac{\sqrt{\pi}}{r} e^{-kr} \approx \sqrt{\pi} \left(\frac{1}{r} - \kappa\right).$$

Второе же слагаемое несингулярно, и в нем можно положить $z = 0$. Это дает для нити уравнение (2), в котором

$$f(\kappa) = -\kappa + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{d\tau}{\sqrt{\tau}} e^{-k^2\tau} \left(\frac{1}{1 - e^{-2\tau}} - \frac{1}{2\tau}\right).$$

График этой функции подобен приведенному на рис. 1, т.е. снова решение (2) имеется при любом знаке γ . При большом γ вместо экспоненциальной малости (12), характерной для двумерного случая, получаем степенную малость энергии связи $\kappa \approx 1/\gamma$

4. ВЫВОДЫ

Из сказанного выше заключаем, что ограничение движения атомов по одному или двум направлениям может привести к появлению отсутствующего у пары свободных атомов связанного состояния или к росту энергии связи уже образуемой ими квазимолекулы.

Применим нашу модель к описанию опытов [10–12] с двумерным газом спин-поляризованных атомов водорода, адсорбированных на поверхности жидкого гелия.

Для применимости приближения потенциалов нулевого радиуса (1) требуется, чтобы характерный размер r_0 парного взаимодействия $u(r)$ между атомами водорода в триплетном состоянии был мал как по сравнению с размахом z_{ads} колебаний атомов в адсорбционном потенциале ($r_0/z_{ads} \ll 1$), так и по сравнению с характерной длиной волны де Бройля атомов водорода в условиях опытов [10–12], то есть $kr_0 \ll 1$, где $k \sim \sqrt{2mT}/\hbar$ – характерный волновой вектор атомов водорода с массой m . Опыты ставились при температуре $T \sim 0.15$ К, поэтому $k \sim 6 \cdot 10^6$ см^{–1}. Согласно [13], при

$$r_0 = 7.85a_0, \quad (13)$$

где a_0 – борковский радиус, у потенциальной энергии $u(r)$ имеется минимум $u(r_0) = -u_0$, где $u_0 = 6.2$ К. В этом адсорбционном потенциале у атомов водорода имеется только одно связанное состояние с энергией связи $E_q = 1.14$ К [14]. Отсюда заключаем, что

$$z_{ads} \sim z_{in} + z_{out} \sim 20a_0,$$

где $z_{in} \sim 10a_0$ – характерный размах колебаний в классически доступной области движения атомов водорода в адсорбционном состоянии и $z_{out} \sim \hbar/\sqrt{2mE_a} \sim 10a_0$ – характерная глубина их проникновения под потенциальный барьер в классически недоступной области движения. Таким образом,

$$r_0/z_{ads} \sim 0.3. \quad (14)$$

Принимая (13) в качестве характерного размера парного взаимодействия между атомами водорода в триплетном состоянии, получаем

$$kr_0 \sim 0.2. \quad (15)$$

Добавим, что условие (15) позволяет также пренебречь поправочными слагаемыми $\sim kr_0$ к формуле (1) (см. [15], а также формулы 133.9, 133.10 и 133.14 из работы [16]).

В рамках принятого нами осцилляторного приближения для адсорбционного потенциала расстояние от адсорбционного уровня до дна ямы должно быть равно $\hbar\omega/2$. Согласно приведенным выше данным она составляет $u_0 - E_a \approx 5$ К, что соответствует $\omega \approx 1.3 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$. Отсюда находим использованную в расчетах единицу длины:

$$L = \sqrt{\frac{\hbar}{m\omega}} \approx 4a_0.$$

Длина рассеяния атомов водорода в состоянии с суммарным спином $S = 1$ равна $a \approx 1.2a_0$ [17]. В наших единицах это равно $a \approx 0.3$, что соответствует

$$\gamma = -\frac{1}{a} \approx -3.3.$$

Из рис. 1 заключаем, что $\kappa \approx 2.5$, поэтому энергия связи адсорбированной квазимолекулы равна

$$D = \hbar\omega \cdot \kappa^2 \approx 60 \text{ К}.$$

Как отмечено в работе [6], этот вывод может свидетельствовать о неустойчивости боголюбовских двумерных бозе-конденсатов, полученных в опытах [10–12], образованных атомами водорода, адсорбированными на поверхности жидкого гелия

Финансирование. Работа проведена в рамках выполнения научного задания НИЦ «Курчатовский институт».

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Ефимов, ЯФ **12**, 1080 (1970).
2. С.П. Меркурьев, Л. Д. Фадеев *Квантовая теория рассеяния для систем нескольких частиц*, Наука, Москва (1985).
3. В. Б. Беляев *Лекции по теории малочастичных систем*, Энергоатомиздат, Москва (1986).
4. Ф. М. Пенъков, ЖЭТФ **106**, 1046 (1994).
5. E. A. Kolganova, A. K. Motovilov, and W. Sandhas, *The ^4He trimer as an Efimov system*, Few-Body Systems **51**, 249 (2011).
6. А. В. Максимычев, Л. И. Меньшиков, П. Л. Меньшиков, Письма в ЖЭТФ **113**, 523 (2021).
7. П. В. Елютин, В. Д. Кривченко, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1976).
8. Ю. Н. Демков, В. Н. Островский, *Метод потенциалов нулевого радиуса в атомной физике*, Издательство Ленинградского университета, Ленинград (1975).
9. А. С. Иоселевич, Письма в ЖЭТФ **113**, 854 (2021).
10. А. И. Сафонов, С. А. Васильев, И. С. Ясников, И. И. Лукашевич, С. Яккола, Письма в ЖЭТФ **61**, 998 (1995).
11. A. I. Safonov, S. A. Vasilyev, I. S. Yasnikov, E. Tjukanov, I. I. Lukashevich, S. Jaakkola, Czech. J. Phys. **46**, 539 (1996).
12. A. I. Safonov, S. A. Vasilyev, I. S. Yasnikov, I. I. Lukashevich, and S. Jaakkola, Phys. Rev. Lett. **81**, 4545 (1998).
13. W. Kołos and L. Wolniewicz, J. Chem. Phys. **43**, 2429 (1965).
14. A. I. Safonov, S. A. Vasilyev, A. A. Kharitonov, S. T. Boldarev, I. I. Lukashevich, and S. Jaakkola, Phys. Rev. Lett. **86**, 3356 (2001).
15. Л. Д. Ландау, Я. А. Смородинский, ЖЭТФ **14**, 269 (1944).
16. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1974).
17. E. Tiesinga, Phys. Rev. A **48**, 4801 (1993).