

Атом водорода над кристаллической поверхностью: вариационный подход

П. К. Силаев, А. В. Толоконников*

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
физический факультет, кафедра квантовой теории и физики высоких энергий
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2
(Поступила в редакцию 06.02.2025; подписана в печать 22.04.2025)

Вариационным методом исследовано поведение нижнего электронного уровня атома водорода в пространстве, ограниченном плоской поверхностью. При этом на границе на электронные волновые функции наложено условие Робена, параметр в котором является периодической функцией, что моделирует свойства адсорбента. Показано, что при выборе пробной функции следует учитывать свойство периодичности параметра в условии Робена, она должна обеспечивать правильную связь между нормальной производной и значением волновой функции в каждой точке границы и иметь пучность в окрестности атомного ядра. Проведено сравнение результатов, полученных посредством вариационного подхода и с помощью непосредственного численного счета.

PACS: 31.15.A-, 32.30.-g, 34.35.+a

УДК: 539.1

Ключевые слова: конфайнмент, граничное условие Робена, граничное условие 3-го рода, атом водорода над плоскостью, адсорбция водорода, вариационный метод.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время многие исследователи видят в использовании физических и химических свойств квантовых систем, удерживаемых в полуограниченных пространствах [1]–[4], возможность создания новых инновационных технологий. Считается, что в ближайшей перспективе свойства таких систем позволят решить проблему создания безопасных твердотельных хранилищ водорода [5, 6] для водородной энергетики, изобрести эффективные адсорбенты для устранения загрязнений окружающей среды [7, 8], синтезировать новые электрокатализаторы [9, 10], реализовать выработку металлов из вторичных ресурсов в металлургии [11] и т.д.

Теоретическому изучению квантово-механических свойств атомов и молекул в полуограниченных пространствах положила в 1965 г. начало работа [12], в которой исследовался энергетический спектр примесного донорного атома, расположенного на плоской границе диэлектрического кристалла. При этом в работе учитывался эффект удержания атомарного электрона внутри диэлектрика, возникающий благодаря большой энергии сродства, посредством обнуления электронной волновой функции (ВФ) на границе и за пределами диэлектрика. В последующих исследованиях усложнялись как модели взаимодействия между удерживаемыми квантовыми системами и материей, формирующий объем, так и граничные поверхности.

Различные свойства отграничивающего объема вещества моделировались посредством непроницаемых [13]–[24] и полупроницаемых для атомарных электронов границ [25]–[26]. В то же время в большинстве случаев выбор граничной поверхности определялся ее «естественными» характеристиками по от-

ношению к той или иной системе координат, допускающей разделение переменных в уравнении Шрёдингера (УШ). К таким поверхностям можно отнести плоскости, эллиптические конусы, плоские углы и т.п. [13]–[26]. Параллельно теоретическим расчетам проводились и экспериментальные исследования. В качестве примера здесь можно привести опыты по рассеянию He и He⁺ на плоской металлической поверхности (Al и благородные металлы) с последующей оже-нейтрализацией [17, 27, 28], которые подтвердили теоретические выводы об особенностях поведения квантовых систем в полуограниченных пространствах.

В частности был подтвержден теоретический вывод о появлении в энергетическом спектре атома сдвига уровней при уменьшении расстояния между атомом и границей, причем величина сдвига определяется только особенностями кристаллической структурой вещества, отграничивающего объем. Для моделирования такой зависимости от свойств вещества необходимо вместо условий Дирихле, предполагающих обнуление ВФ на границе, использовать более общие граничные условия Робена, параметр в которых позволяет описывать особенности взаимодействия удерживаемых электронов с границей [29]–[37].

Дальнейшим развитием задач по удержанию квантовых систем в полуограниченных пространствах можно считать усложнение как формы граничной поверхности, так и модели взаимодействия между электронами и отграничивающей объемом материей. Такое усложнение математической задачи в большинстве случаев ведет к решению посредством прямых численных методов, в частности метода конечных элементов (МКЭ) [38]. Однако применение прямых методов подразумевает перекрестную проверку результатов, что делает актуальным решение задачи при помощи вариационных методов со специально подобранными пробными функциями. В настоящей работе используется вариационный подход при исследовании поведения ато-

* tolokonnikov@phys.msu.ru

ма водорода в полуограниченной области с плоской границей. Мы применяем адиабатическое приближение, при этом на электронную ВФ накладывается граничное условие Робена, параметр в котором является периодической функцией и моделирует кристаллические свойства материала, ограничивающего объем.

1. АТОМ Н В ПОЛУОГРАНИЧЕННОМ ПРОСТРАНСТВЕ

Стационарное состояние атома Н в полуограниченном пространстве Ω с границей Σ можно в адиабатическом приближении описать с помощью энергетического функционала для электрона (здесь и далее мы используем атомную систему единиц)

$$E[\psi] = \left(\int_{\Omega} d\mathbf{r} \left[\frac{1}{2} |\nabla \psi|^2 - \frac{1}{r} |\psi|^2 \right] + \frac{1}{2} \int_{\Sigma} d\sigma \lambda(\mathbf{r}_{\Sigma}) |\psi|^2 \right) \times \{\langle \psi | \psi \rangle\}^{-1}. \quad (1)$$

Взаимодействие электрона со средой, формирующей объем Ω , здесь описывается поверхностным интегралом, причем определенная на поверхности Σ вещественная функция $\lambda(\mathbf{r}_{\Sigma})$ задает свойства среды, и, таким образом, конкретные характеристики такого взаимодействия.

Применяя вариационный принцип, получаем

$$\begin{cases} \left[-\frac{1}{2} \Delta - \frac{1}{r} \right] \psi = E\psi \\ [\mathbf{n} \nabla + \lambda(\mathbf{r}_{\Sigma})] \psi|_{\Sigma} = 0 \end{cases}, \quad (2)$$

где $\mathbf{n}$ — внешняя нормаль к Σ . При этом граничное условие Робена гарантирует для нормальной к Σ компоненты потока

$$\mathbf{j} = \frac{1}{2i} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) \quad (3)$$

обращение в ноль на границе

$$\mathbf{n} \mathbf{j}|_{\Sigma} = 0, \quad (4)$$

что с физической точки зрения обеспечивает удержание атомарного электрона внутри полости, а с математической — самосопряженность гамильтониана. При этом удерживаемый внутри объема Ω атомарный электрон может с заметной вероятностью находиться в любой его точке, в том числе и сколь угодно близко к ограничивающей объем поверхности Σ . Такие свойства поверхностного взаимодействия могут соответствовать ситуации, когда в процессе адсорбции атом адсорбируется на поверхности образца как «единое целое» без обобществления электрона адсорбентом.

Следует отметить, что экспериментальное изучение процессов адсорбции водорода различными материалами началось после создания в 1968 г. спектроскопии, в результате чего был получен обширный комплекс данных [39, 40]. Не менее активно велись теоретические исследования. В результате к настоящему моменту появились эффективные методы расчета при моделировании как адсорбции, так и абсорбции водорода, например, метод обобщенного градиентного приближения для функционала плотности (DFT-GGA).

Обобщение теоретических и экспериментальных исследований позволяет дать параметру $\lambda(\mathbf{r}_{\Sigma})$ физическую интерпретацию для физической и химической адсорбцией водорода. Если игнорировать зависимость свойств адсорбента от текущей концентрации водорода в нем, то посредством $\lambda(\mathbf{r}_{\Sigma})$ можно дать оценку энергии сродства атомарного электрона к поверхности адсорбента. При этом среднее по поверхности значение $\lambda(\mathbf{r}_{\Sigma})$ может меняться в диапазоне от заметных положительных значений, как это имеет место, например, у алюминиевого слоя на специальной алмазной подложке [41] или жидкого гелия [42], и до больших отрицательных значений для PdH_x и TiH_x , когда величина атомного отношения Н и Pd/Ti составляет $x \ll 1$.

2. ВАРИАЦИОННЫЙ ПОДХОД В СЛУЧАЕ АТОМА Н В ПОЛУПРОСТРАНСТВЕ

Рассмотрим теперь задачу для основного состояния атома Н, находящегося в пространстве, которое ограничено кристаллическим материалом с плоской поверхностью. В этом случае поверхностная функция $\lambda(\mathbf{r}_{\Sigma})$ должна иметь вид

$$\lambda(\mathbf{r}_{\Sigma}) = \lambda_0 + \lambda_p(\mathbf{r}_{\Sigma}), \quad (5)$$

где λ_0 — среднее значение $\lambda(\mathbf{r}_{\Sigma})$, а $\lambda_p(\mathbf{r}_{\Sigma})$ представляет собой ограниченную периодическую функцию с нулевым средним значением, описывающую отклонение $\lambda(\mathbf{r}_{\Sigma})$ от среднего значения. Точным решением задачи является безусловный минимум E_{OC} функционала

$$E[\psi] = \frac{1}{N} \left(\int_{z \geq 0} d\mathbf{r} \left[\frac{1}{2} |\nabla \psi|^2 - \frac{|\psi|^2}{\sqrt{\rho^2 + (z-h)^2}} \right] + \frac{1}{2} \int_{z=0} d\sigma \lambda(\mathbf{r}_{\Sigma}) |\psi|^2 \right), \quad (6)$$

где $N = \langle \psi | \psi \rangle$ — коэффициент нормировки. При этом центр системы отсчета совпадает с проекцией атомного ядра на плоскость, а ось z перпендикулярна плоскости, проходит через ядро атома и направлена от плоскости к атому.

Докажем, что при определенных $\lambda(\mathbf{r}_{\Sigma})$ имеет место притяжение к поверхности ограничивающего про-

странство материала. Будем считать, что поверхностная функция ограничена $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma) \leq \lambda_m$. По аналогии с [35], [36] предположим, что при достаточно больших значениях $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma) > 0$ и $h \gg 1 a_B$ электронная ВФ локализована около атомного ядра и практически воспроизводит ВФ свободного атома водорода, и выберем пробную функцию в виде

$$\psi_{tr} = \exp(-\sqrt{\rho^2 + (z - h)^2}) \quad (7)$$

После подстановки (7) в (6) поверхностный член приобретает вид

$$I_s = \frac{1}{2} \int d\sigma \lambda(\mathbf{r}_\Sigma) e^{-2\sqrt{h^2 + \rho^2}} \leq \frac{\lambda_m}{4} \pi (1 + 2h) e^{-2h} \quad (8)$$

а само выражение

$$\begin{aligned} E[\psi_{tr}] &= -\frac{1}{2} \cdot \frac{1 - (1/2)(1 - h)e^{-2h} - (2/\pi)I_s}{1 - (1/2)(1 + h)e^{-2h}} \leq \\ &\leq -\frac{1}{2} \cdot \frac{1 - (1/2)(1 + \lambda_m + h(2\lambda_m - 1))e^{-2h}}{1 - (1/2)(1 + h)e^{-2h}}. \end{aligned} \quad (9)$$

Мы предполагали $h \gg 1 a_B$ (здесь a_B — боровский радиус), поэтому разложим оценку в (9) по степеням e^{-2h} и получим с точностью до линейного члена

$$E_{OC} \leq -\frac{1}{2} + \frac{1}{4}(\lambda_m - 2h[1 - \lambda_m])e^{-2h} + \dots \quad (10)$$

Из (9) видно, что на достаточно большом удалении атома водорода от границы и при $\lambda_m < 1$, энергия $E_{OC} < -1/2 Ha$ (здесь Ha — атомная единица энергии), т.е. оказывается меньше энергии при $h \rightarrow \infty$, а значит, при $\lambda_m < 1$ имеет место адсорбция атома. То, что пробная ВФ, в которой даже не учитывается влияние $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma)$, дает значение энергии меньше, чем в отсутствие границы, имеет достаточно простое объяснение. При вычислении среднего значения кулоновского потенциала абсолютная величина подынтегрального выражения с ростом r убывает быстрее, чем подынтегральное выражение при вычислении среднего значения кинетической энергии, так что исключение из области интегрирования подобласти, которая достаточно удалена от начала координат, может привести к уменьшению энергии.

При подборе более удачной пробной ВФ нужно учитывать влияние плоскости, т.к. глубина и местоположение минимума E_{OC} должна зависеть только от $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma)$. Более того, исходя из [35, 37], можно предположить, что при $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma) < 0$ возможна ситуация, когда определяющий вклад в E_{OC} атома будет давать взаимодействие с границей. В этом случае влияние границы должно искажать ВФ до такой степени, что она в основном будет локализована в окрестностях границы, сохраняя небольшую пучность в окрестностях атомного ядра. Поэтому пробную ВФ имеет смысл конструировать из двух компонент, одна из которых будет описывать взаимодействие электрона с границей, а другая — с ядром. Для того чтобы сформировать

первую компоненту необходимо рассмотреть поведение электрона в ограниченном пространстве в отсутствие атомного ядра. Соответствующая нашим требованиям задача будет иметь вид

$$\begin{cases} -\frac{1}{2}\Delta\psi = E_0\psi \\ \left[-\frac{\partial}{\partial z} + \lambda(\mathbf{r}_\Sigma)\right]\psi|_{z=0} = 0 \\ \psi|_{z=+\infty} = 0 \end{cases} \quad (11)$$

Для конкретности, рассмотрим поверхностную функцию $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma)$, которая всюду обеспечивает заметное притяжение электрона к границе. Из опыта применения вариационного метода к такого рода задачам [35, 37] следует, что в задаче с присутствием атомного ядра именно для такого случая конструирование пробной функции представляет наибольшую сложность. Выберем среднее значение $\lambda_0 = -1 Ha \times a_B$, а периодическую часть поверхностной функции представим в виде, моделирующем срез кубической кристаллической решетки вдоль, например, грани (1, 0, 0)

$$\lambda_p(x, y) = \lambda_a \cos\left(\frac{2\pi}{L}x\right) \cos\left(\frac{2\pi}{L}y\right), \quad (12)$$

где период $L = 8 a_B$ соответствует периоду кристаллической решетки вольфрама (см. рис. 1), а $\lambda_a = 0.5 Ha \times a_B$ в свою очередь соответствует масштабу значений для реальных материалов [33].

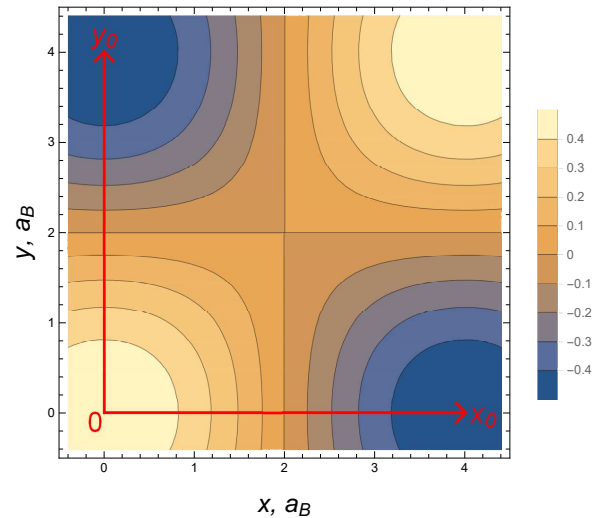


Рис. 1. Контурный график $\lambda_p(x, y)$

В силу периодичности $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma)$ для минимизации соответствующего (12) энергетического функционала имеет смысл выбирать пробную функцию в виде

$$\psi_{tr} = \sum_{\substack{k=1 \\ i,j=0}}^{\infty} \alpha_{kij} \cos\left(\frac{2\pi i}{kL}x\right) \cos\left(\frac{2\pi j}{kL}y\right) e^{-\beta_{kij}z}. \quad (13)$$

Таблица 1. Значение коэффициента a_{1ij} в пробной ВФ (13)

a_{1ij}		j			
		0	1	2	3
i	0	0.2188891702190174	0	0.030080178603977065	0
	1	0	-0.21851401938149517	0	-0.005758817266212626
	2	0.030080178603977065	0	0.01937910478990883	0
	3	0	-0.005758817266212626	0	-0.0009624565667715416

Таблица 2. Значение коэффициента b_{1ij} в пробной ВФ (13)

b_{1ij}		j			
		0	1	2	3
i	0	1.124785764391	0	1.9319793259890192	0
	1	0	1.580773091216072	0	2.726471303068766
	2	1.9319793259890192	0	2.4899689187460403	0
	3	0	2.726471303068766	0	3.5168804311494832

Вычисления показывают, что для достижения относительной ошибки в 10^{-4} оказывается достаточным ограничиться пробной функцией с $k = 1$ и $i, j = 0, \dots, 3$. Полученное среднее значение энергии основного состояния $E_0 \simeq -0.62$ Ha, а коэффициенты ВФ, соответствующие минимуму функционала, указаны в табл. 1 и 2.

Далее мы возвращаемся к задаче с атомом водорода, преобразуем функционал (6) к виду

$$E[\psi] = \frac{1}{N} \left(\int_{z \geq 0} dx dy dz \left[\frac{1}{2} |\nabla \psi|^2 - \frac{|\psi|^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + (z-h)^2}} \right] + \frac{1}{2} \int_{z=0} dx dy \lambda(x+x_0, y+y_0) |\psi|^2 \right) \quad (14)$$

где параметры x_0 и y_0 задают смещение атомного ядра относительно поверхностного потенциала (см. рис. 1), а λ_p задается посредством (12). При конструировании пробной функции мы предполагаем, что теперь в результате взаимодействия электрона с атомным ядром ВФ будет образовывать своеобразную «каплю» [37], локализованную в окрестности проекции атомного ядра на плоскую границу. Среди всех испытанных нами вариантов наилучшей оказалась пробная функция вида

$$\psi_{tr,1}(x, y, z) = e^{-\alpha(x^2+y^2)} \psi_{tr,0}(x+x_0, y+y_0). \quad (15)$$

Результаты минимизации функционала $E[\psi_{tr,1}]$ для некоторых случаев местоположения атомного ядра представлены в табл. 3. Относительная ошибка вычислений среднего значения E_{OC} вычислена относительно значений, полученных при помощи метода конечных элементов (МКЭ) [43, 44].

Из таблицы видно, что наилучший из представленных результатов применения $\psi_{tr,1}$ соответствует случаю, когда ядро имеет координаты $x_0 = y_0 = 0$

и $h = 3 a_B$, а наихудший — случаю с $x_0 = y_0 = 0$ и $h = 0.4 a_B$. Такая ситуация напрямую следует из вида $\psi_{tr,1}$. При конструировании этой пробной функции мы предполагали, что взаимодействие электрона с ядром сформирует в окрестности границы пучность ВФ в виде «капли». Однако, это взаимодействие должно так же всегда [35, 37] формировать пучность в окрестности атомного ядра, которая не имеет отражения в $\psi_{tr,1}$.

При больших значениях h локализованный в окрестностях границы электрон слабо взаимодействует с атомным ядром, вследствие чего пучность ВФ в окрестности ядра будет существенно меньше пучности вблизи границы, а вычисления посредством $\psi_{tr,1}$ будут иметь относительную ошибку тем меньшую, чем больше h . В случае же, когда взаимодействия электрон–граница и электрон–ядро оказываются сопоставимыми, как это происходит при $x_0 = y_0 = 0$ и $h = 0.4 a_B$, пучность ВФ в окрестности ядра становится сопоставимой с пучностью вблизи границы, чего $\psi_{tr,1}$ отразить не может.

Такие же качественные рассуждения позволяют объяснить различие в величине ошибки для $h = 0.4 a_B$. При $x_0 = y_0 = 0$ относительно проекции ядра на границу поверхностный потенциал $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma)$ обладает симметрией (см. рис. 1), поэтому в каждом из равноудаленных минимумов будут формироваться одинаковые пучности ВФ, тем большие по размеру, чем ближе минимум $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma)$ располагается относительно проекции ядра. Для выбранного нами $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma)$ это означает, что «капля» ВФ вблизи границы в основном будет формироваться из четырех заметных пучностей, локализованных в ближайших минимумах $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma)$. С другой стороны, при $x_0 = 0$ и $y_0 = 4$ также имеет место симметрия, но проекция ядра приходится на центр минимума $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma)$, и «капля» ВФ вблизи границы в основном будет формироваться из пучности, локализованной в этом ми-

Таблица 3. Среднее значение энергии основного состояния при $\lambda_0 = -1 \text{ Ha} \times a_B$

Положение ядра			E_{OC}, Ha				
h, a_B	x_0, a_B	y_0, a_B	МКЭ	$\psi_{tr,1}$	Отн. ош. 1(%)	$\psi_{tr,2}$	Отн. ош. 2(%)
3	0	0	-0.8366	-0.8277	1.0638	-0.8036	3.9406
	0	2	-0.8873	-0.8569	3.4261	-0.8503	4.1737
	0	4	-0.9312	-0.9203	1.1705	-0.8930	4.1058
	2	2	-0.8716	-0.8526	2.1798	-0.8259	5.2432
1	0	0	-0.9877	-0.9094	7.9275	-0.9653	2.2652
	0	2	-1.2272	-1.1564	5.7692	-1.1884	3.1589
	0	4	-1.4673	-1.4361	2.1264	-1.4096	3.9301
	2	2	-1.1778	-1.0865	7.7517	-1.1392	3.2745
0.4	0	0	-1.1222	-0.9220	17.8388	-1.1182	3.5644
	0	2	-1.5040	-1.3506	10.2011	-1.4941	0.6618
	0	4	-1.9320	-1.8468	4.4126	-1.9117	1.0513
	2	2	-1.4606	-1.3017	10.8823	-1.4463	0.9756

нимуме. В результате, отношение размеров пучностей ВФ вблизи границы и в окрестности ядра оказывается в случае $x_0 = y_0 = 0$ меньше, чем в случае $x_0 = 0$ и $y_0 = 4$, следовательно, при $x_0 = y_0 = 0$ вклад взаимодействия электрон–ядро в среднее значение E_{OC} оказывается больше, а относительная ошибка растет по сравнению со случаем $x_0 = 0$ и $y_0 = 4$.

Таким образом, становится очевидным, что для достижения приемлемой точности в области $h \sim 1 a_B$ в пробной функции необходимо в явном виде учитывать присутствие в полупространстве атомного ядра. Из выше сказанного следует, что такому требованию должна отвечать пробная ВФ вида

$$\psi_{tr,2}(x, y, z) = e^{-\alpha\sqrt{x^2+y^2+(z-h)^2}} \times \sum_{\substack{k=1 \\ i,j=0}}^{\infty} \alpha_{kij} \cos\left(\frac{2\pi i}{kL}(x+x_0)\right) \cos\left(\frac{2\pi j}{kL}(y+y_0)\right) e^{-\beta_{kij}z}. \quad (16)$$

Сразу заметим, что пробная функция с разложением по базису, состоящему из косинусов и синусов, была исследована и не показала заметного улучшения точности по сравнению с (16).

Из вычислений следует, что приемлемой относительной ошибки можно достичь, ограничиваясь в (16) членами суммы с $k = 1, 2$ и $i, j = 0, \dots, 4$. Результаты расчетов с такой пробной ВФ $\psi_{tr,2}$ представлены в табл. 3. Как видно из таблицы явный учет пучности ВФ в окрестности ядра приводит к значительному улучшению точности во всех случаях, когда размеры пучностей ВФ вблизи границы и вблизи ядра сопоставимы. Однако, для $h \gg 1 a_B$ ошибка увеличилась. В действительности, относительную ошибку при таких параметрах можно уменьшить, выбрав другой набор членов ряда из (16) и сформировав более подходящую для этих параметров пробную функцию. Кро-

ме того, пробные функции, основывающиеся на (16), имеют за счет множителя $\exp(-\alpha\sqrt{x^2+y^2+(z-h)^2})$ существенное преимущество перед $\psi_{tr,1}$ (15). Так как при создании $\psi_{tr,1}$ мы предполагали $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma) < 0$, то правильное поведение пробной ВФ в окрестности границы обеспечивается множителями вида $\exp(-\beta_{kij}z)$ (13), которые меняют логарифмическую производную ВФ по координате z . Но в случае, когда условие $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma) < 0$ нарушается, получение правильной логарифмической производной станет возможным только в случае, когда хотя бы некоторые из $\beta_{kij} < 0$, что сделает $\psi_{tr,1}$ неограниченной при $z \rightarrow +\infty$. Это нарушает требование $\psi \rightarrow 0$ при $z \rightarrow +\infty$, и делает $\psi_{tr,1}$ непригодной при расчетах с такими $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma)$. В то же время пробные функции, основывающиеся на (16), за счет множителя $\exp(-\alpha\sqrt{x^2+y^2+(z-h)^2})$ могут как удовлетворять условию $\psi \rightarrow 0$ при $z \rightarrow +\infty$, так и иметь правильную логарифмическую производную по координате z .

Результаты минимизации функционала $E[\psi_{tr,2}]$ для случая с $\lambda_0 = 0, +1$ и периодической частью $\lambda_p(x, y)$ вида (12) представлены в табл. 4.

Из таблицы видно, что относительная ошибка значительно уменьшилась. Этот факт объясняется тем, что при таких параметрах ВФ в основном локализована в окрестностях ядра, а форма ВФ вблизи ядра практически совпадает с ВФ свободного атома водорода, соответствующей множителю $\exp(-\alpha\sqrt{x^2+y^2+(z-h)^2})$ в $\psi_{tr,2}$. Таким образом, недостатки компоненты $\psi_{tr,2}$, описывающей поведение ВФ в окрестностях границы, дают поправки меньшие, чем в случае с $\lambda_0 = -1 \text{ Ha} \times a_B$. При этом в случае смещения атомного ядра в сторону границы, вклад от взаимодействия электрон–границы растет, и вместе с ним растет ошибка. Суммируя данные из табл. 3, 4, можно сделать вывод, что для сохранения равномерного уровня ошибки при вычислениях с уменьшением h , когда вклад

Таблица 4. Среднее значение энергии основного состояния при $\lambda_0 = 0 \text{ Ha} \times a_B, 0.5 \text{ Ha} \times a_B$

Положение ядра			E_{OC}, Ha		
h, a_B	x_0, a_B	y_0, a_B	МКЭ	$\psi_{tr,2}$	Отн. ош. 2(%)
$\lambda_0 = 0 \text{ Ha} \times a_B$					
3	0	0	-0.5057	-0.5053	0.0725
	0	2	-0.5085	-0.5073	0.2294
	0	4	-0.51198	-0.5117	0.0612
	2	2	-0.5082	-0.5073	0.1705
1	0	0	-0.5586	-0.5569	0.3097
	0	2	-0.6306	-0.6253	0.8458
	0	4	-0.7220	-0.7116	1.4358
	2	2	-0.6241	-0.6189	0.8332
$\lambda_0 = 0.5 \text{ Ha} \times a_B$					
3	0	0	-0.5011	-0.5009	0.0333
	0	2	-0.5022	-0.5025	-0.0531
	0	4	-0.5036	-0.5033	0.0529
	2	2	-0.5023	-0.5025	-0.0332
1	0	0	-0.4884	-0.4887	<0.0001
	0	2	-0.5237	-0.5265	0.3218
	0	4	-0.5678	-0.5757	0.6443
	2	2	-0.5213	-0.5244	0.2347

взаимодействия электрон–граница растет, необходимо модифицировать $\psi_{tr,2}$, используя в (16) все большее количество членов. Как следствие, за счет увеличения количества вариационных параметров будет расти время вычислений. Также заметим, что при минимизации функционала $E[\psi_{tr,2}]$ оказывается необходимым на каждой итерации вычислять трехмерные интегралы, в результате чего вычисление E_{OC} посредством МКЭ оказывается менее затратным по времени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение еще раз отметим, что в предложенной в работе модели адсорбции атомарные электроны не обобществляются адсорбентом. При этом воспроизводится ситуация, наблюдаемая в экспериментах с рассеиванием He и He^+ на металлической поверхности [27, 28], когда сдвиг уровней энергии в адсорбированном атоме зависит только от расстояния между атом-

ным ядром и границей и от кристаллической структуры вещества, а его местоположение относительно поверхности образца полностью определяется периодическими характеристиками кристаллической решетки адсорбента.

Прямые численные вычисления [43, 44] показывают, что течение процесса адсорбция атома H на плоской гладкой поверхности образца с кристаллической структурой можно представить как суперпозицию двух различных режимов. В первом случае основной вклад в энергию связи атома дает взаимодействие электрон–ядро. При этом электрон при любых расстояниях между ядром и границей h преимущественно локализован в окрестности ядра, пучность ВФ вблизи ядра существенно больше пучности вблизи границы, а энергия основного состояния атома при $h \rightarrow \infty$ стремится к энергии основного состояния свободного атома. Во втором случае, когда преобладает взаимодействие электрон–граница, то электрон преимущественно локализован в окрестностях границы, пучность ВФ вблизи ядра существенно меньше пучности вблизи границы, а при $h \rightarrow \infty$ энергия основного состояния атома стремится к энергии основного состояния электрона в пустом полуограниченном пространстве в отсутствие атомного ядра.

Такая интерпретация данных позволяет сформулировать требования к пробной ВФ в вариационном подходе к этой и аналогичным задачам. Искомая пробная ВФ должна отображать периодические характеристики ограничивающей полупространство материи, обеспечивать корректную нормальную логарифмическую производную в каждой точке граничной поверхности и формировать пучность в окрестностях атомного ядра.

Как показывают расчеты, сконструированная на основании таких требований пробная ВФ не только обеспечивает относительную ошибку величиной порядка процента при минимальном числе вариационных параметров для реалистичных значений $\lambda(\mathbf{r}_\Sigma)$, но и полностью воспроизводит все особенности энергетических профилей, полученных с помощью МКЭ [43, 44].

Также следует отметить, что с точки зрения скорости вычислений применение прямых численных методов оказывается предпочтительнее вариационных, поэтому вариационные методы целесообразно применять главным образом с целью перекрестной проверки результатов. Кроме того, построение адекватной пробной функции позволяет лучше понять механизм воздействия граничного условия Робена на профиль волновой функции и энергию уровня при различных значениях параметров системы.

- [1] Jaskólski W. // Phys. Rep. **271**. (1996). 1.
- [2] Sabin J.R., Brändas E.J. (eds). Theory of Confined Quantum Systems. Adv. Quant. Chem. **57-58**. Elsevier. Amsterdam, 2009.
- [3] Sen K.D. Electronic Structure of Quantum Confined

Atoms and Molecules. Springer, 2014.

- [4] Ley-Koo E. // Rev. mex. fis. **64**(4), México, jul./ago. (2018).
- [5] Lee S.-Y., Lee J.-H., Kim Y.-H. et al. // Processes. **10**(2). (2022).

- [6] *Muhammad R. Usman* // Renewable and Sustainable Energy Reviews. **167**. (2022).
- [7] *Kushwaha J., Singh R.* // Inorganic Chemistry Communications. **152**. (2023).
- [8] *Wang T., Husein D.Z.* // Environ Sci. Pollut. Res. **30**, 8928 (2023).
- [9] *Wenyi Huo, Shiqi Wang, Javier Dominguez-Gutierrez F. et al.* // Materials Research Letters. **11**(9), 713 (2023).
- [10] *Nelli D, Mastronardi V, Brescia R. et al.* // Nano Lett. **23**. 2644 (2023).
- [11] *Pengcheng Wu, Yongjie Jiang, Wenxia Lin et al.* // Hydrometallurgy. **221**. 106138 (2023).
- [12] *Levine J.D.* // Phys. Rev. A. **140**. 586 (1965).
- [13] *Zhenpeng Liu, Lin D.L.* // Phys. Rev. B. **28**. 4413 (1983).
- [14] *Babiker M., Tilley D.R.* // Proc. R. Soc. A. **378**(1774). 369 (1981).
- [15] *Kovalenko A.F., Sovyak E.N., Holovko M.F.* // Int. J. Quant. Chem. **42**. 321 (1992).
- [16] *Yueh Shan, Tsin-Fu Jiang, Lee Y.C.* // Phys. Rev. B. **31**. 5487 (1985).
- [17] *Cruz S.A., Ley-Koo E., Cabrera-Trujillo R.* // Phys. Rev. A. **78**. 032905 (2008).
- [18] *Méndez-Fragoso R., Ley-Koo E.* // Int. J. Quant. Chem. **111**. 2882 (2011).
- [19] *Ley-Koo E., García-Castelán R.M.G.* // J. Phys. A. **24**. 1481 (1991).
- [20] *Cruz S.A., Ley-Koo E., Marín J.L., Taylor-Armitage A.* // Int. J. Quant. Chem. **54**. 3 (1995).
- [21] *Ley-Koo E., Volke-Sepúlveda K.P.* // Int. J. Quant. Chem. **65**. 269 (1997).
- [22] *Ley-Koo E., Mateos-Cortés S.* // Int. J. Quant. Chem. **46**. 609 (1993).
- [23] *Ley-Koo E., Mateos-Cortés S.* // Am. J. Phys. **61**. 246 (1993).
- [24] *Chaos-Cador L., Ley-Koo E.* // Int. J. Quant. Chem. **103**. 369 (2005).
- [25] *Shan Y.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **23**. L1. (1990).
- [26] *Kovalenko A.F., Holovko M.F.* // J. Phys. E: At. Mol. Opt. phys. **25**. L233 (1992).
- [27] *Wethekam S., Valdes D., Monreal R.C., Winter H.* // Phys. Rev. B. **78**. 75423 (2008).
- [28] *Monreal R.C., Goebel D., Primetzhofner D., Bauer.* // Nucl. Instr., **B315**, 206 (2013).
- [29] *Sen K.D., Pupyshev V.I., Montgomery H.E.* // Adv. Quant. Chem. **57**. 25 (2009).
- [30] *Al-Hashimi M.H., Wiese U.-J.* // Ann.Phys. **327**. 1. (2012); *ibid.* **327**. 2742 (2012).
- [31] *Sveshnikov K.A., Tolokonnikov A.V.* // Moscow Univ. Phys. Bull. **68**. 13 (2013).
- [32] *Sveshnikov K., Roenko A.* // Physica B: Cond. Mat. **427**. 118 (2013).
- [33] *Sveshnikov K.A., Silaev P.K., Tolokonnikov A.V.* // Moscow Univ. Phys. Bull. **72**. 29 (2017).
- [34] *Sveshnikov K., Tolokonnikov A.* // Eur. Phys. J. D. **71**. 193.(2017).
- [35] *Artyukova S., Sveshnikov K., Tolokonnikov A.* // Int. J. Quantum Chem. e25965 (2019).
- [36] *Артюкова С.А., Свешников К.А., Силаев П.К., Толоконников А.В.* // Moscow Univ. Phys. Bull. N 4. 20 (2019).
- [37] *Артюкова С.А., Свешников К.А., Силаев П.К., Толоконников А.В.* // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. № 5. 45(2019).
- [38] *Сьярле Ф.* Метод конечных элементов для эллиптических задач. М.: Мир, 1980.
- [39] *Züttel A.* // Materials Today **6**, 24 (2003).
- [40] *Y. Fukai* The Metal-Hydrogen System. Basic Bulk Properties, Springer Series in Materials Science, **21**, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005
- [41] *James M.C., Croot A., May W., Allan N.L.* // J. Phys.: Condens. Matter. **30**. 235002. (2018).
- [42] *Beall Fowler W., Dexter D.L.* // Phys. Rev. **176**. 337 (1968).
- [43] *Silaev P., Tolokonnikov A.* // Phys. Scr. **100**. 015401
- [44] *Силаев П.К., Толоконников А.В.* // Ученые записки физического ф-та Московского ун-та. № 1. 2510101 (2025)

Atomic H over crystal surface: a variational approach

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

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

E-mail: ^asilaeupk@my.msu.ru, ^btolokonnikov@physics.msu.ru

We study the behavior of the lowest electron level of a hydrogen atom confined in the semi-infinite space with a plane surface applying variational methods. The properties of the adsorbent are modeled by the parameter of the Robin boundary condition imposed on the electron wave functions at the boundary. We consider the case of crystalline adsorbent, so we assume that the parameter in Robin condition is a periodic function. It is shown that the periodicity of the parameter should be taken into account when choosing a trial function. Trial wave function should provide the correct relationship between the normal derivative and the wave function value at each point of the boundary and have an antinode at the vicinity of the atomic nucleus. We perform a comparison of the results obtained via the variational approach and via direct numerical calculations.

PACS: 31.15.A-, 34.35.+a, 68.43.-h, 73.20.-r.

Keywords: confined quantum systems, atomic H adsorption, the third kind boundary condition, variational method.

Received 06 February 2025.

Сведения об авторах

1. Силаев Петр Константинович — доктор физ.-мат. наук, профессор; тел.: (495) 939-16-47, e-mail: silaeupk@my.msu.ru.
2. Толоконников Андрей Владимирович — мл. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-16-47, e-mail: tolokonnikov@physics.msu.ru.