

Квантово-механический конфайнмент с условием Робина

К. А. Свешников^а, А. В. Толоконников^б

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра квантовой теории и физики высоких энергий. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

E-mail: ^аcosta@googol.bog.msu.ru, ^бtolokonnikov@physics.msu.ru

Статья поступила 13.09.2012, подписана в печать 18.10.2012.

Исследован энергетический спектр нерелятивистской квантовой частицы в состоянии конфайнмента в замкнутом пространственном объеме при общих граничных условиях невылетания (граничные условия Робина). Показано, что свойства такого состояния оказываются существенно более нетривиальными по сравнению с удержанием частицы с помощью потенциального барьера. Для водородоподобного атома, находящегося в сферической полости радиуса R , также показано, что когда роль границы области конфайнмента играет поверхностный слой ненулевой глубины d , все энергетические уровни дискретного спектра атома имеют конечный предел при $R \rightarrow 0$, а зависимость нижнего уровня от R при физически содержательных параметрах поверхностного слоя содержит глубокий хорошо выраженный минимум, в котором энергия связи оказывается значительно больше, чем для нижнего $1s$ -уровня свободного атома.

Ключевые слова: конфайнмент, граничное условие Робина, граничное условие 3-го рода, водородоподобный атом.

УДК: 539.186.3. PACS: 31.15.ve.

Введение

Атомы и молекулы, заключенные в вакуумных микропустотах, являются в последнее время предметом все более активных исследований, как теоретических, так и экспериментальных [1–3]. Конкретными примерами такого рода являются атомы, захваченные пустыми ячейками в наноматериалах на основе углерода, таких как полиэдральные фуллерены [4, 5], или находящиеся в междоузлиях кристаллической решетки типа октаэдральных и тетраэдральных пустот гранцентрированных кубических и объемно-центрированных кубических решеток ряда металлов и сплавов [6, 7], в вакуумных пузырьках, которые образуются за счет примесей в жидком гелии [8] и в стенках атомных реакторов после бомбардировки нейтронами [9], и др. Начиная с работы Мишеля и де Боера [10], основное внимание до сих пор уделялось свойствам атомов и молекул, удерживаемых в полости непроницаемым или частично проницаемым потенциальным барьером, имитирующим режим сжатия внешним давлением (см. [11] и цит. лит.). Однако пространственный конфайнмент квантовых микрообъектов допускает существенно более общую постановку задачи, которая не предполагает обязательного исчезновения волновой функции на границе области конфайнмента. Такой подход, в частности, используется в модели Томаса–Ферми многоэлектронного атома [12], в представлениях об адронах как о кварковых мешках [13, 14], а также в ряде задач квантовой химии (см. [15, 16] и цит. лит.). В настоящей работе мы с соответствующими модификациями основных принципов, используемых в перечисленных выше моделях, рассмотрим состояние конфайнмента нерелятивистской частицы с наиболее общими условиями невылетания из заданного пространственного объема, и на примере водородоподобного атома в сферической полости покажем, насколько специфическими могут оказаться свойства такого состояния.

1. Спектральная задача для состояния невылетания нерелятивистской квантовой частицы из замкнутой полости

Если квантовая частица массы m находится в стационарном состоянии в замкнутой полости V с границей Σ и не выходит за ее пределы, то соответствующий энергетический функционал имеет вид

$$E[\psi] = \int_V d\mathbf{r} \left[\frac{\hbar^2}{2m} |\nabla \psi|^2 + U(\mathbf{r}) |\psi|^2 \right] + \frac{\hbar^2}{2m} \int_\Sigma d\sigma \lambda(\mathbf{r}) |\psi|^2, \quad (1)$$

где $U(\mathbf{r})$ — потенциальное поле внутри V , в котором находится частица, а поверхностный член \int_Σ описывает контактное взаимодействие частицы на границе со средой, в которой образовалась данная полость. Конкретные характеристики такого поверхностного взаимодействия задаются вещественной функцией $\lambda(\mathbf{r})$.

Из вариационного принципа с учетом нормировки $\langle \psi | \psi \rangle = \int_V d\mathbf{r} |\psi|^2 = 1$ тогда получаем

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(\mathbf{r}) \right] \psi = E\psi \quad (2)$$

внутри V и граничные условия на поверхности Σ в виде

$$[\mathbf{n} \nabla + \lambda(\mathbf{r})] \psi|_\Sigma = 0, \quad (3)$$

где \mathbf{n} — внешняя нормаль к Σ .

Граничное условие (3) известно в математической физике как условие Робина (или 3-го рода), при котором спектральная задача (2)–(3) сохраняет самосопряженность и обладает тем самым полным набором необходимых свойств для построения квантовой механики нерелятивистской частицы, заключенной в полости V . (Более детальное обсуждение требований к V и Σ , при которых это утверждение является строго математически корректным, см. [15] и цит. лит.)

Невылетание частицы из полости обеспечивается при этом за счет того, что нормальная к Σ компонента

потока

$$\mathbf{j} = \frac{\hbar}{2mi} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \quad (4)$$

исчезает на границе

$$\mathbf{n} \mathbf{j}|_{\Sigma} = 0. \quad (5)$$

В то же время тангенциальные компоненты \mathbf{j} на поверхности Σ вполне могут быть ненулевыми, т.е. частица может находиться сколь угодно близко от границы полости с заметной вероятностью. На таких представлениях, в частности, основана модель Томаса–Ферми многоэлектронного атома и модели кварковых мешков в физике адронов [12–14].

Если поверхностное взаимодействие частицы с окружением полости отсутствует, то $\lambda = 0$, в результате чего (3) становится граничным условием Неймана (2-го рода)

$$\mathbf{n} \nabla \psi|_{\Sigma} = 0, \quad (6)$$

что соответствует граничному условию конфайнмента скалярного поля в релятивистских моделях мешков [13]. Помимо этого условия (6) возникает в модели щелочного металла Вигнера–Зайтца [17], но в последнем случае оно описывает обратную ситуацию — делокализацию валентных электронов, образующих металлическую связь. Но в данном случае рассматривается полость в среде, и поверхностный член должен присутствовать, поскольку нельзя не учитывать взаимодействие находящейся в полости частицы с окружением. Если же $\lambda \rightarrow \infty$, то (3) превращается в граничное условие Дирихле

$$\psi|_{\Sigma} = 0, \quad (7)$$

т.е. в условии удержания частицы непроницаемым потенциальным барьером.

2. Состояние невылетания частицы в сферически-симметричном потенциальном ящике

Теперь рассмотрим простейший пример такого состояния невылетания частицы из сферически-симметричной полости радиуса R с постоянными потенциалом $U(\mathbf{r}) = U_0$, $r < R$, и поверхностным взаимодействием $\lambda = \text{const}$. Далее для удобства сравнения различных результатов будем использовать релятивистские единицы $\hbar = c = 1$, волновое число и энергию выражаем в единицах массы частицы m , а расстояния — в ед. комптоновской длины $1/m$. Используя U_0 в качестве начала отсчета энергии, для s -уровней частицы получаем уравнение

$$\text{tg } kR = \frac{kR}{1 - \lambda R}, \quad (8)$$

где $k = \sqrt{2E}$. Из (8) легко видеть, что при фиксированном λ энергетические уровни как функции размера полости будут вести себя существенно различным образом в зависимости от знака λ . Более конкретно, при $\lambda > 0$, когда поверхностное взаимодействие приводит к отталкиванию, при $R \rightarrow 0$ волновое число нижнего уровня с положительной энергией ведет себя как $\sqrt{3\lambda/R}$, а энергия частицы тем самым при $R \rightarrow 0$ растет как

$$E(R) \rightarrow \frac{3\lambda}{2R}, \quad R \rightarrow 0, \quad (9)$$

хотя из стандартных квантово-механических соображений следовало бы ожидать, что энергия частицы будет расти как $O(1/R^2)$. Но в данном случае соотношение Гейзенберга между дисперсиями координаты и импульса ничего не дает, так как общее граничное условие конфайнмента (3) еще не означает, что дисперсия координаты частицы может оцениваться как $O(R^2)$. Последнее будет безусловно верно только в случае $\lambda \rightarrow \infty$, т.е. в случае буквального запираения частицы в полости потенциальным барьером. В данном случае такое поведение частицы для состояний с положительной энергией возникает при $\lambda \leq 0$, когда при $R \rightarrow 0$ волновое число ведет себя как C/R , где C определяется как первый корень уравнения $\text{tg } x = x$ и равно 4.49341, а энергия — как $C^2/2R^2$. При $R \rightarrow \infty$ оба типа решений для нижнего уровня с положительной энергией имеют одинаковую асимптотику $E(R) \rightarrow \pi^2/2R^2$, что соответствует условию Дирихле (7).

Теперь заметим, что при $\lambda < 0$, т.е. в случае притягивающего характера поверхностного взаимодействия, существует еще и s -уровень с $E < 0$ ($E < U_0$), лежащий ниже дна ямы, который находится из (8) при замене $k \rightarrow i\kappa$, т.е. из уравнения

$$\text{th } \kappa R = \frac{\kappa R}{1 + |\lambda|R}. \quad (10)$$

$\kappa(R)$ при $R \rightarrow 0$ имеет асимптотику $\sqrt{3|\lambda|/R}$, откуда следует, что

$$E(R) \rightarrow -\frac{3|\lambda|}{2R}, \quad R \rightarrow 0. \quad (11)$$

Никаких противоречий с общими свойствами энергетического спектра нерелятивистской частицы здесь нет, поскольку при $\lambda < 0$ энергия частицы будет убывать за счет поверхностного члена, который в данном случае будет отрицательным и может иметь любую величину, так как $|\psi|^2$ частицы на границе полости может быть сколь угодно большим без нарушения условия нормировки. Более того, результат (11) можно получить на основе чисто качественных аргументов. Для этого учтем, что радиальная компонента волновой функции этого уровня $A \text{sh}(\kappa r)/r$ при $R \rightarrow 0$ в пределах полости становится почти постоянной, так что в первом приближении можно пренебречь кинетическим членом и положить $|\psi|^2 \rightarrow 3/4\pi R^3$. В результате энергия уровня полностью определяется поверхностным членом, что и дает $(-|\lambda|/2) \cdot 4\pi R^2 \cdot |\psi|^2 \rightarrow -3|\lambda|/2R$.

Заметим также, что при $R \rightarrow \infty$ энергия такого уровня имеет конечный предел со степенной асимптотикой $E(R) \rightarrow -\lambda^2/2 - |\lambda|/R + O(1/R^2)$, т.е. уровень будет лежать ниже дна ямы и в том случае, когда полость неограниченно расширяется. Это означает, что эффекты граничных условий (3) будут играть существенную роль даже тогда, когда по формальным основаниям роль поверхности должна быть пренебрежимо мала по сравнению с объемом.

Этот пример показывает, что в общем случае спектр стационарных состояний частицы при условии невылетания из полости может обладать свойствами, существенно отличными от тех, которыми бы она обладала в том же потенциале в состоянии «деконфайнмента». В данном случае поведение нижнего уровня (11) тако-

во, что энергетически наиболее выгодным состоянием частицы будет ее удержание в полости наименьших размеров, если константа поверхностного взаимодействия λ соответствует притяжению.

3. Водородоподобный атом в сферически-симметричной полости

Еще большей спецификой отличается состояние водородоподобного атома с зарядом ядра q в сферической полости радиуса R с условием невылетания (3). Сразу отметим, что целый ряд аспектов этой задачи рассматривался в [16], поэтому здесь будет лишь уточнен ряд деталей, которые необходимы для анализа более сложной и реалистической модели, рассматриваемой в следующих разделах. Как и в предыдущем случае, будем считать, что поверхностное взаимодействие задается константой λ , а неподвижное точечное ядро находится в центре полости. Тогда сферическая симметрия сохраняется, и с помощью известного решения уравнения Шрёдингера в кулоновском потенциале [12] для радиальной компоненты электронной волновой функции с орбитальным моментом l получаем (опуская нормировочный множитель)

$$R_l(r) = e^{-\gamma r} r^l \Phi(b_l, c_l, 2\gamma r), \quad (12)$$

где

$$\gamma = \sqrt{-2E}, \quad b_l = l + 1 - q/\gamma, \quad c_l = 2l + 2, \quad (13)$$

а $\Phi(b, c, z)$ — вырожденная гипергеометрическая функция 1-го рода (функция Куммера). Определение, обозначения и основные свойства функции Куммера см. в [18]. Подстановка (12) в граничное условие (3) дает уравнение на уровни энергии следующего вида:

$$[q/\gamma + (\lambda - \gamma)R - 1]\Phi_R + [l + 1 - q/\gamma]\Phi_R(b+) = 0, \quad (14)$$

где

$$\Phi_R = \Phi(b_l, c_l, 2\gamma R), \quad \Phi_R(b+) = \Phi(b_l + 1, c_l, 2\gamma R). \quad (15)$$

Как и в предыдущем случае с потенциальной ямой, наиболее существенные изменения в спектре происходят при $R \rightarrow 0$. При этом в зависимости от соотношения между λ и q возникают два различных типа нижних уровней. Первый из них возникает из условия, что при $R \rightarrow 0$ волновое число γ остается конечным, т.е. в некоторой окрестности $R = 0$ оно представляется в виде ряда

$$\gamma(R) = \gamma_0 + \gamma_1 R + \gamma_2 R^2 + \dots \quad (16)$$

Раскладывая Φ_R , $\Phi_R(b+)$ в степенные ряды по R (что всегда возможно, поскольку ряд Куммера имеет бесконечный радиус сходимости), из (14) тогда в нулевом приближении находим, что $l = 0$, а при дальнейшем разложении последовательно получим

$$\lambda = q, \quad \gamma_0^2 = q^2, \quad \gamma_n = 0, \quad n \geq 1. \quad (17)$$

Из (17) следует известный в квантовой химии результат [15, 16], что если между зарядом ядра и константой поверхностного взаимодействия выполняется соотношение $\lambda = q$, то у атома водорода в полости при всех $0 < R \leq \infty$ существует s -уровень с энергией связи,

в точности совпадающий с энергией основного $1s$ -состояния свободного атома

$$E(R) = E_{1s} = -q^2/2. \quad (18)$$

Действительно, легко видеть, что при $l = 0$, $\lambda = q$, $\gamma_0 = \pm q$ уравнение (14) удовлетворяется для всех R . При $\gamma_0 = q$ это следует из того, что $b_0 = 0$ и $\Phi(0, 2, z) = 1$, а при $\gamma_0 = -q$ будем иметь $b_0 = 2$, $\Phi(2, 2, z) = e^z$, $\Phi(3, 2, z) = (z/2 + 1)e^z$, и в обоих случаях подстановка этих соотношений в (14) дает тождество. Никакого двукратного вырождения уровня, однако, при этом не возникает, так как легко проверить, что оба знака $\gamma_0 = \pm q$ соответствуют одной и той же $1s$ -радиальной функции $R_0(r) = Ae^{-qr}$, что вполне естественно, поскольку параметр γ вводится через соотношение $E = -\gamma^2/2$, в котором знак γ не фиксируется. Заметим также, что такой $1s$ -уровень возникает как при $q > 0$ (положительный заряд ядра), когда $\lambda > 0$ и электрон отталкивается от границы полости, так и при $q < 0$ (отрицательный заряд ядра), когда поверхностное взаимодействие соответствует притяжению.

Второй тип уровней, как и в случае удержания частицы в потенциальной яме, имеет асимптотическое поведение типа (9) или (11) и находится из условия, что в окрестности $R = 0$ параметр γ представляется в виде ряда

$$\gamma(R) = \frac{\xi}{\sqrt{R}} + \xi_0 + \xi_1 \sqrt{R} + \dots \quad (19)$$

Подставляя (19) в (14), в нулевом порядке по \sqrt{R} снова находим $l = 0$, а из следующих порядков разложения по \sqrt{R} получаем

$$\xi^2 = 3(q - \lambda), \quad \xi_0 = 0, \quad \xi_1 = \frac{q^2 + 3q\lambda + 6\lambda^2}{20\xi}, \quad \dots \quad (20)$$

(Следующие коэффициенты разложения (19) имеют уже достаточно громоздкий вид и поэтому не приводятся.)

В результате для этого типа $1s$ -уровней атома водорода в полости будем иметь следующую зависимость энергии от радиуса при $R \rightarrow 0$:

$$E(R) = -\frac{3(q - \lambda)}{2R} - \frac{q^2 + 3q\lambda + 6\lambda^2}{20} + O(\sqrt{R}), \quad R \rightarrow 0. \quad (21)$$

Отметим, что в общем случае точное значение радиуса сходимости R_0 для степенного разложения $\gamma(R)$ по \sqrt{R} в (19) и тем самым область значений R , при которых $E(R)$ будет вести себя согласно (21), определяется достаточно сложно. Можно лишь привести простую оценку, основанную на очевидном условии $|\xi/\sqrt{R_0}| \gg |\xi_1\sqrt{R_0}|$, что дает

$$R_0 \ll 60 \frac{|q - \lambda|}{q^2 + 3q\lambda + 6\lambda^2}, \quad (22)$$

которое показывает, что R_0 сильно зависит от соотношения между λ и q . В частности, из (22) следует, что при $\lambda \rightarrow q$ формально $R_0 \rightarrow 0$, поэтому для восстановления из разложения (19) точного решения (17), (18) для $\lambda = q$ необходимо суммирование всех членов рядов (19) и (21), хотя из (21) в этом случае сразу получаем правильную асимптотику $E(R) \rightarrow -q^2/2$, $R \rightarrow 0$. В то

же время численное решение (14) для $q = \alpha = 1/137$ и $\lambda = (1 \pm 0.01)q$, $\lambda = (1 \pm 0.02)q$ показывает, что поведение таких s -уровней стремится к асимптотике (21) при R , составляющих десятые доли от $a_B = 1/\alpha = 137$ (рис. 1).

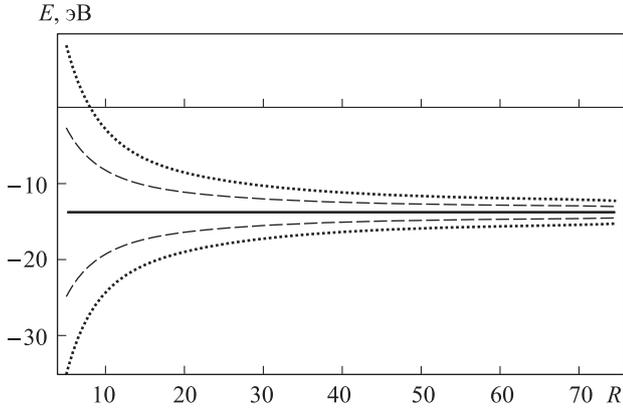


Рис. 1. Поведение s -уровней атома водорода с $q = \alpha$ в полости с граничными условиями невылетания (3) как функций радиуса R при $\lambda = q$ (сплошная линия), $\lambda = (1 \pm 0.01)q$ (штриховая), $\lambda = (1 \pm 0.02)q$ (пунктир). При этом знак сдвига λ относительно q и соответствующего сдвига уровней относительно E_{1s} совпадают

Следует также заметить, что между s -уровнями (21) и (9), (11) имеется очень близкая аналогия как в зависимости от R , так и от параметров взаимодействия, причем зависимость от заряда ядра q , как и от λ , оказывается линейной, а не квадратичной, как это было бы в случае свободного атома. На качественном уровне объяснение линейной зависимости от q и от λ снова весьма простое. Как и для частицы в потенциальном ящике, при $R \rightarrow 0$ волновая функция такого $1s$ -уровня в пределах полости становится почти постоянной величиной, так что в первом приближении можно положить $|\psi|^2 \rightarrow 3/4\pi R^3$, энергия определяется только кулоновским и поверхностным членами, которые дают соответственно $(-4\pi q) \times (R^2/2) \times |\psi|^2 \rightarrow -3q/2R$ и $(\lambda/2) \times 4\pi R^2 \times |\psi|^2 \rightarrow 3\lambda/2R$, а их сумма в точности воспроизводит результат (21). Отметим, что аналогия между частицей в ящике и атомом водорода в полости сохраняется и при $R \rightarrow \infty$, а именно с помощью асимптотического разложения для Φ_R , $\Phi_R(b+)$ из (14) легко проверяется, что помимо кулоновского дискретного спектра свободного атома в случае поверхностного притяжения $\lambda < 0$ будет существовать еще одна предельная точка $E(R) \rightarrow -\lambda^2/2$, $R \rightarrow \infty$, воспроизводящая поведение нижнего уровня частицы в ящике.

Перейдем теперь к следующему типу уровней атома водорода в полости, которые возникают из условия, что γR конечно, если $R \rightarrow 0$. Чтобы сохранить связь с двумя предыдущими типами уровней, ограничимся случаем $l = 0$ и преобразуем (14) к виду

$$(2\partial/\partial z + \lambda/\gamma - 1)\Phi(b, 2, z)|_{z=2\gamma R} = 0. \quad (23)$$

Поскольку $\gamma \rightarrow \text{const}/R$, если $R \rightarrow 0$, то $\lambda/\gamma \rightarrow 0$, $b = 1 - q/\gamma \rightarrow 1$ и (23) превращается в

$$(2\partial/\partial z - 1)\Phi(1, 2, z)|_{z=2\gamma R} = 0. \quad (24)$$

Теперь учтем, что $\Phi(1, 2, z) = (e^z - 1)/z$, и тогда из (24) находим

$$\gamma R = ix_n, \quad \text{tg } x_n = x_n, \quad (25)$$

что соответствует уровням с положительной энергией

$$E_n(R) \rightarrow \frac{x_n^2}{2R^2}, \quad R \rightarrow 0, \quad (26)$$

т.е. возбужденным состояниям частицы (электрона) в ящике с неймановскими граничными условиями (6). Это означает, что все ns -уровни, кроме $1s$, будут при $R \rightarrow 0$ иметь асимптотику (26), а уровни с $l \neq 0$ будут заведомо лежать еще выше за счет центробежного члена. При этом выход ns -уровней (так же как и уровней с $l \neq 0$) при $R \rightarrow \infty$ на значения, соответствующие свободному атому, происходит экспоненциально быстро:

$$E_n(R) \rightarrow -\frac{\gamma_n^2}{2} + \left[\frac{\gamma_n}{(n+1)!} \right]^2 \frac{\lambda - \gamma_n}{\lambda + \gamma_n} (2\gamma_n R)^{2(n+1)} e^{-2\gamma_n R}, \quad R \rightarrow \infty, \quad (27)$$

где

$$\gamma_n = q/(n+1), \quad (28)$$

причем уровни с $\gamma_n < \lambda$ будут приближаться к своим предельным значениям сверху, а при $\gamma_n > \lambda$ — снизу. Специальные случаи $\lambda = \pm \gamma_n$, при которых асимптотика уровней при $R \rightarrow \infty$ будет иметь другой вид, рассматриваются в [19].

Таким образом, спектр уровней атома водорода в полости конечных размеров с граничными условиями невылетания (3) при $\lambda = q$ будет состоять из нижнего дискретного уровня, соответствующего свободному атому, либо при $\lambda \neq q$ из нижнего s -уровня с асимптотикой (21), в который трансформируется $1s$ -уровень свободного атома со сдвигом энергии как вверх, так и вниз в зависимости от знака $\lambda - q$, и возбужденных состояний, которые при $R \rightarrow 0$ будут вести себя согласно (26). И для атома водорода снова возникает та же ситуация, что и для частицы в потенциальной яме, а именно — если $\lambda < q$, то состоянием атома с максимальной энергией связи, которая может оказаться существенно больше, чем энергия связи нижнего уровня свободного атома (18), будет его невылетание из полости наименьших возможных размеров.

4. Невылетание из полости с пограничным слоем ненулевой глубины

В исходной формулировке задачи о невылетании из полости (2), (3) предполагалось, что захваченная частица взаимодействует с окружением только на границе полости Σ , т.е. через δ -образный потенциал, который и приводит к поверхностному члену в энергетическом функционале (1). В более реалистическом подходе вместо такого δ -образного взаимодействия следует рассматривать потенциальный слой ненулевой глубины d , в который туннелирует находящаяся в полости частица и взаимодействует в нем с частицами окружения полости. При этом в пределе $d \rightarrow 0$ такой слой должен переходить в контактное взаимодействие на поверхности Σ . Для этого в простейшем варианте сферической полости и слоя граничное условие невылетания (3) заменяется

на уравнение Шрёдингера, описывающее взаимодействие частицы внутри слоя, потенциал которого аппроксимируем константой U_0 , т. е. предполагается, что потенциал $U(\mathbf{r})$ вне полости полностью экранирован. Тогда вместо условия (3) получаем

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U_0 \right] \psi = E\psi, \quad R \leq r < X = R + d, \quad (29)$$

и граничные условия невылетаия за границу слоя на радиусе $X = R + d$

$$\mathbf{n}\nabla\psi|_{r=X} = 0. \quad (30)$$

Обратим внимание, что в (30) уже нет λ , поскольку его роль теперь играет уравнение (29). Кроме того, величина потенциала слоя U_0 должна зависеть от глубины проникновения d таким образом, чтобы обеспечивать предельный переход к δ -образному взаимодействию с константой связи λ , для чего

$$U_0 d \rightarrow \frac{\hbar^2}{2m}\lambda, \quad d \rightarrow 0. \quad (31)$$

Сразу заметим, что пределы $d \rightarrow 0$ и $U_0 \rightarrow \infty$ неперестановочны — если $U_0 \rightarrow \infty$ при $d \neq 0$, то возникает режим запираия атома в полости непроницаемым барьером с граничными условиями (7), а при $d \rightarrow 0$ и фиксированном произведении $U_0 d$, наоборот, главную роль играет асимптотика (21).

Для s -уровней атома водорода, заключенного в такую полость с пограничным слоем вместо контактного взаимодействия, при этом возникает следующее уравнение (в единицах измерения, введенных в разделе 2):

$$[\kappa R(1 - \kappa X \operatorname{th} \kappa d) + (q/\gamma - \gamma R)(\operatorname{th} \kappa d - \kappa X)]\Phi_R + (1 - q/\gamma)(\operatorname{th} \kappa d - \kappa X)\Phi_R(b+) = 0, \quad (32)$$

где $\kappa^2 = 2(U_0 - E)$, а все остальные величины определены так же, как в (13) и (15). Легко видеть, что при выполнении условий (31)

$$\kappa R \frac{1 - \kappa X \operatorname{th} \kappa d}{\operatorname{th} \kappa d - \kappa X} \rightarrow \lambda R - 1, \quad d \rightarrow 0, \quad (33)$$

в результате при $d \rightarrow 0$ уравнение (32) превращается в уравнение (14) для s -уровней атома с граничным условием (3).

Следует специально отметить, что пределы $d \rightarrow 0$ и $R \rightarrow 0$ также неперестановочны. В частности, если $d \neq 0$, то для нижнего s -уровня решение уравнения (32) при $R \rightarrow 0$ приводит к $E = U_0$. Действительно, при $R \rightarrow 0$ уравнение (32) содержит два типа решений. Первый возникает из (32), если в нем опустить слагаемое с κR и сократить на множитель $(\operatorname{th} \kappa d - \kappa X) \rightarrow (\operatorname{th} \kappa d - \kappa d)$, что приводит к уравнению

$$(q/\gamma - \gamma R)\Phi_R + (1 - q/\gamma)\Phi_R(b+) = 0. \quad (34)$$

Легко видеть, что при $R \rightarrow 0$ уравнение (34) не имеет решений с конечной энергией, поскольку если $\gamma R \rightarrow 0$, то $\Phi_R, \Phi_R(b+) \rightarrow 1$, и тогда (34) сводится к $1 = 0$, а если $\gamma R \rightarrow \operatorname{const} \neq 0$, то можно опустить $q/\gamma \rightarrow 0$ и положить $b = 1$, в результате чего (34) упрощается до

$$z\Phi(1, 2, z) = 2\Phi(2, 2, z). \quad (35)$$

В свою очередь уравнение (35) сводится к $e^z + 1 = 0$, откуда $\gamma_n = i(\pi/2 + \pi n)/R$, что соответствует серии высоковозбужденных s -состояний с энергиями

$$E_n = \frac{(\pi/2 + \pi n)^2}{2R^2}, \quad R \rightarrow 0. \quad (36)$$

Второй тип решений уравнения (32) при $R \rightarrow 0$ возникает из множителя $(\operatorname{th} \kappa d - \kappa d)$, который приводит к $\kappa_n = ix_n/d$, где x_n — решения уравнения $\operatorname{tg} x_n = x_n$, и тем самым к другой серии s -уровней, какие бы имела частица в ящике с радиусом d и неймановскими граничными условиями (6), (30):

$$E_n = U_0 + \frac{x_n^2}{2d^2}. \quad (37)$$

Эти уровни имеют конечный предел при $R \rightarrow 0$. Наинизший из уровней (37) соответствует $x_0 = 0$ и имеет энергию $E_0 = U_0$, причем этот корень уравнения (32) является нулем второго порядка и при $R \rightarrow 0$ имеет степенное разложение следующего вида:

$$E_0(R) = U_0 - \frac{3q}{2d^3}R^2 + \frac{9q - 4dq^2 - 2U_0d}{2d^4}R^3 - \frac{180q - 174dq^2 + 55d^2q^3 - 60U_0d + 50U_0d^2q}{20d^5}R^4 + \dots \quad (38)$$

(Следующие коэффициенты разложения (38) имеют уже достаточно громоздкий вид и поэтому не приводятся.)

Как легко проверить, никаких других решений, кроме (36) и (37), уравнение (32) в пределе $R \rightarrow 0$ не содержит. Это, в частности, означает, что при таком пограничном слое ненулевой глубины неограниченное опускание нижнего уровня в отрицательную бесконечность, имевшее место при $R \rightarrow 0$ для поверхностного взаимодействия при $\lambda < q$, уже не происходит, а сам эффект его неограниченного опускания есть тем самым артефакт сингулярного характера контактного взаимодействия на поверхности Σ .

Смысл серий (36), (37) вполне прозрачен. Уровни (36) соответствуют s -состояниям из непрерывного спектра свободного атома, когда он оказывается в полости с $R \rightarrow 0$, а уровни (37) — s -уровням дискретного спектра. Когда радиус полости растет, уровни (36) будут опускаться, оставаясь положительными, а уровни (37) опускаются со сменой знака и в асимптотике $R \rightarrow \infty$ будут совпадать с соответствующими ns -уровнями свободного атома. Отметим, что для $U_0 < 0$ при $R \rightarrow \infty$ в дискретном спектре возникает и аналог предельной точки $(-\lambda^2/2)$ для контактного поверхностного взаимодействия, но в данной работе мы ограничимся случаем поверхностного слоя с отталкиванием $U_0 > 0$.

Значения R , при которых для заданных параметров поверхностного слоя U_0 и d дискретные уровни (37) будут менять знак, определяются из уравнения

$$2\kappa R[\operatorname{ch}(\kappa d) - \kappa X \operatorname{sh}(\kappa d)]J_1(\sqrt{8qR}) + \sqrt{8qR}[\operatorname{sh}(\kappa d) - \kappa X \operatorname{ch}(\kappa d)]J_0(\sqrt{8qR}) = 0, \quad (39)$$

к которому преобразуется уравнение (32) при нулевой энергии уровней, а их асимптотика при $R \rightarrow \infty$ по сравнению со случаем поверхностного взаимодействия (27) модифицируется следующим образом:

$$E_n(R) \rightarrow -\frac{\gamma_n^2}{2} + \left[\frac{\gamma_n}{(n+1)!} \right]^2 \times \frac{\sqrt{2U_0 + \gamma_n^2} \operatorname{th}(\sqrt{2U_0 + \gamma_n^2} d) - \gamma_n (2\gamma_n R)^{2(n+1)} e^{-2\gamma_n R}}{\sqrt{2U_0 + \gamma_n^2} \operatorname{th}(\sqrt{2U_0 + \gamma_n^2} d) + \gamma_n}, \quad R \rightarrow \infty. \quad (40)$$

Из (40) следует, что при

$$d < d_n^{(cr)} = \frac{1}{\sqrt{2U_0 + \gamma_n^2}} \operatorname{arcth} \left[\frac{\gamma_n}{\sqrt{2U_0 + \gamma_n^2}} \right] \quad (41)$$

кривая $E_n(R)$ будет при $R \rightarrow \infty$ приближаться к уровням свободного атома ($-\gamma_n^2/2$) снизу, а при $d > d_n^{(cr)}$ сверху. Поэтому при выполнении условия (41) у кривых $E_n(R)$ при конечных R будет возникать нетривиальный минимум, лежащий ниже, чем уровни свободного атома ($-\gamma_n^2/2$). Спецификой задачи с поверхностным слоем является то обстоятельство, что теперь такой минимум, причем самый глубокий, будет возникать и у нижнего $1s$ -уровня, тогда как в случае нулевой глубины слоя при $\lambda < q$ этот уровень при $R \rightarrow 0$ неограниченно опускается вниз, а минимумы возникают только у возбужденных состояний с $n \neq 0$. Отметим, что если $\sqrt{2U_0 + \gamma_n^2} d \ll 1$, то условие (41) упрощается до

$$(2U_0 + \gamma_n^2)d < \gamma_n, \quad (42)$$

а поскольку $2U_0 d$ при переходе к нулевой глубине отождествляется с параметром λ , то (42) является не чем иным, как усиленным вариантом условия $\lambda < q$.

Более детальный анализ уравнения (32) удобно провести с помощью результатов его численного решения для конкретных значений параметров U_0 и d , выбранных так, чтобы по порядку величины соответствовать масштабам реальных условий микропустот, в которых возможно такое состояние невылетания. Для U_0 эти значения лежат в диапазоне от ~ 1 эВ в сверхтекучем He [8] до $\sim 5-10$ эВ для междоузлий в металлических решетках [6, 7], когда основной вклад в U_0 вносит ϵ_F , и десятков электронвольт в моделях квантовой химии [3]. Поскольку в настоящей работе мы рассматриваем лишь общие свойства такого состояния невылетания, то будем использовать для U_0 усредненное значение $U_0 = 10$ эВ, но сразу отметим, что величина U_0 в таких задачах играет второстепенное значение по сравнению с глубиной поверхностного слоя d (рис. 4 и обсуждение этого результата ниже). Для последней значения будут по очевидным причинам выбираться в долях боровского радиуса $a_B = 1/\alpha = 137$, а именно $d = x a_B$, где $x = 2, 1, 1/2, 1/4, 1/8, 1/16$, причем максимальное $2a_B$ выбрано исходя из средней протяженности одноатомного поверхностного слоя, а минимальное $a_B/16$ для глубины слоя — из ограничения снизу, вытекающего из оценки вклада релятивистских эффектов, рассматриваемых в [19].

Рис. 2 наглядно показывает, что в соответствии с условием (41), которое в данном случае приводит к $d < d_0^{(cr)} \simeq 102$, при таком значении U_0 для глубин проникновения $d = a_B/4, a_B/8, a_B/16$ на кривых $E_0(R)$ имеются выраженные минимумы, и поэтому состоянием

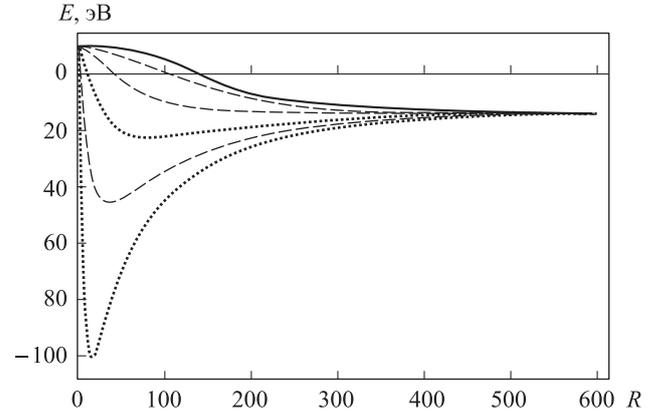


Рис. 2. Поведение нижнего s -уровня атома водорода при $q = \alpha$ как функции радиуса полости R при $U_0 = 10$ эВ и $d = x a_B$, $x = 2$ (сплошная линия), $1, 1/2$ (длинный штрих), $1/4, 1/8$ (короткий штрих) и $1/16$ (пунтир)

атома с наименьшей энергией оказывается его невылетание из полостей с такими размерами. Более конкретно для $d = a_B/4$ минимум $E_0(R)$ достигается при $R = 87$, для $d = a_B/8$ — при $R = 37$, для $d = a_B/16$ — при $R = 16$. При $d = a_B/2$ минимум также есть, но он выражен уже достаточно слабо (энергия связи всего $\simeq 13.9$ эВ) и достигается при $R = 289$, а для $d = a_B, 2a_B$, напротив, минимальная энергия атома будет достигаться при максимальных $R \gg a_B$. Как следствие при заполнении атомами таких микропустот может возникать объемное сжатие либо расширение, как это происходит при наводороживании ряда металлов [6, 7].

Отметим, что появление хорошо выраженных глубоких минимумов в $E_0(R)$ при $d = a_B/8, a_B/16$, в несколько раз превышающих $E_{1s} = -q^2/2$, обусловлено одновременным влиянием двух факторов: при убывании R начинает заметно проявляться убывающая асимптотика (21), поскольку для таких d уже выполняется более сильное условие (42), и в то же время выход на кулоновскую асимптотику с ростом R происходит экспоненциально быстро. То обстоятельство, что такие глубокие минимумы в $E_0(R)$ формируются именно за счет асимптотики (21), легко также подтвердить, если рассмотреть поведение уровней для различных q при фиксированном d .

Из рис. 3 следует, что при изменении заряда ядра в 2 раза для $d = a_B/8, a_B/16$ минимумы $E_0(R)$ меняются также почти в 2 раза, как это и предписывается асимптотикой (21). Более конкретно, при $d = a_B/8$ максимальная энергия связи для $q = \alpha$ достигается при $R = 37$ и равна 45.8 эВ, для $q = 2\alpha$ — 107.5 эВ при $R = 36$, а при $d = a_B/16$ для $q = \alpha$ и $q = 2\alpha$ — соответственно 100.1 и 215 эВ при $R = 16$. В то же время при $d = a_B/4$ уровни ведут уже гораздо ближе к закону q^2 , хотя и удовлетворяют условию (41), но при таких d не выполняется более сильное условие (42), поэтому асимптотика (21) уже практически не проявляется.

Из рассмотренного выше поведения $E_0(R)$ для различных d также следует, что при $d \ll a_B$ роль U_0 (в определенных пределах) оказывается второстепенной, поскольку, как показано выше, в этом случае доминирующим эффектом оказывается переход энергии

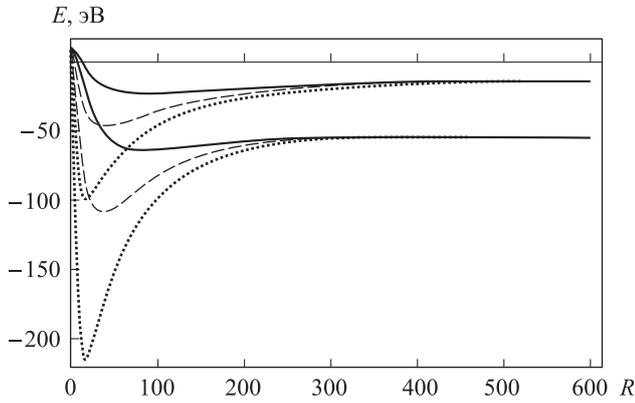


Рис. 3. Поведение нижнего s -уровня атома водорода как функции R при $q = \alpha$, $q = 2\alpha$ при $U_0 = 10$ эВ и $d = a_B/4$ (сплошная линия), $d = a_B/8$ (штриховая), $d = a_B/16$ (пунктир)

нижнего уровня в режим асимптотики (21) для нулевой глубины проникновения. Этот эффект становится вполне очевидным, если рассмотреть зависимость между d и U_0 , при которой для фиксированного размера полости R энергия связи нижнего уровня принимает определенные значения $x E_{1s}$, где $x = 2, 3, 4, \dots$ и тем самым обеспечивается режим с выраженным минимумом в $E_0(R)$.

Из рис. 4 следует, что достаточно сильная корреляция между d и U_0 имеет место только для значений $d \sim a_B$ и $U_0 < 0$, т. е. когда взаимодействие электрона в пограничном слое носит характер притяжения, за счет чего электронная волновая функция имеет в слое большую амплитуду, а энергия связи тем самым сильную зависимость от d и U_0 . В частности, при $U_0 < 0$ в $E_0(R)$ возникают еще более выраженные минимумы, чем для $U_0 > 0$, а условие (41) выполняется вообще для всех d , и поэтому нетривиальные минимумы в энергии связи теперь также будут существовать для всех d . В то же время при $d \ll a_B$ и $U_0 > 0$ зависимость глубины проникновения от U_0 становится существенно менее выраженной, причем чем меньше d , тем больше энергия связи и тем раньше начинает действовать асимптотика (21), поэтому в этой области значений d и U_0 производная $\partial d(U_0)/\partial U_0 \rightarrow 0$.

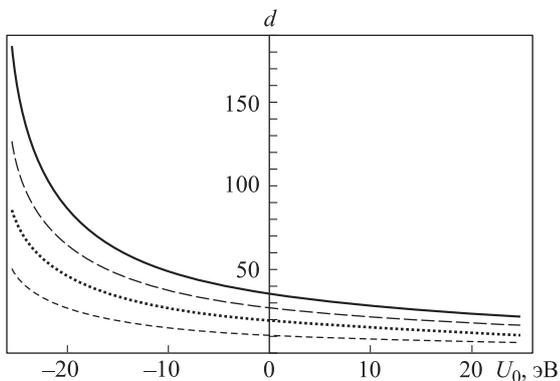


Рис. 4. $d(U_0)$ для нижнего s -уровня атома водорода, когда при $R = a_B/2$ его энергия связи принимает значения $x E_{1s}$, где $x = 2, 3, 4, 5$ (соответственно сплошная линия, длинный штрих, короткий штрих, пунктир)

Заключение

Еще раз подчеркнем, что рассмотренная в данной работе формулировка задачи описания состояния невылетающего нерелятивистской квантовой частицы из пространственного объема V не предполагает обязательного исчезновения волновой функции частицы на границе Σ объема V , как это происходит в частном случае запертого частицы потенциальным барьером, а выводится из общего условия отсутствия потока (5) через поверхность объема Σ , поскольку именно выполнение условия (5) означает, что частица не выходит за пределы объема V . В нерелятивистской квантовой механике условие (5) эквивалентно граничному условию Робина (3), или уравнениям (29), (30) с учетом ненулевой глубины пограничного слоя, при которых спектральные задачи (2), (3) и (2), (29), (30) являются самосопряженными и тем самым обеспечивают полноценное квантово-механическое описание такого состояния невылетающего. При этом рассмотренные в работе примеры показывают, что свойства такого состояния в ряде случаев оказываются существенно менее тривиальными по сравнению с запертием потенциальным барьером. В частности, в зависимости от характеристик пограничного слоя энергия связи атома водорода в полости может оказаться в несколько раз больше, чем энергия связи нижнего $1s$ -уровня свободного атома. Еще более нетривиальные результаты с точки зрения возможных новых эффектов возникают при рассмотрении многоэлектронных атомов и простейших двухатомных молекул в таком состоянии невылетающего из микропустот, поскольку эффекты границы будут оказывать существенное влияние и на кулоновское отталкивание между электронами [19].

Список литературы

1. Jaskolski W. // Phys. Rep. 1996. **271**. P. 1.
2. Dolmatov V.K., Baltentkov A.S., Connerade J.-P., Manson S. // Radiat. Phys. Chem. 2004. **70**. P. 417.
3. Theory of Confined Quantum Systems. Adv. Quant. Chem. / Ed. by J. R. Sabin, E. J. Brandas. Amsterdam, 2009. **57–58**.
4. Connerade J.-P., Dolmatov V.K., Lakshmi P.A., Manson S. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1999. **32**. L239.
5. Connerade J.-P., Dolmatov V.K., Manson S. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1999. **32**. L395.
6. Hydrogen in Metals. I, II. Topics in Applied Physics / Ed. by G. Alefeld, J. Voelkl. Berlin, 1978. **28–29**.
7. Fukai Y. // The Metal-Hydrogen System. Basic Bulk Properties. Berlin, 1993.
8. Maris H. // J. Phys. Soc. Japan. 2008. **77**. P. 80700.
9. Walsh C.A., Yuan J., Brown L.M. // Phil. Mag. B. 2000. **80**. P. 1507.
10. Michels A., de Boer J., Bijl A. // Physica (Amsterdam). 1937. **4**. P. 981.
11. Aquino N. // Adv. Quant. Chem. 2009. **57**. P. 123.
12. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. // Курс теоретической физики. Т. 3. Квантовая механика. М., 1974.
13. Chodos A., Jaffe R.L., Johnson K. et al. // Phys. Rev. D. 1974. **9**. P. 3471.
14. Hosaka A., Toki H. // Phys. Rep. 1996. **277**. P. 65; Quarks, baryons and chiral symmetry. World Scientific, 2001.
15. Sen K.D., Pupyshv V.I., Montgomery H.E. // Adv. Quant. Chem. 2009. **57**. P. 25.
16. Pupyshv V.I. // Rus. J. Phys. Chem. 2000. **74**. P. 50.
17. Wigner E., Seitz F. // Phys. Rev. 1933. **43**. P. 804; Ibid. 1934. **46**. P. 509.

18. Бейтмен Г., Эрдейи А. // Высшие трансцендентные функции. Т. 1. М., 1973.
19. Sveshnikov K., Tolokonnikov A. // Готовится к публикации в ArXiv.

Quantum-mechanical confinement with Robin's condition

K. A. Sveshnikov^a, A. V. Tolokonnikov^b

Department of Quantum Theory and High Energy Physics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: ^acosta@googol.bog.msu.ru, ^btolokonnikov@physics.msu.ru.

Energy spectrum of nonrelativistic quantum particle encapsulated in a spatial box with general (Robin) boundary conditions of confinement is studied. It is shown, that the properties of such a state turn out to be much more nontrivial compared to the case of spatial confinement via potential barrier. For the case of hydrogen-like atom trapped in a spherical cavity of radius R with extended boundary of nonzero depth d it is shown also, that for $R \rightarrow 0$ all the levels of atomic discrete energy spectrum acquire finite values, while the dependence on R of the ground state energy for physically reasonable parameters of the boundary reveals deep and strongly pronounced well, where the bounding energy is remarkably larger than the $1s$ -level of the free atom.

Keywords: confinement, Robin boundary condition, third type boundary condition, hydrogen-like atom.

PACS: 31.15.ve.

Received 13 September 2012.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 1(2013).

Сведения об авторах

1. Свешников Константин Алексеевич — докт. физ.-мат. наук, зам. зав. кафедрой, профессор; тел.: (495) 939-16-47, e-mail: costa@googol.bog.msu.ru.
2. Толоконников Андрей Владимирович — мл. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-16-47, e-mail:tolokonnikov@physics.msu.ru.