



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P4-96-305

Ф.М.Пеньков

ТРЕХАТОМНЫЕ КЛАСТЕРЫ

Направлено в «Журнал экспериментальной и теоретической физики»

1996

В приближении Борна — Оппенгеймера получено уравнение для эффективного взаимодействия трех атомов, связанных одним электроном. В случае малой энергии связи в паре «электрон + атом» между атомами возникают дальнедействующие силы, обеспечивающие связанные состояния при размерах трехатомного кластера в несколько десятков ангстрем. В качестве примеров рассмотрены системы из атомов щелочных металлов.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики им. Н.Н.Боголюбова ОИЯИ.

• Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 1996

The equation for effective interaction of three atoms coupled with one additional electron is found in the framework of Born — Oppenheimer approximation. In case of weak connection of «electron + atom» pair the long-range forces between atoms appear that provide large-scale bound states. The dimensions of these states can be some tens Ångströms. The systems of alkaline atoms are considered as an example.

The investigation has been performed at the Bogoliubov Laboratory of Theoretical Physics, JINR.

1 Введение

В настоящее время широко изучаются способы образования и свойства вещества в кластерной фазе. Так Маныкиным и соавторами [1, 2] была предложена модель вещества, состоящего из высоковозбужденных атомов, устойчивость которого определялась большим перекрытием волновых функций валентных электронов. Позднее эта модель была использована для объяснения кластерных свойств холодной плазмы атомов цезия [3]. В настоящей работе предлагается иной механизм удержания сильно разреженного кластера, базирующийся на малых энергиях сродства электрона с нейтральным атомом.

Ранее [4] прямым анализом уравнений Фаддеева [5] было показано, что эффективный потенциал (ЭП) взаимодействия двух атомов в системе "два атома и электрон" при реальных масштабах электрон-атомного сродства имеет дальнедействующие слагаемые ефимовского [6] и квазикулоновского типа, пропорциональные $1/r^2$ и $1/r$ соответственно, которые определяют асимптотическую часть спектра такой системы. При этом квазиклассический предел для ЭП совпадает с эффективным потенциалом [7], полученным из уравнения Шредингера в приближении Борна – Оппенгеймера. Автомодельность ЭП на расстояниях, больших характерного радиуса действия парных сил, позволяет использовать для анализа удобные парные потенциалы типа сепарабельного потенциала Ямагучи.

Оказывается, в системе "три атома и электрон" ЭП межатомного взаимодействия также имеет дальнедействующие части с константами связи, большими, чем в случае системы "два атома и электрон". Ниже, для простоты, будут использоваться термины "трехатомная" и "двухатомная" система, без упоминания электрона, присутствие которого и определяет здесь двухатомные или трехатомные эффективные потенциалы.

Эффективный потенциал такой трехатомной системы является локальным, но трехчастичным, то есть не разбивается на сумму парных взаимодействий. Трехчастичные силы представляют серьезную проблему для анализа спектра такой системы, а квазиклассичность движения делает практически невозможным численный расчет состояний системы реальных атомов. Кроме того, наиболее интересной является область энергий выше двухчастичного порога, когда два атома из трех могут образовать связанное состояние, а третья частица окажется в непрерывном спектре. Поэтому для полного анализа нужно исследовать не только спектр, но и серии резонансов, в которых может находиться трехатомная система. В настоящей работе будет дана схема построения эффективного потенциала трехатомной подсистемы четырехчастичной задачи в рамках приближения Борна – Оппенгеймера и рассмотрены его свойства лишь для некоторых конфигураций трех атомов, необходимые для иллюстрации утверждений о дальнедействующем характере ЭП и квазиклассичности спектра.

2 Эффективный потенциал

Для рассмотрения четырехчастичной системы, состоящей из трех атомов и электрона, введем удобные здесь координаты Якоби с инвариантной относительно перестановок атомов координатой электрона. Пусть \mathbf{r}_α и ρ_α — стандартные трехчастичные координаты Якоби для атомов. При этом \mathbf{r}_α соединяет пару атомов, а ρ_α — вектор, направленный от центра инерции этой пары к третьему атому. Индекс $\alpha = 1, 2, 3$ определяет одну из трех возможных систем. Тогда координатой электрона \mathbf{x} будет вектор, соединяющий положение электрона и центр инерции трех атомов.

С учетом малости массы электрона, по сравнению с атомной, схема построения эффективного потенциала в приближении Борна — Оппенгеймера заключается в нахождении величины $U(\mathbf{r}, \rho)$ из уравнения¹

$$-\frac{1}{2\mu}\Delta_x\Psi + \sum_{i=1}^3 v(x_i)\Psi = U(\mathbf{r}, \rho)\Psi, \quad (1)$$

где μ — масса электрона, а $v(x_i)$ — парный потенциал взаимодействия электрона и атома с номером i . Далее будут использоваться одноранговые сепарабельные потенциалы, действующие только в S -волне. Действие такого потенциала на волновую функцию можно представить в форме

$$v(t)\Psi = \nu(t) \langle \nu(t')\Psi(t') \rangle,$$

где угловые скобки обозначают интегрирование по всему пространству переменной t' .

Сепарабельный вид парного потенциала определяет простую схему построения уравнения для потенциала U . Для этого нужно сделать преобразование Фурье по переменной \mathbf{x} . При этом координаты ρ и \mathbf{r} , обозначаемые ниже как шестимерный вектор \mathbf{R} , не затрагиваются. Фурье-образы величин $v(x_i)\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{x})$ имеют простой вид типа

$$\exp(i\mathbf{k}\mathbf{a}_i)\nu(k) \langle \nu(k)\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{a}_i)\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{k}) \rangle,$$

где вектор \mathbf{a}_i соединяет положение атома с номером i и центр инерции трехатомной системы. Далее можно выразить $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{k})$ через неизвестные величины в угловых скобках и, проецируя ее на функции $\nu(k)\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{a}_i)$ для каждого i , получить однородную систему уравнений, которая разрешается при нулевом детерминанте. Таким образом получается уравнение

$$(G(0) - 1)^3 + 2G_1G_2G_3 - (G_1^2 + G_2^2 + G_3^2)(G(0) - 1) = 0 \quad (2)$$

¹В этой работе постоянная Планка $\hbar = 1$

для эффективного потенциала U , который входит в усредненные по импульсам функции Грина $G_i \equiv G(r_i)$:

$$G(r) = \langle \nu(k) \frac{\exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})}{U - k^2/2\mu} \nu(k) \rangle. \quad (3)$$

Здесь векторы \mathbf{r}_i соединяют два атома, то есть совпадают с координатами \mathbf{r}_α при соответствующем выборе набора координат Якоби. Для определенности пара частиц будет нумероваться по номеру третьей частицы.

Уравнение (2) с определением (3) справедливо для любых сепарабельных потенциалов. Ниже будет рассматриваться потенциал Ямагучи, имеющий вид

$$\nu(k)\nu(k') = -\frac{4\pi}{\mu} \frac{(\kappa + \beta)^2\beta}{(\beta^2 + k^2)(\beta^2 + k'^2)},$$

где величина κ является волновым числом реального ($\kappa > 0$) или виртуального ($\kappa < 0$) состояний с энергией $\varepsilon = -\kappa^2/2\mu$, а β определяет обратный радиус действия парного потенциала и, как следствие, его глубину $\beta^2/2\mu$. Простое интегрирование даст выражение для $G(r)$:

$$G = \left(\frac{\beta + \kappa}{\beta + u}\right)^2 \left(\frac{2\beta}{(\beta - u)^2} \frac{\exp(-ru) - \exp(-r\beta)}{r} - \frac{\beta + u}{\beta - u} \exp(-r\beta) \right). \quad (4)$$

Здесь определено волновое число потенциала $u = \sqrt{-2\mu U}$ при $\text{Re } u > 0$. В дальнейшем нам понадобятся значения функции (4) в нуле

$$G(0) = \left(\frac{\beta + \kappa}{\beta + u}\right)^2 \quad (5)$$

и в предельном случае $r \gg \beta^{-1}$:

$$G(r) \rightarrow \left(\frac{\beta + \kappa}{\beta + u}\right)^2 \left(\frac{2\beta}{(\beta - u)^2} \frac{\exp(-ru)}{r} \right). \quad (6)$$

3 Свойства эффективного потенциала

Рассмотрим ЭП в нуле. Положив r_i равным нулю, из уравнения (2) получим простое выражение

$$3G(0) = 1,$$

показывающее, что волновое число ЭП отвечает утроенной глубине парного электрон-атомного взаимодействия, поскольку в парной задаче на собственные значения для электрон-атомной системы множитель 3 отсутствует. С учетом (5) глубина трехатомного потенциала в нуле определяется волновым числом u_{lim} :

$$u_{lim} = (\sqrt{3} - 1)\beta + \sqrt{3}\kappa,$$

которое обращается в нуль только для виртуального значения волнового числа электрон-атомного взаимодействия. Эффективный же потенциал трехатомной системы существует при $\kappa > -0,423 \beta$.

Приведенные выше уравнения для эффективного потенциала годны для любого сепарабельного взаимодействия, которое определяет детали парных сил на малых расстояниях. Ниже мы будем рассматривать случай резонансного взаимодействия, когда волновое число связанного состояния много меньше обратного радиуса действия парных сил. Для потенциала Ямагучи резонансность определяется условием $\kappa/\beta \ll 1$. В этом случае амплитуда парного электрон-атомного взаимодействия определяется ближайшим полюсом в точке связанного (реального или виртуального) состояния и не зависит от деталей парных сил, то есть от выбора потенциала. Для ЭП трехатомной системы такая независимость будет выполняться при $r_i \gg \beta^{-1}$.

Рассмотрим в резонансном случае уравнение (2). С учетом (6) оно упрощается до вида, не зависящего от β :

$$1 - 2f_1 f_2 f_3 - f_1^2 - f_2^2 - f_3^2 = 0; \quad (7)$$

$$f_i = \frac{\exp(-\kappa r_i) \exp(-c_i)}{c_i}, \quad c_i = (u - \kappa) r_i.$$

Величины c_i определяют поведение ЭП по координате r_i :

$$U = -\frac{c_i^2}{2\mu r_i^2} - \frac{c_i \kappa}{\mu r_i} + \varepsilon,$$

и имеют смысл "констант" связи, которые зависят от взаимного расположения атомов.

Вид уравнения (7) позволяет сделать предварительные выводы о поведении ЭП. Во-первых, чем больше величина f_i , тем меньше соответствующая ей константа связи. Во-вторых, условие разрешимости (7) накладывает ограничения на величины f_i :

$$f_i^2 + f_j^2 \leq 1, \quad i \neq j,$$

для любой пары координат. Таким образом, предельное значение $f_i = 1$ и, следовательно, минимальное значение для c_i достигается только в том случае, когда остальные две компоненты равны нулю, соответствуя конфигурации $\rho_\alpha \gg r_\alpha$ для какой-либо пары атомов. Этот случай отвечает двум изолированным атомам, ЭП которых имеет ярко выраженные дальнедействующие слагаемые с константой связи c_{lim} . В частности, в области $\kappa r_i \ll 1$ предельное значение константы связи $c_{lim} = 0,567...$ является решением уравнения $c = \exp(-c)$. При любых других конфигурациях трех атомов $f_i < 1$ и $c_i > c_{lim}$. Таким образом, парный двухатомный потенциал является верхним пределом трехатомного взаимодействия.

Как и в двухатомном случае [4], при $\kappa > 0$ асимптотическое значение u стремится к κ , отвечая реальной электрон-атомной связи. В случае $\kappa r_i \ll 1$ функции f_i зависят только от c_i , и поэтому поведение ЭП определяется этими переменными. В двухатомном случае такая зависимость сразу приводила к дальнедействующим потенциалам ефимовского и квазикулоновского типов. В трехатомном случае ситуация сложнее, поскольку имеются три независимые координаты, определяющие треугольник частиц.

Разумеется, для пространственных конфигураций трех тел, которые задаются одной координатой r , мы возвращаемся к случаю дальнедействия так же, как и в двухатомном случае [4], но с другими значениями константы c . Примерами могут служить конфигурации с $\rho_i \rightarrow 0$, когда атомы расположены на одной линии симметрично относительно атома с номером i , или конфигурация равностороннего треугольника. В первом случае, считая для определенности $\rho_1 = 0$, получаем $r_2 = r_3 = r_1/2$. Тогда уравнение (7) даст уравнение для c :

$$c^2 = (8 + c) \exp(-c),$$

с единственным решением $c = 1,473...$

Для конфигурации равностороннего треугольника ($r_1 = r_2 = r_3 = r$) уравнение (7) редуцируется к виду

$$c = 2 \exp(-c), \quad (8)$$

которое отличается от двухатомного случая [4] фактором 2, и поэтому дает большую константу связи $c = 0,8526...$

Нетрудно показать, что эта конфигурация атомов является неустойчивой, то есть любое отклонение от конфигурации равностороннего треугольника имеет более глубокий ЭП. Для того чтобы убедиться в этом, рассмотрим вариацию δu при отклонении системы от этой конфигурации при фиксированном моменте инерции или $R^2 = (r_1^2 + r_2^2 + r_3^2)/3$. Заметим, что постоянство момента инерции mR^2 означает независимость кинетической энергии при таких вариациях.

Варьируя уравнение (2) по u и по r_i^2 , с учетом постоянства R и знаков производных $\partial G/\partial u$ получим

$$\delta u = M \left(\frac{3}{2} (\delta_1^2 + \delta_2^2) + (\delta_1 + \delta_2)^2 \right); \quad \delta_i = \delta r_i^2, \quad M > 0.$$

Таким образом, волновое число достигает минимального, а ЭП максимального значения (ЭП_{max}) в конфигурации атомов "равносторонний треугольник". Поэтому, используя ЭП_{max} , можно получить оценку снизу на количество уровней и сделать заключение о дальнедействии при произвольном положении атомов.

Уравнение движения трех атомов содержит шесть независимых координат. Удобно выбрать гиперсферические координаты (см., например, обзор

[8]). Поскольку для утверждений о дальнедействующем характере эффективного потенциала достаточно рассмотреть только S -волновое движение в каждой паре, то переменными уравнения Шредингера будут только гиперрадиус R и гиперугол χ :

$$R^2 = \frac{2}{3}\rho^2 + \frac{1}{2}r^2; \quad \text{tg}(\chi) = \sqrt{\frac{3}{4}} \frac{r}{\rho}.$$

В этих переменных движение атомов описывается уравнением Шредингера, которое для волновой функции $\Phi(R, \chi)$ с выделенным стандартным фактором $1/r\rho$ представляется в виде

$$-\frac{1}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial R^2} \Phi + \frac{1}{R} \frac{\partial}{\partial R} \Phi + \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2}{\partial \chi^2} \Phi \right) + U(R, \chi) \Phi = E \Phi, \quad (9)$$

где m — масса атома. При этом Φ должна принимать нулевые значения при $R = 0$, $\chi = 0$, $\chi = \pi/2$ и, поскольку рассматривается задача на собственные значения, функция Φ должна быть квадратично интегрируемой.

Рассмотренные эффективные потенциалы имеют масштаб потенциальной энергии взаимодействия электрона и атома, то есть составляют доли электронвольта, тогда как дебройлевская кинетическая энергия атомов на атомных масштабах расстояний составляет тысячные доли электронвольта. Таким образом, движение атомов существенно квазиклассично. Чтобы убедиться в этом, рассмотрим решения уравнения (9) с ЭП_{max}, определяемым конфигурацией равностороннего треугольника. Поскольку ЭП_{max} не зависит от χ , то переменные разделяются и решение можно искать в виде суммы функций $A_K(R)B_K(\chi)$, решая задачу на собственные значения для функций $B_K(\chi)$, которые должны обращаться в ноль при $\chi = 0$ и $\chi = \pi/2$. Решения очевидны и дают собственные значения: $-4K^2$ ($K=1,2,3,\dots$), приводящие к добавочному потенциалу отталкивания в форме $4K^2/2mR^2$. Уравнение для $A(R)$ квазиклассично. В самом деле, вводя константу $\gamma = \sqrt{m/\mu}$ и учитывая, что $\gamma \gg 1$, можно искать разложение действия S по γ :

$$S = \gamma s_0 + s_1 + \dots$$

Подставляя $A(R)$ в форме $\exp(iS)$ в уравнение (9), получаем обычное квазиклассическое решение с правилом квантования Бора — Зоммерфельда в виде

$$\gamma \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} \sqrt{u^2 + 2\mu E - \frac{4K^2 - 0.25}{\gamma^2 R^2}} dR = \pi \left(n + \frac{3}{4} \right). \quad (10)$$

Последнее соотношение можно использовать для оценок количества уровней, положив энергию равной энергии электрон-атомной связи или нулю для виртуального состояния. Далее нужно просуммировать по всем K , которые

дают число $n > 0$. Поскольку ЭП на малых расстояниях зависит от выбранной модели как электрон-атомного, так и парного атом-атомного взаимодействия, то разумно выбирать границу R_{\min} в области большей, чем характерные масштабы этих взаимодействий. Такой выбор левой границы отвечает модели с дополнительным межатомным отталкиванием на меньших расстояниях. Увеличивая R_{\min} , можно добиться исчезновения связанных состояний. Эта граница и будет определять реальный масштаб дальнего действия ЭП для конфигурации равностороннего треугольника.

Для демонстрации высказанных утверждений хорошо подходит ряд щелочных металлов, которые имеют небольшую энергию связи (сродства) электрона и атома в S -волне. Мы приведем оценки для ${}^6\text{Li}$ и ${}^{133}\text{Cs}$ с энергией сродства 0,62 и 0,47 эВ соответственно [9]. Оценки для количества уровней рассчитывались по области большей 5 боровских радиусов, то есть 2,65 Å. При этом использовалось асимптотическое уравнение (7). Итак, система ${}^6\text{Li}_3^-$ имеет более чем $1,6 \cdot 10^3$ уровней и исчезает при радиусе отталкивания более 20 Å. Система ${}^{133}\text{Cs}_3^-$ имеет более чем $4,0 \cdot 10^4$ уровней и исчезает при радиусе отталкивания более 34 Å. Поскольку же для расчетов использовалась конфигурация с самым мелким ЭП, то приведенные оценки являются оценками снизу.

4 Заключение

Механизмы квантового дальнего действия в системе тяжелых частиц с почти классической динамикой не меняются при переходе от двухатомной задачи [4] к трехатомной и объясняются большим характерным размером электронного облака добавочного электрона. Эта же физика дальнего действия должна присутствовать и в системах с большим количеством атомов. Особенностью таких кластеров должны быть отрицательный заряд, большие средние расстояния между атомами, а для атомов с незаполненными оболочками валентных электронов еще и магнитные свойства, связанные с выстраиванием их спинов антипараллельно спину внешнего электрона, который связывает систему. Кандидатами на образование таких кластеров могут быть не только атомы с небольшим реальным сродством к электрону, но и с малой виртуальной связью. Выше рассматривалось эффективное взаимодействие трех атомов в основном состоянии в присутствии внешнего электрона, но механизм такого взаимодействия относится к межатомным степеням свободы и не исключает рассмотрение возбужденных атомов. В этом случае можно говорить о добавочном дальнедействующем потенциале притяжения между атомами в такой среде.

Работа выполнена в рамках проекта К-40-96.

Литература

- [1] Э.А. Маныкин, М.И. Ожован, П.П. Полуэктов, *ЖЭТФ* **84**, 442 (1983)
- [2] Э.А. Маныкин, М.И. Ожован, П.П. Полуэктов, *Укр. физ. журн.* **34**, 146 (1989).
- [3] R. Svenson, L. Holmid and L. Lundgren, *J. Appl. Phys.* **70**, 1489 (1991).
- [4] Ф.М. Пеньков, *ЖЭТФ* **106**, 1046 (1994).
- [5] Л.Д. Фаддеев, *ЖЭТФ* **39**, 1459 (1960).
- [6] В.Ефимов, *ЯФ* **12**, 1980 (1970).
- [7] A.C.Fonseca, E.F.Redish and P.E.Shanley, *Nucl. Phys.* **A320**, 273 (1979).
- [8] R.T.Pack and A.Parker, *J. Chem. Phys.* **87**, 3888 (1987)
- [9] А.А. Радциг, Б.М. Смирнов, *Параметры атомов и атомных ионов*, Энергоатомиздат, Москва (1986), с. 116.

Рукопись поступила в издательский отдел
21 августа 1996 года.