

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА КВАНТОВОЙ ТЕОРИИ И ФИЗИКИ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

**«ВЛИЯНИЕ ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ ТРЕТЬЕГО РОДА НА  
ПОВЕДЕНИЕ КВАНТОВЫХ СИСТЕМ»**

Выполнил студент

208м группы:

Эль Хадж Дау К. И.

---

Научный руководитель:  
профессор Силаев П. К.

---

Допущена к защите

Зав. кафедрой \_\_\_\_\_

Москва

2019

# Оглавление

<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	<b>3</b>
<b>1 Физика задачи</b>	<b>9</b>
1.1 Постановка задачи . . . . .	9
1.2 Уравнение Шрёдингера . . . . .	9
1.3 Функционал энергии . . . . .	11
1.4 Задача с двумя ядрами . . . . .	12
<b>2 Численное решение задачи</b>	<b>14</b>
2.1 Описание градиентного динамического метода . . . . .	14
2.2 Обработка особых точек . . . . .	18
<b>ВЫВОДЫ</b>	<b>23</b>
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>	<b>42</b>
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ</b>	<b>43</b>

# ВВЕДЕНИЕ

Исследование квантовых систем, движение которых ограничено в пространстве: заключенных в полости или движущихся в полуограниченном пространстве, привлекло повышенное внимание научных групп по всему миру благодаря необычным физическим и химическим свойствам, которые эти системы проявляют под действием пространственных ограничений [1]. Эти новые свойства, которыми не обладают типичные материалы, обозначили новую эру в синтезе современных материалов, структурированных на наноуровне и привели к развитию отрасли, которая сейчас называется нанотехнологии.

Как и в случае с любыми научными разработками, которые обладают важными технологическими результатами, стандартное исследование играет фундаментальную роль при разработке подходящих моделей для изучения и предсказания физических, а также химических свойств рассматриваемых систем. Ограниченная квантовая система является ярким примером того, когда теория выступает в роли краеугольного камня для объяснения и предсказания новых свойств пространственно ограниченных атомов, молекул, электронов, экситонов, итд. Теоретическое изучение всевозможных ограниченных структур может также предложить и стимулировать дальнейшее экспериментальное исследование. По сути, разработка новых материалов с исключительными свойствами не представляется возможной без соответствующего теоретического моделирования.

Анализ свойств локализованных атомов и молекул [2, 3] вызывает интерес, так как они используются во многих отраслях: для анализа влияния давления на уровни энергии и поляризуемость атомов [4–10], в качестве ячеечной модели в жидком состоянии [11, 12], в полупроводниковых точках [13–18] и в атомах, заключенных в фуллерене [19]. Они также важны в астрофизике [20] для анализа соотношения масса-радиус белых карликов и свойств ионизированной плазмы.

Исследование электронного взаимодействия атомов и ионов с твердой поверхностью необходимо для различного рода приложений таких как: средства анализа поверхностей, детектирование частиц, взаимодействие

плазмы со стенками и катализ. Одним из способов экспериментального исследования микроскопических механизмов взаимодействия атомов с поверхностью является изучение процессов, в которых происходит перенос электронов между поверхностью и атомом. Двумя фундаментальными механизмами переноса электрона являются резонансная нейтрализация и оже-нейтрализация.

Оже-нейтрализация – это двухэлектронный процесс, при котором один электрон с поверхности переходит в связанное (зачастую основное состояние) атома, а энергия и импульс через электрон-электронное взаимодействие передается твердому телу, что приводит к возбуждению электрона на поверхности (появлению электрон-дырочной пары или плазмона). Будучи двухэлектронным процессом, оже-нейтрализация менее эффективна, нежели резонансный перенос заряда (одноэлектронный процесс), поэтому для изучения оже-нейтрализации нам необходимо создать условия, в которых она будет являться единственным наблюдаемым процессом переноса заряда. Эти условия выполняются для комбинации инертный газ - поверхность, так как для невырожденных состояний атома с заполненными электронными оболочками резонансные процессы запрещены по энергии. Благодаря простой электронной структуре, зачастую в качестве модельной системы для изучения оже-нейтрализации используют  $He - Al$ . Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая взаимодействие атомов  $He$  с алюминиевой плоскостью, приведена на Рис.1. Медленные ионы инертного газа падают на металлическую поверхность с большой работой выхода. В этом случае основное состояние атома будет невырожденным по отношению к заполненному электронному уровню поверхности, а возбужденные атомные уровни будут резонировать с незаполненными уровнями металла.

Большое количество экспериментальных и теоретических работ посвящено нейтрализации иона  $He^+$  на металлических поверхностях. Сложные теоретические расчеты сдвига энергии основного состояния показали, что они отличны от классических значений и в результате химического взаимодействия атома с поверхностью могут быть даже отрицательными, если атом расположен на небольшом расстоянии от поверхности.

Эксперимент, результаты которого изложены в [35], заключался в рас-

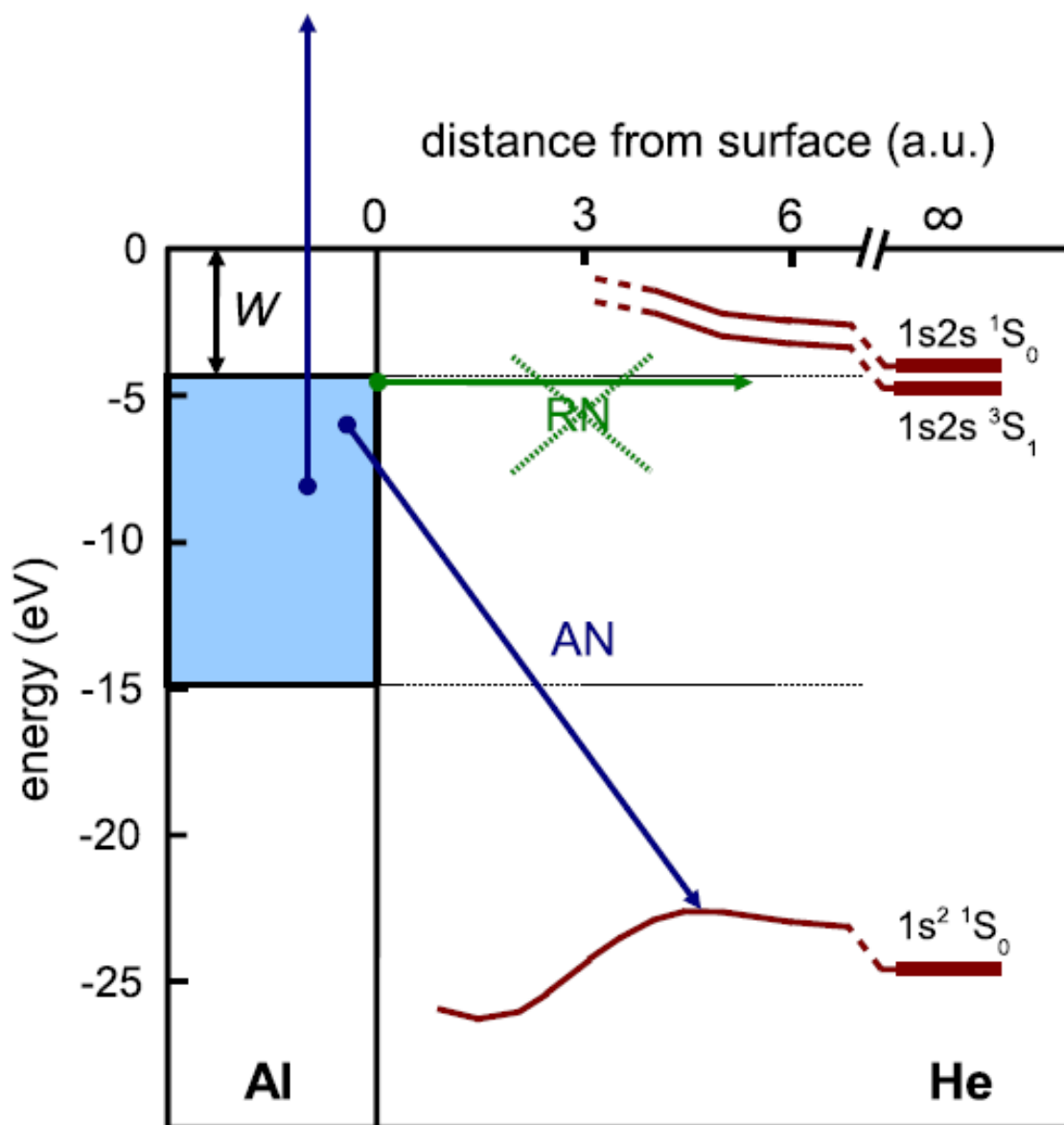


Рис. 1: Энергетическая диаграмма взаимодействия  $He$  с алюминиевой поверхностью.  $W$ : работа выхода; голубая область: заполненные уровни зоны проводимости  $Al$ ; коричневые кривые: энергетические уровни  $He$  как функция расстояния от поверхности для указанных состояний. Зеленая стрела: резонансная нейтрализация (RN); синяя стрела: оже-нейтрализация (AN).

сеянии атомов  $He^0$  и ионов  $He^+$  под скользящими углами на чистых и плоских алюминиевых поверхностях. Мишени проходили несколько циклов напыления ионами  $Ar^+$ , а затем обжигались. Во время напыления мишени вращались, чтобы избежать формирования рельефа на поверхности. Для регистрации углового распределения рассеянных частиц использовались

микроканальные пластины. Схема экспериментальной установки приведена на Рис.2.

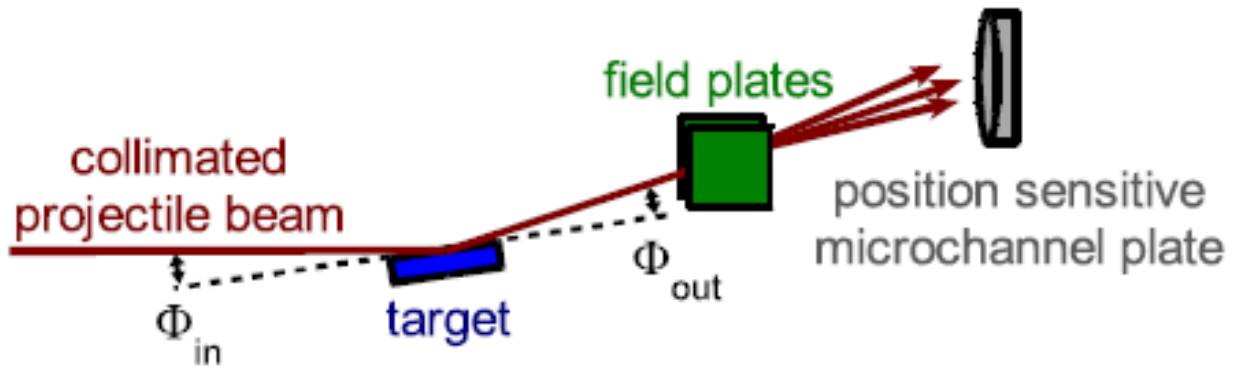


Рис. 2: Схема экспериментальной установки.

В работе [35], в итоге, был получен важный для нас результат: на расстояниях порядка 2 – 4 а.ед. от алюминиевой поверхности, энергия основного состояния  $He$  убывает. Графически этот результат изображен на Рис.3

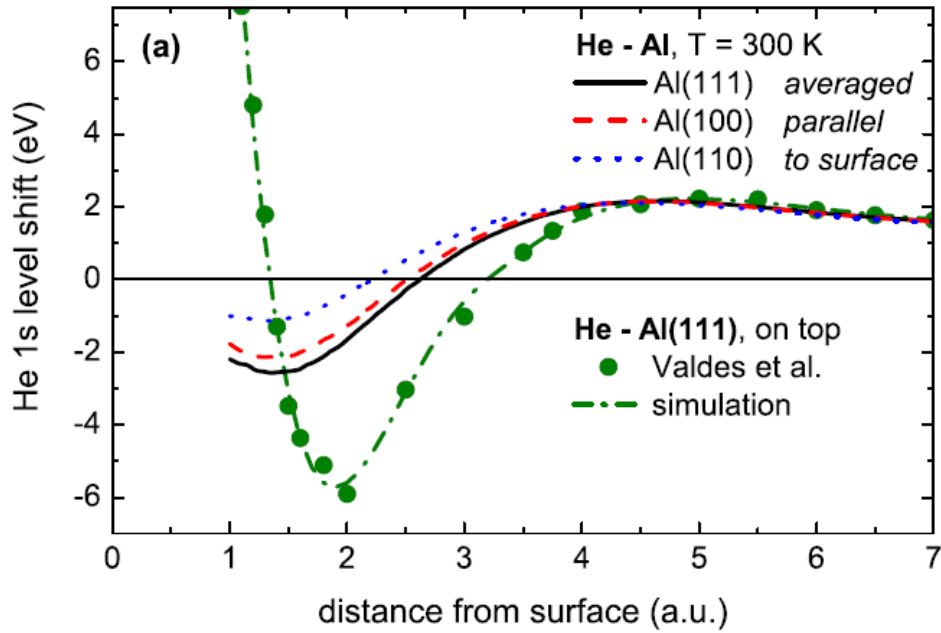


Рис. 3: Сдвиг энергии основного состояния  $He$  как функция от расстояния до алюминиевой поверхности.

В работе [36] определялись скорости оже-нейтрализации ионов  $He^+$  на поверхностях из благородных металлов ( $Au, Ag$ ) и проводилось сравнение с соответствующими значениями для металла свободных электронов ( $Al$ ). В ходе данной работы была построена зависимость энергии основного уровня  $He$  от расстояния до алюминиевой поверхности: на Рис.4 приведен соответствующий график, а также нанесена зона проводимости  $Al$  и невозмущенный  $1s$ -уровень  $He$ .

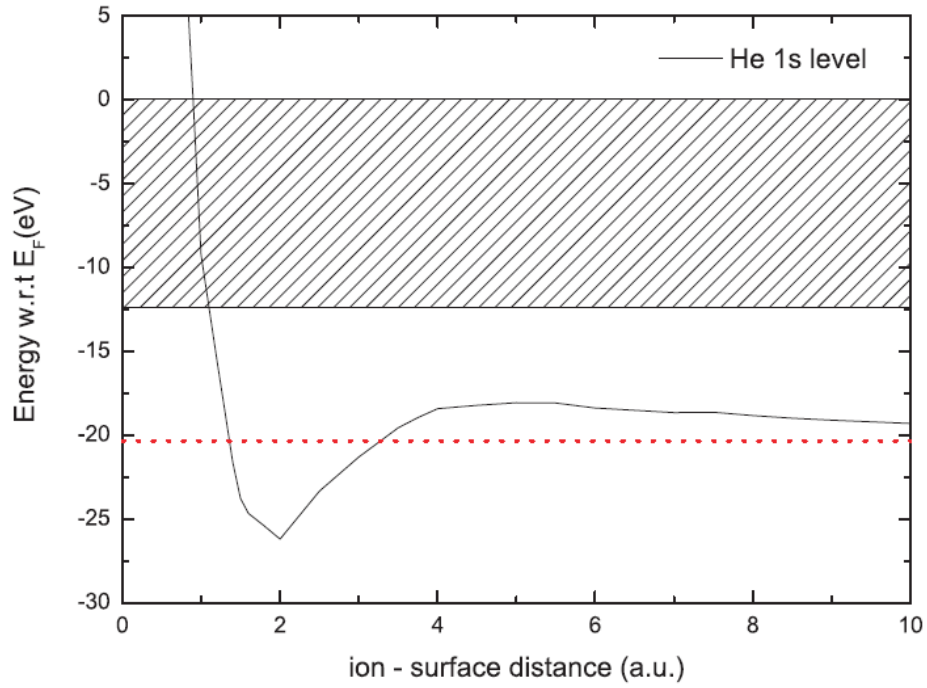


Рис. 4: Расчитанная зависимость  $1s$ -уровня  $He$  от расстояния до алюминиевой поверхности (непрерывная черная линия). Область проводимости алюминиевой поверхности – заштрихованная часть графика. Красная прерывистая линия указывает положение невозмущенного  $1s$ -уровня  $He$ .

На Рис.4, также как и на Рис.3 наблюдается минимум вблизи металлической поверхности. Из сравнения скоростей оже-нейтрализации на  $Au$  и  $Al$  (Рис.5) следует, что они отличаются в 3–4 раза, в зависимости от расстояния до соответствующих поверхностей, а значит свойства поверхностей оказывают влияние на вид энергетических уровней атомов находящихся над ними.

Свойства ограниченного атома водорода также были проанализированы различными способами [6–8, 10, 21–27]. Ограниченный атом гелия

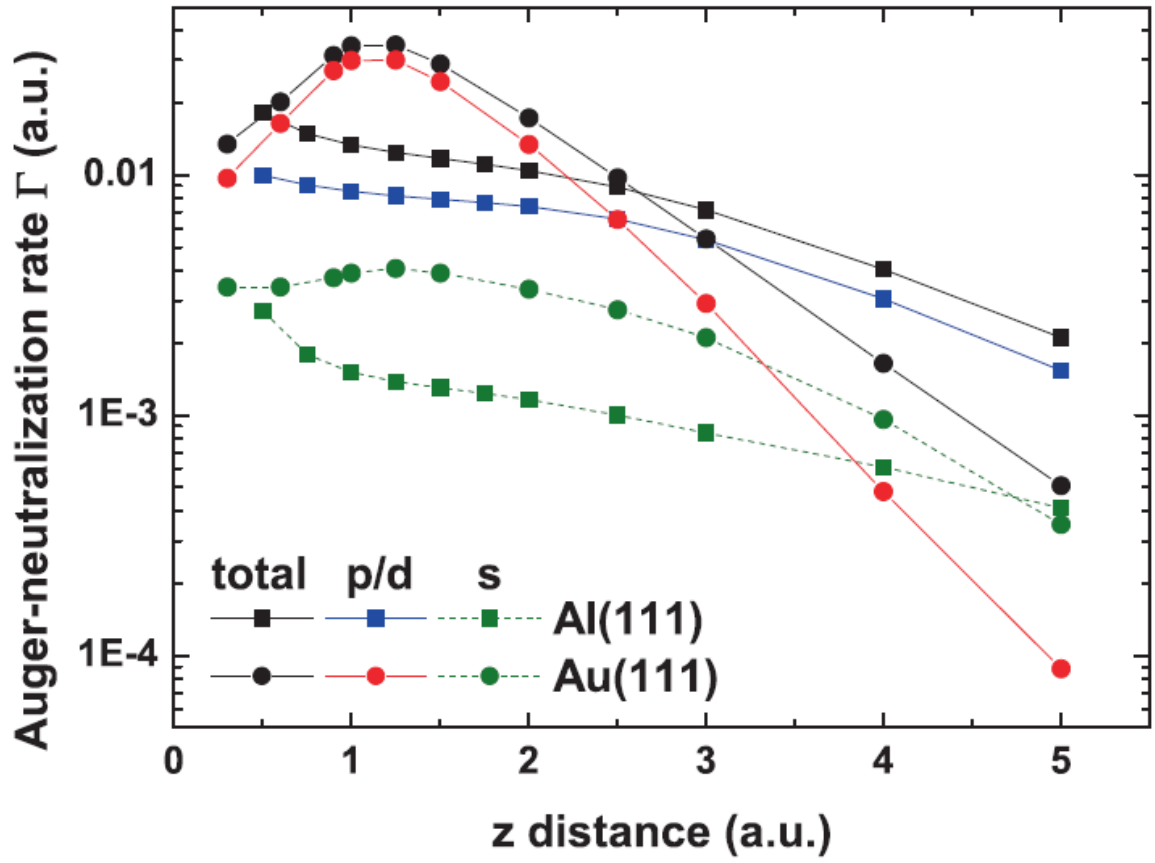


Рис. 5: Скорость оже-нейтрализации  $He$  на  $Au$  и  $Al$  как функция расстояния до соответствующих поверхностей.

тоже был исследован в большом количестве работ [28–34].



# 1 Физика задачи

## 1.1 Постановка задачи

Рассмотрим квантовую систему, состоящую из одиночного водородоподобного атома, расположенного над поверхностью металла. Данные рассеяния атомов H и He на металлах (Ag, Au, Al) из работ [35, 36] показывают, что потенциал взаимодействия является потенциалом притяжения, обладает минимумом и зависит от материала, из которого изготовлена поверхность. Поверхностные эффекты могут быть представлены в виде очень узкого потенциала, который моделируется  $\delta$ -функцией, а  $\delta$ -функция, в свою очередь, соответствует граничным условиям 3-его рода, поэтому мы и будем моделировать взаимодействие электрона с поверхностью при помощи граничных условий Робена.

Для данной системы решается трёхмерное стационарное уравнение Шрёдингера с электростатическим потенциалом и линейными граничными условиями 3-его рода (задача Робена).

Нашим целями являются построение эффективного потенциала рассматриваемой системы и поиск решения уравнения Шрёдингера, соответствующего основному состоянию, путем минимизации функционала энергии. Мы также покажем, что потенциал притяжения действительно обладает минимумом, который обеспечивает удержание атома над поверхностью. Эффект левитации атома над поверхностью потенциально может быть использован для конструирования квантовых ловушек.

## 1.2 Уравнение Шрёдингера

При решении поставленной задачи мы будем пользоваться приближением Борна–Оппенгеймера [37] – это значительно облегчит нашу задачу. Даже для самого легкого атома (атома водорода) отношение массы электрона к массе ядра равно  $1/1836$ . Поэтому движение ядерной подсистемы происходит много медленнее, чем электронной, и для рассматриваемой задачи положение ядра можно считать фиксированными, что позволяет нам решать только лишь уравнение Шрёдингера для электрона в поле непо-

движного ядра. В результате мы получаем эффективный потенциал, который равняется энергии данной задачи, и дальше уже решается квантовая задача для ядра, в полученном эффективном потенциале.

Уравнение Шредингера для стационарного состояния, когда потенциальная энергия частицы не зависит от времени, имеет вид

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (1)$$

где  $\hat{H}$  – оператор Гамильтона – аналог классической функции Гамильтона

$$H = \frac{p^2}{2m} + U(\vec{r}), \quad (2)$$

в которой  $\vec{p}$  и  $\vec{r}$  заменены операторами импульса  $\hat{p}_x$ ,  $\hat{p}_y$ ,  $\hat{p}_z$  и координаты  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$ ,  $\hat{z}$ :

$$p_x \rightarrow \hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \quad p_y \rightarrow \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \quad p_z \rightarrow \hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z},$$

$$x \rightarrow \hat{x} = x, \quad y \rightarrow \hat{y} = y, \quad z \rightarrow \hat{z} = z,$$

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + U(x, y, z) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + U(x, y, z).$$

Уравнение (1) называют стационарным уравнением Шредингера. Для трехмерной системы с массой  $m$  в поле с потенциалом  $U(\vec{r})$  оно принимает вид:

$$-\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) \Delta \psi(\vec{r}) + U(\vec{r})\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}), \quad (3)$$

где  $\Delta$  – лапласиан.

В данной работе рассматривается краевая задача с граничными усло-

виями третьего рода, которые в общем виде записываются как:

$$\nabla_n \psi + \lambda \psi = 0. \quad (4)$$

### 1.3 Функционал энергии

Функционал энергии имеет следующий вид:

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle + \frac{\lambda}{2} \int d\vec{s} |\psi|^2}{\langle \psi | \psi \rangle}. \quad (5)$$

Подставляем явный вид гамильтониана:

$$E = \frac{\int d^3\vec{r} \left[ \frac{1}{2} \left( \vec{\nabla} \psi \right)^2 + U \psi^2 \right] + \frac{\lambda}{2} \int d\vec{s} \psi^2}{\int d^3\vec{r} \psi^2}. \quad (6)$$

Проварьируем выражение  $\frac{1}{2} \int d^3\vec{r} \vec{\nabla} \psi \vec{\nabla} \psi$  по  $\psi$

$$\delta \left( \frac{1}{2} \int d^3\vec{r} \vec{\nabla} \psi \vec{\nabla} \psi \right) = \frac{1}{2} \left( 2 \int d^3\vec{r} \vec{\nabla} \delta \psi \vec{\nabla} \psi \right) = \int d^3\vec{r} \left[ \vec{\nabla} \left( \delta \psi \vec{\nabla} \psi \right) - \delta \psi \vec{\nabla} \vec{\nabla} \psi \right] \quad (7)$$

для первого слагаемого в правой части (7) используем формулу Остроградского-Гаусса, а второе перепишем воспользовавшись тем, что  $\vec{\nabla} \vec{\nabla} \psi = \Delta \psi$

$$\int d^3\vec{r} \vec{\nabla} \delta \psi = \int d\vec{s} \delta \psi \vec{\nabla} \psi - \int d^3\vec{r} \delta \psi \Delta \psi. \quad (8)$$

Проварьируем выражение  $\frac{\lambda}{2} \int d\vec{s} |\psi|^2$

$$\delta \left( \frac{\lambda}{2} \int d\vec{s} \psi^2 \right) = \frac{\lambda}{2} \int d\vec{s} 2\psi \delta \psi = \lambda \int d\vec{s} \psi \delta \psi. \quad (9)$$

Также вычислим следующие вариации

$$\delta \left( \int d^3\vec{r} U \psi^2 \right) = \int d^3\vec{r} 2U \psi \delta \psi, \quad (10)$$

$$\delta \left( E \int d^3\vec{r} \psi^2 \right) = \int d^3\vec{r} 2E\psi\delta\psi. \quad (11)$$

Собираем второе слагаемое из (8), (10) и (11)

$$\int d^3\vec{r} (-\Delta\psi + 2U\psi - 2E\psi) \delta\psi = - \int d^3\vec{r} (\Delta\psi + 2(E - U)\psi) \delta\psi, \quad (12)$$

и приходим к уравнению Шредингера

$$\psi + 2(E - U)\psi = 0.$$

Сложим первое слагаемое из (8) и (9)

$$\int d\vec{s} \delta\psi \vec{\nabla}\psi + \lambda \int d\vec{s} \psi \delta\psi = \int d\vec{s} (\vec{\nabla}\psi + \lambda\psi) \delta\psi. \quad (13)$$

То есть из (13) мы видим, что минимум функционала (5) автоматически удовлетворяет граничному условию Робена

$$\vec{\nabla}\psi + \lambda\psi = 0.$$

Таким образом мы убедились, что функционал энергии (5) соответствует исследуемой краевой задаче.

## 1.4 Задача с двумя ядрами

Рассмотрим также квантовую систему, состоящую из двух ядер над поверхностью с граничными условиями третьего рода.

Для данной системы построим эффективный потенциал и найдем решение, соответствующее основному состоянию. Получим зависимость энергии от высоты над плоскостью для различных межъядерных расстояний. Как в последствии будет показано, возникает эффект, при котором волновая функция электрона сначала сконцентрирована рядом с ядрами, а при увеличении расстояния между зарядами оказывается локализованной у плоскости.

Функционал энергии и все формулы совпадают с формулами для за-

дачи с одним ядром, за исключением того, что потенциал  $U$  теперь имеет другую форму:

$$U = - \left( \frac{1}{|\vec{r} - \vec{A}|} + \frac{1}{|\vec{r} + \vec{A}|} \right), \quad (14)$$

где  $\vec{A} = \left( \frac{a}{2}; 0; 0 \right)$ ,  $a$  - расстояние между ядрами.

## 2 Численное решение задачи

В пункте 1.3 мы свели краевую задачу (3) – (4) к вариационной задаче с функционалом (5), то есть задача поиска волновой функции удовлетворяющей (3) – (4) заменяется поиском экстремума функционала (5).

Минимизируем функционал с помощью метода Ритца. Будем рассматривать нашу квантовую систему в цилиндрических координатах  $(\rho, \phi, z)$  и заметим, что при таком выборе наша система обладает симметрией относительно вращения по  $\phi$ , тогда численное интегрирование будет производиться только по  $\rho$  и  $z$ , которое осуществим методом трапеции на двумерной сетке размером  $(N * 2N)$ .

Сам метод Ритца заключается в представлении интегралов в виде интегральных сумм и поиске минимума функционала по всем параметрам (значениям волновой функции в узлах решетки – их количество равно  $N * 2N$ ). В качестве начального приближения волновую функцию разумно взять как  $e^{-r}$ , где  $r = \sqrt{\rho^2 + z^2}$ , которая удовлетворяет естественным граничным условиям (убывает как экспонента на бесконечности). Тогда мы получаем  $(N * 2N)$  значений в узлах сетки, которые мы будем двигать градиентным динамическим методом пока не достигнем минимума функционала с заданной точностью.

В нашей задаче эффективную бесконечность, которая определит размеры нашей сетки, положим на расстоянии 10 (см. Рис.6).

Однако в случае задачи с двумя ядрами, симметрия относительно вращения по  $\phi$  отсутствует, поэтому численное интегрирование будем производить в прямоугольных координатах методом трапеции на трехмерной сетке.

### 2.1 Описание градиентного динамического метода

Будем думать о нашей функции как о потенциале в  $n$ -мерном пространстве, в котором движется материальная точка. Последняя движется с трением. Градиент функционала энергии, взятый с обратным знаком, есть в точности сила. Ясно, что точка свалится в тот или иной локальный минимум потенциала.

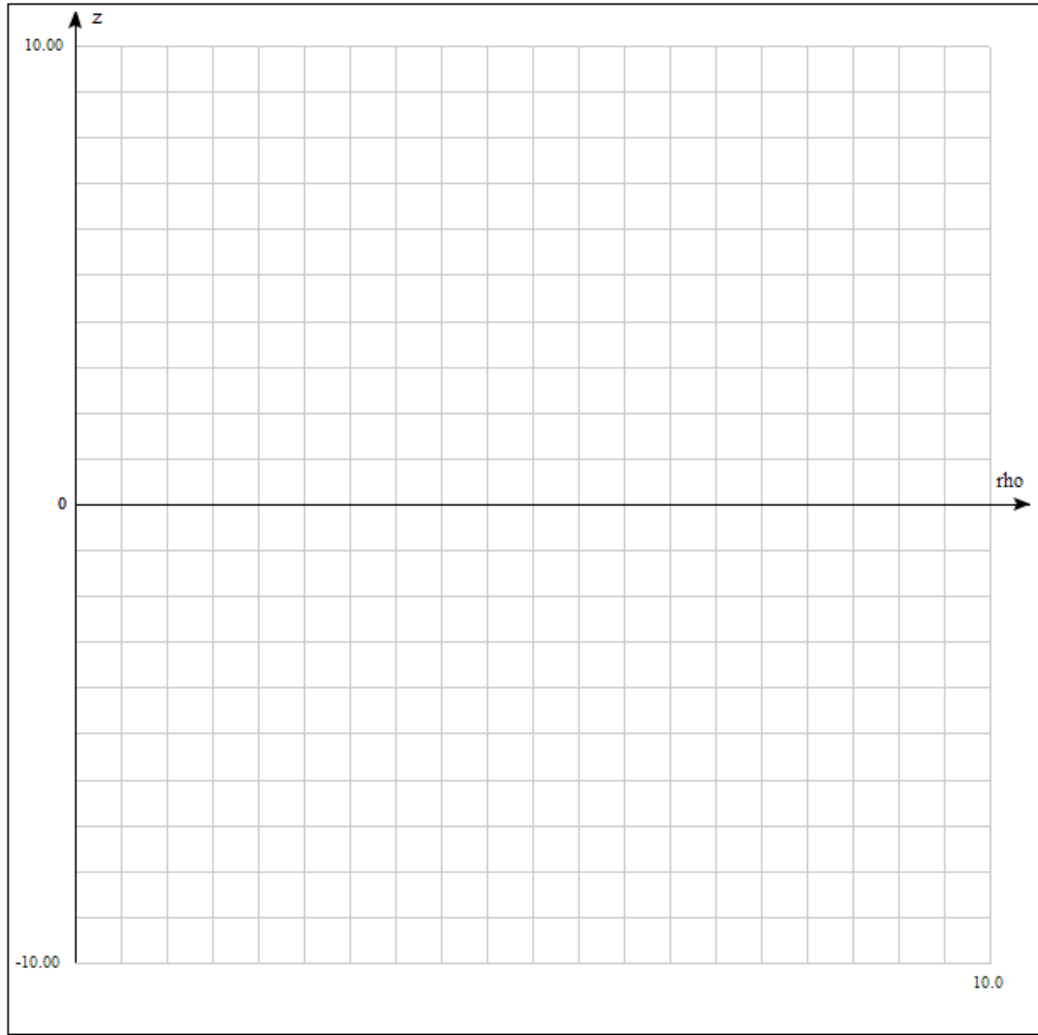


Рис. 6: Программное представление квантовой системы.

Следовательно, численно решая дифференциальное уравнение

$$\ddot{\vec{x}} = -\vec{\nabla}F(\vec{x}) - \gamma\dot{\vec{x}},$$

мы придем в некоторый локальный минимум.

Практически эта идея реализуется так:

Алгоритм:

выбираются два параметра – шаг по времени  $dt$  и коэффициент уменьшения скорости на каждом шаге ( $\beta < 1$ . Например,  $dt = 0.1$  и  $\beta = 0.995$ . Нам совершенно не нужно находить истинную траекторию движения к минимуму. Напротив, нам надо как можно скорее до него дойти, пусть и по не очень-то верной траектории. Поэтому  $dt$  надо выбрать максимально

возможным, при котором процедура еще устойчива. Выбираются начальная точка  $\vec{x}$  и начальная скорость  $\vec{v} = 0$ .

Сдвиг по времени на  $dt$  реализуется так:

$\vec{v} = \vec{v} - \vec{\nabla}F(\vec{x})dt$ . (Это изменение скорости под действием силы. Вычисление силы – это вычисление градиента в данной точке.)

$\vec{v} = \beta\vec{v}$ . (Это аналог трения. «Настоящее» трение должно было бы изображаться как  $\vec{v} = \vec{v} - \gamma\vec{v}dt$ , т. е.  $\beta = 1 - \gamma dt$ , где  $\gamma$  – «настоящий» коэффициент трения. Фактически, затухание определяется именно  $\beta$ , так что удобнее пользоваться двумя независимыми параметрами  $dt$  и  $\beta$ . В противном случае пришлось бы еще следить за тем, чтобы  $\beta$  было положительным, т. е. чтобы  $dt\gamma$  было меньше единицы.)  $\vec{x} = \vec{x} + \vec{v}dt$ . (Это сдвиг в пространстве на новую точку  $\vec{x}$ .)

Здесь существенна правильная последовательность шагов. Именно, смещение на новую точку  $\vec{x} + \vec{v}dt$  реализуется не с использованием «старой» скорости, вычисленной на предыдущем обороте, а с использованием «новой» скорости. Анализ на устойчивость показывает, что процедура с правильной последовательностью шагов гораздо устойчивее. Практически это означает, что величину  $dt$  можно выбрать гораздо большей, чем при неправильной последовательности, т.е. двигаться к минимуму мы будем гораздо быстрее.

Неприятной особенностью алгоритма является наличие настроечных параметров  $dt$  и  $\beta$ . Оптимальные значения существенным образом зависят от конкретной задачи, и универсальных рекомендаций по выбору параметров дать невозможно. В общем, следует брать  $dt$  максимально возможным, при котором алгоритм еще устойчив. Как правило (это эмпирический факт), максимальное  $dt$  для данной задачи почти не зависит от той точки  $\vec{x}$ , в которой мы находимся, т.е. если в начальной точке процедура устойчива, то она (как правило) останется таковой и далее.

Что касается трения, то надо понимать, что в задаче, где велика вероятность разброса, где надо плавно и аккуратно сместиться не очень далеко от начальной точки, целесообразно брать  $\beta$  заметно меньше единицы, например, 0.8. В то же время, если мы находимся далеко от истинного мини-



му, а вероятность разноса не очень велика, то с коэффициентом трения 0.8 мы будем ползти хотя и в правильном направлении, но очень медленно. Так что в этом случае разумнее выбрать  $\beta = 0.995$ . Разумеется, при таком маленьком трении мы, уже достигнув минимума, будем некоторое время вокруг него колебаться, но это компенсируется тем, что мы гораздо скорее до него добежим.

В принципе, динамический метод годится для любых задач, но особенно хорош он для задач с узкими и глубокими оврагами, по крайней мере по сравнению с другими методами. Дело в том, что он (по крайней мере в среднем) ведет себя именно так, как хотелось бы, т. е. катится почти по дну оврага в сторону убывания. Это связано с тем, что в задаче с трением все высокочастотные гармоники (степени свободы поперек дна оврага) высвечиваются гораздо скорее, чем низкочастотные (потери на трение при данной амплитуде тем больше, чем больше частота). При этом на стенки мы залезаем только при поворотах дна оврага, но опять же залезаем не слишком сильно. Более того, та скорость движения вдоль дна, которая накопилась на предыдущих отрезках, как правило, при этом не теряется, поскольку небольшое залезание на стенку приводит просто к повороту скорости в сторону нового направления дна оврага.

При этом алгоритм совершенно не заботится о значениях минимизируемой функции и о величине градиента. Довольно ясно, что по ходу движения и то, и другое вполне может возрасти (например, когда мы поворачиваем вбок, наезжая на стенку оврага при повороте дна оврага). Но это не недостаток метода, а его достоинство – мы фактически ищем точку равновесия, т.е. точку, где градиент обращается в нуль. Как уже было сказано, такую точку можно найти гораздо точнее, чем точку, в которой значение функции минимально. Так что при поиске минимума энергии некоторого поля, с использованием динамического метода мы заведомо получим более точный, без высокочастотного мусора (высокочастотные гармоники высветятся), и, следовательно, более гладкий ответ, который можно будет многократно дифференцировать. Притом мы получим его гораздо быстрее, чем другими методами.

## 2.2 Обработка особых точек

Выбор начального приближения в виде  $e^{-r}$ , где  $r = \sqrt{\rho^2 + z^2}$ , хоть и обеспечивает экспоненциальное убывание на бесконечности, обладает и недостатками, которые проявляются непосредственно во время численного счета. В окрестности ядра производная не существует и, следовательно, разностное дифференцирование на узле, который совпадает с точкой, в которую помещено ядро, будет неправильным.

Эту проблему мы можем обойти несколькими способами:

1. Можно взять небольшой отступ от начала координат, чтобы узел сетки не совпадал с положением ядра. Таким образом мы можем избежать деления на машинный ноль, но одновременно с этим ухудшается точность конечного результата.
2. Или же искать волновую функцию в виде

$$\Psi = C_0\psi_0 + \psi_1, \quad (15)$$

где

$$\psi_0 = e^{-r}, \quad (16)$$

$$\psi_1(\vec{0}) = 0. \quad (17)$$

$\psi_1$  можно инициализировать как

$$\psi_1 = re^{-r^2}$$

и при такой инициализации  $\psi_1$  будет удовлетворять условию (17) и обеспечивать необходимую скорость убывания на бесконечности.

Однако, стоит отметить, что поиск решения в виде (15) – (17) не случаен. Покажем это.

Рассмотрим снова уравнение Шредингера

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\Psi + U\Psi = E\Psi.$$

В сферических координатах решение для сферически симметричного потенциала может быть записано в виде:

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R_l(r) Y_l^m(\theta, \phi), \quad (18)$$

где радиальная часть волновой функции  $R_l(r)$  удовлетворяет уравнению

$$-\frac{1}{2}\frac{d^2}{dr^2}[rR_l(r)] + \frac{l(l+1)}{2r^2}[rR_l(r)] + \left[-\frac{Z}{r}\right][rR_l(r)] = E[rR_l(r)]. \quad (19)$$

При  $r \rightarrow 0$  угловой момент и кулоновский потенциал дают наибольший вклад:

$$\frac{d^2}{dr^2}[rR_l(r)] - \frac{l(l+1)}{r^2}[rR_l(r)] + \frac{2Z}{r}[rR_l(r)] = O[rR_l(r)]. \quad (20)$$

Представим решение в виде ряда:

$$R_l(r) = r^l (C_0 + C_1 r + \dots). \quad (21)$$

Приравняем коэффициенты при членах  $l$ -го порядка:

$$(l+2)(l+1)C_1 - l(l+1)C_1 + 2ZC_0 = 0,$$

$$2(l+1)C_1 + 2ZC_0 = 0,$$

$$C_1 = -\frac{Z}{l+1}C_0. \quad (22)$$

Отсюда получается, что

$$R_l(r) = C_0 r^l \left(1 - \frac{Z}{l+1}r + \dots\right) \quad (23)$$

В нашей задаче  $Z = 1$ , а в начале координат волновая функция отлична от 0 только для  $s$ -волны, тогда из (22)  $\Rightarrow C_0 = -C_1$ . Отсюда получается, что первые два слагаемых  $R_l(r)$  будут соответствовать первым двум слагаемым разложения в ряд  $C_0 e^{-r}$  в окрестности нуля. Поэтому мы будем искать решение именно в виде (15) – (17).

Тогда функционал энергии примет вид

$$\begin{aligned}
E[\Psi] = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle + \frac{\lambda}{2} \int d\vec{s} |\Psi|^2}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = & \left( C_0^2 \int \psi_0^2 U d^3\vec{r} + 2C_0 \int \psi_0 \psi_1 U d^3\vec{r} + \right. \\
& + \int \psi_1^2 U d^3\vec{r} + C_0^2 \int \frac{1}{2} \left( \vec{\nabla} \psi_0^2 \right) d^3\vec{r} + 2C_0 \int \frac{1}{2} \vec{\nabla} \psi_0 \vec{\nabla} \psi_1 d^3\vec{r} + \\
& + \int \frac{1}{2} \left( \vec{\nabla} \psi_1 \right)^2 d^3\vec{r} + \int \frac{\lambda}{2} [C_0^2 \psi_0^2 + 2C_0 \psi_0 \psi_1 + \psi_1^2] d\vec{s} \Big) \times \\
& \times \left( C_0^2 \int \psi_0^2 d^3\vec{r} + 2C_0 \int \psi_0 \psi_1 d^3\vec{r} + \int \psi_1^2 \right)^{-1},
\end{aligned} \tag{24}$$

где  $U = -\frac{1}{r}$ .

Рассмотрим пятое слагаемое из числителя функционала энергии (24). В этом слагаемом перебросим вперед оператор  $\vec{\nabla}$ , стоящий перед  $\psi_1$  и применим формулу Остроградского-Гаусса:

$$2C_0 \int \frac{1}{2} \vec{\nabla} \psi_0 \vec{\nabla} \psi_1 d^3\vec{r} = 2C_0 \left[ \int \frac{1}{2} (-\Delta \psi_0) \psi_1 d^3\vec{r} + \int \frac{1}{2} \vec{\nabla} \psi_0 \psi_1 d\vec{s} \right]. \tag{25}$$

Теперь сложим первое слагаемое из правой части (25) со вторым слагаемым из числителя функционала энергии (24), предварительно поделив их оба на множитель  $2C_0$ :

$$\int \frac{1}{2} (-\Delta \psi_0) \psi_1 d^3\vec{r} + \int \psi_0 \psi_1 \left( -\frac{1}{r} \right) d^3\vec{r} = \int \psi_1 \left[ -\frac{1}{2} \Delta \psi_0 - \frac{1}{r} \psi_0 \right] d^3\vec{r}. \tag{26}$$

Таким образом в правой части (26) у нас собирается уравнение Шредингера

$$-\frac{1}{2} \Delta \psi_0 - \frac{1}{r} \psi_0 = -\frac{\hat{p}^2}{2m} \psi_0 + U \psi_0 = E_0 \psi_0, \tag{27}$$

где  $E_0 = -0.5$  и соответствует энергии основного состояния свободного

атома водорода.

Решеточная задача решается только для тех слагаемых, где есть  $\psi_1$ , а остальные берутся аналитически в сферических координатах по полупространству над поверхностью.

Посчитаем интегралы с  $\psi_0$  аналитически, для чего сначала проведем интегрирование по  $r$ , подставим предел, зависящий от  $\theta$  и после этого проинтегрируем по  $\theta$ . Поскольку в задаче имеет место симметрия относительно вращения по  $\phi$ , поэтому интеграл по  $\phi$  мы опустим просто поделив все на  $2\pi$ .

Посчитаем промежуточные вспомогательные интегралы:

$$\int_0^{r_0} e^{-\alpha r} dr = \frac{1 - e^{-\alpha r_0}}{\alpha}, \quad (28)$$

$$\int_0^{r_0} -r e^{-\alpha r} dr = -\frac{1}{\alpha^2} (1 - e^{-\alpha r_0}) + r_0 \frac{e^{-\alpha r_0}}{\alpha}, \quad (29)$$

$$\int_0^{r_0} r^2 e^{-\alpha r} dr = \frac{2}{\alpha^3} (1 - e^{-\alpha r_0}) - \frac{r_0}{\alpha^2} e^{-\alpha r_0} - \frac{r_0}{\alpha^2} e^{-\alpha r_0} - \frac{r_0^2}{\alpha} e^{-\alpha r_0}. \quad (30)$$

Возьмем первое и четвертое слагаемое из (24)

$$C_0^2 \int_V \left[ \frac{1}{2} (\vec{\nabla} \psi_0)^2 - \frac{1}{r} \psi_0^2 \right] \sin \theta d\theta r^2 dr \rightarrow \int_V \sin \theta d\theta r^2 dr \left[ \frac{1}{2} e^{-2r} - \frac{1}{r} e^{-2r} \right]. \quad (31)$$

Используем результаты интегралов (29), (30) для подсчета интеграла (31)

$$\begin{aligned} & \int_V \sin \theta d\theta r^2 dr \left[ \frac{1}{2} e^{-2r} - \frac{1}{r} e^{-2r} \right] = \\ & = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin \theta d\theta \left[ \frac{1}{\alpha^3} - \frac{1}{\alpha^3} e^{-\alpha r_0} - \frac{r_0}{\alpha^2} e^{-\alpha r_0} - \frac{r_0^2}{2\alpha} e^{-\alpha r_0} + \frac{1}{\alpha^2} e^{-\alpha r_0} - \frac{1}{\alpha^2} + \frac{r_0}{\alpha} e^{-\alpha r_0} \right] \end{aligned} \quad (32)$$

В нашем случае коэффициент  $\alpha = 2$ , а  $r_0 = \frac{h}{\cos \theta}$ , где  $h$  - расстояние

от ядра до поверхности. Произведем замену переменных

$$y = \frac{1}{\cos \theta} \Rightarrow dy = \frac{\sin \theta}{\cos^2 \theta} d\theta \Rightarrow \sin \theta d\theta = \frac{1}{y^2} dy$$

и перепишем (32) и воспользуемся методом неопределенных коэффициентов:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty dy \left[ \frac{1}{8y^2} + \frac{h}{4y} - \frac{1}{4}h^2 \right] e^{-2hy} &= \left[ A \frac{1}{y} + B \right] e^{-2hy} \Big|_1^\infty = \\ &= -A \frac{1}{y^2} e^{-2hy} - 2h \frac{A}{y} e^{-2hy} - 2hB e^{-2hy}. \end{aligned} \quad (33)$$

Из (33) следует, что  $A = -\frac{1}{8}$ ,  $B = \frac{h}{8}$  и в итоге, учитывая вклад от интегрирования по полупространству над плоскостью параллельной поверхности и проходящей через точку, в которой находится ядро, получаем:

$$\begin{aligned} \int_V \left[ \frac{1}{2} \left( \vec{\nabla} \psi_0 \right)^2 - \frac{1}{r} \psi_0^2 \right] \sin \theta d\theta r^2 dr &= -\frac{1}{8} - \frac{1}{8} + \frac{1}{8} (1-h) e^{-2h} = \\ &= \frac{1}{8} [(1-h) e^{-2h} - 2]. \end{aligned} \quad (34)$$

Пользуясь алгоритмом изложенным выше, также посчитаем и интеграл, стоящий на первом месте в знаменателе (24) и получим, что

$$\int_V \psi_0^2 \sin \theta d\theta r^2 dr = \frac{1}{4} + \frac{1}{4} - \frac{1}{4} (1+h) e^{-2h} = \frac{1}{4} [2 - (1+h) e^{-2h}]. \quad (35)$$

В итоге, мы посчитали часть интегралов аналитически, часть собралась в стационарное уравнение Шредингера для свободного атома водорода, а остальные считаются численно на решетке. Теперь мы видим, что производные и по  $C_0$ , и по  $\psi_1$  являются повсюду гладкими и применение разностного дифференцирования абсолютно корректно.

# ВЫВОДЫ

Мы выполнили вычисления для значений  $\lambda = 0.75; 0.5; 0.25; 0; -0.25; -0.5$  и для каждой  $\lambda$  построили график зависимости  $E = E(z_0)$ , где  $z_0$  – расстояние от атома до плоскости. Полученные потенциалы имеют минимумы, положения которых приведены в таблице 1. Оценка точности вычислений производилась путем изменения  $N$  и составила  $10^{-4}$ .

$\lambda$	0.75	0.5	0.25	0	-0.25	-0.5
$z_0$	1.8857	0.9095	0.5801	0.4179	0.3223	0.2623
$E$	-0.5015	-0.5242	-0.5824	-0.6796	-0.8189	-1.0037

Таблица 1: Величина и положения минимумов потенциалов.

Объясним полученные результаты. Действительно, из уравнения Шрёдингера (3) мы видим, что  $\psi'' \sim -E\psi$ , а из граничного условия (4), что  $\psi' = -\lambda\psi$ . По определению  $\psi''$  описывает скорость изменения  $\psi'$ . Значение  $\lambda = 1$  соответствует волновой функции электрона в присутствии одного лишь ядра, которая в этом случае будет симметрична относительно начала координат. Волновая функция  $\psi$  ведет себя как  $e^{-r}$ , при  $r \rightarrow \infty \Rightarrow \psi' < 0$ , а, например, при  $\lambda = 0$  (граничное условие Неймана)  $\psi' = 0$ , значит нам необходимо увеличить скорость изменения  $\psi'$  для того, чтобы удовлетворить граничному условию, что соответствует уменьшению значения энергии. При  $\lambda < 0$ , чтобы удовлетворить граничному условию необходимо:  $\psi' > 0 \Rightarrow$  значение  $\psi''$  должно увеличиться еще сильнее, что соответствует еще большему уменьшению значения энергии. Таким образом при уменьшении  $\lambda$  мы должны наблюдать все более и более глубокие минимумы энергии, а их положение должно смещаться все ближе и ближе к началу координат, что и отражено на Рис. (7 - 18).

Для случая двух ядер, мы выполнили вычисления для значений  $\lambda = 0.5; 0; -0.5; -1; -1.5; -2; -2.5$  и построили графики зависимости  $E = E(a, h)$ , где  $h$  - расстояние от атома до плоскости,  $a$  - расстояние между ядрами. Точность вычислений оценивалась по разности значений от сеток с разным числом узлов и дает 4 верных знака после запятой.

Профили эффективных потенциалов для различных значений  $\lambda$  при

фиксированных межъядерных расстояниях  $a$  приведены на Рис. (19 - 24). Мы можем видеть, что по мере увеличения межъядерного расстояния минимум потенциала смещается все дальше от плоскости.

Также был обнаружен интересный эффект, который заключается в том, что когда расстояние между ядрами мало, то волновая функция электрона сконцентрирована рядом с зарядами, но по при увеличении межъядерного расстояния она перемещается от зарядов к плоскости. Описанный выше эффект обусловлен тем, что в случае когда волновая функция оказывается локализованной у плоскости, электрон собирает отрицательную потенциальную энергию не только от ядер но и от плоскости. На Рис. (25 - 26) изображено пространственное распределение волновой функции, которое наглядно иллюстрирует этот эффект. На Рис.25 мы видим, что волновая функция электрона локализована рядом с зарядом, в то время как на Рис.26 волновая функция электрона локализована у плоскости, а максимум лежит на перпендикуляре опущенном из заряда на плоскость.

В случае отсутствия зарядов, рядом с плоскостью ( $\lambda < 0$ ) находится непрерывный спектр. Решение свободного движения имеет вид:

$$\Psi_{free} = e^{-|\lambda|z} e^{ik_x x} e^{ik_y y} \quad (36)$$

и обладает энергией:

$$E_{free} = -\frac{\lambda^2}{2} + \frac{k_x^2}{2} + \frac{k_y^2}{2}. \quad (37)$$

Если  $k_x = k_y = 0$ , то мы получаем состояние с отрицательной энергией

$$E_{free} = -\frac{\lambda^2}{2}. \quad (38)$$

Пока ядро находится далеко от плоскости, мы имеем обычный атом водорода, наличие плоскости на нем практически никак не сказывается и волновая функция убывает экспоненциально. Однако вблизи плоскости наблюдается другая картина. Если  $|\lambda| > 1$ , то энергия (38) лежит ниже, чем энергия связанного состояния при одном ядре, но необходимо учесть еще и кулоновское притяжение ядра, которое тоже дает отрицательный



вклад в энергию. Так как

$$\frac{1}{r} \approx \frac{1}{h} - \frac{\rho^2}{2h^3},$$

то вклад в энергию от притяжения ядра имеет вид:

$$E_{nucl} = -\frac{1}{h} + \frac{\rho^2}{2h^3}. \quad (39)$$

Именно вклад (39) локализует волновую функцию непосредственно под зарядом, у основания перпендикуляра опущенного из ядра на плоскость, потому что второе слагаемое (39), которое, в некотором приближении, представляет из себя осцилляторный потенциал, препятствует ее отклонению. Таким образом, наша осцилляторная волновая функция собирается из плоских волн (36), а ее энергию можно представить в виде

$$E = -\frac{\lambda^2}{2} + 2 \left( \frac{\omega}{2} \right).$$

В случае с двумя зарядами волновая функция будет локализована посередине отрезка, образованного точками оснований перпендикуляров, опущенных из ядер на плоскость. Вклад в энергию от притяжения к ядрам имеет вид:

$$E_{nucl} = -\frac{1}{h} + \frac{\rho_1^2}{2h^3} - \frac{1}{h} + \frac{\rho_2^2}{2h^3}. \quad (40)$$

Можно представить (40) как несимметричный двумерный осцилляторный потенциал с центром в середине отрезка, образованного точками оснований перпендикуляров, опущенных из ядер на плоскость, тогда

$$E_{nucl} \approx C + \frac{k_x \rho_x^2}{2} + \frac{k_y \rho_y^2}{2}. \quad (41)$$

Но в отличие от случая с одним ядром, распределение волновой функции перестает быть симметричным относительно вращения. В задаче с двумя ядрами мы видим, что волновая функция убывает медленнее на отрезке, образованном точками оснований перпендикуляров, опущенных из ядер на плоскость, так как двигаясь по нему мы отдаляемся от одного заряда, но

приближаемся к другому, а, например, в перпендикулярном направлении к отрезку убывает быстрее, так как мы одновременно удаляемся от обоих зарядов. Энергию волновой функции в нашем несимметричном двумерном осцилляторе потенциале представим в виде:

$$E = -\frac{\lambda^2}{2} + \left(\frac{\omega_1}{2}\right) + \left(\frac{\omega_2}{2}\right),$$

который дает нам верный порядок поправки к (38).

На Рис. (19 - 24) мы также можем видеть, что при достаточно больших межъядерных расстояниях, критическое значение, при котором волновая функция сосредоточена возле ядра:  $|\lambda_{crit}| = 1$ , поэтому профили эффективных потенциалов с  $|\lambda| \leq 1$  сливаются, неотличимы друг от друга и не зависят от  $h$ . Профили с  $|\lambda| > 1$  отделяются от профилей  $|\lambda| \leq 1$  при условии, что  $-\frac{\lambda^2}{2} < -\frac{\lambda_{crit}^2}{2} - \frac{1}{a}$ .

Для  $\lambda = -0.5$  в таблице 2 приведены значения равновесных межъядерных расстояний  $a_0$  при различных расстояниях между ядрами и плоскостью, а также соответствующие значения энергии с учетом отталкивания ядер  $E(a_0)$ . Зависимость  $E = E(a)$  при  $h = 10; 2; 0.2$  приведена на Рис. (27 - 29) соответственно. Мы можем видеть, что сначала при уменьшении расстояния между ядрами и плоскостью (при  $h \sim 10 \dots 4$ ) ни равновесное межъядерное расстояние, ни энергия не меняется. При  $h \sim 4 \dots 2$  равновесное межъядерное расстояние увеличивается, в то время как энергия системы с учетом отталкивания ядер начинает понижаться. А когда наши заряды находятся близко к плоскости ( $h \sim 1 \dots 0,2$ ), равновесное межъядерное расстояние уменьшается и становится меньше, чем в случае, когда ядра находились далеко от плоскости и не чувствовали ее влияния, а волновая функция была локализована у зарядов, в то время как минимум энергии углубляется почти в 2 раза.

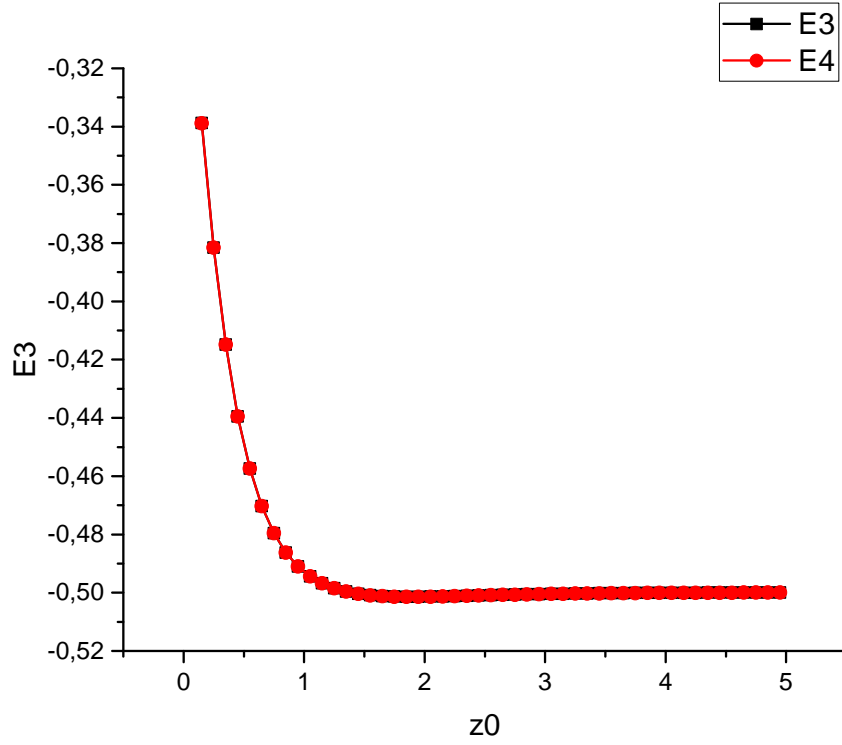


Рис. 7:  $E = E(z_0)$  при  $\lambda = 0.75$ .

$h$	10	7	6	5	4	3
$a_0$	2.0025	2.0025	2.0027	2.0031	2.00771	2.16827
$E$	-0.60261	-0.60261	-0.60261	-0.60265	-0.60322	-0.61078

$h$	2	1	0.7	0.5	0.3	0.2
$a_0$	2.42613	1.96587	1.63333	1.42092	1.35165	1.23213
$E$	-0.67976	-0.92597	-1.05425	-1.15228	-1.22532	-1.22241

Таблица 2: Равновесные межъядерные расстояния при различных расстояниях между ядрами и плоскостью и соответствующие значения энергии с учетом отталкивания ядер для  $\lambda = -0.5$

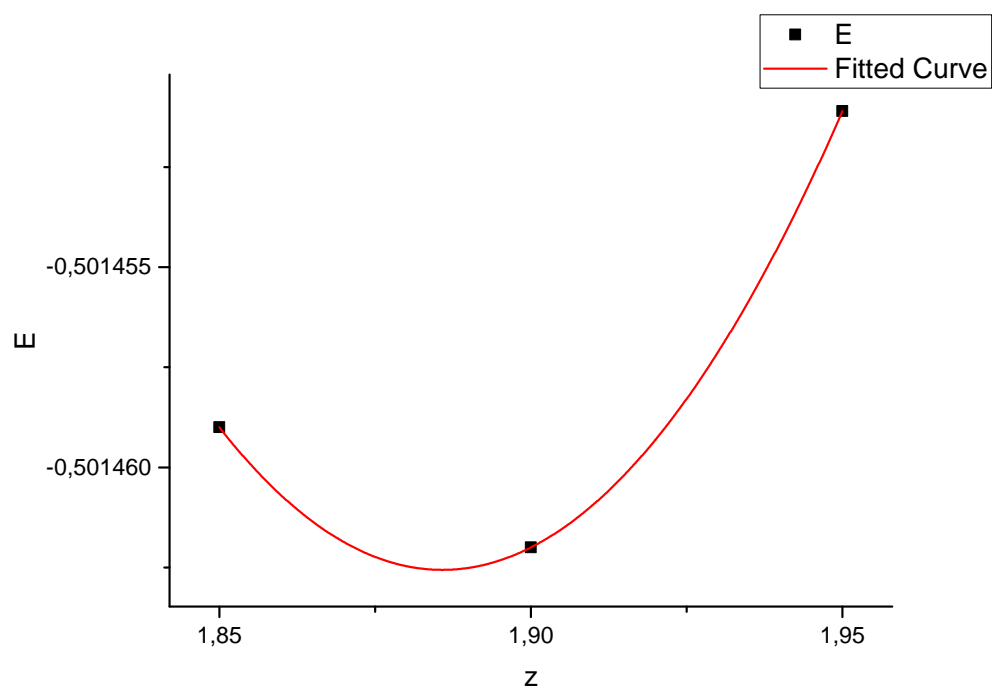


Рис. 8: Минимум  $E = E(z_0)$  при  $\lambda = 0.75$ .

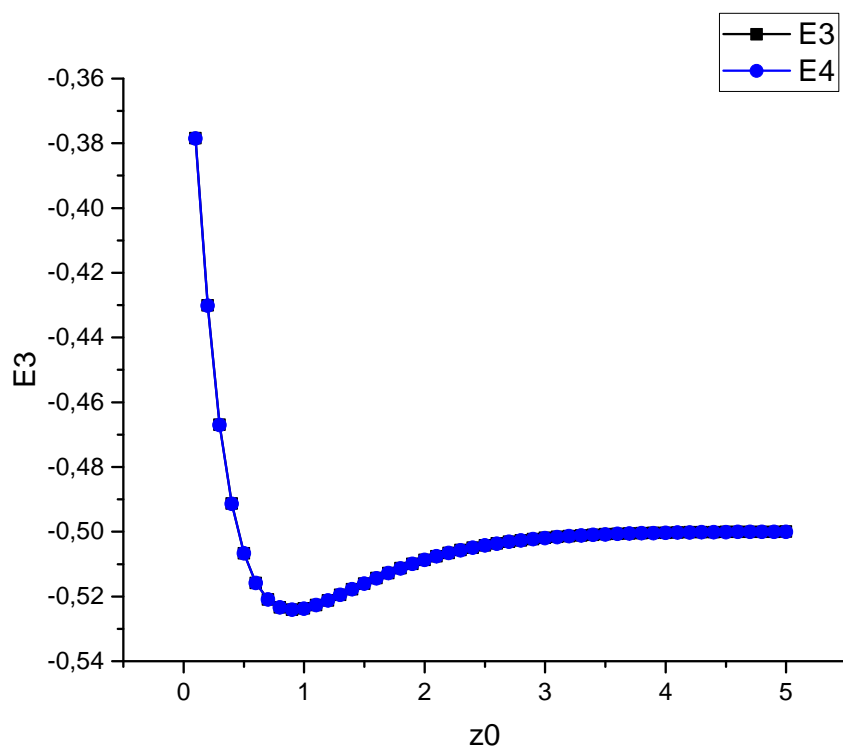


Рис. 9:  $E = E(z_0)$  при  $\lambda = 0.5$ .

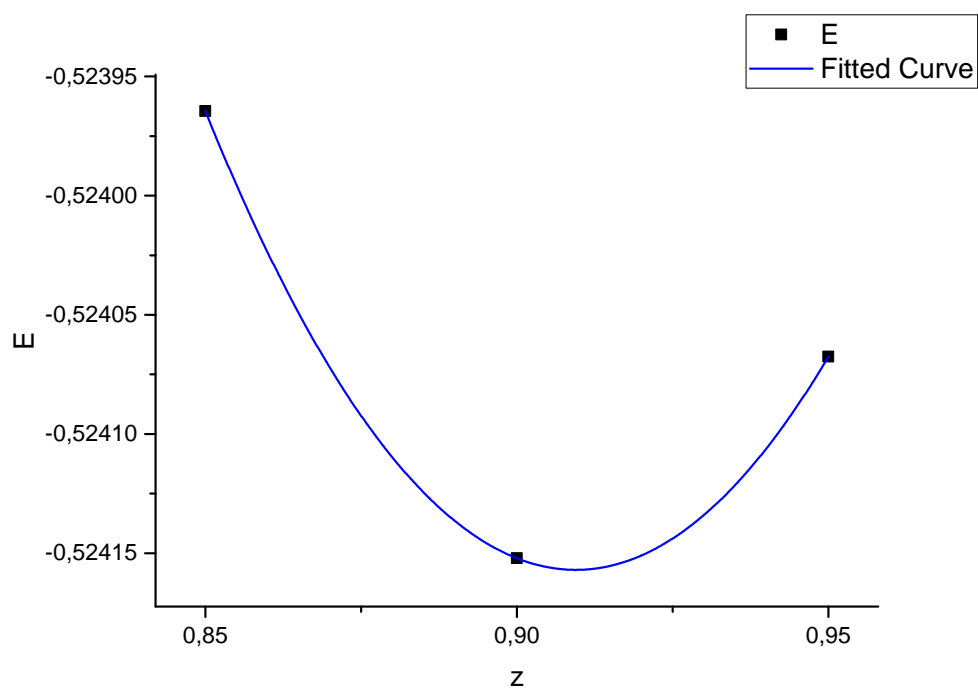


Рис. 10: Минимум  $E = E(z_0)$  при  $\lambda = 0.5$ .

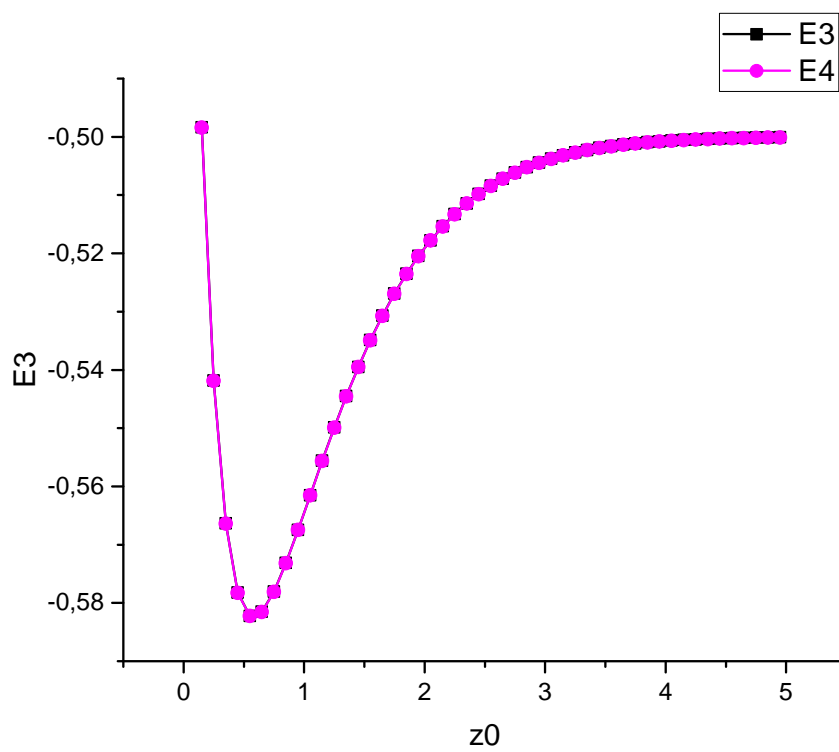


Рис. 11:  $E = E(z_0)$  при  $\lambda = 0.25$ .

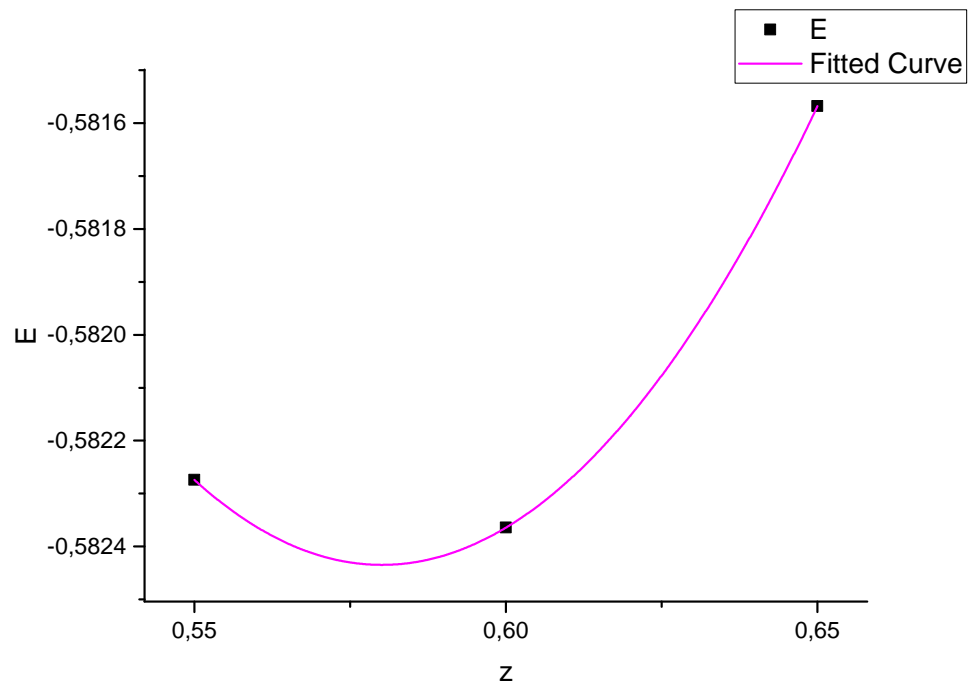


Рис. 12: Минимум  $E = E(z_0)$  при  $\lambda = 0.25$ .

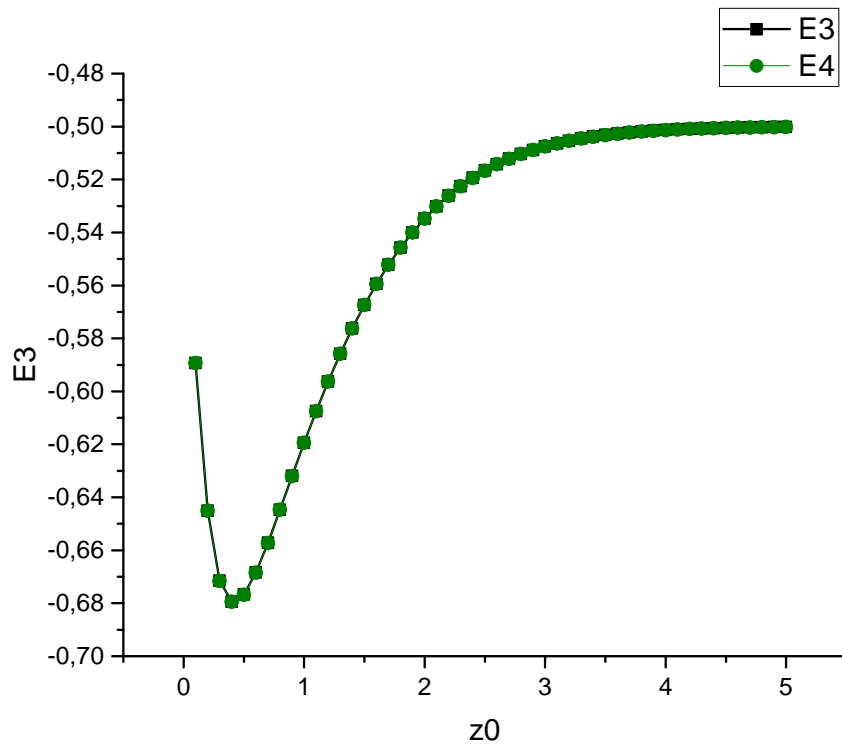


Рис. 13:  $E = E(z_0)$  при  $\lambda = 0.0$ .

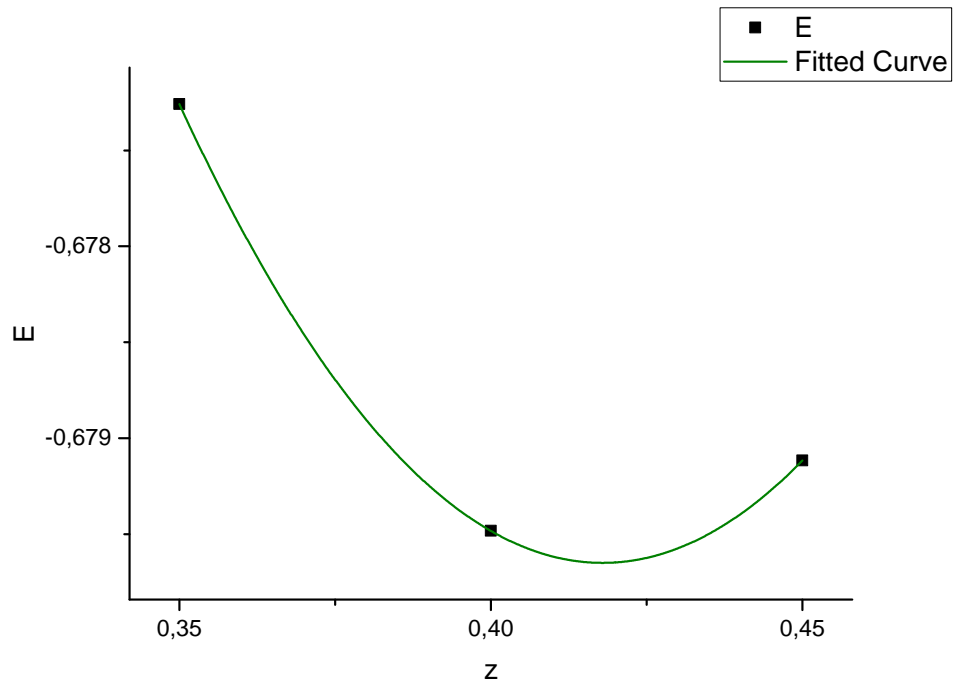


Рис. 14: Минимум  $E = E(z_0)$  при  $\lambda = 0.0$ .

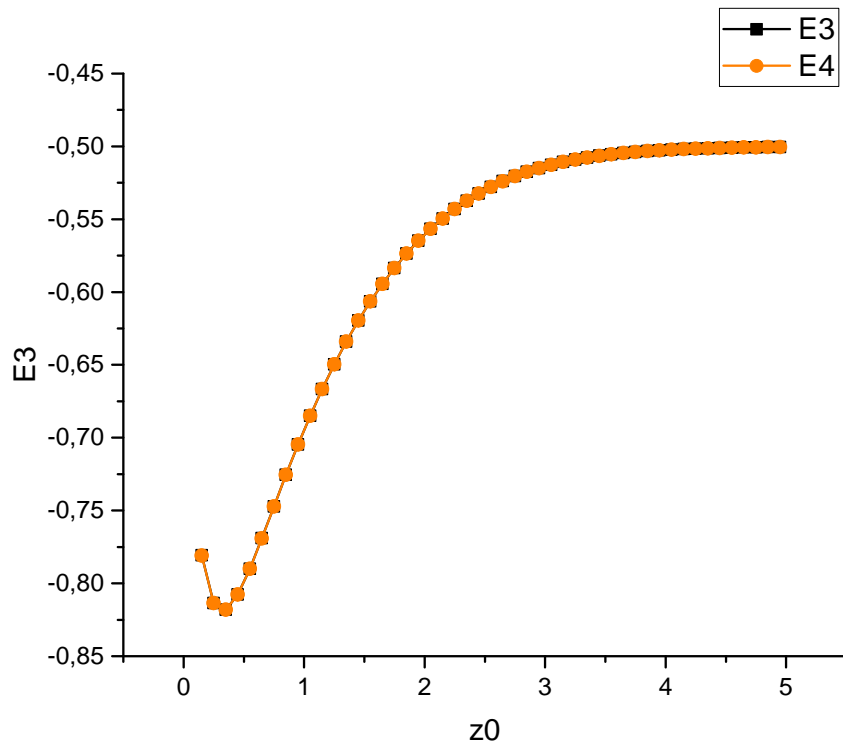


Рис. 15:  $E = E(z_0)$  при  $\lambda = -0.25$ .

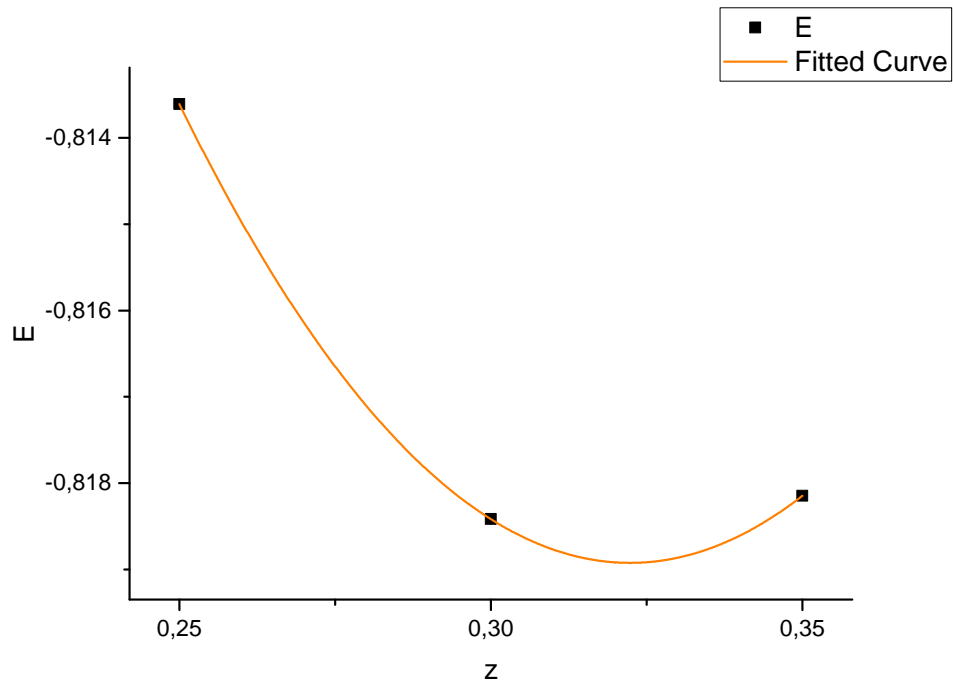


Рис. 16: Минимум  $E = E(z_0)$  при  $\lambda = -0.25$ .

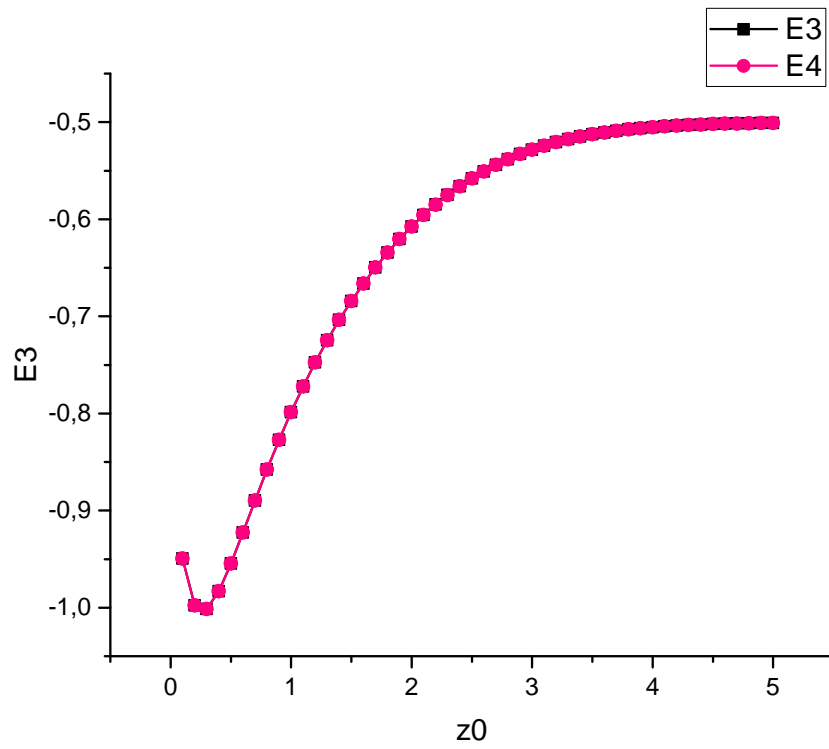


Рис. 17:  $E = E(z_0)$  при  $\lambda = -0.5$ .



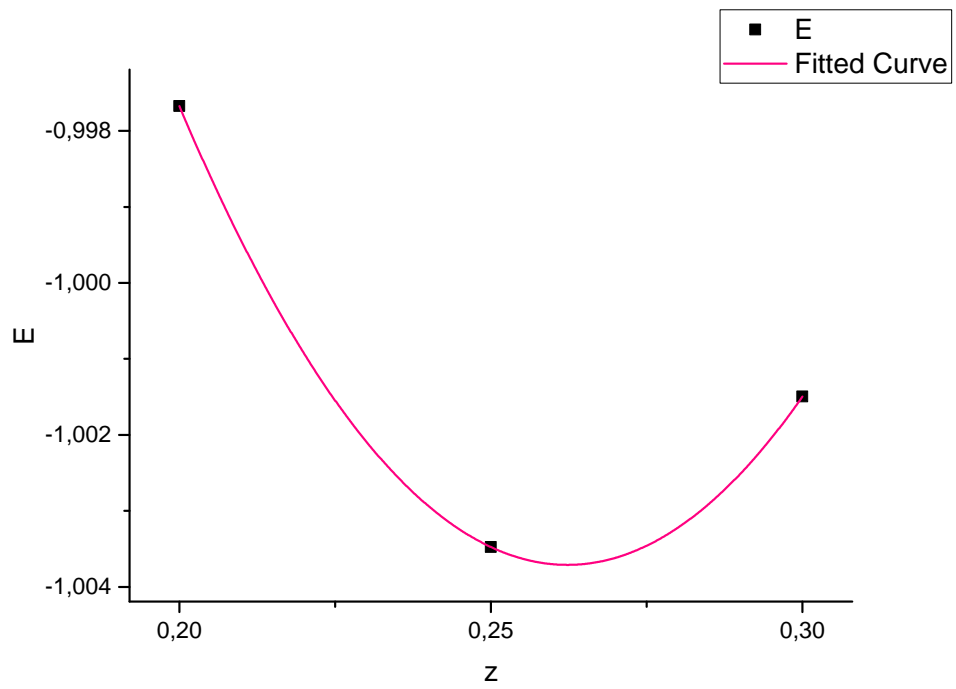


Рис. 18: Минимум  $E = E(z_0)$  при  $\lambda = -0.5$ .

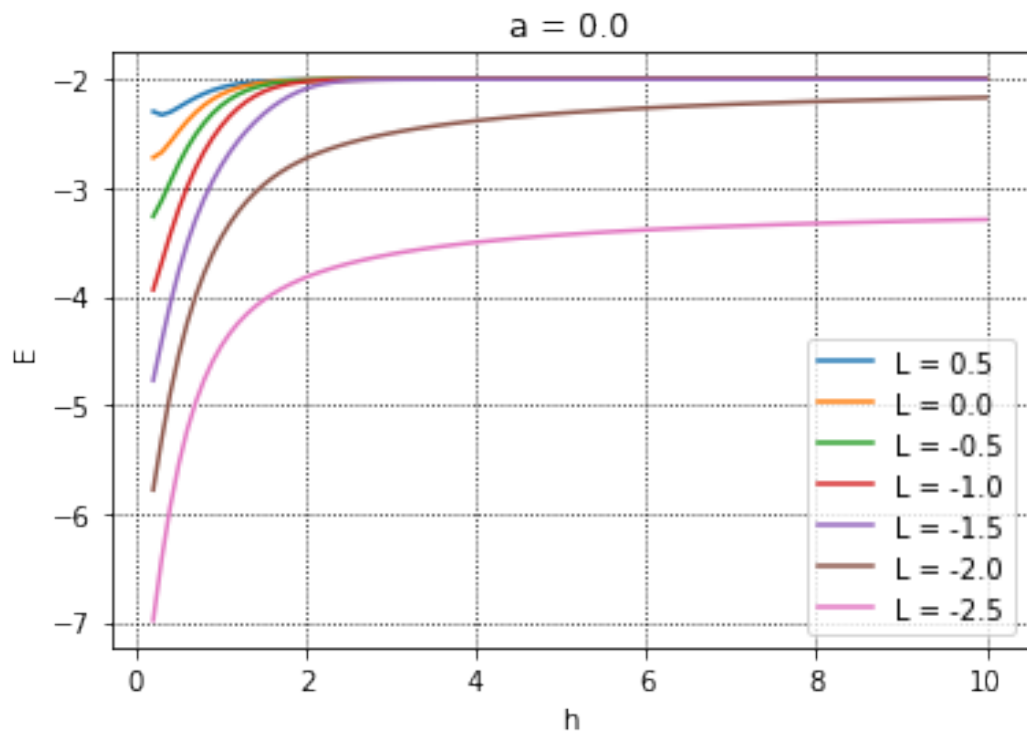


Рис. 19:  $E = E(h)$  при разных значениях коэффициента  $\lambda$

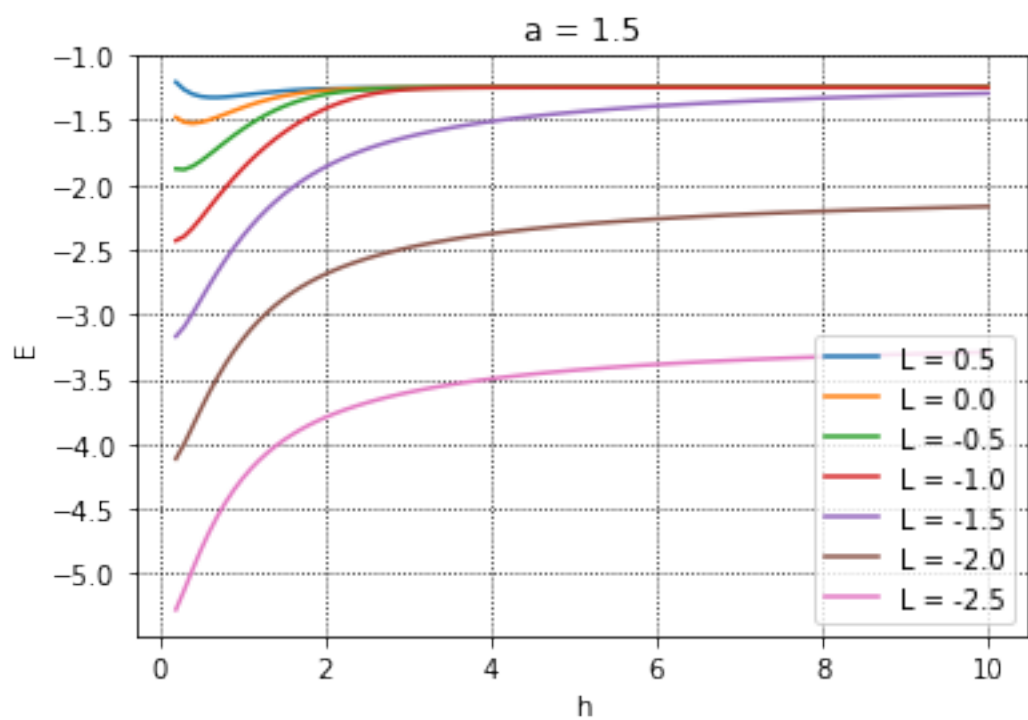


Рис. 20:  $E = E(h)$  при разных значениях коэффициента  $\lambda$

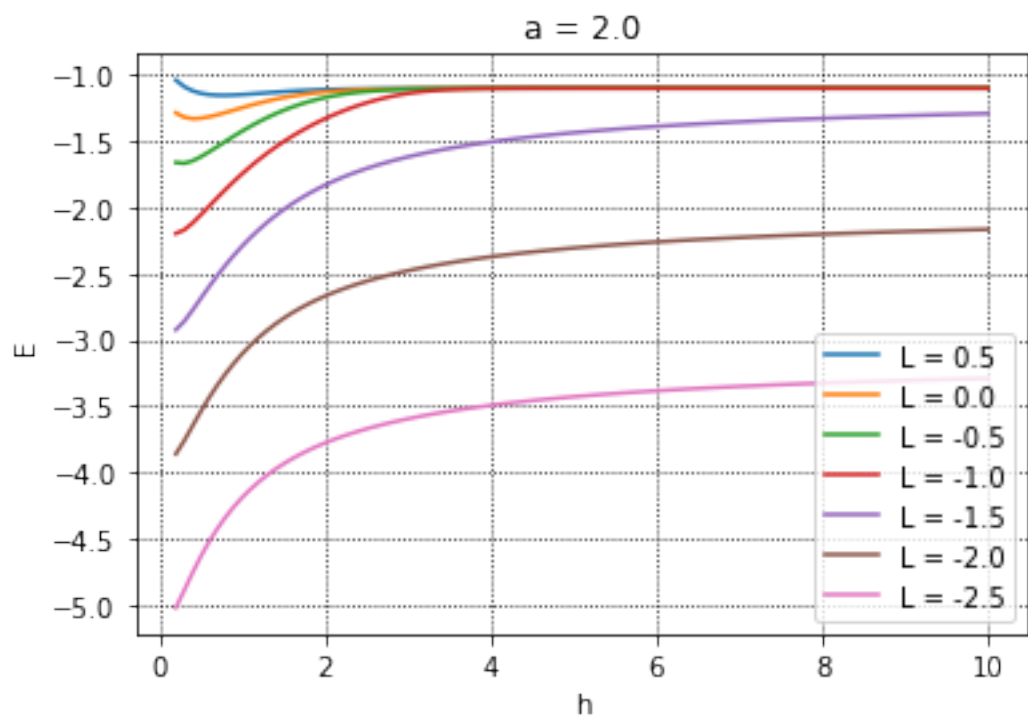


Рис. 21:  $E = E(h)$  при разных значениях коэффициента  $\lambda$

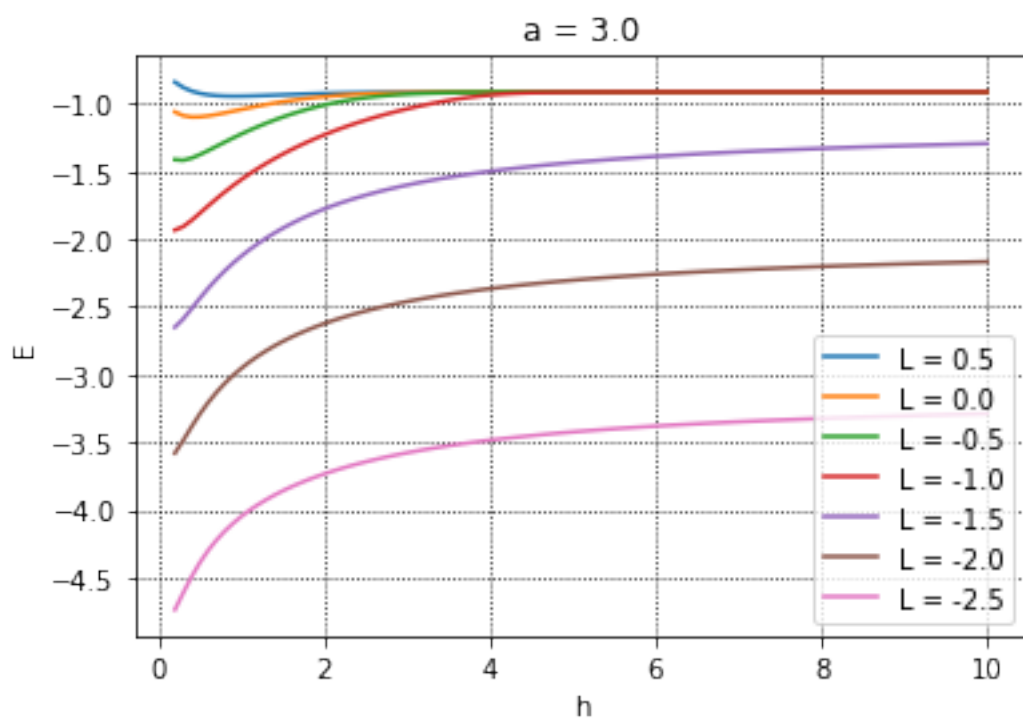


Рис. 22:  $E = E(h)$  при разных значениях коэффициента  $\lambda$

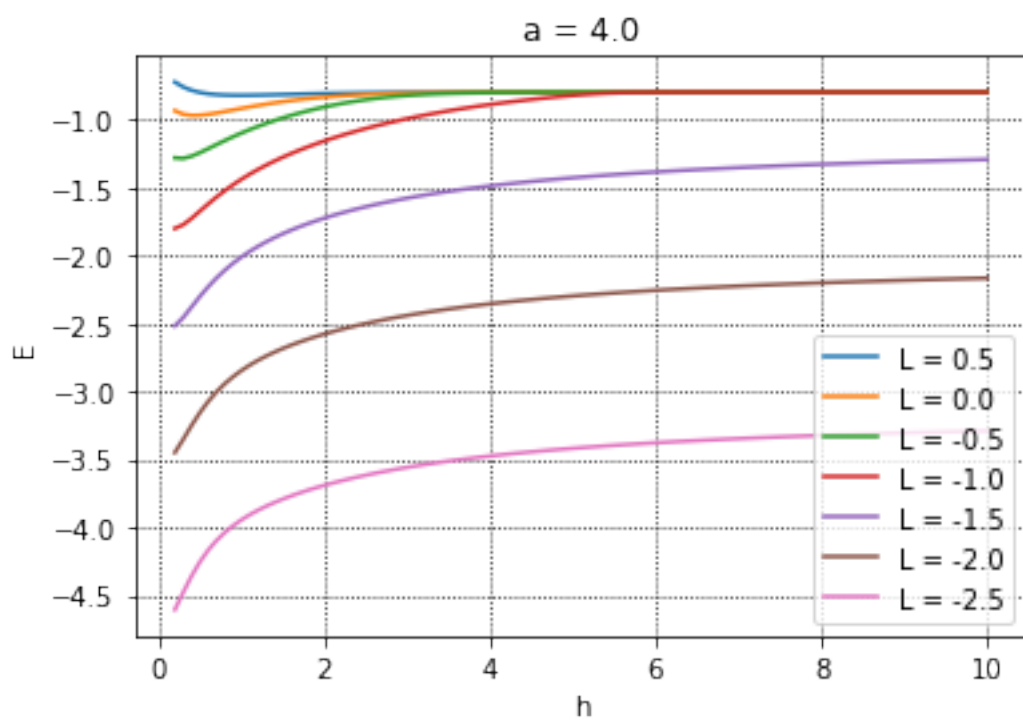


Рис. 23:  $E = E(h)$  при разных значениях коэффициента  $\lambda$

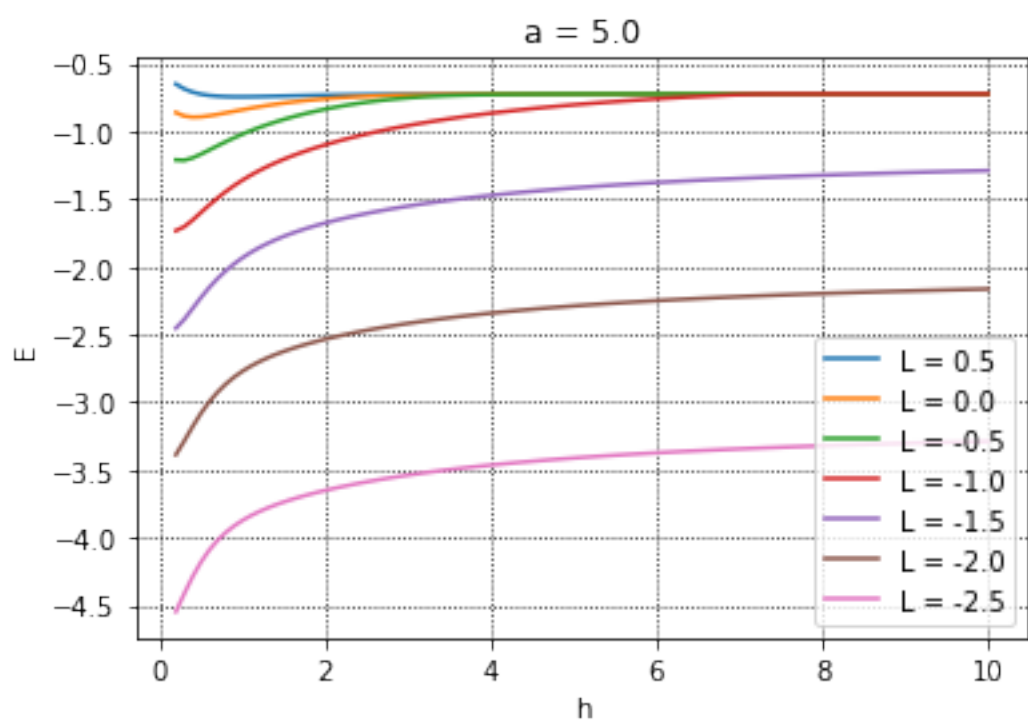


Рис. 24:  $E = E(h)$  при разных значениях коэффициента  $\lambda$

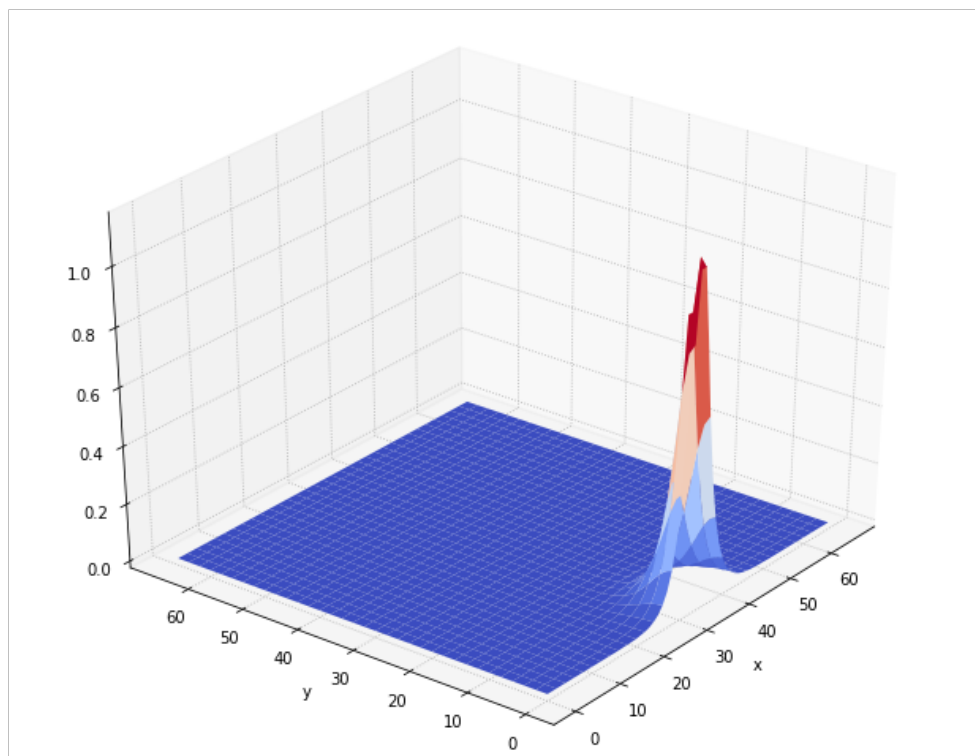


Рис. 25: Профиль волновой функции электрона при  $\lambda = -1.5$ ,  $h = 10$ ,  $a = 1.0$

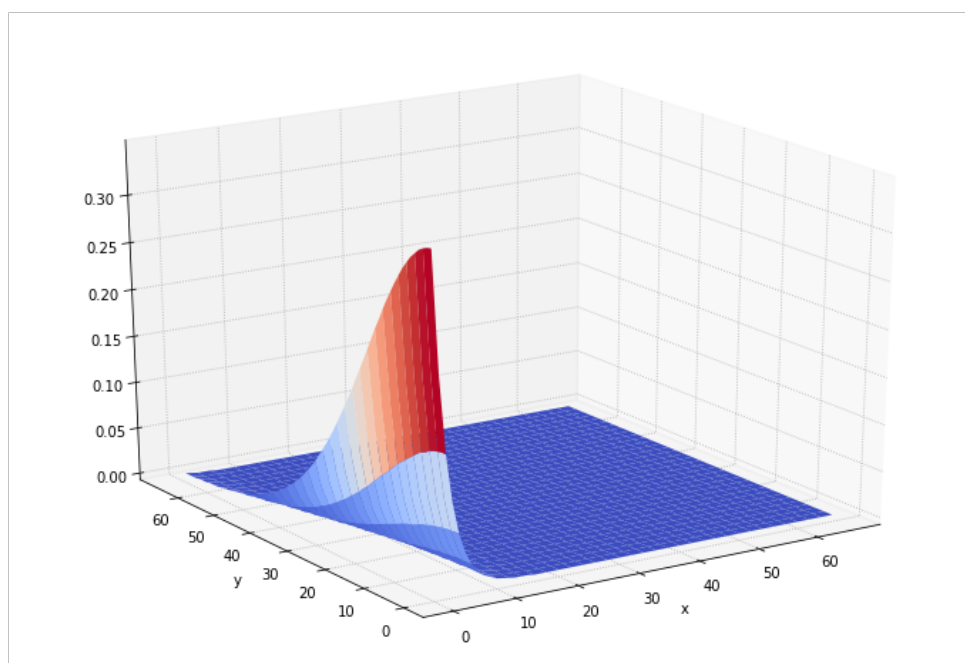


Рис. 26: Профиль волновой функции электрона при  $\lambda = -1.5$ ,  $h = 10$ ,  $a = 1.5$

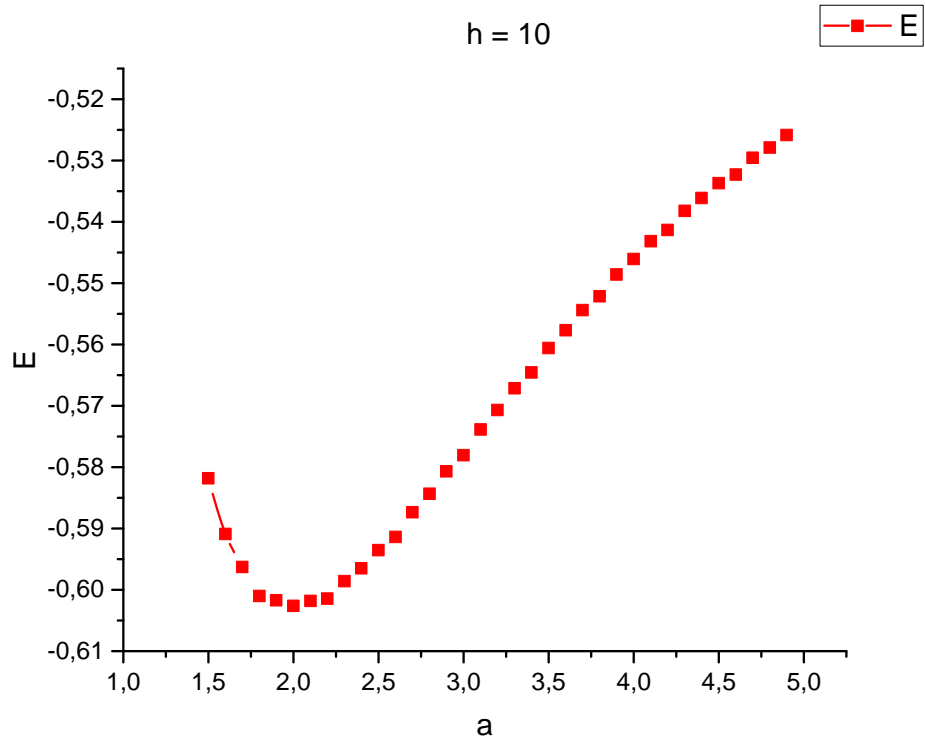


Рис. 27:  $E = E(a)$  с учетом отталкивания ядер при  $\lambda = -0.5$  и  $h = 10$

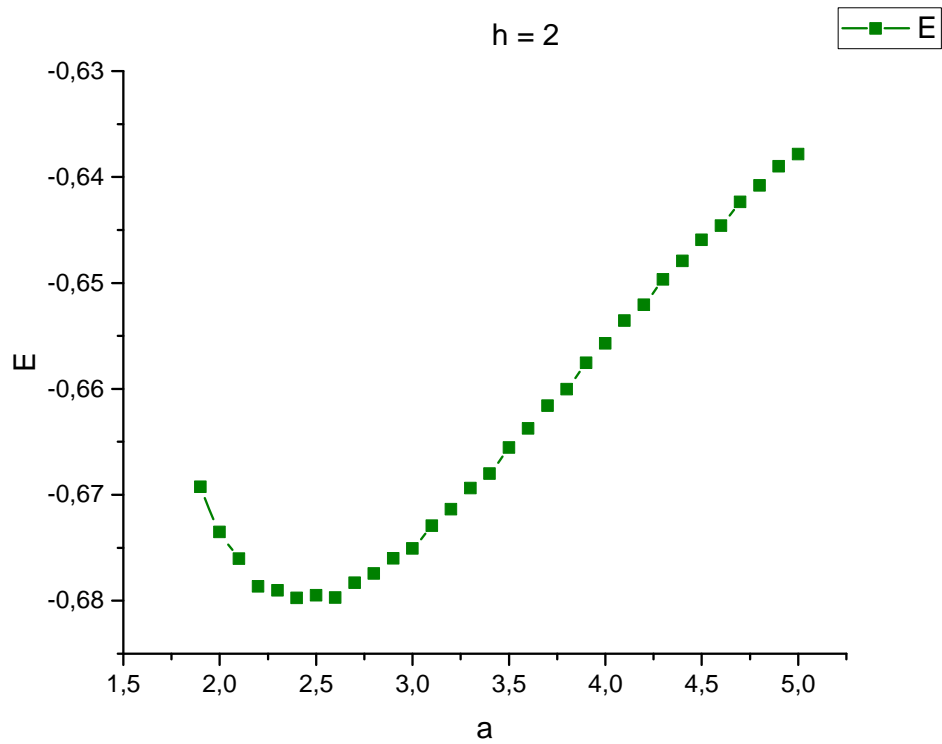


Рис. 28:  $E = E(a)$  с учетом отталкивания ядер при  $\lambda = -0.5$  и  $h = 2$

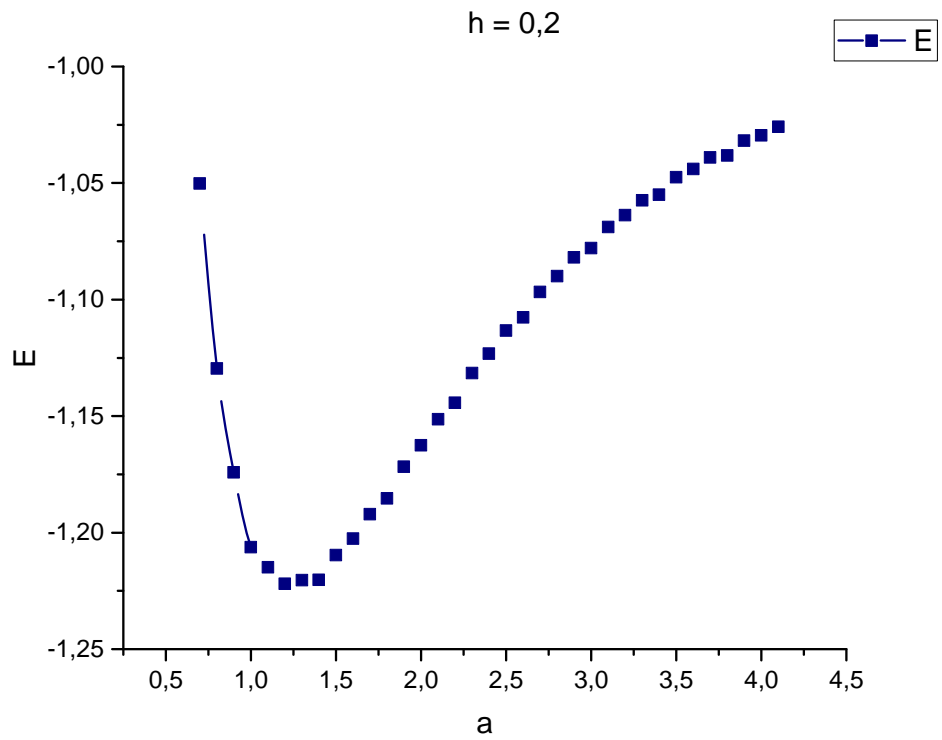


Рис. 29:  $E = E(a)$  с учетом отталкивания ядер при  $\lambda = -0,5$  и  $h = 0,2$

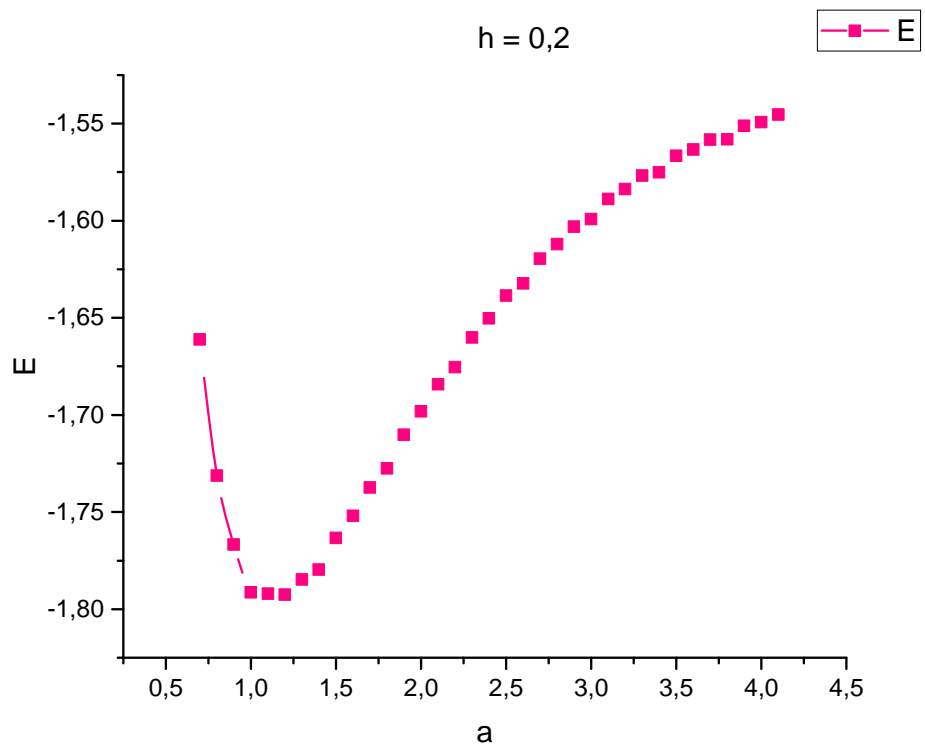


Рис. 30:  $E = E(a)$  с учетом отталкивания ядер при  $\lambda = -1$  и  $h = 0,2$



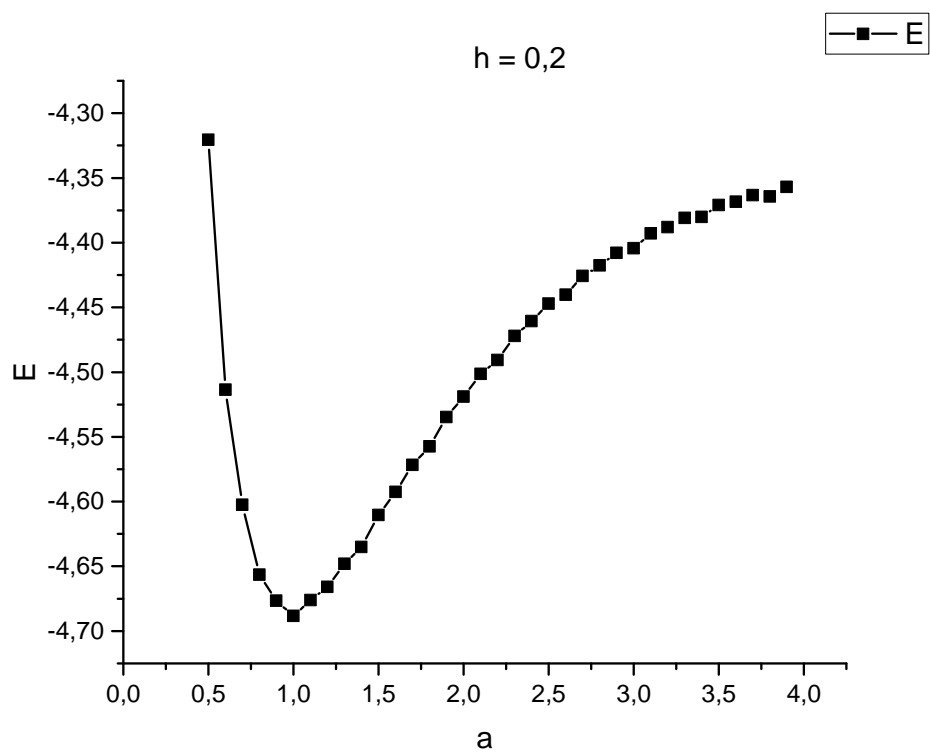


Рис. 31:  $E = E(a)$  с учетом отталкивания ядер при  $\lambda = -2.5$  и  $h = 0.2$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы получили значения эффективного потенциала для разных положений ядра ( $E = E(z_0)$ ), нашли положения равновесия и соответствующие им энергии для разных коэффициентов  $\lambda$ . Установили зависимость положений и глубины минимумов потенциала от величины и знака коэффициентов  $\lambda$ .

Мы также исследовали свойства иона молекулярного водорода над поверхностью. Построили профили эффективных потенциалов и исследовали поведения волновой функции электрона для различных значений параметров. Выяснили, что будучи помещенной в наш потенциал притяжения, молекула начинает сжиматься, так как в отличие от свободного случая, когда электронные облака собираются между ядрами из-за действия лишь самих ядер, влияние поверхности приведет к дополнительному увеличению плотности вероятности, что, в свою очередь, приведет к уменьшению равновесного расстояния между ядрами.

Результаты, приведенные в данной работе, свидетельствуют о наличии минимума у потенциала притяжения, что теоретически может быть использовано для конструирования квантовых ловушек без использования сильных внешних электрических и магнитных полей. А в задаче с двумя ядрами при уменьшении значения коэффициента  $\lambda$ , уменьшается и равновесное расстояние между ядрами (см. Рис. (29 - 31)), что гипотетически может быть использовано для создания холодного термояда.

# СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- [1] **Eds. Sabin J. R. Brandas E. J.**  
Advances in Quantum Chemistry, Volume 57: Theory of Confined Quantum Systems, 2009.
- [2] **Bader R. F. W.**  
Atoms in Molecules: A Quantum Theory, Oxford University Press, Oxford, UK, 1990.
- [3] **Bader R. F. W.**  
Phys. Rev. B49 (1994) 13348.
- [4] **Bader R. F. W., Nguyen-Dang T. T., Tal Y.**  
Rep. Prog. Phys. 44 (1981) 893.
- [5] **Bader R. F. W., Nguyen-Dang T. T.**  
Ad. Quantum Chem. 14 (1981) 63.
- [6] **J. Schwinger**  
Phys. Rev. 82 (1951) 914.
- [7] **E. Schrödinger**  
Ann. D. Physik 81 (1926) 109.
- [8] **J. Schwinger**  
Lect. Part. Field Theory, Brandies Summer Inst. Theor. Phys. 2 (1964) 157.
- [9] **R.F.W. Bader**  
J. Chem. Phys. 73 (1980) 2871.
- [10] **J.-A. Schweitz** J. Phys. A: Math. Gen. 10 (1977) 517.
- [11] **T. Takabayasi** Prog. Theor. Phys. 8 (1952) 143.
- [12] **R.F.W. Bader, P.M. Beddall** J. Chem. Phys. 56 (1972) 3320.

- [13] **R.F.W. Bader, M.A. Austen**  
J. Chem. Phys. 107 (1997) 4271.
- [14] **J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird**  
Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley, NY, 1967, pp. 134–135.
- [15] **J.C. Slater**  
J. Chem. Phys. 1 (1933) 687.
- [16] **E.V. Ludeña**  
J. Chem. Phys. 66 (1977) 468.
- [17] **E.V. Ludeña**  
J. Chem. Phys. 69 (1978) 1770.
- [18] **E. Ley-Koo, S. Rubinstein**  
J. Chem. Phys. 71 (1979) 351.
- [19] **N. Aquino**  
Int. J. Quantum Chem. 54 (1995) 107.
- [20] **J.-A. Schweitz**  
J. Phys. A: Math. Gen. 10 (1977) 507.
- [21] **N.H. March**  
Phys. Rev. 110 (1958) 604.
- [22] **M. Ross**  
Phys. Rev. 179 (1969) 612.
- [23] **G. Marc, W.G. Mcmillan**  
Adv. Chem. Phys. 58 (1985) 209.
- [24] **S. Srebrenik, R.F.W. Bader**  
J. Chem. Phys. 63 (1975) 3945.
- [25] **J. de Boer, R.B. Bird, in: J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss, R.B. Bird (Eds.)**

Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley, New York, 1967, pp. 398–400.

- [26] **R.F.W. Bader, M.T. Carroll, J.R. Cheeseman, C. Chang**  
J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 7968.
- [27] **F. Cortés-Guzmán, R.F.W. Bader**  
Coordination Chem. Rev. 249 (2005) 633.
- [28] **T. Keith (Ed.)**  
AIMALL, 2008, aim.tkgristmill.com.
- [29] **P.E. Cade, W.M. Huo**  
At. Data Nucl. Data Tables 12 (1973) 415.
- [30] **P.E. Cade, A.C. Wahl**  
At. Data Nucl. Data Tables 13 (1974) 339.
- [31] **P.E. Cade, W.M. Huo** At. Data Nucl. Data Tables 15 (1975) 1.
- [32] **R.J. Cross, M. Saunders, H. Prinzbach**  
Org. Lett. 1 (1999) 1479.
- [33] **D. Moran, F. Stahl, E.D. Jemmis, H.F.I. Schaefer, P.v.R. Schleyer**  
J. Phys. Chem. A 106 (2002) 5144.
- [34] **R.F.W. Bader, F. De-Cai**  
J. Chem. Theory and Comp. 1 (2005) 403.
- [35] **Wethekam S. Valdes D., Monreal R. C. Winter H.**  
Phys. Rev. B. 78:75423, 2008.
- [36] **Monreal R. C. Goebel D. Primetzhofer D. Bauer P.**  
Nucl. Instr. B. 315, p.206, 2013.
- [37] **Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.**  
Квантовая механика (3 том курса "Теоретическая физика") 4-е изд.,  
испр. -М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1989.

- [38] **Киселёв В. В.**  
Квантовая механика. Курс лекций: Учебное пособие. Часть 1. Протвино: ИФВЭ, 2005.
- [39] **Ильина В. А., Силаев П. К.**  
Численные методы для физиков теоретиков. Том I. — Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2003.
- [40] **Ильина В. А., Силаев П. К.**  
Численные методы для физиков теоретиков. Том II. — Москва-Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2004.
- [41] **Тихонов Н. А., Токмачев М. Г.**  
Основы математического моделирования. Учебное пособие. М.: Физический факультет МГУ, 2012.
- [42] **Калиткин Н. Н.**  
Численные методы. М.: Наука, 1978.