

ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВО ПРИТЯЖЕНИЕ АТОМОВ ВОДОРОДА

А. М. Ишханян^{a,b}, В. П. Крайнов^{c*}

^a Российско-Армянский университет
0051, Ереван, Армения

^b Институт физических исследований Национальной академии наук Армении
0203, Аштарак, Армения

^c Московский физико-технический институт
141700, Долгопрудный, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 7 февраля 2021 г.,
после переработки 10 февраля 2021 г.
Принята к публикации 10 февраля 2021 г.

Найдена потенциальная энергия ван-дер-ваальсова притяжения атомов водорода друг к другу на расстояниях R порядка a_B/α , где a_B — боровский радиус, $\alpha = e^2/\hbar c = 1/137$ — постоянная тонкой структуры. Энергия зависит от R согласно закону R^{-6} на расстояниях $a_B \ll R \ll a_B/\alpha$ и закону R^{-7} на расстояниях $R \gg a_B/\alpha$.

DOI: 10.31857/S0044451021060000

1. ВВЕДЕНИЕ

Ван-дер-ваальсово притяжение между атомами и молекулами на расстояниях, больших по сравнению с размерами атомов и молекул, есть следствие различных электромагнитных сил между телами. Эти силы обусловлены как непосредственным взаимодействием зарядов, так и полем электромагнитного вакуума. Теория ван-дер-ваальсова притяжения детально описана в монографии [1]. В настоящей работе мы вычисляем потенциальную энергию ван-дер-ваальсова притяжения атомов водорода друг к другу на расстояниях R порядка a_B/α , где a_B — боровский радиус, $\alpha = e^2/\hbar c = 1/137$ — постоянная тонкой структуры. Энергия зависит от R как R^{-6} на расстояниях $a_B \ll R \ll a_B/\alpha$ и как R^{-7} на расстояниях $R \gg a_B/\alpha$.

Элемент новизны состоит в использовании точного аналитического выражения для динамической поляризуемости атома водорода в случае мнимой частоты на основе простых выражений (28), (29) (см. ниже) для сил осциллятора связанно-связанных и связанно-свободных переходов. Прежде всего это касается формулы (29) для связанно-свободных переходов, для которых ранее использовались разно-

образные приближения с той или иной степенью точности. Так, в работе [2] для описания переходной области использовалась приближенная модельная функция в виде арктангенса. В статье [3] для определения динамической поляризуемости атома водорода бралось приближенное разложение по степеням частоты (до восьмой степени включительно). Аналогично в статье [4] бесконечные сходящиеся ряды для динамической поляризуемости обрывались на определенном числе слагаемых. Модельные аппроксимации для динамической поляризуемости атома гелия рассматривались в работах [5, 6].

В случае $R \gg a_B/\alpha$ притяжение между атомами создается полем электромагнитного вакуума, которое приводит к поляризации атомов. Рассмотрим большой резонатор с идеально проводящими стенками. Сначала считаем, что в резонаторе имеется только один атом. Найдем изменение какой-то собственной частоты ω фотона вакуумного электромагнитного поля от внесения этого атома в резонатор. Уравнения Максвелла для напряженностей вакуумных полей на этой частоте в отсутствие атома имеют вид

$$\operatorname{rot} \mathbf{E} = \frac{i\omega}{c} \mathbf{H}, \quad \operatorname{rot} \mathbf{H} = -\frac{i\omega}{c} \mathbf{E}. \quad (1)$$

При внесении первого атома появляется ток \mathbf{j}' , на малую величину меняется собственная частота ω и уравнения Максвелла приобретают вид

* E-mail: vpkrainov@mail.ru

$$\text{rot } \mathbf{E}' = \frac{i\omega'}{c} \mathbf{H}', \quad \text{rot } \mathbf{H}' = \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}' - \frac{i\omega'}{c} \mathbf{E}'. \quad (2)$$

Умножая первое уравнение в (2) на \mathbf{H}^* , а второе уравнение на $-\mathbf{E}^*$, получим

$$\begin{aligned} \mathbf{H}^* \text{rot } \mathbf{E}' &= \frac{i\omega'}{c} \mathbf{H}^* \cdot \mathbf{H}', \\ -\mathbf{E}^* \text{rot } \mathbf{H}' &= -\frac{4\pi}{c} \mathbf{j}' \cdot \mathbf{E}^* + \frac{i\omega'}{c} \mathbf{E}^* \cdot \mathbf{E}'. \end{aligned} \quad (3)$$

Умножая сопряженные к (1) уравнения: первое на \mathbf{H}' , а второе на $-\mathbf{E}'$, получим

$$\begin{aligned} \mathbf{H}' \text{rot } \mathbf{E}^* &= -\frac{i\omega}{c} \mathbf{H}' \cdot \mathbf{H}^*, \\ -\mathbf{E}' \text{rot } \mathbf{H}^* &= -\frac{i\omega}{c} \mathbf{E}' \cdot \mathbf{E}^*. \end{aligned} \quad (4)$$

Складывая почленно все уравнения (3) и (4), находим ($\delta\omega_1 = \omega' - \omega \ll \omega$)

$$\begin{aligned} \text{div} \{ [\mathbf{E}', \mathbf{H}^*] + [\mathbf{E}^*, \mathbf{H}'] \} = \\ = i \frac{\delta\omega_1}{c} (\mathbf{H}^* \cdot \mathbf{H}' + \mathbf{E}^* \cdot \mathbf{E}') - \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}' \cdot \mathbf{E}^*. \end{aligned} \quad (5)$$

Интегрируя (5) по всему объему резонатора и используя теорему Гаусса, получим, что левая часть (5) обращается в нуль из-за граничных условий для полей на идеально проводящих стенках резонатора. Следовательно,

$$i \delta\omega_1 \int (\mathbf{H}^* \cdot \mathbf{H}' + \mathbf{E}^* \cdot \mathbf{E}') dV = 4\pi \int \mathbf{j}' \cdot \mathbf{E}^* dV. \quad (6)$$

В левой части этого уравнения возмущенные поля можно заменить на невозмущенные, так как возмущение (атом) занимает ничтожно малую часть объема резонатора. Получаем

$$2i \delta\omega_1 \int |\mathbf{E}|^2 dV = 4\pi \int \mathbf{j}' \cdot \mathbf{E}^* dV. \quad (7)$$

А в правой части (6) интегрирование проводится по малому объему, в котором находится атом, и где вакуумное электрическое поле можно вынести за знак интеграла:

$$\begin{aligned} \int \mathbf{j}' \cdot \mathbf{E}^* dV &= \mathbf{E}^* \int \mathbf{j}' dV = \mathbf{E}^* \int \varrho \mathbf{v}_1 dV = \\ &= \mathbf{E}^* \frac{\partial}{\partial t} \int \varrho \mathbf{r}_1 dV = \mathbf{E}^* \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{d}_1 = \\ &= -i\omega E^* \mathbf{d}_1 = -i\omega \beta |\mathbf{E}|^2. \end{aligned} \quad (8)$$

Здесь β — поляризуемость атома водорода, которую, как мы увидим ниже, при $R \gg a_B/\alpha$ можно заметить на статическую, так как характерные энергии

фотонов $\hbar\omega$ электромагнитного вакуума, осуществляющих поляризацию, имеют порядок величины $\hbar\omega \propto \hbar c/R \ll Ry$. Здесь $Ry = me^4/\hbar^2 = 26.2$ эВ. Статическая поляризуемость атома водорода равна

$$\beta = \frac{9}{2} a_B^3 = 0.66 \text{ \AA}. \quad (9)$$

Из (7) и (8) получим сдвиг частоты из-за наличия первого атома в резонаторе в точке \mathbf{r}_1 [7]:

$$\frac{\delta\omega_1}{\omega} = -\frac{2\pi\beta |\mathbf{E}(\mathbf{r}_1)|^2}{\int |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2 dV}. \quad (10)$$

2. ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВО ПРИТЯЖЕНИЕ НА РАССТОЯНИЯХ $R \gg a_B/\alpha$

Для нахождения ван-дер-ваальсова притяжения на расстояниях $R \gg a_B/\alpha$ добавим в резонатор второй атом в точку \mathbf{r}_2 ; $\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 = \mathbf{R}$. В (10) добавится индуцированная напряженность поля второго атома в точке первого атома: $\mathbf{E}(\mathbf{r}_1) \rightarrow \mathbf{E}(\mathbf{r}_1) + \mathbf{E}^{induced}(\mathbf{r}_1)$. Выделим из (10) сдвиг частоты, связанный только с взаимодействием атомов друг с другом:

$$\frac{\delta\omega}{\omega} = -\frac{4\pi\beta \text{Re}(\mathbf{E}^*(\mathbf{r}_1) \cdot \mathbf{E}^{induced}(\mathbf{r}_1))}{\int |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2 dV}. \quad (11)$$

Определим вещественную напряженность поля свободной стоячей электромагнитной волны в резонаторе

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}) &= E_\omega \mathbf{e}_\lambda \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}), \quad k = \frac{\omega}{c}, \quad \mathbf{e}_\lambda \cdot \mathbf{k} = 0, \\ \lambda &= 1, 2, \quad |\mathbf{e}_\lambda| = 1. \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь \mathbf{e}_λ — единичный вектор поляризации поперечного фотона. Второе решение $\sin(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$ внесет нулевой вклад в (11), так как для него $\mathbf{E}(\mathbf{r}_1 = 0) = 0$.

Индуцированная вещественная напряженность электрического поля стоячей волны $\mathbf{E}^{induced}(\mathbf{r}_1)$ в резонаторе, создаваемая индуцированным дипольным моментом второго атома \mathbf{d}_2 в точке, где находится первый атом, определяется хорошо известным из теории поля выражением [8]:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}^{induced}(\mathbf{r}_1) &= \text{Re} \left\{ \left(-\frac{k^2}{R} - i \frac{3k}{R^2} + \frac{3}{R^3} \right) \mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{d}_{2\omega}) + \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{k^2}{R} + i \frac{k}{R^2} - \frac{1}{R^3} \right) \mathbf{d}_{2\omega} \right\} \exp(ikR). \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь $\mathbf{n} = \mathbf{R}/R$. Мы взяли произвольные расстояния, а не волновую зону; выше уже отмечалось,

что характерная величина $\omega R/c$ порядка единицы, несмотря на большие расстояния R . Дипольный момент равен

$$\mathbf{d}_{2\omega} = \beta \mathbf{E}(\mathbf{r}_2). \quad (14)$$

Из (11) находим энергию взаимодействия атомов как отрицательный сдвиг энергии основного состояния гармонического осциллятора $\hbar\omega/2$, просуммированный по всем положительным частотам (первый атом для определенности помещаем в начало координат):

$$U(R) = - \sum_{\mathbf{k}, \lambda} \frac{2\pi \beta \hbar \omega (\mathbf{E}(0) \cdot \mathbf{E}^{induced}(0))}{\int |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2 dV}, \quad (15)$$

$$\sum_{\mathbf{k}} = V \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3}, \quad \omega > 0.$$

При этом, суммируя по двум поляризациям, можно, используя (12), вычислить знаменатель в (15):

$$\int |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2 dV = E_\omega^2 V. \quad (16)$$

Как и должно быть, нормировочный объем резонатора V сокращается в наблюдаемой величине потенциальной энергии. Из (15) видно, что величина E_ω также сокращается в выражении для $U(R)$. Поэтому ее дальше можно опустить.

В сферической системе координат с осью Z вдоль вектора \mathbf{R} обозначим угол между векторами \mathbf{R} и \mathbf{k} как ϑ . Переходим к вычислению числителя в (15). Имеем из (15)

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(0) \cdot \mathbf{E}^{induced}(0) &= \\ &= \beta \cos(k R \cos \vartheta) \operatorname{Re} \exp(i k R) \times \\ &\times \left\{ \left(-\frac{k^2}{R} - i \frac{3k}{R^2} + \frac{3}{R^3} \right) \sum_{\lambda=1,2} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{e}_\lambda^*) (\mathbf{n} \cdot \mathbf{e}_\lambda) + \right. \\ &\left. + \sum_{\lambda=1,2} \mathbf{e}_\lambda^* \cdot \mathbf{e}_\lambda \left(\frac{k^2}{R} + i \frac{k}{R^2} - \frac{1}{R^3} \right) \right\}. \quad (17) \end{aligned}$$

Для суммирования по поляризациям фотона в (17) используем формулу

$$\sum_{\lambda=1,2} e_{\lambda i} e_{\lambda j} = \delta_{ij} - \frac{k_i k_j}{k^2}. \quad (18)$$

Тогда

$$\begin{aligned} \sum_{\lambda=1,2} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{e}_\lambda^*) (\mathbf{n} \cdot \mathbf{e}_\lambda) &= n_i n_j e_{\lambda i}^* e_{\lambda j} = \\ &= n_i n_j \left(\delta_{ij} - \frac{k_i k_j}{k^2} \right) = 1 - \cos^2 \vartheta = \sin^2 \vartheta. \quad (19) \end{aligned}$$

Подставляя (17) и (19) в (15), находим (интегрирование идет только по положительным частотам, т. е. $k > 0$)

$$\begin{aligned} U(R) &= -\frac{\hbar \beta^2 c}{2\pi} \operatorname{Re} \int_0^\infty k^3 dk \exp(i k R) \times \\ &\times \int_0^\pi \sin \vartheta d\vartheta \cos(k R \cos \vartheta) \times \\ &\times \left\{ \left(-\frac{k^2}{R} - i \frac{3k}{R^2} + \frac{3}{R^3} \right) \sin^2 \vartheta + \right. \\ &\left. + 2 \left(\frac{k^2}{R} + i \frac{k}{R^2} - \frac{1}{R^3} \right) \right\}. \quad (20) \end{aligned}$$

Вычисляя элементарный интеграл по углу ϑ , получим

$$\begin{aligned} U(R) &= -\frac{\hbar \beta^2 c}{\pi R^7} \int_0^\infty dx \{ (2x^3 - 6x) \cos(2x) + \\ &+ (x^4 - 5x^2 + 3) \sin(2x) \}. \quad (21) \end{aligned}$$

При интегрировании учтем, что осциллирующие тригонометрические функции на бесконечности при усреднении дают нуль. Получаем известный результат [9]:

$$U(R) = -\frac{23 \hbar \beta^2 c}{4\pi R^7} = -\frac{1863}{16\pi \alpha} \left(\frac{a_B}{R} \right)^7 \operatorname{Ry}. \quad (22)$$

3. ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВО ПРИТЯЖЕНИЕ НА РАСТОЯНИЯХ $a_B \ll R \ll a_B/\alpha$

Теперь обратимся к меньшим расстояниям, $a_B \ll R \ll a_B/\alpha$. В этом случае нельзя выносить динамическую поляризуемость атома за знак интеграла и заменять ее на статическую. Перепишем выражение (21) в тождественном виде:

$$\begin{aligned} U(R) &= -\frac{\hbar c}{\pi R^7} \operatorname{Im} \int_0^\infty dx \beta^2(x) \exp(2ix) \times \\ &\times \{ (2ix^3 - 6ix) + (x^4 - 5x^2 + 3) \}. \quad (23) \end{aligned}$$

В выражении (23) сдвинем контур интегрирования на верхнюю половину мнимой оси, т. е. заменим $x = iz$. Получаем

$$\begin{aligned} U(R) &= -\frac{\hbar c}{\pi R^7} \int_0^\infty dz \beta^2(iz) \exp(-2z) \times \\ &\times \{ (2z^3 + 6z) + (z^4 + 5z^2 + 3) \}. \quad (24) \end{aligned}$$

При условии $R \ll a_B/\alpha$ в интеграле (24) существенны значения $z \ll 1$, так как этот интеграл обрывается быстрым убыванием поляризуемости $\beta^2(iz)$. Тогда интеграл существенно упрощается, так как в нем можно заменить экспоненту на единицу, а из пяти слагаемых оставить только последнее. Итак, заменяя $z = kR = \omega R/c$, находим

$$U(R) = -\frac{3\hbar c}{\pi R^7} \int_0^\infty dz \beta^2(iz) = -\frac{3\hbar}{\pi R^6} \int_0^\infty d\omega \beta^2(i\omega). \quad (25)$$

4. ДИНАМИЧЕСКАЯ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ АТОМА ВОДОРОДА

Динамическая поляризуемость атома водорода для мнимых значений частоты быстро убывает с увеличением частоты. Точное выражение для динамической поляризуемости имеет вид

$$\beta(i\omega) = \sum_{n=2}^\infty \frac{f_n}{\omega_{n1}^2 + \omega^2} + \int_0^\infty \frac{f_k}{\omega_{k1}^2 + \omega^2} dk. \quad (26)$$

Здесь определены частоты переходов

$$\omega_{n1} = \frac{1 - 1/n^2}{2}, \quad \omega_{k1} = \frac{1 + k^2}{2}$$

и силы осцилляторов для связанно-связанных f_n и связанно-свободных f_k дипольных переходов. Они удовлетворяют правилу сумм:

$$\sum_{n=2}^\infty f_n + \int_0^\infty f_k dk = 1. \quad (27)$$

Силы осцилляторов для переходов в связанные состояния атома водорода имеют вид [10]

$$f_n = \frac{2^8 n^5 (n-1)^{2n-4}}{3(n+1)^{2n+4}}. \quad (28)$$

Силы осцилляторов для переходов в свободные состояния атома водорода имеют вид, соответствующий известной формуле Штоббе для сечения фотоионизации основного состояния атома водорода [11, 12]:

$$f_k = \frac{2^8 k \exp\left(-\frac{4}{k} \arctg k\right)}{3(1+k^2)^4 \left(1 - \exp\left(-\frac{2\pi}{k}\right)\right)}. \quad (29)$$

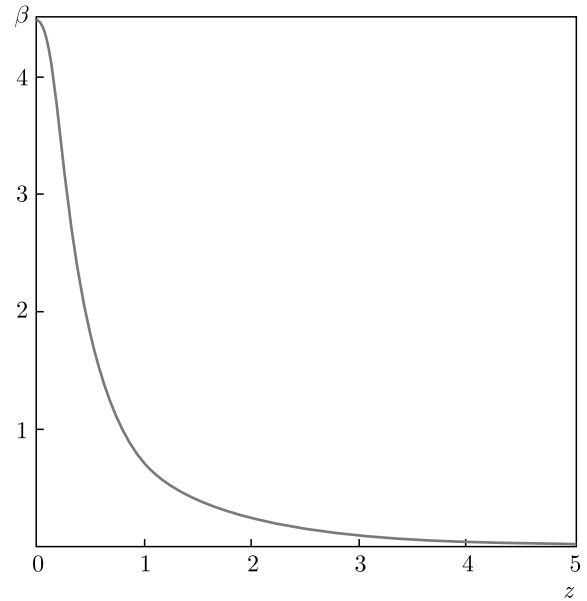


Рис. 1. Динамическая поляризуемость атома водорода (в единицах a_B^3) как функция безразмерной частоты $z = \hbar\omega/Ry$

В случае атома водорода первое слагаемое в (27) равно 0.565, а второе равно 0.435, так что роль переходов в свободные состояния сравнима с ролью переходов в связанные состояния. Что касается статической поляризуемости ($\omega = 0$), то первое слагаемое в (26), соответствующее связанно-связанным переходам, дает вклад, равный 3.66, а второе слагаемое, соответствующее связанно-свободным переходам, дает вклад, равный 0.84. В сумме они дают известное значение $9/2$.

На рис. 1 приведена динамическая поляризуемость атома водорода (в единицах a_B^3) как функция безразмерной мнимой частоты $z = \hbar\omega/Ry$, вычисленная по формуле (26). Подставляя (26) в (25) и вычисляя интеграл численно, находим известный результат [13] для потенциальной энергии на расстояниях $R \ll a_B/\alpha$:

$$U(R) = -6.50 \left(\frac{a_B}{R}\right)^6 Ry. \quad (30)$$

Численный коэффициент от переходов только в связанные состояния при этом составляет 4.0, так что вклад переходов в состояния непрерывного спектра также оказывается значительным.

5. ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВО ПРИТЯЖЕНИЕ НА ПРОМЕЖУТОЧНЫХ РАССТОЯНИЯХ $R \propto a_B/\alpha$

В общем случае $R \propto a_B/\alpha$ подставляем (26) в (24), используя силы осцилляторов (28) и (29). Ре-

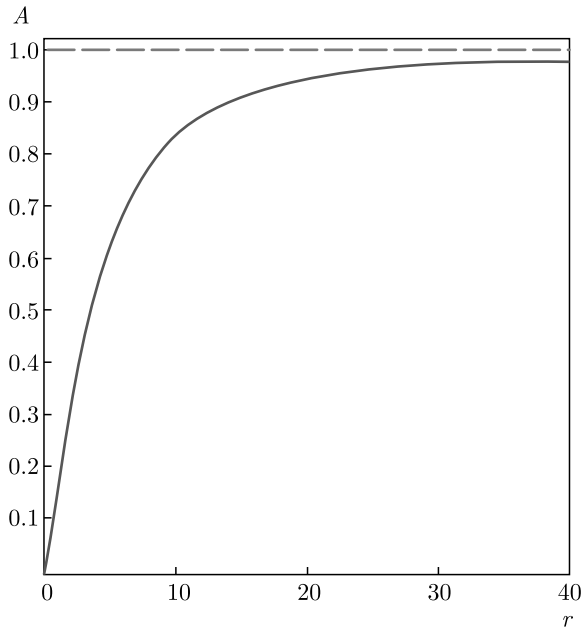


Рис. 2. Зависимость величины $A = -\frac{16 \pi U(R) R^7}{1863 c}$ от $r = R/c$ согласно (24)

зультаты численного расчета представлены на рис. 2 (далее используются атомные единицы). Приведен график зависимости величины $-\frac{16 \pi U(R) R^7}{1863 c}$ от R/c . При $R/c \gg 1$ эта зависимость стремится к постоянному значению, равному единице в соответствии с (22). В этом случае потенциальная энергия притяжения обратно пропорциональна седьмой степени расстояния между атомами. А при значениях $R/c \ll 1$ (но, разумеется, $R \gg 1$) получаем линейную функцию расстояния; она соответствует тому, что потенциальная энергия притяжения обратно пропорциональна шестой степени расстояния между атомами. Из рис. 2 видно, что переход от зависимости R^{-6} к зависимости R^{-7} при увеличении расстояния R между атомами водорода оказывается сильно затянутым.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, мы получили явное выражение для потенциальной энергии ван-дер-ваальсова притяжения атомов водорода друг к другу на расстояниях R порядка a_B/α . Как и должно быть, эта зависимость переходит в известный закон R^{-6} на расстояниях $a_B \ll R \ll a_B/\alpha$ и в известный закон R^{-7} на расстояниях $R \gg a_B/\alpha$. Отметим, что при увеличении расстояния R между атомами водорода переход от зависимости R^{-6} к зависимости R^{-7} происходит весьма медленно.

Благодарности. Авторы благодарят В. А. Астапенко и Ю. С. Бараша за ценные советы по содержанию работы.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 20-52-05012), Комитета по науке Армении (грант № 20RF-171) и Армянского национального фонда науки и образования (грант № PS-5701).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.С. Бараш, *Силы Ван-дер-Ваальса*, Наука, Москва (1988).
2. M. O'Carroll and J. Sucher, *Phys. Rev.* **187**, 85 (1969).
3. P. Getzin and M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **53**, 2100 (1970).
4. P. W. Langhoff, *Chem. Phys. Lett.* **12**, 223 (1971).
5. M. J. Jamieson, G. W. F. Drake, and A. Dalgarno, *Phys. Rev. A* **51**, 3358 (1995).
6. Ming-Keh Chen and Kwong T. Chung, *Phys. Rev. A* **53**, 1439 (1996).
7. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Физматлит, Москва (2005).
8. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теория поля*, Физматлит, Москва (2012).
9. В. Б. Берестецкий, Е. М. Лифшиц, Л. Л. Питаевский, *Квантовая электродинамика*, Физматлит, Москва (2002).
10. В. А. Астапенко, *Взаимодействие излучения с атомами и наночастицами*, Изд-во «Интеллект», Долгопрудный (2010).
11. В. П. Крайнов, Б. М. Смирнов, *Излучательные переходы в атомной физике*, Высшая школа, Москва (1983).
12. V. Krainov and B. M. Smirnov, *Atomic and Molecular Radiative Processes with Applications to Modern Spectroscopy and the Greenhouse Effect*, Springer Ser. Atom., Opt. Plasma Phys., Vol. 108, Springer Nature Switzerland AG (2019).
13. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика (нерелятивистская теория)*, Физматлит, Москва (2004).