Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

К. А. Свешников, Квантовая механика и атом водорода в обобщенной ячейке Вигнера–Зайтца, *ТМФ*, 2013, том 176, номер 2, 254–280

DOI: <https://doi.org/10.4213/tmf8508>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением <http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 34.229.108.108

26 апреля 2023 г., 09:12:00

© 2013 г.

К. А. Свешников*

КВАНТОВАЯ МЕХАНИКА И АТОМ ВОДОРОДА В ОБОБЩЕННОЙ ЯЧЕЙКЕ ВИГНЕРА–ЗАЙТЦА

Исследован энергетический спектр нерелятивистской квантовой частицы и водородоподобного атома, находящихся в вакуумной полости с общими граничными условиями невылетания. Когда эти условия, как в модели Вигнера–Зайтца, допускают значительную амплитуду волновой функции на границе полости, возникает непertурбативная перестройка нижних энергетических уровней спектра, существенно отличная от случая удержания потенциальным барьером. Нетривиальную роль в этой перестройке спектра играет эффект отталкивания близких уровней Неймана–Вигнера. Для такого состояния невылетания водородоподобного атома в сферической полости радиуса R с границей в виде потенциального слоя глубины d показано, что нижний энергетический уровень атома имеет при физических содержательных параметрах слоя выраженный минимум, в котором энергия связи может быть существенно больше, чем у $1s$ -уровня свободного атома E_{1s} , а также становится возможным режим, когда энергия связи атома заметно превышает E_{1s} для полостей с $R \sim 10 - 100$ нм.

Ключевые слова: конфайнмент квантовых систем, перестройка энергетического спектра, атом водорода, модель Вигнера–Зайтца.

DOI: 10.4213/tmf8508

1. ВВЕДЕНИЕ

Атомы и молекулы, находящиеся в замкнутой области с граничными условиями невылетания, в последнее время являются 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, в частности эндоэдральным окружением в фуллеренах [4], [5], или находящиеся в междоузлиях кристаллической решетки типа октаэдральных и тетраэдральных пустот гранецентрированной кубической и объемноцентрированной кубической решеток ряда металлов и сплавов [6], [7], в вакуумных пузырьках, которые образуются за счет примесей в жидком гелии [8] и в стенках атомных реакторов после бомбардировки нейтронами [9], и др. Начиная с работ Мишеля и де Боера [10],

*Институт теоретических проблем микромира им. Н. Н. Боголюбова, Физический факультет, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия.
E-mail: costa@bog.msu.ru

Зоммерфельда и Велькера [11] 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. [12] и приведенную там литературу). Однако общие граничные условия невылетания допускают существенно более широкую постановку задачи, которая не предполагает исчезновения волновой функции на границе. Такая картина реализуется, в частности, в модели Томаса–Ферми многоэлектронного атома [13], при моделировании структуры и свойств адронов в рамках релятивистских моделей кварковых мешков [14], [15], а также в ряде задач квантовой химии и физики конденсированного состояния (см. [1]–[5], [16]–[18] и приведенную там литературу). В настоящей работе в рамках такой общей постановки нерелятивистской задачи о невылетании из заданного пространственного объема показано, что в этом случае возникает непертурбативная перестройка зависимости нижнего уровня спектра от размеров области невылетания, которая приводит к возможности существования эффективных энергетических ловушек для атомов как при малых размерах полостей порядка боровского радиуса, так и для полостей наномасштабов. При этом будет продемонстрирована особая роль эффекта отталкивания близких уровней Неймана–Вигнера [13], [19] в процессе такой перестройки уровней.

Отметим, что используемый в работе термин *невылетание* подчеркивает, что эти граничные условия отнюдь не обязательно должны быть следствием фактического удержания частиц внутри заданного объема, а могут быть обусловлены существенно более широким спектром причин, как это происходит, в частности, в модели щелочного металла Вигнера–Зайтца [18], когда состояние частицы (валентного электрона) является принципиально делокализованным. Последнее обстоятельство является существенным, так как в ряде упомянутых выше случаев вакуумные полости, в которых может находиться частица, уже сами по себе образуют пространственную решетку, как, например, междоузлия в кристаллической матрице [20]. В этом случае частица (или валентный электрон в атоме, при условии что решетка, образованная полостями, заполнена однотипными атомами) находится в периодическом потенциале, и поэтому содержательное описание свойств ее основного состояния в полости может быть получено в модели Вигнера–Зайтца.

2. СПЕКТРАЛЬНАЯ ЗАДАЧА ДЛЯ СОСТОЯНИЯ НЕВЫЛЕТАНИЯ НЕРЕЛЯТИВИСТСКОЙ КВАНТОВОЙ ЧАСТИЦЫ ИЗ ОБЪЕМА Ω

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

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

где $U(\vec{r})$ – потенциальное поле внутри Ω , 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 $\lambda(\vec{r})$.

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

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

внутри Ω с граничными условиями Робина (3-го рода) на поверхности Σ

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

где $\vec{n}$ – внешняя нормаль к Σ .

Спектральная задача (2), (3) является самосопряженной и обладает тем самым полным набором необходимых свойств для построения квантовой механики нерелятивистской частицы, заключенной в полости Ω . (Более детальное обсуждение требований к Ω и Σ , при которых это утверждение является строго обоснованным, см. в [16], [21], [22] и в приведенной там литературе.)

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

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

исчезает на границе,

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

В то же время тангенциальные компоненты $\vec{j}$ на поверхности Σ вполне могут быть ненулевыми, т. е. частица может находиться сколь угодно близко от границы полости с заметной вероятностью. На таких представлениях, в частности, основана модель Томаса–Ферми многоэлектронного атома и модели кварковых мешков в физике адронов [13]–[15].

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

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

что соответствует конфайнменту скалярного поля в релятивистских моделях мешков [14]. Помимо этого, условие (6) возникает в модели щелочного металла Вигнера–Зайтца [18], но в последнем случае оно описывает обратную ситуацию – делокализацию валентных электронов, образующих металлическую связь, за счет периодического характера электронной волновой функции в решетке. Поэтому состояние невылетания с условием Неймана представляет особый интерес, поскольку в упорядоченных структурах такие вакуумные полости могут образовывать (под)решетку.

Если же $\lambda \rightarrow \infty$, то соотношение (3) превращается в граничное условие Дирихле

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

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

Для случаев условий Неймана и Дирихле существуют две строго обоснованные и достаточно существенные для дальнейшего анализа оценки энергии основного состояния [16]. Первая из них относится к случаю задачи Дирихле (7) и утверждает,

что если полость Ω вложена в полость Ω_1 , то $E(\Omega) > E(\Omega_1)$ для произвольного потенциала $U(\vec{r})$. Вторая имеет место в неймановском случае (6) в виде следующего соотношения:

$$E_{\text{ground}}(\Omega) < \frac{\int_{\Omega} d\vec{r} U(\vec{r})}{\int_{\Omega} d\vec{r}}. \quad (8)$$

Неравенство (8) непосредственно следует из вариационного принципа, если использовать пробную функцию в виде константы, что является простейшим способом удовлетворить граничным условиям (6).

На случай условия Робина (3) неравенство (8) обобщается следующим образом. Рассмотрим состояние невылетания из полости Ω без поверхностного взаимодействия, но с модифицированным потенциалом

$$U_1(\vec{r}) = U(\vec{r}) + \frac{\hbar^2}{2m} \lambda(\vec{r}) \delta_{\Sigma_1}(\vec{r}), \quad (9)$$

где $\delta_{\Sigma_1}(\vec{r})$ – поверхностная δ -функция, а Σ_1 – поверхность, вложенная в Ω . Дополнительный член в U_1 приводит к следующему вкладу в энергию:

$$\Delta E[\psi] = \frac{\hbar^2}{2m} \int_{\Sigma_1} d\sigma \lambda(\vec{r}) |\psi|^2, \quad (10)$$

но в то же время сохраняет без изменений неймановские граничные условия. Это дает возможность действовать в прямой аналогии с выводом неравенства (8), так как пробная функция снова может быть выбрана константой в Ω . Далее переходим к пределу $\Sigma_1 \rightarrow \Sigma$ изнутри Ω , тогда область $\Omega_1 \subset \Omega$, окруженная поверхностью Σ_1 , будет трансформироваться в Ω , причем таким образом, что вклад от области $\Omega - \Omega_1$ в энергию будет убывать. В результате такого предельного перехода мы придем к выражению (1) для энергетического функционала и, таким образом, к следующему неравенству для энергии основного состояния:

$$E_{\text{ground}}(\Omega) < \frac{\int_{\Omega} d\vec{r} U(\vec{r})}{\int_{\Omega} d\vec{r}} + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\int_{\Sigma} d\sigma \lambda(\vec{r})}{\int_{\Omega} d\vec{r}}. \quad (11)$$

Оценки (8), (11) оказываются весьма полезными для описания свойств основного состояния в случае полостей малых размеров.

3. ЧАСТИЦА И ВОДОРОДОПОДОБНЫЙ АТОМ В СФЕРИЧЕСКИ-СИММЕТРИЧНОЙ ПОЛОСТИ С ГРАНИЧНЫМИ УСЛОВИЯМИ РОБИНА

Простейший пример нетривиальных свойств такого состояния невылетания представляет из себя частица, находящаяся в сферически-симметричной полости радиуса R с постоянными потенциалом $U(\vec{r}) = U_0$, $r < R$, 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

$$\text{tg } kR = \frac{kR}{1 - \lambda R}, \quad (12)$$

Рис. 1. Поведение параметра kR как функции R в зависимости от знака λ для нижнего s -уровня частицы с положительной энергией $E > 0$ (или $E > U_0$ с учетом U_0) при $|\lambda| = 4/137$. Сплошная линия соответствует $\lambda > 0$, штриховая – $\lambda \leq 0$.

где $k = \sqrt{2E}$. Из (12) легко видеть, что энергические уровни как функции размера полости будут вести себя существенно различным образом в зависимости от знака λ (рис. 1).

Более конкретно, при $\lambda > 0$, когда поверхностное взаимодействие имеет характер отталкивания, при $R \rightarrow 0$ волновое число нижнего уровня ведет себя как $\sqrt{3\lambda/R}$, а сам уровень при $R \rightarrow 0$ растет следующим образом:

$$E(R) \rightarrow \frac{3\lambda}{2R}, \quad R \rightarrow 0. \quad (13)$$

Из стандартных квантово-механических соображений следовало бы ожидать, что энергия частицы будет расти как $O(1/R^2)$, но в конечном пространственном объеме с граничными условиями (3) соотношение неопределенностей принимает такую форму [21], [22], при которой становятся возможными как асимптотика (13), так и существование при $\lambda < 0$ еще и s -уровня с $E < 0$ ($E < U_0$), лежащего ниже дна ямы, который находится из (12) при замене $k \rightarrow i\kappa$, т. е. из уравнения

$$\text{th } \kappa R = \frac{\kappa R}{1 + |\lambda|R}. \quad (14)$$

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

$$E(R) \rightarrow -\frac{3|\lambda|}{2R}, \quad R \rightarrow 0. \quad (15)$$

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

$$E(R) \rightarrow -\frac{\lambda^2}{2} - \frac{|\lambda|}{R} + O\left(\frac{1}{R^2}\right), \quad R \rightarrow \infty, \quad (16)$$

Рис. 2. Поведение s -уровня с $E < 0$ ($E < U_0$ с учетом U_0) как функции R при $\lambda = -10/137$.

а его поведение на всем интервале изменения размера полости имеет вид смещенной вниз относительно оси абсцисс гиперболы (рис. 2).

Подчеркнем, что если при $R \rightarrow 0$ неравенство (11) приводит к асимптотически точной оценке для энергии основного состояния (13), (15), то асимптотика (16) уже из (11) не следует, так как для больших R пробная функция в виде константы не может быть достаточно хорошей аппроксимацией для точной волновой функции частицы в такой задаче.

Еще большей спецификой отличается состояние водородоподобного атома с зарядом ядра q в сферической полости радиуса R с граничным условием (3). Поскольку целый ряд аспектов этой задачи рассмотрен в работах [17], [22], здесь будет лишь уточнен ряд деталей, которые необходимы для анализа более реалистической модели, рассматриваемой в следующих разделах. Как и в предыдущем случае, будем считать, что поверхностное взаимодействие задается константой λ , а неподвижное точечное ядро находится в центре полости. Тогда сферическая симметрия сохраняется, и радиальная компонента электронной волновой функции с орбитальным моментом l имеет вид

$$R_l(r) = A e^{-\gamma r} r^l \Phi(b_l, c_l, 2\gamma r), \quad (17)$$

где

$$\gamma = \sqrt{-2E}, \quad b_l = l + 1 - \frac{q}{\gamma}, \quad c_l = 2l + 2, \quad (18)$$

а $\Phi(b, c, z)$ – вырожденная гипергеометрическая функция 1-го рода (функция Куммера). Определение, обозначения и основные свойства функции Куммера следуют работе [23]. Подстановка (17) в граничное условие (3) дает уравнение на уровни энергии следующего вида:

$$\left[\frac{q}{\gamma} + (\lambda - \gamma)R - 1 \right] \Phi_R + \left[l + 1 - \frac{q}{\gamma} \right] \Phi_R(b+) = 0, \quad (19)$$

где

$$\Phi_R = \Phi(b_l, c_l, 2\gamma R), \quad \Phi_R(b+) = \Phi(b_l + 1, c_l, 2\gamma R). \quad (20)$$

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

$$\gamma(R) = \gamma_0 + \gamma_1 R + \gamma_2 R^2 + \dots \quad (21)$$

Разлагая Φ_R , $\Phi_R(b+)$ в степенные ряды по R (что всегда возможно, поскольку ряд Куммера имеет бесконечный радиус сходимости), из (19) в нулевом приближении находим, что $l = 0$, а при дальнейшем разложении последовательно получим

$$\lambda = q, \quad \gamma_0^2 = q^2, \quad \gamma_n = 0, \quad n \geq 1. \quad (22)$$

Из (22) следует известный в квантовой химии результат [16], [17], состоящий в том, что если между зарядом ядра и константой поверхностного взаимодействия выполняется соотношение $\lambda = q$, то у атома водорода в полости при всех $0 < R \leq \infty$ энергия связи нижнего s -уровня соответствует $1s$ -состоянию свободного атома

$$E(R) = E_{1s} = -\frac{q^2}{2}. \quad (23)$$

Второй тип нижних уровней, как и в случае удержания частицы в потенциальной яме, имеет при $R \rightarrow 0$ асимптотическое поведение типа (13) или (15) и находится из условия, что в окрестности $R = 0$ параметр γ представляется в виде ряда:

$$\gamma(R) = \frac{\xi}{\sqrt{R}} + \xi_0 + \xi_1 \sqrt{R} + \dots \quad (24)$$

Подставляя (24) в уравнение (19), в нулевом порядке по $\sqrt{R}$ снова находим $l = 0$, а из следующих порядков разложения по $\sqrt{R}$ получаем

$$\xi^2 = 3(q - \lambda), \quad \xi_0 = 0, \quad \xi_1 = \frac{q^2 + 3q\lambda + 6\lambda^2}{20\xi}, \quad \dots \quad (25)$$

(Следующие коэффициенты разложения (24) имеют уже достаточно громоздкий вид и поэтому не приводятся.)

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

$$E(R) = -\frac{3(q - \lambda)}{2R} - \frac{q^2 + 3q\lambda + 6\lambda^2}{20} + O(\sqrt{R}), \quad R \rightarrow 0, \quad (26)$$

которая при $\lambda = q$ переходит в (23). Численное решение уравнения (19) показывает, что поведение таких уровней стремится к асимптотике (26) при R , составляющих десятки доли от $a_B = 1/\alpha \simeq 137$ (см. рис. 3).

На качественном уровне объяснение линейной зависимости от q и λ в асимптотиках (13), (15), (26) следующее. Во всех этих случаях волновая функция нижнего уровня в пределах полости при $R \rightarrow 0$ становится практически постоянной, так что оценка, основанная на неравенстве (11), которая воспроизводит (13), (15) и главный член в (26), становится асимптотически точной.

Аналогия между частицей в ящике и атомом водорода в полости сохраняется и при $R \rightarrow \infty$, когда с помощью асимптотического разложения для Φ_R , $\Phi_R(b+)$ из (19) легко видеть, что помимо кулоновского 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 $\tilde{E}(\infty) = -\lambda^2/2$:

$$\tilde{E}(R) \rightarrow -\frac{\lambda^2}{2} - \frac{q - \lambda}{R} + O\left(\frac{1}{R^2}\right), \quad R \rightarrow \infty. \quad (27)$$

При $\lambda < -q < 0$ эта аналогия распространяется вообще на весь интервал изменения размера полости, а именно, при этих условиях нижним уровнем атома будет $\tilde{E}(R)$, который, как и нижний уровень частицы (рис. 2), будет иметь вид смещенной вниз относительно оси абсцисс гиперболы.

Отметим, что случай $\lambda = 0$, который также приводит к убыванию энергии нижнего уровня (26) при $R \rightarrow 0$ (если $q > 0$), описывает атом 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 следует использовать релятивистские граничные условия невылечения для дираковского фермиона со спином $1/2$ [14]

$$(i\vec{n}\vec{\alpha} + \beta)\psi|_{\Sigma} = 0, \quad (28)$$

где $\vec{\alpha}$, β – матрицы Дирака, которые, по существу, являются условиями запираания бесконечным потенциальным барьером, поскольку выводятся из условия, что вне выделенного объема фермион приобретает бесконечную массу покоя. Более того, легко проверить, что в рамках квазирелятивистского разложения условие (28) переходит в условие Дирихле (7) для верхней (нерелятивистской) компоненты дираковского биспинора. Но в данном случае рассматривается атом водорода, заключенный в полости, границу которой создает некоторая материальная среда, и корректным описанием такого состояния будут нерелятивистские граничные условия (3). В таком случае в области $R \gg 1$ релятивистские эффекты будут приводить лишь к поправкам и определять область применимости нерелятивистского описания такого состояния невылечения атома водорода из полости по R снизу (реалистическая оценка $R > 10$, см. ниже).

Другие типы уровней атома водорода в такой полости, которые возникают из условия, что γR конечно, если $R \rightarrow 0$, соответствуют возбужденным состояниям [17], [24] и далее рассматриваться не будут, поскольку основное внимание в работе уделяется перестройке нижних уровней энергетического спектра частицы и атома в таком состоянии невылечения.

Прежде всего рассмотрим состояния, которые возникают в полости из дискретного спектра свободного атома и обладают тем свойством, что при $R \rightarrow \infty$ их асимптотика является экспоненциальной, поскольку главную роль в ее формировании играет приближение аргумента множителя $\Gamma^{-1}(b_l)$, входящего в асимптотику функции Куммера, к полюсу $b_l \rightarrow -n_r$, $n_r = 0, 1, \dots$. Специально отметим, что

для атома водорода в полости с граничными условиями (3) вектор Рунге–Ленца самосопряженным оператором более не является [22], поэтому случайное вырождение снимается и такие уровни имеют квантовые числа $n = n_r + 1$ и l .

Асимптотическое поведение ns -уровней при $R \rightarrow \infty$ имеет вид

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

где

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

соответствуют ns -уровням свободного атома, при этом в случае $|\lambda| < \gamma_n$ уровни будут приближаться к своим предельным значениям снизу, а в обратном случае – сверху.

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

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

при этом для нижнего уровня $E_1(R)$ с $n = 1$ экспоненциальная составляющая исчезает, поскольку в этом случае $\lambda = \gamma_1 = q$ и $E_1(R) = E_{1s} = -q^2/2$.

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

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

и, кроме того, происходит совпадение предельной точки уровня $\tilde{E}(R)$ со степенной асимптотикой (27) с соответствующим уровнем свободного атома (30), в результате чего возникает наглядный пример эффекта отталкивания близких уровней под влиянием возмущения Неймана–Вигнера [13], [19] – 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 невылечения (3) электронная волновая функция 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 вклад кулоновского потенциала растет, поэтому $E_n(R)$ будет уходить вверх согласно (32), а $\tilde{E}(R)$ – вниз в соответствии с асимптотикой

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

Таким образом, нижний уровень атома водорода в сферической полости конечных размеров с граничными условиями невылечения (3) будет при $\lambda = q$ иметь постоянное значение E_{1s} , соответствующее свободному атому, при $\lambda > -q$ вести себя при $R \rightarrow 0$ согласно (26) со сдвигом энергии как вверх, так и вниз в зависимости

от $\text{sgn}(\lambda - q)$, при этом экспоненциально быстро выходить при $R \rightarrow \infty$ на энергию связи свободного атома, а при $\lambda \leq -q < 0$ представлять собой уровень $\tilde{E}$ со степенной асимптотикой (27). При этом если $\lambda < q$, то максимальная энергия связи, которая может оказаться существенно больше, чем E_{1s} , будет достигаться в полости наименьших возможных размеров.

4. РЕЛЯТИВИСТСКИЕ ЭФФЕКТЫ

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

$$\left(\vec{\alpha}\vec{p} + \beta - \frac{q}{r}\right)\psi = \epsilon\psi, \quad r < R, \quad (34)$$

в котором с самого начала используются принятые в разделе 3 релятивистские единицы, а граничному условию (3) удовлетворяет верхняя (нерелятивистская) компонента дираковского биспинора, который имеет вид

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

Здесь jm_j – квантовые числа сохраняющегося полного углового момента, Ω_{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

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

Решение уравнения Дирака (34) для кулоновского потенциала хорошо известно [25], [26]. В рассматриваемом случае его удобно представить в следующем виде:

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

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, разобранным в разделе 3, будем далее рассматривать случай нижнего четного $1s_{1/2}$ -уровня. Подстановка соответствующей радиальной функции $f_j(r)$ из (37) в (36) дает

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

Рис. 3. Поведение $1s_{1/2}$ -уровня атома водорода при $q = \alpha$ как функции R при $\lambda = q$ (уравнение Шредингера – сплошная линия, уравнение Дирака – пунктир) и $\lambda = (1 \pm 0.01)q$ (уравнение Шредингера – штриховая линия, уравнение Дирака – пунктир).

где

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

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 (19).

Из рис. 3 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 месте. При этом на самом деле при $R \ll 1$ скорость роста энергии связи дираковского $1s$ -уровня постоянно увеличивается, так что он при $0 < R \ll 1$ достигает отрицательного континуума, но из-за эффектов масштабирования на рис. 3 этот эффект не отображается. Таким образом, при значениях R , сравнимых с комптоновской длиной частицы, граничное условие (36) уже некорректно. На таких масштабах верхняя и нижняя компоненты дираковского биспинора уже сравнимы по амплитуде и должны учитываться на равных основаниях, что достигается при использовании релятивистского условия (28), но последнее, как уже отмечалось в разделе 3, в данном случае не является адекватным исходной постановке задачи. В то же время реальные размеры вакуумных пустот, которые могут возникать в упомянутых в разделе 1 конкретных примерах, заведомо превышают масштаб $R \sim 10$, поэтому для описания состояния невылета атома водорода в таких задачах можно ограничиться чисто нерелятивистским шредингеровским подходом с учетом того, что $R \rightarrow 0$ должно теперь пониматься либо как чисто математическое свойство соответствующих уравнений, либо как переход к $R \sim 10$.

5. НЕВЫЛЕТЕНИЕ ИЗ ПОЛОСТИ С ПОГРАНИЧНЫМ СЛОЕМ НЕНУЛЕВОЙ ГЛУБИНЫ

В исходной формулировке задачи о невылетании из полости (2), (3) предполагалось, что заключенная в полости Ω частица взаимодействует с окружением только на границе полости Σ , т.е. через δ -образный потенциал, который и приводит к поверхностному члену в энергетическом функционале (1). В более реалистическом подходе вместо такого δ -образного взаимодействия следует рассматривать потенциальный слой ненулевой глубины d , в который туннелирует находящаяся в полости частица и взаимодействует в нем с частицами окружения полости. При этом в пределе $d \rightarrow 0$ такой слой должен переходить в контактное взаимодействие на поверхности Σ . Для сферических полости и слоя граничное условие невылечения (3) переходит в уравнение Шредингера, описывающее взаимодействие частицы внутри слоя с регулярным потенциалом $V(r)$. Тогда вместо условия (3) получаем

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

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

$$\left. \frac{\partial \psi}{\partial r} \right|_{X=R+d} = 0. \quad (42)$$

Обратим внимание, что в (42) уже отсутствует λ -член, поскольку его роль теперь играет уравнение (41). Более того, такая формулировка допускает существенно более широкую постановку задачи, уже не предполагающую фактического удержания частицы внутри заданного объема. В частности, граничное условие (42) возникает при описании основного состояния частицы в кубической решетке типа щелочного металла, образованной однотипными микропустотами в кристаллической матрице, в рамках модели Вигнера-Зайтца [18]. Полость и поверхностный слой составляют при этом ячейку Вигнера-Зайтца, а условие (42) становится условием периодического продолжения волновой функции основного состояния частицы между соседними ячейками. Энергетический уровень с такой периодической волновой функцией является при этом нижним состоянием с нулевым квазиимпульсом $\vec{k} = 0$ из первой зоны Бриллюэна, образованной совокупностью состояний $\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\vec{r}}$ с $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \varphi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{a})$, где $\vec{a}$ – период решетки, составленной из таких ячеек, а $\vec{k}$ пробегает элементарную ячейку обратной решетки.

Кроме того, потенциал слоя $V(r)$ должен зависеть от глубины проникновения d таким образом, чтобы при $d \rightarrow 0$ обеспечивать предельный переход к δ -образному взаимодействию с константой связи λ , для чего

$$\bar{V} = \int_R^X dr V(r) \rightarrow \frac{\hbar^2}{2m} \lambda, \quad d \rightarrow 0. \quad (43)$$

Сразу заметим, что пределы $d \rightarrow 0$ и $\bar{V} \rightarrow \infty$ не являются перестановочными: если $\bar{V} \rightarrow \infty$ при $d \neq 0$, то возникает режим запираания атома в полости непроницаемым барьером с граничными условиями (7), а при $d \rightarrow 0$ и фиксированном $\bar{V}$, наоборот, реализуется асимптотическое поведение (26).

Для s -уровней атома водорода, заключенного в такую полость с пограничным слоем вместо контактного взаимодействия, при этом возникает следующее уравнение (в единицах, введенных в разделе 3):

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

где

$$\Lambda = -\frac{u'(R)}{u(R)}, \quad (45)$$

функция $u(r)$ стандартным образом связана с радиальной компонентой $R(r)$ электронной волновой функции в слое $u(r) = rR(r)$ и удовлетворяет уравнению

$$u''(r) + 2(E - V(r))u(r) = 0, \quad R < r < X, \quad (46)$$

с граничным условием

$$Xu'(X) = u(X), \quad (47)$$

а все остальные величины определены так же, как в (18) и (20). При этом

$$\Lambda(R, d, E) \rightarrow \lambda - \frac{1}{R}, \quad d \rightarrow 0, \quad (48)$$

и тем самым при $d \rightarrow 0$ уравнение (44) превращается в уравнение (19) для s -уровней атома с граничным условием (3). Действительно, при $d \rightarrow 0$ δ -образная особенность потенциала $V(r)$ приводит к скачку $u'(X) - u'(R) = \lambda u(R)$, а для $u'(X)$ при $d \rightarrow 0$, в свою очередь, из (47) получим значение $u(R)/R$, и тем самым $u'(R) = (1/R - \lambda)u(R)$, откуда и следует предельное соотношение (48).

При наличии поверхностного слоя ненулевой глубины отсутствует неограниченное опускание нижнего s -уровня при $R \rightarrow 0$, которое имело место при контактном взаимодействии на границе полости при $\lambda < q$. Чтобы убедиться в этом, представим уравнение (44) в виде равенства логарифмических производных для радиальной функции $u(r) = rR(r)$ на границе полости:

$$\frac{(q/\gamma - \gamma R)\Phi_R + (1 - q/\gamma)\Phi_R(b+)}{R\Phi_R} = \frac{u'(R)}{u(R)}. \quad (49)$$

Если $\gamma R \rightarrow 0$ при $R \rightarrow 0$, то $\Phi_R \rightarrow 1$, $\Phi_R(b+) \rightarrow 1$, и числитель в левой части (49) стремится к единице, а $u'(R)$ должна быть конечной, поскольку при $d \neq 0$ возможен только конечный скачок потенциала на границе полости и производная внешнего решения $u'(r)$ сшивается по непрерывности с соответствующей производной от радиальной компоненты решения уравнения Шредингера с кулоновским потенциалом внутри полости, которая всюду регулярна. Поэтому единственным способом согласования левой и правой частей уравнения (49) при $d \neq 0$ будет условие

$$u(R \rightarrow 0) = 0. \quad (50)$$

Тогда уровни, которые при $R \rightarrow 0$ имеют конечную энергию (или даже бесконечную, но расходящуюся слабее, чем C/R^2), определяются из решения уравнения (46) на интервале $0 \leq r < d$ с граничными условиями $u(0) = 0$, $du'(d) = u(d)$, т. е. из

уравнения Шредингера (41) в шаре радиуса d с граничными условиями (42) на поверхности шара. При регулярном характере потенциала $V(r)$ все дискретные уровни такой задачи будут ограничены снизу, поэтому нижний s -уровень атома, заключенного в полость с поверхностным слоем, при $R \rightarrow 0$ будет иметь конечный предел, совпадающий с нижним s -уровнем частицы в шаре радиуса d с потенциалом $V(r)$ и граничными условиями (42).

Рассмотрим теперь общие свойства нижних s -уровней атома на всем интервале $0 < R \leq \infty$. Все такие уровни делятся на два типа, различающихся характером асимптотического поведения при $R \rightarrow \infty$. Первый тип является аналогом уровней (29) для случая взаимодействия на границе полости, имеет предельными значениями ns -уровни энергии свободного атома (30) с экспоненциальным характером асимптотики при $R \rightarrow \infty$

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

где

$$\Lambda_n = \Lambda_n(d) = \Lambda(R \rightarrow \infty, d, E_n), \quad (52)$$

а E_n и γ_n определены как в (30).

Из (51) следует, что при

$$|\Lambda_n(d)| < \gamma_n \quad (53)$$

кривые $E_n(R)$ при $R \rightarrow \infty$ будут приближаться к ns -уровням свободного атома (30) снизу, а в обратном случае – сверху. Поэтому при выполнении условия (53) у кривых $E_n(R)$ при конечных R будет возникать нетривиальный минимум, лежащий ниже, чем асимптотика (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 $d \rightarrow 0$ при $|\lambda| < q$ этот уровень при $R \rightarrow 0$ неограниченно опускается вниз, а минимумы возникают только у возбужденных состояний.

В двух специальных случаях, когда $\Lambda_n = \pm \gamma_n$, ns -уровни приближаются к своим предельным значениям только сверху. При $\Lambda_n = \gamma_n$ их асимптотика имеет вид

$$E_n(R) \rightarrow E_n + \frac{1}{n} \left[\frac{\gamma_n}{(n-1)!} \right]^2 (2\gamma_n R)^{2n-1} e^{-2\gamma_n R}, \quad \gamma_n R \gg 1, \quad (54)$$

а при $\Lambda_n = -\gamma_n$

$$E_n(R) \rightarrow E_n + \frac{1}{n} \left[\frac{\gamma_n}{n!} \right]^2 (2\gamma_n R)^{2n+1} e^{-2\gamma_n R}, \quad \gamma_n R \gg 1. \quad (55)$$

Отметим, что коэффициенты предэкспоненциальных множителей в (54), (55) и (31), (32) различаются, поскольку переход от (51) к (29) при $d \rightarrow 0$ нетривиален, так как осуществляется согласно соотношению (48), при котором $\Lambda_n \pm \gamma_n \rightarrow \lambda \pm \gamma_n$, но возникает разница в коэффициентах в следующих за главным членах в асимптотике уровней при $R \rightarrow \infty$.

Второй тип уровней является аналогом уровня $\tilde{E}(R)$, только теперь за счет ненулевой глубины пограничного слоя это будет не один уровень, а целый набор $\tilde{E}_k(R)$.

Предельные значения $\tilde{E}_k = \tilde{E}_k(\infty)$ этих уровней находятся из уравнения

$$\tilde{\Lambda}_k + \tilde{\gamma}_k = 0, \quad (56)$$

где $\Lambda_k = \tilde{\Lambda}_k(d) = \Lambda(R \rightarrow \infty, d, \tilde{E}_k)$, $\tilde{E}_k = -\tilde{\gamma}_k^2/2$. Уравнение (56) соответствует задаче об s -уровнях в потенциале в виде сферического слоя

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

с граничными условиями (42) на внешней границе, в пределе $R \rightarrow \infty$. На интервале $0 \leq r \leq R$ волновая функция таких уровней имеет вид $A \operatorname{sh}(\tilde{\gamma}_k r)/r$ и соответствует локализации частицы в области поверхностного слоя, т.е. кулоновское взаимодействие с ядром полностью подавлено, а существенно только наличие области притяжения $V(r) < 0$ в пограничном слое. Это обстоятельство в несколько другом контексте отмечалось в работах [4], [22].

Если $\tilde{\gamma}_k = \gamma_n$, т.е. уровни $\tilde{E}_k(R)$ и $E_n(R)$ имеют совпадающие предельные значения при $R \rightarrow \infty$, то левая часть уравнения (56) совпадает со знаменателем в коэффициенте при экспоненциальной асимптотике ns -уровней (51). Поэтому, как и в случае контактного поверхностного взаимодействия (31)–(33), обращение в нуль знаменателя в (51) снова приводит к изменению асимптотического поведения экспоненциального уровня $E_n(R)$ в результате эффекта отталкивания: в соответствии с (55) $E_n(R)$ в этом случае приближается к предельному значению $E_n(\infty)$ всегда сверху, а $\tilde{E}_k(R)$ – тем самым снизу. Подробнее этот эффект будет разобран ниже на конкретном примере. Следует также отметить, что обращение в нуль числителя в экспоненциальном члене в (51) соответствует обратной ситуации, когда главный вклад дает взаимодействие с кулоновским центром, поскольку условие $\Lambda_n = \gamma_n$ означает сшивку логарифмических производных кулоновской волновой функции (17) и решения внутри слоя при $R \rightarrow \infty$.

Как и для уровня (27), наиболее специфическим свойством уровней $\tilde{E}_k(R)$ является степенной характер асимптотики при $R \rightarrow \infty$:

$$\tilde{E}_k(R) \rightarrow \tilde{E}_k - \frac{A_k}{R} + O\left(\frac{1}{R^2}\right), \quad R \rightarrow \infty, \quad (58)$$

где

$$A_k = \frac{q - \tilde{\gamma}_k[\partial\Lambda/\partial(1/R)](R \rightarrow \infty, d, \tilde{E}_k)}{1 - \tilde{\gamma}_k[\partial\Lambda/\partial E](R \rightarrow \infty, d, \tilde{E}_k)}. \quad (59)$$

В общем случае коэффициент (59) может быть любого знака, только при $\tilde{E}_k = E_n$ он будет положительным. Заметим также, что хотя $\tilde{\gamma}_k[\partial\Lambda/\partial E](\tilde{E}_k)$ может быть $O(1)$, знаменатель в A_k не может обращаться в нуль одновременно с числителем в силу теоремы сравнения для краевой задачи шредингеровского типа. Из последней следует, что для любого $V(r)$ нижний уровень будет снизу ограничен нижним уровнем для потенциала оболочки в виде прямоугольной ямы с $V_0 = \min(V(r))$, для которой задача точно решается [24].

6. ПЕРЕСТРОЙКА СПЕКТРА НИЖНИХ УРОВНЕЙ АТОМА В ПОЛОСТИ С ПОТЕНЦИАЛЬНОЙ ОБОЛОЧКОЙ В ВИДЕ ЭЛЕМЕНТАРНОГО ЗВЕНА МОДЕЛИ КРОНИГА–ПЕННИ

Рассмотрим теперь конкретный пример поверхностного слоя с потенциалом $V(r)$ в виде набора прямоугольных барьеров и ям. Оболочка в виде одного потенциально-го барьера или ямы, имеющая отношение к атомной физике, в частности к моделированию эндодрального окружения полости в фуллеренах [4], и свои нетривиальные особенности, рассмотрена в [24]. Мы будем исследовать случай оболочки в виде элементарного звена модели Кронига–Пенни, состоящей из барьера $V(r) = V_1 > 0$ на интервале $R < r < R + d_1$ и последующей ямы $V(r) = V_2 < 0$ на интервале $R + d_1 < r < R + d_1 + d_2$, так что

$$V(r) = V_1 \theta(R < r < R + d_1) + V_2 \theta(R + d_1 < r < R + d_1 + d_2). \quad (60)$$

В этом случае

$$\Lambda(R, d_1, d_2, E) = \kappa_1 \frac{\kappa_2 + \kappa_1 \operatorname{th}(\kappa_1 d_1) \operatorname{th}(\kappa_2 d_2) - \kappa_2 X[\kappa_1 \operatorname{th}(\kappa_1 d_1) + \kappa_2 \operatorname{th}(\kappa_2 d_2)]}{\kappa_1 \operatorname{th}(\kappa_2 d_2) + \kappa_2 \operatorname{th}(\kappa_1 d_1) - \kappa_2 X[\kappa_1 + \kappa_2 \operatorname{th}(\kappa_1 d_1) \operatorname{th}(\kappa_2 d_2)]}, \quad (61)$$

где $\kappa_i = \sqrt{2(V_i - E)}$, $i = 1, 2$, предельное положение всех s -уровней при $R \rightarrow 0$ определяется из уравнения

$$\operatorname{th}(\kappa_1 d_1) = \frac{\kappa_1}{\kappa_2} \frac{\kappa_2 d - \operatorname{th}(\kappa_2 d_2)}{1 - \kappa_2 d \operatorname{th}(\kappa_2 d_2)}, \quad (62)$$

а вариационная оценка (11) для энергии основного состояния принимает вид

$$E_{\text{ground}}(R) < E_{\text{trial}}(R) = \frac{3R^2 + 3Rd_1 + d_1^2}{(R + d_1 + d_2)^3} V_1 d_1 + \\ + \frac{3(R + d_1)^2 + 3(R + d_1)d_2 + d_2^2}{(R + d_1 + d_2)^3} V_2 d_2 - \frac{3R^2}{2(R + d_1 + d_2)^3} q. \quad (63)$$

При этом

$$E_{\text{trial}}(0) = \frac{V_1 d_1^3 + V_2 d_2^3}{(d_1 + d_2)^3} + V_2 \frac{3d_1 d_2}{(d_1 + d_2)^2}, \quad (64)$$

что уже не совпадает с (62), поскольку точное значение нижнего уровня при $R \rightarrow 0$ теперь определяется из соответствующего уравнения Шредингера (41) в шаре радиуса d с граничными условиями (42). Поэтому для потенциала слоя вида (60) оценка (11) уже не является асимптотически точной при $R \rightarrow 0$, как это происходит в случае граничного условия (3) или потенциала слоя в виде одного барьера или ямы [24], хотя и дает вполне близкие к точным значения.

Коэффициент (52) в экспоненциальной асимптотике (51) для этого случая имеет вид

$$\Lambda_n(d) = \kappa_{1n} \frac{\kappa_{1n} \operatorname{th}(\kappa_{1n} d_1) + \kappa_{2n} \operatorname{th}(\kappa_{2n} d_2)}{\kappa_{1n} + \kappa_{2n} \operatorname{th}(\kappa_{1n} d_1) \operatorname{th}(\kappa_{2n} d_2)}, \quad (65)$$

где $\kappa_{in} = \sqrt{2V_i + \gamma_n^2}$, а предельные значения $\tilde{E}_k = \tilde{E}_k(\infty)$ степенных уровней находятся из уравнения

$$\kappa_{1k} [\kappa_{1k} \operatorname{th}(\kappa_{1k} d_1) + \kappa_{2k} \operatorname{th}(\kappa_{2k} d_2)] + \tilde{\gamma}_k [\kappa_{1k} + \kappa_{2k} \operatorname{th}(\kappa_{1k} d_1) \operatorname{th}(\kappa_{2k} d_2)] = 0, \quad (66)$$

где $\kappa_{ik} = \sqrt{2V_i + \tilde{\gamma}_k^2}$, $i = 1, 2$, и лежат в интервале $V_2 < \tilde{E}_k < 0$.

Для коэффициента (59) степенной асимптотики уровней $\tilde{E}_k$ получим

$$A_k = \kappa_{1k}\kappa_{2k} \frac{N_k}{D_k}, \quad (67)$$

где

$$\begin{aligned} N_k &= q[\kappa_{1k} + \kappa_{2k} \operatorname{th}(\kappa_{1k}d_1) \operatorname{th}(\kappa_{2k}d_2)]^2 + \tilde{\gamma}_k \kappa_{1k}^2 [1 - \operatorname{th}^2(\kappa_{1k}d_1)][1 - \operatorname{th}^2(\kappa_{2k}d_2)], \quad (68) \\ D_k &= \kappa_{1k}\kappa_{2k}[\kappa_{1k} + \kappa_{2k} \operatorname{th}(\kappa_{1k}d_1) \operatorname{th}(\kappa_{2k}d_2)]^2 + \\ &+ \tilde{\gamma}_k [\kappa_{2k} \operatorname{th}(\kappa_{1k}d_1)(\kappa_{1k}^2 + 2\kappa_{1k}\kappa_{2k} \operatorname{th}(\kappa_{1k}d_1) \operatorname{th}(\kappa_{2k}d_2) + \kappa_{2k}^2 \operatorname{th}^2(\kappa_{2k}d_2)) + \\ &+ \kappa_{1k}(1 - \operatorname{th}^2(\kappa_{1k}d_1))(\kappa_{1k}^2 \operatorname{th}(\kappa_{2k}d_2) + \kappa_{2k}\kappa_{1k}^2 d - \\ &- \kappa_{2k} \operatorname{th}^2(\kappa_{2k}d_2)(\kappa_{2k}^2 d_1 + \kappa_{1k}^2 d_2))]. \quad (69) \end{aligned}$$

Более детальный анализ поведения нижних уровней удобно провести с помощью результатов численного решения уравнения (44) для конкретных значений параметров V_1, d_1, V_2, d_2 , выбранных так, чтобы по порядку величины они соответствовали масштабам реальных условий микропустот, в которых может реализоваться состояние невылетания (далее энергию и потенциалы выражаем в эВ). Без существенной потери общности и для большей наглядности результатов мы упростим задачу, считая $V_1 = -V_2 = V_0$, $d_1 = d_2 = d/2$, и выберем для V_0 значения 1, 10, 20 эВ, а для d — доли боровского радиуса $a_B = 1/\alpha = 137$, конкретно $d = a_B/2^p$, где $p = -1, \dots, 4$, причем максимальное значение $2a_B$ выбрано исходя из средней протяженности одноатомного поверхностного слоя, а минимальное значение $a_B/16$ для глубины слоя — из ограничения снизу, вытекающего из релятивистских эффектов, рассмотренных в разделе 4. Выбор диапазона значений V_0 определяется тем, что V_0 может изменяться от ~ 1 эВ для вакуумных пузырьков в сверхтекучем He^4 [8] до десятков эВ в моделях квантовой химии [1]–[5], [12].

Поведение нижнего уровня $E_1(R)$ с экспоненциальной асимптотикой (65) показано на рис. 4. Здесь и далее, чтобы подчеркнуть наличие в рассматриваемой задаче нижнего предела для размера полости $R \geq 10$, следующего из релятивистских эффектов, все кривые для энергетических уровней приводятся начиная с $R \geq 10$.

Из рис. 4 следует, что начиная с $d = a_B/2$ качественный характер кривых $E_1(R)$ для всех выбранных значений V_0 становится практически одинаковым, существенная разница наблюдается лишь в поведении $E_1(R)$ для самых больших глубин пограничного слоя с $d = a_B, 2a_B$. Причина состоит в том, что при таких значениях d с изменением V_0 становится возможным режим, когда уровень со степенной асимптотикой $\tilde{E}_1(R)$ приближается сверху к $E_1(R)$ и возникает эффект Неймана–Вигнера. Отметим, что при всех выбранных значениях V_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 состояние невылетания из полостей с такими размерами, 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], [20]. При этом вариационная оценка (63) достаточно хорошо воспроизводит точное поведение при размерах полости, существенно меньших, чем a_B . В частности, для $d = a_B/16$ величина

Рис. 4. Поведение нижнего $1s$ -уровня атома водорода при $q = \alpha$ как функции радиуса полости R при $V_0 = 1$ эВ (а), $V_0 = 10$ эВ (б), $V_0 = 20$ эВ (в) и $d = x a_B$, $x = 2$ (сплошная линия), $x = 1$, $x = 1/2$ (длинные штрихи), $x = 1/4$, $x = 1/8$ (короткие штрихи) и $x = 1/16$ (пунктир).

$E_{\text{trial}}(R)$ имеет минимум 105.8 эВ при $R_0 = 15.6$, тогда как точное решение дает значение 108.4 эВ при $R_0 = 15$, для $d = a_B/8$ – соответственно 53.2 эВ и 56.7 эВ при $R_0 = 30$. Более того, как и в точном решении, $E_{\text{trial}}(R)$ при таком значении V_0 имеет минимумы с энергией связи, большей, чем у основного состояния свободного атома (23), только до $d = a_B/2$ включительно. В то же время, $E_{\text{trial}}(R)$ убывает при $R \rightarrow \infty$ как $O(1/R)$, тогда как уровни $E_n(R)$ и $\tilde{E}_k(R)$ имеют ненулевые предельные значения.

На рис. 5 показано поведение следующего $2s$ -уровня $E_2(R)$ с экспоненциальной асимптотикой (51). Поведение уровней $E_2(R)$ следует общим правилам для возбужденных состояний [17], [24]: при малых R они резко возрастают, но теперь, в отличие от случая контактного поверхностного взаимодействия, принимают при $R \rightarrow 0$ конечные значения, которые находятся из уравнения (62) (на рис. 5 из-за эффектов масштабирования область условно малых $R \sim a_B$ не показана, в противном случае детали поведения уровней в области минимума стали бы неразличимыми на фоне значений уровней при $R \rightarrow 0$). Обратим также внимание на то, что при $d = 2a_B$ уровень $E_2(R)$ при изменении V_0 ведет себя не так, как при других значениях глубины пограничного слоя. Как и для нижнего уровня $E_1(R)$, это поведение снова объясняется наличием в спектре атома уровней $\tilde{E}_k(R)$ и эффектом Неймана–Вигнера.

Теперь рассмотрим более детально поведение нижних уровней $\tilde{E}_k(R)$ со степенной асимптотикой (58) и обусловленную ими перестройку спектра. Основное внимание при этом будет уделено поведению первого уровня $\tilde{E}_1(R)$, так как он может при вполне допустимых значениях потенциала поверхностного слоя опускаться ниже, чем $E_1(R)$, и тем самым становится основным энергетическим состоянием атома, и, тем более, ниже, чем $E_2(R)$, что и является причиной специфического поведения уровня $E_2(R)$ при $d = 2a_B$ с изменением V_0 , отмечавшегося выше.

Прежде всего найдем “критические” потенциалы $V_{0 \text{ crit}}$, при которых совпадают предельные значения уровня $\tilde{E}_1(R)$ и первых трех уровней $E_n(R)$ при $R \rightarrow \infty$, т. е. выполняется условие

$$\tilde{\gamma}_1 = \gamma_n, \quad n = 1, 2, 3. \quad (70)$$

Общий вид потенциала $V_{0 \text{ crit}}$ как функции глубины поверхностного слоя d показан на рис. 6.

Из уравнения (66) для $\tilde{\gamma}_k$ легко видеть, что при $d \rightarrow \infty$ предельные значения $V_{0 \text{ crit}}$ должны совпадать с соответствующими уровнями свободного атома (30), причем асимптотическое поведение $V_{0 \text{ crit}}(d)$ будет степенным:

$$V_{0 \text{ crit}}(d) \rightarrow \frac{\gamma_n^2}{2} + \frac{\pi^2}{2d^2} - \sqrt{2} \frac{\pi^2}{\gamma_n d^3} + O\left(\frac{1}{d^4}\right), \quad d \rightarrow \infty, \quad (71)$$

а при $d \rightarrow 0$ “критический” потенциал быстро возрастает с асимптотикой

$$V_{0 \text{ crit}}(d) \rightarrow \frac{2\xi^2}{d^2}, \quad d \rightarrow 0, \quad (72)$$

где ξ является первым корнем уравнения $\text{tg } \xi = \text{th } \xi$. Численные значения $V_{0 \text{ crit}}$ (в эВ) для рассматриваемых значений d (кроме $d = a_B/16$, поскольку в этом случае значения $V_{0 \text{ crit}}$ становятся нереалистично большими) приведены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что при $d = 2a_B$ и $V_0 = 10$ эВ уровень $\tilde{E}_1(R)$ будет лежать уже чуть ниже, чем $E_3(R)$, поэтому за счет эффекта отталкивания он будет при

а

б

в

Рис. 5. Поведение $2s$ -уровня атома водорода $E_2(R)$ при $q = \alpha$ как функции радиуса полости R при $V_0 = 1$ эВ (а), $V_0 = 10$ эВ (б), $V_0 = 20$ эВ (в); здесь $d = x a_B$, $x = 2$ (сплошная линия), $x = 1$, $x = 1/2$ (длинные штрихи), $x = 1/4$, $x = 1/8$ (короткие штрихи) и $x = 1/16$ (пунктир).

Рис. 6. Поведение “критического” потенциала $V_{0\text{crit}}$ как функции d при условии совпадения предельной точки для $\tilde{E}_1(R)$ и первых трех ns -уровней ($1s$ – сплошная линия, $2s$ – штриховая линия, $3s$ – пунктир).

уменьшении R достаточно быстро опускаться, а поскольку уровни не могут пересекаться, то уровень $E_2(R)$ должен лежать еще ниже, что и показывает рис. 5б, где $E_2(R)$ (сплошная линия) резко уходит вниз по сравнению с рис. 5а. В то же время при $d = 2a_B$ и $V_0 = 20$ эВ уровень $\tilde{E}_1(R)$ будет лежать ниже, чем $E_2(R)$, но выше, чем $E_1(R)$. В результате $E_2(R)$ будет уже не первым возбужденным уровнем, а вторым, и возрастает с уменьшением R значительно быстрее, чем при других d , что и демонстрирует рис. 5в.

ТАБЛИЦА 1. Значения $V_{0\text{crit}}$ для $d = a_B/2^p$ и $p = 3, \dots, -4$ для первых трех s -уровней при условии совпадения предельной точки для $\tilde{E}_1(R)$ с E_n , $n = 1, 2, 3$.

$x = d/a_B$	1/8	1/4	1/2	1	2	4	16
$V_{0\text{crit}}(1s)$	1082.72	352.111	132.039	55.3676	28.0872	18.5013	14.051
$V_{0\text{crit}}(2s)$	774.671	247.027	88.0278	33.0097	13.7276	7.02181	3.78244
$V_{0\text{crit}}(3s)$	638.305	202.774	71.2871	25.8085	9.95087	4.48868	1.84788

Наиболее интересен случай, когда параметры поверхностного слоя оказываются такими, что $\tilde{E}_1(R)$ сначала приближается (сверху) к $E_1(R)$, а потом становится нижним уровнем. Поведение $E_1(R)$ и $\tilde{E}_1(R)$ для этого случая при глубине слоя $a_B, 2a_B, 4a_B$ показано на рис. 7. Поскольку кривые $E_1(R)$ при $R \gg 1$ быстро выходят на одну и ту же асимптотику E_{1s} и сливаются в одну линию, то для наглядности они показаны сплошными линиями для всех выбранных значений d . Чем меньше d , тем быстрее расходятся уровни $E_1(R)$ и $\tilde{E}_1(R)$ при уменьшении R , поэтому проблемы отождествления каждой сплошной линии со своим d не возникает.

Рис. 7. Поведение $E_1(R)$ и $\tilde{E}_1(R)$ для $V_0 = xV_{0 \text{ crit}}(d)$, где $x = 0.9$ (а), $x = 1$ (б), $x = 1.1$ (в), а глубина слоя d принимает значения a_B , $2a_B$, $4a_B$. Уровень $E_1(R)$ для всех трех значений d показан сплошными линиями, а $\tilde{E}_1(R)$ для $d = 4a_B$ — длинными штрихами, для $d = 2a_B$ — короткими штрихами, а для $d = a_B$ — пунктиром.

На рис. 7 область сравнительно малых $R < a_B$ не показана, поскольку даже для таких d значения уровней при $R \rightarrow 0$ различаются на порядки и из-за эффекта масштабирования все уровни $E_1(R)$ и $\tilde{E}_1(R)$ в наиболее актуальной области $R \gg a_B$, где они максимально приближаются друг к другу, сливались бы в одну линию. Более детально поведение $E_1(R)$ и $\tilde{E}_1(R)$ на всем интервале изменения R от предельно допустимо малых до асимптотически больших значений показано на рис. 8 для $d = 2a_B$.

Следует отметить три эффекта, рассмотренные в общем виде в разделе 5, которые хорошо демонстрируют рис. 7, 8. Первый состоит в том, что смена асимптотики нижнего уровня при $R \rightarrow \infty$ с экспоненциальной на степенную происходит именно при $V_0 = V_{0\text{crit}}(d)$, а не в предельном переходе. Второй эффект состоит в том, 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 невылетания обязательно невырождены. Кроме того, такая перестройка нижнего уровня как функция V_0 имеет особую точку при $V_0 = V_{0\text{crit}}(d)$: с приближением V_0 снизу к $V_{0\text{crit}}(d)$ знаменатель в коэффициенте при экспоненциальном члене в асимптотике $E_1(R)$ стремится к нулю, так что область экспоненциального приближения $E_1(R)$ к своему предельному значению смещается в сторону все больших R , а при достижении “критического” значения потенциала вообще исчезает, и в результате степенное поведение уровня устанавливается на всей полуоси $0 < R < \infty$. Одновременно с этим симметричные изменения в обратную сторону происходят с уровнем $\tilde{E}_1(R)$, пока он лежит выше $E_1(R)$: начало степенной асимптотики $\tilde{E}_1(R)$ смещается в сторону все больших R , где еще сохраняется экспоненциальная асимптотика у $E_1(R)$, а на ее место приходит экспоненциальное поведение.

Теперь рассмотрим более детально поведение уровня $\tilde{E}_1(R)$ при $V_0 = V_{0\text{crit}}(d)$, т. е. когда он становится основным состоянием, при $d = a_B/2, a_B, 2a_B, 4a_B$ (рис. 9). Из рис. 9 следует, что степенной характер поведения уровней $\tilde{E}_1(R)$ сохраняется и при конечных R , поскольку, по существу, происходит сшивка двух степенных асимптотик – при малых и больших R . Поэтому в целом его поведение как нижнего энергетического уровня атома при потенциале поверхностного слоя вида барьер–яма (60) весьма похоже на поведение нижнего уровня частицы в потенциальном ящике при $\lambda < 0$ (рис. 2), за исключением того, что теперь при $R \rightarrow 0$ энергия связи атома имеет конечный максимум, не превышающий $|V_2|$. Последнее обстоятельство является первым существенным различием между степенными и экспоненциальными уровнями, когда энергия связи имеет нетривиальный максимум при ненулевых R , который для достаточно малых $d \leq a_B/4$ оказывается существенно больше, чем $|V_2|$ (рис. 4).

Отметим, что если в поверхностном слое изменить порядок барьер–яма на противоположный, то поведение $\tilde{E}_1(R)$ при тех же условиях существенно меняется, и при $R \sim a_B$ появляются нетривиальные минимумы (рис. 10), сравнимые с величиной энергии связи уровня $\tilde{E}_1(R)$ при тех же значениях R для последовательности барьер–яма. Их появление, однако, никакого принципиально нового значения не имеет и достаточно просто объясняется. Действительно, при такой структуре потенциала поверхностного слоя при $R \rightarrow 0$ нижний уровень выталкивается в область положительных энергий (это легко проверить с помощью (62)), поэтому поведе-

Рис. 8. Поведение $E_1(R)$ (сплошные линии) и $\tilde{E}_1(R)$ (штриховые линии) для $V_0 = xV_{0\text{crit}}(d)$, где $x = 0.9$ (а), $x = 1$ (б), $x = 1.1$ (в), $d = 2a_B$.

Рис. 9. Поведение $\tilde{E}_1(R)$ для $V_0 = V_{0\text{crit}}(d)$ и $d = xa_B$, где $x = 4$ (сплошная линия), $x = 2$ (длинные штрихи), $x = 1$ (короткие штрихи), $x = 1/2$ (пунктир).

Рис. 10. Поведение уровня $\tilde{E}_1(R)$, когда он становится нижним уровнем атома в ячейке с потенциалом поверхностного слоя яма-барьер ($V_1 = -V_2 < 0$), для $d = xa_B$, где $x = 4$ (сплошная линия), $x = 2$ (длинные штрихи), $x = 1$ (короткие штрихи), $x = 1/2$ (пунктир).

ние $\tilde{E}_1(R)$ на рис. 10, по существу, формируется из той же степенной асимптотики при $R \rightarrow \infty$, что и в случае потенциала барьер-яма, которая сменяется быстрым ростом уровня при малых $R \ll a_B$. Этот результат еще раз подтверждает, что максимальная энергия связи атома в такой полости достигается, когда потенциальная яма в поверхностном слое расположена как можно дальше от центра полости, так как при неймановских граничных условиях волновая функция нижнего уровня имеет максимальную амплитуду на границе ячейки.

ТАБЛИЦА 2. Значения $\Delta E = E_{1s} - \tilde{E}_1(R)$ для $d = a_B, 2a_B, 4a_B$ для полости наноразмеров при $V_1 = -V_2 = V_{0\text{crit}}(d)$, когда $\tilde{E}_1(R)$ становится основным состоянием атома.

R	1 нм	10 нм	100 нм	1000 нм	10000 нм
$\Delta E(d = a_B)$	1.43835	0.148509	0.0148997	0.00149047	0.000149144
$\Delta E(d = 2a_B)$	0.842754	0.0908103	0.00915251	0.000916395	0.0000922099
$\Delta E(d = 4a_B)$	0.459378	0.053373	0.00542506	0.000543441	0.0000546219

Второе принципиальное различие состоит в том, что экспоненциальные уровни выходят на асимптотику (30) уже при R порядка нескольких a_B , тогда как смещение степенных уровней относительно предельного значения убывает существенно медленнее, так что такое состояние невылетания оказывается энергетически выгодным вплоть до наномасштабов. Численные значения (в эВ) для увеличения энергии связи степенного уровня $\tilde{E}_1(R)$ по сравнению с энергией связи свободного атома E_{1s} приведены в табл. 2 для момента превращения уровня $\tilde{E}_1(R)$ в основное состояние атома для полости наноразмеров при $V_1 = -V_2 = V_{0\text{crit}}(d)$ и $d = a_B, 2a_B, 4a_B$.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение еще раз подчеркнем, что граничное условие невылетания (3) из объема Ω , равно как и его обобщение (41), (42), не обязательно предполагает фактическое удержание частицы внутри Ω , как это происходит в частном случае запираания потенциальным барьером, а напротив, при определенных условиях допускает существенно более широкую постановку задачи, когда частица может быть принципиально делокализованной. В частности, в рамках модели Вигнера–Зайтца [18] такой подход позволяет получить вполне содержательное описание основного состояния частицы в кубической (под)решетке, образованной однотипными микропустотами внутри исходной кристаллической матрицы. Конкретным примером такого рода является рассмотренный в разделах 5, 6 случай, который отвечает ситуации, когда все полости, занятые атомами, образуют (под)решетку типа щелочного металла.

Рассмотренные в работе примеры перестройки нижних уровней частицы и атома в полости показывают, что свойства такого состояния невылетания в ряде случаев могут существенно отличаться от запираания потенциальным барьером. В частности, в зависимости от характеристик пограничного слоя энергия связи атома водорода в полости может оказаться в несколько раз больше, чем энергия связи нижнего $1s$ -уровня свободного атома. В то же время если нижний уровень оказывается степенным, то его энергия связи будет очень медленно убывать с ростом размеров полости, так что состояние невылетания будет энергетически выгодным вплоть до масштабов порядка десятков и сотен нанометров. Заметим также, что еще более нетривиально в таком состоянии невылетания из полости ведут себя многоэлектронные системы, так как за счет граничных условий на электронные волновые функции существенно меняется роль кулоновского отталкивания.

Список литературы

- [1] W. Jaskolski, *Phys. Rep.*, **271**:1 (1996), 1–66.
- [2] V. K. Dolmatov, A. S. Baltenkov, J.-P. Connerade, S. T. Manson, *Rad. Phys. Chem.*, **70**:1–3 (2004), 417–433.
- [3] J. R. Sabin, E. J. Brandas (eds.), *Theory of Confined Quantum Systems. Part I, II*, Advances in Quantum Chemistry, **57**, **58**, Elsevier, Amsterdam, 2009.
- [4] J.-P. Connerade, V. K. Dolmatov, P. A. Lakshmi, S. T. Manson, *J. Phys. B*, **32**:10 (1999), L239–L245.
- [5] J.-P. Connerade, V. K. Dolmatov, S. T. Manson, *J. Phys. B*, **32**:14 (1999), L395–L403; **33**:12 (2000), 2279–2285.
- [6] G. Alefeld, J. Völkl (eds.), *Hydrogen in Metals. I, II*, Topics in Applied Physics, **28**, **29**, Springer, Berlin, 1978.
- [7] Y. Fukai, *The Metal-Hydrogen System: Basic Bulk Properties*, Springer, Berlin, 1993.
- [8] H. J. Maris, *J. Phys. Soc. Japan*, **77**:8 (2008), 111008, 12 pp.
- [9] C. A. Walsh, J. Yuan, L. M. Brown, *Phil. Mag. A*, **80**:7 (2000), 1507–1543.
- [10] A. Michels, J. de Boer, A. Bijl, *Physica*, **4**:10 (1937), 981–994.
- [11] A. Sommerfeld, H. Welker, *Ann. Phys.*, **424**:1–2 (1938), 56–65.
- [12] N. Aquino, *Adv. Quant. Chem.*, **57** (2009), 123–171.
- [13] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теоретическая физика*, т. 3: *Квантовая механика. Нерелятивистская теория*, Наука, М., 1974.
- [14] A. Chodos, R. L. Jaffe, K. Johnson, C. B. Thorn, V. F. Weisskopf, *Phys. Rev. D*, **9**:12 (1974), 3471–3495.
- [15] A. Hosaka, H. Toki, *Phys. Rep.*, **277** (1996), 65–188; *Quarks, Baryons and Chiral Symmetry*, World Sci., Singapore, 2001.
- [16] K. D. Sen, V. I. Pupyshev, H. E. Montgomery Jr., *Adv. Quant. Chem.*, **57** (2009), 25–77.
- [17] V. I. Pupyshev, *Журн. физ. хим.*, **74**:1 (2000), 58–62.
- [18] E. Wigner, F. Seitz, *Phys. Rev.*, **43**:10 (1933), 804–810; **46**:6 (1934), 509–524.
- [19] J. von Neumann, E. P. Wigner, *Phys. Z.*, **30** (1929), 465–467; 467–470.
- [20] R. Caputo, A. Alavi, *Mol. Phys.*, **101**:11 (2003), 1781–1787.
- [21] M. H. Al-Hashimi, U.-J. Wiese, *Ann. Phys.*, **327**:1 (2012), 1–28, arXiv:1105.0391.
- [22] M. H. Al-Hashimi, U.-J. Wiese, *Ann. Phys.*, **327**:11 (2012), 2742–2759.
- [23] Г. Бейтмен, А. Эрдейи, *Высшие трансцендентные функции*, т. 1: *Гипергеометрическая функция. Функции Лежандра*, Наука, М., 1965.
- [24] K. Sveshnikov, A. Roenko, “Quantum confinement under Neumann condition: atomic H filled in a lattice of cavities”, *Physica B*, 2013, in press; arXiv:1301.3399.
- [25] Дж. Д. Бьёркен, С. Л. Дрелл, *Релятивистская квантовая теория*, Наука, М., 1978.
- [26] В. Б. Берестецкий, Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, *Квантовая электродинамика*, Наука, М., 1989.

Поступила в редакцию 1.02.2013,
после доработки 14.03.2013