

На правах рукописи

Дьячков Сергей Александрович

**КВАЗИКЛАССИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОНОВ
С УЧЕТОМ СОСТОЯНИЙ ДИСКРЕТНОГО СПЕКТРА
И ОБЛАСТЬ ЕЕ ПРИМЕНИМОСТИ**

01.04.08 – физика плазмы

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Объединенном институте высоких температур Российской академии наук.

Научный руководитель: к.ф.-м.н., зав. лаб. моделирования свойств материалов, ФГБУН Объединенный институт высоких температур РАН, г. Москва,
Левашов Павел Ремирович.

Официальные оппоненты: д.ф.-м.н., эксперт-советник, отдел №15, ФГБУН Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН, г. Москва,
Шпатаковская Галина Васильевна;
д.ф.-м.н., с. н. с. сектора плазмы и лазеров, ФГБУН Институт теоретической физики им. Л.Д. Ландау РАН, г. Черноголовка, Петров Юрий Васильевич.

Ведущая организация: ФГУП Российский Федеральный Ядерный Центр — Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е. И. Забабахина, г. Снежинск.

Защита состоится _____ 2018 г. в _____ ч. _____ мин. на заседании диссертационного совета Д 002.110.02 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур Российской академии наук по адресу: 125412, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2, корпус Л-3, экспозиционный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке *ОИВТ РАН*.

Автореферат разослан _____.

Отзывы на автореферат просьба присылать по адресу: 125412, г. Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2, ОИВТ РАН.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 002.110.02, к.ф.-м.н.



М.М. Васильев

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, 2018

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Работа посвящена разработке и исследованию области применимости квазиклассической модели термодинамических свойств электронов с учётом состояния дискретного спектра, а также проведению практических расчётов по этой модели.

Актуальность темы.

Широкодиапазонные уравнения состояния необходимы во многих приложениях современной физики. Так, процессы воздействия интенсивных потоков энергии на конденсированные мишени, в частности, облучение электромагнитными импульсами и потоками заряженных частиц, высокоскоростной удар, а также пропускание мощных импульсов тока приводят к образованию неидеальной плазмы, где электронная подсистема зачастую оказывается вырожденной. При этом вещество представляет собой квантовую систему с сильной корреляцией, для которой довольно сложно построить адекватное теоретическое описание, а экспериментальное исследование свойств веществ в этих условиях затруднено или в настоящий момент невозможно.

Существующие теоретические методы применимы в ограниченной области фазовой диаграммы и сталкиваются со значительными трудностями при описании квантовых эффектов и связанных состояний электронов. Химическая модель плазмы, в основе которой лежат уравнения ионизационного равновесия для молекул, атомов, ионов различной кратности и электронов, строго сформулирована только для идеальной плазмы, что соответствует сильно разреженному и горячему веществу. Учет эффектов неидеальности и вырождения в такой плазме осуществляется путем введения поправок, для которых получены лишь приближенные выражения. Кроме того, химическая модель использует экспериментальные или рассчитанные с помощью других методов данные о потенциалах ионизации, и в этом смысле является полуэмпирической. В то же время, найти точное решение квантовомеханической задачи для описания электронной подсистемы чрезвычайно сложно. В связи с этим в течение 20-го века был разработан ряд приближенных первопринципных методов, отличающихся вычислительной сложностью, достоверностью и областью применимости.

Одним из основных факторов, влияющих на точность и область применимости первопринципного метода, является способ получения спектра состояний электронов. Последний может быть непрерывным или дискретным, но зачастую имеется оба вклада в общую электронную плотность. Так, в модели Томаса-Ферми и различных её обобщениях спектр состояний электронов в атомах и молекулах предполагается непрерывным, что позволяет

избежать решения уравнения Шрёдингера, но при температурах и плотностях, близких к нормальным, такое описание системы далеко от достоверного. С другой стороны, метод Хартри-Фока и его обобщения используют для прецизионных расчётов дискретного спектра с помощью решения уравнения Шрёдингера для электронов, однако при высоких температурах учесть все состояния с ненулевыми числами заполнения становится невозможно. Оба подхода являются следствиями более общей теории функционала плотности, в рамках которой можно получить уравнения для расчёта электронной плотности основного состояния и в более сложных системах, тем не менее, вопрос описания областей фазовой диаграммы, где вклады дискретного и непрерывного спектра сопоставимы, исследован недостаточно. В то же время, именно в этих областях и реализуются упомянутые выше экстремальные состояния вещества с вырожденной электронной подсистемой.

В работе предлагается широкодиапазонная модель термодинамических свойств электронов на основе приближения Томаса-Ферми. Состояния дискретного спектра описываются в квазиклассическом приближении и учитываются согласованным образом в виде оболочечных поправок к термодинамическим функциям электронов. Особое внимание уделяется определению энергетической границы между дискретным и непрерывным спектрами, а также описанию свойств вещества в области, где вклады связанных и свободных электронов сопоставимы, что составляет ценность и актуальность данной работы.

Цель диссертационной работы состоит в разработке широкодиапазонной модели термодинамических свойств электронов на основе квазиклассического приближения, а также эффективного программного комплекса для проведения практических расчётов и исследования области применимости метода.

Для достижения поставленных целей были решены следующие задачи.

1. Разработан и реализован метод расчёта самосогласованного потенциала, электронной плотности, химического потенциала, свободной энергии электронов и её производных по объёму и температуре в рамках приближения Томаса-Ферми для среднего атома с заданной точностью.
2. Разработан и реализован метод расчёта квантовых и обменных поправок к потенциалу, электронной плотности, химическому потенциалу, свободной энергии электронов и её производным по объёму и температуре для среднего атома с заданной точностью.
3. Разработан и реализован метод расчёта квазиклассических уровней энергии, волновых функций и электронной плотности дискретных состояний в потенциале Томаса-Ферми с заданной точностью.

4. Разработан и реализован метод определения граничной энергии между дискретным и непрерывным спектром состояний.
5. Разработан и реализован метод расчёта оболочечных поправок к потенциалу, электронной плотности, химическому потенциалу и термодинамическим функциям с заданной точностью.
6. Исследована область применимости модели Томаса-Ферми по отношению к квантовым и обменным, к оболочечным и к суммарной поправке в широком диапазоне температур и плотностей.
7. Для конкретных веществ проведены расчёты уравнения состояния вдоль изохор по предлагаемой модели, проведено сравнение с химической моделью в области низких плотностей и методом функционала плотности для плотностей выше нормальной.

Научная новизна

1. Впервые было показано, что оболочечная поправка к числу состояний может быть точно вычислена как разница между состояниями дискретного спектра и приближением Томаса-Ферми для состояний ниже некоторой граничной энергии.
2. Впервые были рассчитаны оболочечные поправки к потенциалу, электронной плотности, числу состояний, химическому потенциалу и термодинамическим функциям с использованием квазиклассических волновых функций для сферически симметричного потенциала.
3. В работе впервые были количественно определены границы применимости метода Томаса-Ферми по отношению ко всем типам поправок.

Научная и практическая ценность

Исследование области применимости подхода Томаса-Ферми и его расширений для описания свойств электронов высокотемпературной плазмы необходимо для определения места модели среди других подходов. Для этой и других целей был разработан программный комплекс, который позволяет:

1. Проводить расчёты основных термодинамических функций электронов (свободной энергии и её первых и вторых производных по объёму и температуре) в диапазоне температур от 0 до 10^8 эВ, и плотностей от 10^{-4} до 10^4 г/см³ в приближении Томаса-Ферми, а также с добавлением квантовых, обменных и оболочечных поправок.
2. Проводить расчёты энергетического спектра электронов в потенциале Томаса-Ферми, что может быть актуально для расчётов транспортных свойств высокотемпературной плазмы.
3. Исследовать свойства потенциала Томаса-Ферми, электронной плотности и поправок к ним в широком диапазоне параметров.

На защиту выносятся следующие основные результаты и положения.

1. Алгоритм выбора граничной энергии между дискретным и непрерывным спектром электронов в потенциале Томаса-Ферми.
2. Метод расчёта оболочечной поправки к числу состояний Томаса-Ферми в виде разницы между суммой чисел заполнения в дискретном спектре и его непрерывной аппроксимацией до граничной энергии.
3. Метод расчёта оболочечной поправки к электронной плотности и потенциалу Томаса-Ферми с помощью квазиклассического приближения для волновых функций электронов.
4. Метод расчёта оболочечной поправки к термодинамическим функциям электронов.
5. Область применимости метода Томаса-Ферми по давлению и энергии по отношению к квантовым, обменным и оболочечным поправкам.

Апробация работы. Основные результаты диссертации докладывались на 54-й Научной конференции МФТИ (Долгопрудный, 2011), XXVII International Conference on «Equations of State for Matter» (Эльбрус, 2012), 10 Российском симпозиуме «Проблемы физики ультракоротких процессов в сильно-неравновесных средах» (Новый Афон, 2012), 55-й Научной конференции МФТИ (Долгопрудный, 2012), XXVIII International Conference on «Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter» (Эльбрус, 2013), 55-й Научной конференции МФТИ (Долгопрудный, 2013), Научно-координационной Сессии «Исследования неидеальной плазмы» (Москва, 2013), 34th International Workshop on Physics of High Energy Density in Matter (Хиршер, Австрия, 2014), XXIX International Conference on «Equations of State for Matter» (Эльбрус, 2014), 10th Seminar on New Models and Hydrocodes for Shock Wave Processes in Condensed Matter (Пардубице, Чехия, 2014), 56-й Научной конференции МФТИ (Долгопрудный, 2014), XXX International Conference on «Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter» (Эльбрус, 2015), 57-й Научной конференции МФТИ (Долгопрудный, 2015), Научно-координационной Сессии «Исследования неидеальной плазмы» (Москва, 2015), XXXI International Conference on «Equations of State for Matter» (Эльбрус, 2016), Международной конференции XVIII Харитоновские тематические научные чтения (Саров, 2016), 58-й Научной конференции МФТИ (Долгопрудный, 2016), Научно-координационной Сессии «Исследования неидеальной плазмы» (Москва, 2016), XXXII International Conference on «Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter» (Эльбрус, 2017), XXXIII International Conference on «Equations of State for Matter» (Эльбрус, 2018).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 25 печатных работах, из них 4 статьи в рецензируемых журналах (список приведен в конце автореферата), 2 статьи в сборниках трудов конференций и 19 тезисов докладов.

Личный вклад автора. Содержание диссертации и основные положения, выносимые на защиту, отражают персональный вклад автора в опубликованные работы. Программный комплекс был полностью разработан автором, опубликован в открытом виде, все представленные результаты расчётов могут быть воспроизведены потенциальными пользователями программы. На основании результатов исследования автором сформулированы и обоснованы выводы и заключения, вошедшие в диссертацию.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из списка используемых обозначений, введения, обзора литературы, трех глав, заключения, трех приложений и библиографии. Общий объем диссертации 135 страниц, включая 36 рисунков и 14 таблиц. Библиография включает 113 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулирована цель и аргументирована научная новизна исследований, показана практическая значимость полученных результатов, представлены выносимые на защиту научные положения.

В обзоре литературы подробно описывается эволюция подходов Томаса-Ферми и Хартри-Фока к описанию электронов в атомах, молекулах и сплошном веществе, а также рассматриваются различные приложения этих подходов для исследования уравнений состояния материалов в экстремальных условиях. Обсуждается обобщение этих подходов в рамках теории функционала плотности, рассматриваются последние достижения в области первопринципного моделирования, обсуждаются преимущества и недостатки современных моделей, предлагаются варианты их улучшения с использованием развитого в данной работе подхода.

В первой главе рассматривается общий подход к описанию термодинамики электронной подсистемы во внешнем поле ядер, сформулированный в рамках метода статистической физики, затем поэтапно вводятся приближения Томаса-Ферми и сферической атомной ячейки, на примере которых и рассматривается основное содержание работы. Приводятся квантовые и обменные поправки, а также исследуется область применимости модели Томаса-Ферми по отношению к этим поправкам.

В микроканоническом ансамбле свободная энергия электронов в некотором внешнем поле U_{ext} может быть записана в виде:

$$F(V, T, N) = -T \sum_{\{n\}} \ln \left[1 + \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_n}{T} \right) \right] + \frac{1}{2} \int n(\mathbf{r}) U_e(\mathbf{r}) d^3r + \mu N, \quad (1)$$

где ε_n — энергия микросостояния n , T — температура, μ — химический потенциал, n — электронная плотность, N — число электронов, U_e — кулоновский потенциал электрон-электронного взаимодействия. Рассчитав свободную энергию, можно определить все основные термодинамические функции путём её дифференцирования по объему и температуре:

$$P = -F'_V, \quad S = -F'_T, \quad E = F - TF'_T, \quad (2)$$

$$C_V = -TF''_{TT}, \quad C_P = -TF''_{TT} + \frac{T(F''_{VT})^2}{F''_{TT}}, \quad (3)$$

$$c_T^2 = V^2 F''_{VV}, \quad c_S^2 = V^2 F''_{VV} - \frac{V^2 (F''_{VT})^2}{F''_{TT}}, \quad (4)$$

где P — давление, S — энтропия, E — энергия, C_V , C_P — теплоёмкости при постоянных объеме и давлении соответственно, c_T , c_S — изотермическая и адиабатическая скорости звука.

Наибольшая сложность в этом подходе — расчёт суммы по микросостояниям системы (1). Для определения спектра этих состояний необходимо, прежде всего, решить квантовомеханическую задачу согласования поля и электронной плотности. Приближение Томаса-Ферми состоит в том, что дискретный спектр состояний заменяется на непрерывный и производится интегрирование по состояниям. В связи с этим информация о дискретном спектре утрачивается, однако выражения для электронной плотности n_{TF} и свободной энергии F_{TF} могут быть явно выражены через самосогласованный потенциал электронов и ионов $U(\mathbf{r}) = U_e(\mathbf{r}) + U_i(\mathbf{r})$:

$$n_{TF}(\mathbf{r}) = \frac{(2T)^{3/2}}{2\pi^2} I_{1/2} \left(\frac{\mu + U(\mathbf{r})}{T} \right), \quad (5)$$

$$F_{TF} = -\frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} T^{5/2} \int I_{3/2} \left(\frac{\mu + U(\mathbf{r})}{T} \right) d^3r + \frac{1}{2} \int n_{TF}(\mathbf{r}) [U - U_i] d^3r + \mu N. \quad (6)$$

Здесь $I_k(x)$ — функция Ферми-Дирака.

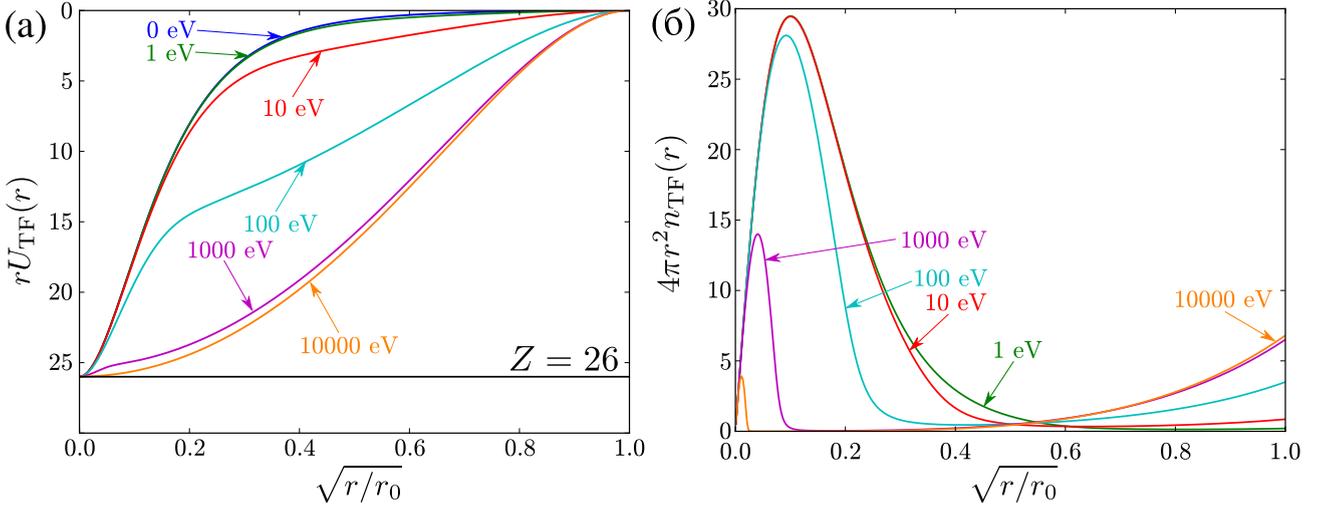


Рис. 1. Потенциал (а) и электронная плотность (б) в приближении Томаса-Ферми для электронейтральной сферической атомной ячейки железа при плотности $\rho = 10^{-1}$ г/см³ и разных температурах.

Самосогласованное поле U можно определить, решая уравнение Пуассона:

$$\Delta U = 4\pi n_{\text{TF}} - \Delta U_i. \quad (7)$$

Далее будем рассматривать приближение электронейтральной сферической атомной ячейки, в центре которой находится ион с зарядом Z , создающий поле $U_i = Z/r$. Предполагая распределение поля и электронной плотности сферически симметричным, получаем краевую задачу для потенциала:

$$\begin{cases} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2}(rU) = \frac{2}{\pi}(2T)^{3/2} I_{1/2} \left(\frac{U(r) + \mu}{T} \right), \\ rU(r)|_{r=0} = Z, U(r_0) = 0, U'(r)|_{r=r_0} = 0. \end{cases} \quad (8)$$

Решение краевой задачи — потенциал Томаса-Ферми U_{TF} , определяется путём подбора соответствующего значения химического потенциала μ_{TF} . Определив таким образом электронную плотность, потенциал и химический потенциал, можно рассчитать свободную энергию (6) и её производные.

На рис. 1 представлены результаты расчёта самосогласованного поля и электронной плотности для железа при плотности $\rho = 0.1$ г/см³ и разных температурах. Как видно, при низких температурах максимум электронной плотности находится вблизи ядра, и его поле хорошо экранируется. Однако с ростом температуры большая часть электронов оказывается в свободном состоянии и смещается к границе ячейки. В результате поле ядра экранируется хуже и потенциальная яма в центральной части ячейки увеличивается.

В рассмотренном выше приближении Томаса-Ферми не учитываются обменные эффекты, а также быстрое изменение электронной плотности вблизи

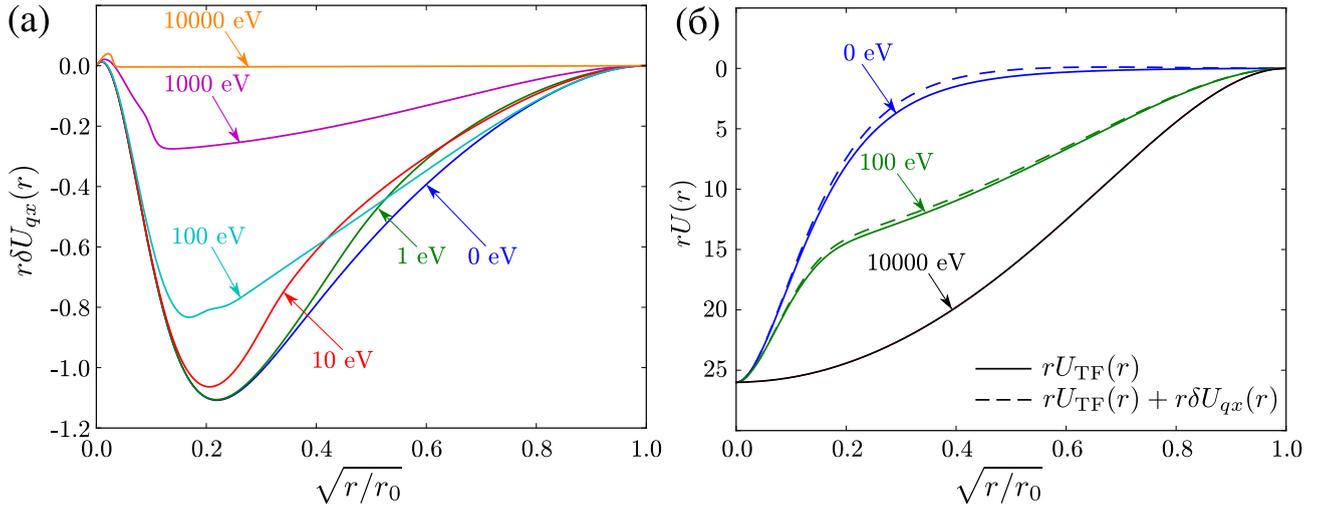


Рис. 2. Квантовые и обменные поправки к потенциалу Томаса-Ферми для золота (а) и их влияние на самосогласованный потенциал в железе (б) при плотности $\rho = 0.1 \text{ г/см}^3$ и разных температурах.

ядра. Д. А. Киржницем был разработан подход учёта квантовых эффектов такого рода при помощи градиентного разложения. При этом возникает поправка к электронной плотности δn_{qx} , а значит краевая задача для потенциала (8) должна быть уточнена:

$$\begin{cases} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r \delta U_{qx}) = 4\pi \left(n'_{\text{TF}} \frac{\delta U_{qx} + \delta \mu_{qx}}{T} + \delta n_{qx} \right), \\ r \delta U_{qx}|_{r=0} = 0, \delta U_{qx}(r_0) = 0, \delta U'_{qx}(r)|_{r=r_0} = 0. \end{cases} \quad (9)$$

Здесь $\delta \mu_{qx}$ — поправка к химическому потенциалу, δU_{qx} — поправка к самосогласованному потенциалу.

На рис. 2 отдельно представлены квантовая и обменная поправки к потенциалу и полный потенциал Томаса-Ферми с поправками для железа при плотности 0.1 г/см^3 . Как видно, поправки существенны при низких температурах, а при высокой температуре практически исчезают.

Чтобы исключить влияние квантовых эффектов, которые при низких температурах в модели описываются довольно грубо, предлагается рассматривать только тепловые части термодинамических функций и их поправок (Shemyakin, 2010). Например, тепловая часть свободной энергии $F_T(V, T) = F(V, T) - F(V, 0)$. Оценить область применимости модели Томаса-Ферми и её тепловой части можно, построив изолинии отношения величины поправки к значению термодинамической функции: $|\delta F_{qx}/F| = \text{const}$.

На рис. 3 приведены результаты расчёта границ применимости модели Томаса-Ферми и её тепловой части по давлению и энергии для атомов с разным Z исходя из равенства величины поправки значению соответствующей

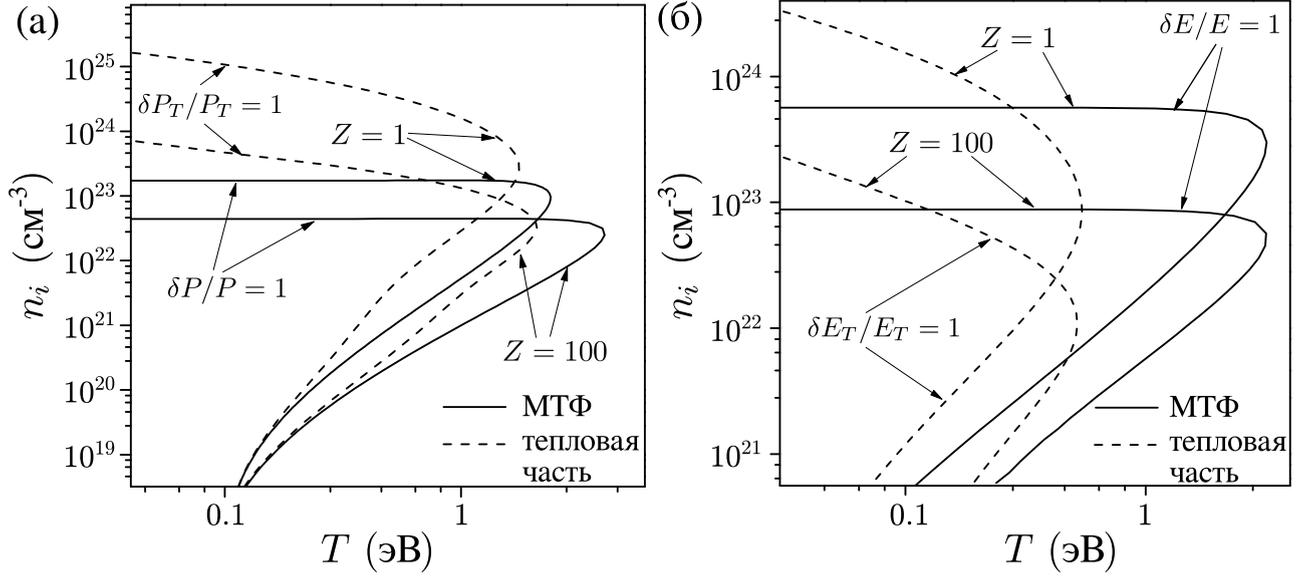


Рис. 3. Границы области применимости по давлению (а) и по энергии (б) для диапазона элементов с Z от 1 до 100 для модели Томаса-Ферми и ее тепловой части по отношению к квантово-обменной поправке.

термодинамической функции. Так, в области температур ниже 1 эВ и плотностей вблизи и ниже нормальной модель неприменима. Видно, что в окрестности нормальных плотностей (концентрация ионов $n_i \sim 10^{23}-10^{24} \text{ см}^{-3}$) минимальная температура границы применимости наиболее высока (около 2 эВ). Однако использование только тепловой части позволяет сдвинуть эту границу влево как по давлению, так и по энергии.

Во второй главе описывается способ расчёта дискретного спектра состояний на основе квазиклассического приближения для атома в сферической ячейке, алгоритм выбора граничной энергии между дискретным и непрерывным спектром, а также предлагается метод расчёта оболочечных поправок к термодинамическим функциям в широком диапазоне параметров.

Продолжая работать в приближении сферической ячейки и радиальной симметрии, выразим электронную плотность через сумму по радиальным волновым функциям со средними числами заполнения:

$$n(r) = \frac{2}{4\pi r^2} \sum_{n,l} (2l+1) |R_{nl}(r)|^2 \left[1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_{nl} - \mu}{T}\right) \right]^{-1}. \quad (10)$$

Соответствующее выражение для свободной энергии:

$$F = -2T \sum_{n,l} (2l+1) \ln \left[1 + e^{(\mu - \varepsilon_{nl})/T} \right] + \frac{1}{2} \int_0^{r_0} n(r) U_e(r) 4\pi r^2 dr + \mu N. \quad (11)$$

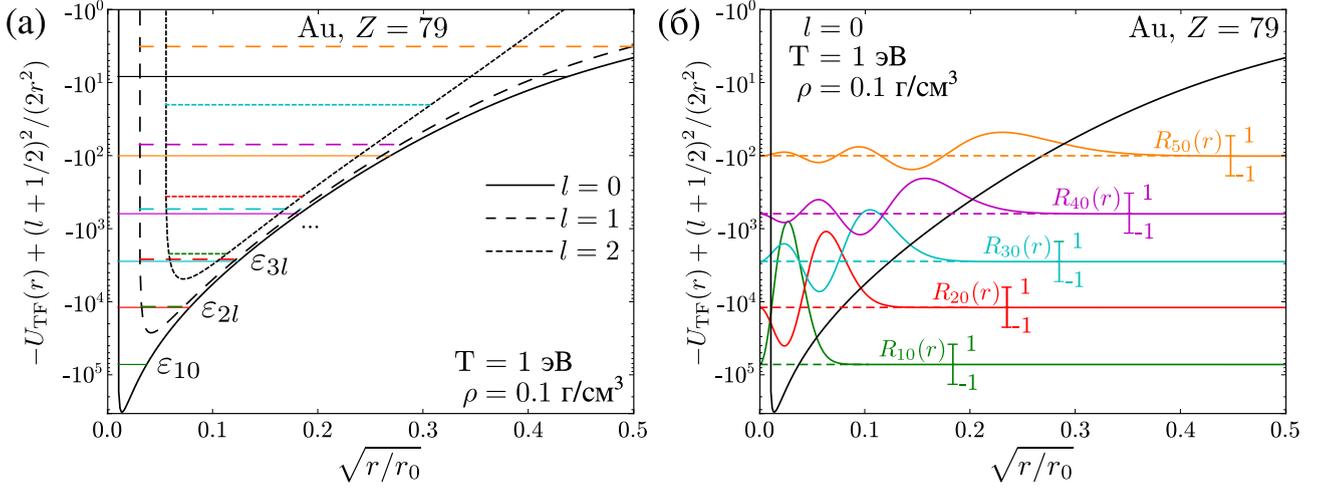


Рис. 4. (а) — уровни энергии в потенциале Томаса-Ферми для атома золота при плотности вещества $\rho = 0.1 \text{ г/см}^3$. Для наглядности, потенциал Томаса-Ферми изображен в логарифмическом масштабе, к нему прибавляется центробежный потенциал для разных l — соответствующие линии отмечены пунктиром. Уровни энергии изображены цветными линиями в классически разрешенной области движения электрона ($p_{nl}^2(r)/2 > 0$). (б) — Квазиклассические волновые функции (16), соответствующие разным состояниям электронов в потенциале Томаса-Ферми.

Чтобы получить термодинамические функции в этом случае, необходимо рассчитать уровни энергии ε_{nl} , волновые функции R_{nl} и самосогласованный потенциал U . Обычно для этого используют метод Хартри-Фока-Слэтера, однако в данной работе основная стратегия — избежать решения уравнения Шрёдингера и цикла самосогласования, выразив вклад дискретного спектра в виде поправки к приближению Томаса-Ферми.

Уровни энергии электронов в потенциале Томаса-Ферми легко вычислить с помощью квазиклассического условия квантования Бора-Зоммерфельда для сферически симметричного потенциала. Так, на уровне ε_{nl} действие должно принимать следующее значение:

$$S_{nl} = \int_{r_i}^{r_o} p_{nl}(r) dr = \pi(n - l - 1/2), \quad (12)$$

где r_i, r_o — точки поворота, p_{nl} — квазиклассический импульс:

$$p_{nl}(r) = \sqrt{2 \left[\varepsilon_{nl} - U(r) + \frac{(l + 1/2)^2}{2r^2} \right]}.$$

На рис. 4 показаны рассчитанные уровни энергии и волновые функции в атоме золота. Последние получены с помощью квазиклассического приближения для сферически симметричного потенциала. В зависимости от выбора

точки поворота (r_i или r_o), квазиклассические радиальные волновые функции могут быть представлены следующим образом:

$$R_{nl}^{(i)}(r) = \begin{cases} \frac{C_i}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{\xi_i}{|p|}} K_{1/3}(\xi_i) & (r \leq r_i), \\ \frac{C_i}{\pi} \sqrt{\frac{\xi_i}{p}} [J_{-1/3}(\xi_i) + J_{1/3}(\xi_i)] & (r_i \leq r < r_o), \end{cases} \quad (13)$$

$$R_{nl}^{(o)}(r) = \begin{cases} \frac{C_o}{\pi} \sqrt{\frac{\xi_o}{p}} [J_{-1/3}(\xi_o) + J_{1/3}(\xi_o)] & (r_i < r \leq r_o), \\ \frac{C_o}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{\xi_o}{|p|}} K_{1/3}(\xi_o) & (r \geq r_o), \end{cases} \quad (14)$$

Здесь $J_{-1/3}(x)$, $J_{1/3}(x)$ — функции Бесселя первого рода, $K_{1/3}(x)$ — модифицированная функция Бесселя второго рода,

$$\xi_i(r) = \left| \int_{r_i}^r |p_{nl}(r')| dr' \right|, \quad \xi_o(r) = \left| \int_{r_o}^r |p_{nl}(r')| dr' \right|. \quad (15)$$

В области классического движения ($r_i < r < r_o$) эти функции имеют осциллирующий характер, а в классически запрещенных областях $r < r_i$ и $r > r_o$ — экспоненциально затухающий. Гладкую сшивку функций (13),(14) на интервале (r_i, r_o) рекомендуется выполнять с помощью выражения (Никифоров, Новиков, Уваров, 2000):

$$R_{nl}(r) = [1 - a(r)]R_{nl}^{(i)}(r) + a(r)R_{nl}^{(o)}(r), \quad a(r) = \xi_i(r)/\xi_i(r_o). \quad (16)$$

Используя полученные уровни энергии и волновые функции, можно рассчитать электронную плотность, используя выражение (10). Однако для высоких температур спектр необходимо ограничить некоторой энергией ε_b , так как все уровни с ненулевыми числами заполнения в этом случае рассчитать невозможно. Поэтому, допустим, что имеется конечный набор уровней $\{n, l\}$: $n < n_{\max}$. Воспользовавшись уравнением (Никифоров, Новиков, Уваров, 2000):

$$\sum_{n,l} (2l + 1) \theta(\varepsilon_b - \varepsilon_{nl}) = \iint \theta(\varepsilon_b - \varepsilon) \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} d^3 r, \quad (17)$$

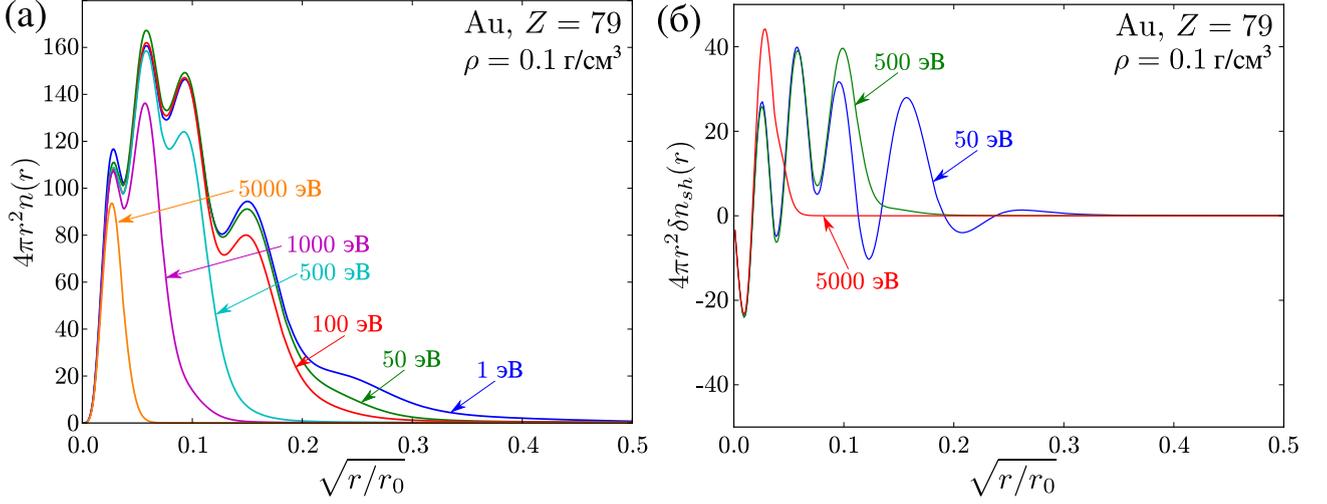


Рис. 5. (а) — квазиклассическая электронная плотность в атоме золота при разных температурах, рассчитанная по формуле (10) до граничной энергии. (б) — оболочечная поправка к плотности в атоме золота.

где $\theta(x)$ — функция Хэвисайда, можно получить много решений ε_b . Среди них предлагается выбрать наибольшее.

На рис. 5 слева представлен расчёт квазиклассической электронной плотности для атома золота при $\rho = 0.1$ г/см³ и разных температурах. Число уровней в данном случае ограничено сверху главным квантовым числом $n = 15$, а граничная энергия выбрана в соответствии с (17). Видно, что электронная плотность имеет характерные осцилляции, соответствующие заполненным оболочкам. Таких осцилляций не наблюдается на рис. 1 в виду отсутствия в приближении Томаса-Ферми дискретного спектра. Видно, что с ростом температуры происходит постепенная ионизация оболочек — они переходят в непрерывный спектр и оказываются по энергии выше ε_b . Таким образом, оболочечную поправку к плотности можно выразить как $\delta n_{sh}(r) = n(r)|_{\varepsilon < \varepsilon_b} - n_{TF}(r)|_{\varepsilon < \varepsilon_b}$. Она также изображена на рис. 5 (справа).

Как в случае с квантовыми и обменными поправками, определить оболочечную поправку к потенциалу δU_{sh} и химическому потенциалу $\delta \mu_{sh}$ можно с помощью уравнения, аналогичного (9). Затем оболочечные поправки к термодинамическим функциям можно рассчитать как $\delta F_{sh} = F|_{\varepsilon < \varepsilon_b} - F_{TF}|_{\varepsilon < \varepsilon_b}$. Представляет интерес также рассмотреть поправку к числу состояний δN_{sh} :

$$\delta N_{sh} = \int 4\pi r^2 \delta n_{sh}(r) dr = N(\mu_{TF})|_{\varepsilon < \varepsilon_b} - N_{TF}(\mu_{TF})|_{\varepsilon < \varepsilon_b}, \quad (18)$$

где

$$N(\mu)|_{\varepsilon < \varepsilon_b} = 2 \sum_{\varepsilon_{nl} < \varepsilon_b} (2l + 1) \left[1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_{nl} - \mu}{T}\right) \right]^{-1}, \quad (19)$$

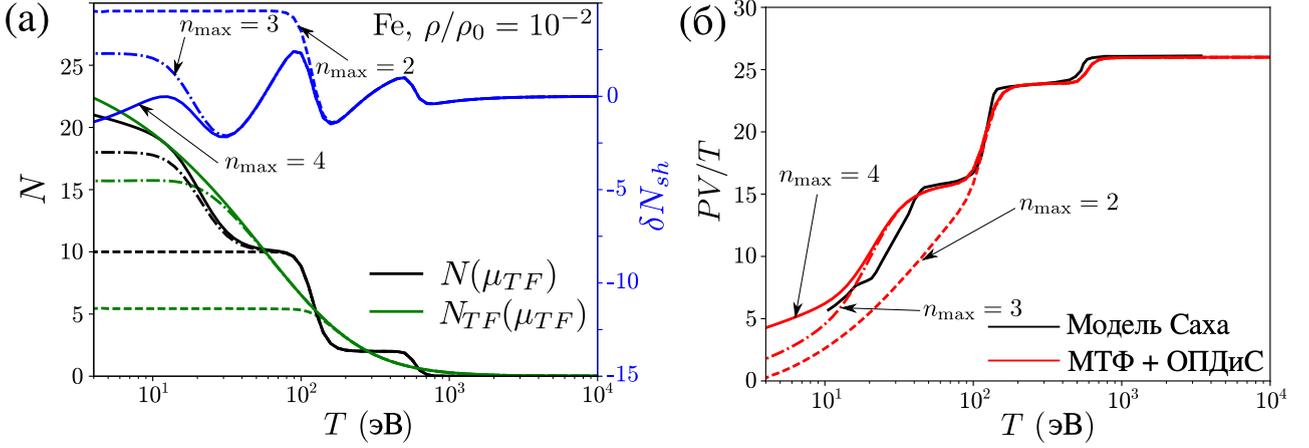


Рис. 6. (а) — расчёт дискретного и томас-фермиевского чисел состояний до граничной энергии в зависимости от n_{max} и оболочечная поправка к числу состояний. (б) — сравнение термического уравнения состояния по модели Томаса-Ферми с оболочечной поправкой с учетом дискретного спектра (ОПДиС) и химической модели Саха за вычетом вклада ионов в приближении идеального газа. Расчёт для железа.

$$N_{TF}(\mu)|_{\varepsilon < \varepsilon_b} = \int 4\pi r^2 n_{TF}(r)|_{\varepsilon < \varepsilon_b} dr. \quad (20)$$

На рис. 6 слева показано, как ведет себя оболочечная поправка к числу состояний в разреженной плазме железа в зависимости от n_{max} . Справа представлено термическое уравнение состояния PV/T с учётом оболочечной поправки к давлению и расчёт по химической модели Саха. Видно, что в этом случае уже при $n_{max} = 4$ достигается сходимость, хотя гарантировать её для всех элементов в широком диапазоне параметров удаётся лишь при $n_{max} = 25$. Кроме того, в зависимости от температуры поправка к числу состояний носит осциллирующий характер и $\delta N_{sh} \rightarrow 0$ при $T \rightarrow \infty$. То же касается и величин $N|_{\varepsilon < \varepsilon_b}$ и $N_{TF}|_{\varepsilon < \varepsilon_b}$: при $T \rightarrow \infty$ связанных состояний не остаётся. Выбор ε_b в соответствии с уравнением (17) обеспечивает непрерывность функции δN_{sh} , хотя само значение ε_b флуктуирует, что отражается на функциях $N|_{\varepsilon < \varepsilon_b}$ и $N_{TF}|_{\varepsilon < \varepsilon_b}$.

В третьей главе исследуется область применимости модели Томаса-Ферми по отношению к оболочечным поправкам, а также полной сумме всех поправок. Также приводится сравнение с более точными моделями: для разреженной плазмы — с химической моделью Саха, для вещества при нормальной плотности — с методом функционала плотности.

На рис. 7 изображены диаграммы применимости модели Томаса-Ферми по отношению к оболочечным поправкам для серебра. Оболочечные эффекты хорошо заметны при плотностях ниже нормальных, а также высоких температурах. При высоких плотностях характерных осцилляций поправок не наблюдается. При низких температурах и плотностях ниже нормальной

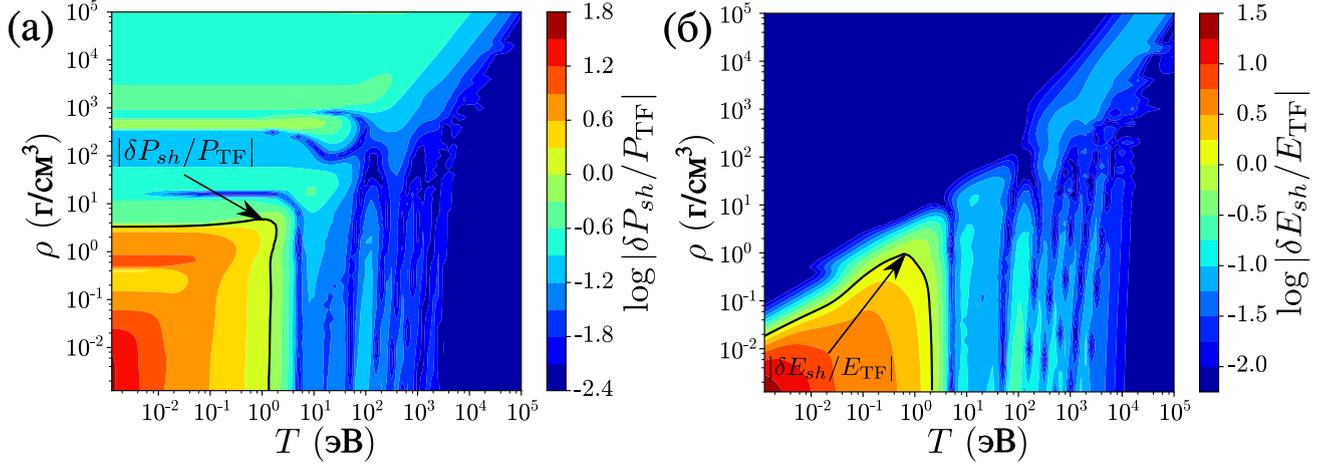


Рис. 7. Диаграммы применимости модели Томаса-Ферми по отношению к оболочечной поправке по давлению (а) и по энергии (б). Расчёты для серебра.

поправки становятся слишком велики, поэтому использовать модель в этой области некорректно. Таким образом, выводы, сформулированные для квантовой и обменной поправки, в целом, справедливы и для оболочечной.

Для наглядности изобразим на диаграмме применимости классический и квантовый параметры неидеальности и параметр вырождения плазмы:

$$\Gamma_c = \frac{e^2 n_e^{1/3}}{k_B T}, \quad \Gamma_q = \frac{e^2 n_e^{1/3}}{\varepsilon_F}, \quad \xi = n_e \lambda_e^3. \quad (21)$$

где ε_F — энергия Ферми, λ_e — длина волны де Бройля электрона:

$$\varepsilon_F = (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m_e} n_e, \quad \lambda_e = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{m_e k_B T}}. \quad (22)$$

Как видно из рис. 8, области неприменимости модели Томаса-Ферми по давлению и по энергии хорошо вписываются в область с высоким параметром неидеальности. Таким образом, приближение Томаса-Ферми для атома в сферической ячейке неприменимо в области фазовой диаграммы с сильной электронной корреляцией. Тем не менее, модель с квантовыми, обменными и оболочечными поправками может использоваться для описания свойств вещества при высоких температурах, а именно в области, где происходит переход электронов из дискретного в непрерывный спектр.

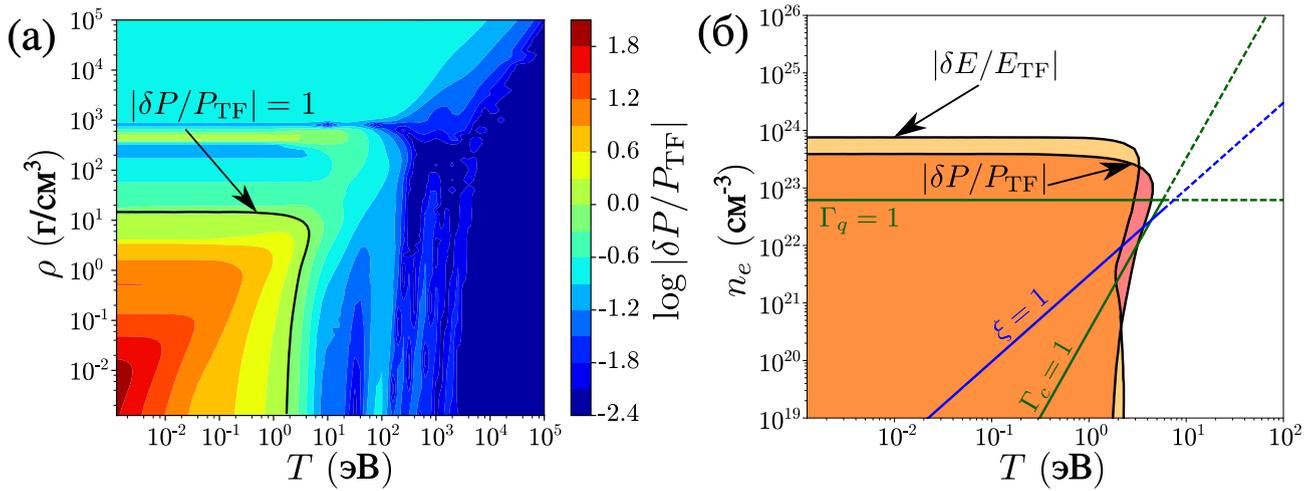


Рис. 8. (а) — диаграмма применимости модели Томаса-Ферми по отношению ко всем поправкам к давлению для серебра. (б) — сравнение области неприменимости модели и области сильной неидеальности плазмы.

В заключении сформулированы основные результаты работы.

1. Разработан программный комплекс для расчётов самосогласованного потенциала, электронной плотности, термодинамических функций по модели Томаса-Ферми в сферической атомной ячейке, а также квантовых и обменных поправок к ним.
2. Разработан и реализован алгоритм расчёта граничной энергии между дискретным и непрерывным спектром состояний. Исследована его сходимость.
3. Разработан и реализован метод расчета оболочечных поправок на основе квазиклассического приближения для уровней энергии и волновых функций в потенциале Томаса-Ферми.
4. Рассчитаны и проанализированы области применимости модели Томаса-Ферми по отношению ко всем типам поправок. Модель не может применяться для расчетов свойств плазмы с большим параметром неидеальности, однако подходит для умеренной неидеальности, в частности в области, где вклад в термодинамику связанных и свободных состояний электронов сопоставим.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ

1. Dyachkov S., Levashov P. Region of validity of Thomas-Fermi model and its thermal part // Physics of Extreme States of Matter - 2012. Chernogolovka: IPCP RAS. 2012. P. 14–17.
2. Dyachkov S., Levashov P. Methods for calculating the shell correction in the Thomas-Fermi model // Physics of Extreme States of Matter - 2014. Chernogolovka: IPCP RAS. 2014. P. 8–11.
3. Dyachkov S. A., Levashov P. R. Region of validity of the finite-temperature Thomas-Fermi model with respect to quantum and exchange corrections // Physics of Plasmas. 2014. Vol. 21, no. 5. P. 052702.
4. Дьячков С. А., Левашов П. Р. Исследование области применимости модели Томаса-Ферми по отношению к квантовым и обменным поправкам // Известия Кабардино-Балкарского Государственного Университета. 2014. Т. 4, № 1. С. 17–21.
5. Dyachkov S. A., Levashov P. R., Minakov D. V. Region of validity of the Thomas-Fermi model with quantum, exchange and shell corrections // Journal of Physics: Conference Series. 2016. Vol. 774. P. 012006.
6. Dyachkov S. A., Levashov P. R., Minakov D. V. Region of validity of the Thomas-Fermi model with corrections // Physics of Plasmas. 2016. Vol. 23, no. 11. P. 112705.

Дьячков Сергей Александрович

КВАЗИКЛАССИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭЛЕКТРОНОВ
С УЧЕТОМ СОСТОЯНИЙ ДИСКРЕТНОГО СПЕКТРА
И ОБЛАСТЬ ЕЕ ПРИМЕНИМОСТИ

Автореферат

Подписано в печать 23.10.2018 г.

Формат 60x84/16

Печать офсетная

Уч.-изд.л. 1,0

Усл.-печ.л. 0,35

Тираж 100 экз.

Заказ N 197

Бесплатно

ОИВТ РАН. 125412, Москва, Ижорская ул., 13, стр. 2