

H_2^+ в решетке из микрополостей: квазивыврождение нижнего уровня по типу NH_3

К. А. Свешников^a, А. В. Толоконников^b

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: ^acosta@google.bog.msu.ru, ^btolokonnikov@physics.msu.ru

Статья поступила 27.12.2014, подписана в печать 24.02.2015.

В работе исследована перестройка нижних энергетических уровней H_2^+ в условиях «невыветания» из заданного пространственного объема. Показано, что при общих граничных условиях «невыветания» такая перестройка оказывается существенно более значимой по сравнению со случаем запирающего потенциального барьера. В зависимости от параметров полости энергия связи основного состояния H_2^+ может значительно превышать энергию связи свободного иона, а поведение нижнего электронного терма иона $^2\Sigma_g^+$ как функции расстояния между ядрами становится качественно различным в зависимости от характеристик полости. В частности, теперь у $^2\Sigma_g^+$ могут возникать два минимума, соотношение между которыми может быть существенно различным в зависимости от параметров полости, что демонстрирует полученная в работе фазовая диаграмма. Детально исследован случай, когда структура эффективного потенциала иона соответствует типу «mexican hat», в результате чего возникает расщепление нижнего электронного уровня иона на основной и первый возбужденный, причем разность энергий между ними может быть весьма малой $\sim 10^{-4}$ эВ. В последнем случае, как и в молекуле аммиака, из нижнего уровня будет возникать эффективная двухуровневая система, отделенная широкой энергетической щелью от колебательных и вращательных мод иона. Более конкретно, расчет для неймановских условий, которые физически соответствуют конфайнменту на решетке из однотипных полостей, показал, что расщепление $\sim 10^{-4}$ эВ достигается для параметров области «невыветания» порядка нескольких a_B по линейным размерам и ~ 10 эВ по потенциалу оболочки.

Ключевые слова: конфайнмент атомных систем, условия 3-го рода, условия Робина, ячейка Вигнера–Зейтца, двухуровневая система, двойная яма.

УДК: 539.196.3. PACS: 31.15.vn.

Введение

Молекулярный ион водорода всегда являлся отправной точкой при исследовании свойств двухатомных молекул [1–12]. В то же время развитие современных технологий активизировало теоретические исследования атомов и молекул, помещенных в вакуумные микрополости [13–22]. К таким системам относятся эндоэдральный конфайнмент атомов и молекул в фуллеренах [22, 23], удержание в углеродных нанотрубках и цеолитах [24], наводороженные металлы типа палладия и титана [25, 26]. Кроме того, исследование атомов и молекул в полостях с непроницаемым или частично проницаемым потенциальным барьером позволяет изучать влияние внешнего давления на свойства вещества [19, 27]. В настоящей работе рассматриваются свойства основного состояния молекулярного иона водорода в вакуумной сферической микрополости с общими граничными условиями «невыветания» электрона за ее пределы и исследуется основное состояние иона как функции параметров полости. Термин «невыветание» подчеркивает, что в отличие от задач об атомах и молекулах в полостях с непроницаемым потенциальным барьером на границе [13–17, 19–21, 23], в общем случае удержание частицы не предполагает обязательное исчезновение волновой функции на

границе полости. Такая ситуация реализуется в ряде актуальных проблем квантовой химии и физики конденсированного состояния [13, 14, 23, 28–31], в киральных моделях удержания кварков в адронах [32, 33]. В частности, неймановские условия для волновой функции на границе полости могут описывать не только состояние локализации внутри полости, но и периодическое продолжение электронной волновой функции, как это происходит в модели Вигнера–Зейтца для щелочных металлов [28]. Таким образом, в упорядоченных средах с дальним порядком, где микрополости могут образовывать пространственную подрешетку, каждая такая полость с неймановскими граничными условиями становится аналогом ячейки Вигнера–Зейтца.

Зависимость свойств основного состояния одноэлектронного и двухэлектронного атомов в полости от граничных условий общего вида исследовалась в [29–31]. В настоящей работе рассматриваются свойства электронного терма основного состояния молекулярного иона водорода, находящегося в сферической полости, в зависимости от параметров оболочки и демонстрируется возможность «сверхтонкого» расщепления нижнего энергетического уровня иона по типу «mexican hat» (или «шляпы Лифшица»).

1. Граничные условия «невыветания» для полости

Состояние «невыветания» частицы, находящейся в полости Ω с границей Σ , подразумевает исчезновение на границе полости нормальной компоненты потока

$$n\mathbf{j}|_{\Sigma} = 0, \quad (1)$$

где

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

Общий вид линейного по Ψ соотношения, удовлетворяющего (1), задается граничным условием 3-го рода (Робина)

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

где $\lambda(\mathbf{r})$ — вещественная функция, имеющая смысл контактного взаимодействия частицы с границей полости. Отметим, что условие (3) не предполагает исчезновения тангенциальных к поверхности Σ компонент \mathbf{j} . Таким образом, частица может находиться сколь угодно близко к границе с ненулевой вероятностью.

Если контактное взаимодействие частицы с окружением полости на границе Σ отсутствует, то $\lambda = 0$, а условие (3) становится граничным условием Неймана:

$$(n\nabla)\Psi(\mathbf{r})|_{r \in \Sigma} = 0. \quad (4)$$

Граничное условие (4) уже не означает обязательного нахождения частицы внутри полости Ω , а наоборот, может соответствовать ситуации, когда частица является принципиально делокализованной, как в модели щелочного металла Вигнера–Зейтца [28]. Поэтому «конфайнмент» квантовых частиц в полости с условием Неймана на границе представляет особый интерес, так как в упорядоченных структурах такие однотипные вакуумные полости могут образовывать пространственную решетку. Если же $\lambda \rightarrow \infty$, то условие (3) превращается в граничное условие Дирихле

$$\Psi(\mathbf{r})|_{r \in \Sigma} = 0, \quad (5)$$

при помощи которого моделируется удержание частицы непроницаемым потенциальным барьером.

2. Молекулярный ион водорода в полости с граничным условием Робина

Рассмотрим теперь свойства основного состояния молекулярного иона водорода, помещенного в сферически-симметричную полость радиуса R с δ -потенциалом с $\lambda = \text{const}$ на границе в предположении, что центр масс протонов неподвижен и находится в центре полости. В системе центра масс протонов уравнение Шрёдингера (УШ) внутри полости принимает вид

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_a - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r - e^2 \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{a}/2|} + \frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{a}/2|} - \frac{1}{a} \right) \right] \Psi = E\Psi. \quad (6)$$

Здесь \mathbf{a} — вектор, соединяющий ядра, m и \mathbf{r} — масса и радиус-вектор электрона, а $\mu = M/2$, где

M — масса протона. Далее используем универсальные единицы, где $\hbar = c = 1$, волновое число и энергия выражаются в единицах массы электрона m , а расстояния — в единицах его комптоновской длины $1/m$.

В адиабатическом приближении волновая функция представляется в виде

$$\Psi = \chi(\mathbf{a})\psi(\mathbf{r}, a), \quad (7)$$

где функция $\psi(\mathbf{r}, a)$ является решением УШ для электрона в поле неподвижных ядер

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta_r - \alpha \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{a}/2|} + \frac{1}{|\mathbf{r} + \mathbf{a}/2|} \right) \right] \psi = E_{\text{el}}\psi, \quad (8)$$

а соответствующий основному состоянию электронный терм молекулярного иона водорода $E_{\text{mol}} = E_{\text{el}} + \alpha/a$.

По аналогии с [7] и с учетом аксиальной симметрии для четных ${}^2\Sigma_g^+$ состояний электронная волновая функция может быть задана в виде

$$\psi(r, \theta) = \sum_s \sqrt{4s+1} \frac{u_{2s}(r)}{r} P_{2s}(\cos \theta). \quad (9)$$

Подставляя (9) в (8), получим бесконечный набор связанных дифференциальных уравнений для радиальных функций $u_{2k}(r)$

$$H_{2k}u_{2k}(r) + 4\alpha \sum_s B_{2s}(r)u_{2s}(r) = 0, \quad k, s = 0, 1, 2, \dots, \quad (10)$$

где

$$H_{2k} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{2k(2k+1)}{r^2} + 2E_{\text{el}}, \quad (11)$$

а функции $B_{2s}(r)$ задаются соотношением

$$B_{2s}(r) = \sum_n Q(2k, 2n, 2s) \begin{cases} r^{2n}/(a/2)^{2n+2}, & r \leq a/2 \\ (a/2)^{2n}/r^{2n+2}, & r > a/2 \end{cases}. \quad (12)$$

Коэффициенты $Q(k, n, s)$ в формуле (12) определяются при помощи $3j$ -символов

$$Q(k, n, s) = \sqrt{(2k+1)(2s+1)} \begin{pmatrix} k & n & s \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2, \quad (13)$$

при этом

$$|s - k| \leq n \leq s + k. \quad (14)$$

Граничное условие (3) модифицируется к виду

$$R u'_{2k}(R) + (\lambda R - 1)u_{2k}(R) = 0, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (15)$$

Систему (10), (15) можно решить численно при помощи метода стрельбы с ограничением числа гармоник. В настоящей работе стрельба производится посредством метода Рунге–Кутты–Фельберга 4-го порядка с адаптивным шагом и относительной ошибкой $\leq 10^{-12}$ из центра полости и от границы полости в промежуточную точку $r = a/2$, где осуществляется сшивка правого и левого решений. А энергия электронного терма находится как нуль функции сшивки, полученный при помощи метода Ньютона с абсолютной ошибкой $\leq 10^{-3}$ эВ. В настоящей работе в разделах 2 и 3 количество гармоник при расчетах энергии электронных термов ограничивается числом 13 (в (10), (15), (20) индекс

$k = 0, \dots, 12$), что обеспечивает связанную с ограничением числа гармоник систематическую ошибку ≤ 0.02 эВ и вполне достаточно для качественного исследования свойств электронного термина иона, помещенного в полость. В разделе 4 расчет расщепления нижнего энергетического уровня иона ведется для фиксированного эффективного потенциала $E_{\text{mol}}(a)$ с абсолютной ошибкой $\leq 10^{-6}$ эВ.

При $a \rightarrow 0$ уравнения (10) с граничными условиями (15) сводятся к уравнению для атомарного иона He^+ в полости [29, 30]. В то же время для фиксированных ненулевых значений a и $R \rightarrow \infty$ электронный терм в основном состоянии молекулярного иона водорода ведет себя следующим образом. Для каждого a найдется значение $\lambda_{\text{crit}}(a)$ такое, что при $\lambda > \lambda_{\text{crit}}(a)$ электронный терм с ростом R экспоненциально стремится к терму свободного иона $\mathcal{E}_{\text{mol}}(a)$, который стандартными методами находится из (8). Если же $\lambda \leq \lambda_{\text{crit}}(a)$, то терм степенным образом стремится к значению $\tilde{\mathcal{E}}_{\text{mol}}(a) \leq \mathcal{E}_{\text{mol}}(a)$, которое соответствует энергии основного состояния электрона в сферической полости при $R \rightarrow \infty$

$$\tilde{\mathcal{E}}_{\text{el}}(a) = -\frac{\lambda^2}{2}. \quad (16)$$

Последний вариант реализуется в случае притяжения электрона контактным потенциалом с $\lambda < 0$, когда при $R \rightarrow \infty$ электрон локализуется в окрестностях границы полости, а кулоновское взаимодействие электрона с ядрами становится пренебрежимо малым.

Поведение $\lambda_{\text{crit}}(a)$ показано на рис. 1. При $a \rightarrow \infty$ значение $\lambda_{\text{crit}}(a)$ стремится к $-\sqrt{\alpha(\alpha + 2/a)}$. Такой предел возникает вследствие того, что при $a \rightarrow \infty$ электрон локализуется в окрестности одного из ядер, поэтому кулоновским взаимодействием электрона с другим ядром можно пренебречь. В то же время $\mathcal{E}_{\text{mol}}(a) \rightarrow -\alpha^2/2$ при $a \rightarrow \infty$. С другой стороны, при $a \rightarrow 0$ предельной точкой кривой $\lambda_{\text{crit}}(a)$ будет -2α , что соответствует результатам [29, 30] для атомарного иона He^+ .

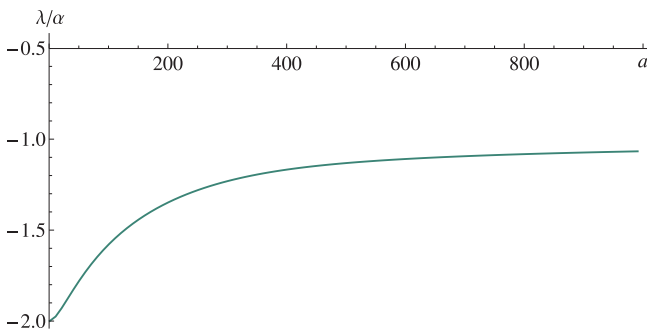


Рис. 1. Поведение λ_{crit} как функции межъядерного расстояния a

Рис. 2 показывает, что для $a = a_B = 1/\alpha$ при $\lambda = (\alpha/2)x$ с $x = -1, 1, 3$ нижние экспоненциальные термы $E_{\text{mol}}(a, R)$ быстро сходятся с ростом R к $\mathcal{E}_{\text{mol}}(a_B) \simeq -12$ эВ. При этом если $\lambda \rightarrow \lambda_{\text{crit}}(a)$, то скорость приближения экспоненциальных термов $E_{\text{mol}}(a, R)$ к $\mathcal{E}_{\text{mol}}(a)$ с ростом R замедляется, а при $\lambda = \lambda_{\text{crit}}(a)$ их асимптотическое поведение меняется

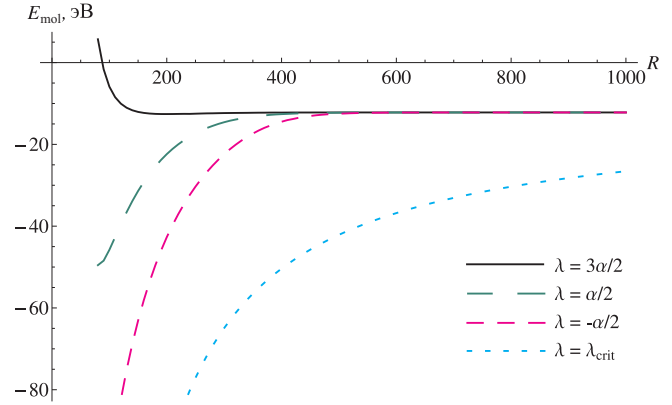


Рис. 2. Поведение нижних электронных термов молекулярного иона водорода как функции радиуса полости R при $a = a_B$

с экспоненциального на степенное. С другой стороны, с уменьшением R для значений $\lambda = (\alpha/2)x$ с $x = -1$ и $\lambda = \lambda_{\text{crit}}(a)$ энергия связи системы из электрона и неподвижных ядер в полости растет и уже при R порядка $2a_B$ в несколько раз превышает энергию связи такой же свободной системы.

Пусть теперь при фиксированном размере полости R меняется межъядерное расстояние a . В этом случае в зависимости от значения параметров λ и R поведение нижнего терма молекулярного иона водорода как функции a существенно различается. Расчеты показывают, что когда значение $R < R^* \simeq 3a_B$, кривые $E_{\text{mol}}(a, R)$ имеют один минимум, положение и глубина которого зависят от значения параметра λ : чем меньше λ , тем глубже и правее лежит минимум. Такое поведение терма показано на рис. 3, а для $R = 300$ и $\lambda = (\alpha/3)x$ с $x = -1, 1, 3$. Однако при $R > R^*$ в зависимости от λ кривые $E_{\text{mol}}(a, R)$ могут иметь как один, так и два минимума. Будем называть лежащий в области меньших a минимум основным, а лежащий в области больших a — вторичным. На рис. 3, б отображено поведение нижних термов молекулярного иона водорода как функции a для $R = 600$ и $\lambda = (\alpha/3)x$ с $x = -1, 1, 3$, которые ведут себя следующим образом. Сначала у кривых $E_{\text{mol}}(a, R)$ имеется только один основной минимум, который становится глубже с уменьшением λ . Потом в дополнение к основному появляется вторичный минимум меньшей глубины. При дальнейшем уменьшении λ глубина вторичного минимума растет быстрее глубины основного, пока основной минимум не исчезнет, а у кривых $E_{\text{mol}}(a, R)$ не останется один вторичный минимум.

Фазовая диаграмма для нижнего терма показана на рис. 4. Когда для фиксированного $R > R^*$ значение $\lambda \geq \lambda_{\text{main}}(R)$, кривые $E_{\text{mol}}(a, R)$ имеют только один основной минимум. При $\lambda_{\text{equal}}(R) < \lambda < \lambda_{\text{main}}(R)$ у кривых $E_{\text{mol}}(a, R)$ уже два минимума, причем основной глубже вторичного. При $\lambda_{\text{second}}(R) < \lambda < \lambda_{\text{equal}}(R)$ ситуация будет обратной: вторичный минимум будет глубже основного. И, наконец, при $\lambda \leq \lambda_{\text{second}}(R)$ у кривых $E_{\text{mol}}(a, R)$ остается только один вторичный минимум. А для $\lambda = \lambda_{\text{equal}}(R)$ и основной, и вторичный минимумы будут одинаковой глубины.

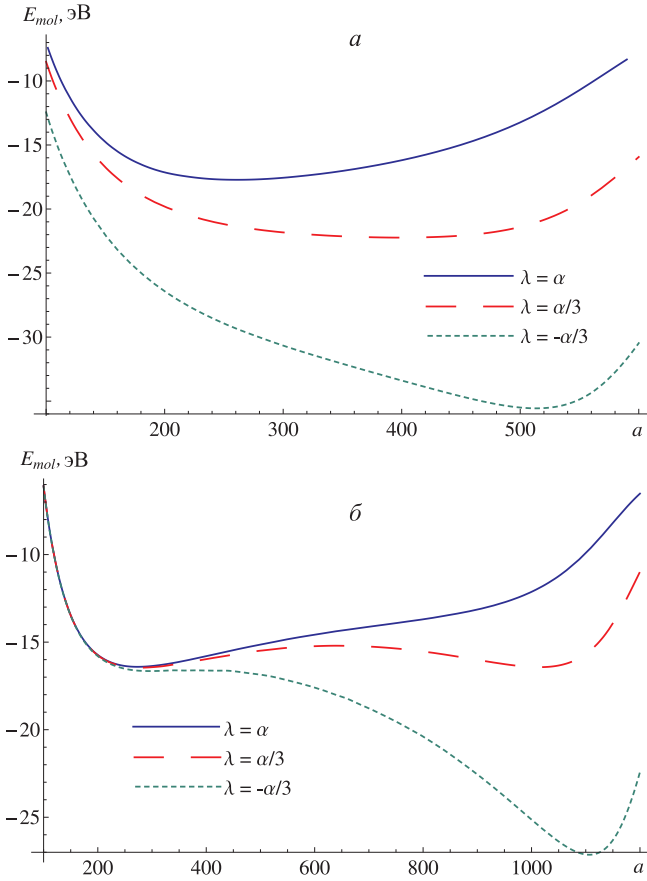


Рис. 3. Поведение нижних электронных термов молекулярного иона водорода как функции a при $R = 300$ (а) и $R = 600$ (б)

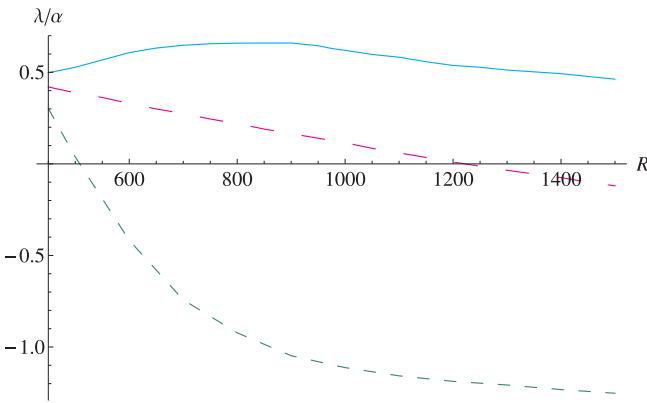


Рис. 4. Поведение λ_{main} (сплошная линия), λ_{equal} (длинный штрих) и λ_{second} (короткий штрих) как функции радиуса полости R

3. Молекулярный ион водорода в полости с пограничным слоем конечной ширины

Выше предполагалось, что электрон молекулярного иона водорода взаимодействует с окружением полости только на ее границе Σ посредством δ -образного потенциала. В более реалистичном подходе вместо такого контактного взаимодействия следует рассматривать потенциальную оболочку конечной ширины d , в которую может туннелировать находящийся в полости электрон и взаимодействовать в ней с частицами окружения полости. В простейшем случае взаимодействие электрона с окруже-

нием полости в оболочке задается потенциалом, который можно аппроксимировать константой V_0 , т.е. предполагается, что потенциал взаимодействия электрона с ядрами полностью экранируется. Такой потенциал используется, в частности, при описании удержания атомов внутри фуллеренов [23]. При этом величина V_0 должна так зависеть от ширины оболочки d , чтобы при предельном переходе $d \rightarrow 0$ такая потенциальная оболочка преобразовывалась в контактное взаимодействие

$$V_0 d \rightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \lambda, \quad d \rightarrow 0. \quad (17)$$

В сферически-симметричном случае с постоянным потенциалом оболочки граничные условия (3) приобретают вид

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_r + V_0 \right] \psi = E_{\text{el}} \psi, \quad R \leq r \leq X = R + d, \quad (18)$$

с граничным условием Неймана на внешней поверхности оболочки

$$\left. \frac{\partial}{\partial r} \psi(\mathbf{r}) \right|_{r=X} = 0. \quad (19)$$

В такой модели взаимодействие электрона с окружением полости задается уравнением (18), поэтому в (19) отсутствует λ , а само условие Неймана (19) уже не предполагает обязательного нахождения электрона в пределах полости с оболочкой. Если реальную микропустоту можно аппроксимировать сферически-симметричной полостью с потенциальной оболочкой и неймановским граничным условием на внешней поверхности оболочки, то для основного состояния в кубической решетке из таких однотипных заполненных пустот получим модель Вигнера-Зейтца [28]. Таким примером является решетка, сформированная из октаэдральных и тетраэдральных пустот г.ц.к. и о.ц.к. решеток ряда металлов и сплавов [25, 26]. В этом случае полость образует совместно с потенциальной оболочкой ячейку Вигнера-Зейтца, в то время как граничное условие (19) обеспечивает периодическое продолжение волновой функции между соседними ячейками.

Задача (18), (19) для электрона в потенциальном шаровом слое имеет аналитическое решение и поэтому (15) модифицируется к виду

$$\frac{u'_{2k}(R)}{u_{2k}(R)} = \frac{1}{2R} \frac{N_{2k}}{D_{2k}}, \quad k = 0, 1, 2, \dots, \quad (20)$$

где числитель имеет вид

$$N_{2k} = C_1 (I_{2k+1/2}(\gamma R) + \gamma R [I_{2k-1/2}(\gamma R) + I_{2k+3/2}(\gamma R)]) + C_2 (K_{2k+1/2}(\gamma R) - \gamma R [K_{2k-1/2}(\gamma R) + K_{2k+3/2}(\gamma R)]), \quad (21)$$

а знаменатель

$$D_{2k} = C_1 I_{2k+1/2}(\gamma R) + C_2 K_{2k+1/2}(\gamma R). \quad (22)$$

Коэффициенты в (21), (22) имеют вид

$$C_1 = K_{2k-1/2}(\gamma X) + K_{2k+3/2}(\gamma X) + \frac{1}{\gamma X} K_{2k+1/2}(\gamma X),$$

$$C_2 = I_{2k-1/2}(\gamma X) + I_{2k+3/2}(\gamma X) - \frac{1}{\gamma X} I_{2k+1/2}(\gamma X). \quad (23)$$

Здесь $\gamma = \sqrt{2(V_0 - E_{el})}$, а $I_\nu(z)$ и $K_\nu(z)$ — модифицированные функции Бесселя первого и второго рода соответственно.

При фиксированных значениях a нижний терм молекулярного иона водорода в полости с потенциальной оболочкой конечной ширины в пределе $R \rightarrow \infty$ ведет себя аналогично случаю с δ -образным потенциалом на границе полости. Предельной точкой экспоненциальных термов $E_{mol}(a, R)$ по-прежнему будет терм свободного иона $\mathcal{E}_{mol}(a)$, а предельная точка степенных уровней $\tilde{\mathcal{E}}_{mol}(a) \leq \mathcal{E}_{mol}(a)$ определяется из задачи об основном состоянии электрона в потенциале

$$\tilde{V}(r) = \begin{cases} 0, & 0 < r < R, \\ V_0, & R \leq r < X \end{cases} \quad (24)$$

с условием, что $R \rightarrow \infty$, а потенциал притягивает электроны $V_0 < 0$. В соответствии с [30] предельное значение $\tilde{\mathcal{E}}_{el}(a)$ получаем из уравнения

$$\sqrt{2[|V_0| + \tilde{\mathcal{E}}_{el}(a)]} \operatorname{tg} \left(\sqrt{2[|V_0| + \tilde{\mathcal{E}}_{el}(a)]} d \right) = \sqrt{-2\tilde{\mathcal{E}}_{el}(a)}. \quad (25)$$

Исследуем теперь поведение нижнего электронного терма молекулярного иона водорода как функции R для конкретных значений a , V_0 и d . Параметры оболочки выбираются таким образом, чтобы они соответствовали по порядку величин масштабам реальных условий микропустот, в которых могут реализовываться такое состояние конфайнмента атомных систем (см. обсуждение в [29–31]). Для V_0 оптимальная характеристика общего случая составляет $\simeq 10$ эВ, при этом нижний терм будет экспоненциальным. Также для анализа представляет интерес «критическое» значение потенциала $V_0 = V_{crit}(a, d)$, при котором происходит смена характера асимптотического поведения нижнего терма при $R \rightarrow \infty$ с экспоненциального на степенной. Значения $V_{crit}(a, d)$ определяются из (25) при подстановке $\tilde{\mathcal{E}}_{el}(a) = \mathcal{E}_{el}(a)$. Для ширин оболочки $d = xa_B$ с $x = 1/8, 1/4, 1/2, 1$ и межъядерного расстояния $a = a_B$ результаты представлены в таблице.

Значения $V_{crit}(a, d)$ для $a = a_B$ и $d = xa_B$

$x = d/a_B$	1/8	1/4	1/2	1
$V_{crit}, \text{эВ}$	-213.4	-120.82	-75.35	-53.84

Рис. 5, а демонстрирует поведение нижнего электронного терма молекулярного иона водорода как функции R для $a = a_B$, $V_0 = 10$ эВ и ширин оболочки $d = xa_B$ с $x = 1/8, 1/4, 1/2, 1$. В пределе $R \rightarrow \infty$ для $V_0 > 0$ нижние термы $E_{mol}(a, R)$ экспоненциально быстро сходятся к своему асимптотическому значению $\mathcal{E}_{mol}(a_B)$. С другой стороны, с уменьшением R энергия связи системы из электрона и неподвижных ядер может расти. Для $x = 1/4$ энергия связи достигает максимального значения в 18 эВ при $R = 136$, а для $x = 1/8$ максимальное значение энергии связи достигается при $R = 95$ и равно 34 эВ, что в $\simeq 3$ раза превышает энергию связи свободной системы.

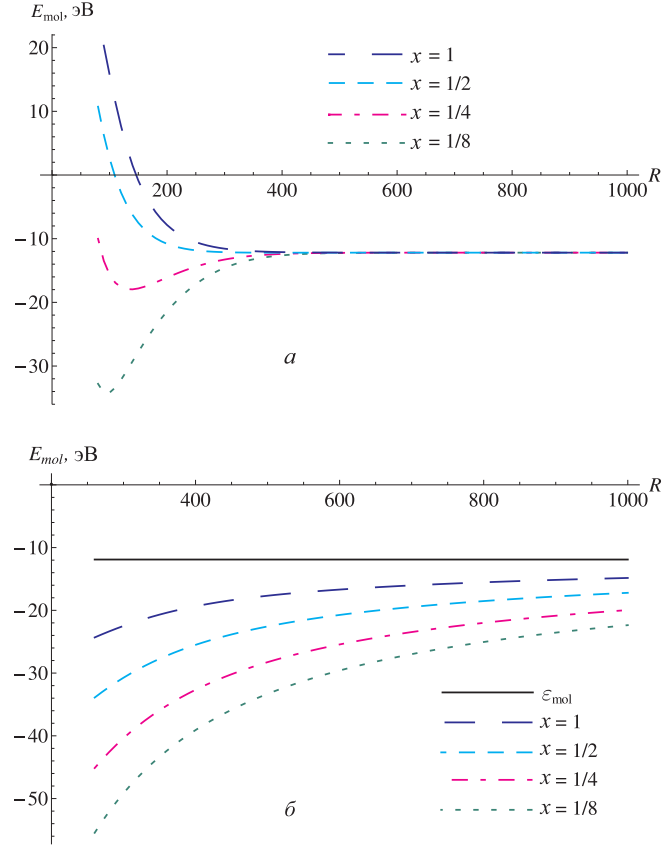


Рис. 5. Поведение нижних уровней молекулярного иона водорода как функции R при $a = a_B$ и $V_0 = 10$ эВ (а) и $V_0 = V_{crit}(a, d)$ (б) для $d = xa_B$

Из рис. 5, б видно, что для $V_0 = V_{crit}(a, d)$ разница между асимптотическим значением $\tilde{\mathcal{E}}_{mol}(a) = \mathcal{E}_{mol}(a)$ и степенными термами $E_{mol}(a, R)$ как функция радиуса полости R уменьшается существенно медленнее аналогичной разницы в случае экспоненциальных термов, которые достигают своего асимптотического значения $\mathcal{E}_{mol}(a)$ при размерах полости порядка нескольких a_B , как это показано на рис. 5, а.

Рассмотрим теперь изменение межъядерного расстояния a при фиксированных значениях R и $d = a_B/2$. В этом случае кривые $E_{mol}(a, R)$ могут иметь как один, так и два минимума в зависимости от R и V_0 . Когда $R < R^*$, кривые $E_{mol}(a, R)$ имеют один минимум, положение и глубина которого зависят уже от значения параметра V_0 — с уменьшением V_0 минимум становится правее и глубже. Такое поведение терма показано на рис. 6, а для $R = 300$ и $V_0 = -40, -15, 10$ эВ. А когда $R > R^*$, кривые $E_{mol}(a, R)$ могут иметь как один, так и два минимума в зависимости от V_0 — см. рис. 6, б для $R = 600$ и $V_0 = -40, -15, 10$ эВ. Кроме того, рис. 6 показывает, что нижний терм молекулярного иона водорода в полости с пограничным слоем ведет себя аналогично случаю удержания в полости δ -образным потенциалом на границе.

Фазовая диаграмма для нижнего терма в потенциальной оболочке приведена на рис. 7 для $d = a_B/2$. Когда для фиксированного R значение $V_0 \geq V_{main}(d, R)$, у кривых $E_{mol}(a, R)$ один основной минимум. При $V_{equal}(d, R) < V_0 < V_{main}(d, R)$ у кривых $E_{mol}(a, R)$ уже два минимума, причем

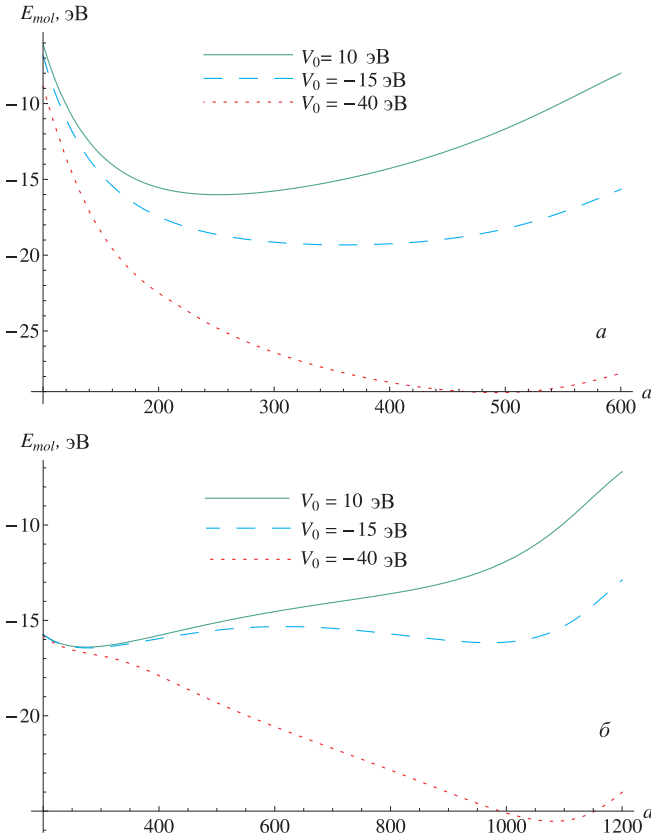


Рис. 6. Поведение нижних электронных термов молекулярного иона водорода как функции a при $R = 300$ (а) и $R = 600$ (б) для $d = a_B/2$

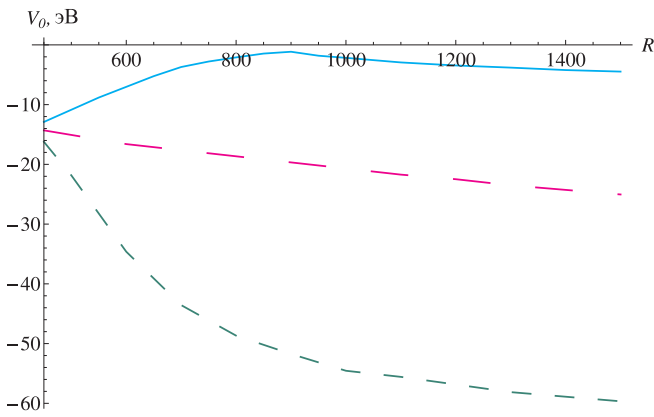


Рис. 7. Поведение V_{main} (сплошная линия), V_{equal} (длинный штрих) и V_{second} (короткий штрих) как функции радиуса полости R при $d = a_B/2$

основной минимум глубже вторичного. При $V_{\text{second}}(d, R) < V_0 < V_{\text{equal}}(d, R)$ ситуация будет обратной: вторичный минимум будет глубже основного. И, наконец, при $V_0 < V_{\text{second}}(d, R)$ у кривых $E_{\text{mol}}(a, R)$ один вторичный минимум, а при $V_0 = V_{\text{equal}}(d, R)$ и основной, и вторичный минимумы будут одинаковой глубины.

4. Туннельное расщепление нижнего уровня иона в оболочке

Исследуем теперь относительное движение протонов молекулярного иона водорода, предполагая, что их центр масс расположен в центре сфериче-

ски-симметричной полости с потенциальной оболочкой, а электронный терм иона соответствует основному состоянию. В нулевом приближении [34] такую задачу можно свести к задаче о движении частицы с массой μ в эффективном потенциале $U(a)$. Если считать, что $\chi(\mathbf{a}) = \phi(a)/a$, то (6) в терминах универсальных единиц приобретает вид

$$\frac{1}{k} \phi''(a) + [E_0 - U(a)] \phi(a) = 0, \quad (26)$$

где $k = M/m \simeq 1836$, а E_0 — энергия основного состояния молекулярного иона водорода.

Наибольший интерес представляет случай, когда в качестве эффективного потенциала $U(a)$ в (26) выступает электронный терм молекулярного иона водорода $E_{\text{mol}}(a)$ с двумя минимумами. Для этого необходимо, чтобы потенциал в пограничном слое удовлетворял условию $V_{\text{second}}(d, R) < V_0 < V_{\text{main}}(d, R)$ и $R > R^*$. В качестве примера на рис. 8 изображен $E_{\text{mol}}(a)$ при параметрах пограничного слоя $V_0 = V_{\text{equal}}(d, R)$ и $d = a_B/2$ для $R = 500$. Отметим, что в силу радиальности задачи (10)–(14), (20) ямы эффективного потенциала $E_{\text{mol}}(a)$ не будут равноценными. Далее предполагается, что энергия основного состояния E_0 существенно меньше высоты потенциального барьера, поэтому область классически разрешенного движения частицы состоит из двух интервалов $a_{LL} < a < a_L$ и $a_R < a < a_{RR}$, а между a_L и a_R находится потенциальный барьер, центр которого a_C можно определить через туннельное действие

$$\int_{a_L}^{a_C} p(x) dx = \int_{a_C}^{a_R} p(x) dx, \quad (27)$$

где $p(x) = \sqrt{E_{\text{mol}}(x) - E_0}$.

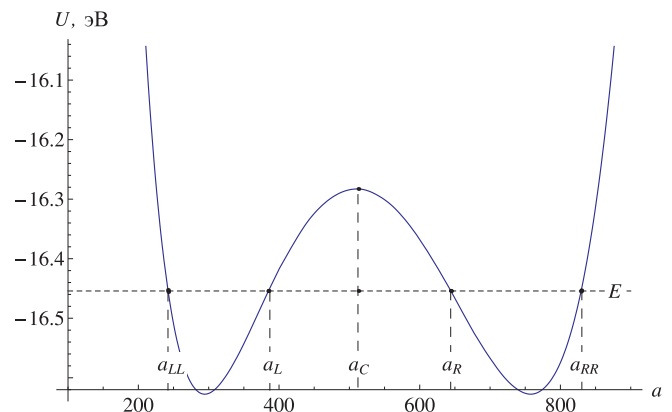


Рис. 8. Поведение $E_{\text{mol}}(a)$ (сплошная линия) в случае $V_0 = V_{\text{equal}}(d, R)$ при $R = 500$ и $d = a_B/2$

Определим вероятность обнаружить частицу с приведенной массой в одной из ям следующим образом. Пусть точки $a_{1,2}$ удовлетворяют условию

$$a_L < a_1 < a_C < a_2 < a_R. \quad (28)$$

Тогда определим гладкие функции $e^{L,R} > 0$ таким образом, чтобы для энергии E_0 потенциалы

$$E_{\text{mol}}^L(x) = \begin{cases} E_{\text{mol}}(x), & x < a_2, \\ e^L(x) + E_0, & x > a_2, \end{cases} \quad (29)$$

$$E_{\text{mol}}^R(x) = \begin{cases} e^R(x) + E_0, & x < a_1, \\ E_{\text{mol}}(x), & x > a_1 \end{cases}$$

и соответствующие им операторы Шрёдингера

$$H_i = -\frac{1}{k} \frac{d^2}{da^2} + E_{\text{mol}}^i(a), \quad i = L, R, \quad (30)$$

были одноямыми: если нижние уровни $E_{L,R}$ операторов $H_{L,R}$ близки к E_0 , то соответствующие волновые функции $\phi_{L,R}$ в области $a_1 < a < a_2$ экспоненциально убывают. Тогда при условии $a_1 < a'_1 < a_c < a'_2 < a_2$ вводим следующие функции выборки (sampling functions):

$$f_L(x) = \begin{cases} 1, & x \leq a'_2, \\ 0, & x \geq a_2, \end{cases} \quad f_R(x) = \begin{cases} 0, & x \leq a_1, \\ 1, & x \geq a'_1, \end{cases} \quad (31)$$

такие, что $f_{L,R}\phi$ с экспоненциальной точностью являются собственными функциями $H_{L,R}$ [35], где ϕ — соответствующая E_0 нормированная волновая функция двухъямного оператора Шрёдингера. Вероятность нахождения частицы с приведенной массой в левой яме P_L определяется как

$$P_L = \int_0^{a_c} |f_L\phi|^2 da + \int_{a_c}^{a_2} |f_L\phi|^2 da \simeq \int_0^{a_c} |f_L\phi|^2 da = \frac{1}{1 + \mu^2}, \quad (32)$$

поскольку интеграл в области $a_c < a < a_2$ экспоненциально мал. Аналогично определяется вероятность нахождения в правой яме

$$P_R \simeq \frac{\mu^2}{1 + \mu^2}. \quad (33)$$

Численный анализ показывает, что при $R > R^*$ всегда существует такое значение потенциала в оболочке V_0 , что $\mu^2 = P_R/P_L \simeq 1$. Тогда E_L и E_R с экспоненциальной по отношению к туннельному действию точностью близки друг к другу [35, 36] и возникает эффект квазивырождения нижнего уровня иона. В этом случае справедливы следующие асимптотические формулы для двух нижних уровней двухъямного оператора Шрёдингера:

$$E_{1,2} = \left[\frac{E_L + E_R}{2} \mp \frac{1}{2} \sqrt{\delta^2 + (E_L - E_R)^2} \right] \left(1 + O\left(1/\sqrt{k}\right) \right), \quad (34)$$

где характерный масштаб экспоненциальной малости туннельных эффектов в двухъямном потенциале δ определяется выражением [35, 36]

$$\delta = \frac{\sqrt{\omega_L \omega_R}}{\pi \sqrt{k}} \exp \left\{ -\sqrt{k} \int_{a_L}^{a_R} p dx \right\} \left(1 + O\left(1/\sqrt{k}\right) \right), \quad (35)$$

а $\omega_{L,R}$ — частоты классического периодического движения частицы с половиной единичной массы в левой и правой ямах.

Соответствующие волновые функции являются линейными комбинациями $\phi_{L,R}$ следующего вида:

$$\phi_1 = \phi_L + \mu \phi_R, \quad \phi_2 = \mu \phi_L - \phi_R. \quad (36)$$

В частности, в полости с $R = 500$ и шириной слоя $a_B/2$ при $V_0 = -14.58$ эВ параметр $\mu = 0.35$. При этом глубина левой ямы -16.6261 , правой ямы -16.6 эВ и максимум барьера -16.2639 эВ, нижние уровни $E_1 = -16.52181$ и $E_2 = -16.52178$ эВ, а их расщепление $|E_1 - E_2| = 0.00003$ эВ и имеет тот же порядок величины, что у нижнего уровня молекулы аммиака.

Если же $\mu \ll 1$ или $\mu \gg 1$, то эффект квазивырождения отсутствует [35], а $\phi_{1,2}$ в первом приближении аппроксимируются ϕ_L или ϕ_R . Отметим также, что если глубины ям одинаковые, то квазивырождения нижнего уровня может и не быть в силу неравноценности левой и правой ям в радиальной задаче. Например, если в потенциальной оболочке шириной $a_B/2$ действует потенциал $V_0 = V_{\text{equal}}(d, R)$, то при увеличении радиуса полости параметр μ быстро растет от 1.99 при $R = 450$ до 369.9 при $R = 500$. Поэтому в данном случае эффект квазивырождения будет наблюдаться только в сравнительно небольшой окрестности $R = 450 \pm 10$.

Заключение

Таким образом, для иона H_2^+ еще в большей степени, чем для атома, перестройка нижних энергетических уровней спектра при наличии граничных условий «невыветания» из заданного пространственного объема (вакуумной полости) оказывается существенно более значимой по сравнению со случаем простого запирания потенциальным барьером. В зависимости от параметров полости энергия связи нижнего состояния H_2^+ может значительно превышать энергию связи соответствующей свободной системы. Кроме того, при заданном размере полости R поведение электронного терма иона как функции расстояния между ядрами a может быть качественно различным в зависимости от характеристик границы полости. В частности, у электронного терма могут быть два минимума, что в свою очередь создает при определенных параметрах полости возможность квазивырождения нижнего энергетического уровня иона в полости, т.е. возникновения двухуровневой системы, отделенной от колебательных и вращательных мод широкой энергетической щелью. А поскольку неймановские граничные условия (19) всегда можно рассматривать и как условие периодического продолжения волновой функции между соседними полостями, как это происходит при описании металлической связи в модели Вигнера–Зейтца [28], то такие свойства будут проявляться в пространственной решетке, собранной из заполненных ионами H_2^+ полостей с соответствующими параметрами.

Следует отметить, что такой эффект квазивырождения нижнего уровня определяется прежде всего глобальной структурой эффективного потенциала иона по типу «двойного колодца». Поэтому при настолько малых возмущениях параметров системы (отклонение центра масс иона от центра полости,

малая несферичность полости и т. д.), которые будут лишь возмущать эффективный потенциал, сохраняя его глобальную структуру «двойного колодца», расщепление нижнего уровня будет сохранять степень малости, и тем самым эффект трансмутации нижнего уровня в двухуровневую систему будет сохраняться.

С другой стороны, при не малых возмущениях параметров системы структура нижних электронных уровней иона будет заметно отличаться от рассмотренной в нашей работе, что требует дополнительного и достаточно сложного численного анализа в каждом конкретном случае. В частности, уже само появление второго энергетического минимума в электронном терме указывает, что при соответствующих параметрах полости возможна ситуация, когда энергетически наиболее выгодной будет локализация электронной ВФ в некотором секторе у края полости со смещением центра масс иона в этом направлении. Проведенные расчеты показывают, что такая ситуация действительно возможна, но при этом возникает целый ряд новых эффектов, и поэтому соответствующие результаты будут представлены в отдельной работе.

Список литературы

- Morse P.M., Stueckelberg E.C.G. // Phys. Rev. 1929. **33**. P. 932.
- Čížek J., Damburg R.J., Graffi S. et al. // Phys. Rev. A. 1986. **33**. P. 12.
- Hadingert G., Aubert-FrConi M., Hadinger G. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1989. **22**. P. 697.
- Kobus J. // Computer Physics Communications. 2013. **184**. P. 799.
- Pauling L. // Chem. Rev. 1928. **5**, N 2. P. 173.
- Battezzati M., Magnasco V. // J. Phys. A: Math. Gen. 2004. **37**. P. 10639.
- Cohen M., Coulson C.A. // Math. Proc. of the Cambridge Philosophical Society. 1961. **57**, N 01. P. 96.
- Taylor J.M., Yan Z.-C., Dalgarno A., Babb J.F. // Mol. Phys. 1999. **97**, N 1/2. P. 25.
- Hoffmann-Ostenhof T., Morgan J.D. III // J. Chem. Phys. 1981. **75**(2).
- Tsogbayar Ts. // Phys. of Particles and Nuclei Letters. 2009. **6**, N 2. P. 114.
- Scott T.C., Aubert-Frécon M., Grotendorst J. // Chem. Phys. 2006. **324**. P. 323.
- Mendl C.B. // J. of Comp. Phys. 2012. **231**. P. 5157.
- Jaskólski W. // Phys. Rep. 1996. **271**. P. 1.
- Sen K.D., Pupyshev V.I., Montgomery H.E. Jr. // Adv. Quant. Chem. 2009. **57**. P. 25.
- Diaz-Garcia C., Cruz S.A. // Intern. J. of Quant. Chem. 2008. **108**. P. 1572.
- Zicovich-Wilson C., Jaskólski W., Planelles J. // Intern. J. of Quant. Chem. 1995. **54**. P. 61.
- Ley-Koo E., Cruz S.A. // J. Chern. Phys. 1981. **74**(8).
- Lo J.M.H., Klobukowski M., Diercksen G.H.F. // Adv. Quant. Chem. 2005. **48**.
- Singh K.K. // Physica. 1964. **30**(1). P. 211.
- LeSar R., Herschbach D.R. // J. Phys. Chem. 1983. **87**(25). P. 5202.
- Cruz S.A., Colin-Rodriguez R. // Intern. J. of Quant. Chem. 2009. **109**. P. 3041.
- Ren Y.X., Ng T.Y., Liew K.M. // Carbon. 2006. **44**. P. 397.
- Dolmatov V.K., Baltenkov A.S., Connerade J.-P., Manson S.T. // Radiation Physics and Chemistry. 2004. **70**. P. 417.
- Yurenev P.V., Scherbinin A.V., Pupyshev V.I. // Intern. J. of Quant. Chem. 2006. **106**. P. 2201.
- Caputo R., Alavi A. // Mol. Phys. 2003. **101**, N 11. P. 1781.
- Fukai Y. The Metal-Hydrogen System. Basic Bulk Properties. 2nd ed. Berlin, 2005.
- Hemley R.J. // Annu. Rev. Phys. Chem. 2000. **51**. P. 763.
- Wigner E., Seitz F. // Phys. Rev. 1933. **43**. P. 804; 1934. **46**. P. 509.
- Свешников К.А., Толоконников А.В. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2013. № 1. С. 14 (Sveshnikov K.A., Tolokonnikov A.V. // Moscow University Phys. Bull. 2013. **68**, N 1. P. 13).
- Sveshnikov K., Roenko A. // Physica B: Condensed Matter. 2013. **427**. P. 118.
- Tolokonnikov A. // Amer. J. of Modern Phys. 2014. **3**(2). P. 73.
- Hosaka A., Toki H. // Phys. Rep. 1996. **277**. P. 65; Quarks, Baryons and Chiral Symmetry. Singapore, 2001.
- Chodos A., Jaffe R.L., Johnson K. et al. // Phys. Rev. D. 1974. **9**. P. 3471.
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Т. 5, ч. 1. М., 1976.
- Vybornyi E.V. // Theor. and Math. Phys. 2014. **178**, N 1. P. 93.
- Панкратова Т.Ф. // Проблемы математической физики. Т. 11. Дифференциальные уравнения и теория рассеяния. Л., 1986.

H_2^+ in a lattice of cavities: ammonia-like splitting of the lowest level

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.

It is shown that reconstruction of the low-lying energy levels of the H_2^+ ion under conditions of confinement in a given spatial volume is substantially more significant as compared to the confinement by simple potential barrier. Depending on the cavity parameters, the ground-state binding energy of H_2^+ could be significantly greater than that of the free ion, while the behavior of the lowest molecular term $^2\Sigma_g^+$ of the ion turns out to be quite different when considered as a function of the internuclear distance. In particular, two minima might occur in $^2\Sigma_g^+$, while the relationship between them could be sufficiently different depending on the cavity parameters, which is shown on the phase diagram that was obtained in the work. We studied the case of a “mexican hat” structure of the effective ion potential in detail. As a result, the lowest electronic level

of ion splits into the ground state level and the first excited one, with difference between them being as small as $\sim 10^{-4}$ eV. As in the NH_3 molecule, in the last case the lowest level gives rise to an effective two-level system that is separated from the vibrational and rotational modes by a wide energy gap. More concretely, calculation using the Neumann conditions that actually reproduce the confinement on a lattice of similar cavities shows that the splitting of $\sim 10^{-4}$ eV occurs for the linear sizes of the confinement area of the order of some a_B and a shell potential magnitude of ~ 10 eV.

Keywords: confinement of atomic systems, boundary condition of third kind, Robin boundary condition, Wigner–Seitz cell, two-level system, double-well potential.

PACS: 31.15.vn.

Received 27 December 2014.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 3(2015).

Сведения об авторах

1. Свешников Константин Алексеевич — доктор физ.-мат. наук, профессор, зам. зав. кафедрой; 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.