

## КОНФАЙНМЕНТ АТОМОВ С ОБЩИМИ ГРАНИЧНЫМИ УСЛОВИЯМИ «НЕВЫЛЕТАНИЯ»

*К. А. Свешников, А. А. Роевко*

Физический факультет и Институт теоретических проблем микромира Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, Москва

Исследован энергетический спектр нерелятивистской квантовой частицы и водородоподобного атома при наиболее общих граничных условиях «невыветания» из заданного пространственного объема (вакуумной полости). Показано, что возникающая при этом перестройка нижних энергетических уровней спектра оказывается существенно более значимой по сравнению со случаем удержания потенциальным барьером. Продемонстрирована роль эффекта отталкивания близких уровней фон Неймана–Вигнера при такой перестройке спектра. Для атома, находящегося в сферической полости радиуса  $R$ , показано, что, когда роль границы полости играет поверхностный слой ненулевой глубины  $d$ , нижний энергетический уровень атома имеет при физически содержательных параметрах поверхностного слоя глубокий хорошо выраженный минимум, в котором энергия связи оказывается на порядок больше, чем у нижнего  $1s$ -уровня свободного атома  $E_{1s}$ , а также становится возможным режим, когда энергия связи атома будет заметно превышать  $E_{1s}$  при  $R$  порядка 10–100 нм.

Energy spectrum of nonrelativistic particle and hydrogen-like atom confined in a spatial box (vacuum cavity) under most general conditions of «not going out» through the box surface is considered. It is shown that in this case the arising lowest energy levels reconstruction turns out to be sufficiently more significant compared to the case of confinement by an impenetrable barrier. The role of von Neumann–Wigner level reflection effect in this spectrum reconstruction is emphasized. For an atom confined in a spherical box of radius  $R$  it is shown that if the box boundary is formed by a surface layer with physically reasonable width and depth, the atomic ground state reveals deep and strongly pronounced well, where the bound energy is remarkably larger than that of the  $1s$ -level of the free atom  $E_{1s}$ , and the conditions when the bound energy could be sufficiently larger than  $E_{1s}$  for  $R \sim 10$ –100 nm turn out to be possible as well.

PACS: 36.40.-C

### ВВЕДЕНИЕ

Атомы и молекулы, заключенные в вакуумных микропустотах, являются в последнее время предметом все более активных исследований, как теоретических, так и экспериментальных [1–3]. Конкретными примерами такого рода являются атомы, захваченные пустыми ячейками в наноматериалах на основе углерода, таких как полиэдральные фуллерены [4, 5], или находящиеся в междоузлиях кристаллической решетки типа октаэдральных и тетраэдральных пустот г.ц.к. и о.ц.к. решеток ряда металлов и сплавов [6, 7], в вакуумных «bubbles», которые образуются за счет примесей в жидком гелии [8] и в стенках атомных реакторов после бомбардировки нейтронами [9], и др. Начиная с работы

А. Мишеля и Дж. де Боера [10], основное внимание до сих пор уделялось свойствам атомов и молекул, удерживаемых в полости непроницаемым или частично проницаемым потенциальным барьером, имитирующим режим сжатия внешним давлением (см. [11] и ссылки там). Однако пространственный конфайнмент квантовых частиц допускает существенно более широкую постановку задачи, которая не предполагает обязательного исчезновения ВФ на границе области удержания. Это реализуется, в частности, при моделировании структуры и свойств адронов в рамках релятивистских моделей кварковых мешков [12, 13], в модели Томаса–Ферми многоэлектронного атома [14], а также в ряде задач квантовой химии ([15, 16] и ссылки там). В данной работе мы с соответствующими модификациями основных принципов, используемых в перечисленных выше моделях, рассмотрим состояние нерелятивистской частицы с общими граничными условиями «невыветания» из заданного пространственного объема и на примере водородоподобного атома в сферической полости покажем, насколько специфическими могут оказаться свойства такого состояния. Сразу отметим, что граничные условия «невыветания» отнюдь не обязательно должны быть следствием фактического удержания частиц внутри заданного объема, а могут быть обусловлены существенно более широким спектром причин, как это происходит, например, в модели щелочного металла Вигнера–Зейтца [17].

### 1. СПЕКТРАЛЬНАЯ ЗАДАЧА ДЛЯ СОСТОЯНИЯ НЕВЫЛЕТАНИЯ НЕРЕЛЯТИВИСТСКОЙ КВАНТОВОЙ ЧАСТИЦЫ ИЗ ОБЪЕМА $\Omega$

Если квантовая частица массы  $m$  находится в стационарном состоянии в вакуумной полости  $\Omega$  с границей  $\Sigma$  и не выходит за ее пределы, то соответствующий энергетический функционал имеет вид

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

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

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

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

внутри  $\Omega$  и граничные условия на поверхности  $\Sigma$  в виде

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

где  $\mathbf{n}$  — внешняя нормаль к  $\Sigma$ .

Граничное условие (3) известно в математической физике как условие Робина (или 3-го рода), при котором спектральная задача (2), (3) сохраняет самосопряженность и обладает тем самым полным набором необходимых свойств для построения квантовой механики нерелятивистской частицы, заключенной в полости  $\Omega$ . (Более детальное

обсуждение требований к  $\Omega$  и  $\Sigma$ , при которых это утверждение является математически корректным, см. [15] и ссылки там.)

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

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

исчезает на границе

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

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

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

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

что соответствует граничному условию конфайнмента скалярного поля в релятивистских моделях мешков [12]. Помимо этого, условие (6) возникает в модели щелочного металла Вигнера–Зейтца [17], но в последнем случае оно описывает обратную ситуацию — делокализацию валентных электронов, образующих металлическую связь. Но в данном случае рассматривается полость в среде, и поверхностный член должен присутствовать, поскольку нельзя не учитывать взаимодействие находящейся в полости частицы с окружением. Если же  $\lambda \rightarrow \infty$ , то (3) превращается в граничное условие Дирихле

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

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

## 2. СОСТОЯНИЕ НЕВЫЛЕТАНИЯ ЧАСТИЦЫ В СФЕРИЧЕСКОЙ ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ЯМЕ

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

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

где  $k = \sqrt{2E}$ .

Из (8) легко видеть, что при фиксированном  $\lambda$  энергические уровни как функции размера полости будут вести себя существенно различным образом в зависимости от знака  $\lambda$ . Более конкретно: при  $\lambda > 0$ , когда поверхностное взаимодействие имеет характер отталкивания, при  $R \rightarrow 0$  волновое число нижнего уровня с положительной энергией ведет себя как  $\sqrt{3\lambda/R}$ , а энергия частицы растет как

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

хотя из стандартных квантово-механических соображений следовало бы ожидать, что энергия частицы будет расти как  $O(1/R^2)$ . Но в данном случае соотношение Гейзенберга между дисперсиями координаты и импульса ничего не дает, так как общее граничное условие конфайнмента (3) еще не означает, что дисперсия координаты частицы может оцениваться как  $O(R^2)$ . Последнее будет безусловно верно только в случае  $\lambda \rightarrow \infty$ , т. е. в случае буквального запираения частицы в полости потенциальным барьером. В данном случае такое поведение частицы для состояний с положительной энергией возникает при  $\lambda \leq 0$ , когда при  $R \rightarrow 0$  волновое число нижнего уровня ведет себя как  $C/R$ , где  $C$  определяется как первый корень уравнения  $\operatorname{tg} x = x$  и равно 4,49341, а энергия — как  $C^2/2R^2$ . При  $R \rightarrow \infty$  оба типа решений для нижнего уровня с положительной энергией имеют одинаковую асимптотику  $E(R) \rightarrow \pi^2/2R^2$ , что соответствует условию Дирихле (7).

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

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

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

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

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

Заметим также, что при  $R \rightarrow \infty$  энергия такого уровня имеет конечный предел со степенной асимптотикой

$$E(R) \rightarrow -\lambda^2/2 - |\lambda|/R + O(1/R^2), \quad R \rightarrow \infty, \quad (12)$$

так что его поведение на всем интервале изменения размера полости будет очень похоже на смещенную вниз относительно оси абсцисс гиперболу. Таким образом, при  $\lambda < 0$  нижний  $s$ -уровень будет находиться ниже дна ямы и в том случае, когда ее размеры неограниченно увеличиваются. Это означает, что эффекты граничных условий (3) будут играть существенную роль даже тогда, когда по формальным основаниям роль поверхности должна быть пренебрежимо мала по сравнению с объемом.

Этот пример показывает, что в общем случае спектр стационарных состояний частицы при условии невылетания из полости конечных размеров может обладать свойствами, существенно отличными от тех, которыми бы она обладала в том же потенциале в состоянии «деконфайнмента». В данном случае поведение нижнего уровня (9), (11) таково, что энергетически наиболее выгодным состоянием частицы будет ее удержание в полости наименьших размеров, если константа поверхностного взаимодействия  $\lambda$  отрицательна, т. е. реализуется случай притяжения частицы к границе полости.

### 3. ВОДОРОДОПОДОБНЫЙ АТОМ В СФЕРИЧЕСКОЙ ПОЛОСТИ

Еще большей спецификой отличается состояние водородоподобного атома с зарядом ядра  $q$  в сферической полости радиуса  $R$  с условием невылетания (3). Сразу отметим, что целый ряд аспектов этой задачи рассматривался в [16], поэтому здесь будет лишь уточнен ряд деталей, которые необходимы для анализа более сложной и реалистической модели, рассматриваемой в следующих разделах. Как и в предыдущем случае, будем считать, что поверхностное взаимодействие задается константой  $\lambda$ , а неподвижное точечное ядро находится в центре полости. Тогда сферическая симметрия сохраняется, и с помощью известного решения уравнения Шредингера в кулоновском потенциале [14] для радиальной компоненты электронной ВФ с орбитальным моментом  $l$  получаем (опуская нормировочный множитель)

$$R_l(r) = e^{-\gamma r} r^l \Phi(b_l, c_l, 2\gamma r), \quad (13)$$

где

$$\gamma = \sqrt{-2E}, \quad b_l = l + 1 - \frac{q}{\gamma}, \quad c_l = 2l + 2, \quad (14)$$

а  $\Phi(b, c, z)$  — вырожденная гипергеометрическая функция 1-го рода (функция Куммера). Определение, обозначения и основные свойства функции Куммера следуют работе [18]. Подстановка (13) в граничное условие (3) дает уравнение для уровней энергии следующего вида:

$$[q/\gamma + (\lambda - \gamma)R - 1]\Phi_R + [l + 1 - q/\gamma]\Phi_R(b+) = 0, \quad (15)$$

где

$$\Phi_R = \Phi(b_l, c_l, 2\gamma R), \quad \Phi_R(b+) = \Phi(b_l + 1, c_l, 2\gamma R). \quad (16)$$

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

$$\gamma(R) = \gamma_0 + \gamma_1 R + \gamma_2 R^2 + \dots \quad (17)$$

Раскладывая  $\Phi_R$ ,  $\Phi_R(b+)$  в степенные ряды по  $R$  (что всегда возможно, поскольку ряд Куммера имеет бесконечный радиус сходимости), из (15) тогда в нулевом приближении находим, что  $l = 0$ , а при дальнейшем разложении последовательно получаем

$$\lambda = q, \quad \gamma_0^2 = q^2, \quad \gamma_n = 0, \quad n \geq 1. \quad (18)$$

Из (18) следует известный в квантовой химии результат [15, 16]: если между зарядом ядра и константой поверхностного взаимодействия выполняется соотношение  $\lambda = q$ , то у атома водорода в полости при всех  $0 < R \leq \infty$  существует  $s$ -уровень с энергией связи, в точности совпадающей с энергией основного  $1s$ -состояния свободного атома

$$E(R) = E_{1s} = -q^2/2. \quad (19)$$

Действительно, легко видеть, что при  $l = 0$ ,  $\lambda = q$ ,  $\gamma_0 = \pm q$  уравнение (15) удовлетворяется для всех  $R$ . При  $\gamma_0 = q$  это следует из того, что  $b_0 = 0$  и  $\Phi(0, 2, z) = 1$ , а при  $\gamma_0 = -q$  будем иметь  $b_0 = 2$ ,  $\Phi(2, 2, z) = e^z$ ,  $\Phi(3, 2, z) = (z/2 + 1)e^z$ , и в обоих случаях подстановка этих соотношений в (15) дает тождество. Никакого двукратного вырождения уровня, однако, при этом не возникает, так как легко проверить, что оба знака  $\gamma_0 = \pm q$  соответствуют одной и той же  $1s$ -радиальной функции  $R_0(r) = A e^{-qr}$ , что вполне естественно, поскольку параметр  $\gamma$  вводится через соотношение  $E = -\gamma^2/2$ , в котором знак  $\gamma$  не фиксируется. Заметим также, что такой  $1s$ -уровень возникает как при  $q > 0$  (положительный заряд ядра), когда  $\lambda > 0$  и электрон отталкивается от границы полости, так и при  $q < 0$  (отрицательный заряд ядра), когда поверхностное взаимодействие соответствует притяжению.

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

$$\gamma(R) = \frac{\xi}{\sqrt{R}} + \xi_0 + \xi_1 \sqrt{R} + \dots \quad (20)$$

Подставляя (20) в уравнение (15), в нулевом порядке по  $\sqrt{R}$  снова находим  $l = 0$ , а из следующих порядков разложения по  $\sqrt{R}$  получаем

$$\xi^2 = 3(q - \lambda), \quad \xi_0 = 0, \quad \xi_1 = \frac{q^2 + 3q\lambda + 6\lambda^2}{20\xi} \dots \quad (21)$$

(Следующие коэффициенты разложения (20) имеют уже достаточно громоздкий вид и поэтому не приводятся.)

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

$$E(R) = -\frac{3(q - \lambda)}{2R} - \frac{q^2 + 3q\lambda + 6\lambda^2}{20} + O(\sqrt{R}), \quad R \rightarrow 0. \quad (22)$$

Численное решение уравнения (15) с  $q = \alpha = 1/137$  и  $\lambda = (1 \pm 0,01)q$ ,  $\lambda = (1 \pm 0,02)q$  при этом показывает, что поведение таких  $s$ -уровней стремится к асимптотике (22) при  $R$ , составляющих десятые доли от  $a_B = 1/\alpha = 137$  (рис. 1).

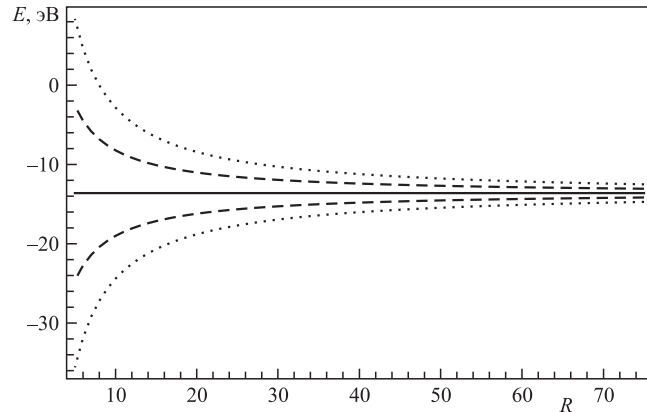


Рис. 1. Поведение нижнего  $s$ -уровня атома водорода с  $q = \alpha$  в полости с граничными условиями невылечения (3) как функций радиуса  $R$  при  $\lambda = q$  (сплошная линия),  $\lambda = (1 \pm 0,01)q$  (штриховая),  $\lambda = (1 \pm 0,02)q$  (пунктирная). При этом знак сдвига  $\lambda$  относительно  $q$  и соответствующего сдвига уровней относительно  $E_{1s}$  совпадают

Следует также заметить, что между  $s$ -уровнями (22) и (9), (11) имеется очень близкая аналогия как в зависимости от  $R$ , так и от параметров взаимодействия, причем зависимость от заряда ядра  $q$ , как и от  $\lambda$ , оказывается линейной, а не квадратичной, как это было бы в случае свободного атома. На качественном уровне объяснение линейной зависимости от  $q$  и от  $\lambda$  снова весьма простое. Как и для частицы в потенциальной яме, при  $R \rightarrow 0$  ВФ такого  $1s$ -уровня в пределах полости становится практически постоянной, так что в первом приближении можно положить  $|\psi|^2 \rightarrow 3/4\pi R^3$ , а энергия определяется кулоновским и поверхностным членами, которые дают соответственно  $(-4\pi q) \times (R^2/2) \times |\psi|^2 \rightarrow -3q/2R$  и  $(\lambda/2) \times 4\pi R^2 \times |\psi|^2 \rightarrow 3\lambda/2R$ , так что их сумма в точности воспроизводит результат (22).

Аналогия между частицей в яме и атомом водорода в полости сохраняется и при  $R \rightarrow \infty$ , а именно с помощью асимптотического разложения для  $\Phi_R$ ,  $\Phi_R(b+)$  из (15) легко проверяется, что, помимо дискретного спектра свободного атома, в случае поверхностного притяжения  $\lambda < 0$  будет существовать еще один уровень  $\tilde{E}(R)$ , имеющий при  $R \rightarrow \infty$  степенную асимптотику и предельное значение  $\tilde{E}(\infty) = -\lambda^2/2$ :

$$\tilde{E}(R) \rightarrow -\frac{\lambda^2}{2} - \frac{q - \lambda}{R} + O\left(\frac{1}{R^2}\right), \quad R \rightarrow \infty, \quad (23)$$

что воспроизводит поведение нижнего уровня частицы в яме (12) с точностью до замены  $|\lambda| \rightarrow q - \lambda$ . При  $\lambda < -q < 0$  эта аналогия распространяется вообще на весь интервал изменения размера полости, а именно, при этих условиях нижним  $s$ -уровнем атома будет  $\tilde{E}(R)$ , который, как и нижний уровень частицы в яме (12), будет иметь вид смещенной вниз относительно оси абсцисс гиперболы.

Специально отметим, что случай  $\lambda = 0$ , который также приводит к неограниченному убыванию энергии уровней (22) при  $R \rightarrow 0$  (если  $q > 0$ ), описывает удержание атома в полости при неймановских граничных условиях (6), к которым в данном случае сводится взаимодействие электрона с окружением полости, а не самолокализацию электронной

оболочки атома в заданном пространственном объеме в вакууме. В последнем случае для описания такого состояния электрона как дираковского фермиона со спином  $1/2$  следует использовать релятивистские граничные условия невыветания для дираковского биспинора [13]:

$$(i\mathbf{n}\boldsymbol{\alpha} + \beta)\psi\Big|_{\Sigma} = 0, \quad (24)$$

где  $\boldsymbol{\alpha}, \beta$  — матрицы Дирака, которые по существу являются условиями запираания бесконечным потенциальным барьером, поскольку выводятся из условия, что вне выделенного объема частица приобретает бесконечную массу покоя. Более того, легко проверить, что в рамках квазирелятивистского разложения уравнение (24) переходит в условие Дирака (7) для верхней (нерелятивистской) компоненты дираковского биспинора. Но в данном случае рассматривается атом водорода, заключенный в полость, границу которой создает некоторая материальная среда, с учетом которой корректным описанием такого состояния будут нерелятивистские граничные условия (3). В области  $R \gg 1$  релятивистские эффекты в таком случае будут приводить лишь к поправкам и определять область применимости нерелятивистского описания такого состояния невыветания атома водорода из полости по  $R$  снизу (реалистическая оценка  $R > 10$ ). Эти эффекты будут рассмотрены в разд. 4.

Перейдем теперь к следующему типу уровней атома водорода в полости, которые возникают из условия, что  $\gamma R$  конечно, если  $R \rightarrow 0$ . Чтобы сохранить связь с двумя предыдущими типами уровней, ограничимся случаем  $l = 0$  и преобразуем (15) к виду

$$\left(\frac{2\partial}{\partial z} + \frac{\lambda}{\gamma} - 1\right)\Phi(b, 2, z)\Big|_{z=2\gamma R} = 0. \quad (25)$$

Поскольку  $\gamma \rightarrow \text{const}/R$ , если  $R \rightarrow 0$ , то  $\lambda/\gamma \rightarrow 0$ ,  $b = 1 - q/\gamma \rightarrow 1$ , (25) превращается в

$$(2\partial/\partial z - 1)\Phi(1, 2, z)\Big|_{z=2\gamma R} = 0. \quad (26)$$

Теперь учтем, что  $\Phi(1, 2, z) = (e^z - 1)/z$ , и тогда из (26) находим

$$\gamma R = ix_n, \quad \text{tg } x_n = x_n, \quad (27)$$

что соответствует уровням с положительной энергией

$$E_n(R) \rightarrow \frac{x_n^2}{2R^2}, \quad R \rightarrow 0, \quad (28)$$

т. е. возбужденным состояниям частицы (электрона) в яме с неймановскими граничными условиями (6). Это означает, что все  $s$ -уровни, кроме  $1s$  (если последний является нижним и опускается вниз при  $R \rightarrow 0$ , т. е. при  $|\lambda| < q$ ), будут при  $R \rightarrow 0$  иметь асимптотику (28), а уровни с  $l \neq 0$  — заведомо находиться еще выше за счет центробежного члена. В то же время приближение  $ns$ -уровней (так же, как и уровней с  $l \neq 0$ ) при  $R \gg 1$  к значениям, соответствующим свободному атому, происходит экспоненциально быстро:

$$E_n(R) \rightarrow E_n + \left[\frac{\gamma_n}{n!}\right]^2 \frac{\lambda - \gamma_n}{\lambda + \gamma_n} (2\gamma_n R)^{2n} e^{-2\gamma_n R}, \quad R \gg 1, \quad (29)$$



где

$$E_n = -\frac{\gamma_n^2}{2}, \quad \gamma_n = \frac{q}{n}, \quad n = 1, 2, \dots, \quad (30)$$

при этом уровни с  $\gamma_n < \lambda$  будут приближаться к своим предельным значениям сверху, а при  $\gamma_n > \lambda$  — снизу.

Следует специально заметить, что экспоненциальная асимптотика (29) является исключительным свойством уровней, которые возникают у атома в полости из дискретного спектра свободного атома и имеют при  $R \rightarrow \infty$  значения (30), поскольку основную роль в формировании такой асимптотики играет приближение аргумента множителя  $\Gamma^{-1}(b)$ , входящего в асимптотику функции Куммера, к полюсу  $b \rightarrow -n_r$ ,  $n_r = 0, 1, \dots$ . Асимптотика при  $R \rightarrow \infty$  всех остальных уровней атома в полости, возникающих из непрерывного спектра свободного атома и дополнительного уровня (23), обусловленного взаимодействием с окружением полости, представляется в виде разложения по степеням  $1/R$ , а предельные значения будут либо только неотрицательными, либо при  $\lambda < 0$  содержать одно отрицательное значение  $\tilde{E}(\infty) = -\lambda^2/2$ .

Если  $\lambda = \pm\gamma_n$ , то асимптотика (29) модифицируется следующим образом. Экспоненциальный характер асимптотики сохраняется, изменяется лишь предэкспоненциальный множитель, причем таким образом, что уровни приближаются к своим предельным значениям свободного атома только сверху. При  $\lambda = \gamma_n > 0$  асимптотика будет иметь вид

$$E_n(R) \rightarrow E_n + (n-1) \left[ \frac{\gamma_n}{n!} \right]^2 (2\gamma_n R)^{2(n-1)} e^{-2\gamma_n R}, \quad R \gg 1, \quad (31)$$

при этом для нижнего уровня  $E_1(R)$  с  $n = 1$  экспоненциальная составляющая исчезает, поскольку в этом случае  $\lambda = \gamma_1 = q$  и, как уже отмечалось выше в (19), уровень  $E_1(R)$  становится константой, совпадающей с  $E_{1s} = -q^2/2$ .

При  $\lambda = -\gamma_n < 0$  вместо (29) получим

$$E_n(R) \rightarrow E_n + \frac{1}{n+1} \left[ \frac{\gamma_n}{n!} \right]^2 (2\gamma_n R)^{2(n+1)} e^{-2\gamma_n R}, \quad R \gg 1, \quad (32)$$

и, кроме того, происходит совпадение предельной точки уровня  $\tilde{E}(R)$  со степенной асимптотикой (23) с соответствующим уровнем свободного атома (30), в результате чего возникает наглядный пример эффекта отталкивания близких уровней под влиянием возмущения фон Неймана–Вигнера [14] — бесконечно близкие при  $R \rightarrow \infty$  уровни  $E_n(R)$  и  $\tilde{E}(R)$  будут при уменьшении  $R$  расходиться в разные стороны от их общей предельной точки  $E_n$ . Возмущением в данном случае является кулоновское поле атома, поскольку при граничных условиях невылетания (3) электронная ВФ на границе полости не исчезает, и при  $R \gg 1$  максимум электронной плотности будет смещен в область больших расстояний от ядра, где вклад от кулоновского поля становится малым возмущением по сравнению с эффектами границы. С уменьшением  $R$  кулоновский потенциал растет, поэтому  $E_n(R)$  будет уходить вверх согласно (32), а  $\tilde{E}(R)$  — вниз в соответствии с асимптотикой

$$\tilde{E}(R) \rightarrow E_n - \frac{n+1}{n} \frac{q}{R} + O(1/R^2), \quad R \rightarrow \infty. \quad (33)$$

Таким образом, спектр уровней атома водорода в полости конечных размеров с граничными условиями невылетания (3) будет следующим. Нижний  $s$ -уровень при  $\lambda = q$

имеет постоянное значение  $E_{1s}$ , соответствующее свободному атому, либо при  $\lambda > -q$  ведет себя при  $R \rightarrow 0$  согласно (22) со сдвигом энергии как вверх, так и вниз в зависимости от знака  $\lambda - q$ , и экспоненциально быстро выходит при  $R \gg 1$  на энергию связи свободного атома, а при  $\lambda \leq -q$  представляет собой уровень  $\tilde{E}$  со степенной асимптотикой (23). Возбужденные состояния при этом во всех случаях будут при  $R \rightarrow 0$  вести себя согласно (28). И для атома водорода снова возникает та же ситуация, что и для частицы в потенциальной яме, а именно, если  $\lambda < q$ , то состоянием атома с максимальной энергией связи, которая может оказаться существенно больше, чем энергия связи нижнего уровня свободного атома (19), будет его невыветание из полости наименьших возможных размеров.

#### 4. РЕЛЯТИВИСТСКИЕ ЭФФЕКТЫ

Для учета релятивистских эффектов для атома водорода в сферической полости радиуса  $R$  следует исходить из уравнения Дирака

$$(\alpha \mathbf{p} + \beta - q/r)\psi = \epsilon\psi, \quad r < R, \quad (34)$$

в котором с самого начала используются принятые в разд. 2 релятивистские единицы, а граничному условию (3) будет удовлетворять верхняя (нерелятивистская) компонента дираковского биспинора, который имеет вид

$$\psi_{jm_j} = \begin{pmatrix} i f_j(r) \Omega_{jlm_j} \\ g_j(r) \Omega_{jl'm_j} \end{pmatrix}. \quad (35)$$

В (35) при этом  $jm_j$  — квантовые числа сохраняющего полного углового момента,  $\Omega_{jlm_j}$  и  $\Omega_{jl'm_j}$  — шаровые спиноры различной четности,  $l + l' = 2j$ , радиальные функции  $f_j(r)$  и  $g_j(r)$  вещественны, а граничное условие записывается в виде

$$\left( \frac{\partial}{\partial r} + \lambda \right) f_j(r) \Big|_{r=R} = 0. \quad (36)$$

Решение уравнения Дирака для кулоновского потенциала (34) хорошо известно [19, 20]. В рассматриваемом случае его удобно представить в следующем виде:

$$\begin{cases} f_j(r) = e^{-\gamma r} r^{\kappa_j - 1} \left[ \sqrt{1 + \epsilon} \left( \frac{z\partial}{\partial z} + \kappa_j \pm (j + 1/2) \right) + q\sqrt{1 - \epsilon} \right] \Phi(b_j, c_j, z), \\ g_j(r) = e^{-\gamma r} r^{\kappa_j - 1} \left[ \sqrt{1 - \epsilon} \left( \frac{z\partial}{\partial z} + \kappa_j \mp (j + 1/2) \right) - q\sqrt{1 + \epsilon} \right] \Phi(b_j, c_j, z), \end{cases} \quad (37)$$

где знаки « $\pm$ » соответствуют различной четности  $(-1)^{j \mp 1/2}$  верхнего спинора, которую принято отождествлять с четностью уровня,

$$\gamma = \sqrt{1 - \epsilon^2}, \quad \kappa_j = \sqrt{\left( j + \frac{1}{2} \right)^2 - q^2}, \quad b_j = \kappa_j - \frac{\epsilon q}{\gamma}, \quad c_j = 1 + 2\kappa_j, \quad z = 2\gamma r. \quad (38)$$

Для конкретности и возможности сравнения с чисто нерелятивистским решением, разобранном в разд. 3, будем далее рассматривать случай нижнего четного  $1s_{1/2}$ -уровня. Подстановка соответствующей радиальной функции  $f_j(r)$  из (37) в (36) дает

$$\begin{aligned} \gamma b_j(b_j + 1)\Phi_R(b_j + 2) + b_j \left[ q(1 + \epsilon) + \gamma \left( j - \frac{3}{2} \right) + (\lambda - \gamma)\gamma R \right] \Phi_R(b_j + 1) + \\ + \left[ \gamma \left( j + \frac{1}{2} \right) + q \right] \left[ \frac{\epsilon q}{\gamma} + (\lambda - \gamma)R - 1 \right] \Phi_R(b_j) = 0, \quad (39) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} \Phi_R(b_j) &= \Phi(b_j, c_j, 2\gamma R), \quad \Phi_R(b_j + 1) = \Phi(b_j + 1, c_j, 2\gamma R), \\ \Phi_R(b_j + 2) &= \Phi(b_j + 2, c_j, 2\gamma R). \end{aligned} \quad (40)$$

В аналитическом виде исследование уравнения (39) достаточно сложно даже для нижнего  $1s_{1/2}$ -уровня, поэтому приведем результат его численного решения в сравнении с шредингеровскими уровнями из уравнения (15).

Из рис. 2 следует, что вплоть до размеров полости  $R \sim 10$  (в единицах комптоновской длины электрона) релятивистские эффекты являются малыми поправками к шредингеровским уровням, но при  $R \sim 1$  расхождение между дираковскими и шредингеровскими уровнями становится значительным, причем этот эффект проявляется прежде всего в том, что при  $\lambda = q$  энергия связи дираковского  $1s$ -уровня начинает быстро расти, а шредингеровский уровень остается на том же месте. При этом на самом деле при  $R \ll 1$  скорость роста энергии связи дираковского  $1s$ -уровня постоянно увеличивается, так что  $1s$ -уровень достигает отрицательного континуума, но из-за эффектов масштабирования на рис. 2 этот эффект не отображается. Поэтому при  $R$ , сравнимых с комптоновской длиной частицы, граничное условие (36) уже не корректно, поскольку на таких масштабах верхняя и нижняя компоненты дираковского биспинора уже сравнимы по амплитуде, и опускание уровней в отрицательный континуум при  $R \rightarrow 0$  теперь имеет место при  $\lambda \leq q$ . Этого не

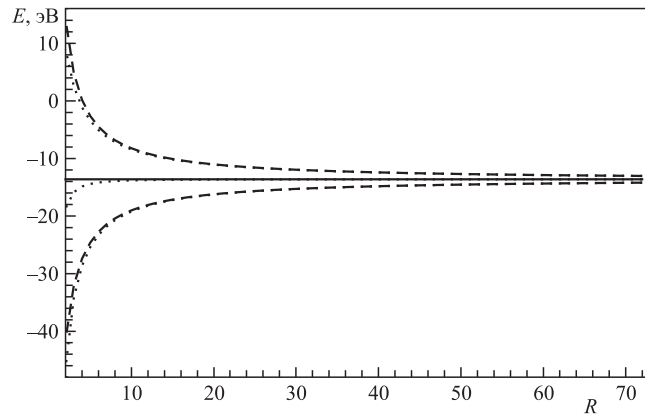


Рис. 2. Поведение  $1s_{1/2}$ -уровня атома водорода при  $q = \alpha$  как функции  $R$  при  $\lambda = q$  (сплошная линия — уровень Шредингера, пунктирная — уровень Дирака) и  $\lambda = (1 \pm 0,01)q$  (штриховая — уровень Шредингера, пунктирная — уровень Дирака)

было бы при использовании релятивистского условия (24), но последнее, как уже отмечалось в разд. 3, в данном случае не является адекватным исходной постановке задачи. В то же время реальные размеры вакуумных пустот, которые могут возникать в упомянутых во введении конкретных примерах, заведомо превышают  $R \sim 10$ , поэтому для описания состояния невыветания атома водорода в таких задачах вполне можно ограничиться чисто нерелятивистским шредингеровским подходом, а вопрос с неограниченным опусканием нижнего  $s$ -уровня при  $R \rightarrow 0$  решается следующим образом.

### 5. ЧАСТИЦА И АТОМ В ПОЛОСТИ С ПОГРАНИЧНЫМ СЛОЕМ НЕНУЛЕВОЙ ГЛУБИНЫ

В исходной формулировке задачи о частице в полости (2), (3) предполагалось, что находящаяся в состоянии невыветания частица взаимодействует с окружением только на границе полости  $\Sigma$ , т. е. через  $\delta$ -образный потенциал, который и приводит к поверхностному члену в энергетическом функционале (1). В более реалистическом подходе вместо такого  $\delta$ -образного взаимодействия следует рассматривать потенциальный слой ненулевой глубины  $d$ , в который туннелирует находящаяся в полости частица и взаимодействует в нем с окружением полости. При этом в пределе  $d \rightarrow 0$  такой слой должен переходить в контактное взаимодействие на поверхности  $\Sigma$ . Для этого в случае сферической полости и слоя граничное условие (3) заменяется на уравнение Шредингера, описывающее взаимодействие частицы внутри слоя, потенциал которого аппроксимируем константой  $U_0$ , т. е. предполагается, что потенциал  $U(\mathbf{r})$  вне полости полностью экранирован. Тогда вместо условия (3) получаем

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + U_0 \right] \psi = E\psi, \quad R \leq r < X = R + d \quad (41)$$

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

$$\mathbf{n}\nabla\psi\Big|_{r=X} = 0. \quad (42)$$

Обратим внимание, что в (42) уже нет  $\lambda$ , поскольку его роль теперь играет уравнение (41). К тому же такая формулировка допускает существенно более широкую постановку задачи, уже не предполагающую нахождения частицы внутри заданного объема. В частности, граничное условие (42) возникнет при описании состояния частицы в решетке, образованной однотипными микропустотами в кристаллической матрице, в рамках модели Вигнера–Зейтца [17]. Такие подрешетки, например, образуют окта- и тетраэдрические междоузлия в ряде металлов [6, 7].

Кроме того, величина потенциала слоя  $U_0$  должна зависеть от глубины проникновения  $d$  таким образом, чтобы обеспечивать предельный переход к  $\delta$ -образному взаимодействию с константой связи  $\lambda$ , для чего

$$U_0 d \rightarrow \frac{\hbar^2}{2m}\lambda, \quad d \rightarrow 0. \quad (43)$$

Сразу заметим, что пределы  $d \rightarrow 0$  и  $U_0 \rightarrow \infty$  неперестановочны: если  $U_0 \rightarrow \infty$  при  $d \neq 0$ , то возникает режим запираения атома в полости непроницаемым барьером с

граничными условиями (7), а при  $d \rightarrow 0$  и фиксированном произведении  $U_0 d$ , наоборот, манифестирует асимптотическое поведение (22).

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

$$\left[ \kappa R (1 - \kappa X \operatorname{th} \kappa d) + \left( \frac{q}{\gamma} - \gamma R \right) (\operatorname{th} \kappa d - \kappa X) \right] \Phi_R + \left( 1 - \frac{q}{\gamma} \right) (\operatorname{th} \kappa d - \kappa X) \Phi_R(b+) = 0, \quad (44)$$

где  $\kappa^2 = 2(U_0 - E)$ , а все остальные величины определены так же, как в (14) и (16). Легко видеть, что при выполнении условий (43)

$$\kappa R \frac{1 - \kappa X \operatorname{th} \kappa d}{\operatorname{th} \kappa d - \kappa X} \rightarrow \lambda R - 1, \quad d \rightarrow 0, \quad (45)$$

в результате при  $d \rightarrow 0$  (44) превращается в (15) для  $s$ -уровней атома с граничным условием (3).

Следует специально отметить, что пределы  $d \rightarrow 0$  и  $R \rightarrow 0$  также неперестановочны. В частности, если  $d \neq 0$ , то для нижнего  $s$ -уровня решение уравнения (44) при  $R \rightarrow 0$  приводит к  $E(R) \rightarrow U_0$ . Действительно, при  $R \rightarrow 0$  (44) содержит два типа решений. Первый возникает из (44), если в нем опустить слагаемое с  $\kappa R$  и сократить на множитель  $(\operatorname{th} \kappa d - \kappa X) \rightarrow (\operatorname{th} \kappa d - \kappa d)$ , что приводит к уравнению

$$\left( \frac{q}{\gamma} - \gamma R \right) \Phi_R + \left( 1 - \frac{q}{\gamma} \right) \Phi_R(b+) = 0. \quad (46)$$

Легко видеть, что при  $R \rightarrow 0$  уравнение (46) не имеет решений с конечной энергией, поскольку если  $\gamma R \rightarrow 0$ , то  $\Phi_R, \Phi_R(b+) \rightarrow 1$ , тогда (46) сводится к  $1 = 0$ , а если  $\gamma R \rightarrow \operatorname{const} \neq 0$ , то можно опустить  $q/\gamma \rightarrow 0$  и положить  $b = 1$ , в результате чего (46) упрощается до

$$z\Phi(1, 2, z) = 2\Phi(2, 2, z). \quad (47)$$

В свою очередь, уравнение (47) сводится к  $e^z + 1 = 0$ , откуда  $\gamma_n = i(\pi/2 + \pi n)/R$ , что соответствует серии высоковозбужденных  $s$ -состояний с энергиями

$$E_n = \frac{(\pi/2 + \pi n)^2}{2R^2}, \quad R \rightarrow 0. \quad (48)$$

Второй тип решений уравнения (44) при  $R \rightarrow 0$  возникает из множителя  $(\operatorname{th} \kappa d - \kappa d)$ , который приводит к  $\kappa_n = ix_n/d$ , где  $x_n$  есть решения уравнения  $\operatorname{tg} x_n = x_n$ , и тем самым к другой серии  $s$ -уровней, какие бы имела частица в яме с радиусом  $d$  и неймановскими граничными условиями (6), (42):

$$E_n = U_0 + \frac{x_n^2}{2d^2}. \quad (49)$$

Эти уровни имеют конечный предел при  $R \rightarrow 0$ . Наинизший из уровней (49) соответствует  $x_0 = 0$  и имеет энергию  $E_0 = U_0$ , причем этот корень уравнения (44) является

нулем второго порядка и при  $R \rightarrow 0$  имеет степенное разложение вида

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

(Следующие коэффициенты разложения (50) имеют уже достаточно громоздкий вид, поэтому не приводятся.)

Как легко проверить, никаких других решений, кроме (48) и (49), уравнение (44) в пределе  $R \rightarrow 0$  не содержит. Это, в частности, означает, что при пограничном слое ненулевой глубины неограниченное опускание нижнего уровня в отрицательную бесконечность, имевшее место при  $R \rightarrow 0$  для поверхностного взаимодействия при  $\lambda < q$ , уже не происходит, а сам эффект его неограниченного опускания есть тем самым артефакт сингулярного характера контактного взаимодействия на поверхности  $\Sigma$ .

Смысл серий (48), (49) вполне прозрачен. Уровни (48) соответствуют  $s$ -состояниям из непрерывного спектра свободного атома, когда он оказывается в полости с  $R \rightarrow 0$ , а уровни (49) состоят из  $ns$ -уровней с экспоненциальной асимптотикой дискретного спектра свободного атома при  $R \rightarrow \infty$  и конечного числа дополнительных уровней  $\tilde{E}_k$  со степенной асимптотикой, которые возникают при  $U_0 < 0$  и являются аналогом предельной точки  $(-\lambda^2/2)$  для случая контактного поверхностного взаимодействия при  $\lambda < 0$ .

Асимптотика  $ns$ -уровней при  $R \gg 1$  по сравнению со случаем поверхностного взаимодействия (29) модифицируется следующим образом:

$$E_n(R) \rightarrow E_n + \left[ \frac{\gamma_n}{n!} \right]^2 \frac{\kappa_n \operatorname{th}(\kappa_n d) - \gamma_n}{\kappa_n \operatorname{th}(\kappa_n d) + \gamma_n} (2\gamma_n R)^{2n} e^{-2\gamma_n R}, \quad R \gg 1, \quad (51)$$

где

$$\kappa_n = \sqrt{2U_0 + \gamma_n^2}, \quad (52)$$

а  $E_n$  и  $\gamma_n$  определены так же, как в (30). Из (51) следует, что при

$$\kappa_n \operatorname{th}(\kappa_n d) < \gamma_n \quad (53)$$

кривые  $E_n(R)$  будут при  $R \gg 1$  приближаться к  $ns$ -уровням свободного атома (30) снизу, а при  $\kappa_n \operatorname{th}(\kappa_n d) > \gamma_n$  — сверху. Поэтому при выполнении условия (53) у кривых  $E_n(R)$  при конечных  $R$  будет возникать нетривиальный минимум, находящийся ниже, чем  $ns$ -уровни свободного атома (30). Спецификой задачи с поверхностным слоем является то обстоятельство, что теперь такой минимум, причем самый глубокий, будет возникать и у нижнего  $s$ -уровня, тогда как в случае нулевой глубины слоя при  $\lambda < q$  этот уровень при  $R \rightarrow 0$  неограниченно опускается вниз, а минимумы возникают только у возбужденных состояний.

Как и для граничных условий (3), предельные значения  $\tilde{E}_k(\infty) = \tilde{E}_k$  степенных уровней  $\tilde{E}_k(R)$  с отрицательными предельными значениями при  $R \rightarrow \infty$  определяются из уравнения (44) с помощью главного экспоненциального слагаемого в асимптотике функций Куммера, что в данном случае приводит к соотношению

$$\tilde{\kappa}_k \operatorname{th}(\tilde{\kappa}_k d) + \tilde{\gamma}_k = 0, \quad (54)$$

где  $\tilde{\kappa} = \sqrt{2U_0 + \tilde{\gamma}^2}$ ,  $\tilde{E} = -\tilde{\gamma}^2/2$ .

Из (54) следует, что такие степенные уровни с  $\tilde{E}_k < 0$  могут возникать только при  $U_0 < 0$ , когда (54) принимает вид

$$\sqrt{2|U_0| - \tilde{\gamma}^2} \operatorname{tg}(\sqrt{2|U_0| - \tilde{\gamma}^2}d) = \tilde{\gamma} \quad (55)$$

и представляет собой уравнение для четных уровней в одномерной прямоугольной яме ширины  $2d$  и глубины  $U_0$ . Поэтому уровни  $\tilde{E}_k$  существуют при любых  $U_0 < 0$  и  $d > 0$ , принимают значения в интервале  $U_0 < \tilde{E}_k < 0$ , а их общее число  $K$  определяется соотношением  $\pi(K-1) < 2U_0d < \pi K$ ,  $K = 1, 2, \dots$

Асимптотика уровней  $\tilde{E}_k(R)$  при  $R \rightarrow \infty$  имеет вид

$$\tilde{E}_k(R) \rightarrow \tilde{E}_k - \frac{q}{R} \frac{|U_0| + \tilde{E}_k}{|U_0|(1 + \tilde{\gamma}_k d)} - \frac{1}{R} \frac{\tilde{\gamma}_k}{1 + \tilde{\gamma}_k d} + O(1/R^2), \quad R \rightarrow \infty. \quad (56)$$

Заметим, что в такой задаче существуют и другие степенные уровни с  $\tilde{E}_k > 0$ , соответствующие чисто мнимым волновым числам  $\tilde{\gamma}_k$ , которые находятся из асимптотики функций Куммера, в которой, помимо экспоненциального слагаемого, следует учитывать и степенное, но эти уровни находятся заведомо выше, чем степенные уровни (56) и кулоновские (51), а наибольший интерес по понятным причинам представляют прежде всего нижние энергетические уровни атома в полости.

Другое существенное отличие степенных уровней  $\tilde{E}_k(R)$  от кулоновских  $E_n(R)$  состоит в том, что как сам факт их существования, так и предельные значения при  $R \rightarrow \infty$  никак не связаны с наличием кулоновского взаимодействия с ядром, а обусловлены исключительно взаимодействием частицы (электрона) с границей (пограничным слоем) полости притягивающего характера. Действительно, (54) соответствует задаче об  $s$ -уровнях частицы в потенциале в виде сферического слоя

$$U(r) = U_0 \theta(R \leq r \leq R + d) \quad (57)$$

с граничными условиями невылетания (42) на внешней границе в пределе  $R \rightarrow \infty$ . Кулоновское взаимодействие с ядром в этом пределе никакой роли не играет, а существенно только наличие области притяжения в пограничном слое полости.

Более детальный анализ уравнения (44) удобно провести с помощью результатов его численного решения для конкретных значений параметров  $U_0$  и  $d$ , соответствующих масштабам реальных условий микропустот, в которых возможно такое состояние невылетания. Для  $|U_0|$  это значения  $\sim 1$ – $100$  эВ, а для  $d$  — доли боровского радиуса  $a_B = 1/\alpha = 137$ , конкретно  $d = xa_B$ , где  $x = 2, 1, 1/2, 1/4, 1/8, 1/16$ , причем максимальное  $2a_B$  выбрано исходя из средней протяженности одноатомного поверхностного слоя, а минимальное  $a_B/16$  для глубины слоя — из ограничения снизу, вытекающего из релятивистских эффектов, рассмотренных в разд. 4. Выбор диапазона значений  $|U_0|$  определяется тем, что  $|U_0| \sim 1$  эВ для вакуумных «bubbles» в сверхтекучем He [8], порядка нескольких эВ для междоузлий в металлических решетках [6, 7], когда основной вклад в  $U_0$  вносит  $\varepsilon_F$ , и может составлять десятки эВ в задачах квантовой химии [3].

Сначала рассмотрим наиболее простой и очевидный случай потенциального барьера  $U_0 > 0$ . Тогда нижним энергетическим состоянием атома будет экспоненциальный  $1s$ -уровень, поведение которого для  $U_0 = 10$  эВ показано на рис. 3.

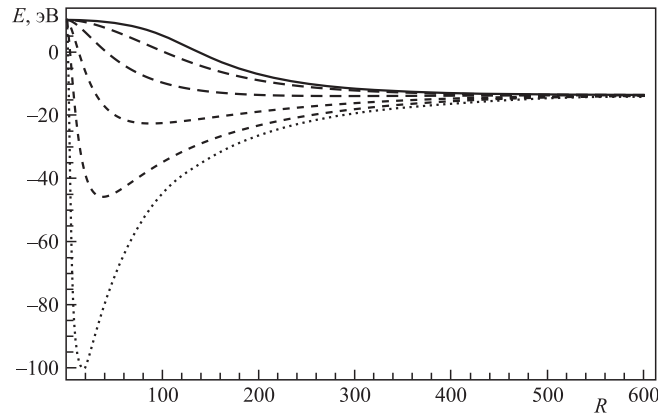


Рис. 3. Поведение нижнего  $1s$ -уровня атома водорода при  $q = \alpha$  как функции радиуса полости  $R$  при  $U_0 = 10$  эВ и  $d = xa_B$ ,  $x = 2$  (сплошная линия),  $1, 1/2$  (кривая с длинными штрихами),  $1/4, 1/8$  (кривая с короткими штрихами) и  $1/16$  (пунктирная)

Из рисунка видно, что в соответствии с условием (53), которое в данном случае приводит к  $d < 100$ , при таком значении  $U_0$  для глубин проникновения  $d = a_B/4, a_B/8, a_B/16$  на кривых  $E_1(R)$  имеются выраженные минимумы, и поэтому состоянием атома с наименьшей энергией оказывается его невыветание из полостей с такими размерами. Более конкретно: для  $d = a_B/4$  минимум  $E_1(R)$  достигается при  $R = 87$ , для  $d = a_B/8$  — при  $R = 37$ , для  $d = a_B/16$  — при  $R = 16$ . При  $d = a_B/2$  минимум также есть, но он выражен уже достаточно слабо (энергия связи всего  $\simeq 13,9$  эВ) и достигается при  $R = 289$ , а для  $d = a_B, 2a_B$ , напротив, минимальная энергия атома будет достигаться при максимальных  $R \gg a_B$ . Как следствие, при заполнении атомами таких микропустот может возникать объемное сжатие либо расширение, как это происходит при наводороживании ряда металлов [6, 7].

Отметим, что появление хорошо выраженных глубоких минимумов в  $E_1(R)$  при  $d = a_B/8, a_B/16$ , в несколько раз превышающих  $E_{1s} = -q^2/2$ , обусловлено одновременным

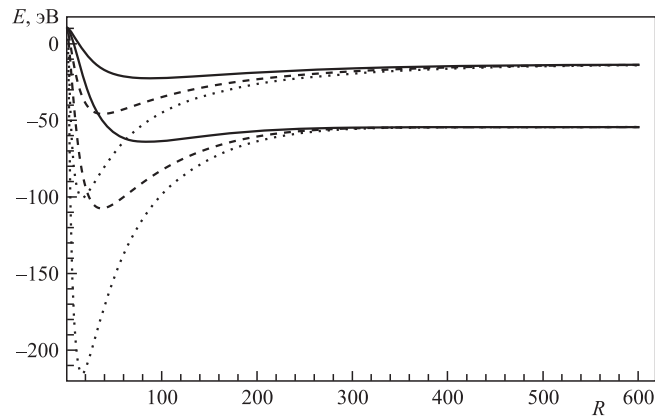


Рис. 4. Поведение нижнего  $1s$ -уровня атома водорода как функции  $R$  для  $q = \alpha, q = 2\alpha$  при  $U_0 = 10$  эВ и  $d = a_B/4$  (сплошная линия),  $d = a_B/8$  (штриховая),  $d = a_B/16$  (пунктирная)



влиянием двух факторов — при убывании  $R$  начинает заметно проявляться убывающая асимптотика (22), и в то же время выход на кулоновскую асимптотику с ростом  $R$  происходит экспоненциально быстро. То обстоятельство, что такие глубокие минимумы в  $E_1(R)$  формируются именно за счет асимптотики (22), легко также подтвердить, если рассмотреть поведение уровней для различных  $q$  при фиксированном  $d$ .

Из рис. 4 следует, что при изменении заряда ядра в два раза для  $d = a_B/8$ ,  $a_B/16$  минимумы  $E_1(R)$  меняются примерно в два раза, как это и предписывается асимптотикой (22). Более конкретно: при  $d = a_B/8$  максимальная энергия связи для  $q = \alpha$  достигается при  $R = 37$  и равна 45,8 эВ, для  $q = 2\alpha$  — 107,5 эВ при  $R = 36$ , а при  $d = a_B/16$  для  $q = \alpha$  и  $q = 2\alpha$  соответственно 100,1 и 215 эВ при  $R = 16$ . В то же время при  $d = a_B/4$  уровни ведут себя гораздо ближе к закону  $q^2$ , хотя и удовлетворяют условию (53), но при таких  $d$  асимптотика (22) уже практически не проявляется и минимумы становятся существенно менее выраженными.

Из показанного на рис. 3, 4 поведения  $E_1(R)$  для различных  $d$  может возникнуть впечатление, что при  $d \ll a_B$  роль  $U_0$  становится второстепенной, поскольку в этом случае доминирующим эффектом оказывается переход энергии нижнего уровня в режим асимптотики (22) для нулевой глубины проникновения. Это действительно имеет место при  $U_0 > 0$ , но при  $U_0 < 0$  ситуация существенно меняется, поскольку в этом случае взаимодействие электрона в пограничном слое носит характер притяжения, за счет чего электронная ВФ имеет в слое большую амплитуду, а энергия связи тем самым обнаруживает сильную зависимость как от  $d$ , так и от  $U_0$ . В частности, при  $U_0 = -10$  эВ в  $E_1(R)$  возникают еще более выраженные минимумы, чем для  $U_0 > 0$ , а условие (53) выполняется вообще для всех  $d$ , поэтому нетривиальные минимумы в энергии связи теперь также будут существовать для всех  $d$  (рис. 5), в том числе и для  $d = 2a_B$ , когда минимум с энергией связи 14,8 эВ достигается при  $R = 254$ .

Теперь рассмотрим наиболее интересный случай перестройки спектра атома в полости при наличии притяжения в поверхностном слое, когда нижним уровнем атома становится степенной  $\tilde{E}_1$ . Для этого сначала определим «критический» потенциал  $U_{0\text{crit}}$ ,

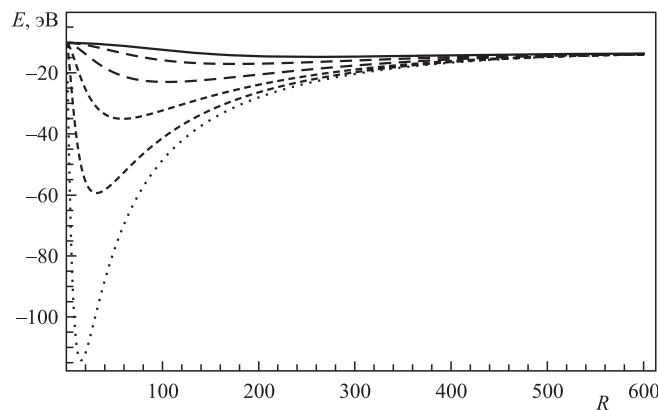


Рис. 5. Поведение нижнего  $1s$ -уровня атома водорода для  $q = \alpha$  как функции радиуса полости  $R$  при  $U_0 = -10$  эВ и  $d = xa_B$ ,  $x = 2$  (сплошная линия), 1,  $1/2$  (кривая с длинными штрихами),  $1/4$ ,  $1/8$  (кривая с короткими штрихами) и  $1/16$  (пунктирная)

при котором совпадают предельные значения уровня  $\tilde{E}_1(R)$  и первого экспоненциального  $E_1(R)$  при  $R \rightarrow \infty$ , т. е. выполняется условие

$$\tilde{\gamma}_1 = \gamma_1. \quad (58)$$

Отметим, что при выполнении условия (58), а не раньше и не позже, будет происходить смена асимптотики нижнего уровня при  $R \rightarrow \infty$  с экспоненциальной на степенную. Предельная точка  $E_{1s}$ , соответствующая свободному атому, у кривых  $E_1(R)$  и  $\tilde{E}_1(R)$  при этом одна и та же, но, как уже было показано выше для случая контактного взаимодействия (32), (33), экспоненциальный уровень  $E_1(R)$  опускается до предельного значения, соответствующего свободному атому, всегда сверху, и поэтому за счет эффекта отталкивания фон Неймана–Вигнера степенной уровень  $\tilde{E}_1(R)$  оказывается нижним. Подчеркнем, что происходит именно смена характера асимптотики нижнего уровня — уровни  $E_1(R)$  и  $\tilde{E}_1(R)$  могут находиться предельно близко друг к другу, но не соприкасаются и тем более не пересекаются, поскольку все  $s$ -уровни в таких задачах с граничными условиями невыветания обязательно невырождены.

Общий вид потенциала  $U_{0 \text{ crit}}$  как функции глубины поверхностного слоя  $d$  показан на рис. 6. Выше  $U_{0 \text{ crit}}$  располагается область значений  $U_0$  и  $d$ , в которой нижним является  $E_1(R)$ , а ниже — область, где нижним становится степенной  $\tilde{E}_1(R)$ .

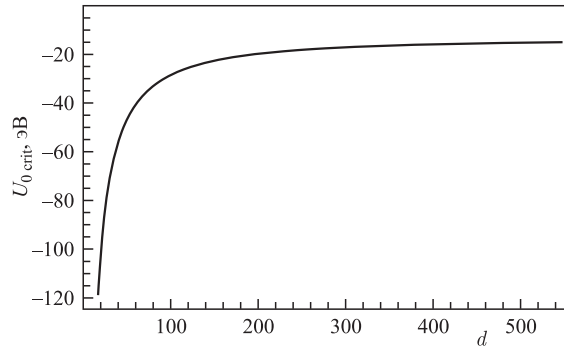


Рис. 6. Поведение «критического» потенциала  $U_{0 \text{ crit}}$  как функции  $d$  при условии совпадения предельной точки для  $\tilde{E}_1(R)$  и  $1s$ -уровня  $\tilde{E}_1(\infty) = E_{1s}$

Из уравнения (55) для  $\tilde{\gamma}_k$  легко видеть, что при  $d \rightarrow \infty$  предельное значение  $U_{0 \text{ crit}}$  должно совпадать с нижним уровнем свободного атома (19), причем асимптотическое поведение  $U_{0 \text{ crit}}(d)$  будет степенным:

$$U_{0 \text{ crit}}(d) \rightarrow E_{1s} - \frac{\pi^2}{8d^2} + \frac{\pi^2}{4qd^3} + O(1/d^4), \quad d \rightarrow \infty, \quad (59)$$

а при  $d \rightarrow 0$  «критический» потенциал быстро убывает в соответствии с асимптотикой:

$$U_{0 \text{ crit}}(d) \rightarrow -q/2d, \quad d \rightarrow 0. \quad (60)$$

Численные значения  $U_{0 \text{ crit}}$  (в эВ) для рассматриваемых значений  $d$  (кроме  $d = a_B/16$ , поскольку в этом случае  $|U_{0 \text{ crit}}|$  становится нереалистично большим) приведены в табл. 1.

Таблица 1. Значения  $U_{0\text{crit}}$  для  $d = xa_B$  и  $x = 1/8, 1/4, 1/2, 1, 2, 4, 16$ 

1/8	1/4	1/2	1	2	4	16
-118,9	-64,2	-37,0	-23,7	-17,6	-15,0	-13,7

На рис. 7 показано поведение уровня  $\tilde{E}_1(R)$  при  $U_0 = U_{0\text{crit}}(d)$ , т. е. когда он становится основным состоянием, для  $d = xa_B$  и  $x = 2, 1, 1/2, 1/4, 1/8$ . (Случай  $d = a_B/16$  не приводится по тем причинам, что при этом  $U_0$  и максимум энергии связи достигают слишком больших значений  $U_0 \sim 240$  эВ, энергия связи  $> 300$  эВ.)

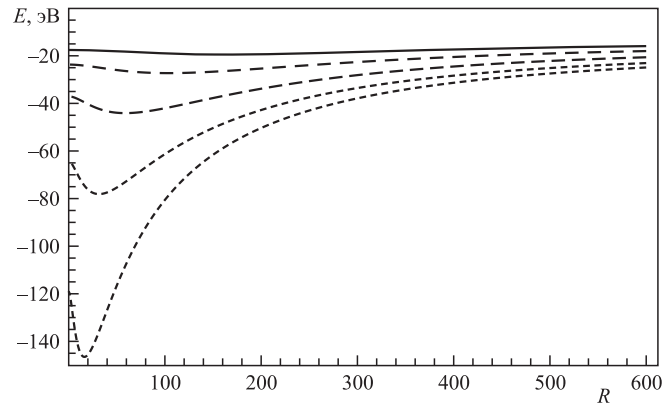


Рис. 7. Поведение  $\tilde{E}(R)$  для  $U_0 = U_{0\text{crit}}(d)$  и  $d = xa_B$ , где  $x = 2, 1, 1/2, 1/4, 1/8$  (сплошная линия, две кривых с длинными штрихами, две кривых с короткими штрихами)

Рис. 7 наглядно демонстрирует степенной характер поведения уровней  $\tilde{E}_1(R)$  при  $R \rightarrow \infty$ . Если экспоненциальные уровни выходят на асимптотику (30) уже при  $R$  порядка нескольких  $a_B$ , то смещение степенных уровней относительно предельного значения убывает существенно медленнее, так что состояние невылетания оказывается энергетически выгодным вплоть до наномасштабов. Численные значения (в эВ) для разницы в энергии связи степенного уровня  $\tilde{E}_1(R)$  по сравнению с энергией связи свободного атома  $E_{1s}$  приведены в табл. 2 для полости наноразмеров при  $U_0 = U_{0\text{crit}}(d)$ , т. е. в момент превращения  $\tilde{E}_1(R)$  в основное состояние атома, и  $d = a_B, a_B/2, a_B/4$ .

Таблица 2. Значения  $\Delta E = E_{1s} - \tilde{E}_1(R)$  для  $d = a_B, a_B/2, a_B/4$  для полости наноразмеров при  $U_0 = U_{0\text{crit}}(d)$ , когда  $\tilde{E}_1(R)$  становится основным состоянием атома

$\Delta E$	$R, \text{нм}$			
	1	10	100	1000
$\Delta E(d = a_B)$	1,00894	0,102517	0,0102667	0,00102686
$\Delta E(d = a_B/2)$	1,5722	0,157199	0,0157202	0,00157203
$\Delta E(d = a_B/4)$	2,08505	0,20661	0,0206425	0,00206407

Следует также отметить, что хотя на рис. 7 для одних и тех же значений  $d$  минимумы кривых  $\tilde{E}_1(R)$  находятся существенно ниже, чем для  $E_1(R)$ , приведенных на рис. 3–5, в данном случае это обусловлено тем, что для каждой из кривых  $\tilde{E}_1(R)$  глубина ямы  $U_0 = U_{0\text{crit}}(d)$  своя, поскольку зависит от  $d$  и при  $d \ll a_B$  быстро растет (см. табл. 1), а значения  $\tilde{E}_1(0)$  в соответствии с (49) должны совпадать с  $U_0$ . По отношению к значениям при  $R \rightarrow 0$  экспоненциальный уровень  $E_1(R)$ , пока он является нижним энергетическим уровнем атома, имеет не менее глубокие минимумы, но энергия связи в этом случае убывает с ростом размеров полости значительно быстрее, так что эффективной наноловушкой для атомов такая полость будет только в том случае, когда нижним уровнем окажется степенной  $\tilde{E}_1(R)$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Еще раз подчеркнем, что граничные условия невыветания из пространственного объема  $\Omega$  не предполагают обязательного исчезновения ВФ частицы на границе  $\Sigma$  объема  $\Omega$ , как это происходит в частном случае запирающей частицы потенциальным барьером, а выводятся из общего условия отсутствия потока (5) через поверхность объема  $\Sigma$ . При этом граничное условие (3) или его более общая формулировка (41), (42) допускают существенно более широкую постановку задачи, уже не предполагающую нахождения частицы внутри заданного объема. В частности, в рамках модели Вигнера–Зейтца [17] граничное условие (42) соответствует делокализованному состоянию частицы в решетке, образованной однотипными микропустотами в кристаллической матрице. Такие подрешетки, например, образуют окта- и тетраэдрические междуузлия в ряде металлов [6, 7].

При этом рассмотренные в работе примеры перестройки нижних уровней энергетического спектра показывают, что свойства такого состояния в ряде случаев оказываются существенно более нетривиальными по сравнению с запирающей частицей потенциальным барьером. В частности, в зависимости от характеристик пограничного слоя максимальное значение энергии связи атома водорода в полости может оказаться в несколько раз больше, чем энергия связи нижнего  $1s$ -уровня свободного атома, и в то же время очень медленно убывает с ростом размеров полости, так что такое состояние невыветания будет энергетически выгодным вплоть до реальных наномасштабов порядка десятков и сотен нанометров. Еще более интересные результаты с точки зрения возможных новых эффектов возникают при рассмотрении гелиеподобных атомов и простейших двухатомных молекул в таком состоянии невыветания из микропустот с такими же параметрами, какие использовались в разд. 5 [21].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jaskolski W. // Phys. Rep. 1996. V. 271. P. 1.
2. Dolmatov V. K. et al. // Rad. Phys. Chem. 2004. V. 70. P. 417.
3. Theory of Confined Quantum Systems / Eds.: J. R. Sabin, E. J. Brandas // Adv. Quant. Chem. Amsterdam: Elsevier, 2009. V. 57–58.
4. Connerade J.-P. et al. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1999. V. 32. P. L239.
5. Connerade J.-P., Dolmatov V. K., Manson S. // Ibid. P. L395.

6. Hydrogen in Metals I and II. Springer Series Topics in Applied Physics / Eds.: G. Alefeld, J. Voelkl. Berlin: Springer, 1978. V. 28–29.
7. Fukai Y. The Metal-Hydrogen System, Basic Bulk Properties. Berlin: Springer, 1993.
8. Maris H. // J. Phys. Soc. Japan. 2008. V. 77. P. 80700.
9. Walsh C. A., Yuan J., Brown L. M. // Phil. Mag. B. 2000. V. 80. P. 1507.
10. Michels A., de Boer J., Bijl A. // Physica (Amsterdam). 1937. V. 4. P. 981.
11. Aquino N. // Adv. Quant. Chem. 2009. V. 57. P. 123.
12. Chodos A. et al. // Phys. Rev. D. 1974. V. 9. P. 3471.
13. Hosaka A., Toki H. // Phys. Rep. 1996. V. 277. P. 65; Quarks, Baryons and Chiral Symmetry. World Sci., 2001.
14. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Т. 3. Квантовая механика. М.: Наука, 1974.
15. Sen K. D., Pupyshv V. I., Montgomery H. E. // Adv. Quant. Chem. 2009. V. 57. P. 25.
16. Pupyshv V. I. // Rus. J. Phys. Chem. 2000. V. 74. P. 50–54 (Engl. transl.).
17. Wigner E., Seitz F. // Phys. Rev. 1933. V. 43. P. 804; 1934. V. 46. P. 509.
18. Бейтмен Г., Эрдейи А. Высшие трансцендентные функции. Т. 1. М.: Наука, 1973.
19. Бьёркен Дж. Д., Дрелл С. Л. Релятивистская квантовая теория. М.: Наука, 1978.
20. Берестецкий В. Б., Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Квантовая электродинамика. М.: Наука, 1989.
21. Sveshnikov K., Tolokonnikov A. In preparation.

Получено 7 декабря 2012 г.