

26. *Ваєрух М. В., Крохмальський Т. Е.* Двойное приближение хаотических фаз в теории электронного газа.— Киев, 1986.— 48 с.— (Препр./ АН УССР. Ин-т теорет. физики: ИТФ-86-14Р).
27. *Ваєрух М. В., Крохмальський Т. Е.* Розрахунок характеристик електронного газу в області проміжних густин // УФЖ.— 1991.— 36, № 2.— С. 296—302.
28. *Горобченко В. Д., Максимов Е. Г.* Диэлектрическая проницаемость взаимодействующего электронного газа // УФН.— 1980.— 130, № 1.— С. 65—111.
29. *Ваєрух М. В., Крохмальський Т. Е., Ваєрух Н. М.* Розрахунок функції локального поля взаємодіючого електронного газу // Доп. АН України. Сер. А.— 1992.— № 2.— С. 54—59.
30. *Ceperley D. M., Alder B. J.* Ground state of the electron gas by a stochastic method // Phys. Rev. Lett.— 1980.— 45, N 7.— P. 566—569.
31. *Zabolitsky J. C.* Hypernetted-chain Euler—Lagrange equations and the electron fluid // Phys. Rev. B.— 1980.— 22, N 5.— P. 2352—2372.
32. *Lanto L. J.* Fermi hypernetted-chain calculations of the electron-gas correlations // Ibid.— N 3.— P. 1380—1393.

Інститут фізики конденсованих систем
АН України, Львів

Одержано 9.07.92

УДК 539.192:539.211.001.57

**М. Ф. ГОЛОВКО, А. Ф. КОВАЛЕНКО,
Б. М. СОВ'ЯК**

КВАНТОВІ ВЛАСТИВОСТІ ЧАСТИНОК ПОБЛИЗУ НЕМЕТАЛІЧНИХ ПОВЕРХОНЬ

В адиабатичному наближенні одержано точний розв'язок рівняння Шредінгера для воднеподібного атома біля абсолютно твердої стінки. Досліджено енергетичний спектр і хвильові функції. Вивчається вплив обмеженості потенціального бар'єра та сил електростатичного відображення на квантові властивості атома водню. Знайдено достатньо прості апроксимації для енергії та хвильової функції в основному стані. На основі отриманих результатів досліджено квантові властивості воднеподібної молекули та гелієподібного атома поблизу ідеальної поверхні.

Вступ

Теоретичні дослідження поверхневих властивостей твердих тіл мають важливе значення у зв'язку з застосуванням результатів цих досліджень у різноманітних областях сучасної електронної техніки. Мініатюризація працюючих елементів, наприклад, у напівпровідникових приладах приводить до зростання впливу властивостей поверхонь та меж поділу на їх властивості. З іншого боку, на основі поверхневих ефектів можуть бути створені принципово нові електронні прилади.

Значні відхилення від об'ємних властивостей виникають уже при класичному описі меж поділу фаз. Такий підхід дозволяє досліджувати ефекти нерозподілу зарядів поблизу поверхні, структурне та орієнтаційне впорядкування молекул, а також інші поверхневі ефекти [1].

Зрозуміло, що врахування електронної підсистеми приповерхневих частинок можна виконати лише на квантово-механічному рівні на основі рівняння Шредінгера для частинки поблизу поверхні. Оскільки така модель зіставляється з локалізованою на поверхні напівпровідника домішкою, то межа вибирається у вигляді нескінченного бар'єра. Останнє приводить до того, що виникає модельна задача про розв'язок рівняння Шредінгера для воднеподібного атома в напівпросторі [2, 3]. Показано, що енергія основного стану такого атома відповідає енергії першого збудженого рівня атома в об'ємі, а хвильові функції є половинками хвильових функцій об'ємного атома [4].

Оскільки у праці [4] розглядався випадок, коли ядро атома розташоване безпосередньо на поверхні, у [5—7] здійснено спробу розв'язку аналогічної задачі для довільного розташування ядра щодо межі середовищ. Тут було знайдено залежність енергій основного та першого збудженого станів

© М. Ф. Головка, А. Ф. Коваленко, Б. М. Сов'як, 1993

від відстані воднеподібного атома до поверхні. Проте застосування варіаційного методу приводило не тільки до кількісно, але і якісно невірних результатів, а також не дозволило одержати розв'язки для вищих енергетичних станів. У праці [8] для задачі Шредінгера для воднеподібного атома поблизу абсолютно твердої стінки було отримано розділення змінних. Проте нерациональний відбір розкладів для розв'язків рівняння привів до некоректних результатів і не дозволив одержати повного розв'язку задачі.

У [9, 10] досліджували також вплив ефектів електростатичних відображень на енергетичні стани електронів, розташованих на поверхневих домішках. Ефекти відображень враховувалися також в працях [2, 3]. Основним висновком цих праць було те, що наявність непроникного бар'єра, як і потенціалів відображень, приводить до значного зменшення енергії електрона на поверхневому донорі або екситону біля поверхні. Цим було пояснено існування «мертвого» екситонного шару (області, де екситони практично відсутні).

Дослідження поведінки воднеподібного атома в приповерхневій області дозволяє вивчати вплив поверхневих екситонів та домішок на оптичні та електричні властивості напівпровідників і діелектриків. Ці ефекти особливо важливі для тонких напівпровідникових плівок.

Авторами даної статті розглянуто поведінку воднеподібного атома в напівпросторі. На основі отриманих результатів досліджено квантові характеристики більш складних молекул та атомів.

1. Енергетичний спектр і хвильові функції воднеподібного атома біля ідеальної поверхні

Розглянемо напівобмежене безструктурне середовище з ефективною діелектричною сталою ε . У ньому розміщено квантовий об'єкт, який складається з електрона з ефективною масою m_e^* і зарядом $-e$ та ядра з ефективною масою m_n^* і зарядом Z^*e . Далі називатимемо цей об'єкт атомом водню.

На поверхні напівобмеженого середовища існує потенціальний бар'єр у вигляді нескінченної сходинок, який забороняє вихід електрона і ядра за межі кристала. Цей факт враховується шляхом введення в гамільтоніан енергії частинки у зовнішньому полі

$$V_s(z) = \begin{cases} \infty & \text{при } z < 0, \\ 0 & \text{при } z \geq 0, \end{cases}$$

де z — відстань електрона або ядра до поверхні.

В адиабатичному наближенні, коли $m_n^* \gg m_e^*$, безрозмірне рівняння Шредінгера для електронної хвильової функції запишеться у вигляді

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta_r - \frac{Z^*e}{r} + V_s(z_e) \right] \Psi(\mathbf{r}_e; z_0) = E(z_0) \Psi(\mathbf{r}_e; z_0), \quad (1.1)$$

де Δ_r — оператор Лапласа; $E(z_0)$ і $\Psi(\mathbf{r}_e; z_0)$ — відповідно власне значення енергії та хвильова функція електрона; \mathbf{r}_e — координати електрона; r — відстань між електроном та ядром.

Тут ми ввели одиниці виміру довжини a_0 та енергії E_a :

$$a_0 = \varepsilon \frac{m_e}{m_e^*} a_B, \quad E_a = \frac{1}{\varepsilon^2} \frac{m_e^*}{m_e} E_B,$$

де a_B та E_B — відповідно радіус Бора і атомна одиниця енергії; m_e — маса вільного електрона.

Відстань z_0 входить у власні значення енергії та у хвильову функцію як параметр. Нескінченний потенціальний бар'єр не дозволяє електрону знаходитись в області $z_e < 0$, що приводить до зникнення хвильової функції електрона в цій області простору. Коли $z_e \geq 0$, потенціал $V_s(z_e)$ дорівнює нулю, а хвильова функція електрона задовольняє рівняння Шредінгера для електрона в кулонівському полі.

Врахування наведених вище зауважень приводить до наступної задачі для визначення хвильової функції та власних значень електрона поблизу абсолютно твердої стінки:

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta_{r_e} - \frac{Z^*}{r} \right] \Psi(\mathbf{r}_e; z_0) = E(z_0) \Psi(\mathbf{r}_e; z_0) \text{ при } z_e \geq 0, \quad (1.2)$$

$$\Psi(\mathbf{r}_e; z_0) \text{ при } z_e \leq 0. \quad (1.3)$$

Крайова задача (1.2), (1.3) відрізняється від рівняння для вільного атома водню областю визначення розв'язків та граничною умовою (1.3).

Для розв'язання рівняння (1.2) з умовою (1.3) необхідно розділити змінні. Система координат, в якій відбувається розділення змінних, повинна мати наступні властивості. По-перше, в ній повинні розділятися змінні для вільного атома водню, а по-друге, поверхня, на якій виконується гранична умова (1.3), має співпадати з однією із координатних поверхонь вибраної системи координат. Відомо, що розділення у рівнянні Шредінгера для атома водню настає у сферичній, параболічній та сфероїдальній системах координат [11]. З них виключно сфероїдальна задовольняє умову збіжності координатної поверхні з граничною умовою (1.3). Таким чином введемо координати ξ, η, φ , які пов'язані з декартовими, співвідношеннями

$$\begin{aligned} x &= z_0 [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{1/2} \cos \varphi, \\ y &= z_0 [(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)]^{1/2} \sin \varphi, \\ z &= z_0 \xi \eta, \end{aligned} \quad (1.4)$$

$$1 \leq \xi < \infty, \quad -1 \leq \eta \leq 1, \quad 0 \leq \varphi < 2\pi.$$

При такому виборі системи координат межа поділу співпадає з координатною поверхнею $\eta = 0$.

Прийmemo, що хвильова функція електрона у сфероїдальній системі координат має вигляд

$$\Psi(\xi, \eta, \varphi; z_0) = N(z_0) X(\xi; z_0) Y(\eta; z_0) \Phi(\varphi), \quad (1.5)$$

де $N(z_0)$ — стала нормування. Тоді замість (1.2) одержуємо систему трьох диференціальних рівнянь другого порядку

$$\frac{d}{d\xi} (\xi^2 - 1) \frac{dX(\xi)}{d\xi} + \left[-\rho^2 (\xi^2 - 1) - \lambda + a\xi - \frac{m^2}{\xi^2 - 1} \right] X(\xi) = 0$$

$$(1 \leq \xi < \infty), \quad (1.6)$$

$$\frac{d}{d\eta} (1 - \eta^2) \frac{dY(\eta)}{d\eta} + \left[-\rho^2 (1 - \eta^2) + \lambda + b\eta - \frac{m^2}{1 - \eta^2} \right] Y(\eta) = 0$$

$$(0 \leq \eta \leq 1), \quad (1.7)$$

$$\frac{d^2 \Phi(\varphi)}{d\varphi^2} + m^2 \Phi(\varphi) = 0 \quad (0 \leq \varphi < 2\pi). \quad (1.8)$$

Крім того, необхідно врахувати граничну умову (1.3), яка в сфероїдальних координатах запищеться у вигляді

$$Y(\eta) = 0, \quad -1 \leq \eta \leq 0. \quad (1.9)$$

Тут і далі в функціях $X(\xi)$ та $Y(\eta)$, а також у відповідних величинах опущено їх залежність від відстані між ядром і поверхнею. Рівняння (1.6) та (1.7) пов'язані між собою сталою розділення λ та параметром ρ , який визначає власні значення енергії

$$\rho = z_0 \sqrt{-2E}. \quad (1.10)$$

Параметри a і b рівні:

$$a = b = 2z_0 Z^*. \quad (1.11)$$

Рівняння (1.6) називається радіальним, (1.7) — кутовим, а (1.8) — азимутальним. Розв'язок азимутального рівняння знаходиться аналогічно,

як в об'ємному випадку, і ця частина хвильової функції має вигляд

$$\Phi(\varphi) = (2\pi)^{1/2} \exp(im\varphi), \quad (1.12)$$

де $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$

Далі розглядаються тільки додатні значення квантового числа m , оскільки в рівняння (1.6) і (1.7) входить m^2 і властивості їх розв'язків не залежать від знаку m .

Для радіальної частини хвильової функції застосуємо розклад Жаффе, який найчастіше використовується при розрахунку радіальних кулонівських сфероїдальних функцій [11]:

$$X(\xi) = (\xi^2 - 1)^{m/2} e^{-p(\xi-1)} (\xi + 1)^\sigma \sum_{s=0}^{\infty} g_s \left(\frac{\xi - 1}{\xi + 1} \right)^s, \quad (1.13)$$

де $\sigma = a/2p - m - 1$.

Тут враховано особливості в точках $\xi = \pm 1; \infty$. Підстановка (1.13) в (1.6) приводить до тричленних рекурентних співвідношень для коефіцієнтів розкладу

$$\alpha_s g_{s+1} - \beta_s g_s + \gamma_s g_{s-1} = 0, \quad g_{-1} = 0, \quad g_0 = 1, \quad (1.14)$$

де

$$\alpha_s = (s + 1)(s + m + 1);$$

$$\beta_s = 2(s + 1)^2 + (2s + 1)(m - 1) \frac{1}{\eta} a - (2s + m + 1)(2p - a/2p) + \lambda;$$

$$\gamma_s = (s - a/2p)(s + m - a/2p).$$

Розклад (1.13) вважається одним з найкращих внаслідок швидкої стійкої збіжності обчислювального процесу. Зазначимо, що він збігається в усій області визначення змінної $1 \leq \xi < \infty$. Для обчислення радіальної хвильової функції в основному та перших збуджених станах у межах точності $\approx 10^{-8}$ необхідно враховувати 10—15 членів розкладу. При віддаленні ядра від поверхні збіжність ряду швидко зростає і при достатньо великих z_0 ряд (1.13) містить фактично скінченне число членів, що відповідає вільному атому. Подібна ситуація виникає і при $z_0 = 0$.

Розглянемо рівняння (1.7) для кутової частини хвильової функції. Розклад для $Y(\eta)$ значно ускладнюється через граничну умову (1.9). Безпосередньо біля поверхні хвильова функція електрона пропорційна z [12]. Враховуючи цю особливість, зобразимо розв'язок кутового рівняння у вигляді

$$Y(\eta) = f(\eta) Y_0(\eta), \quad (1.15)$$

де функція $f(\eta) = 0$, коли $\eta = 0$.

Для функції $Y_0(\eta)$ будемо використовувати розклад, який застосовується при розрахунку кутових сфероїдальних функцій

$$Y_0(\eta) = (1 - \eta^2)^{m/2} e^{-p(1-\eta)} \sum_{s=0}^{\infty} c_s (1 - \eta)^s, \quad (1.16)$$

де враховано, що розв'язки рівняння шукаються в інтервалі $0 \leq \eta \leq 1$.

Прийнявши у найпростішому випадку

$$f(\eta) = \eta, \quad (1.17)$$

для коефіцієнтів розкладу (1.16) отримаємо чотиричленні співвідношення

$$\rho_s c_{s+1} + \kappa_s c_s + \delta_s c_{s-1} + \lambda_s c_{s-2} = 0, \quad (1.18)$$

де

$$c_{-2} = 0; \quad c_{-1} = 0; \quad c_0 = 1;$$

$$\rho_s = 2(s + 1)(s + m + 1);$$

$$\kappa_s = \lambda + b - 2p(2s + m + 1) - m(4s + m + 3);$$

$$\delta_s = -\lambda - 2b + 2p(3s + 2m + 1) + (s + m)(s + m + 1);$$

$$\lambda_s = b - 2p(s + m).$$

Власні значення крайової задачі (1.6) — (1.9), стала розділення λ та енергетичний параметр ρ визначаються з умов існування нетривіального розв'язку системи рівнянь (1.14) та (1.18) для коефіцієнтів g_s та c_s . Для цього необхідно, щоб матриці, побудовані на коефіцієнтах рівнянь (1.14) і (1.18), були виродженими. Враховуючи умову нормування для власних функцій $\Psi(\xi, \eta, \varphi; z_0)$, отримуємо енергетичний спектр і хвильові функції рівняння Шредінгера для воднеподібного атома поблизу стінки. Детальний опис розрахунку цих величин наведено в [13].

Слід зазначити, що вибір функції $f(\eta)$ у вигляді (1.17) не є найбільш раціональним, оскільки він не враховує правильної асимптотичної поведінки розв'язку при $z_0 \rightarrow \infty$. Кращу апроксимацію асимптотики дає наступний вигляд:

$$f(\eta) = \frac{(1+\rho)^4 \eta}{(1+\rho\eta)^4}$$

Це приводить до шестичленних рекурентних співвідношень для коефіцієнтів c_s , що дещо ускладнює їх розрахунок, проте суттєво покращує збіжність розкладу (1.16) для всього інтервалу $0 \leq \eta \leq 1$.

Квантові стани атома водню поблизу поверхні характеризуються набором чотирьох сфероїдальних квантових чисел

$$j = \{nkqm\}, \quad (1.19)$$

де $k = 0, 1, 2, \dots$ — радіальне, $q = 0, 1, 2, \dots$ — кутове і m — азимутальне квантові числа. Вони дорівнюють кількості нулів, які мають відповідно радіальна, кутова та азимутальна хвильові функції в середині областей їх визначення $1 < \xi < \infty$, $0 < \eta < 1$, $0 < \varphi < 2\pi$. Головне квантове число $n = k + q + m + 1$. В працях [13, 14] встановлено відповідність між набором сфероїдальних квантових чисел (1.19), які описують квантові стани атома водню у всьому напівпросторі, та сферичними квантовими числами, які описують ці стани у випадку, коли ядро розташоване безпосередньо на поверхні [4].

На рис. 1 подані власні значення енергії E_j в залежності від відстані ядра до поверхні для основного та трьох перших збуджених станів. Далеко від поверхні, на відстані 4—5 одиниць виміру, атом веде себе як вільний, а власне значення енергії незначно відрізняється від енергії основного стану вільного атома водню. При наближенні до поверхні енергія зростає і досягає на межі середовищ значення 0,125, яке відповідає енергії першого збудженого стану атома водню. Аналогічно рівні, які відповідають квантовим станам (2100), (200 ± 1), (2010), при нескінченному віддаленні атома від поверхні співпадають з першим збудженим енергетичним станом вільного атома водню, а у випадку, коли ядро розташоване безпосередньо на поверхні, енергія термів (2100) і (200 ± 1) співпадає з енергією другого збудженого стану.

На цьому ж рисунку наведені результати інших праць, отриманих варіаційним методом. Слід зазначити, що деякі з них є помилковими, як, наприклад, крива А. Тут не виконується монотонність ходу енергетичної кривої, що впливає з теореми про власні значення. Найбільш близькими до точних є результати праці [7], проте тут не було отримано терму (2010).

Високі збуджені стани відчувають вплив поверхні на значно більших відстанях від неї. Це є природним, оскільки електронна густина в таких станах є більш розмитою і охоплює значні відстані від ядра [14].

Детальне дослідження власних значень та хвильових функцій атома водню проводилося у працях [13, 14].

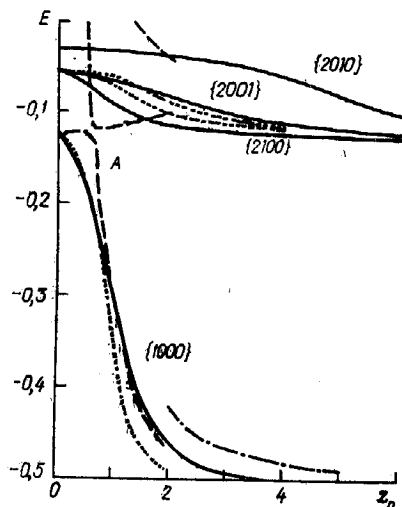


Рис. 1. Енергетичний спектр атома водню поблизу твердої стінки (суцільні криві — точні результати; пунктирні — результати [7], штрихпунктирні — [10]; штрихові — [5])

2. Вплив скінченності поверхневого бар'єра та ефектів відображення на квантові характеристики атома водню поблизу поверхні

Задача про поведінку воднеподібного атома біля поверхні з скінченним енергетичним бар'єром є більш прийнятною до опису реальних фізичних об'єктів. У цьому випадку безрозмірне рівняння Шредінгера для електронної хвильової функції в адиабатичному наближенні запишеться у вигляді

$$\left[-\frac{1}{2} \Delta_r + V(r; z_0, U_0) \right] \Psi(r; z_0, U_0) = E(z_0, U_0) \Psi(r; z_0, U_0). \quad (2.1)$$

Потенціал $V(r; z_0, U_0)$ є кулонівським у напівпросторі, де розташоване ядро, і сталою величиною позаду поверхні $z = 0$:

$$V(r; z_0, U_0) = \begin{cases} -Z^*/[x^2 + y^2 + (z - z_0)^2]^{1/2}, & z > 0, \\ U_0, & z \leq 0, \end{cases} \quad (2.2)$$

де U_0 — висота бар'єра відносно нульового рівня енергії.

Зазначимо, що задача (1.1) є частинним випадком (2.1), (2.2) і співпадає з останньою, коли $U_0 \rightarrow \infty$.

Вигляд потенціалу (2.2) не дозволяє розділити змінні в рівнянні (2.1). Тому розв'язок рівняння Шредінгера (2.1) шукатимемо у вигляді розкладу за функціями, які максимально враховують геометрію системи. За базис природно використати хвильові функції вільного атома водню у витягнутих сфероїдальних координатах. При цьому в розкладі будемо обмежуватися хвильовими функціями дискретного спектра, що допустимо, коли отримані розв'язки будуть локалізованими, тобто їхні енергетичні рівні будуть розташовані нижче бар'єра U_0 . Тоді розв'язок рівняння (2.1) для хвильової функції електрона, який перебуває в квантовому стані (mj) , запишеться у вигляді розкладу за власними функціями квантових станів з азимутальним квантовим числом, рівним m :

$$\Psi_{mj}(\xi, \eta, \varphi; z_0, U_0) = \sum_{n=m+1}^{\infty} \sum_{k=0}^{n-m-1} C_{mj, n, k, m}(z_0, U_0) \Phi_{n, k, m}(\xi, \eta, \varphi; z_0), \quad (2.3)$$

де сфероїдальна воднева функція записується так:

$$\Phi_{n, k, m}(\xi, \eta, \varphi; z_0) = N_{n, k, m}(z_0) X_{m, k}^{(0)}(\xi; z_0) Y_{m, q}^{(0)}(\eta; z_0) e^{\pm im\varphi}, \quad (2.4)$$

де $N_{n, k, m}(z_0)$ — стала нормування, а індекс «0» означає, що вибираються сфероїдальні функції вільного атома водню. Вони мають вигляд

$$\begin{aligned} X_{m, k}^{(0)}(\xi; z_0) &= (\xi^2 - 1)^{m/2} e^{-p(\xi-1)} f_k(\xi), \\ Y_{m, q}^{(0)}(\eta; z_0) &= (1 - \eta^2)^{m/2} e^{-p(1-\eta)} f_q(\eta), \end{aligned} \quad (2.5)$$

де параметр $p = z_0/n$ заданий співвідношенням $E_n^{(0)} = -Z^2/2n^2$, а $f_k(\xi)$ і $f_q(\eta)$ — один і той самий поліном ступеня $n - m - 1$, який має k нулів в області $(1, \infty)$ і q нулів в області $(-1, 1)$.

Цей поліном може бути знайдений з розкладу як радіальної, так і кутової хвильових функцій. Приймаючи

$$f_q(\xi) = \sum_{s=0}^{n-m-1} g_s(\xi - 1)^s \quad (2.6)$$

і поставивши (2.6) у радіальну функцію (2.5), з рівняння (1.6) для неї отримаємо рекурентні співвідношення для коефіцієнтів полінома:

$$\alpha_s^{(0)} g_{s+1} - \beta_s^{(0)} g_s + \gamma_s^{(0)} g_{s-1} = 0, \quad s = 0, 1, \dots, n - m - 1, \quad (2.7)$$

де

$$\begin{aligned} \alpha_s^{(0)} &= 2(s+1)(s+m+1); \\ \beta_s^{(0)} &= -(s+m)(s+m+1) + \frac{2z_0}{n}(2s+m+1) - 2z_0 + \lambda; \\ \gamma_s^{(0)} &= 2z_0 - \frac{2z_0}{n}(s+m). \end{aligned}$$

За умови існування нетривіального розв'язку системи рівнянь для коефіцієнтів g_s (2.7) одержимо $n - m$ власних значень сталої розділення λ . Таким чином знаходимо коефіцієнти полінома $f_h(\xi)$, а заміною ξ на η — поліном $f_g(\eta)$. Це дає можливість визначити за допомогою співвідношень (2.3) — (2.5) хвильову функцію рівняння Шредінгера (2.1) для електрона у квантовому стані (mj) з точністю до сталої нормування.

Функціонал енергії з урахуванням умови нормування хвильової функції запишеться у вигляді

$$I(E) = \int dr \Psi_{mj}^*(\mathbf{r}; z_0, U_0) \{ \hat{H} - E(z_0, U_0) \} \Psi(\mathbf{r}; z_0, U_0), \quad (2.8)$$

де \hat{H} — гамільтоніан задачі (2.1); $E(z_0, U_0)$ — власні значення енергії, які відіграють у функціоналі $I(E)$ роль неозначених множників Лагранжа. Тут у хвильових функціях ми здійснили перехід від сфероїдальних координат до декартових.

За умови мінімуму функціоналу енергії $\partial I(E)/\partial c_{mj,i} = 0$ знаходимо систему лінійних рівнянь для коефіцієнтів $c_{mj,i}$ розкладу хвильової функції (2.3):

$$\sum_i A_{i,i} c_{mj,i} = E(z_0, U_0) c_{mj,i},$$

$$A_{i,i} = -\frac{Z^2}{2n^2} \delta_{i,i} + \int_{z < 0} dr \Phi^*(\mathbf{r}; z_0, U_0) \times \\ \times \{ U_0 + Z^*/[x^2 + y^2 + (z - z_0)]^{1/2} \} \times \\ \times \Phi(\mathbf{r}; z_0, U_0). \quad (2.9)$$

Розв'язок секулярного рівняння дозволяє визначити власні значення енергії, а з системи (2.9) отримуємо коефіцієнти розкладу хвильових функцій електрона воднеподібного атома біля скінченного потенціального бар'єра.

На рис. 2 наведено основний і перші збуджені стани з головним квантовим числом $n = 1; 2$ в порівнянні з точними результатами у випадку нескінченного бар'єра.

Криві, що відповідають різним висотам потенціального бар'єра, дуже подібні для всіх значень $U_0 \geq 0$. Зникнення притягального кулонівського потенціалу в лівому напівпросторі приводить до сильного відштовхування електрона від поверхні. Зміна U_0 від ∞ до 0 вносить поправку лише в область дії відштовхування і в кінцеве значення енергії, коли ядро знаходиться точно на поверхні.

Таким чином, квантові стани зарядженого центра, розташованого поблизу міжфазної поверхні, за якою кулонівська взаємодія різко спадає, подібні до станів воднеподібного атома поблизу абсолютно твердої стінки. Така ситуація може виникати, коли в одному з середовищ відбувається сильне екранування електрон-ядерної взаємодії. Іншим фактором, який може приводити до появи такої ситуації, є наявність на поверхні стрибків поверхневих потенціалів. Зокрема, це має місце на межі напівпровідник — вакуум [4]. Подібна ситуація виникає на контакті напівпровідник — електрод, коли, з одного боку, радіус іонного екранування кулонівського потенціалу зарядженого центра домішки є значно меншим за її ефективний радіус, а з другого — присутній потенціальний бар'єр, аналогічний за своєю природою бар'єру Шоткі на контакті напівпровідник — метал. Тоді модельний потенціал (2.2) досить добре описує дану систему. Стани мілкої домішки є близькими до воднеподібних станів у напівобмеженому просторі уже при висоті бар'єра на реальних контактах напівпровідник — електрод $\sim 0,1$ еВ.

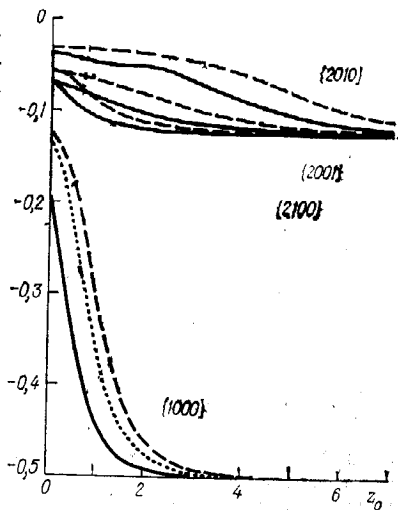


Рис. 2. Урахування обмеженості потенціального бар'єра в енергетичному спектрі атома водню (штрихові криві — $U_0 = \infty$, пунктирні — $U_0 = 1$, суцільні — $U_0 = 0$).

Іншим важливим фактором, що впливає на квантові властивості атомів і молекул, є сили електростатичних відображень, які виникають на межі двох середовищ з різними діелектричними сприйнятливостями. Нехай воднеподібний атом розташований в напівпросторі з діелектричною проникністю ϵ_2 , а простір поза твердою стінкою має діелектричну проникність ϵ_1 . В одиниці виміру довжини та енергії врахуємо діелектричну проникність верхнього напівпростору ϵ_2 . Тоді потенціал електростатичних відображень електрона і ядра в безрозмірних сферодальних координатах матиме вигляд

$$V_{im}(\xi, \eta, \varphi; z_0) = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + \epsilon_1} \left\{ \frac{1}{4z_0\xi\eta} + \frac{Z^{*2}}{4z_0} - \frac{Z^*}{z_0(\xi + \eta)} \right\}. \quad (2.10)$$

Як у випадку скінченного бар'єра, розділення змінних у рівнянні Шредінгера, в яке, крім кулонівського, входить потенціал електростатичних відображень (2.10), стає неможливим. Для пошуку розв'язку використаємо варіаційний метод з хвильовою функцією, побудовано на базисі $\Psi(\xi, \eta, \varphi; z_0)$ (1.5) розв'язку рівняння Шредінгера (1.1)

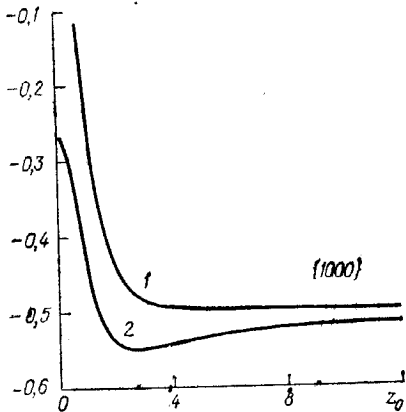


Рис. 3. Урахування ефектів відображень в енергії основного стану воднеподібного атома з включенням взаємодії ядра зі своїм відображенням (1) і без нього (2)

му знаходиться воднеподібний атом. З умови мінімуму функціоналу $I(E)$ за аналогією до врахування скінченності потенціального бар'єра отримаємо систему лінійних рівнянь для коефіцієнтів розкладу $c_{mj}(z_0)$:

$$\sum_j \{ [E_j(z_0) - E(z_0)] \delta_{ij} + V_{ij}^{(im)} \} c_{mj}(z_0) = 0, \quad (2.13)$$

де i, j нумерують власні стани $\{nkqm\}$ незбуреної задачі; $E_j(z_0)$ — власні значення енергії воднеподібного атома біля абсолютно твердої стінки.

Роль оператора збурення відіграє потенціал сил електростатичних відображень $V_{im}(\xi, \eta, \varphi; z_0)$, і матричні елементи $V_{ij}^{(im)}$ мають вигляд

$$V_{ij}^{(im)} = \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + \epsilon_1} \left\{ \frac{1}{4z_0} \delta_{ij} + \int \int \int_{\eta > 0} d\xi d\eta d\varphi \Psi_i^*(\xi, \eta, \varphi; z_0) \times \right. \\ \left. \times \left\{ \frac{1}{4z_0\xi\eta} - \frac{1}{z_0(\xi + \eta)} \right\} \Psi_j(\xi, \eta, \varphi; z_0) \right\}. \quad (2.14)$$

З умови існування нетривіальних розв'язків системи (2.13) отримаємо секюлярне рівняння для знаходження значень енергії.

Слід зазначити, що член, який відповідає за взаємодію ядра зі своїм відображенням, зсуває всі енергетичні рівні на величину

$$\frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + \epsilon_1} \frac{Z^{*2}}{4z_0}.$$

Нами було виконано розрахунок для межі кристала CdS з вакуумом ($\epsilon_1 = 1, \epsilon_2 = 8,4$). На рис. 3 наведено результати розрахунку енергії ос-

повного стану воднеподібного атома біля абсолютно твердої стінки з урахуванням потенціалу електростатичних відображень. Крива 1 відображає залежність повного значення енергії від відстані ядра до поверхні, а крива 2 — значення енергії без урахування взаємодії ядра з власним електростатичним відображенням. Зазначимо, що, незважаючи на мінімум енергії електрона в області $\sim 2a_0$, воднеподібний атом сильно відштовхується від поверхні і крива 1 є монотонною на всіх відстанях між ядром і поверхнею. Це приводить до висновку, що екситони в кристалі CdS на межі з вакуумом повинні виштовхуватися з приповерхневої зони в об'єм кристала. На дуже близьких відстанях воднеподібного атома до поверхні $\sim 1a_0$ цей результат викликає сумнів, оскільки в цій області не є справедливим поняття сил електростатичних відображень.

Потенціали сил електростатичних відображень знижують симетрію задачі (1.1), що приводить до зміни характеру енергетичного спектра, зняття виродження за азимутальним квантовим числом m , зникнення перетину деяких термів, які мали місце в задачі для атома водню в напівпросторі, і появи псевдоперетинів.

3. Асимптотики і апроксимації квантових характеристик приповерхневого атома

Для подальшого використання моделі воднеподібного атома в напівобмеженому просторі корисно мати прості аналітичні вирази, які апроксимують енергію та хвильові функції. Для того щоб одержати такі апроксимації, необхідно знати асимптотики розв'язків даної задачі. Розгляньмо поведінку радіального (1.6) і кутового (1.7) рівнянь при великих значеннях параметра p . Використаємо підстановку

$$\begin{aligned} u(\xi) &= (\xi^2 - 1)^{1/2} X(\xi), \\ v(\eta) &= (1 - \eta^2)^{1/2} Y(\eta), \end{aligned} \quad (3.1)$$

яка приводить рівняння (1.6) і (1.7) до нормального вигляду:

$$\frac{d^2 u(\xi)}{d\xi^2} + \left\{ -p^2 + \frac{2p(\alpha\xi - \nu)}{\xi^2 - 1} + \frac{1 - m^2}{(\xi^2 - 1)^2} \right\} u(\xi) = 0, \quad (3.2)$$

$$\frac{d^2 v(\eta)}{d\eta^2} + \left\{ -p^2 + \frac{2p(\beta\eta + \nu)}{1 - \eta^2} + \frac{1 - m^2}{(1 - \eta^2)^2} \right\} v(\eta) = 0, \quad (3.3)$$

де $\alpha = \frac{a}{2p} = \frac{1}{\sqrt{-2E}}$; $\beta = \frac{b}{2p} = \frac{1}{\sqrt{-2E}}$; $\nu = \frac{\lambda}{2p}$ — величини, близькі до одиниці.

Якщо в рівнянні (3.2) залишити лише квадратичний член за p , то отримуємо найпростішу асимптотичну оцінку у вигляді $\text{sh } \xi p$. Аналогічну асимптотику у цьому випадку отримуємо і для кутового рівняння (3.3).

Для розв'язку рівнянь (3.2) і (3.3) було застосовано метод еталонного рівняння [11, 15]. Після громіздких математичних перетворень отримуємо наступний вигляд для асимптотик радіальної та кутової частин хвильової функції воднеподібного атома в напівпросторі [15]:

$$X_{mk}(\xi; z_0) = \frac{1}{m!} \left[\frac{2(k+m)!}{k!} \right]^{1/2} \frac{M_{k+\frac{m+1}{2}, \frac{m}{2}} \left[\frac{2z_0}{n} (\xi - 1) \right]}{(\xi^2 - 1)^{1/2}} \{1 + O(z_0^{-1})\}, \quad (3.4)$$

$$\begin{aligned} Y_{mq}(\eta; z_0) &= \frac{1}{m!} \left[\frac{2(q+m)!}{q!} \right]^{1/2} \times \\ &\times \frac{M_{\frac{m}{2}, \frac{m}{2}} \left[\frac{2z_0}{n} (1 - \eta) - \frac{1}{2} (2k + m + 1) \ln \frac{1 + \eta}{2} \right]}{(1 - \eta^2)^{1/2}} \{1 + O(z_0^{-1})\}, \end{aligned} \quad (3.5)$$

де

$$\chi = q + \frac{m+1}{2} + \frac{1}{2^{2k+m+1} (q+m)! q!} \left(\frac{2z_0}{n} \right)^{2q+m+1} e^{-\frac{2z_0}{n}} \times \\ \times \left\{ 1 + \frac{n}{2z_0} [n-1-3q(q+m+1)-m(m+1)/2] + O(1/z_0^2) \right\},$$

а $M_{ij}(x)$ — функція Уітекера.

Асимптотичне значення енергії основного стану має значно простіший аналітичний вигляд [15, 16]:

$$E_{1000}^{\text{asym}}(z_0) = -\frac{1}{2} + z_0 e^{-2z_0}. \quad (3.6)$$

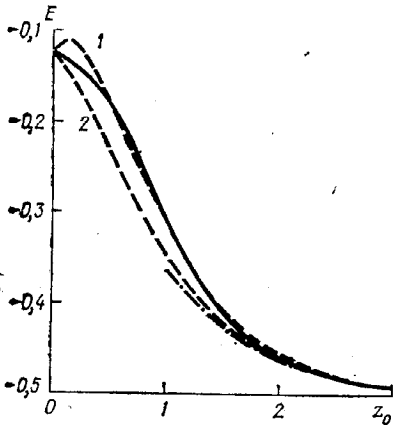


Рис. 4. Апроксимації (1 і 2) та асимптотика (штрихпунктирна крива) енергії основного стану (суцільна крива — точні результати)

З використанням цієї асимптотики було підбрано дві прості аналітичні апроксимації для енергії основного стану воднеподібного атома поблизу абсолютно твердої стінки:

$$E_{1000}^{\text{app}}(z_0) = -\frac{1}{2} + \left(z_0 + \frac{3}{8} \right) e^{-2z_0}, \quad (3.7)$$

$$E_{1000}^{\text{app}}(z_0) = -\frac{1}{2} + z_0 e^{-2z_0} + \frac{3}{8} e^{-3z_0}. \quad (3.8)$$

На рис. 4 порівнюються значення енергії основного стану, отримані внаслідок розв'язку рівняння Шредінгера (1.1) з її асимптотикою (3.6) та апроксимаціями (3.7) і (3.8). Асимптотичні значення енергії практично співпадають з точними уже на відстані $z_0 \approx 3$, проте значно відхиляються від них на малих відстанях від ядра до поверхні. Апроксимація (3.7) добре описує хід основного терму практично на всіх відстанях, окрім безпосереднього контакту між ядром і поверхнею, де вона має максимум і додатний нахил кривої. З цієї позиції більш правильною є апроксимаційна крива (3.8), яка якісно правильно описує залежність енергії основного стану, причому відхилення її від точної кривої не перевищує 10 %.

4. Квантові властивості воднеподібної молекули і геліподібного атома в напівобмеженому просторі

У квантовій теорії молекул фундаментальне значення має дослідження властивостей молекули водню. Вона є класичним прикладом ковалентного хімічного зв'язку. Вивчення зміни квантової структури молекули водню поблизу ідеальної поверхні дозволяє отримати загальне уявлення про модифікацію хімічних зв'язків поблизу міжфазної межі. Важливе застосування знаходить ця модель при дослідженні приповерхневих шарів у напівпровідниках, оскільки очевидним аналогом воднеподібної молекули при достатньо великій ефективній масі дірок у порівнянні з масою електрона є біекситон. За допомогою даної моделі можна також досліджувати квантові властивості комплексів типу екситону, локалізованого на нейтральному приповерхневому донорі.

Розгляньмо молекулу водню, розташовану в напівпросторі, обмеженому абсолютно твердою стінкою, потенціал якої має вигляд (1.1). Допускаючи, що маса ядер значно більша від маси електронів, будемо використовувати наближення Борна — Оппенгеймера. Тоді повна молекулярна хвильова функція допускає факторизацію на хвильову функцію руху яде-

і електронну хвильову функцію. Далі нехтуватимемо спин-спіновою та спин-орбітальною взаємодіями, а також взаємодією спин — стінка.

З урахуванням зроблених зауважень для електронної хвильової функції отримаємо безрозмірне рівняння Шредінгера у вигляді

$$\left\{ -\frac{1}{2} \Delta_1 - \frac{1}{2} \Delta_2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R_{ab}} + V_s(z_1) + V_s(z_2) \right\} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; R_{ab}, z_a, z_b) = E(R_{ab}, z_a, z_b) \times \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; R_{ab}, z_a, z_b), \quad (4.1)$$

де $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ — координати електронів молекули; z_1, z_2 — їх відстані до поверхні; $r_{a1}, r_{a2}, r_{b1}, r_{b2}$ — відстань між електронами і відповідними ядрами; r_{12} — міжелектронна відстань.

Відповідно до моделі Гайтлера — Лондона запишемо електронну хвильову функцію молекули у вигляді лінійної комбінації добутків електронних хвильових функцій окремих атомів водню в напівпросторі (1.5):

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; R_{ab}, z_a, z_b) = c_1 \Psi_a(\mathbf{r}_1; z_a) \Psi_b(\mathbf{r}_2; z_b) + c_2 \Psi_a(\mathbf{r}_2; z_a) \Psi_b(\mathbf{r}_1; z_b), \quad (4.2)$$

де c_1 і c_2 — вагові коефіцієнти, які розраховуються з мінімуму енергії

$$E(R_{ab}, z_a, z_b) = \int_{z_1, z_2 > 0} \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; R_{ab}, z_a, z_b) \hat{H} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; R_{ab}, z_a, z_b) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (4.3)$$

при виконанні умови нормування хвильової функції (4.2) в напівпросторі.

Тут \hat{H} — гамільтоніан задачі (4.1).

Використовуючи вигляд електронної хвильової функції (4.2), з виразу для енергії міжядерної взаємодії (4.3) та умови нормування отримаємо наступні два рівняння для визначення коефіцієнтів c_1 і c_2 :

$$E(R_{ab}, z_a, z_b) = c_1^2 h_{11}(R_{ab}, z_a, z_b) + 2c_1 c_2 h_{12}(R_{ab}, z_a, z_b) + c_2^2 h_{22}(R_{ab}, z_a, z_b), \\ c_1^2 + 2c_1 c_2 S^2(R_{ab}, z_a, z_b) + c_2^2 = 1, \quad (4.4)$$

де інтеграл перекриття $S(R_{ab}, z_a, z_b)$ і матричні елементи $h_{ij}(R_{ab}, z_a, z_b)$ ($i, j = 1, 2$) аналогічні, як і для вільної молекули водню [17] моделі Гайтлера — Лондона з тією відмінністю, що вони побудовані на хвильових функціях воднеподібного атома в напівобмеженому просторі.

З секулярного рівняння отримаємо вирази для власного значення енергії

$$E_{\pm} = \frac{h_{11} \pm h_{12}}{1 \pm S^2}, \quad (4.5)$$

в яких «+» відповідає симетричній, а «-» — антисиметричній електронним хвильовим функціям молекули.

Коефіцієнти лінійної комбінації для визначення хвильової функції (4.2) задаються співвідношенням

$$c_1^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S^2)}}, \quad c_2^{\pm} = \pm c_1. \quad (4.6)$$

Значимо, що відношення отриманих коефіцієнтів $c_2^{\pm}/c_1^{\pm} = \pm 1$ не залежить від розташування ядер молекули відносно поверхні і залишається таким самим, як і для випадку вільної молекули водню.

Таким чином, отримуємо симетричну (їй відповідає індекс s і знак «+») і антисиметричну (« as і знак «-») електронні хвильові функції

$$\Psi^{(as)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; R_{ab}, z_a, z_b) = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm S^2(R_{ab}, z_a, z_b))}} \{ \Psi_a(\mathbf{r}_1; z_a) \Psi_b(\mathbf{r}_2; z_b) \pm \Psi_a(\mathbf{r}_2; z_a) \Psi_b(\mathbf{r}_1; z_b) \}. \quad (4.7)$$

Для енергії $E(R_{ab}, z_a, z_b)$ шляхом перегрупування інтегральних доданків матричних елементів $h_{ij}(R_{ab}, z_a, z_b)$ отримуємо наступні вирази:

$$E^{(as)}(R_{ab}, z_a, z_b) = E(z_a) + E(z_b) + \frac{Q(R_{ab}, z_a, z_b) \pm A(R_{ab}, z_a, z_b)}{1 \pm S^2(R_{ab}, z_a, z_b)}, \quad (4.8)$$

де $E(z_a)$, $E(z_b)$ — власні значення енергії воднеподібного атома, розташованого відповідно на відстані z_a і z_b від поверхні поділу фаз; $Q(R_{ab}, z_a, z_b)$, $A(R_{ab}, z_a, z_b)$ — відповідно інтеграли кулонівської та обмінної взаємодії, як і інтеграл перекриття, задаються співвідношеннями, аналогічними до об'ємного випадку [17] з тією відмінністю, що визначаються через хвильові функції (1.5).

Хвильові функції синглетного і триплетного станів воднеподібної молекули, на відміну від вільної, побудовані на симетричній (для синглетного стану) і антисиметричній (для триплетного) хвильових функціях (4.7).

Поведінка енергії зв'язку для синглетного стану воднеподібної молекули в залежності від відстані одного з атомів до поверхні і її орієнтації наведена на рис. 5 [15, 16, 18]. Під енергією зв'язку молекули буде о розуміти енергію, необхідну для переміщення атома b на нескінченно велику відстань $R_{ab} \rightarrow \infty$ від атома a , який зафіксовано на відстані z_a від поверхні. При цьому рух атома b відбувається вздовж зв'язку під фіксованим кутом θ_{ab} до поверхні. Така ситуація відповідає комплексу екситон, локалізований на приповерхневому донорі. З наближенням молекули до поверхні мінімум міжатомного потенціалу переміщується в бік більших міжядерних відстаней R_{ab} , а потенціальна яма стає більш широкою. Це свідчить про збільшення довжини ковалентного зв'язку поблизу поверхні. Для перпендикулярної орієнтації молекули по відношенню до поверхні довжина ковалентного зв'язку зростає більше ніж у два рази і досягає значення $R_{ab} = 3.8$. Оскільки змінюється кривизна ями, то слід чекати зміни коливного спектра молекули.

Енергія молекули в точці мінімуму з наближенням її до поверхні зростає так, що для паралельної орієнтації молекули поблизу поверхні її енергія стає рівною нулеві. Отже, розташування воднеподібної молекули біля поверхні є енергетично не вигідним, що є одним з факторів формування в напівпровідниках збідненого екситонами «мертвого шару».

Апроксимативний вираз для енергії міжатомної взаємодії воднеподібної молекули повинен враховувати асиметричність електронних хмаринок і диполь-дипольну взаємодію, яка є результатом цієї асиметричності:

$$E^{app}(R_{ab}, z_a, z_b) = \Delta E(z_a) + \Delta E(z_b) + E_{mol}(R'_{ab}) + \frac{d(z_a)d(z_b)}{R_{ab}^3} (1 - 3 \sin^2 \theta_{ab}), \quad (4.9)$$

де $\Delta E(z) = E(z) - E(\infty)$ — зміна енергії основного стану поблизу поверхні; dz — дипольний момент атома в основному стані; θ_{ab} — кут орієнтації молекули; $E_{mol}(R'_{ab})$ — енергія вільної молекули водню з урахуванням асиметричності електронних хмаринок атомів;

$$R'_{ab} = \{R_{ab}^2 + 2(z_b - z_a)[d(z_b) - d(z_a)] + [d(z_b) - d(z_a)]^2\}^{1/2}. \quad (4.10)$$

Подібна процедура виділення центра виконується в потенціалі Кіхари [19] для врахування взаємодії частинок складної форми. Апроксимаційні вирази дипольних моментів наведені у працях [15, 18].

Слід зазначити, що апроксимація (4.9) енергії міжядерної взаємодії в молекулі водню поблизу стінки непогано відтворює хід чисельних кривих.

На закінчення розглянемо гелієподібний атом в напівобмеженому просторі. Ця модель дозволяє дослідити зміну електронних оболонок багатоелектронних атомів поблизу ідеальної поверхні. У теорії напівпровідника їй відповідають багатозарядні домішкові центри. Використовуючи адиабатичне наближення та нехтуючи спіновими взаємодіями, отримуємо рівняння Шредінгера для електронної хвильової функції

$$\left\{ -\frac{1}{2} \Delta_1 - \frac{1}{2} \Delta_2 - \frac{Z}{r_{n1}} - \frac{Z}{r_{n2}} + \frac{1}{r_{12}} + V_s(z_1) + V_s(z_2) \right\} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; z_0) = E(z_0) \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; z_0), \quad (4.11)$$

де $Z = 2$ — заряд ядра; z_1, z_2 та z_0 — відстань від першого і другого електронів та ядра до поверхні; r_{n1}, r_{n2} і r_{12} — відстані між ядром та електронами.

У відповідності з теорією атома гелію [17], двоелектронну хвильову функцію зображаємо у вигляді суперпозиції одноелектронних хвильових функцій $\Psi_j(\mathbf{r}; z_0, Z)$ воднеподібного атома в зарядом ядра Z в напівобмеженому просторі в станах j_1 та j_2 . Обчислення середнього значення гамільтоніана, що входить в (4.11), з даними пробними хвильовими функціями дає енергію синглетного (індекс 1, знак «+») та триплетного (3, «-») станів атома гелію в напівпросторі у вигляді

$${}^{1,3}E_{j_1 j_2}(z_0, Z) = E_{j_1}(z_0, Z) + E_{j_2}(z_0, Z) + J_{j_1 j_2}(z_0, Z) \pm K_{j_1 j_2}(z_0, Z), \quad (4.12)$$

де $E_j(z_0, Z)$ — енергія воднеподібного атома з зарядом ядра Z поблизу ідеальної поверхні, що є власним значенням рівняння (1.1), а J та K — інтеграли кулонівського та обмінного відштовхування, розраховані на власних хвильових функціях цього рівняння $\Psi_j(\mathbf{r}; z_0, Z)$. Додатково покращити вигляд пробної хвильової функції можна, врахувавши екранування ядра електронами і вводячи ефективний заряд

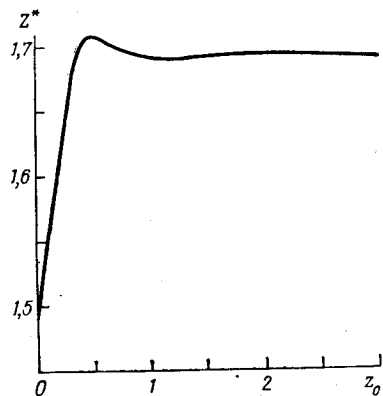


Рис. 7. Вплив поверхні на ефекти екранування ядра атома гелію

ядра в одноелектронні хвильові функції $\Psi_{j1}(\mathbf{r}; z_0, Z_1^*)$ та $\Psi_{j2}(\mathbf{r}; z_0, Z_2^*)$. Тоді замість (4.12) одержимо

$${}^{1,3}E_{j_1 j_2}(z_0, Z_1^*, Z_2^*) = E_{j_1}(z_0, Z_1^*) + \Delta V_{j_1}(z_0, Z_1^*) + E_{j_2}(z_0, Z_2^*) + \Delta V_{j_2}(z_0, Z_2^*) + J_{j_1 j_2}(z_0, Z_1^*, Z_2^*) \pm K_{j_1 j_2}(z_0, Z_1^*, Z_2^*), \quad (4.13)$$

де

$$\Delta V_j(z_0, Z^*) = (Z^* - Z) \int_{z_e \geq 0} d\mathbf{r}_e \Psi_j^*(\mathbf{r}_e; z_0, Z^*) \frac{1}{r_{ne}} (\Psi(\mathbf{r}_e; z_0, Z^*))$$

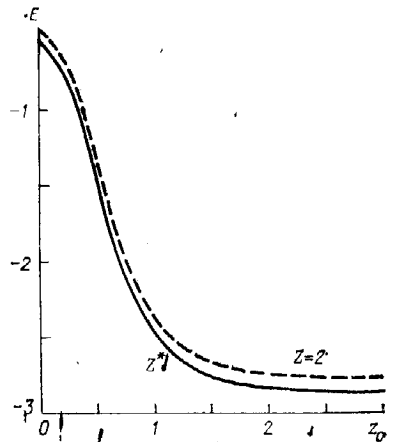


Рис. 6. Енергія основного стану гелієподібного атома поблизу твердої стінки з урахуванням поля ядра (суцільна крива) і без нього (штрихова)

— різниця між середньою потенціальною енергією одноелектронного рівняння (1.1) та середньою одноелектронною потенціальною енергією рівняння (4.11). На рис. 6 зображено енергію основного стану атома гелію поблизу стінки $j_1 = j_2 = \{1000\}$ для фіксованого заряду ядра $Z = 2$, а також після мінімізації з ефективним зарядом $Z_1^* = Z_2^* = Z^*$. При пересуванні атома до поверхні енергія основного стану значно зменшується за величиною, але зв'язаний стан існує при всіх відстанях ядра до поверхні z_0 . Урахування екранування ядра дає невелику поправку до енергії $\Delta E = 0,1$, яка залишається майже сталою при всіх z_0 і лише біля самої поверхні при $z_0 < 0,3$ дещо зменшується ($\Delta E = 0,07$ при $z_0 = 0$). Відповідний ефективний заряд зображено на рис. 7. На поверхні екранування ядра суттєво зростає. Справді, одноелектронна хвильова функція основного стану при $z_0 = 0$ має вигляд одного пелюстка хвильової функції вільного атома в першому збудженому стані ($2p$). Коефіцієнт екранування для ($2p$)-стану складає $s = 0,35$, що перевищує внесок в екранування від ($1s$)-електрона $s = 0,3$ [17]. Проте у даному випадку ця різниця є значно більшою, і на поверхні коефіцієнт екранування сягає $s_{\text{surf}} = 0,5$. Максимум ефективного заряду відповідає перебудові атомних орбіталей від об'ємних параболічних до поверхневих напівсферичних.

1. Юхновский И. Р., Головкин М. Ф. Статистическая теория классических равновесных систем. — Киев: Наук. думка, 1980. — 372 с.
2. Глинчук М. Д., Дейген М. Ф. К теории локальных электронных центров вблизи поверхности полупроводника // ФТТ. — 1963. — 5, вып. 2. — С. 405—416.
3. Дейген М. Ф., Глинчук М. Д. Экситон вблизи поверхности гомеоплярного кристалла // Там же. — 1963. — 5, вып. 11. — С. 3250—3258.
4. Levine E. D. Nodal Hydrogenic Wave Functions of Donors on Semiconductor Surfaces // Phys. Rev. — 1965. — 140, N 2. — P. 586—589.
5. Gallardo J., Mattis D. Green's theorem calculation of energy of exciton near hard walls // Phys. status solidi (b). — 1979. — 93, N 1. — P. 229—235.
6. D'Andrea A., Del Sole R. Wannier-Mott excitons in semi-infinite crystals: Wave functions and normal-incidence reflectivity // Phys. Rev. B. — 1982. — 25, N 6. — P. 3714—3730.
7. Liu Zh., Lin P. L. Hydrogenic atom in semi-infinite space // Phys. Rev. B. — 1983. — 26, N 8. — P. 4413—4419.
8. Satpathy S. Eigenstates of Wannier excitons near a semiconductor surface // Ibid. — 1983. — 28, N 8. — P. 4585—4592.
9. Sakoda S. The surface effect of reflectivity spectrum originating from a large radius exciton // J. Phys. Soc. Jap. — 1976. — 40, N 1. — P. 152—160.
10. Balslev I. The excitonic surface potential in semiconductors // Phys. status solidi (b). — 1978. — 88, N 1. — P. 155—161.
11. Комаров И. В., Пономарев Л. И., Славянов С. Ю. Сферидальные и кулоновские сферидальные функции. — М.: Наука, 1976. — 320 с.
12. Юхновский И. Р., Курьяк И. И. Учет короткодействующих потенциалов в случае ограниченных систем заряженных частиц. — Киев, 1976. — 30 с. — (Препр./АН УССР. Ин-т теорет. физики; ИТФ-76-99Р).
13. Головкин М. Ф., Коваленко А. Ф., Совьяк Е. Н. Электронные состояния водородоподобного атома в полуограниченном пространстве. — Киев, 1988. — 32 с. — (Препр./АН УССР. Ин-т теорет. физики; ИТФ-88-101Р).
14. Kovalenko A. F., Sovyak J. N., Golovko M. F. Electronic States of a Hydrogen Atom Near a Hard Wall // Phys. status solidi (b). — 1989. — 155, N 2. — P. 549—558.
15. Kovalenko A. F., Sovyak E. N., Holovko M. F. On the Quantum Properties of Adsorbed Particles Within the Model of a Hydrogen Atom Near a Hard Wall // Int. J. Quant. Chem. — 1992. — 42, N 2. — P. 321—337.
16. Kovalenko A. F., Sovyak E. N., Holovko M. F. Quantum properties of a hydrogen-like particle near a hard wall // Electrochim. acta. — 1991. — 36, N 11/12. — P. 1711—1713.
17. Нагакура С., Накадзима Т. Введение в квантовую химию. — М.: Мир, 1982. — 264 с.
18. Kovalenko A. F. Electronic states of a hydrogen molecule near a hard wall. — Lviv, 1992. — 36 p. — (Препр./ Acad. Sci. Ukraine; IPCM-92-4E).
19. Kihara T. Convex molecules in gaseous and crystalline states // Adv. Chem. Phys. — 1963. — 5. — P. 147—188.