

# Křehké vztahy atomů helia

Břetislav Friedrich\*

*Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft*

*Faradyweg 4-6, D-14195 Berlin, Německo*

Elektroneutrální atomy či molekuly mohou vstoupit do tří druhů svazků, lišících se silou vazby, která je spojuje (mírou síly vazby je vazebná energie, tj. energie, kterou by bylo třeba vynaložit na roztržení vazby). Zatímco vazebná energie chemicky spojených atomů odpovídá řádově stovce kilokalorií na mol, tzv. vodíková vazba (např. mezi molekulami vody) je o řád nebo dva slabší. Ještě slabší jsou van der Waalsovy síly, které jsou důsledkem vzájemné přitažlivosti mezi elektrickými dipóly atomů či molekul. Energie van der Waalsovy vazby se obvykle vyjadřuje v kelvinech (energie vydělená Boltzmannovou konstantou; jedna kilokalorie na mol odpovídá zhruba čtyřem stům kelvinům). Nejslabší odrůda van der Waalsových sil – tzv. diperní síly – jsou důsledkem atrakce vzájemně indukovaných elektrických dipólů atomů a molekul a nesou zodpovědnost např. za vznik klastrů – a kondenzaci vůbec – jakož i za fysisorpci. Jejich energie dosahuje řádově jednotek kelvinů.

Dispersní síly byly poprvé analyzovány v roce 1930 Fritzem Londonem, který ukázal, že jsou důsledkem kvantově mechanických korelací mezi pohybem elektronů ve dvou či více různých atomech (nebo molekulách) při velkých vzdálenostech. Úměrné polarisabilitě (tj. deformovatelnosti elektronového obalu atomu či molekuly vnějším elektrickým polem),

---

\* Prof. RNDr. Břetislav Friedrich, CSc. (\*1953) studoval na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy v Praze, aspiranturu absolvoval v Heyrovského ústavu Akademie věd. V letech 1986–1987 působil v Ústavu Maxe Plancka v Göttingen, v letech 1987–2003 na Harvardově univerzitě a od roku 2003 v Ústavu Fritze Habera Společnosti Maxe Plancka v Berlíně, kde se zabývá zejména interakcemi molekul s elektrickými, magnetickými a optickými poli. V roce 2011 byl zvolen čestným členem Učené společnosti České republiky. Od roku 2013 je editorem časopisu *Frontiers in Physical Chemistry and Chemical Physics* jakož i knižní série *Alexander von Humboldt Lectures* (Springer).

Londonovy dispersní síly jsou obzvlášť slabé v případě atomů helia, He (polarizabilita atomu helia je nejmenší ze všech atomů v základním stavu), které se proto vyhýbají svazkům s jinými atomy, ať už helia nebo s atomy jiných prvků, např. atomy litia, Li. Na druhou stranu činí zcela zaplněná elektronová slupka atom helia natolik kompaktním, že minimální vzdálenost, na kterou si atom helia připustí jiný atom k tělu (buď helia nebo jiného prvku) je tak malá, jak to druhý atom dovolí. Ze všech možných atomových kombinací je tedy nejmenší právě pro pár He-He. Důsledkem je, že přitažlivé Londonovy dipersní síly, které rostou nepřímo úměrně s šestou mocninou meziatomové vzdálenosti, mají v případě dimeru helia, He<sub>2</sub>, příležitost dosáhnout poměrně velké hodnoty ještě před tím, než jsou přemoženy odpudivými silami při malých meziatomových vzdálenostech.

Tato soutěž mezi atrakcí a repulsí propůjčuje He<sub>2</sub> jediný křehký vázaný stav, jehož energie leží jen 1 milikelvin pod disociační mezí (viz obr. 1). Není proto divu, že demonstrovat existenci He<sub>2</sub> v laboratoři si vyžádalo úsilí několika desetiletí. Pátrání po dimeru helia bylo završeno v roce 1994, kdy Peter Toennies a Wieland Schöllkopf z Ústavu Maxe Plancka v Göttingen využili ternárních srážek v supersonickém heliovém molekulovém paprsku, He + He + He → He<sub>2</sub> + He, k “přípravě” dimeru helia a následně použili jeho vlnové vlastnosti při difrakci tohoto paprsku na transmisní nano-mřížce k jeho identifikaci. Poznamenejme, že úkolem třetího atomu He v ternární srážce je odnést přebytečnou energii a moment hybnosti.

Prokázat existenci další dvouatomové molekuly obsahující helium, LiHe, trvalo bezmála další dvě desetiletí. Důkaz o existenci LiHe se podařilo podat v roce 2013 skupině Jonathana Weinsteina na University of Nevada v Reno, kteří použili odlišné metody než předtím Toennies & Schöllkopf a to jak na přípravu tak i na detekci polárního paramagnetického radikálu LiHe. Místo aby se spoléhali na molekulové paprsky, Weinstein a spol. použili metodu chlazení studeným heliovým nárazníkovým plynem, vyvinutou Johnem Doylem a spolupracovníky na Harvardově univerzitě. Doyle a spol. metodu

vyvinuli mimo jiné ke studiu kinetiky vzniku van der Waalových molekul – úsilí které vedlo k nepřímému důkazu existence radikálu AgHe (atom stříbra agregovaný s atomem helia v základním stavu) a přímo inspirovalo práci Weinsteina a spol. zaměřenou na LiHe.

Weinstein a spol. připravili LiHe prostřednictvím studených ternárních srážek mezi atomy litia a helia,  $\text{Li} + \text{He} + \text{He} \rightarrow \text{LiHe} + \text{He}$ . Atomy litia byly vpraveny do plynného helia pomocí laserového odpaření (ablace) kovového litia. Plynné helium bylo udržováno při kryogenní teplotě (několika kelvinů) termálním kontaktem s heliovým kryostatem. Klíčovou ingrediencí experimentu Jonathana Weinsteina a spol. byla spektroskopická detekce křehkého radikálu LiHe, jehož vyšší elektronické stavy (podobné elektronickým stavům atomu litia) lze vzbudit laserovým zářením ve snadno dostupné viditelné oblasti elektromagnetického spektra (671 nm). Získané spektrum LiHe ukázalo, že při teplotě kryogenního helia je obsazen pouze jediný rotačně-vibrační stav LiHe. V následujícím kroku, Weinstein a spol. určili – na základě teplotní závislosti opticky měřené hustoty LiHe – vazebnou energii tohoto rotačně-vibračního stavu: 6 milikelvinů. To znamená, že síla svazku litia s heliem stačí jen na to, aby byl vázán pouze základní vibrační stav – bez možnosti molekulové rotace (první rotačně vzbuzený stav by měl energii 80 milikelvinů, tedy 74 milikelvinů nad disociační mezí). Podobná situace nastává v případě dimeru  $\text{He}_2$ , který může také existovat pouze bez rotace (první rotačně vzbuzený stav by byl 180 milikelvinů nad disociační mezí).

Jednou z nejpozoruhodnějších vlastností dimeru  $\text{He}_2$  je jeho velikost, daná střední vzdáleností atomů helia (přesněji jejich jader), viz obr. 1. Ta obnáší zhruba 5 nanometrů (nm), což činí  $\text{He}_2$  největší dvouatomovou molekulou (v základním elektronickém stavu), např. sedmdesátkrát větší než je molekula vodíku,  $\text{H}_2$ . Obří velikost  $\text{He}_2$  je způsobena jednak křehkostí vazby (vazba He-He je vůbec nejslabší známou vazbou – molekula vibruje téměř na prahu disociace, viz výše), jednak její malou hmotností. Přestože vnější bod obratu

molekulové vibrace je pouhých 1.4 nm, dimer může díky své malé hmotnosti snadno tunelovat zkrze bariéru danou vazebnou energií molekuly (která obnáší 1 milikelvin, viz výše). Důsledkem je, že se molekula většinou (z 80%) nachází v klasicky zakázané oblasti za vnějším bodem obratu, jak je patrné z rozdělení hustoty pravděpodobnosti nalezení dvojice atomů helia molekuly  $\text{He}_2$  při dané meziatomové vzdálenosti (viz. obr. 1).

Jak se chová LiHe? Díky své větší vazebné energii (šestinásobek hodnoty  $\text{He}_2$ ) a hmotnosti (jedna a půl násobek hodnoty  $\text{He}_2$ ) je střední hodnota meziatomové vzdálenosti “jen” 2.9 nm (viz obr. 1). Velikost LiHe by byla ještě menší, kdyby poloha minima potenciálu LiHe byla stejná jako je u  $\text{He}_2$ . Minimum potenciálu LiHe je však posunuto k větším meziatomovým vzdálenostem (0.6 nm – zhruba dvojnásobek hodnoty pro  $\text{He}_2$ ) v důsledku méně kompaktní vazby elektronů Li ve srovnání s elektrony He a s tím související odpudivou interakcí mezi atomy Li a He, která přemůže jejich přitažlivou interakci již při relativně velkých meziatomových vzdálenostech. Současně je ale tato přitažlivá interakce – díky větší polarizabilitě Li a tím i větším Londonovým dispersním silám – dostatečně silná na to, aby vytvořila (i při těchto větších meziatomových vzdálenostech) potenciální minimum schopné vázat radikál LiHe. Podobně jako  $\text{He}_2$ , LiHe tráví většinu svého života (zhruba 60%) vně klasického bodu obratu (ten nastává při vzdálenosti 1.7 nm).

Za povšimnutí stojí – jak v případě  $\text{He}_2$  tak i LiHe – rozdíl mezi polohou minima potenciálu a střední meziatomovou vzdáleností. Zatímco u typických molekul je tento rozdíl minimální, u tzv. halo molekul jako je  $\text{He}_2$  a LiHe je značný, svědčící o podstatné roli tunelování a “životě” halo molekuly v klasicky zakázané oblasti meziatomového potenciálu, kde je svazek jejích konstituentů ještě křehčí než jinde.

V naší laboratoři jsme vypracovali metodu, pomocí které lze přesně určit meziatomový potenciál halo molekul. Metoda je založena na “třesení” molekulou prostřednictvím krátkého laserového pulsu (kratšího než vibrační

perioda), který působí na (mírně anisotropickou) polarizabilitu halo molekuly a přenese na ni moment hybnosti, úměrný intenzitě pulsu. Dostatečně intenzivní laserový puls molekulou “zatřese” natolik, že se molekula rozpadne na atomy, viz. obr. 2. Ze závislosti měřené pravděpodobnosti rozpadu (disociace) na intenzitě laserového pulsu lze pak obdržet hustotu pravděpodobnosti (čerchované křivky na obr. 1) a z ní pak přesnou hodnotu potenciálu.

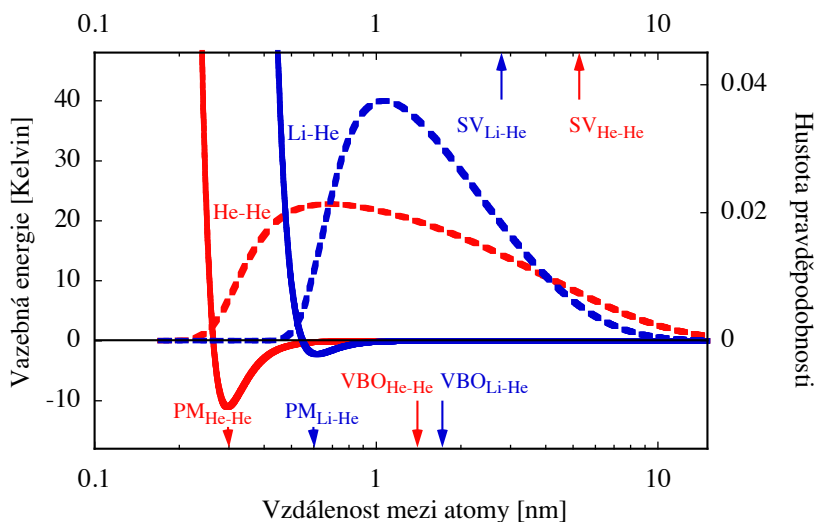
Halo efekt je příkladem universalit, tj. chování, které transcenduje konkrétní druh sil a můžeme je nalézt nejen v atomové ale také např. v jaderné fyzice. Studium dalších dvou- a víceatomových van der Waalových molekul obsahujících atom či atomy helia se stává středem pozornosti fyziky vícečásticových soustav, včetně fyziky tzv. Jefimových stavů (připomínajících boromejské kruhy), které jsou dalším projevem universalit. Dimer helia byl rovněž použit v elegantním experimentu na demonstraci tzv. kvantového odrazu, který provedli Bum Suk Zhao a Wieland Schöllkopf v Ústavu Fritze Habera v Berlíně, viz obr. 3: Paprsek  $\text{He}_2$  dopadající na pevný povrch při velmi nízké relativní rychlosti (paprsek byl poslán téměř rovnoběžně s povrchem) se odrazí ještě před dosažením povrchu, tj. při vzdálenostech, kdy interakce  $\text{He}_2$  s povrchem je ještě přitažlivá. Jako kdyby se tenisový míček odrazil ještě před tím než dopadne na kurt. Na rozdíl od tenisového míčku, křehké  $\text{He}_2$  by klasický odraz od povrchu nepřežilo ... Studium halo molekul může též posloužit při objasňování retardačních jevů, které nastávají díky konečné hodnotě rychlosti šíření světla a jsou obzvlášť zřetelné v případě páru vázaných nicméně vzdálených atomů. V neposlední řadě poskytují slabě vázané halo molekuly možnost testovat přesnost kvantově chemických výpočetních metod.

Tento článek věnuji s vděkem a radostí svému učiteli prof. Zdenkovi Hermanovi při příležitosti jeho velkého životního jubilea. Zdenek otevřel svým studentům dveře do světa. A nescíslným kolegům z celého světa dveře do Prahy! Zdenku, všechno nejlepší!

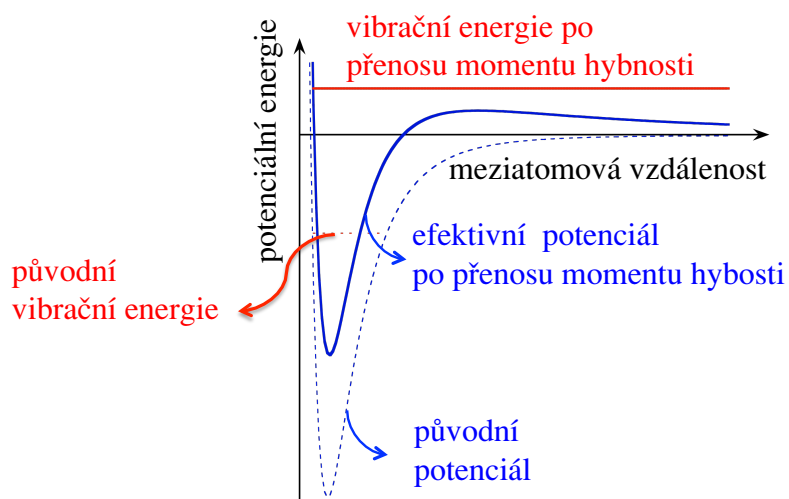
## Další čtení

1. B. Friedrich: Proč jsou studené molekuly tak žhavé, *Chemické listy* **100**, 256 (2006).
2. B. Friedrich: Chladnička místo laseru: alternativní cesta k Boseho-Einsteinově kondensátu, *Československý časopis pro fyziku* **59**, 354 (2009).
3. K.T. Tang a J.P. Toennies, Johannes Diderik van der Waals: A pioneer in the molecular sciences and Nobel Prize winner in 1910, *Angew. Chemie. Int. Ed.* **49**, 9574 (2010).
4. W. Schöllkopf and J.P. Toennies: Nondestructive mass-selection of small van der Waals clusters, *Science* **266**, 1345 (1994).
5. N. Tariq, N. Al Taisan, V. Singh, and J.D. Weinstein: Spectroscopic detection of the LiHe molecule, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 153201 (2013).
6. H. Suno and B.D. Esry: Three-body recombination in cold helium-helium-alkali-metal-atom collisions: *Phys. Rev. A* **80**, 062702 (2009).
7. B. Friedrich: Kolotoč pro studené molekuly, *Vesmír* **91**, 404 (2012).
8. M. Lemeshko and B. Friedrich: Probing weakly-bound molecules with nonresonant light, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 053003 (2009).
9. Bum Suk Zhao, G. Meijer, and W. Schöllkopf, Quantum reflection of He<sub>2</sub> several nanometers above a grating surface, *Science* **331**, 892 (2011).
10. C.H. Greene: Universal insights from few-body land, *Physics Today* **63**, 40 (2010).

Obrázek 1: Závislost energie vzájemného působení (potenciálu) dvojice atomů helia (červená křivka) a atomů helia a litia (modrá křivka) na vzdálenosti mezi atomy příslušné dvojice (škála nalevo) spolu s hustotou pravděpodobnosti (škála napravo) nalezení dané dvojice atomů při určité meziatomové vzdálenosti (čerchované křivky – červená pro He<sub>2</sub> a modrá pro LiHe). Šipky označují hodnoty polohy minima (PM) potenciálu, střední hodnoty meziatomové vzdálenosti (SV), jakožto i vnější body obratu (VBO) na příslušných potenciálech. Poznamenejme, že vazebná energie He<sub>2</sub> (1 mK) a LiHe (6 mK) je v měřítku obrázku menší než tloušťka čáry použité k zobrazení dosociační meze (odpovídající nulové vazebné energii). Výpočty provedl Brett Esry (Kansas State University).



Obrázek 2: “Zatřesení” molekulou vázanou původním potenciálem (modrá čerchovaná křivka) v původním vibračním stavu (horizontální červená čerchovaná čára) vede k přenosu momentu hybnosti, který modifikuje původní potenciál a vytvoří potenciál efektivní. Při přenosu dostatečně velkého momentu hybnosti je původní vibrační hladina vytačena z potenciálu (červená horizontální čára) a molekula se rozpadne (disociace).





Obrázek 3: Kvantový odraz dimeru  $\text{He}_2$  od pevného povrchu (reflexní mřížky). Odraz nastane při vzdálenostech několika nanometrů nad povrchem, kde síly působící mezi dimerem  $\text{He}_2$  a povrchem jsou přitažlivé. Jev kvantového odrazu má optickou obdobu: paprsek světla dopadající na rozhraní dvou transparentních materiálů s odlišným indexem lomu se částečně odrazí – a to tím více, čím větší je změna indexu lomu na rozhraní. Přitom nezáleží na tom, zda index lomu na rozhraní roste či klesá (obdoba odpudivé či přitažlivé interakce). Obrázek adaptován z článku v Science **331**, 892 (2011).

