

# 珀塞尔增强量子吸附

Dennis P. Clougherty

*Department of Physics*

*University of Vermont*

*Burlington, VT 05405-0125*

(10Dated: 2025 年 4 月 14 日)

## 摘要

冷原子可以吸附到表面上，并在结合能足够小时发出单个声子。使用多模式 Rabi 模型研究了在这个量子区域中声子阻尼和吸附剂尺寸对吸附速率的影响。研究表明，相对于费米黄金规则速率，吸附速率既可以增强也可以抑制，类似于 QED 中自发辐射速率的腔效应。介观尺寸的吸附剂表现为一个声学腔体，在调谐到吸附跃迁频率时会增强吸附速率，在失谐时则会抑制速率。这种声学腔体效应发生在振动模式之间的频率间隔超过声子线宽的区域。

arxiv:2504.10410v1 中译本

## 介绍

原子的辐射特性可以通过将其置于空腔中而发生根本性改变。如果空腔调谐到原子跃迁频率，自发发射率可以相对于自由空间值得到增强；如果空腔与跃迁频率失谐，自发发射可以被抑制。这种帕尔塞尔效应 [1] 是原子与空腔修改的电磁真空相互作用的表现。

在固体中，存在类似的声音浦里细胞效应；例如，金刚石中的色心可以作为一个激发原子，在衰变时发射声子（实声子和虚声子）。通过将色心放置在一个调谐到自旋跃迁频率的纳米机械共振器中，自旋弛豫率可以被增强 [2]，增强因子为 10。

固体中存在一些涉及声子发射或吸收的效应（例如，热传导和电传导、BCS 超导性和光学吸收与发射）。声学普鲁塞尔效应可以通过控制与声子的相互作用来改变固体的性质。可以操纵材料声子特性的机械超材料 [3] 可能为实验实现这一目标提供一种方法。

在这封信中，研究了声腔对冷吸附剂吸附的影响。使用狄拉克-弗伦克尔变分原理 [4, 5]，制定了一个描述声子辅助量子吸附的时间依赖性描述，并获得了声学浦尔塞尔效应在声子辅助吸附率上的封闭形式表达式。吸附剂的有限尺寸创造了声腔，这修改了振动模式的密度，改变了吸附剂-声子相互作用，从而增强了或抑制了吸附速率。

## 多模量子兰伯模型

多模量子拉比哈密顿量 [6, 7] 提供了一个简化的模型，用于描述二维吸附剂 [8] 上的声子辅助量子吸附

$$H = H_a + H_p + H_i \quad (1)$$

其中

$$H_a = E_c c^\dagger c - E_b b^\dagger b \quad (2)$$

$$H_p = \sum_n \omega_n a_n^\dagger a_n \quad (3)$$

$$H_i = -g(c^\dagger b + b^\dagger c) \sum_n (a_n^\dagger + a_n) \quad (4)$$

模型考虑了吸附质的两种状态：第一种是气体相中吸附质的初始状态，其能量为  $E_c$ ；第二种是吸附质与表面结合的状态，其能量为  $-E_b$ 。 $c^\dagger$  ( $c$ ) 在气体相中生成（湮灭）一个吸附质，而  $b^\dagger$  ( $b$ ) 生成（湮灭）一个与表面结合的吸附质。 $a_n^\dagger$  ( $a_n$ ) 在第  $n$  个模式中产生（湮灭）一个声子。吸附通过置换吸附剂发生，假设该吸附剂为一张受张力的弹性膜。

耦合常数  $g$  是静态表面势能的法向导数的一个矩阵元，如参考文献 [9] 中所述。对于冷吸附物， $g$  与气体相中吸附物能量的平方根 [10] 成正比，并且可以被实验控制 [11]。

吸附剂被取为一个半径为  $a$  的盘，其边缘被固定，形成一个声学谐振器。圆对称模式的振动光谱被认为是  $\omega_n = c\pi n/a$  ( $n = 1 \dots N$ )，其中  $c$  是横向声速。这种类型的谐振器是通过使用机械剥离方法将石墨烯悬挂在  $\text{SiO}_2$  衬底 [12] 的表面孔上制造出来的。

## 变分近似精度

依照 Ref. [8], 可以应用 Dirac-Frenkel 变分原理 [4, 5] 制定一个描述吸附动力学的时间相关表述。选择了一个描述基本吸附过程的时间相关变分状态, 并获得了系统的有效拉格朗日量。变分状态中的时间相关振幅作为广义坐标。变分振幅的运动方程源自有效拉格朗日量的欧拉-拉格朗日方程。这些运动方程可以进一步通过积分变换方法求解。

系统的变分态被认为是两种状态的叠加: 吸附剂上能量为  $E_c$  的吸附物初态, 并伴有声子的热分布; 其次, 吸附物与吸附剂结合, 并且存在一个额外的声子。

$$|\psi(t)\rangle = \left( C(t)c^\dagger + \sum_m B_m(t)a_m^\dagger b^\dagger \right) |\{n_q\}\rangle \quad (5)$$

其中  $|\{n_q\}\rangle = \prod_q \frac{(a_q^\dagger)^{n_q}}{\sqrt{n_q!}} |0\rangle$ 。  $C(t)$  和集合  $B_n(t)$  被视为变分函数。

在 Dirac-Frenkel 方法中, 有效拉格朗日由

$$L = \langle \psi(t) | i \left( \frac{d}{dt} - H \right) | \psi(t) \rangle \quad (6)$$

给出。对于方程 5 中的变分试探函数, 在对声子矩阵元进行热平均后得到以下拉格朗日

$$\begin{aligned} L = & iC^* \frac{dC}{dt} + i \sum_p (n_p + 1) B_p^* \frac{dB_p}{dt} - (E_c + \sum_m n_m \omega_m) C^* C \\ & + \sum_m B_m^* B_m (n_m + 1) (E_b - \sum_p n_p \omega_p) + g \sum_m (C^* B_m + B_m^* C) (n_m + 1) \end{aligned} \quad (7)$$

其中  $n_m = 1/(\exp(\omega_m/T) - 1)$ , 初始热分布 (模式  $m$ ) 是吸附剂中声子的初始热分布。这个拉格朗日的欧拉-拉格朗日方程为

$$i \frac{dC}{dt} = (E_c + \sum_p n_p \omega_p) C - g \sum_m (n_m + 1) B_m \quad (8)$$

$$i \frac{dB_n}{dt} = -(E_b - \omega_n - \sum_p n_p \omega_p) B_n - gC \quad (9)$$

动力学发现于这一组耦合线性一阶方程的解中, 这些方程是关于变分函数的, 并且初始条件是吸附物从气体相开始, 在  $t = 0$  ( $C(0) = 1$  和  $B_n(0) = 0$ )。

方程 8 和 9 可以使用拉普拉斯变换进行解析求解; 例如, 入口通道  $\tilde{C}(s)$  的拉普拉斯变换振幅为

$$\tilde{C}(s) = \frac{i}{is - E_c - \sum_p n_p \omega_p - g^2 \sum_p \frac{n_p + 1}{is + E_b - \omega_p - \sum_m n_m \omega_m}} \quad (10)$$

时间依赖振幅  $C(t)$ ,  $B_m(t)$  可以通过在复  $s$  平面中使用布洛奇轮廓逆变换获得。 $\tilde{C}(s)$  的极点是

$$is_n - E_c - \sum_p n_p \omega_p - g^2 \Sigma(is_n) = 0 \quad (11)$$

的  $N + 1$  解, 其中

$$\Sigma(is) = \sum_p \frac{n_p + 1}{is + E_b - \omega_p - \sum_m n_m \omega_m} \quad (12)$$

## 吸附速率

吸附速率可能通过吸附质自能获得，使用

$$R \approx -2g^2 \text{Im} \Sigma(E) \quad (13)$$

其中  $E = E_c + \sum_p n_p \omega_p$  是系统的初始能量。在没有声子阻尼的情况下，对于有限大小的吸附剂来说不存在真正的吸附，以及  $R = 0$ 。吸附质只有两种可能性：迅速弹性散射回气相或激发一个共振 [13]，在一段时间延迟后衰减回气相。对于足够多的模式，方程 13 中隐含的求和可以用拟连续近似下的声子频率  $\omega$  的积分来替代

$$R_0 \approx -2g^2 \text{Im} \int_0^{\omega_D} d\omega \mathcal{D}_0 \frac{n(\omega) + 1}{E_c + E_b - \omega} \quad (14)$$

$\mathcal{D}_0$  是圆对称模态的振动密度。这个积分目前是不确定的，因为积分路径上存在奇点；然而，不可避免的夹持损耗会抑制声子，这意味着从物理角度来看，声子频率必须获得一个小的虚部  $\omega \rightarrow \omega - i\eta$ 。这解决了积分的不确定性，并给出了极限下的以下吸附速率  $\eta \rightarrow 0^+$

$$R_0 = 2\pi g^2 \mathcal{D}_0 (n(\Omega_s) + 1) \Theta(\omega_D - \Omega_s) \quad (15)$$

其中  $\Omega_s = E_c + E_b$ ,  $\omega_D$  是膜支持的最高振动频率，而  $\Theta$  是 Heaviside 函数。这是使用费米黄金规则得到的相同结果。

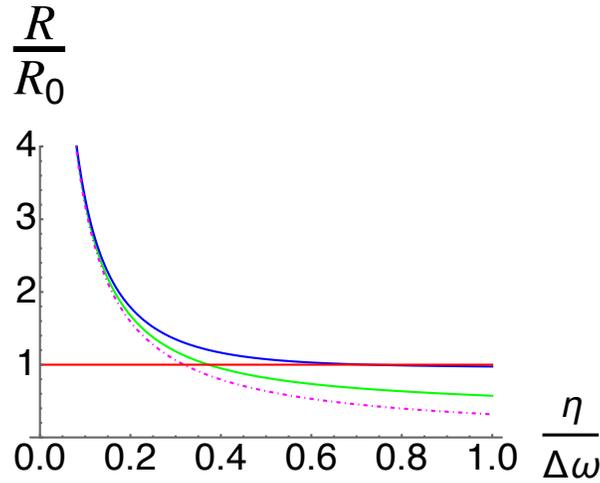


图 1. 相对于共振情况下的耦合强度  $\frac{\eta}{\Delta\omega}$ ，吸附率  $R/R_0$  的变化（绿色表示  $N = 4$  和  $N_s = 1$ ；蓝色表示  $N = 60$  和  $N_s = 15$ ）。主导渐近行为  $R/R_0$  对于  $\frac{\eta}{\Delta\omega} \rightarrow 0$  给定在方程 18 中的图像（洋红色，点划线）。费米黄金法则结果（水平，红色）显示用于比较。对于低  $\frac{\eta}{\Delta\omega}$ ，速率相对于  $R_0$  增强。

然而，对于介观吸附剂，对求和的准连续近似可能是一个较差的近似。在低温  $T \ll \Delta\omega$  下，吸附率可以重写为

$$\begin{aligned} R &\approx -2g^2 \text{Im} \sum_{m=1}^N \frac{1}{(\Omega_s - \omega_m + i\eta)} \\ &= \frac{2g^2}{\Delta\omega} \text{Im} \left( \psi\left(N_s + i\frac{\eta}{\Delta\omega} - N\right) - \psi\left(N_s + i\frac{\eta}{\Delta\omega}\right) \right) \end{aligned} \quad (16)$$

其中  $\psi(z)$  是 digamma 函数 [14] 和  $N_s \equiv \frac{a\Omega_s}{\pi c}$ 。 ( $N_s$  被限制小于  $N$ , 以使单声子发射的吸附在能量上是可能的。) 相对于  $R_0$  的吸附速率与  $g$  无关, 由以下公式给出

$$\frac{R}{R_0} = \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left( \psi(N_s + i\frac{\eta}{\Delta\omega} - N) - \psi(N_s + i\frac{\eta}{\Delta\omega}) \right) \quad (17)$$

(对于  $\eta \ll \Omega_s$ , 在高温区域此表达式也有效。)

$\psi(z)$  在负整数 [14] 处有简单的极点。因此,  $R/R_0$  当  $\frac{\eta}{\Delta\omega} \rightarrow 0$  的渐近行为敏感地依赖于  $N_s$ , 即:

$$\frac{R}{R_0} \sim \begin{cases} \frac{\Delta\omega}{\pi\eta}, & N_s \in \mathbb{N}^+ \\ \frac{1}{\pi}(\zeta(2, N_s - N) - \zeta(2, N_s))\frac{\eta}{\Delta\omega}, & \text{otherwise} \end{cases} \quad (18)$$

其中  $\zeta(s, q)$  是 Hurwitz zeta 函数。

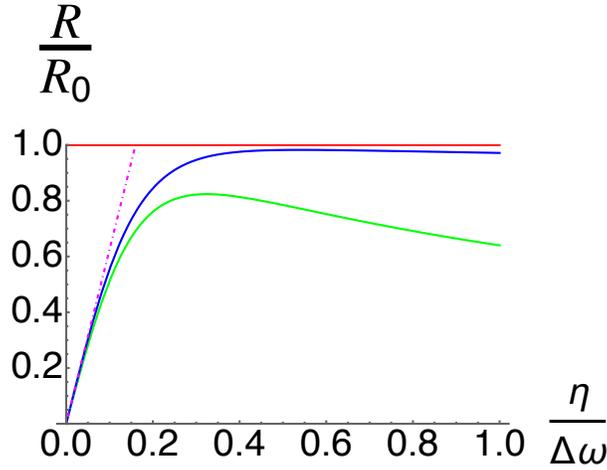


图 2. 相对吸附率  $R/R_0$  与耦合强度  $\frac{\eta}{\Delta\omega}$  的关系图, 对于非共振情况  $N = 60$ , 其中  $N_s = 14.25$  (蓝色);  $N = 5$  中的  $N_s = 1.25$  (绿色)。主导渐进行为  $R/R_0$  对于  $\frac{\eta}{\Delta\omega} \rightarrow 0$  的图 (洋红色, 点划线) 被绘制出来。普尔抑制对于所有  $\frac{\eta}{\Delta\omega}$  都很明显。

如果  $N_s \in \mathbb{N}^+$ , 则相对吸附速率会有所增强 (见图 1)。那么, 要使吸附速率提高十倍, 则需要声子阻尼率为  $\eta \sim \Delta\omega/10\pi$ 。

然而, 如果  $N_s \notin \mathbb{N}^+$ , 则  $\eta = 0^+$  的吸附速率完全被抑制 (见图 2和 3)。

幸运的是, 即使  $N_s$  接近一个整数, 也存在一个中间区域, 在该区域内相对吸附率在有限阻尼阈值  $\eta_0$  以上会增强。图 3提供了  $N_s = 9.89$  的这样一个示例, 其中涉及  $\eta_0 \approx 0.04 \Delta\omega$ 。

这些结果可能有许多应用; 使用架构机械超材料 [15] 在吸附剂表面创建声腔可能会用来改变冷吸附物的吸附速率。对于诸如原子芯片 [16] 或原子镜这样的量子设备, 这可能是抑制降低设备性能的不必要的吸附 [17] 的一种方法。这些结果还提供了一个腔增强反应的例子, 这是极化激光化学 [18] 工作的声学类似物。

类似于腔 QED[19] 中的实验研究, 声学 Purcell 效应可能提供了一种探测声子真空并深入了解介观尺度下凝聚态系统性质的方法。感谢 NASA 拨款编号 80NSSC19M0143 对本工作的支持。

[1] E. M. Purcell, Spontaneous emission probabilities at radio frequencies, Phys. Rev. **69**, 681 (1946) .

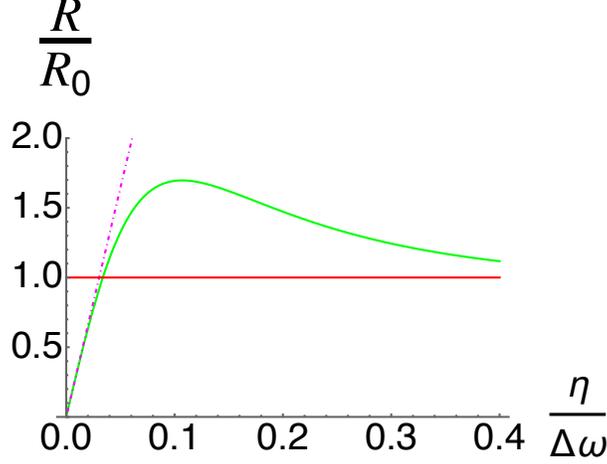


图 3. 相对吸附率  $R/R_0$  随耦合强度  $\frac{\eta}{\Delta\omega}$  的变化 (绿线), 对于接近共振的情况  $N = 40$ ,  $N_s = 9.89$ 。领先的渐近行为  $R/R_0$  对于  $\frac{\eta}{\Delta\omega} \rightarrow 0$  绘制了图 (洋红色, 点虚线)。Purcell 增强现象在  $\frac{\eta}{\Delta\omega} \gtrsim 0.04$  处明显存在, 而在该阈值以下则出现抑制。

- [2] G. Joe, M. Haas, K. Kuruma, C. Jin, D. D. Kang, S. Ding, C. Chia, H. Warner, B. Pingault, B. Machielse, S. Meesala, and M. Loncar, Observation of the acoustic Purcell effect with a color-center and a nanomechanical resonator (2025), arXiv:2503.09946 [quant-ph] .
- [3] J.-H. Lee, J. P. Singer, and E. L. Thomas, Micro-/nanostructured mechanical metamaterials, *Advanced Materials* **24**, 4782 (2012) .
- [4] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **26**, 376 (1930) .
- [5] J. Frenkel, *Wave Mechanics* (Oxford University Press, 1934) p. 435 .
- [6] N. M. Sundaresan, Y. Liu, D. Sadri, L. J. Szócs, D. L. Underwood, M. Malekakhlagh, H. E. Türeci, and A. A. Houck, Beyond strong coupling in a multimode cavity, *Phys. Rev. X* **5**, 021035 (2015) .
- [7] M. F. Gely, A. Parra-Rodriguez, D. Bothner, Y. M. Blanter, S. J. Bosman, E. Solano, and G. A. Steele, Convergence of the multimode quantum Rabi model of circuit quantum electrodynamics, *Phys. Rev. B* **95**, 245115 (2017) .
- [8] D. P. Clougherty, Variational approach to atom-membrane dynamics, *APL Quantum* **1**, 046120 (2024) .
- [9] D. P. Clougherty, Quantum sticking of atoms on membranes, *Phys. Rev. B* **90**, 245412 (2014) .
- [10] S. Sengupta and D. P. Clougherty, Infrared problem in cold atom quantum physisorption on 2D materials, *J. Phys.: Conf. Ser.* **1148**, 012007 (2018) .
- [11] I. A. Yu, J. M. Doyle, J. C. Sandberg, C. L. Cesar, D. Kleppner, and T. J. Greytak, Evidence for universal quantum reflection of Hydrogen from liquid  $^4\text{He}$ , *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1589 (1993) .
- [12] J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. van der Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead, and P. L. McEuen, Impermeable atomic membranes from graphene sheets, *Nano Letters* **8**, 2458 (2008) .
- [13] D. P. Clougherty and W. Kohn, Quantum theory of sticking, *Phys. Rev. B* **46**, 4921 (1992) .
- [14] I. S. Gradshteyn and I. M. Ryzhik, *Table of Integrals, Series, and Products* (Academic Press, 1980) .
- [15] J. U. Surjadi, L. Gao, H. Du, X. Li, X. Xiong, N. X. Fang, and Y. Lu, Mechanical metamaterials and their engineering applications, *Advanced Engineering Materials* **21**, 1800864 (2019) .
- [16] S. Groth, P. Krüger, S. Wildermuth, R. Folman, T. Fernholz, D. Mahalu, I. Bar-Joseph, and J. Schmiedmayer, Atom chips: Fabrication and thermal properties, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 14 (2004) .
- [17] J. A. Sedlacek, E. Kim, S. T. Rittenhouse, P. F. Weck, H. R. Sadeghpour, and J. P. Shaffer, Electric field cancellation on quartz by Rb adsorbate-induced negative electron affinity, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 133201 (2016) .

- [18] R. F. Ribeiro, L. A. Martínez-Martínez, M. Du, J. Campos-Gonzalez-Angulo, and J. Yuen-Zhou, Polariton chemistry: controlling molecular dynamics with optical cavities, *Chem. Sci.* **9**, 6325 (2018) .
- [19] S. Haroche, Nobel lecture: Controlling photons in a box and exploring the quantum to classical boundary, *Rev. Mod. Phys.* **85**, 1083 (2013) .