Письма в ЖЭТФ, том 113, вып. 8, с. 523 – 526 © 2021 г. 25 апреля

Связанные состояния отталкивающихся адсорбированных атомов

А. В. Максимычев[+], *Л. И. Меньшиков*[+*1)], *П. Л. Меньшиков*[+*]

[+]*Московский физико-технический институт (государственный университет), 141700 Долгопрудный, Россия*

[*]*Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", 123182 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 14 января 2021 г.
После переработки 14 января 2021 г.
Принята к публикации 12 марта 2021 г.

Рассмотрено взаимодействие двух медленных атомов, адсорбированных на поверхности. Показано, что, аналогично ефимовским состояниям трёх частиц, при любом знаке длины рассеяния у этой системы имеется связанное состояние.

DOI: 10.31857/S123456782108005X

В некоторых исследованиях, например, в опытах с двумерными атомными бозе-конденсатами [1–3], возникает вопрос о теоретическом описании разреженного газа атомов, адсорбированных на поверхности некой конденсированной среды (в упомянутых работах это жидкий гелий). В нашей статье рассмотрена пара таких атомов с массой m.

Пренебрегая ангармонизмами, что верно при достаточно низкой температуре, рассмотрим сначала осцилляторное приближение для энергии взаимодействия атома с поверхностью: $u(x) = m\omega^2 x^2/2$, где ось x направлена перпендикулярно поверхности и $x = 0$ соответствует положению равновесия адсорбированного атома. Далее используем единицы, в которых $\hbar = m = \omega = 1$.

Длина рассеяния a является единственным параметром, который определяет взаимодействие двух атомов при низкой энергии [4]. Имея это в виду, будем описывать их взаимодействие по методу потенциалов нулевого радиуса [5], т.е. на волновую функцию (ВФ) пары атомов $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ налагаем граничное условие

$$\lim_{r\to 0}\left[\frac{1}{r\psi}\frac{d(r\psi)}{dr}\right] = \gamma. \tag{1}$$

Здесь $\gamma = -1/a$, $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 = (x, \boldsymbol{\rho})$, $x = x_1 - x_2$, $\boldsymbol{\rho} = (y_1 - y_2,\, z_1 - z_2)$ – двумерный вектор, характеризующий относительное движение атомов вдоль поверхности.

При $\gamma < 0$ у пары атомов в свободном трехмерном пространстве имеется одно связанное S-состояние с энергией связи

$$\varepsilon = -\gamma^2. \tag{2}$$

При $\gamma > 0$ связанных состояний нет, что мы будем называть отталкиванием. Напомним, откуда получается последнее утверждение.

Потенциал нулевого радиуса, который удовлетворительно описывает, например, дейтрон или отрицательный ион водорода, действует только в точке его расположения $\mathbf{r} = 0$. В этих двух примерах имеется слабосвязанное состояние двух частиц. При $\mathbf{r} \neq 0$ частица движется свободно и ее ВФ удовлетворяет уравнению $\left(\triangle - \gamma^2\right)\psi(\mathbf{r}) = 0$, решение которого с учетом граничного условия (1) имеет вид $\psi = \mathrm{const}\cdot\exp(\gamma r)/r$. Отсюда видно, что ВФ волновая функция удовлетворяет обязательному для связанного состояния условию нормировки $\int d^3r\psi^2 = 1$ только при $\gamma < 0$.

Атомы в нашей модели свободно движутся вдоль поверхности, поэтому далее для удобства рассмотреть движущуюся вдоль поверхности систему центра инерции, в которой суммарный импульс атомов равен нулю. Гамильтониан системы равен:

$$\hat{H} = \hat{h}_0(x_1) + \hat{h}_0(x_2) + \hat{V}(r).$$

Здесь

$$\hat{h}_0(x) = -\frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}x^2, \tag{3}$$

а $\hat{V}(r)$ – энергия взаимодействия атомов, которая описывается наложением на ВФ условия (1). Переменные разделяются в координатах $X = (x_1 + x_2)/2$, $x = x_1 - x_2$:

$$\hat{H} = \hat{H}_{CM}(X) + \hat{h}(\mathbf{r}), \tag{4}$$

где

$$\hat{H}_{CM}(X) = -\frac{1}{4}\frac{\partial^2}{\partial X^2} + X^2,$$

$$\hat{h}(\mathbf{r}) = -\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\partial^2}{\partial y^2} - \frac{\partial^2}{\partial z^2} + u(\mathbf{r}) + \hat{V}(r), \tag{5}$$

[1)] e-mail: mleonid1954@mail.ru

где $u(\mathbf{r}) = x^2/4$.

Нас интересует связанное состояние пары атомов, возможность существования которого определяется гамильтонианом их относительного движения $\hat{h}(\mathbf{r})$, поэтому далее отбрасываем гамильтониан $\hat{H}_{CM}(X)$, описывающий движение центра масс.

Теперь требуется решить уравнение

$$\hat{h}(\mathbf{r})\,\psi(\mathbf{r}) = \left(\frac{1}{2} - \kappa^2\right)\psi(\mathbf{r}), \tag{6}$$

где

$$\varepsilon = -\kappa^2 \tag{7}$$

– искомый уровень энергии связанного состояния пары атомов, отсчитанный от нижнего уровня энергии 1/2 колебаний относительного положения атомов вдоль x. Параметр κ находится из уравнения (1).

Известно [5], что при поиске связанного состояния решение (6) можно искать в виде

$$\psi(\mathbf{r}) \propto G(\mathbf{r}), \tag{8}$$

где $G(\mathbf{r})$ – функция Грина, удовлетворяющая уравнению

$$\left[-\triangle_{\mathbf{r}} + u(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} + \kappa^2\right] G(\mathbf{r}) = \delta(\mathbf{r}).$$

Его решение имеет вид:

$$G(\mathbf{r}) = \int \frac{d^2p}{(2\pi)^2} e^{i\mathbf{p}\boldsymbol{\rho}} Q(x),$$

где $Q(x)$ удовлетворяет уравнению:

$$\left[\hat{h}_1(x) + \lambda\right] Q(x) = \delta(x)$$

при $\lambda = -1/2 + \kappa^2 + p^2$ и $\hat{h}_1(x) = -d^2/dx^2 + x^2/4$. Применяя преобразование Лапласа по "времени" τ к уравнению

$$\left[\hat{h}_1(x) + \frac{\partial}{\partial\tau}\right]\bar{Q}(x,\tau) = 0 \tag{9}$$

с начальным условием $\bar{Q}(x,0) = \delta(x)$, получаем:

$$Q(x) = \int\limits_0^\infty d\tau e^{-\lambda\tau}\bar{Q}(x,\tau).$$

Прямой проверкой убеждаемся, что решение (9) с указанным начальным условием имеет вид

$$\bar{Q}(x,\tau) = \frac{1}{2\sqrt{\pi\sinh\tau}}\exp\left(-\frac{1}{4}x^2\coth\tau\right).$$

С целью получения аналитического выражения перед подстановкой (8) в (1) можно положить $x = 0$, что дает

$$\psi(\rho) \propto G(\rho) =$$
$$= \frac{1}{2(2\pi)^{3/2}}\int\limits_0^\infty \frac{d\tau}{\tau\sqrt{1-\exp(-2\tau)}}\exp\left(-\kappa^2\tau - \frac{\rho^2}{4\tau}\right). \tag{10}$$

При $\rho \to \infty$ интеграл вычисляется по методу перевала, что дает зависимость $\psi(\rho) \propto e^{-\kappa\rho}/\rho$, подтверждающую существование связанного состояния.

Для исследования поведения $\psi(\rho)$ при $\rho \to 0$ перепишем (10) в виде $G(\rho) = G_1 + G_2$, где

$$G_1 = \frac{1}{8\pi^{3/2}}\int\limits_0^\infty \frac{d\tau}{\tau^{3/2}}\exp\left(-\kappa^2\tau - \frac{\rho^2}{4\tau}\right) =$$
$$= \frac{1}{4\pi\rho}e^{-\kappa\rho} \approx \frac{1}{4\pi\rho} - \frac{\kappa}{4\pi},$$
$$G_2 = \frac{1}{2(2\pi)^{3/2}} \times$$
$$\times \int\limits_0^\infty \frac{d\tau}{\tau}\exp\left(-\kappa^2\tau\right)\left[\frac{1}{\sqrt{1-\exp(-2\tau)}} - \frac{1}{\sqrt{2\tau}}\right].$$

Из этих выражений и (1) получаем уравнение для нахождения параметра κ, определяющего по формуле (7) энергию связанного состояния:

$$f(\kappa) = \gamma, \tag{11}$$

где

$$f(\kappa) = -\kappa + \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \times$$
$$\times \int\limits_0^\infty \frac{d\tau}{\tau}e^{-\kappa^2\tau}\left[\frac{1}{\sqrt{1-\exp(-2\tau)}} - \frac{1}{\sqrt{2\tau}}\right]$$

Эта зависимость $f(\kappa)$ представлена кривой *1* на рис. 1. Из рисунка видно, что положительный корень κ уравнения (11) существует при любом знаке γ, включая и соответствующий отталкиванию между атомами случай $\gamma > 0$. Корень имеется даже при сильном отталкивании, $\gamma \gg 1$. В этом случае $\kappa = C \cdot \exp\left(-\gamma\sqrt{\pi/2}\right)$, где $C \sim 1$. В обратном предельном случае $\gamma < 0$, $|\gamma| \gg 1$, когда в свободном пространстве атомы образуют сильносвязанную молекулу, $\kappa \approx -\gamma$, т.е. адсорбция слабо влияет на энергию связи молекулы.

На примере осциллятора мы воспользовались разделением движения центра масс и относительного движения. Однако, как видно из уравнения

Рис. 1. Графики функции $f(\kappa)$ из (11) для разных модельных потенциальных энергий взаимодействия атомов с адсорбирующей их поверхностью тела: *1* – осцилляторный, *2* – прямоугольная яма с бесконечно высокими стенками, *3* – сепарабельный потенциал

(6), факт существования связанного состояния, по-видимому, связан только с особенностями относительного движения адсорбированных атомов. По этой причине с целью обобщения выводов мы рассмотрели уравнение (6) для относительного движения с другими энергиями взаимодействия. Аналогичная кривой *1* зависимость, полученная для потенциала $u(x)$, принимающего значения $u(x) = +\infty$ при $|x| > a$, $u(x) = 0$ при $|x| < a$, изображена кривой *2*. Расчет проведен в единицах $\hbar = m = a = 1$.

В этих двух случаях адсорбированные атомы не могут выйти в свободный объем, поскольку отделены от него бесконечно высокими потенциальными стенками. Однако связанное состояние имеется и в присутствии непрерывного спектра, когда атомы могут покинуть поверхность. Об этом, за неимением аналитических решений для простых потенциалов, свидетельствует расчет, проведенный, для сепарабельного адсорбционного потенциала, действующего на волновую функцию $\psi(\boldsymbol{\rho}, x)$ относительного движения по правилу

$$[\hat{u}\psi](\boldsymbol{\rho}, x) = -\beta\varphi(x) \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x')\,\psi(\boldsymbol{\rho}, x')\,dx',$$

где $\varphi(x) = \exp(-|x|)$. Характерная длина этого потенциала вместе с m и $\hbar$, как и выше, положена равной единице. Результаты представлены кривой *3*, соответствующей $\beta = 4/3$. При таком значении этого параметра имеется одно связанное адсорбционное состояние с волновой функцией $\sqrt{2/5}\,(1 + |x|)\exp(-|x|)$ и энергией -1, отсчитанной от границы непрерывного спектра.

Обсуждаемое здесь явление, подобное известному ефимовскому эффекту (наличие связанных состояний в системе трех отталкивающихся частиц) [6] (см. также работы [7–9]), носит сугубо квантово-механический характер, и поэтому не может быть объяснено на основе простых качественных соображений. Некоторый намек на природу этого явления можно усмотреть из предельного случая $\gamma \to 0$. Раскладывая ВФ $\psi(\mathbf{r})$ по полному базису гамильтониана (3), получим бесконечную цепочку зацепляющихся уравнений, которые становятся независимыми при $\gamma = 0$. В этом случае, т.е. при $\gamma = 0$, никакого связанного состояния не обнаруживаем. В действительности, как видно из рис. 1, в пределе $\gamma \to 0$ параметр κ стремится к некой постоянной величине порядка единицы, зависящей от адсорбционного потенциала. Это означает, что теория возмущений по параметру γ, которая подразумевается при таком подходе, неприменима. Следовательно, ключевую роль в появлении связанного состояния играют закрытые каналы, соответствующие возбужденным собственным состояниям гамильтониана (3), вклад от которых отбрасывается при рассмотрении задачи в рамках теории возмущений. Впрочем, такое рассуждение нельзя назвать простым объяснением. Однако уравнение Шредингера было решено точно, поэтому результаты достоверны.

По нашему мнению, указанное в работе явление относится к разряду ефимовских состояний. В нашем случае роль третьей частицы играет бесконечно тяжелое тело, на котором адсорбируются отталкивающиеся частицы.

Вывод о существовании связанного состояния означает, что двумерный бозе-газ атомов на поверхности будет неустойчивым.

Может возникнуть сомнение в применимости к рассмотренной задаче потенциалов нулевого радиуса, поэтому представляет интерес численное решение соответствующего уравнения Шредингера с реалистическими потенциалами взаимодействия атомов друг с другом и с поверхностью.

Работа осуществлена в рамках исследования, проводимого при поддержке НИЦ “Курчатовский институт” (приказ # 1918 от 24.09.2020 г.).

1. А. И. Сафонов, С. А. Васильев, И. С. Ясников, И. И. Лукашевич, С. Яккола, Письма в ЖЭТФ **61**(12), 998 (1995).
2. A. I. Safonov, S. A. Vasilyev, I. S. Yasnikov, E. Tjukanov, I. I. Lukashevich, and S. Jaakkola, Czech. J. Phys. **46**(1), 539 (1996).

3. A. I. Safonov, S. A. Vasilyev, I. S. Yasnikov, I. I. Lukashevich, and S. Jaakkola, Phys. Rev. Lett. **81**(21), 4545 (1998).
4. П. В. Елютин, В. Д. Кривченков, *Квантовая механика*, Наука, М. (1976).
5. Ю. Н. Демков, В. Н. Островский, *Метод потенциалов нулевого радиуса в атомной физике*, изд-во Ленингр. ун-та, Л. (1975).
6. В. И. Ефимов, ЯФ **12**, 1080 (1970).
7. С. П. Меркурьев, Л. Д. Фаддеев, *Квантовая теория рассеяния для систем нескольких частиц*, Наука, М. (1985).
8. В. Б. Беляев, *Лекции по теории малочастичных систем*, Энергоатомиздат, М. (1986).
9. Ф. М. Пеньков, ЖЭТФ **106**, 1046 (1994).