

Спонтанное нарушение симметрии при конфайнменте атомов с условием Робина

К. А. Свешников^а, П. К. Силаев, 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 24.05.2016, подписана в печать 11.07.2016.

В работе исследованы свойства основного состояния атома водорода в сферической вакуумной полости при общих граничных условиях «невыветания» (исчезновения потока через границу полости). Показано, что, в отличие от запираания атома потенциальным барьером, в данном случае в зависимости от параметров полости атом может как находиться в устойчивом равновесии в центре полости, так и смещаться из центра к периферии, т. е. имеет место эффект спонтанного нарушения сферической симметрии. Построены фазовая диаграмма эффекта и зависимость смещения и энергии связи основного состояния атома от параметров полости. При этом деформационные свойства электронной ВФ для несимметричного искажения оказываются настолько нетривиальными, что ненулевое смещение возникает и в случае отталкивания электрона от границы полости.

Ключевые слова: конфайнмент, условия 3-го рода, условия Робина, спонтанное нарушение симметрии.
УДК: 539.186.3. PACS: 31.15.ve.

Введение

В связи с развитием современных технологий в последнее время все более активно ведутся теоретические и экспериментальные исследования конфайнмента атомных систем в вакуумных полостях различной геометрии [1–3], в частности эндоэдрального конфайнмента атомов и молекул в фуллеренах [4, 5], захвата атомов и молекул в углеродных нанотрубках и цеолитах [6], растворенного в металлах типа палладия и титана водорода [7, 8], вещества под высоким давлением [9].

Начиная с работы Мишеля и де Боера [10] основное внимание до настоящего времени уделялось свойствам атомов и молекул, удерживаемых в полости частично или полностью непроницаемым потенциальным барьером [11–15]. Однако в общем виде условие «невыветания» частицы из полости Ω означает, что на ее границе Σ исчезает лишь нормальная компонента тока вероятности

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

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)

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

где $\lambda(\mathbf{r})$ — вещественная функция, имеющая смысл контактного взаимодействия частицы с границей полости. При этом условие (3) не предполагает исчезновения тангенциальной к Σ компоненты \mathbf{j} , поэтому частица может находиться сколь угодно

близко к границе полости с ненулевой вероятностью. Если $\lambda = 0$, т. е. если контактное взаимодействие частицы с окружением полости на границе Σ отсутствует, то условие (3) становится граничным условием Неймана

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

которое не только не означает удержания частицы внутри полости Ω , но и наоборот, может соответствовать ситуации, когда частица является принципиально делокализованной, как в модели щелочного металла Вигнера–Зейтца [11]. Поэтому состояние «невыветания» квантовых частиц в полости с условием Неймана на границе представляет особый интерес, т. к. в упорядоченных структурах однотипные вакуумные полости могут образовывать пространственную решетку. Если же $\lambda \rightarrow \infty$, то условие (3) превращается в граничное условие Дирихле

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

которое моделирует удержание частицы непроницаемым потенциальным барьером.

В большинстве работ, посвященных удержанию атомов и молекул в полости правильной геометрии (сфера, эллипсоид, многогранники), предполагается, что они находятся в геометрическом центре полости [1, 3, 16–19]. Это, разумеется, верно при условии Дирихле (5), но для случая общего граничного условия Робина за счет взаимодействия с границей и нетривиальных деформационных свойств электронной ВФ исходная симметрия может спонтанно нарушаться, причем для случая как притяжения к границе полости ($\lambda < 0$), так и отталкивания ($\lambda > 0$). В настоящей работе такой эффект спонтанного нарушения исходной сфериче-

ской симметрии задачи рассматривается на примере основного состояния атома водорода в сферической полости с граничным условием (3). В частности, рассматриваются параметры полости, при которых положение атома в центре полости перестает быть устойчивым и возникает его смещение относительно центра полости. Построена фазовая диаграмма эффекта и найдена зависимость величины смещения от параметров полости. Специальное внимание уделяется методам численного анализа задачи, так как в определенных диапазонах значений параметров полости для корректного расчета эффекта смещения требуется учет вклада от угловых моментов вплоть до $n \simeq 1000$, а также «длинная» арифметика, позволяющая учитывать изменение амплитуд колебания осциллирующих подынтегральных функций на десятки порядков.

1. Вариационный подход для эффекта смещения

Смещение ядра атома водорода, находящегося в сферической полости радиуса R с граничным условием (3), относительно ее центра возникает уже при рассмотрении вариационной задачи со специальным выбором пробной функции. Пусть контактный потенциал на границе полости Σ задается постоянной λ , тогда исходная задача сферически симметрична. Допустим, что ядро атома смещено на вектор \mathbf{a} относительно центра полости, тогда в адиабатическом приближении соответствующее УШ для электронной ВФ в системе координат центра полости имеет вид

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - \frac{e^2}{|\mathbf{r}-\mathbf{a}|}\right)\Psi = E\Psi, \quad (6)$$

а условие (3) запишется в виде

$$\left(\frac{\partial}{\partial r} + \lambda\right)\Psi \Big|_{r=R} = 0. \quad (7)$$

Далее для удобства сравнения различных результатов используем универсальные единицы, где $\hbar = c = 1$, волновое число и энергия выражаются в единицах массы электрона m , а расстояния — в единицах его комптоновской длины $1/m$ (тогда $a_B = 1/\alpha \simeq 137$).

Соответствующий (6), (7) энергетический функционал с условием нормировки $\langle \Psi | \Psi \rangle = 1$ имеет вид

$$E[\Psi] = \int_{\Omega} \left(\frac{1}{2} |\nabla \Psi|^2 - \frac{\alpha}{|\mathbf{r}-\mathbf{a}|} |\Psi|^2 \right) + \frac{\lambda}{2} \int_{\Sigma} |\Psi|^2. \quad (8)$$

Теперь положим $\mathbf{a} = (0, 0, a)$ и, учитывая аксиальную симметрию задачи, пробную функцию выберем в виде разложения по многочленам Лежандра

$$\Psi = \sum_{n=0}^N \frac{C_n}{\sqrt{2\pi}} R_n(r) P_n(\cos \theta), \quad (9)$$

где радиальные функции аналогичны нижним водородным уровням с орбитальным моментом n

$$R_n(r) = d_n r^n e^{-\gamma_n r}, \quad d_n = \sqrt{\frac{2n+1}{2} \frac{(2\gamma_n)^{2n+3}}{\Gamma(2n+3, 0, 2\gamma_n R)}}. \quad (10)$$

Здесь C_n и γ_n — вариационные параметры, а $\Gamma(a, z_0, z_1) = \Gamma(a, z_0) - \Gamma(a, z_1)$, где $\Gamma(a, z)$ — верхняя неполная гамма-функция.

Подстановка анзаца (9) в условие (7) позволяет однозначно определить параметры γ_n :

$$\gamma_n = \frac{n}{R} + \lambda, \quad (11)$$

после чего функционал (8) приобретает вид

$$\sum_{n=0}^N \sum_{m=0}^N C_n^* C_m (I_n^K \delta_{nm} - 2\alpha I_{nm}^C + \lambda I_n^\Sigma \delta_{nm} - E \delta_{nm}) = 0, \quad (12)$$

где I_n^K и I_n^Σ — кинетический и поверхностный члены

$$I_n^K = \frac{d_n^2}{(2n+1)(2\gamma_n)^{2n+1}} \times \left[\frac{1}{4} \Gamma(2n+3, 0, 2\gamma_n R) - n \Gamma(2n+2, 0, 2\gamma_n R) + n(2n+1) \Gamma(2n+1, 0, 2\gamma_n R) \right],$$

$$I_n^\Sigma = \frac{d_n^2}{2n+1} R^{2n+2} e^{-2\gamma_n R}, \quad (13)$$

а кулоновское слагаемое I_{nm}^C раскладывается по $3j$ -символам в следующем виде:

$$I_{nm}^C = \sum_{k=|n-m|}^{n+m} I'_{nmk} \begin{pmatrix} n & m & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2, \quad (14)$$

$$I'_{nmk} = d_n d_m \left[\frac{\Gamma(k+n+m+3, 0, (\gamma_n + \gamma_m)a)}{a^{k+1} (\gamma_n + \gamma_m)^{k+n+m+3}} + a^k \frac{\Gamma(n+m-k+2, (\gamma_n + \gamma_m)a, (\gamma_n + \gamma_m)R)}{(\gamma_n + \gamma_m)^{n+m-k+2}} \right].$$

Задача поиска энергии основного состояния сводится к нахождению нуля функции шивки вида

$$J(E) = \det | I_n^K \delta_{nm} - 2\alpha I_{nm}^C + \lambda I_n^\Sigma \delta_{nm} - E \delta_{nm} | \quad (15)$$

для фиксированных значений параметров полости R , λ и a . В настоящей работе поиск нуля $J(E)$ осуществлялся посредством метода Брента–Деккера с относительной ошибкой $\leq 10^{-8}$, а параметр обрезания по количеству гармоник $N = 10$.

На рис. 1 штриховой линией изображено поведение энергии основного состояния атома как функция смещения ядра относительно центра полости $E = E(a)$ для параметров полости $R = 600$ и $\lambda = 0.2\alpha$. Соответствующую этому набору параметров полости точную энергию E_0 основного состояния атома, расположенного в центре полости, можно найти [20, 21], решая уравнение вида

$$[\alpha/\gamma + (\lambda - \gamma)R - 1]\Phi_R + [1 - \alpha/\gamma]\Phi_R(+) = 0, \quad (16)$$

Значения $E_0 - E_{\min}$ (эВ) как функция R и λ

$\lambda/\alpha \backslash R$	200	400	600	800	1000	1200	1400
0.5	-0.473	-0.388	-1.669	-2.839	-3.279	-3.362	-3.362
0	1.425	4.673	4.005	2.169	0.512	-0.843	-1.963
-0.5	4.530	11.312	12.968	12.078	9.977	8.086	6.505
-1	8.001	16.233	17.719	17.241	16.213	15.082	13.998
-1.5	11.221	19.188	19.890	18.887	17.494	16.1	14.822

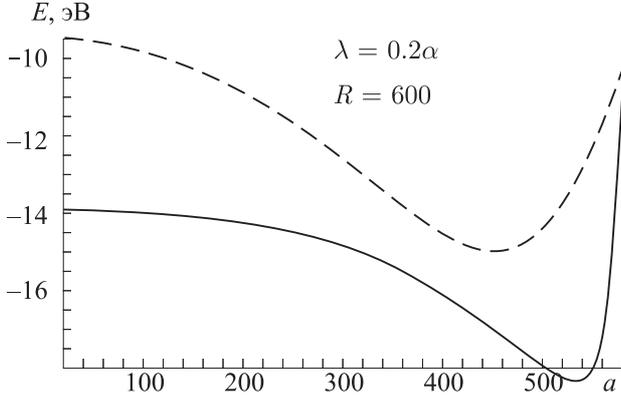


Рис. 1. Зависимость энергии основного состояния E от a . Штриховая линия — вариационный подход, сплошная — точное численное решение

где

$$\Phi_R = \Phi(b, 2, 2\gamma R), \quad \Phi_R(+)=\Phi(b+1, 2, 2\gamma R), \quad (17)$$

$$\gamma = \sqrt{-2E_0}, \quad b = 1 - \alpha/\gamma,$$

а $\Phi(b, c, z)$ — вырожденная гипергеометрическая функция 1-го рода (функция Куммера). Для $R = 600$ и $\lambda = 0.2\alpha$ энергия $E_0 = -13.88$ эВ, минимум вариационной кривой $E_{\min} = E(a_{\min})$ достигается при $a_{\min} = 451.97$ и равен -14.97 эВ, что однозначно свидетельствует о наличии смещения ядра атома относительно центра полости. Обратим внимание, что при этом $\lambda > 0$, т.е. ненулевое смещение атома имеет место и в случае отталкивания электрона от границы полости. Казалось бы, в этом случае атом должен находиться в центре полости, но деформационные свойства электронной ВФ оказываются настолько нетривиальны, что и при $\lambda > 0$ энергетический минимум соответствует ненулевому смещению атома из центра полости.

Рис. 1 также показывает, что анзац (9) дает только качественно правильные результаты для эффекта смещения. Результаты численных расчетов $E_0 - E_{\min}$ для различных значений параметров полости представлены в таблице, из которой следует, что наличие смещения и величина $E_0 - E_{\min}$ существенно зависят от параметров полости R и λ . Для $\lambda = 0.5\alpha$ эффект смещения в исследуемом диапазоне $R \in [200, 1400]$ не наблюдается, но уже для $\lambda = 0$ значение $E_0 - E_{\min} = 4.673$ эВ при $R = 400$, и с уменьшением λ это значение увеличивает-ся, достигая величины 19.890 эВ при $\lambda = -1.5\alpha$

и $R = 600$. При этом данные в таблице показывают, что для фиксированного λ (за исключением $\lambda = 0.5$, когда пробная функция (9) уже неадекватно воспроизводит свойства основного состояния) с уменьшением R величина $E_0 - E_{\min} \rightarrow 0$, а соответствующая минимуму ВФ основного состояния стремится стать сферически симметричной.

2. (Квази)точный анализ эффекта смещения

Использование анзаца (9) для описания эффекта смещения не позволяет получить характеристики основного состояния атома с достаточной для полноценной картины происходящего точностью. Точное численное решение задачи реализуется следующими способами. Спектральная задача для электронной ВФ имеет два актуальных представления:

$$\begin{cases} \left(-\frac{1}{2}\Delta_r - \frac{\alpha}{|\mathbf{r}-\mathbf{a}|} \right) \Psi = E\Psi, \\ \left(\frac{\partial}{\partial r} + \lambda \right) \Psi \Big|_{r=R} = 0, \end{cases} \quad (18)$$

когда начало координат находится в центре полости, либо

$$\begin{cases} \left(-\frac{1}{2}\Delta_{r'} - \frac{\alpha}{r'} \right) \Psi = E\Psi, \\ \left(A \frac{\partial}{\partial r'} + B \frac{\partial}{\partial \theta'} \right) \Psi + \lambda \Psi \Big|_{r'=r_\Sigma} = 0, \end{cases} \quad (19)$$

где

$$A = \frac{r_\Sigma + a \cos \theta'}{R}, \quad B = -\frac{a \sin \theta'}{R r_\Sigma}, \quad (20)$$

когда начало координат совмещено с ядром атома. Здесь \mathbf{r} и \mathbf{r}' — радиусы-векторы электрона из центра полости и из ядра атома соответственно, а

$$r_\Sigma = \sqrt{R^2 - a^2(1 - \cos^2 \theta')} - a \cos \theta' \quad (21)$$

— расстояние от ядра атома до границы полости в «штрихованной» системе отсчета, связанной с ядром. Конкретный выбор системы координат определяется из соображений эффективности для каждого набора параметров R , λ и a .

Начнем с первого варианта, когда начало координат совмещено с центром полости. Снова положим $\mathbf{a} = (0, 0, a)$, чтобы иметь аксиально симметричную задачу, и будем искать решение (18) в виде

$$\Psi = \sum_n \frac{u_n(r)}{r} P_n(\cos \theta). \quad (22)$$

Подставляя (22) в (20), получим бесконечную систему уравнений для радиальных функций $u_n(r)$

$$H_k u_k(r) + 2\alpha \sum_l B_{kl}(r) u_l(r) = 0, \quad k, l = 0, 1, 2, \dots, \quad (23)$$

где

$$H_k = \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{k(k+1)}{r^2} + 2E, \quad (24)$$

а функции $B_{kl}(r)$ определяются при помощи $3j$ -символов в виде

$$B_{kl}(r) = (2k+1) \times \sum_{n=|k-l|}^{k+l} \begin{pmatrix} r^n/a^{n+1}, & r \leq a, \\ a^n/r^{n+1}, & r > a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k & l & n \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2. \quad (25)$$

Граничное условие модифицируется следующим образом:

$$R u'_k(R) + (\lambda R - 1) u_k(R) = 0, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (26)$$

Система (23)–(26) эффективно решается численно при помощи метода стрельбы с обрезанием по числу гармоник N . В данной работе стрельба производится посредством явного адаптивного метода Рунге–Кутты 5(4)-го порядка с относительной ошибкой $\leq 10^{-12}$ из центра полости и от границы полости в промежуточную точку $r = a$, где осуществляется сшивка. Систематическая ошибка, связанная с обрезанием по числу гармоник, поддерживается в пределах 5% от $E_0 - E_{\min}$. Соответствующий параметр обрезания колеблется в пределах $N \in [18, 32]$ в зависимости от параметров R , λ и a .

Рассмотрим теперь вариант, когда начало координат совмещено с ядром атома. Тогда ищем решение (19) в виде

$$\Psi = \sum_n C_n \frac{u_n(r')}{r'} P_n(\cos \theta'). \quad (27)$$

В результате подстановки (27) в (19) радиальные функции $u_n(r')$ приобретают вид

$$u_n(r') = r'^{n+1} e^{-\gamma r'} \Phi(n+1 - \alpha/\gamma, 2n+2, 2\gamma r'), \quad (28)$$

$$\gamma = \sqrt{-2E},$$

а граничное условие из (19) превращается в бесконечный набор алгебраических уравнений

$$\sum_n C_n D_{kn} = 0, \quad k, n = 0, 1, 2, \dots, \quad (29)$$

где коэффициенты D_{kn} являются интегралами вида

$$D_{kn} = \int_{-1}^1 dz \left(\left[A \left(u'_n(r') - \frac{u_n(r')}{r'} \right) + \lambda u_n(r') \right] P_k(z) P_n(z) + B u_n(r') P_k(z) P_n^1(z) \right) \Big|_{r'=r_\Sigma}, \quad z = \cos \theta'. \quad (30)$$

Поиск энергии основного состояния сводится к нахождению нуля функции сшивки $\det |D_{kn}|$ после обрезания по числу гармоник N . В настоя-

щей работе численное интегрирование реализуется методом Гаусса–Кронрода с применением длинной арифметики и относительной ошибкой $\leq 10^{-18}$. Использование длинной арифметики необходимо, так как подынтегральные функции в (30) представляют собой осциллирующие функции, амплитуда колебаний которых может изменяться на десятки порядков. Проверка результатов расчетов проводилась с использованием численного решения системы (23)–(26). Систематическая ошибка, связанная с обрезанием по числу гармоник, поддерживается в тех же пределах, как и у предыдущего варианта, причем соответствующий параметр обрезания колеблется в пределах $N \in [12, 16]$ в зависимости от параметров R , λ и a .

Результат численного расчета $E(a)$ для $R = 600$ и $\lambda = 0.2\alpha$, когда начало системы отсчета совмещено с ядром атома, а параметр обрезания по числу гармоник $N = 12$, показан на рис. 1. В отличие от вариационной задачи из разд. 1, предел $E(a)$ при $a \rightarrow 0$ совпадает с соответствующим E_0 , энергетический минимум хорошо выражен и смещен относительно центра полости существенно сильнее: $E_{\min} = -18.31$ эВ при $a_{\min} = 533$. При $a \rightarrow R$ наблюдается заметный рост $E(a)$, что отвечает эффективному потенциалу для ядра атома с достаточно высоким для того, чтобы ядро оставалось внутри полости, барьером у границы полости. Причем, благодаря массивности ядра $M/m \simeq 2000$, протон будет находиться фактически в минимуме эффективного потенциала $E(a)$.

Параметры полости R и λ , при которых атом начинает смещаться из центра полости, находятся по соответствующему знаку $\partial^2 E(a)/\partial a^2$ при $a \rightarrow 0$. В результате возникает зависимость $\lambda_{\text{crit}}(R)$, показанная на рис. 2.

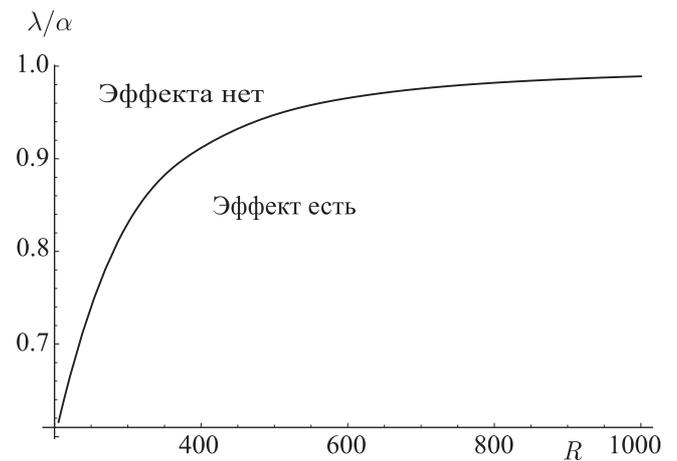


Рис. 2. Зависимость λ_{crit} от R

Исследуем теперь свойства основного состояния атома в полости, фиксируя значение R и изменяя λ . При этом будем рассматривать значения λ , соответствующие масштабам реальных микропустот: если рассматривать более реалистичный подход к описа-

нию границы полости [20, 21], то вместо контактного потенциала на границе следует рассматривать потенциальную оболочку конечной ширины d , в которую может туннелировать находящийся в полости электрон и взаимодействовать в ней с окружением полости. В простейшем случае взаимодействие электрона с окружающей средой задается потенциалом, который можно аппроксимировать константой V_0 , т.е. предполагается, что взаимодействие электрона с ядром полностью экранируется. Такой потенциал используется, в частности, при описании захвата атомов внутри фуллеренов [5]. 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

$$V_0 d \rightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \lambda, \quad d \rightarrow 0. \quad (31)$$

Соответствующие реальным микрополостям значения составляют $V_0 \sim 10$ эВ и $d \sim a_B$ [8, 22], что отвечает $\lambda \sim \alpha$. На рис. 3 показана зависимость $E_0 - E_{\min}$ от λ при фиксированных R , из которой следует, что с уменьшением значения λ величина $E_0 - E_{\min}$ существенно растет — в рассматриваемом диапазоне $\lambda \in [-1.2\alpha, 0.8\alpha]$ значение $E_0 - E_{\min}$ меняется на 3 порядка для $R = 300, 500, 700, 900$. С другой стороны, рис. 3 демонстрирует, что в пределе $\lambda \rightarrow \lambda_{\text{crit}}$ величина $E_0 - E_{\min} \rightarrow 0$.

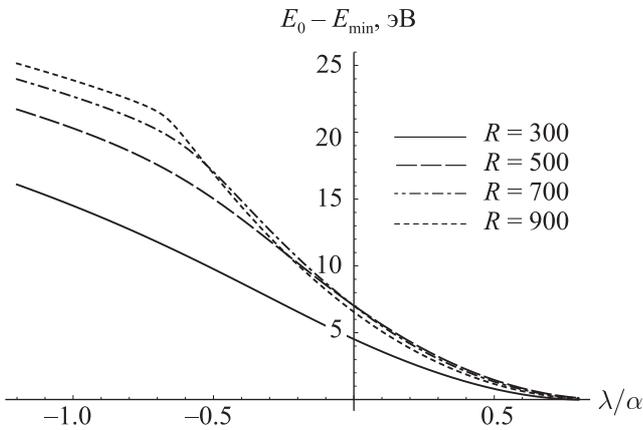


Рис. 3. Зависимость $E_0 - E_{\min}$ от λ/α

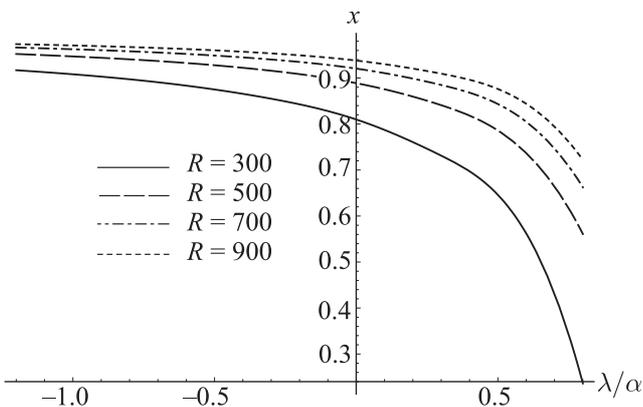
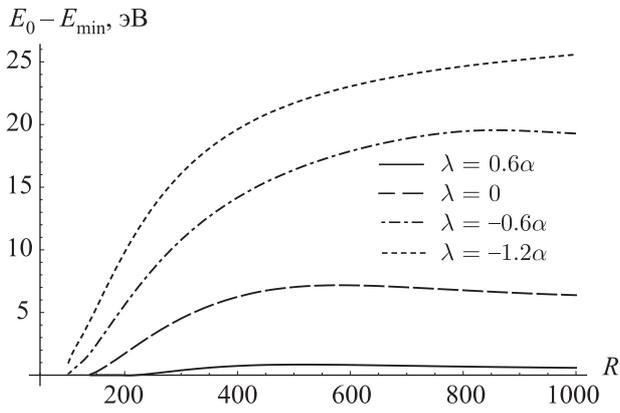
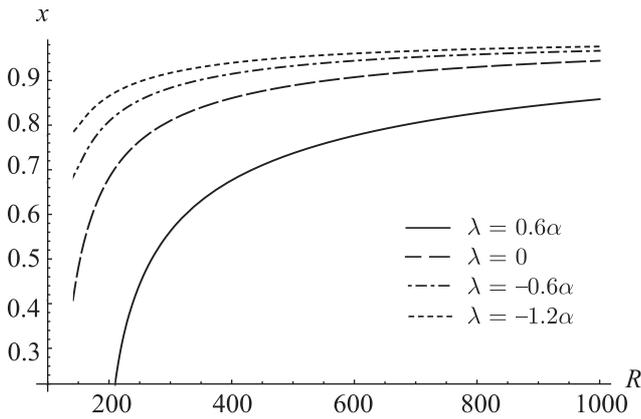
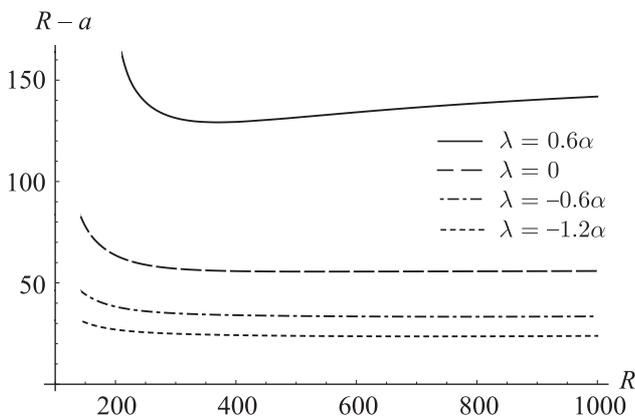


Рис. 4. Зависимость x_{\min} от λ/α

Результаты для смещения ядра атома относительно центра полости и ее границы приведены на рис. 4 в виде зависимости $x_{\min} = a_{\min}/R$ от λ для фиксированных значений R . Из рисунка видно, что в пределе $\lambda \rightarrow \lambda_{\text{crit}}$ эффект смещения пропадает, однако с уменьшением значения λ величина смещения существенно растет. В рассматриваемом диапазоне значений λ величина a_{\min} меняется в пределах от 70.84 до 275.08 для $R = 300$, от 280.48 до 476.13 для $R = 500$, от 463.76 до 676.34 для $R = 700$, от 649.82 до 876.28 для $R = 900$. Такой эффект обусловлен тем фактом, что сферически симметричная для $\lambda \geq \lambda_{\text{crit}}$ волновая функция с уменьшением значения $\lambda < \lambda_{\text{crit}}$ начинает все больше деформироваться за счет увеличения вклада гармоник с $n > 0$, что ведет к значительному росту величины a_{\min} . При этом для максимальной эффективности численного анализа расчеты для параметров полости R и λ таких, что $x_{\min} < 0.6$, велись с использованием второго варианта решения, а для $x_{\min} \geq 0.6$ — первого. Причем параметр обрезания по числу гармоник N в обоих вариантах подбирался индивидуально для каждого набора R и λ . Как правило, чем больше значение x_{\min} , тем большее количество гармоник N требуется для приемлемой точности расчетов. Этим и обуславливаются указанные выше пределы изменения N . Отметим также, что в области $\lambda \simeq \lambda_{\text{crit}}$, когда $E_0 - E_{\min} \rightarrow 0$, для достижения необходимой точности на основании вычислений с различными N подбиралась специальная гладкая экстраполяционная функция, позволяющая корректно учитывать вклады моментов вплоть до $n \simeq 1000$.

Исследуем теперь свойства основного состояния атома в полости, фиксируя значение λ и изменяя R . На рис. 5–7 показаны зависимости $E_0 - E_{\min}$, x_{\min} и $R - a_{\min}$ от R при фиксированных λ . Из рисунков явно видно, что при $R < R^*$, где R^* удовлетворяет для текущей λ соотношению $\lambda = \lambda_{\text{crit}}(R^*)$, эффект смещения отсутствует, а волновая функция сферически симметрична. В частности, для $\lambda = 0.6\alpha$ соответствующее значение $R^* = 200.88$. При незначительных отклонениях от R^* эффект смещения минимален, что хорошо видно на рис. 6, и обуславливается малым вкладом в волновую функцию от гармоник с $n > 0$. С ростом R эффект смещения быстро нарастает, так как вклад от гармоник с $n > 0$ в волновую функцию растет, причем с уменьшением λ скорость роста x_{\min} увеличивается. При этом значения $R - a_{\min}$ достигают своего минимума: для $\lambda = 0.6\alpha$ он составляет 129.19 при $R_{\min} = 370.50$, для $\lambda = 0$ — 55.57 при $R_{\min} = 547.03$, для $\lambda = -0.6\alpha$ — 33.31 при $R_{\min} = 788.33$, для $\lambda = -1.2\alpha$ — 23.61 при $R_{\min} = 727.46$. А значения $E_0 - E_{\min}$ для $\lambda = 0.6\alpha, 0, -0.6\alpha$ достигают своего максимума, его значение составляет 0.84 эВ при $R_{\max} = 514.92$, 7.18 эВ при $R_{\max} = 581.37$ и 19.55 эВ при $R_{\max} = 857.35$ соответственно. Для случая с $\lambda = -1.2\alpha$ в исследуемом диапазоне

Рис. 5. Зависимость $E_0 - E_{\min}$ от R Рис. 6. Зависимость x_{\min} от R Рис. 7. Зависимость $R - a_{\min}$ от R

$R \in [100, 1000]$ максимумов не наблюдается. Далее с увеличением R и соответствующим уменьшением кривизны границы полости $E_0 - E_{\min}$ выходит на асимптотическое значение, отвечающее режиму, когда атом находится над плоскостью с граничным условием (3) на расстоянии, определяемом λ . В свою очередь $R - a_{\min}$ с увеличением R также стремится к асимптотическому значению, соответствующему расстоянию от атома до плоскости, причем тем быстрее, чем меньше λ . Задача об атоме над плоскостью требует отдельного исследования, поскольку при этом друг на друга накладываются две различные симметрии — сферическая кулоновская и цилиндрическая, связанная с плоскостью, и поэтому в данной работе подробно рассматриваться не будет.

Еще раз отметим, что при исследовании динамики ядра в адиабатическом приближении $E(a)$ выступает в роли эффективного потенциала. Причем за счет большой массы протон будет находиться фактически в минимуме этого потенциала, и, как следствие, приведенные выше результаты для энергетического минимума электронной ВФ будут справедливы и для положения атома в полости как целого.

Заключение

Вышеприведенный анализ эффекта спонтанного нарушения сферической симметрии при общем граничном условии «невыветания» (3) показывает, что, в отличие от запирающего потенциальным барьером, когда существенную роль играет только «упругость» электронной ВФ по отношению к равномерному сжатию, в данном случае в гораздо большей степени проявляются нетривиальные деформационные свойства ВФ при несимметричном искажении за счет взаимодействия с границей полости. Как следствие, рассмотренные в работе свойства основного состояния атома водорода оказываются существенно различными в зависимости от параметров полости. В частности, в рассмотренных в работе диапазонах для λ и R атом может находиться как в центре полости, так и на ее периферии. Причем для определенных значений R и λ соответствующая энергия связи атома в результате эффекта смещения может достигать значений, превышающих энергию связи атома в центре полости на десятки эВ, а в пределе $R \gg R^*$ энергия связи и расстояние от атома до границы полости стремятся к значениям, определяемым задачей об атоме над плоскостью с граничным условием (3), а отнюдь не к сферически симметричной конфигурации, которую можно было бы предположить на основе исходной симметрии задачи. Можно также заранее утверждать, что более сложные системы типа молекулярного иона водорода в полости с граничным условием (3) ведут себя еще менее тривиально, а соответствующие результаты будут изложены в отдельной работе.

Заметим также, что спонтанное нарушение симметрии и в атомной системе с конечным числом степеней свободы, как и для теоретико-полевых/статистических систем, происходит по тому же общему сценарию от возникновения ненулевого квазисреднего (в данном случае это смещение атома из центра полости) до голдстоуновских мод, которые представляют собой колебания спонтанного квазисреднего в направлениях, отвечающих его изменениям под действием группы симметрии (в данном случае $SO(3)$). В свою очередь, эти моды трансформируются в групповые (коллективные) переменные, которые соответствуют вращательным степеням свободы атома как целого. В результате стационарные состояния атома становятся состояниями вращения относительно центра полости с квантовыми

числами JM_J полного углового момента, а исходная симметрия тем самым восстанавливается, поскольку в таких состояниях смещение атома становится равномерно «размазанным» по всем направлениям.

Список литературы

1. Sen K.D., Pupyshev V.I., Montgomery Jr. H.E. // *Adv. Quant. Chem.* 2009. **57**. P. 25.
2. Ley-Koo E. // *Adv. Quant. Chem.* 2009. **57**. P. 79.
3. Sen K.D. // *Electronic Structure of Quantum Confined Atoms and Molecules*. Springer, 2014.
4. Ren Y.X., Ng T.Y., Liew K.M. // *Carbon*. 2006. **44**. P. 397.
5. Dolmatov V.K., Baltenkov A.S., Connerade J.-P., Manson S.T. // *Radiation Physics and Chemistry*. 2004. **70**. P. 417.
6. Yurenev P.V., Scherbinin A.V., Pupyshev V.I. // *Int. J. of Quantum Chemistry*. 2006. **106**. 2201.
7. Caputo R., Alavi A. // *Mol. Phys.* 2003. **101**:11. P. 1781.
8. Fukai Y. // *The Metal-Hydrogen System. Basic Bulk Properties*. 2nd ed. B.: Springer, 2005.
9. Dutt R., Mukherjee A., Varshni Y.P. // *Phys. Lett. A*. 2001. **280**. P. 318.
10. Michels A., deBoer J., Bijl A. // *Physica*. 1937. **4**. P. 981.
11. Wigner E., Seitz F. // *Phys. Rev.* 1933. **43**. P. 804.; *Ibid.* 1934. **46**. P. 509.
12. Jaskólski W. // *Phys. Rep.* 1996. **271**. P. 1.
13. Diaz-Garcia C., Cruz S.A. // *Int. J. of Quantum Chemistry*. 2008. **108**. P. 1572.
14. Zicovich-Wilson C., Jaskólski W., Planelles J. // *Int. J. of Quantum Chemistry*. 1995. **54**. P. 61.
15. Ley-Koo E., Cruz S.A. // *J. Chem. Phys.* 1981. **74**(8).
16. Свешников К.А., Толоконников А.В. // *Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон.* 2015. № 3. С. 17. (Sveshnikov K.A., Tolokonnikov A.V. // *Moscow University Phys. Bull.* 2015. **70**. N 3. P. 181.)
17. Scherbinin A.V., Pupyshev V.I. // *Russ. J. Phys. Chem.* 2000. **74**. P. 292.
18. Al-Hashimi M.H., Wiese U.-J. // *Annals of Physics*. 2012. **327**. P. 2742.
19. Connerade J.P., Lyalin A.G., Semaoune R. et al. // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 2001. **34**. P. 2505.
20. 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.)
21. Sveshnikov K., Roenko A. // *Physica B: Cond. Mat.* 2013. **427**. P. 118.
22. *Theory of Confined Quantum Systems*. Adv. Quant. Chem. **57-58** / Ed. by J.R. Sabin, E.J. Brandas. Amsterdam: Elsevier, 2009.

Confinement of atoms with Robin's condition: spontaneous symmetry breaking

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

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

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

The properties of the ground state of the hydrogen atom in a spherical vacuum cavity with general boundary “not going out” conditions (i. e., when the probability current through the boundary vanishes) are studied. It is shown that in contrast to the confinement of an atom by a potential barrier, in this case depending on the parameters of the cavity, the atom could be in stable equilibrium at the center of the cavity or shift towards its periphery: spontaneous breaking of spherical symmetry occurs. The phase diagram of the shift and the dependence of the shift value and the binding energy of the ground state of the atom on the cavity parameters are presented. At the same time, the deformation properties of the electron wave function (WF) for an asymmetric distortion are so nontrivial that a non-zero shift occurs even when an electron is repulsed from the cavity boundary.

Keywords: confinement, third type boundary condition, Robin boundary condition, spontaneous symmetry breaking.

PACS: 31.15.ve.

Received 24 May 2016.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2017. **71**, No. 1. Pp. 29–35.

Сведения об авторах

1. Свешников Константин Алексеевич — доктор физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-16-47, e-mail: costa@google.bog.msu.ru.
2. Силаев Петр Константинович — доктор физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-16-47, e-mail: silaev@bog.msu.ru.
3. Толоконников Андрей Владимирович — мл. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-16-47, e-mail: tolokonnikov@physics.msu.ru.