

МОДЕЛИ И МЕТОДЫ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

УДК 539.186.3+541.51

ВЛИЯНИЕ СТЕНКИ НА СОСТОЯНИЕ АТОМА ВОДОРОДА В ПОЛОСТИ

© 2000 г. В. И. Пупышев

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Для задачи об атоме водорода с ядром в центре сферической полости радиуса R рассмотрено влияние стенок на поведение энергетических уровней. Показано, что энергетические уровни задачи с непроницаемыми стенками окаймляют уровни задачи с любыми конечными значениями p (p – вещественный параметр) в граничном условии на радиальную часть волновой функции типа $\partial\phi/\partial r - p\phi|_R = 0$. Найдены основные особенности поведения уровней при $R \rightarrow \infty$ и $R \rightarrow 0$. В частности, показано, что при $p > 0$ кроме уровней энергии свободного атома предельными точками спектра при $R \rightarrow \infty$ для всех значений азимутального квантового числа являются точки $E = -p^2/2$. Аналогичные результаты получены для ограниченного и быстро исчезающего на бесконечности потенциала.

При анализе состояния молекул в матрицах, растворах, дефектах кристалла или в веществе при высоких давлениях полезна модель, в рамках которой состояние молекулы рассматривается в зависимости от строения окружающей ее полости в некоторой среде (см. обзоры [1, 2]). Подобные задачи довольно хорошо изучены для полостей с непроницаемыми стенками, однако ясно, что природа среды, в которой находится полость, очень существенно влияет на состояние внедренной молекулы. К сожалению, задачи о полости с частично проницаемыми стенками трудно рассматривать аналитически. Единственная известная нам работа на эту тему – [3]. В предлагаемой работе рассмотрена простейшая задача, в которой взаимодействие частиц со средой считается короткодействующим, что позволяет моделировать природу границ полости с помощью параметров граничных условий на волновую функцию. Ниже изучаются состояния атома водорода с неподвижным ядром, расположенным в центре сферической полости радиуса R . Симметрия задачи позволяет изучать лишь радиальное уравнение Шредингера с гамильтонианом

$$H = -(1/2)\partial r^2\partial + [l(l+1)/r^2 + V(r)], \quad (1)$$

где $\partial = \partial_r$ – символ производной по радиальной переменной r , выражение в квадратных скобках обозначается как V_l . Многие из полученных результатов справедливы не только в случае атома водорода, т.е. кулоновского потенциала $V = -1/r$, но и для иных классов потенциалов, например, непрерывных, равномерно ограниченных на $[0, \infty)$ и быстро стремящихся к нулю при $r \rightarrow \infty$ (типа потенциала Морзе).

Граничные условия на радиальную часть волновой функции $\phi(r)$, кроме условия ограниченности в точке $r = 0$, рассмотрим в форме

$$\partial\phi - p\phi|_R = 0. \quad (2)$$

Вещественное число p описывает при $p > 0$ притягивающую, а при $p \leq 0$ – отталкивающую стенку. Непроницаемой полости соответствует задача Дирихле

$$\phi|_R = 0. \quad (3)$$

Предполагается, что электрон локализован в полости, т.е. волновая функция определена только на отрезке $[0, R]$.

Ниже изучается поведение энергетических уровней $E^p(R)$ описываемых задач в зависимости от R и p . Для задачи Дирихле (3) индекс p заменяется на D . Наиболее громоздко доказываемые утверждения в данной работе лишь анонсируются, а пути их доказательства лишь намечаются.

В математической теории граничных задач по гамильтониану H и условиям (2) или (3) строятся самосопряженные операторы H^p или H^D , для которых собственные функции автоматически удовлетворяют граничным условиям [4, 5]. Здесь этот формализм не используется; отметим лишь, что на достаточно гладкие функции, удовлетворяющие граничным условиям, H и H^p действуют одинаково.

Имея в виду собственные функции H , мы рассматриваем только вещественные функции, интегрируемые вместе с производными на $[0, R]$ с весом r^2 . Символы (\cdot) и $\|\cdot\|$ отвечают соответствующим скалярным произведениям и норме. Изучаемые функции нормированы условием $\|\phi\| = 1$.

При естественных граничных условиях интегрируемости с квадратом на $[0, \infty)$ говорят о свободной системе. Предполагается, что в области отрицательных энергий свободная система имеет конечный или бесконечный дискретный спектр – собственные значения ϵ_k , занумерованные в порядке возрастания энергии; значение l при этом

подразумевается фиксированным; для водорода $\epsilon_n = -1/2n^2$.

Изучение уравнения Шредингера

$$H\phi = E\phi \quad (4)$$

при условиях ограниченности ϕ в нуле и (2) можно проводить вариационными методами. При этом следует учитывать, что в изучаемых краевых задачах функционал энергии для нормированной функции имеет вид

$$H^p(\phi) = (\partial\phi, \partial\phi)/2 + (\phi, V_1\phi) - pR^2\phi^2(R)/2, \quad (5)$$

что по физическому смыслу можно интерпретировать как добавление на границе $r = R$ дополнительного потенциала типа $-p\delta(r - R)$ к "обычному" гамильтониану¹. Простые, но громоздкие оценки, типа описанных в [5], позволяют оценить функционал энергии снизу и найти, что для состояний с $l > 0$ он равномерно ограничен снизу при всех R , а для s -состояний нижняя граница имеет вид $a(p) + b(p)/R$.

ЗАДАЧА ДИРИХЛЕ

Основой анализа зависимости $E^p(R)$ от p и R здесь является анализ задачи Дирихле (3), описанной в литературе довольно подробно. Как легко показать на основе вариационного принципа, энергии $E^p(R)$ строго монотонно убывают с ростом R [6, 7]. Это довольно естественно — частица отталкивает непроницаемую стенку (именно поэтому задача Дирихле использовалась для анализа состояния вещества при высоких давлениях [8, 9]). При конечных R спектр задачи (4), (3) дискретен и при росте R уровни, по крайней мере, низшие, сходятся к уровням энергии ϵ_k свободной задачи [10, 11]. Это легко показать методом обрезанных функций [12, 13]. При этом из экспоненциального поведения собственных функций $\psi_k(r)$ свободной системы следует, что сдвиг уровней $\delta_k^D(R) = E_k^D(R) - \epsilon_k$ также экспоненциально спадает с ростом R и пропорционален, например, для атома водорода, $R^2\psi_k(R)^2$ [13–15], т.е. для состояния (n, l) :

$$\delta_{nl}^D(R) = [(n-l+1)!(n+l)!]^{-1} \frac{1}{n^3} \left(\frac{2R}{n}\right)^{2n} e^{-2R/n}. \quad (6)$$

При $R \rightarrow 0$ значения $E^p(R)$ неограниченно возрастают при $l > 0$, причем, как видно из формы центробежного потенциала, не медленнее, чем $1/R^2$. При $l = 0$ та же самая оценка следует просто из соотношения неопределенностей — поскольку r не превосходит R , кинетическая энергия не мо-

жет расти медленнее, чем $1/R^2$. Эти замечания верны и для атома водорода, и для ограниченного потенциала.

Поскольку ограниченное в нуле решение уравнения Шредингера единственно, уровни энергии в задаче Дирихле (как, впрочем и для всех p) в случае (3) невырождены при данном l . Заметим, однако, что для состояний с разными l вырождение имеет место, а в случае атома водорода оно очень интересно [16].

Таким образом, на плоскости (E, R) кривые $E^p(R)$ для разных состояний образуют систему непесекающихся "полос", границы которых как $1/R^2$ растут при малых R , а при $R \rightarrow \infty$ отвечают дискретным уровням энергии свободной системы, по крайней мере, для отрицательных энергий.

ЗАВИСИМОСТЬ ОТ p

Из единственности ограниченного в нуле решения следует, что задачи (4), (2) при данных R и l не могут иметь одинаковые энергии при разных p . В частности, $E^p(R)$ не может совпадать с $E^D(R)$. Таким образом, попав в одну из описанных выше "полос", $E^p(R)$ остается в этой полосе при всех R . Соответствие между "номером" полосы и номером состояния с энергией $E^p(R)$ определяется числом узлов волновой функции ϕ данного состояния [17]. Действительно, если $\phi(r)$ имеет k узлов r_1, \dots, r_k , то $\phi(r_j) = 0$ и, следовательно, при $R = r_j$ функция ϕ — решение задачи Дирихле с той же самой энергией. Другими словами, прямая $E = E^p(R)$ на плоскости (E, R) пересекает на отрезке $[0, R]$ столько кривых $E_k^D(R)$, сколько узлов есть у ϕ , т.е. каков номер состояния задачи (4), (2). Поскольку энергии задачи Дирихле монотонны и растут при малых R как $1/R^2$, понятно, что в полосе с концами $(\epsilon_{k-1}, \epsilon_k)$ может лежать только энергия $E_k^p(R)$ (см. рис. 1). Уровень $E_0^p(R)$ всегда лежит ниже, чем $E_0^D(R)$.

Легко вычислить производные энергии $E^p(R)$ по p . Действительно, для нормированного решения ϕ с такой энергией интегрированием по частям находим:

$$\begin{aligned} \partial_p E^p(R) &= \partial_p (\phi, H\phi) = (\partial_p \phi, H\phi) + (\phi, H\partial_p \phi) = \\ &= (\partial_p \phi, H\phi) + (H\phi, \partial_p \phi) + \\ &+ (R^2/2)(\partial_p \phi \partial_r \phi - \phi \partial_{pr}^2 \phi) = E^p(R) \partial(\phi, \phi) + \\ &+ (R^2/2)(\partial_p \phi \partial_r \phi - \phi \partial_{pr}^2 \phi) = (R^2/2)(\partial_p \phi \partial_r \phi - \phi \partial_{pr}^2 \phi). \end{aligned} \quad (7)$$

¹ Автор признателен А.В. Щербинину, указавшему на это важное обстоятельство.

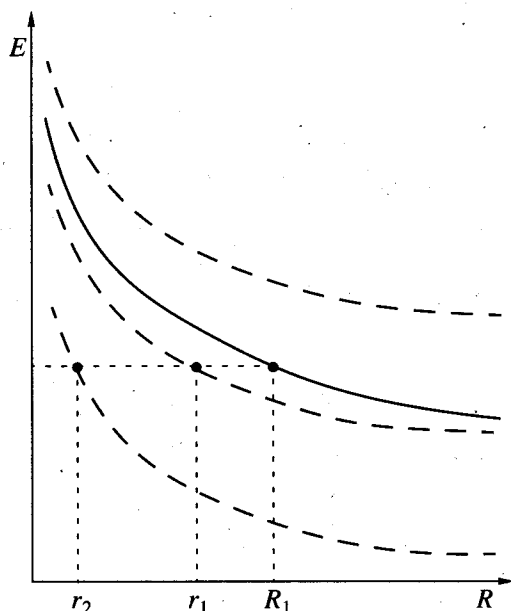


Рис. 1. Кривые $E_k^p(R)$ расположены в полосе, определяемой решениями задачи Дирихле (пунктир), при $R = R_1$ точки r_j определяют узлы волновой функции.

Вычисляя производную $\partial_{p_r}^2 \phi$ дифференцированием (2) по p , находим

$$\partial_p E^p(R) = -R^2 \phi^2(R)/2. \quad (8)$$

Учитывая вид функционала энергии в этом выражении, можно узнать теорему Гельмана–Фейнмана. Поскольку $E^p(R)$ и $E^D(R)$ невырождены, $\phi(R)$ отлично от нуля, т.е. производная энергии по p всегда отрицательна: энергия монотонно убывает с ростом p . Этот результат физически разумен – рост p означает усиление притяжения к стенкам полости.

ПОВЕДЕНИЕ ПРИ БОЛЬШИХ R

Рассмотрим нормированное решение $\psi(r)$ задачи (4) для свободной системы, отвечающее энергии ϵ_k . При больших r , как известно, $\psi \sim r^n \exp(-(-2\epsilon_k)^{1/2}r)$. Покажем, что для всех p к значению энергии ϵ_k при $R \rightarrow \infty$ сходится некоторая функция $E^p(R)$. Для этого рассмотрим функцию f , равную единице при $r < R - 1$ и определенную как $f(R - 1 + x) = 1 + Tx^m/(m - T)$ для $0 \leq x \leq 1$, где m – некоторое число, большее чем 2 и отличное от T . Выберем значение $T(R)$ так, чтобы при $r = R$ логарифмическая производная функции $\eta = \psi f$ равнялась p (легко проверить, что в этом случае T близко к значению $[p + (-2\epsilon_k)^{1/2}n/R]$). При увеличении R очевидно, что $\|\eta\| \rightarrow 1$.

Оценим вспомогательную величину $s(R) = \|(H^p - \epsilon_k)\eta\|$. Для функции η действие H и H^p одинаково и, следовательно,

$$\begin{aligned} s(R) &= \|(H - \epsilon_k)\eta\| = \\ &= \|f(H - \epsilon_k)\psi - \psi \partial f / r - \partial f \partial \psi - \psi \partial^2 f / 2\| = \\ &= \|\psi \partial f / r + \partial f \partial \psi + \psi \partial^2 f / 2\| < C \max(|\partial f|, |\partial^2 f|) \times \\ &\quad \times \int_{R-1}^R [\psi^2 + \partial \psi^2] r^2 dr, \end{aligned} \quad (9)$$

где C – некоторая константа. Здесь учтено, что $\partial f(r)$ отлична от нуля лишь на отрезке $[R - 1, R]$. При указанных значениях T первая и вторая производные f равномерно ограничены при всех R , а интеграл в правой части (9) убывает экспоненциально с ростом R . Но тогда $\sigma(R) = s(R)/\|\eta\| \rightarrow 0$ при $R \rightarrow \infty$. Как известно (см., например, [18]), на отрезке $[\epsilon_k - \sigma(R), \epsilon_k + \sigma(R)]$ непременно есть собственное значение оператора H^p . Но это и означает, что для некоторого значения энергии $E^p(R)$ при увеличении R пределом является ϵ_k . Заметим, что в зависимости от соотношения энергии $E^p(R)$ и $E_k^D(R)$ номер изучаемого состояния равен либо k , либо $k + 1$.

Может ли энергия $E^p(R)$ стремиться к какому-то иному пределу, отличному от “стандартного” ϵ_j ? Сделанное только что замечание о нумерации показывает, что если и может, то в области дискретного спектра такой предел должен быть лишь один. Действительно, если бы имелся и другой предел такого типа, то к уровню свободной задачи, лежащему над этим пределом, сходилась бы уровень $E^p(R)$, номер которого отличался бы на 2 от номера состояния свободной системы, что невозможно.

Рассмотрим этот вопрос с помощью качественного рассуждения. Пусть имеется нестандартное предельное значение энергии E^* для $E^p(R)$ при $R \rightarrow \infty$. При этой энергии и больших r волновая функция ψ свободной системы имеет вид $r^n \exp(+ (2E^*)^{1/2}r)$, т.е. логарифмическая производная в точке $r = R$ для такой функции близка к $q = n/R + (2E^*)^{1/2}$. Для значений p , близких к q , с учетом (8) можно оценить

$$\begin{aligned} E^p(R) &\approx E^q(R) + (p - q) \partial_p E^p(R)|_{p=q} = \\ &= E^* - (p - q) R^2 \psi(R)^2 / 2. \end{aligned} \quad (10)$$

Для нормированной на отрезке $[0, R]$ функции ψ указанного типа основной вклад в нормировочный интеграл дает, как легко понять, правый конец отрезка. Поэтому значение $R^2 \psi(R)^2$ близко к единице для больших R (здесь мы не будем делать соответствующих громоздких оценок). Но тогда

из $E^p(R) \rightarrow E^*$ при $R \rightarrow \infty$ и (10) следует, что $q = q(R) \rightarrow p$. Из вида $q(R)$ ясно, что $p = +(-2E^*)^{1/2}$, т.е., $p > 0$ и

$$E^* = -p^2/2. \quad (11)$$

Интересно, что это значение энергии не зависит от углового момента и к энергии E^* сходятся при $R \rightarrow \infty$ состояния со всеми l .

Громоздкое рассуждение показывает, что при отрицательных значениях энергии для $p \leq 0$ невозможно существование пределов, отличных от ϵ_k . То, что E^* действительно предельная точка спектров операторов H^p при $R \rightarrow \infty$ можно показать, опираясь на оценки типа (9), в которых в описанной ситуации интеграл в правой части ограничен, а производные корректирующей функции f с ростом R убывают.

АТОМ ВОДОРОДА, $R \rightarrow \infty$

Задача об атоме водорода допускает более полное описание, так как ограниченное в точке $r = 0$ решение уравнения Шредингера можно выразить через удобные параметры $\gamma = 2(l + 1)$, $\alpha = l + 1 - (-2E)^{1/2}$, $x = 2(-2E)^{1/2}r$ и вырожденную гипергеометрическую функцию [19] в виде

$$\psi(r) = x^l e^{-x/2} F(\alpha, \gamma, x). \quad (12)$$

Граничное условие (2) с учетом свойств функции F можно представить как уравнение для энергии в форме

$$(px/(-2E)^{1/2} - 2l + x)F(\alpha, \gamma, x) = (2\alpha x/\gamma)F(\alpha + 1, \gamma + 1, x). \quad (13)$$

Для сдвигов $\delta_{nl}^p(R) = E_{nl}^p(R) - \epsilon_n$ состояний, сходящихся при $R \rightarrow \infty$ к пределу для свободного атома $\epsilon_n = \epsilon_{nl}$, учитывая экспоненциальное убывание сдвига, асимптотическое выражение для F при $x \rightarrow \infty$ и поведение функции $\Gamma(\alpha)$ вблизи полюса $\alpha = -n$, повторяя фактически построения в случае задачи Дирихле (см. [14, 15]), нетрудно найти, что если p отлично от $1/k$,

$$\delta_{nl}^p(R) = \frac{np + 1}{np - 1} \delta_{nl}^D(R). \quad (14)$$

Знак множителя перед сдвигом в задаче Дирихле совпадает со знаком величины

$$(np + 1)(np - 1) = n^2 p^2 - 1 = 2n^2(-1/2n^2 - (-p^2/2)) = 2n^2(\epsilon_{nl} - E^*). \quad (15)$$

Поэтому к значениям энергии для состояний свободного атома, лежащим выше чем "нестандартный" предел E^* , уровни $E^p(R)$ подходят сверху, а к лежащим ниже, чем E^* - снизу. Порядок следования состояний с разными l , сходящимися к данному

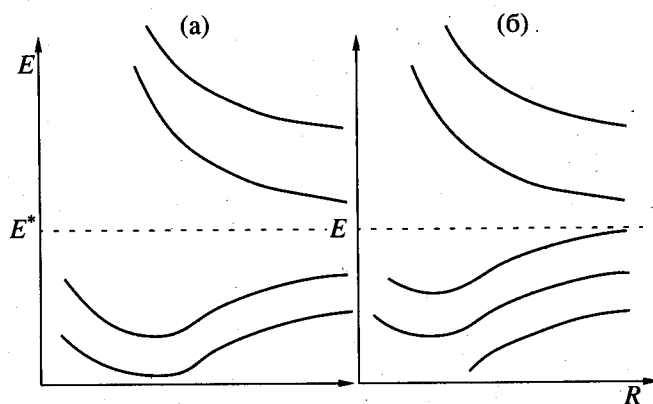


Рис. 2. Качественный вид функций $E_{nl}^p(R)$ в зависимости от знака p : а - $p < 0$, б - $p > 0$.

му пределу, в соответствии с этим, либо совпадает с порядком уровней в задаче Дирихле (т.е. сдвиг растет с уменьшением l), для состояний с $n = 3$ отвечающим, например,

$$E_{3d}^p(R) < E_{3p}^p(R) < E_{3s}^p(R), \quad (16)$$

либо (для пределов, лежащих ниже, чем E^*) является обратным (сдвиг растет с ростом l), т.е., например,

$$E_{3d}^p(R) > E_{3p}^p(R) > E_{3s}^p(R). \quad (17)$$

Заметим, что именно такого сорта порядок расположения уровней имеет место в случае задачи Неймана ($p = 0$).

Нестандартный предел $E^* = -p^2/2$ реализуется только при $p > 0$, но зато для всех значений l ; задача Неймана в этом смысле - пограничная. Интересно, что приближение E^p к пределу E^* происходит (при энергиях, отличных от $-1/2n^2$) снизу по закону

$$E^p(R) \approx -p^2/2 - (p + 2)/R. \quad (18)$$

Общий вид функций $E^p(R)$ при больших R дан на рис. 2.

ПРЕДЕЛ $R \rightarrow 0$

Как уже отмечалось, в задаче Дирихле все уровни энергии неограниченно возрастают по закону $1/R^2$ с уменьшением R . В соответствии с вышесказанным это означает, что в пределе малых R особые ситуации надо рассматривать только для основных состояний. Если $l > 0$, то, очевидно, из-за центробежного потенциала по тому же закону растет и энергия нижнего состояния, однако случай $1s$ -состояний заслуживает особого внимания.

Для всех типов потенциала, как уже отмечалось, оценка энергии снизу имеет вид $a + b/R$, т.е. $R^2 E^p(R) \rightarrow 0$ при $R \rightarrow 0$. В этом случае для ато-

ма водорода можно использовать асимптотическое поведение F при $x \rightarrow 0$ [19], и, анализируя задачу (13), получить требуемые оценки. Если $p = -1$, то $\psi = \exp(-r)$ и, очевидно, при всех R энергия $1s$ -состояния равна $-1/2$. В остальных случаях

$$E_{1s}^p(R) \approx (-3/2)(p+1)/R, \quad (19)$$

т.е. при $p < -1$ энергия растет как $1/R$, а при $p > -1$ — убывает как $-1/R$.

Для потенциала ограниченного в точке $r = 0$ аналогичные оценки легко получить по теории возмущений, опираясь на решение задачи с нулевым потенциалом, выражаемым через функции Бесселя [19, 20]. В этом случае конечный предел $E(R) \rightarrow V(0)$ соответствует задаче Неймана ($p = 0$).

В остальных случаях $E_{1s}^p(R) \approx (-3/2)p/R$, т.е. по сравнению с задачей об атоме водорода изменяется лишь "пограничное" значение p . Такое поведение $1s$ -уровня кажется очень естественным: при $p > 0$ притяжение к стенкам стягивает их. Появление отрицательных энергий естественно, если учесть вид функционала энергии (5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как показывает проведенный анализ, природа стенок полости оказывает очень существенное влияние на состояние внедренного в нее атома, даже если взаимодействие со стенками имеет очень локальный характер. Независимо от того, притягивается или отталкивается электрон от стенок полости, при энергиях меньших чем $-p^2/2$ и больших радиусах полости энергия растет с увеличением R , а при малых R (для всех состояний, кроме, возможно, основного) энергия убывает, так что на кривых $E^p(R)$ в этом случае заведомо имеются минимумы. Тем самым взаимодействие с проницаемыми стенками оказывается существенным структурным фактором, определяющим состояние атома в полости. Видимо, это — самый важный результат работы.

При $p < 0$, как и следовало ожидать [12], ситуация напоминает задачу Дирихле. Однако для притягивающих стенок возникает интересное явление: в спектре энергий появляется особая предельная точка $-p^2/2$, к которой при любых l с ростом R сходятся некоторые состояния. Эта особенность задач с $p > 0$ не зависит от деталей строения потенциала, если он достаточно быстро исчезает на бесконечности.

Для любой физически более разумной модели стенок полости детали поведения энергии, конечно, изменятся. Однако качественные представле-

ния о роли стенок в задаче об атомной или молекулярной системе в полости могут быть интересны и при использовании более реалистичных потенциалов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33232а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Foulter P.W. // Mol. Phys. 1984. V. 53. № 4. P. 865.
2. Jaskólski W. // Phys. Rep. 1996. V. 271. № 1. P. 1–66.
3. Михейкин И.Д. // Материалы VI Международной школы-симпозиума по химической физике. Туапсе, 1994. М.: МАТИ. С. 193–205.
4. Лионс Ж.-Л., Мадженес Э. // Неоднородные граничные задачи и их приложения. М.: Мир, 1971. 372 с.
5. Като Т. // Теория возмущений линейных операторов. М.: Мир, 1972. 740 с.
6. Рид М., Саймон Б. // Методы современной математической физики. Т. 4. М.: Мир, 1981. 428 с.
7. Любич Ю.И. // Мат. сб. Нов. сер. 1956. Т. 39(81). № 1. С. 23–36.
8. Michels A., de Boer J., Bijl A. // Physica. 1937. V. 4. № 10. P. 981.
9. De Groot S.R., ten Seldam C.A. // Ibid. 1946. V. 12. № 9–10. P. 669.
10. Núñez M.A., G. Izquierdo B. // Int. J. Quant. Chem. Symp. 1994. V. 27. № 6. P. 241.
11. Núñez M.A. // Int. J. Quant. Chem. 1994. V. 51. № 2. P. 57.
12. Pupyshov V.I., Scherbinin A.V., Stepanov N.F. // J. Math. Phys. 1997. V. 38. № 11. P. 5626.
13. Ермилов А.Ю., Щербинин А.В., Пупышев В.И., Степанов Н.Ф. // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1996. Т. 37. № 3. С. 215.
14. Щербинин А.В., Пупышев В.И., Ермилов А.Ю. // Изв. РАН. Сер. физ. 1997. Т. 67. № 9. С. 1779.
15. Scherbinin A.V., Pupyshov V.I., Ermilov A.Yu. // Physics of Clusters. Singapore: World Scientific, 1998. P. 279–292.
16. Pupyshov V.I., Scherbinin A.V. // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 295. № 3. P. 217.
17. Левитан Б.М., Саргсян И.С. // Введение в спектральную теорию. Самосопряженные обыкновенные дифференциальные операторы. М.: Наука, 1970. 672 с.
18. Степанов Н.Ф., Пупышев В.И. // Квантовая механика молекул и квантовая химия. М.: Изд-во МГУ, 1991. 354 с.
19. Никифоров А.Ф., Уваров В.Б. // Основы теории специальных функций. М.: Наука, 1974. 304 с.
20. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. // Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука, 1974. 752 с.