Атом водорода над плоскостью: эффект парения

С. А. Артюкова, К. А. Свешников, П. К. Силаев, А. В. Толоконников[a]

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.

Поступила в редакцию 05.03.2019, после доработки 28.03.2019, принята к публикации 01.04.2019.

Исследовано поведение атома водорода в полупространстве, ограниченном плоскостью, на которой задается граничное условие третьего рода (условие Робена) для электронной волновой функции. Показано, что при определенных параметрах граничного условия эффективный потенциал такого атома как функция расстояния между ядром и границей обладает явно выраженным минимумом на конечных расстояниях, что соответствует эффекту «парения» атома над плоскостью. Для общего случая граничных условий Робена приводятся как результаты вариационных оценок, основанных на выборе специальных пробных функций, так и результаты численного счета. Для частных случаев Дирихле и Неймана исследование проводится аналитическими методами.

Ключевые слова: конфайнмент, граничное условие Робена, граничное условие 3-го рода, атом водорода над плоскостью, эффект парения.
УДК: 539.186.3. PACS: 31.15.A-, 32.30.-r, 34.35.+a.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время все активнее ведутся теоретические и экспериментальные исследования квантово-механических систем в вакуумных замкнутых или полуограниченных объемах различной геометрии [1–3]. Во многом такой интерес обусловлен необычными физическими и химическими свойствами таких систем. Взаимодействие квантовых систем с ограничивающей область средой моделируется посредством определенного граничного условия, налагаемого на волновые функции (ВФ) квантовых частиц на границе объема. Одними из первых среди работ о квантовой системе в ограниченной области можно назвать работы [4, 5], где использовалось граничное условие Неймана, а также работы [6, 7], где в модели атома водорода при большом давлении рассматривалось условие Дирихле.

Атомы в полуограниченных пространствах впервые рассматривались в работе [8], где теоретически исследовались квантово-механические свойства примесного донорного атома, расположенного на плоской границе диэлектрического кристалла. В дальнейшем рассматривались атомы внутри объемов, ограниченных специфическими поверхностями, «естественными» для допускающих разделение переменных в уравнении Шредингера (УШ) систем координат — плоскостями, эллиптическими конусами, плоскими углами и т. п. [9]–[21]. При этом граница была либо непроницаемой [9]–[19], либо полупроницаемой [20]–[21]. Для УШ с граничным условием Дирихле на таких поверхностях нет точных аналитических решений, ответы представляют собой сходящиеся бесконечные ряды, и поэтому для практически значимых расчетов приходится ограничиваться конечным числом их первых членов.

Задача об атоме и ионе гелия в полуограниченном пространстве с плоской границей [12] была исследована экспериментально [22, 23]. Однако эксперименты показали, что сдвиг уровней в гелии зависит не только от расстояния до плоскости (что может быть описано с помощью идеализированной модели с условием Дирихле), но и от кристаллической структуры того вещества, которое эту границу формирует. Поэтому такой эффект принципиально не может быть описан граничным условием Дирихле, которое зануляет ВФ на поверхности.

В то же время общие граничные условия Робена допускают существенно более широкую постановку задачи и позволяют эффективно учесть взаимодействие удерживаемых частиц с ограничивающей объем средой [24]–[29].

В настоящей работе в адиабатическом приближении рассматривается поведение атома водорода в полуограниченной области с плоской границей, где на электронную ВФ наложено граничное условие Робена. Такая постановка задачи оказывается естественной при следующем рассуждении. Если атом водорода находится в сферической полости с пограничным δ-образным потенциалом, моделирующим взаимодействие электрона с формирующей полость средой, то при определенных условиях с увеличением радиуса полости его равновесное положение в центре становится неустойчивым и атом смещается в сторону границы [29]. В момент когда радиус кривизны границы начинает существенно превышать эффективный радиус атома, соответствующая задача приобретает вид задачи атома над плоскостью, где на электронную ВФ действует граничное условие Робена. При этом наибольший интерес представляет вопрос, при каких условиях эффективный потенциал атома имеет минимум при конечном и ненулевом расстояниях между ядром и плоскостью.

1. «НЕПРОНИЦАЕМОСТЬ» ГРАНИЦЫ ПОЛУОГРАНИЧЕННОГО ПРОСТРАНСТВА

Если квантовая частица массы m находится в стационарном состоянии в полуограниченном пространстве Ω с границей Σ и не выходит за ее пределы, то соответствующий энергетический функционал в атомной системе единиц имеет вид

$$E[\psi] = \int\limits_{\Omega} d\mathbf{r} \left[\frac{1}{2}|\nabla\psi|^2 + V(\mathbf{r})|\psi|^2\right] + \frac{1}{2}\int\limits_{\Sigma} d\sigma\, \lambda(\mathbf{r})|\psi|^2, \tag{1}$$

[a] E-mail: tolokonnikov@physics.msu.ru

где $V(\mathbf{r})$ — потенциальное поле внутри Ω, а поверхностный член описывает контактное взаимодействие частицы на границе со средой, ограничивающей полупространство. Конкретные характеристики такого поверхностного взаимодействия задаются вещественной функцией $\lambda(\mathbf{r})$.

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

$$\left[-\frac{1}{2}\triangle + V(\mathbf{r})\right]\psi = E\psi \tag{2}$$

внутри Ω и граничное условие

$$\left[\mathbf{n}\nabla + \lambda(\mathbf{r})\right]\psi\Big|_\Sigma = 0 \tag{3}$$

на поверхности Σ, где $\mathbf{n}$ — внешняя нормаль к Σ.

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

$$\mathbf{j} = \frac{1}{2i}\left(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*\right)$$

исчезает на границе

$$\mathbf{nj}|_\Sigma = 0. \tag{4}$$

В то же время тангенциальные компоненты $\mathbf{j}$ на поверхности Σ вполне могут быть ненулевыми, т. е. частица может находиться сколь угодно близко к границе полости с заметной вероятностью.

В качестве примера системы, где взаимодействие со средой возможно задать посредством δ-потенциала, можно привести отрицательный ион фуллерена C_{60}^- [30]. Характерной особенностью такого иона можно считать относительно небольшую энергию сродства нейтрального фуллерена C_{60} к электрону, равную $I = 0.097\ Ha$. Дополнительный электрон в C_{60}^- большую часть времени находится в тех областях, где можно пренебречь его взаимодействием с фуллереном C_{60}, что позволяет определить электронную ВФ практически во всем пространстве, не обладая подробной информацией об истинном потенциале C_{60}. Поэтому взаимодействие между фуллереном и электроном можно описать посредством δ-образного барьера радиуса $R = 6.639a_B$, который совпадает с радиусом фуллерена, а $\lambda = -0.885\ Ha \times a_B$.

2. ТОЧНЫЕ РЕШЕНИЯ В ЗАДАЧЕ ОБ АТОМЕ НАД ПЛОСКОСТЬЮ

Начнем рассмотрение задачи об атоме водорода над плоскостью, где на электронную ВФ наложено граничное условие Робена (3), а в качестве потенциала в (1) и (2) рассматривается кулоновский потенциал атомного ядра, с двух частных случаев условий Дирихле ($\lambda \to +\infty$) и Неймана ($\lambda = 0$), когда возможно построить аналитическое решение.

Для этих целей рассмотрим вытянутые сфероидальные координаты (ξ, η, φ), в которых ядро атома находится в фокусе с координатами $\xi = 1$ и $\eta = 1$, а плоскость описывается соотношением $\eta = 0$. В такой системе координат граничные условия Дирихле и Неймана приобретают вид

$$\psi\Big|_{\eta=0} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial}{\partial\eta}\psi\Big|_{\eta=0} = 0 \tag{5}$$

соответственно, а в уравнении (2) становится возможным разделить переменные [31]. Считая, что $\psi = \Pi(\xi)\Xi(\eta)e^{\pm im\varphi}$, запишем (2) в виде

$$\begin{cases} \dfrac{d}{d\xi}(\xi^2-1)\dfrac{d}{d\xi}\Pi + \\ \quad + \left[-\mu - p^2(\xi^2-1) + a\xi - \dfrac{m^2}{\xi^2-1}\right]\Pi = 0, \\ \dfrac{d}{d\eta}(1-\eta^2)\dfrac{d}{d\eta}\Xi + \\ \quad + \left[\mu - p^2(1-\eta^2) + b\eta - \dfrac{m^2}{1-\eta^2}\right]\Xi = 0, \end{cases}$$

где μ — параметр разделения, $p^2 = -2Eh^2$ и $a = b = 2h$, h — расстояния между ядром и плоскостью. Соответствующие собственные функции будем искать в виде разложений в ряды:

$$\begin{aligned} \Pi &= (\xi^2-1)^{m/2}e^{-p(\xi-1)}(\xi+1)^\sigma\sum_{s=0}^{\infty} g_s x^s, \\ \Xi &= (1-\eta^2)^{m/2}e^{-p(1-\eta)}\sum_{s=0}^{\infty} c_s(1-\eta)^s, \end{aligned} \tag{6}$$

где $\sigma = 1/\sqrt{-2E} - (m+1)$, а $x = (\xi-1)/(\xi+1)$. Коэффициенты разложения g_s и c_s удовлетворяют трехчленным рекуррентным соотношениям вида

$$\begin{aligned} \omega_s g_{s+1} - \tau_s g_s + \gamma_s g_{s-1} &= 0, \\ \rho_s c_{s+1} - \kappa_s c_s + \delta_s c_{s-1} &= 0, \end{aligned}$$

в которых $g_{-1} = c_{-1} = 0$, а

$$\begin{cases} \omega_s = (s+1)(s+m+1), \\ \tau_s = 2s(s+2p-\sigma) - (m+\sigma)(m+1) - 2p\sigma + \mu, \\ \gamma_s = (s-1-\sigma)(s-m-1-\sigma); \end{cases}$$

$$\begin{cases} \rho_s = 2(s+1)(s+m+1), \\ \kappa_s = s(s+1) + (2s+m+1)(2p+m) - b - \mu, \\ \delta_s = 2p(s+m) - b. \end{cases}$$

Требования $|\Pi(\xi)| < \infty$ и $\Pi(\xi) \to 0$ при $\xi \to \infty$ обеспечиваются соотношением

$$\left\|\begin{matrix} -\tau_0 & \omega_0 & 0 & 0 & \cdots \\ \gamma_1 & -\tau_1 & \omega_1 & 0 & \cdots \\ 0 & \gamma_2 & -\tau_2 & \omega_2 & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \end{matrix}\right\| = 0, \tag{7}$$

а граничные условия Дирихле и Неймана (5) приобретают вид

$$\Xi(\eta)\Big|_{\eta=0} = 0 \Leftrightarrow \sum_{s=0}^{\infty} c_s = 0, \tag{8}$$

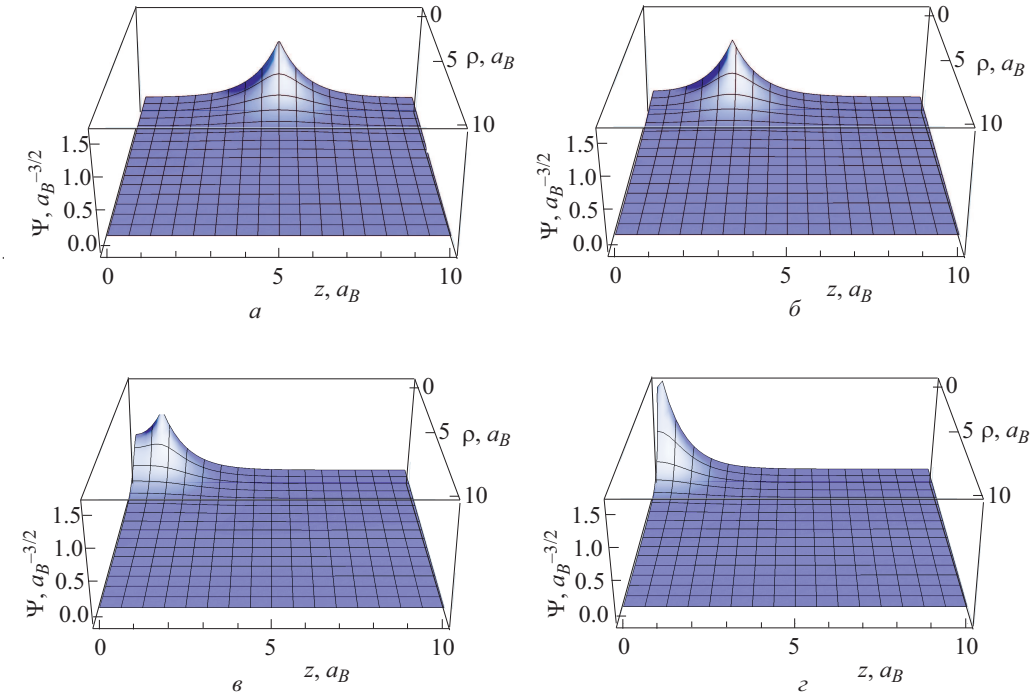

Рис. 1. Волновая функция основного состояния $\Psi_{\text{ground}}(\rho, z)$ в случае граничных условий Неймана ($\lambda = 0$) при $h = 5\,a_B$ (*а*), $3\,a_B$ (*б*), $1\,a_B$ (*в*), $0.2\,a_B$ (*г*)

$$\frac{\partial}{\partial\eta}\Xi(\eta)\Big|_{\eta=0} = 0 \Leftrightarrow \sum_{s=0}^{\infty}(p-s)c_s = 0 \qquad (9)$$

соответственно.

Таким образом, после обрезания рядов (6) сверху задача о поиске энергетического уровня сводится к решению систем алгебраических уравнений (7), (8) и (7), (9) относительно μ и E. Ряды (6) быстро сходятся [31], поэтому для достижения необходимой точности достаточно учитывать 10–20 их первых членов.

Результаты аналитических вычислений для основного состояния в случае граничных условий Дирихле и Неймана приведены на рис. 2. Видно, что в основном состоянии поведение атома над плоскостью существенно различается в зависимости от типа граничных условий. Если при условии Дирихле атом в основном состоянии будет от плоскости отталкиваться, то при условии Неймана атом будет занимать

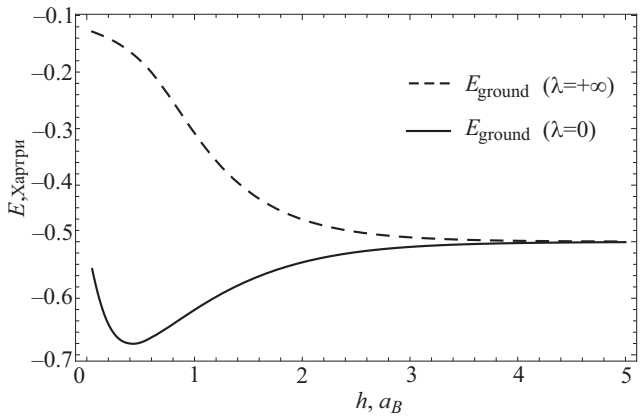

Рис. 2. Зависимость энергии основного состояния $E_{\text{ground}}(h)$ в случае граничных условий Дирихле ($\lambda = +\infty$) и Неймана ($\lambda = 0$)

равновесное положение на некотором конечном расстоянии от плоскости. А с увеличением h уровни основного состояния монотонно подходят к асимптотическим значениям, соответствующим $1s$-уровням свободного H. При этом в ВФ основного состояния с увеличением h доминирует вклад, отвечающий $1s$-уровню свободного H, как это видно из рис. 1 на примере случая с условием Неймана. Более того, можно сказать, что плоскость будет отталкивать атом в основном состоянии на бесконечность при $\lambda \geqslant 1$. Это утверждение следует из известного в квантовой химии результата [24, 26, 27], что если между зарядом ядра q одноэлектронного атома и константой поверхностного взаимодействия λ выполняется соотношение $\lambda = q$, то для такого атома внутри сферической полости произвольного радиуса $0 \leqslant R \leqslant \infty$ для нижнего s-уровня имеется точное решение УШ в виде ВФ свободного атома с энергией

$$E_{1s} = -\frac{q^2}{2}.$$

Ядро атома в этом случае находится в центре полости, и если теперь перейти к пределу $R \to \infty$, то получим точное решение задачи для атомарного H над плоскостью с $\lambda = 1$, в которой атом находится на бесконечном расстоянии от границы. Таким образом, при $\lambda \geqslant 1$ эффективный потенциал будет иметь отталкивающий характер, а его минимум будет достигаться на бесконечном удалении атома от плоскости.

Когда $h \to 0$, наблюдается следующая картина. В случае условия Дирихле ВФ помещенного на плоскость атома должна быть нечетной относительно плоскости, что соответствует уровням свободного атома с нечетными значениями $l + m$. В случае условия Неймана ВФ должна быть относительно плоскости четной, а следовательно, четными

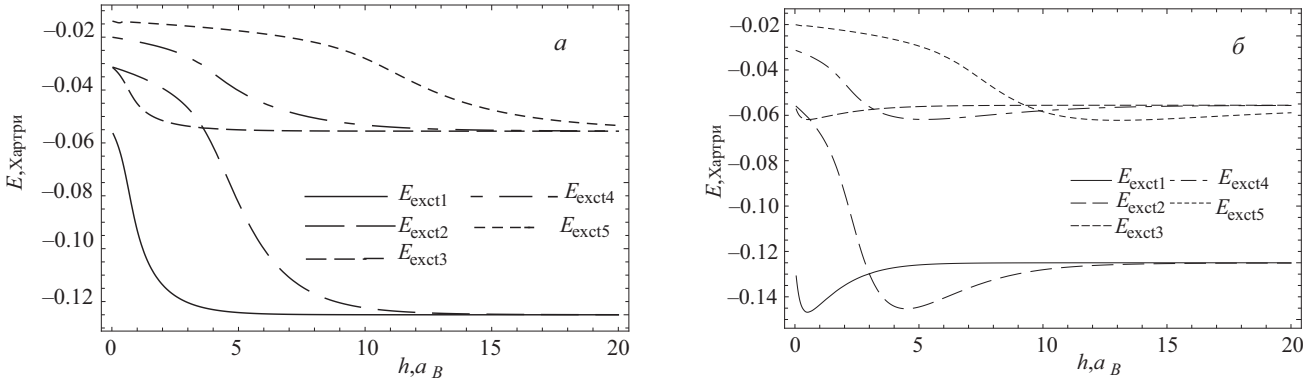

Рис. 3. а — Зависимость первых возбужденных уровней энергии $E_{\text{exct}}(h)$ с асимптотическим значениями E_{2s} и E_{3s} в случае граничных условий Дирихле ($\lambda = +\infty$); *б* — зависимость первых возбужденных уровней энергии $E_{\text{exct}}(h)$ с асимптотическим значениями E_{2s} и E_{3s} в случае граничных условий Неймана ($\lambda = 0$)

должны быть и значения $l + m$. Таким образом, с уменьшением h уровень $1s$ должен перейти в $2p$ в случае условия Дирихле и в $1s$ в случае условия Неймана. Такой процесс в случае условия Неймана проиллюстрирован на рис. 1. Видно, что при $h \gg a_B$ доминирует вклад в ВФ, соответствующий $1s$-уровням свободного H. С уменьшением h профиль ВФ искажается все больше за счет увеличения вкладов старших гармоник, пока при $h \to 0$ в ВФ опять не начинает доминировать $1s$-вклад. Подобные рассуждения можно привести и для возбужденных уровней.

Результаты аналитических вычислений для таких первых пяти уровней с $m = 0$, имеющих при $h \to \infty$ своими асимптотическими значениями $2s$- и $3s$-уровни свободного H, приведены на рис. 3. Видно, что в обоих случаях наблюдается гибридизация уровней. При этом в момент пересечения уровней общий профиль ВФ нижнего уровня оказывается таким же, как профиль ВФ верхнего уровня до пересечения, и наоборот. В частности, в случае условия Неймана для двух нижних возбужденных уровней такое пересечение имеет место в окрестностях $h \approx 3\,a_B$, а соответствующие профили ВФ до и после пересечения (при $h = 1\,a_B, 5\,a_B$) изображены на рис. 4, 5. Такой вид ВФ можно объяснить тем, что в задаче с плоскостью при любых конечных, пусть и больших значениях h вместо сферической симметрии свободного H присутствует цилиндрическая, орбитальный момент перестает быть интегралом движения, сохраняется только его проекция на ось z. Отсюда следует, что вклад в ВФ будет давать большое число различных сферических гармоник с радиальными компонентами, вид которых аналитически можно установить только в случаях граничных условий Дирихле и Неймана. Этот факт хорошо иллюстрируют приведенные на рис. 4, 5 ВФ первых двух возбужденных уровней для случая условия Неймана, у которых в области $h \sim a_B$ ни одна из сферических гармоник не дает определяющего вклада. А при $h \to 0$ ВФ первого возбужденного уровня начинает соответствовать $2s$-уровню свободного H, а ВФ второго — $3d$-уровню, что соответствует уровням помещенного на плоскость атома. Следует также отметить, что приведенные на рис. 3 уровни не обязательно являются нижними возбужденными для всех h, так как их пересекают уровни, имеющие своими асимптотическими значениями $4s$-уровни свободного H.

3. ВАРИАЦИОННЫЙ ПОДХОД В СЛУЧАЕ ГРАНИЧНОГО УСЛОВИЯ РОБЕНА

Рассмотрим теперь трехмерную задачу для основного состояния, где на плоскости на электронную ВФ действует граничное условие Робена (3) с $\lambda(\mathbf{r}) = \text{const} \neq 0, 1, +\infty$. Мы будем использовать два альтернативных метода — численное решение задачи с помощью метода конечных элементов [32] и вариационную оценку с подбором пробных функций специального вида.

Начнем с вариационной оценки. Рассматриваемая задача обладает цилиндрической симметрией, так что целесообразно перейти в цилиндрическую систему координат (ρ, φ, z), где начало связано с атомным ядром, а ось z перпендикулярна плоскости, проходит через ядро атома и направлена от атома к плоскости. Точное решение задачи является безусловным экстремумом функционала

$$E[\psi] = \frac{1}{N} \int\limits_{z \leqslant h} dz\, \rho\, d\rho \left[\frac{1}{2} |\nabla \psi|^2 - \frac{|\psi|^2}{\sqrt{\rho^2 + z^2}} \right] + \\ + \frac{\lambda}{2} \int\limits_{z=h} \rho\, d\rho |\psi|^2 \quad (10)$$

с коэффициентом нормировки

$$N = \int\limits_{z \leqslant h} dz\, \rho\, d\rho |\psi|^2.$$

При выборе пробных функций мы будем руководствоваться следующими соображениями: поведение ВФ в окрестности ядра не будет сильно меняться в присутствии плоскости, особенно при относительно больших h. Поэтому в качестве первого приближения можно использовать ВФ кулоновской задачи для неограниченного пространства. Для улучшения пробных функций, также необходимо принять во внимание и поведение ВФ в окрестности плоскости. Глубина и местоположение минимума энергии основного состояния зависят от λ в граничном условии

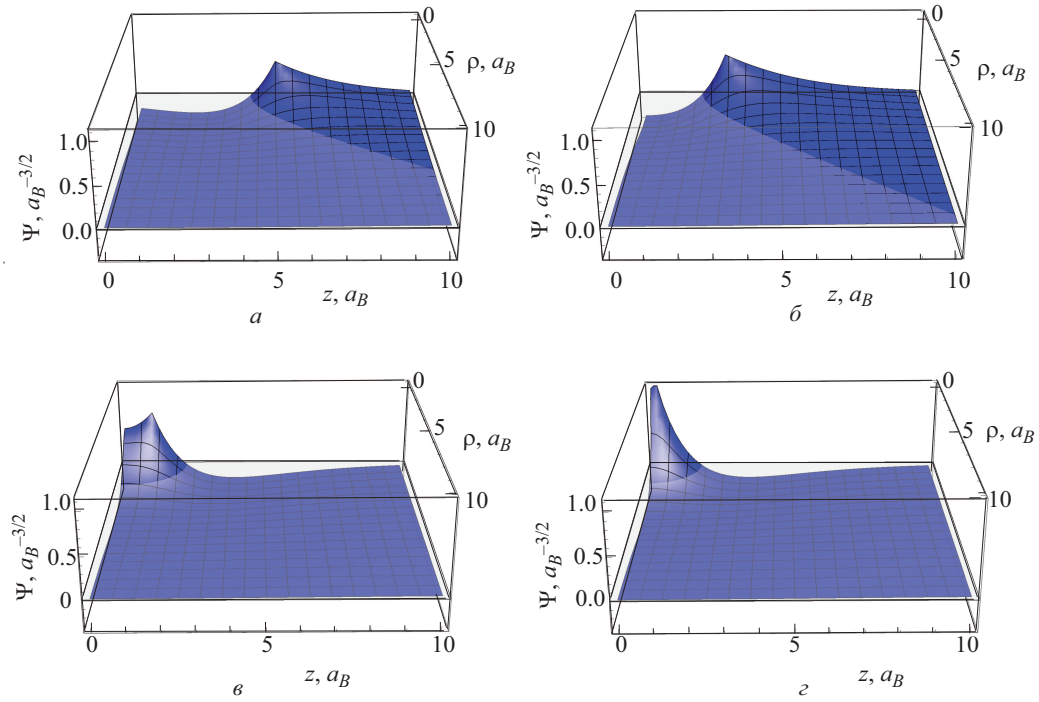

Рис. 4. Волновая функция первого возбужденного состояния $\Psi_{exct1}(\rho, z)$ при $m = 0$ в случае граничных условий Неймана ($\lambda = 0$) при $h = 5\,a_B$ (*а*), $3\,a_B$ (*б*), $1\,a_B$ (*в*), $0.2\,a_B$ (*г*)

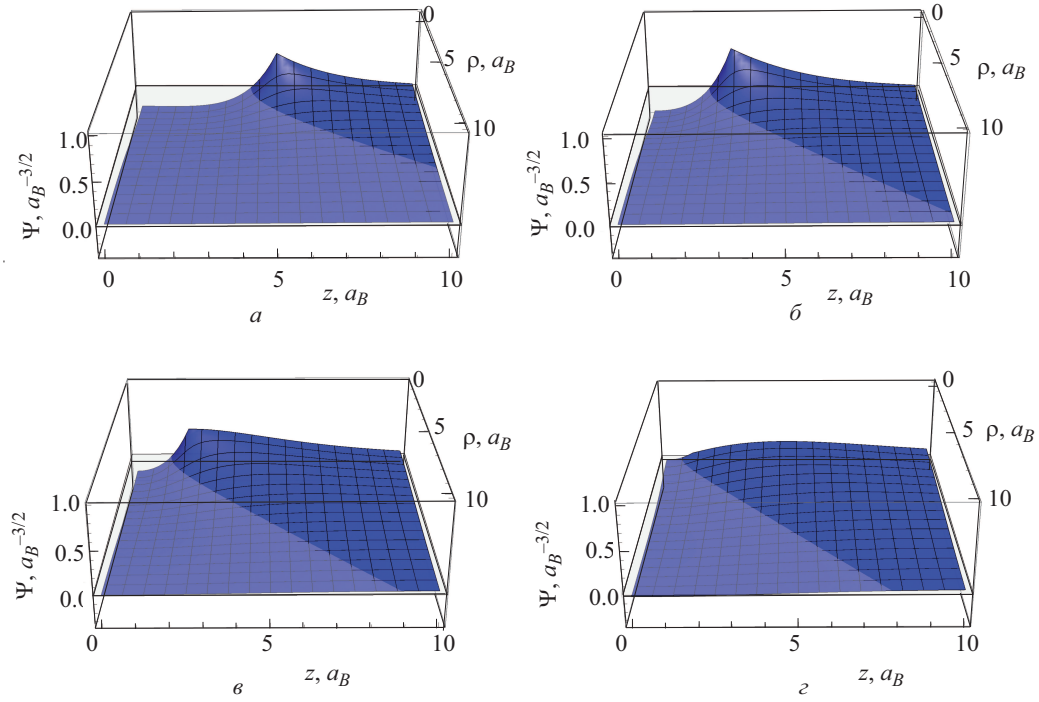

Рис. 5. Волновая функция второго возбужденного состояния $\Psi_{\text{exct2}}(\rho, z)$ при $m = 0$ в случае граничных условий Неймана ($\lambda = 0$) при $h = 5\,a_B$ (*а*), $3\,a_B$ (*б*), $2\,a_B$ (*в*), $1\,a_B$ (*г*)

Робена, поэтому необходимо ввести параметр, который будет менять логарифмическую производную ВФ по координате z. С такой задачей вполне может справиться множитель $\exp(-\beta z)$, на который и умножаются все используемые далее пробные функции. Введение этого множителя с одной стороны заметно увеличивает громоздкость аналитических выражений для средних значений энергии, но с другой стороны заметно улучшает согласие с результатами численного счета.

Основываясь на результатах точных вычислений в случае граничных условий Дирихле и Неймана, выберем в качестве пробной функции

$$\psi^{tr} = \sum_{i=1}^{6} c_i \psi_i^{tr},$$

где ψ_i^{tr} — первые шесть водородных функций с $l_z = 0$ и множителями $\exp(-\beta_i z)$:

$$\psi_1^{tr} = \exp(-\sqrt{\rho^2 + z^2} - \beta_1 z),$$

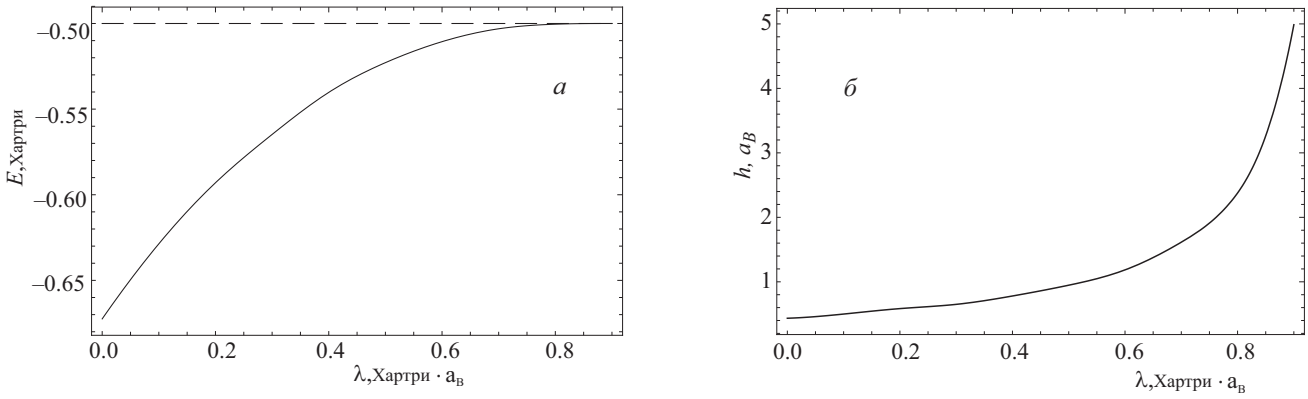

Рис. 6. а — Зависимость минимального значения эффективного потенциала $E_{\min}$ от параметра λ; *б* — зависимость расстояния от плоскости до минимума эффективного потенциала $h_{\min}$ от параметра λ

$$\psi_2^{tr} = (\sqrt{\rho^2+z^2}-2)\exp\left(-\frac{1}{2}\sqrt{\rho^2+z^2}-\beta_2 z\right),$$

$$\psi_3^{tr} = z\exp\left(-\frac{1}{2}\sqrt{\rho^2+z^2}-\beta_3 z\right),$$

$$\psi_4^{tr} = \left(2[\rho^2+z^2]-18\sqrt{\rho^2+z^2}+27\right)\times$$
$$\times\exp\left(-\frac{1}{3}\sqrt{\rho^2+z^2}-\beta_4 z\right),$$

$$\psi_5^{tr} = z\left(\sqrt{\rho^2+z^2}-6\right)\exp\left(-\frac{1}{3}\sqrt{\rho^2+z^2}-\beta_5 z\right),$$

$$\psi_6^{tr} = \left(\rho^2-2z^2\right)\exp\left(-\frac{1}{3}\sqrt{\rho^2+z^2}-\beta_6 z\right).$$

В рамках вариационной задачи будем рассматривать минимизацию функционала

$$E = \frac{\langle\mathbf{c}|A|\mathbf{c}\rangle}{\langle\mathbf{c}|B|\mathbf{c}\rangle}, \tag{11}$$

где $|\mathbf{c}\rangle = \{c_1, c_2, c_3, c_4, c_5, c_6\}$, а элементы матриц A и B имеют вид

$$A_{ij} = \int\limits_{z\leqslant h} dz\,\rho\,d\rho\left[\frac{1}{2}(\nabla\psi_i^{tr})(\nabla\psi_j^{tr}) - \frac{\psi_i^{tr}\psi_j^{tr}}{\sqrt{\rho^2+z^2}}\right]+$$
$$+\frac{\lambda}{2}\int\limits_{z=h}\rho\,d\rho\;\psi_i^{tr}\psi_j^{tr},$$

$$B_{ij} = \int\limits_{z\leqslant h} dz\,\rho\,d\rho\,\psi_i^{tr}\psi_j^{tr}.$$

Варьируя функционал (11) по $\langle\mathbf{c}|$, получим уравнение

$$A|\mathbf{c}\rangle - \frac{\langle\mathbf{c}|A|\mathbf{c}\rangle}{\langle\mathbf{c}|B|\mathbf{c}\rangle}B|\mathbf{c}\rangle = 0.$$

Диагонализируем $\langle\mathbf{c}|B|\mathbf{c}\rangle$, найдя собственные значения b_i и вектора $|\beta_i\rangle$ матрицы B и сделав замену

$$|\mathbf{c}\rangle = B^{-1/2}|\chi\rangle, \tag{12}$$

где

$$B^{-1/2} = \sum_i \frac{1}{\sqrt{b_i}}|\beta_i\rangle\langle\beta_i|.$$

Подстановка (12) сводит минимизацию функционала (11) к поиску собственных значений a матрицы $\tilde{A}$

$$\det\left[\tilde{A} - aE\right] = 0,$$

где

$$\tilde{A} = B^{-1/2}A\,B^{-1/2} = \sum_{ij}|\beta_i\rangle\langle\beta_i|\frac{1}{\sqrt{b_i}}A\frac{1}{\sqrt{b_j}}|\beta_j\rangle\langle\beta_j|.$$

Второй метод решения задачи заключается в численной минимизации функционала (10) с помощью метода конечных элементов. Будем рассматривать функционал (10) на пространственной решетке, заменяя интегралы интегральными суммами по методу трапеций, и будем искать минимум получившейся функции переменных $\psi_{ij} = \psi(\rho_i, z_j)$ (в случае возбужденных уровней добавляется условие ортогональности соответствующих решений волновой функции основного состояния). В качестве эффективной бесконечности задачи выбираются $z_{inf} = \rho_{inf} = 40\,a_B$. Вычисления показывают, что такой выбор оказывается вполне удовлетворительным, дальнейшее его увеличение не приводит к каким-либо изменениям результатов в пределах достигнутой точности вычислений. Контроль точности реализуется посредством изменения шага решетки. Это позволяет дополнительно увеличить точность путем экстраполяции зависимости полученных результатов от величины квадрата шага решетки в значение квадрата шага, равное нулю. Были использованы четыре последовательные решетки, количество узлов в которых (по обеим координатам) соотносится как 1:2:3:4. Относительная ошибка, полученная путем сравнения результата экстраполяции по первым трем решеткам и результата экстраполяции по всем четырем решеткам, составила величину порядка 10^{-4} для основного состояния и 10^{-3} для возбужденных уровней.

Вычисления показывают, что при $\lambda < 1$ энергия основного состояния достигает минимума на конечных и ненулевых h, что соответствует равновесному состоянию на конечном расстоянии от плоскости. Для нас представляют интерес равновесные состояния на таком удалении от плоскости, когда еще можно моделировать поверхность ограничивающей полупространство среды идеализированной плоскостью,

т. е. расстояния h порядка a_B. При этом приведенные в разд. 2 вычисления показывают, что уже при $\lambda = 0$ такой минимум имеет место в окрестностях $h \simeq 0.4\ a_B$. Поэтому в дальнейших расчетах мы ограничиваемся диапазоном $0 \leqslant \lambda < 1$, который соответствует хорошо известному случаю отрицательного электронного сродства к поверхности [33]. В этом диапазоне для основного состояния относительная ошибка между результатами вычислений при помощи численной минимизации и при помощи вариационной оценки составляет $\lesssim 10^{-2}$.

Численные вычисления показывают, что энергия основного состояния как функция от h ведет себя в диапазоне значений $-1 < \lambda < 1$ аналогично случаю граничного условия Неймана (рис. 2). В качестве асимптотического значения при $h \to \infty$ выступает значение энергии основного состояния свободного H, кривая энергии приближается к асимптотическому значению при $h \sim a_B$, а положение и глубина минимума определяется λ. При этом с уменьшением λ глубина минимума существенно увеличивается, достигая величин порядка нескольких Ha. В то же время уже при $\lambda = -0.3$ минимум приближается к плоскости настолько близко, что нельзя моделировать границу между вакуумом и средой гладкой поверхностью. С другой стороны, с увеличением λ глубина минимума уменьшается, а его местоположение начинает удаляться от плоскости тем быстрее, чем больше λ, смещаясь при $\lambda = 1$ на бесконечность. Результаты поиска значения и местоположения минимумов энергии основного состояния для $0 \leqslant \lambda < 1$ представлены на рис. 6. При $\lambda \leqslant -1$ поведение уровня энергии основного состояния начинает существенно отличаться. В частности, предельной точкой вместо энергии основного состояния свободного H становится $-\lambda^2/2$, а кривая энергии приближается к своему асимптотическому значению при $h \gg a_B$. Более подробно свойства уровней при $\lambda \leqslant -1$ описываются в [34].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение еще раз отметим, что при определенных значениях параметра λ эффективный потенциал для H может обладать явно выраженным минимумом на существенном удалении от плоскости, что приводит к устойчивому состоянию «парения» атома над плоскостью. Следует также отметить, что в диапазоне $0 \leqslant \lambda < 1$ атом может находиться на достаточном удалении от границы, чтобы ее поверхность можно было описывать с помощью идеализированной модели с граничным условием Робена. Для возбужденных уровней влияние параметра λ на зависимость энергии от расстояния между ядром и плоскостью дает не менее интересный эффект. В зависимости от расстояния между ядром и плоскостью профиль ВФ каждого уровня может меняться таким образом, что будут иметь место как области роста, так и области уменьшения соответствующей энергии. В результате возможна ситуация, когда для разных уровней поведение зависимости энергии от расстояния становится различным и уровни пересекаются. При этом в области пересечения уровней общий профиль ВФ нижнего уровня оказывается таким же, как профиль ВФ верхнего уровня до пересечения, и наоборот.

Отметим также, что диапазон значений $\lambda < 0$ представляет не меньший интерес. В частности, в этом случае при достаточно больших отрицательных λ меняется асимптотическое поведение некоторых уровней при больших расстояниях между ядром и плоскостью, а соответствующие ВФ локализуются не в окрестностях ядра, а в окрестности плоскости, в том числе и при асимптотически больших расстояниях. Однако исследование этого диапазона представляет собой отдельную специфическую задачу, а потому здесь не приводится [34].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jaskólski W.* // Phys. Rep. **271**. 1996. P. 1.
2. *Sabin J.R., Brändas E.J. (eds)* // Theory of Confined Quantum Systems. Adv. Quant. Chem. **57–58**. Amsterdam. Elsevier, 2009.
3. *Sen K.D.* // Electronic Structure of Quantum Confined Atoms and Molecules. Springer, 2014.
4. *Wigner E., Sietz F.* // Phys. Rev. 1933. **43**(10). P. 804.
5. *Wigner E., Sietz F.* // Phys. Rev. 1934. **46**(6). P. 509.
6. *Zommerfeld A., Welker H.* // Ann. Phys. 1938. **32**(5). P. 56.
7. *Michels A., de Boer J., Bjil A.* // Physica. 1937. **4**. P. 981.
8. *Levine J.D.* // Phys. Rev. A. 1965. **140**. P. 586.
9. *Liu Zhenpeng, Lin D.L.* // Phys. Rev. B. 1983. **28**. P. 4413.
10. *Kovalenko A.F., Sovyak E.N., Holovko M.F.* // Int. J. Quant. Chem. 1992. **42**. P. 321.
11. *Shan Yueh, Jiang Tsin-Fu, Lee Y.C.* // Phys. Rev. B. 1985. **31**. P. 5487
12. *Cruz S.A., Ley-Koo E., Cabrera-Trujillo R.* // Phys. Rev. A. 2008. **78**. 032905.
13. *Méndez-Fragoso R., Ley-Koo E.* // Int. J. Quant. Chem. 2011. **111**. P. 2882.
14. *Ley-Koo E., García-Castelán R.M.G.* // J. Phys. A. 1991. **24**. P. 1481.
15. *Cruz S. A., Ley-Koo E., Marín J. L., Taylor-Armitage A.* // Int. J. Quant. Chem. 1995. **54**. P. 3.
16. *Ley-Koo E., Volke-Sepúlveda K.P.* // Int. J. Quant. Chem. **65**. 1997. P. 269.
17. *Ley-Koo E., Mateos-Cortés S.* // Int. J. Quant. Chem. 1993. **46**. P. 609.
18. *Ley-Koo E., Mateos-Cortés S.* // Am. J. Phys. 1993. **61**. P. 246.
19. *Chaos-Cador L., Ley-Koo E.* // Int. J. Quant. Chem. 2005. **103**. P. 369.
20. *Shan Y.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1990. **23**. L1.
21. *Kovalenko A.F., Holovko M.F.* // J. Phys. E: At. Mol. Opt. phys. 1992. **25**. L233-LZ36.
22. *Wethekam S., Valdes D., Monreal R.C., Winter H.* // Phys. Rev. B. 2008. **78**. 75423.
23. *Monreal R.C., Goebl D., Primetzhofer D., Bauer P.* // Nucl. Instr. 2013. **B315**, P. 206.
24. *Sen K.D., Pupyshev V.I., Montgomery H.E.* // Adv. Quant. Chem. **57**. P. 25. 2009.
25. *Al-Hashimi M.H.,Wiese U.-J.* // Ann.Phys. **327**. P. 1. 2012; ibid. 2012. **327**. P. 2742.
26. *Свешников К.А., Толоконников А.В.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2013. № 1. С. 14. (*Sveshnikov K.A., Tolokonnikov A.V.* // Moscow Univ. Phys. Bull. **68**. P. 13. 2013.)
27. *Sveshnikov K., Roenko A.* // Physica B: Cond. Mat. **427**. 2013. P. 118.

28. *Свешников К. А., Силаев П. К., Толоконников А. В.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 2017. № 1. С. 29. (*Sveshnikov K. A., Silaev P. K., Tolokonnikov A. V.* // Moscow Univ. Phys. Bull. 2017. **72**, P. 29.)
29. *Sveshnikov K., Tolokonnikov A.* // Eur. Phys. J. D. 2017. **71**. P. 193.
30. *Amusia M. Ya., Baltenkov A. S., Krakov B. G.* // Phys. Lett. A. 1998. **243**. P. 99.
31. *Комаров И. В., Пономарев Л. И., Славянов С. Ю.* // Сфероидальные и кулоновские сфероидальные функции. М.: Наука, 1976.
32. *Сьярле Ф.* // Метод конечных элементов для эллиптических задач. М.: Мир, 1980.
33. *James M. C., Croot A., May P. W., Allan N. L.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2018. **30**. 235002.
34. *Artyukova S., Sveshnikov K., Tolokonnikov A.* // Int J Quantum Chem. 2019. e25965.

Atomic H over a Plane: The Soaring Effect

S. A. Artyukova, K. A. Sveshnikov, P. K. Silaev, A. V. Tolokonnikov[a]

Department of Quantum Theory and High Energy Physics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia.
E-mail: [a]*tolokonnikov@physics.msu.ru.*

The behavior of atomic hydrogen in a half-space with the third type (or Robin) boundary condition for the electronic wavefunction is considered. It is shown that for certain parameters of the boundary condition, the effective potential of such an atom as a function of the distance between the nucleus and the boundary has a pronounced minimum at finite distances, which corresponds to the effect of the atom "soaring" over the plane. For the general case of Robin boundary conditions, both the results of variational estimates based on the choice of special trial functions and the results of numerical calculations are given. For the particular Dirichlet and Neumann cases, the research is carried out using analytical methods.

Keywords: confined quantum systems, Robin boundary condition, third type boundary condition, atomic H over plane, soaring effect.
PACS: 31.15.A-, 32.30.-r, 34.35.+a.
Received 05 March 2019.

English version: *Moscow University Physics Bulletin*. 2019. **74**, No. 4. Pp. 328–336.

Сведения об авторах

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