

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель

к. ф.-м. н.

Левашов Павел Ремирович

Москва – 2018

Оглавление

Список используемых обозначений	4
Введение	7
Обзор литературы	14
Глава 1. Модель Томаса-Ферми с поправками и область её применимости	33
1.1. Свободная энергия электронов во внешнем поле ионов	33
1.2. Приближение Томаса-Ферми	35
1.3. Приближение электронейтральной сферической атомной ячейки	37
1.4. Термодинамические функции	40
1.5. Квантовые и обменные поправки	45
1.6. Процедура расчёта	50
1.7. Исследование области применимости модели	51
Глава 2. Учёт дискретного спектра состояний в термодинамике электронов	58
2.1. Определение поправки к электронной плотности за счет дискретного спектра	58
2.2. Квазиклассические уровни энергии и волновые функции	60
2.3. Ограничение спектра дискретных состояний	63
2.4. Расчет оболочечной поправки к электронной плотности и потенциалу	67
2.5. Оболочечные поправки к термодинамическим функциям	70

Глава 3. Расчеты термодинамических функций электронов по квазиклассической модели с согласованным учётом состояний дискретного спектра и область её применимости	78
3.1. Расчеты в области низких плотностей	78
3.2. Расчеты в области нормальных плотностей	80
3.3. Область применимости модели по отношению ко всем типам поправок	81
Заключение	87
Приложение А. Функции Ферми-Дирака, их аппроксимации и асимптотики	89
Приложение Б. Расчёт производных свободной энергии электронов в приближении Томаса-Ферми	91
Б.1. Дифференцирование по объёму	91
Б.2. Расчёт давления	92
Б.3. Расчёт энтропии	93
Приложение В. Системы уравнений и алгоритмы, используемые для численного расчета дискретного спектра состояний и термодинамических функций	96
В.1. Атом Томаса-Ферми	96
В.2. Уравнение состояния	106
Список литературы	123

Список используемых обозначений

- МТФ — Модель Томаса-Ферми;
- МТФП — Модель Томаса-Ферми с квантово-обменной поправкой;
- ОПДиС — Оболочечная Поправка с учетом Дискретного Спектра;
- T — температура электронной подсистемы;
- $V = 4\pi r_0^3/3$ — объем сферической ячейки;
- r_0 — радиус сферической атомной ячейки;
- $a = 4\sqrt{2}r_0^2/\pi$ — параметр;
- Z — заряд иона;
- U_i — кулоновское поле ионов;
- U_e — кулоновское поле электронов;
- U_{TF} — самосогласованный потенциал в приближении Томаса-Ферми;
- μ_{TF} — химический потенциал в приближении Томаса-Ферми;
- $\Phi_{\text{TF}} = U_{\text{TF}} + \mu_{\text{TF}}$ — сумма потенциала и хим. потенциала;
- E_{ei} — энергия электрон-ионного взаимодействия;
- E_{ee} — энергия электрон-электронного взаимодействия;
- n_{TF} — электронная плотность в приближении Томаса-Ферми;
- F_{TF} — свободная энергия в приближении Томаса-Ферми;
- P_{TF} — давление в приближении Томаса-Ферми;

- E_{TF} — энергия в приближении Томаса-Ферми;
- S_{TF} — энтропия в приближении Томаса-Ферми;
- δU_{qx} — квантово-обменная поправка к потенциалу Томаса-Ферми;
- δn_{qx} — квантово-обменная поправка к электронной плотности;
- $\delta \mu_{qx}$ — квантово-обменная поправка к химическому потенциалу;
- δF_{qx} — квантово-обменная поправка к свободной энергии;
- δP_{qx} — квантово-обменная поправка к давлению;
- δE_{qx} — квантово-обменная поправка к энергии;
- δS_{qx} — квантово-обменная поправка к энтропии;
- n, l — главное и орбитальное квантовые числа;
- ε_{nl} — энергия состояния (n, l) ;
- R_{nl} — радиальная волновая функция состояния (n, l) ;
- ε_b — граничная энергия;
- N — число состояний дискретного спектра;
- N_{TF} — число состояний в приближении Томаса-Ферми;
- δN_{sh} — оболочечная поправка к числу состояний;
- δU_{sh} — оболочечная поправка к потенциалу Томаса-Ферми;
- $\delta \mu_{sh}$ — оболочечная поправка к химическому потенциалу;
- δn_{sh} — оболочечная поправка к электронной плотности;

- $\delta\mu_{sh}$ — оболочечная поправка к химическому потенциалу;
- δF_{sh} — оболочечная поправка к свободной энергии;
- δP_{sh} — оболочечная поправка к давлению;
- δE_{sh} — оболочечная поправка к энергии;
- δS_{sh} — оболочечная поправка к энтропии.

Во всех выражениях, если не оговорено иное, используется атомная система единиц:

$$m_e = 1, \quad \hbar = 1, \quad e = 1.$$

Введение

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 объему 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 (Хиршег, 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, 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 авто-

ром, 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.

Обзор литературы

В начале 20-го века с открытием электрона началось активное исследование электронной структуры материалов. Основы классической теории электронов в металлах были заложены Х. Лоренцом, который полагал, что электроны под действием внешнего поля движутся в пустом пространстве между атомами. Без силы трения, однако, электроны продолжали бы ускоренное движение, поэтому представление об упругом рассеянии электронов на атомах рассматривалось как проявление некоей эффективной силы трения, которая уравнивает действие поля. С возникновением квантовой механики эти представления были подвергнуты серьезной критике [1], так как оказалось, что поведение электронов в самосогласованном поле электронов и ионной решетки значительно более сложное.

Независимо Томасом [2] и Ферми [3] была предложена простая статистическая теория изолированного атома, которая использовалась для приближенных расчётов самосогласованного поля и распределения электронной плотности в окрестности положительного иона. Спектр состояний электронов при этом предполагался непрерывным, а также использовался целый ряд упрощений: отсутствие обменного взаимодействия, релятивистских, температурных, корреляционных и квантовых эффектов. Благодаря своей простоте модель отличалась особым свойством подобия по атомному номеру Z (автоподобность), что позволяло при помощи несложного преобразования получать результаты для различных элементов. Так, к примеру, несмотря на отсутствие в модели дискретного спектра, можно было оценить полную энергию связи электронов с ядром: $E_b = 20.92 \cdot Z^{7/3}$ эВ [4, 5].

Проблема дискретного спектра энергий электронов в атомах всё же волновала исследователей, так как давала возможность прямого сравнения со спектроскопическими данными, а также была основой для квантовой химии.

отличие от последнего, радиальное распределение электронной плотности в методе Хартри отражает оболочечную структуру атома в виде характерных осцилляций, что является прямым следствием дискретности спектра состояний (рис. 1).

Как и в методе Томаса-Ферми, у Хартри не учитывалось обменное взаимодействие электронов. В первом случае соответствующую поправку предложил Дирак [9], однако она не обладала свойством автомодельности, так что для разных Z её приходилось рассчитывать отдельно. Фок [10], в свою очередь, улучшил метод Хартри, предложив использовать антисимметричные комбинации одноэлектронных волновых функций в качестве общей волновой функции в соответствии с принципом запрета Паули для электронов. При этом естественным образом возникают обменные интегралы, которые уточняют значения уровней энергии, полученные методом Хартри для каждого отдельного электрона.

В это же время стало ясно [11, 12], что для описания движения электронов в металлах необходимо исследовать свойства волновых функций в периодическом потенциале ионной решетки. При этом связанные состояния электронов оказывались локализованы вблизи ионов, и описание их свойств удавалось выполнить в рамках ячеечного приближения Вигнера-Зейтца для одного иона. Так метод Томаса-Ферми стали применять для расчета самосогласованного поля и электронной плотности в ячейке конечных размеров с различными граничными условиями [13]. Было обнаружено, что при сильном сжатии электроны на границе ячейки дают существенный вклад в давление [13], что повысило интерес к модели в астрофизическом сообществе при изучении состояния вещества в недрах звёзд. Помимо этого, Вайцзеккером [14] была учтена квантовая неоднородность электронной плотности вблизи ядра в виде градиентной поправки, однако, как было позже показано в работах [15, 16], числовой коэффициент перед поправкой был переоценен в 9

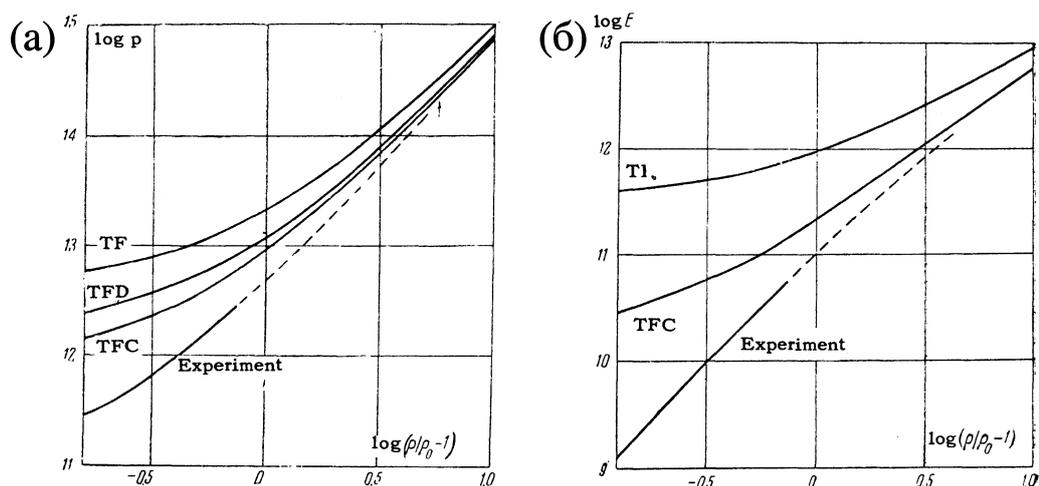


Рис. 2. Давление (а) и энергия (б) по модели Томаса-Ферми (TF), Томаса-Ферми с поправкой Дирака (TFD) и с квантово-обменной поправкой (TFC), рассчитанные в работе [19] в сравнении с экспериментальными данными [20]. Видно, что учёт поправок необходим для лучшего согласия с экспериментом.

раз. Довольно подробно теория Томаса-Ферми для электронов с поправками Дирака и Вайцзеккера, сформулированная к началу 1940-х годов, изложена в книге Гамбоша [17].

Дальнейшему развитию модели способствовали попытки расширить область её применимости на приложения физики экстремальных состояний вещества: высокие давления, температуры, сильные внешние поля. Одно из масштабных улучшений было представлено в работе [18], а именно обобщение модели на конечные температуры. Авторы отмечают, что учёт температуры в виде поправок к уравнению для потенциала при нулевой температуре был представлен и в других работах, однако им удалось провести точный расчёт самосогласованного поля, давления и энергии по методу Томаса-Ферми и в случае высоких температур.

Наиболее важный шаг в развитии теории по систематическому учёту квантовых поправок с использованием матрицы плотности был выполнен в работах [15, 16, 21]. Так как квантовые уравнения при $\hbar \rightarrow 0$ переходят в классические (принцип соответствия), квантовые поправки можно учесть как

члены разложения матрицы плотности по степеням \hbar . При этом квантовые и обменные поправки возникают уже во втором порядке разложения и по физическому смыслу соответствуют поправкам Дирака и Вайцзеккера. Важность учёта поправок хорошо продемонстрирована в работе Н. Н. Калиткина [19] по расчету ударной сжимаемости железа в сравнении с экспериментом [20], как видно из рис. 2. Также величина поправок определяет границы применимости метода Томаса-Ферми для описания электронной подсистемы, соответствующий анализ был проведен Д. А. Киржницем [22]. При этом поправка к полной энергии связи составляет $\delta E_b^{qx} = 7.32 \cdot Z^{5/3}$ эВ.

С расчетом энергии связи связана ещё одна проблема, на которую указал Скотт [23]. Модель Томаса-Ферми является квазиклассической и показывает хорошие результаты при большом числе электронов, то есть при большом Z . В связи с этим, оценки энергии связи хорошо описывают тяжелые элементы, а для легких дают завышенные значения. Проблема, как оказалось, заключается в том, что в модели Томаса-Ферми электронная плотность имеет особенность вблизи положительного иона, однако в реальности у неё должно быть конечное значение. Если устранить эту особенность вблизи ядра, возникает поправка к энергии связи $\delta E_b^{Sc} = -13.606 \cdot Z^2$ эВ, так что, например, для водорода модель Томаса-Ферми с поправками даёт $E_b^H = 20.92 + 7.32 - 13.61 = 14.59$ эВ, т. е. погрешность всего лишь 7% вместо 54%, а для $Z > 4$ — меньше процента.

Вместе с развитием теории в 50-х годах начали стремительно развиваться вычислительные устройства. Несмотря на это, расчёты электронных спектров по методу Хартри-Фока были очень трудоёмки вследствие итерационного процесса сходимости самосогласованного поля и сложности расчёта обменного взаимодействия в больших системах (например, тяжелых ионах). Последнюю проблему помог устранить Слэтер [25], предложив рассчитывать общие обменные потенциалы электронов с положительным и отрицательным

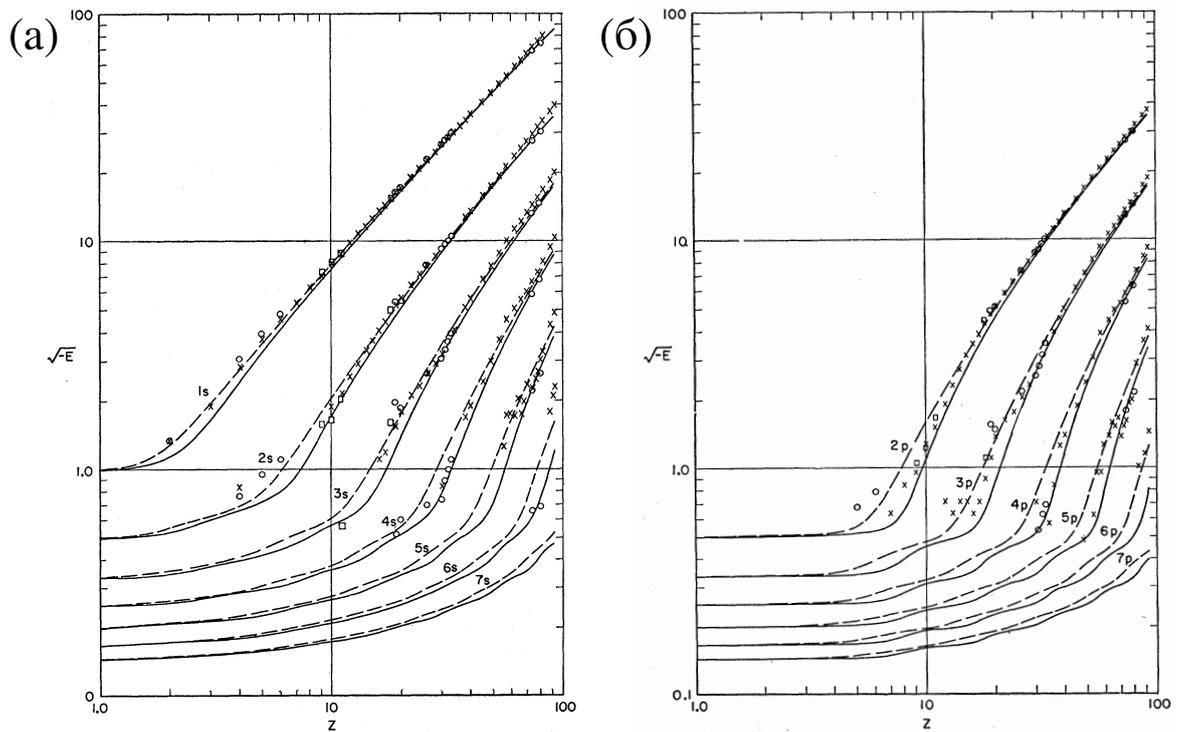


Рис. 3. Энергии электронных s-термов (а) и p-термов (б), рассчитанные Лэттером [24] в потенциале Томаса-Ферми в сравнении с методами Хартри (кружки), Хартри-Фока (квадраты), и экспериментальными данными (крестики) для разных Z .

спином, а не для каждой пары электронов, однако вычислительные сложности оставались. В связи с этим круг приложений более простого метода Томаса-Ферми ширился [26], с его помощью исследовались спектры атомов, молекул, проводимость материалов и экстремальные состояния вещества. В частности, Лэттер провел серию расчетов спектров для всех элементов в потенциале Томаса-Ферми [24] путём численного решения уравнения Шрёдингера. Результаты сравнивались с известными экспериментальными данными, а также с расчетами по методам Хартри и Хартри-Фока (рис. 3). Для больших Z согласие получилось наилучшим, а имеющие место отличия, в основном, были обусловлены релятивистскими эффектами, которые не учитывались в модели. Кроме этого, Лэттером были проведены расчеты и представлены в виде таблиц потенциал Томаса-Ферми, давление на границе ячейки и энергия

электронов при нулевой температуре в широком диапазоне плотностей для практических применений [27].

Тем не менее, проблема отсутствия связанных состояний в модели Томаса-Ферми становилась все заметнее. Как показал Теллер [28], молекулы с распределением электронной плотности по модели Томаса-Ферми не образуют связей. Кроме того, изучение проводимости металлов с примесями в работе Фриделя [29] показало, что зачастую вокруг положительного заряда возникают связанные состояния электронов, а значит радиальное распределение электронной плотности осциллирует, образуя оболочечную структуру, схожую с атомной. Так, в области нормальных температур и плотностей предсказания электронных свойств по модели Томаса-Ферми получались слишком грубыми, и требовались новые подходы.

Стоит заметить, что уравнение Томаса-Ферми для самосогласованного поля можно получить путём решения вариационной задачи поиска минимума функционала плотности электронов (например, энергии) [17]. Вариационный принцип использовал и Фок для уточнения метода Хартри. Рассматривая более общую задачу взаимодействия электронов в некотором внешнем поле, Хоэнберг и Кон обнаружили [30], что последнее, с точностью до константы, определяется распределением электронной плотности. Кроме того, если электронная плотность соответствует основному состоянию, то есть реализует минимум энергии системы, она может быть найдена путём решения вариационной задачи для соответствующего функционала. Таким образом, задача определения электронной плотности основного состояния сводится к поиску минимума функционала полной энергии.

Естественно, и Хоэнберг и Кон это подчеркнули, основная сложность при таком подходе — правильно записать функционал. В своей работе [30] они рассматривают несколько важных примеров, и, в частности, получают решение задачи Томаса-Ферми в общем виде для любого внешнего поля. Также,

пользуясь методом получения градиентных поправок к плотности Компанейца, Павловского и Киржница, они показывают, как составлять функционал плотности в случае медленно-меняющегося внешнего поля. При этом, Хоэнберг и Кон элегантно продемонстрировали, что учёт градиентных поправок любого порядка не позволит выявить осцилляции Фриделя и, соответственно, оболочечную структуру атома. Так как в работе Киржница [22] оболочечные эффекты никак не учитывались, вопрос о границах применимости метода Томаса-Ферми всё ещё оставался открытым.

Несмотря на то, что теория Хоэнберга и Кона была предложена для системы электронов при нулевой температуре, обобщение на конечные температуры можно выполнить, если в качестве функционала плотности взять большой термодинамический потенциал [31]. В теории оставались неучтенными обменные и корреляционные эффекты, однако Кон и Шэм [32], воспользовавшись идеей Слэтера о среднем обменном потенциале [25], предложили включить в функционал плотности соответствующие слагаемые. Получаемые в результате уравнения, определяющие минимум функционала, можно рассматривать как систему уравнений Шрёдингера для невзаимодействующих электронов, движущихся в некотором сложном потенциале, состоящем из суммы внешнего, обменного и корреляционного полей. В отличие от системы уравнений Хартри-Фока, которые записываются и решаются для реальной квантовомеханической системы, в подходе Кона-Шэма реальная система заменяется некоторой эффективной, но дающей то же распределение плотности для основного состояния. Решить уравнения в последнем случае оказывается значительно проще, поэтому подход Кона-Шэма быстро нашёл множество применений в сложных задачах квантовой химии, потеснив метод Томаса-Ферми.

Тем не менее, простота и универсальность метода Томаса-Ферми, а также объем накопленных данных и способов расчета разных систем оставались

востребованы, в частности, при разработке уравнений состояния. В отличие от квантовой химии, в этом случае не требовалось точное распределение электронной плотности, гораздо важнее было достоверно передать средние термодинамические характеристики вещества в широком диапазоне параметров. Так, дополнив подход Фейнмана, Метрополиса и Теллера [18] учётом квантовых и обменных поправок в соответствии с градиентным разложением Киржница [16], Н. Н. Калиткин и Л. В. Кузьмина рассчитали таблицы термодинамических функций (давление, энергию, энтропию и хим. потенциал), а также поправки к ним в диапазоне, охватывающем 15 порядков по плотности и 8 порядков по температуре для водорода [33]. Немаловажное свойство автоматодельности по атомному номеру Z при этом удалось сохранить, так что уравнение состояния для любого элемента можно было получить простым масштабным преобразованием.

Как уже отмечалось выше, метод Томаса-Ферми даже с обменными и градиентными квантовыми поправками не передаёт осцилляции электронной плотности связанных состояний, и единственный вариант их учёта до некоторого времени состоял в прямом суммировании волновых функций. Однако на практике такой подход довольно трудоёмок, и, как показал Цинк [34], для учёта оболочечных эффектов в уравнении состояния вовсе не обязательно вычислять электронную плотность внутри всей атомной ячейки. Он предложил оценить число связанных состояний, вычислив несколько уровней энергии с помощью условия квантования Бора-Зоммерфельда в потенциале Томаса-Ферми (вернее, в его приближенном варианте), а затем скорректировать электронную плотность на поверхности ячейки, исключив связанные состояния. Цинк отмечает, что рассчитанные таким образом уровни энергии хорошо согласуются с расчетами Лэттера [24] и не видит смысла в более высокой точности. Для давления это действительно было оправдано: так, его модель описывает эффект ионизации давлением оболочек атома, связанный с тем, что по

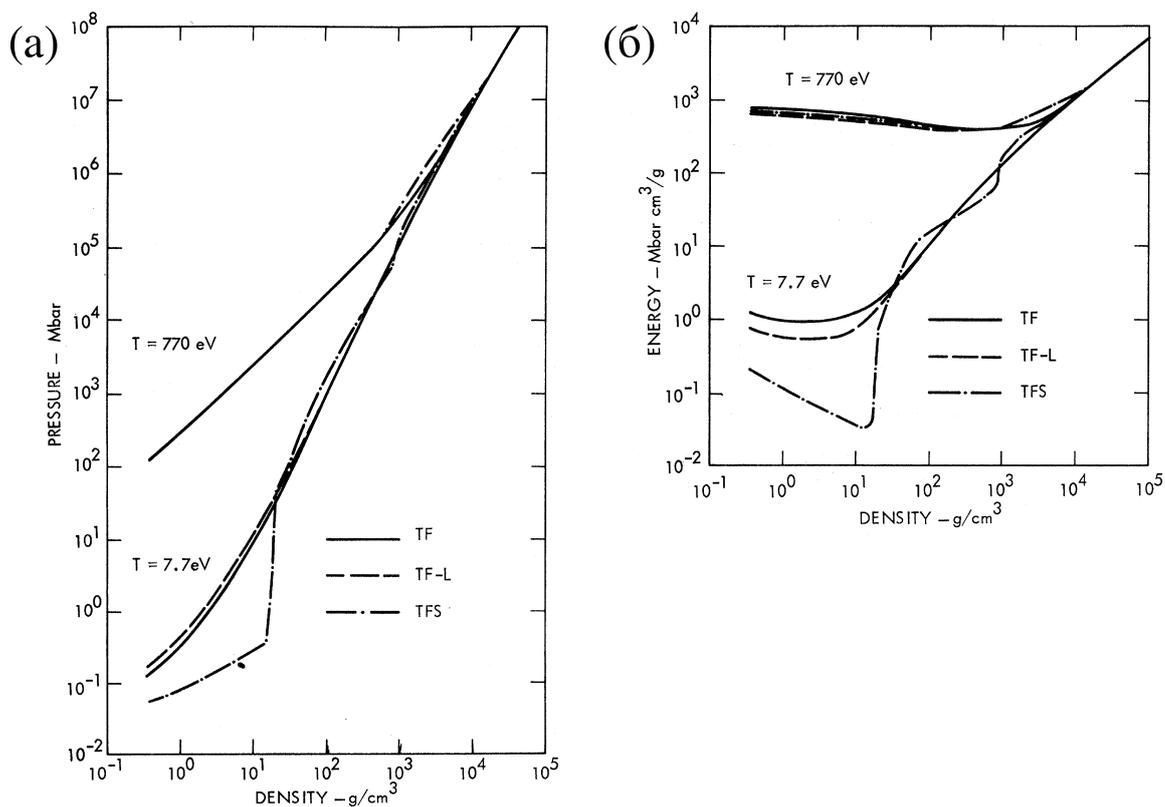


Рис. 4. Оболочечные эффекты в сжатом железе при разных температурах по модели Цинка (TFS) [34] в сравнении с моделью Томаса-Ферми (TF). Результаты приводятся для давления (а) и для энергии (б).

мере уменьшения размера атомной ячейки оболочки связанных электронных состояний последовательно оказываются на её границе и пропорционально амплитуде осцилляций увеличивают вклад в давление (рис. 4).

Позднее удалось найти и сравнительно простое описание осцилляций электронной плотности внутри ячейки Д. А. Киржницем и Г. В. Шпатаковской [35] без использования численного решения уравнения Шрёдингера. Так, при суммировании волновых функций электронов использовались квазиклассические аппроксимации, при этом с помощью формулы Пуассона дискретные суммы заменялись на интегралы, и конечное выражение для плотности получалось аналитическим. Пример такого расчета для атома ртути представлен на рис. 5. Кроме того, ими был описан более наглядный способ расчёта осцилляций электронной плотности с помощью метода функций Грина.

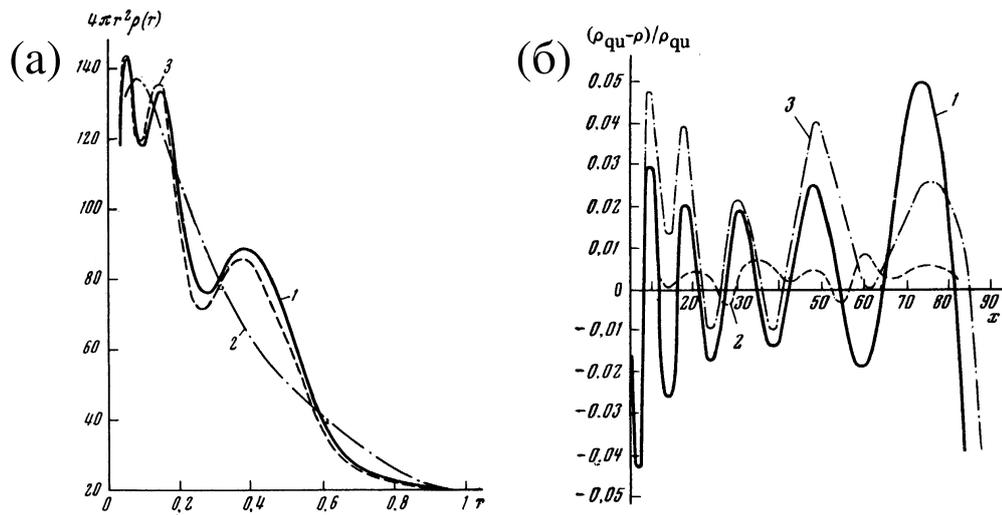


Рис. 5. Распределение электронной плотности в атоме ртути (а), полученное методами Хартри (1), Томаса-Ферми (2), и Томаса-Ферми с оболочечной поправкой Киржница-Шпатаковской (3) [35]. Последняя достоверно передает характер осцилляций, а её относительный вклад в электронную плотность представлен на графике (б), кривая (1).

Спустя некоторое время Д. А. Киржницем и Г. В. Шпатаковской [36] были получены оболочечные поправки к числу состояний и термодинамическим функциям при $T = 0$, а также представлены некоторые оценочные расчёты.

Так как в рамках метода Томаса-Ферми были получены все типы поправок, можно было говорить о границах его применимости. В обзоре [37] подробно рассматривается этот вопрос (рис. 6), а также многие аспекты конкретных расширений и приложений метода. Математические свойства модели Томаса-Ферми с квантовыми и обменными поправками исследуются в работе [38]. Стоит также отметить квантостатистическую модель Н. Н. Калиткина [39] с исправленным уравнением Томаса-Ферми вблизи ядра (по аналогии с [23]), и расширение метода на случай смесей веществ [40].

Несмотря на то, что подход Томаса-Ферми уже был существенно улучшен, при высоких температурах требовался корректный учёт оболочечных эффектов [41]. Так, модифицированная для высоких температур модель Хартри-Фока-Слэтера [42], позволяла это сделать напрямую, однако требова-

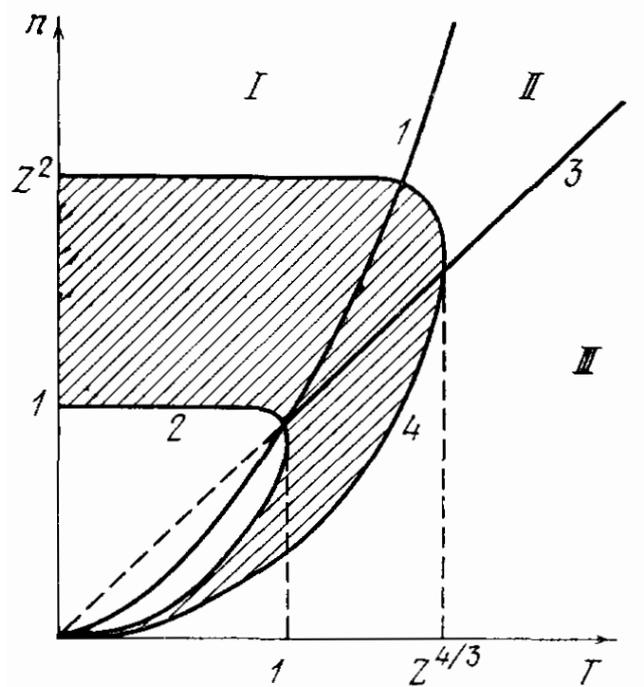


Рис. 6. Границы применимости метода Томаса-Ферми [37]. 1 — кривая вырождения, 2 — граница применимости, 3 — кривая равенства обменных, квантовых и корреляционных эффектов, 4 — граница области однородности. I — область преобладания квантовых и обменных эффектов для вырожденного газа, II — то же для бoльцмановского газа, III — область преобладания корреляционных эффектов. Заштрихована область, в которой применение метода Томаса-Ферми оправдано.

ла очень сложных расчетов, и, кроме того, в области низких плотностей цикл самосогласования плохо сходился. Г. В. Шпатаковская в работах [43–45] расширила теорию оболочечных поправок на случай высоких температур. Полученная модель очень хорошо описывала потенциалы ионизации электронных оболочек, а также их последовательную ионизацию при нагреве разреженной плазмы в сравнении с химической моделью Саха. Кроме того, при повышении плотности амплитуда осцилляций поправок уменьшалась, и в области небольших разрежений удавалось неплохо воспроизвести результаты, полученные по модели Хартри-Фока-Слэтера. Также исследование оболочечных эффектов проводилось в работе [46].

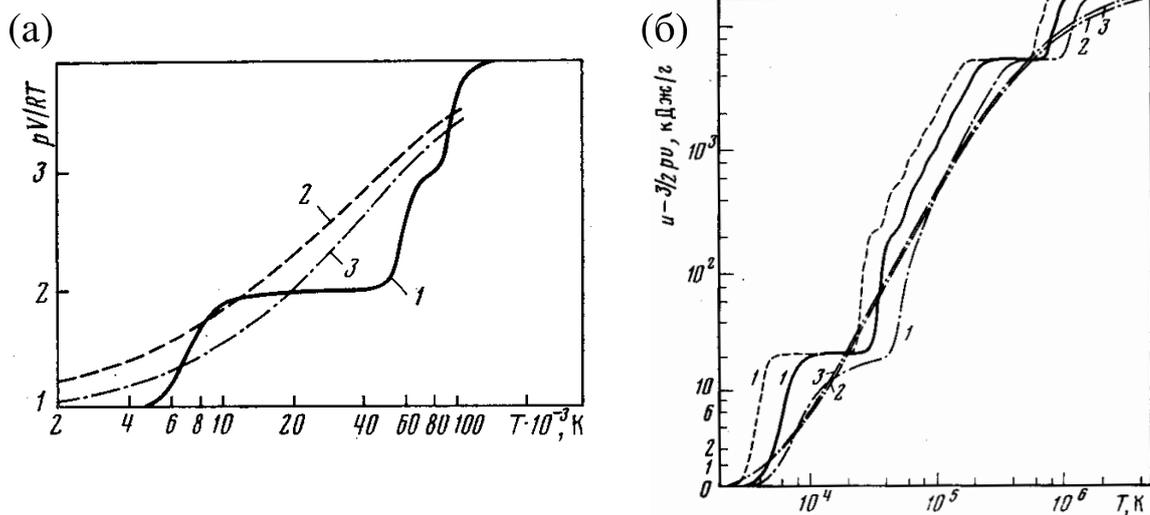


Рис. 7. Сравнение термического (а) и калорического (б) уравнений состояния разреженной плазмы лития, полученного по химической модели Саха (1), а также с помощью методов Томаса-Ферми (2) и Томаса-Ферми с квантово-обменной поправкой (3) [41]. Как видно, модель Томаса-Ферми не воспроизводит последовательную ионизацию электронных оболочек атома из-за приближения непрерывного спектра.

В то же время интерес к описанию полной энергии связи в рамках модели Томаса-Ферми возник у Швингера и Энглерта. Сначала Швингер [47, 48] альтернативным способом получил уже знакомое значение энергии связи по модели Томаса-Ферми и поправки к нему (квантовую, обменную и поправку Скотта). Затем Энглерт [49] обнаружил небольшие (доли процента) осцилляции энергии связи в зависимости от атомного номера при расчетах методом Хартри-Фока, однако в подходе Томаса-Ферми такого поведения не наблюдалось. Как выяснилось, такое поведение тоже было обусловлено оболочечными эффектами, и, фактически независимо от Г. В. Шпатаковской, с помощью того же способа суммирования состояний дискретного спектра по формуле Пуассона, Энглерт воспроизвел осцилляции энергии связи, разработав при этом ещё ряд улучшений модели [50, 51]. Однако температурные эффекты в его работе не учитывались и применение метода к расчету уравнений состояния не проводилось.

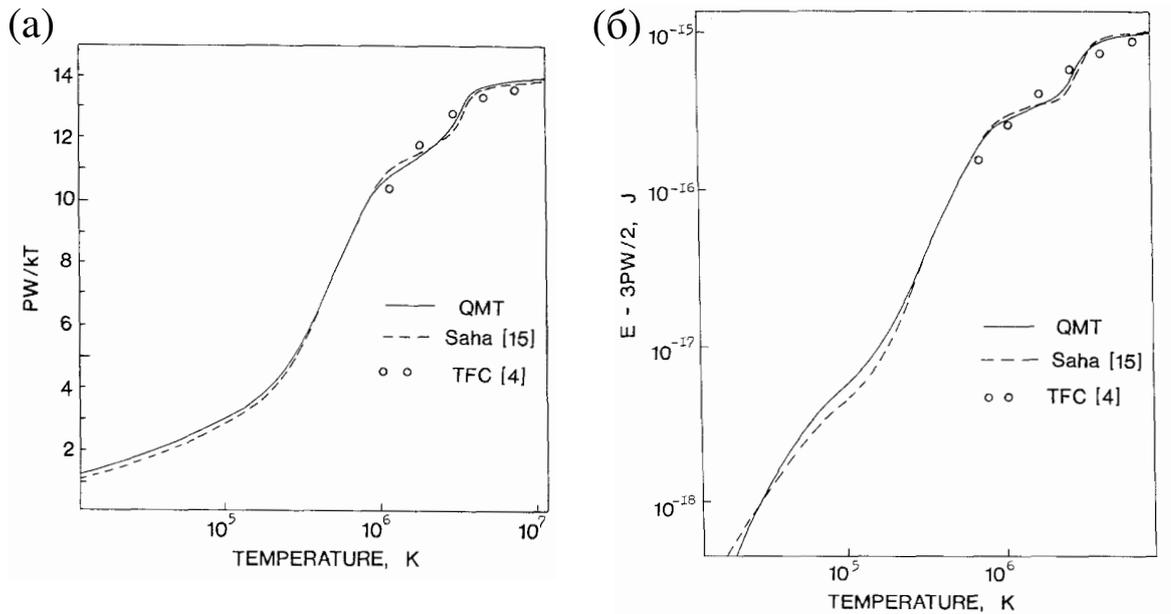


Рис. 8. Улучшение метода Томаса-Ферми за счет оболочечных поправок Г. В. Шпатаковской [52] позволяет достоверно описать ионизацию электронных оболочек атома и хорошо согласуется с моделью Саха на примере расчета термического (а) и калорического (б) уравнений состояния плазмы алюминия.

Волновые функции электронов при нормальных плотностях и выше не всегда локализуются вблизи ядер, в связи с чем возникает зонная структура уровней энергии. В рамках ячеечного приближения учёт зон при конечных температурах был выполнен как для модифицированной модели Хартри-Фока-Слэтера [42, 53], так и для квазиклассической модели Г. В. Шпатаковской [52, 54, 55]. Последний случай особенно интересен тем, что выражения для оболочечных поправок к термодинамическим функциям электронов удалось получить в автомодельном виде, сохранив свойство подобия по атомному номеру Z . Набор таблиц для атома водорода [33] и [55] позволил построить уравнение состояния электронов в широком диапазоне параметров, где были учтены квантовые, обменные и оболочечные эффекты.

Несмотря на предпринятые попытки учёта влияния окружающего ячею электронного газа [56, 57], движения иона в ячейке [58], принципиальным оставался вопрос согласованного ионного вклада в уравнение состояния. Пе-

переход к полностью трехмерной постановке задачи определения электронной плотности в поле ионов и молекулярной динамике позволял дать на него ответ, однако требовал значительных вычислительных затрат. Общая схема таких расчетов выглядела следующим образом. Предполагая, что электроны движутся значительно быстрее ионов (приближение Борна-Оппенгеймера), на каждом шаге молекулярной динамики можно рассчитывать электронную плотность основного состояния и самосогласованный потенциал. Далее, с помощью теоремы Гельмана-Фейнмана можно рассчитать силы [59], действующие на ионы, и решать для них классические уравнения движения. Вычислив новые положения ионов, определяем новое распределение электронной плотности, и так далее. Конечно, расчёт электронной плотности на каждом шаге молекулярной динамики — довольно трудоёмкая процедура. Поэтому в работе Кара и Паринелло [60] был предложен подход, в котором требовалось определить только начальное распределение электронной плотности, а эволюция всей системы описывалась уже согласованными уравнениями движения ионов и электронных орбиталей. Следует заметить, однако, что динамика электронов в подходе [60] является фиктивной.

Для расчета электронной части предполагалось использовать теорию функционала плотности [61], и здесь имелись следующие варианты. Чистые функционалы плотности без вспомогательных орбиталей (orbital-free), типа Томаса-Ферми, требовали наименьшей вычислительной работы, однако найти такой функционал кинетической энергии, который позволил бы правильно воспроизводить оболочечную структуру атома и правильные энергии связи в молекулах, не удавалось. В работе [62], тем не менее, был предложен вариант построения функционала кинетической энергии с помощью метода функций Грина, который в зависимости от параметра q воспроизводил предельные случаи: при $q = 1$ — модель Томаса-Ферми, $q \rightarrow \infty$ — орбитали Кона-Шэма [32]. Таким образом, теоретически точность функционала можно варьировать, вы-

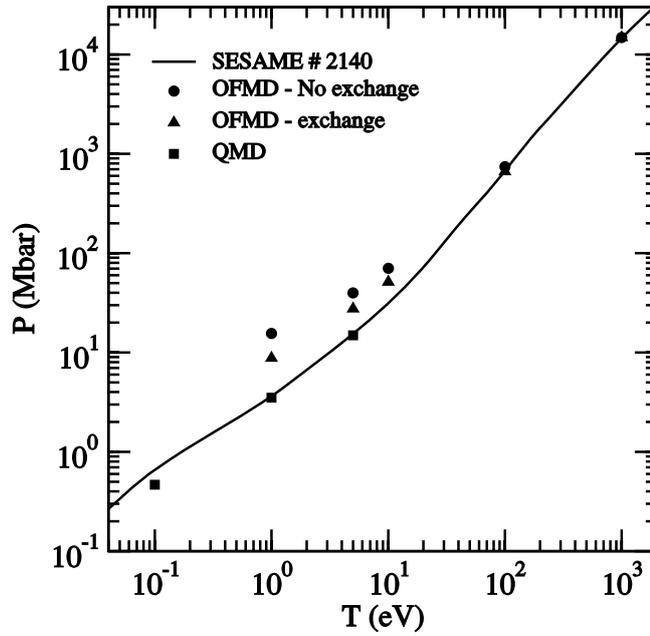


Рис. 9. Расчет давления железа вдоль главной ударной адиабаты при высоких температурах методом квантовой молекулярной динамики с использованием функционала электронной плотности Кона-Шэма (QMD), безорбитальным методом функционала плотности с функционалом Томаса-Ферми (OFMD — No exchange), а также с обменной поправкой (OFMD — exchange) [63, 64], сравнение с уравнением состояния библиотеки SESAME. Видно, что при низких температурах (10 эВ и ниже) разница с методом функционала плотности Кона-Шэма становится существенной, однако учет обменного взаимодействия позволяет улучшить согласие.

бирая подходящее значение q , однако примеров таких расчетов на практике представлено не было, и в реальности были реализованы только предельные случаи.

Впервые квантовая молекулярная динамика с конечно-температурным приближением Томаса-Ферми для функционала плотности и методом Кара-Паринелло для описания эволюции системы была представлена в работе [65]. Аналогично методу Томаса-Ферми, в безорбитальный функционал плотности были добавлены поправки Дирака и Вайцзеккера [66]. Было отмечено, что расходимость электронной плотности вблизи ядер создаёт проблемы с расчетом сил, когда положение иона оказывалось в узлах решетки, по которой та-

булировались значения электронной плотности. Устранить эту проблему удалось с использованием псевдопотенциалов для ионов [63, 64], то есть частичной экранировкой поля ядер связанными электронами. Плотность последних определялась в ходе решения уравнения Томаса-Ферми для сферической ячейки. Тем не менее, подход годился только для описания свойств вещества при высоких температурах (выше 1 эВ) и плотностях выше нормальной — роль квантовых эффектов при низких температурах была существенной и требовался расчёт орбиталей Кона-Шэма (рис. 9).

Квантовая молекулярная динамика с орбиталями Кона-Шэма получила существенное развитие в работах [67–69]. Как выяснилось, подход Кара и Паринелло [60] хорошо работает только в случае, когда передача энергии между ионами и электронами мала, иначе электронные орбитали начинают существенно отличаться от таковых в основном состоянии. Подобная ситуация возникла при моделировании жидких металлов [67], поэтому для повышения устойчивости было решено осуществлять поиск плотности основного состояния электронов на каждом шаге молекулярной динамики. В случае небольших систем минимизацию функционала плотности можно довольно быстро осуществлять методом сопряженных градиентов. Для больших систем был предложен существенно более эффективный алгоритм минимизации [69], который, однако, требовал хорошей точности начального приближения. Проблемным, на самом деле, был только первый шаг молекулярной динамики, а затем в качестве начального приближения можно было использовать данные с предыдущих шагов. Разработанные алгоритмы легли в основу программного комплекса VASP (Vienna Ab initio Simulation Package), который в настоящее время широко применяется для практических расчетов свойств материалов.

Орбитальный и безорбитальный методы функционала плотности, таким образом, являются соответственно низкотемпературным и высокотемператур-

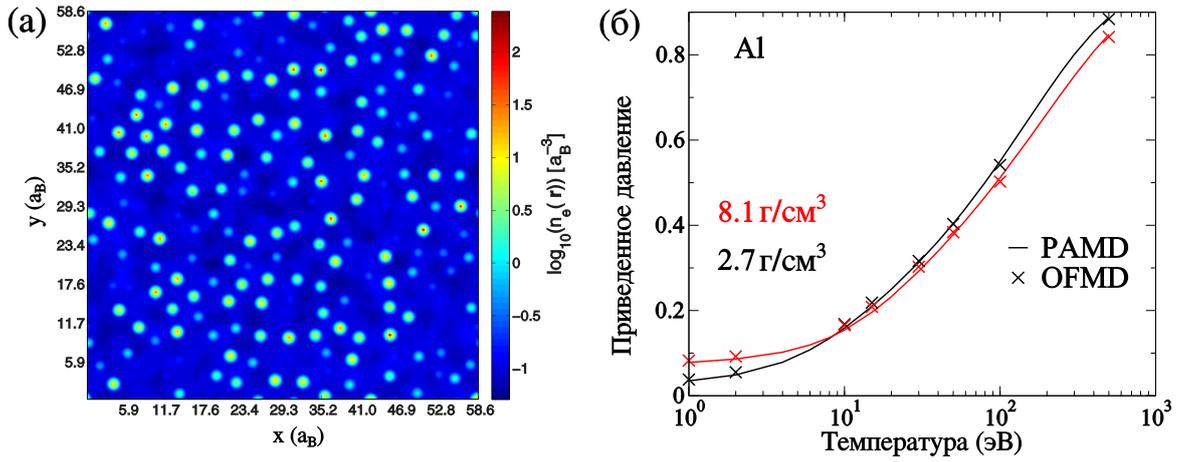


Рис. 10. Распределение электронной плотности (а) в плазме алюминия при $\rho = 8.1 \text{ г/см}^3$ и $T = 1 \text{ эВ}$, рассчитанное по модели псевдоатомов Старрета и Саумона [74], a_B — радиус Бора. Сравнение кривых давления в плазме алюминия по модели псевдоатомов (PAMD) и безорбитальному методу функционала плотности (OFMD) в приближении Томаса-Ферми (б) показывает идеальное согласие.

ным пределами описания электронной подсистемы, и в некоторых случаях для них может быть найдено условие сшивки. Однако в обоих случаях расчеты в области низких плотностей сопряжены с рядом трудностей, в частности, применимостью обменно-корреляционных функционалов и сходимостью цикла самосогласования. Более того, несмотря на стремительное развитие вычислительных технологий, расчеты этими методами остаются очень трудоёмкими и ограничены тысячами атомов. Поэтому на практике модели среднего атома, которые дают вполне адекватное описание свойств электронной подсистемы, остаются актуальными [70–73].

Наиболее интересное направление использования моделей среднего атома продемонстрировано в недавних работах [74–76]. Самосогласованное поле в сферической атомной ячейке так называемого псевдоатома, определяется полем иона в центре атома и средним полем окружающих ионов в соответствии с радиальной функцией распределения. Это позволяет восстановить распределение электронной плотности в трехмерном пространстве, решая задачу для среднего атома, в случае сравнительно больших систем (десятки

тысяч атомов), и с точностью, сопоставимой с методом функционала плотности (рис. 10). Согласованный учёт дискретного и непрерывного спектра состояний электронов в этом случае позволит существенно расширить возможности псевдоатомного подхода, сделав его применимым для расчета свойств веществ при воздействии интенсивных потоков энергии [77,78], высокоскоростном ударе, электровзрыве проводников и других, где возникает частично ионизованная плазма.

Глава 1

Модель Томаса-Ферми с поправками и область её применимости

1.1. Свободная энергия электронов во внешнем поле ионов

Свободная энергия N электронов в некотором объеме V при температуре T может быть вычислена суммированием по набору квантовых состояний $\{n\}$ в самосогласованном поле электрон-электронного взаимодействия $U_e(\mathbf{r})$:

$$F(V, T, N) = -T \sum_{\{n\}} \ln \left[1 + \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_n}{T} \right) \right] + \frac{1}{2} \int n(\mathbf{r}) U_e(\mathbf{r}) d^3r + \mu N. \quad (1.1)$$

Здесь μ —химический потенциал, n —электронная плотность. Кулоновский потенциал электрон-электронного взаимодействия можно представить в виде:

$$U_e(\mathbf{r}) = - \int \frac{n(\mathbf{r}') d^3r'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (1.2)$$

При наличии ионов возникает внешнее поле:

$$U_i(\mathbf{r}) = \sum_k \frac{Z_k}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_k|}, \quad (1.3)$$

и тогда поле, в котором находятся электроны, представляется суммой:

$$U(\mathbf{r}) = U_e(\mathbf{r}) + U_i(\mathbf{r}). \quad (1.4)$$

Согласованность электронной плотности $n(\mathbf{r})$ и потенциала $U(\mathbf{r})$ следует из уравнения Пуассона:

$$\Delta U(\mathbf{r}) = 4\pi n(\mathbf{r}) - 4\pi \sum_k Z_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k), \quad (1.5)$$

где Z_k — заряд k -го иона.

Обозначим энергию электрон-электронного и электрон-ионного взаимодействия соответственно:

$$E_{ee} = -\frac{1}{2} \int n(\mathbf{r}) U_e(\mathbf{r}) d^3r, \quad E_{ei} = - \int n(\mathbf{r}) U_i(\mathbf{r}) d^3r. \quad (1.6)$$

Если для рассматриваемой системы известен гамильтониан \hat{H} , то, обозначив:

$$\hat{F}_H = -T \ln \left[1 + \exp \left(\frac{\mu - \hat{H}}{T} \right) \right], \quad (1.7)$$

первое слагаемое в выражении (1.1) можно выразить как:

$$-T \sum_{\{n\}} \ln \left[1 + \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_n}{T} \right) \right] = \text{Tr} \hat{F}_H. \quad (1.8)$$

Тогда, с учётом нормировки электронной плотности на число электронов:

$$N = \int n(r) d^3r, \quad (1.9)$$

свободную энергию электронов можно записать в виде:

$$F(V, T, N) = \text{Tr} \hat{F}_H + \int n(\mathbf{r})(\mu + U(\mathbf{r})) d^3r + E_{ee} + E_{ei}. \quad (1.10)$$

Так, определив самосогласованное поле $U(\mathbf{r})$, электронную плотность $n(\mathbf{r})$ и спектр электронных состояний в этом поле $\{n\}$, можно рассчитать свободную энергию (1.10), а также её первые и вторые производные:

$$P = -F'_V, \quad S = -F'_T, \quad E = F - TF'_T, \quad (1.11)$$

$$C_V = -TF''_{TT}, \quad C_P = -TF''_{TT} + \frac{T(F''_{VT})^2}{F''_{TT}}, \quad (1.12)$$

$$c_T^2 = V^2 F''_{VV}, \quad c_S^2 = V^2 F''_{VV} - \frac{V^2 (F''_{VT})^2}{F''_{TT}}. \quad (1.13)$$

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.

1.2. Приближение Томаса-Ферми

Рассчитать свободную энергию (1.10) в общем случае довольно сложно. Для простоты, рассмотрим гамильтониан системы электронов, который включает только операторы кинетической и потенциальной энергии:

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2} - U(\mathbf{r}), \quad \hat{p} = -i\hbar\nabla = -i\nabla. \quad (1.14)$$

След квантового оператора \hat{O} можно вычислить, например, в базисе плоских волн $\psi_{s\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{p}_n) = (2\pi)^{-3/2} e^{i\mathbf{p}_n \mathbf{r}} \delta_{s\sigma}$:

$$\text{Tr } \hat{O} = \sum_{\{n\}} \sum_{s=\sigma} \int d^3r \psi_{s\sigma}^*(\mathbf{r}, \mathbf{p}_n) \hat{O} \psi_{s\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{p}_n), \quad (1.15)$$

где \mathbf{p}_n — импульс электрона в квантовом состоянии n . Оператор \hat{F}_H (1.8) представляет собой функцию от гамильтониана $f(\hat{H})$, то есть в данном случае — функцию суммы двух некоммутирующих операторов $f(\hat{a} + \hat{b})$, где $\hat{a} = \hat{p}^2/(2T)$, $\hat{b} = -U(\mathbf{r})/T$. Для такой функции справедливо следующее разложение по коммутаторам:

$$\begin{aligned} f(\hat{a} + \hat{b}) = f(a + b) + \frac{1}{2} [\hat{a}, \hat{b}] f''(a + b) + \\ + \frac{1}{6} \left([\hat{a}, [\hat{a}, \hat{b}]] + [[\hat{a}, \hat{b}], \hat{b}] \right) f'''(a + b) + \\ + \frac{1}{8} ([\hat{a}, \hat{b}])^2 f^{IV}(a + b) + \dots \end{aligned} \quad (1.16)$$

где a и b — наблюдаемые, соответствующие операторам.

Стоит заметить, что дискретность спектра физической величины связана с конечным значением постоянной Планка [79]. Так, соотношение неопределенностей для наблюдаемых a и b :

$$\delta a \cdot \delta b \geq \frac{\hbar}{2} |[\hat{a}, \hat{b}]|, \quad (1.17)$$

в классическом пределе $\hbar \rightarrow 0$ устраняется. Помимо простой формы гамильтониана (1.14), приближение Томаса-Ферми состоит в том, что при расчёте

следа оператора \hat{F}_H дискретный спектр заменяется непрерывным:

$$\sum_{\{n\}} f(\mathbf{p}_n) \rightarrow \int f(\mathbf{p}) d^3p \quad (1.18)$$

а в соотношении (1.16) остаётся только первый член разложения: $f(\hat{a} + \hat{b}) \simeq f(a + b)$. Таким образом:

$$\text{Tr } \hat{F}_H \Big|_{\text{TF}} = -2T \iint \frac{d^3r d^3p}{(2\pi)^3} \ln \left[1 + \exp \left(\frac{\mu + U(\mathbf{r}) - p^2/2}{T} \right) \right]. \quad (1.19)$$

Если выполнить замену $\varepsilon + U(\mathbf{r}) = p^2/2$, $d^3p = 4\pi p^2 dp$ и взять интеграл по частям, а также воспользоваться выражением для функции Ферми-Дирака:

$$I_k(x) = \int_0^{\infty} \frac{y^k dy}{1 + \exp(y - x)}. \quad (1.20)$$

получаем выражение:

$$\text{Tr } \hat{F}_H \Big|_{\text{TF}} = -\frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} T^{5/2} \int I_{3/2} \left(\frac{\mu + U(\mathbf{r})}{T} \right) d^3r. \quad (1.21)$$

Перейдем теперь к вычислению электронной плотности $n(\mathbf{r})$. Для этого рассмотрим оператор (матрицу) плотности:

$$\hat{n}(\hat{H}) = \frac{1}{1 + \exp \left(\frac{\hat{H} - \mu}{T} \right)}. \quad (1.22)$$

Он также является функцией суммы двух некоммутирующих операторов \hat{a} и \hat{b} . Как и при вычислении следа оператора \hat{F}_H , запишем $n(\mathbf{r})$ в базисе плоских волн:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\{n\}} \sum_{s=\sigma} \psi_{s\sigma}^*(\mathbf{r}, \mathbf{p}_n) \hat{n}(\hat{H}) \psi_{s\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{p}_n). \quad (1.23)$$

В приближении Томаса-Ферми здесь выполняется переход к непрерывному спектру (1.18) и остается только первый член разложения (1.16). Тогда, с учётом вырождения по спину, выражение для электронной плотности принимает вид:

$$n_{\text{TF}}(\mathbf{r}) = 2 \int \frac{1}{1 + \exp \left(\frac{p^2/2 - U(\mathbf{r}) - \mu}{T} \right)} \frac{d^3p}{(2\pi)^3}. \quad (1.24)$$

Выполнив замену $\varepsilon + U(\mathbf{r}) = p^2/2$, $d^3p = 4\pi p^2 dp$, можно заметить, что это выражение с помощью функции Ферми-Дирака $I_{1/2}(x)$ можно записать в виде:

$$n_{\text{TF}}(\mathbf{r}) = \frac{(2T)^{3/2}}{2\pi^2} I_{1/2} \left(\frac{\mu + U(\mathbf{r})}{T} \right). \quad (1.25)$$

Обозначим $\Phi(\mathbf{r}) = \mu + U(\mathbf{r})$. Подставляя выражения для следа оператора \hat{F}_H (1.21) и плотности $n_{\text{TF}}(\mathbf{r})$ (1.25) в приближении Томаса-Ферми в выражение для свободной энергии (1.10), получаем:

$$F_{\text{TF}} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{3/2} \int \left[\Phi(\mathbf{r}) I_{1/2} \left(\frac{\Phi(\mathbf{r})}{T} \right) - \frac{2}{3} T I_{3/2} \left(\frac{\Phi(\mathbf{r})}{T} \right) \right] d^3r + E_{ee} + E_{ei}. \quad (1.26)$$

Следующий шаг — решение задачи самосогласования (1.5).

1.3. Приближение электронейтральной сферической атомной ячейки

Решение уравнения Пуассона (1.5) с заданным числом ионов может быть получено численно, однако требует сложного и ресурсоёмкого расчёта [65]. Наиболее простая ситуация реализуется в случае, когда рассматривается только один ион, а число электронов равно заряду иона (электронейтральность). Тогда, переходя к сферической ячейке радиуса r_0 и соответствующего объема $V = 4\pi r_0^3/3$, в центре которой расположен точечный ион заряда Z , уравнение Пуассона можно существенно упростить.

Предположим, что самосогласованный потенциал $U(\mathbf{r})$ является сферически симметричным, то есть зависит только от радиуса r . В этом случае действие оператора Лапласа Δ на потенциал U можно записать как:

$$\Delta U = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rU). \quad (1.27)$$

Определим граничные условия для уравнения (1.5) в сферической ячейке. Так как потенциал определен с точностью до постоянной величины, удобно

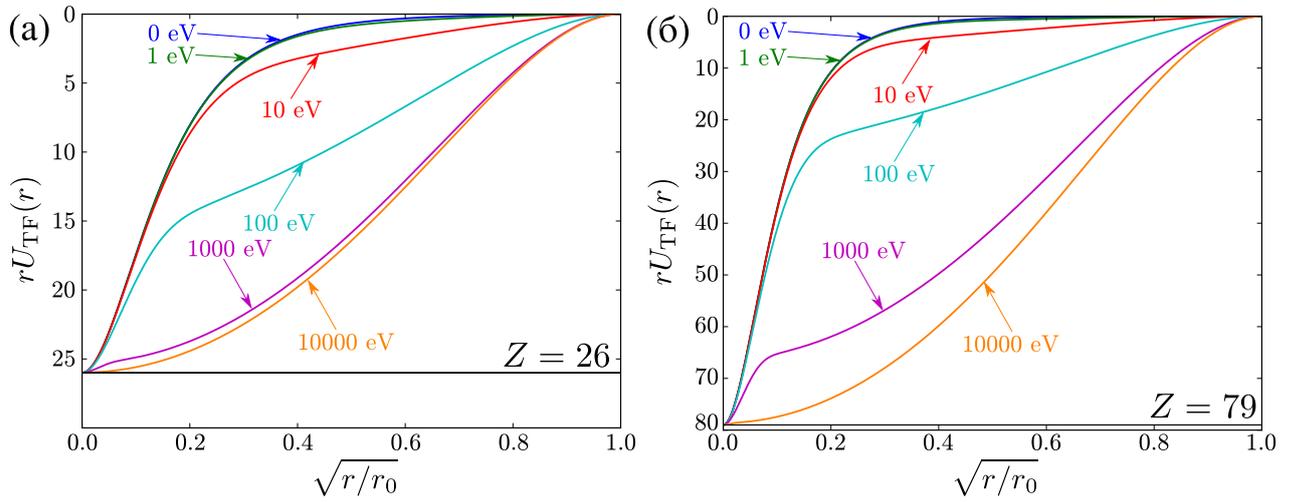


Рис. 1.1. Потенциал Томаса-Ферми в атомах железа (а) и золота (б), полученный в результате решения краевой задачи (1.28) в сферической ячейке при плотности $\rho = 0.1 \text{ г/см}^3$ и разных температурах. Видно, что с ростом температуры влияние кулоновского поля ядра усиливается в средней части сферической ячейки. Это связано с тем, что при низких температурах электроны локализованы вблизи ядра и обеспечивают хорошую экранировку. При высоких температурах основная часть электронов локализована на границе ячейки (ионизация) и поле ядра экранируется слабее. В любом случае на границе потенциал обращается в ноль, что соответствует полной экранировке поля ядра.

взять на границе сферической ячейки $U(r_0) = 0$. Предположение об электронейтральности ячейки, согласно теореме Гаусса, приводит к отсутствию электрического поля вне ячейки, то есть $U'(r_0) = 0$. Наконец, вблизи иона потенциал должен совпадать с кулоновским, поэтому $rU(r)|_{r \rightarrow 0} = Z$. Подставляя выражение для электронной плотности (1.25), получаем следующую краевую задачу:

$$\begin{cases} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2}(rU) = \frac{2}{\pi} (2T)^{3/2} I_{1/2} \left(\frac{U(r) + \mu}{T} \right), \\ rU(r)|_{r=0} = Z, U(r_0) = 0, U'(r)|_{r=r_0} = 0. \end{cases} \quad (1.28)$$

Решение краевой задачи (1.28) — потенциал Томаса-Ферми $U_{\text{TF}}(r)$, который является самосогласованным и определяет электронную плотность (1.25) в сферической ячейке, и химический потенциал Томаса-Ферми μ_{TF} .

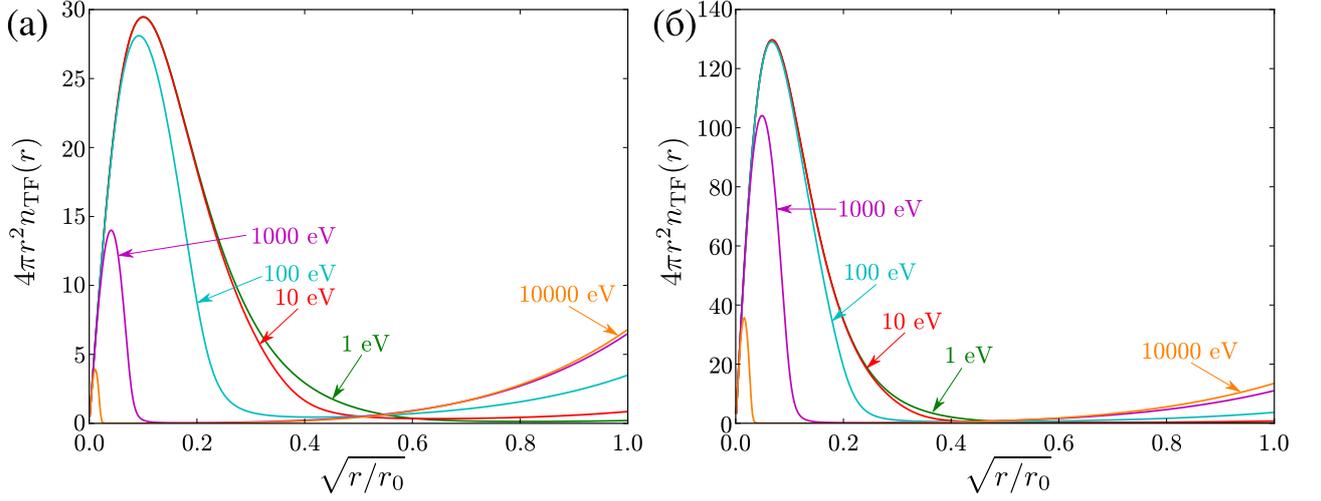


Рис. 1.2. Распределение электронной плотности Томаса-Ферми (1.25) в сферических атомных ячейках железа (а) и золота (б). Видно, что при низких температурах большая часть электронов локализована вблизи ядра. С ростом температуры возникает заметный рост электронной плотности на границе ячейки (ионизация).

Обычно эту задачу решают в безразмерном виде, вводя переменную $x = r/r_0$, константу $a = 4\sqrt{2}r_0^2/\pi$, и заменяя потенциал выражением $U(r) = \varphi(x)/x - \mu$:

$$\begin{cases} \frac{d^2\varphi}{dx^2} = axT^{3/2}I_{1/2}\left(\frac{\varphi(x)}{Tx}\right), \\ \varphi(0) = \frac{Z}{r_0}, \quad \varphi'(1) = \varphi(1) = \mu. \end{cases} \quad (1.29)$$

Использование асимптотического выражения для функции Ферми-Дирака $I_{1/2}(x)$ (А.3) при $T \rightarrow 0$ позволяет легко получить краевую задачу для потенциала в случае нулевой температуры. При этом электронная плотность (1.25) преобразуется к виду:

$$n_{\text{TF}}(\mathbf{r})|_{T \rightarrow 0} = \frac{2}{3} \frac{(2T)^{3/2}}{2\pi^2} \left(\frac{U(\mathbf{r}) + \mu}{T} \right)^{3/2} \Big|_{T \rightarrow 0} = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} (U(\mathbf{r}) + \mu)^{3/2}. \quad (1.30)$$

а соответствующая краевая задача в сферической ячейке:

$$\begin{cases} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2}(rU) = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} (U(r) + \mu)^{3/2}, \\ rU(r)|_{r=0} = Z, \quad U(r_0) = 0, \quad U'(r)|_{r=r_0} = 0, \end{cases} \quad (1.31)$$

или

$$\begin{cases} \frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{2}{3}ax\varphi^{3/2}, \\ \varphi(0) = \frac{Z}{r_0}, \varphi'(1) = \varphi(1) = \mu. \end{cases} \quad (1.32)$$

Примеры расчёта потенциала $U_{\text{TF}}(r)$ и электронной плотности Томаса-Ферми $n_{\text{TF}}(r)$ в сферической атомной ячейке для атомов железа и золота приведены на рис. 1.1 и 1.2 соответственно. Видно, что при низких температурах поле ядра хорошо экранировано связанными электронами. С ростом температуры часть состояний локализуется на границе ячейки, что соответствует ионизации. При этом поле ядра экранируется хуже и в средней части ячейки наблюдается увеличение потенциальной ямы. На границе ячейки потенциал обращается в ноль в соответствии с условием электронейтральности.

1.4. Термодинамические функции

Зная электронную плотность и самосогласованный потенциал в приближении среднего атома, можно вычислить свободную энергию, проводя интегрирование по сферической ячейке: $d^3r = 4\pi r^2 dr$, $0 < r < r_0$:

$$F_{\text{TF}} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{3/2} \int_0^{r_0} \left[\Phi_{\text{TF}}(r) I_{1/2} \left(\frac{\Phi_{\text{TF}}(r)}{T} \right) - \frac{2}{3} T I_{3/2} \left(\frac{\Phi_{\text{TF}}(r)}{T} \right) \right] 4\pi r^2 dr + E_{ee} + E_{ei}. \quad (1.33)$$

Прежде всего, преобразуем выражения для E_{ei} и E_{ee} :

$$U_i(r) = \frac{Z}{r}, \quad U_e(r) = U(r) - U_i(r) = U(r) - \frac{Z}{r}, \quad (1.34)$$

$$\begin{aligned}
E_{ee} &= -\frac{1}{2} \int_0^{r_0} n_{\text{TF}}(r) \left(U_{\text{TF}}(r) - \frac{Z}{r} \right) 4\pi r^2 dr = \\
&= -\frac{1}{2} \int_0^{r_0} n_{\text{TF}}(r) \left(\Phi_{\text{TF}}(r) - \mu - \frac{Z}{r} \right) 4\pi r^2 dr = \\
&= -\frac{1}{2} \int_0^{r_0} n_{\text{TF}}(r) \left(\Phi_{\text{TF}}(r) - \frac{Z}{r} \right) 4\pi r^2 dr + \frac{1}{2} \mu \int_0^{r_0} n_{\text{TF}}(r) 4\pi r^2 dr = \\
&= -\frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{3/2} \int_0^{r_0} \frac{1}{2} \left(\Phi_{\text{TF}}(r) - \frac{Z}{r} \right) I_{1/2} \left(\frac{\Phi_{\text{TF}}(r)}{T} \right) 4\pi r^2 dr + \frac{1}{2} \mu_{\text{TF}} Z, \quad (1.35)
\end{aligned}$$

$$E_{ei} = - \int_0^{r_0} n_{\text{TF}}(r) \frac{Z}{r} 4\pi r^2 dr = -\frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{3/2} \int_0^{r_0} \frac{Z}{r} I_{1/2} \left(\frac{\Phi_{\text{TF}}(r)}{T} \right) 4\pi r^2 dr. \quad (1.36)$$

Тогда выражение для свободной энергии принимает вид:

$$\begin{aligned}
F_{\text{TF}} &= \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{3/2} \int_0^{r_0} \left[\frac{1}{2} \left(\Phi_{\text{TF}}(r) - \frac{Z}{r} \right) I_{1/2} \left(\frac{\Phi_{\text{TF}}(r)}{T} \right) - \right. \\
&\quad \left. - \frac{2}{3} T I_{3/2} \left(\frac{\Phi_{\text{TF}}(r)}{T} \right) \right] 4\pi r^2 dr + \frac{1}{2} \mu_{\text{TF}} Z. \quad (1.37)
\end{aligned}$$

Расчет производных свободной энергии по объему и температуре приводит к выражениям для давления и энтропии (см. приложение Б):

$$P_{\text{TF}} = -\frac{\partial F_{\text{TF}}}{\partial V} = \frac{(2T)^{5/2}}{6\pi^2} I_{3/2} \left(\frac{\mu_{\text{TF}}}{T} \right), \quad (1.38)$$

$$\begin{aligned}
S_{\text{TF}} &= -\frac{\partial F_{\text{TF}}}{\partial T} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{1/2} \int_0^{r_0} \left[\frac{5}{3} T I_{3/2} \left(\frac{\Phi_{\text{TF}}(r)}{T} \right) - \right. \\
&\quad \left. - \Phi_{\text{TF}}(r) I_{1/2} \left(\frac{\Phi_{\text{TF}}(r)}{T} \right) \right] 4\pi r^2 dr. \quad (1.39)
\end{aligned}$$

Воспользовавшись соотношением (1.11), получаем для энергии:

$$E_{\text{TF}} = F_{\text{TF}} + TS_{\text{TF}} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{3/2} \int_0^{r_0} \left[TI_{3/2} \left(\frac{\Phi_{\text{TF}}(r)}{T} \right) - \frac{1}{2} \left(\Phi_{\text{TF}}(r) + \frac{Z}{r} \right) I_{1/2} \left(\frac{\Phi_{\text{TF}}(r)}{T} \right) \right] 4\pi r^2 dr + \frac{1}{2} \mu Z. \quad (1.40)$$

Обычно в качестве нулевого значения энергии используют $E_0 = E|_{T \rightarrow 0}^V = -0.76874512422Z^{7/3}$ — энергию изолированного атома [33, 70].

При численных расчётах удобно перейти к безразмерной координате $x = r/r_0$ и пользоваться представлением потенциала в виде (1.29). В этом случае выражения для термодинамических функций, за исключением давления (1.38), преобразуются следующим образом:

$$F_{\text{TF}} = \frac{3\sqrt{2}}{\pi^2} VT^{3/2} \int_0^1 \left[\frac{1}{2} (\varphi(x) - \varphi(0)) I_{1/2} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) - \frac{2}{3} Tx I_{3/2} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) \right] x dx + \frac{1}{2} \mu_{\text{TF}} Z - E_0, \quad (1.41)$$

$$S_{\text{TF}} = -\frac{\partial F_{\text{TF}}}{\partial T} = \frac{3\sqrt{2}}{\pi^2} VT^{1/2} \int_0^1 \left[\frac{5}{3} Tx I_{3/2} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) - \varphi(x) I_{1/2} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) \right] x dx, \quad (1.42)$$

$$E_{\text{TF}} = F_{\text{TF}} + TS_{\text{TF}} = \frac{3\sqrt{2}}{\pi^2} VT^{3/2} \int_0^1 \left[Tx I_{3/2} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) - \frac{1}{2} (\varphi(x) + \varphi(0)) I_{1/2} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) \right] x dx + \frac{1}{2} \mu_{\text{TF}} Z - E_0. \quad (1.43)$$

Расчёт вторых производных свободной энергии по объему и температуре сопряжён с расчётом следующих величин:

$$\frac{\partial \mu}{\partial V}, \frac{\partial \mu}{\partial T}, \frac{\partial \varphi}{\partial V}, \frac{\partial \varphi}{\partial T}. \quad (1.44)$$

Так, имеем:

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 F_{\text{TF}}}{\partial V^2} &= -\frac{\partial P_{\text{TF}}}{\partial V} = -\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{(2T)^{5/2}}{6\pi^2} I_{3/2} \left(\frac{\mu_{\text{TF}}}{T} \right) \right] = \\ &= -\frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{3/2} I_{1/2} \left(\frac{\mu_{\text{TF}}}{T} \right) \frac{\partial \mu_{\text{TF}}}{\partial V},\end{aligned}\quad (1.45)$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 F_{\text{TF}}}{\partial T \partial V} &= -\frac{\partial P_{\text{TF}}}{\partial T} = -\frac{5\sqrt{2}}{3\pi^2} T^{3/2} I_{3/2} \left(\frac{\mu_{\text{TF}}}{T} \right) - \\ &\quad - \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{3/2} \left(\frac{\partial \mu_{\text{TF}}}{\partial T} - \frac{\mu_{\text{TF}}}{T} \right) I_{1/2} \left(\frac{\mu_{\text{TF}}}{T} \right),\end{aligned}\quad (1.46)$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 F_{\text{TF}}}{\partial T^2} &= -\frac{\partial S_{\text{TF}}}{\partial T} = \frac{3\sqrt{2}}{2\pi^2} VT^{1/2} \left[5 \int_0^1 I_{3/2} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) x^2 dx + \right. \\ &\quad \left. + 3 \int_0^1 \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} - \frac{2\varphi(x)}{T} \right) I_{1/2} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) x dx + \right. \\ &\quad \left. + \int_0^1 \left(\frac{\varphi^2(x)}{T^2} - \frac{\varphi(x)}{T} \frac{\partial \varphi}{\partial T} \right) I_{-1/2} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) dx \right].\end{aligned}\quad (1.47)$$

Для расчёта (1.44) рассмотрим функцию числа состояний [80]:

$$N = N[\mu(N, V, T), V(N, V, T), T(N, V, T)].\quad (1.48)$$

Её производная по температуре:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_{N,V} &= \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{V,T} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{N,V} + \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_{\mu,T} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{N,V} + \\ &\quad + \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_{\mu,V} \left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_{N,V}.\end{aligned}\quad (1.49)$$

В каноническом ансамбле ($N = \text{const}$, $(\partial V / \partial T)_{N,V} = 0$, $(\partial T / \partial T)_{V,T} = 1$)

можно выразить производные:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{N,V} = -\frac{(\partial N / \partial T)_{\mu,V}}{(\partial N / \partial \mu)_{V,T}}, \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{N,T} = -\frac{(\partial N / \partial V)_{\mu,T}}{(\partial N / \partial \mu)_{V,T}}.\quad (1.50)$$

Продифференцируем краевую задачу с граничными условиями (1.29) по химическому потенциалу, объему и температуре:

$$\begin{cases} \frac{d^2}{dx^2} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu} \right) = \frac{1}{2} a T^{1/2} I_{-1/2} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) \frac{\partial \varphi}{\partial \mu}, \\ \frac{\partial \varphi}{\partial \mu} \Big|_{x=0} = \frac{1}{r_0} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{V,T}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial \mu} \Big|_{x=1} = \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \mu} \right) \Big|_{x=1} = 1. \end{cases} \quad (1.51)$$

$$\begin{cases} \frac{d^2}{dx^2} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial V} \right) = \frac{2a}{3V} T^{3/2} x I_{1/2} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) + \frac{1}{2} a T^{1/2} I_{-1/2} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) \frac{\partial \varphi}{\partial V}, \\ \frac{\partial \varphi}{\partial V} \Big|_{x=0} = \frac{1}{r_0} \left[\left(\frac{\partial N}{\partial V} \right)_{\mu,T} - \frac{Z}{3V} \right], \quad \frac{\partial \varphi}{\partial V} \Big|_{x=1} = \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial V} \right) \Big|_{x=1} = 0. \end{cases} \quad (1.52)$$

$$\begin{cases} \frac{d^2}{dx^2} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right) = \frac{3}{2} a T^{3/2} x I_{1/2} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) - \frac{1}{2} a T^{-1/2} \varphi(x) I_{-1/2} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) + \\ + \frac{1}{2} a T^{1/2} I_{-1/2} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) \frac{\partial \varphi}{\partial T}, \\ \frac{\partial \varphi}{\partial T} \Big|_{x=0} = \frac{1}{r_0} \left(\frac{\partial N}{\partial T} \right)_{\mu,V}, \quad \frac{\partial \varphi}{\partial T} \Big|_{x=1} = \frac{d}{dx} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T} \right) \Big|_{x=1} = 0. \end{cases} \quad (1.53)$$

С помощью решений этих краевых задач можно вычислить вторые производные свободной энергии (1.45)–(1.47).

Наконец, получим выражения для термодинамических функций в приближении Томаса-Ферми для сферической атомной ячейки при нулевой температуре. Воспользуемся для этого асимптотическими выражениями для функций Ферми-Дирака (A.4), (A.5):

$$F_{\text{TF}}|_{T \rightarrow 0} = \frac{\sqrt{2}}{5\pi^2} V \int_0^1 [\varphi(x) - 5\varphi(0)] \varphi^{3/2}(x) \frac{dx}{\sqrt{x}} + \frac{1}{2} \mu_{\text{TF}} Z - E_0, \quad (1.54)$$

$$\frac{\partial F_{\text{TF}}}{\partial V} \Big|_{T \rightarrow 0} = -P_{\text{TF}}|_{T \rightarrow 0} = -\frac{(2\mu_{\text{TF}})^{5/2}}{15\pi^2}, \quad \frac{\partial F_{\text{TF}}}{\partial T} \Big|_{T \rightarrow 0} = -S_{\text{TF}}|_{T \rightarrow 0} = 0, \quad (1.55)$$

$$E_{\text{TF}}|_{T \rightarrow 0} = F_{\text{TF}}|_{T \rightarrow 0}, \quad (1.56)$$

$$\frac{\partial^2 F_{\text{TF}}}{\partial V^2} \Big|_{T \rightarrow 0} = -\frac{(2\mu_{\text{TF}})^{3/2}}{3\pi^2} \frac{\partial \mu_{\text{TF}}}{\partial V}, \quad \frac{\partial^2 F_{\text{TF}}}{\partial T \partial V} \Big|_{T \rightarrow 0} = -\frac{(2\mu_{\text{TF}})^{3/2}}{3\pi^2} \frac{\partial \mu_{\text{TF}}}{\partial T}. \quad (1.57)$$

1.5. Квантовые и обменные поправки

Вернёмся к вычислению электронной плотности $n(\mathbf{r})$ с помощью оператора (1.22), однако теперь, полагая постоянную Планка \hbar малым параметром, учтём члены порядка \hbar^2 в разложении по коммутаторам (1.16):

$$n(\mathbf{r}) = 2 \int e^{-i\mathbf{p}\mathbf{r}} \hat{n}(\hat{H}) e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}} \frac{d^3p}{(2\pi)^3} = 2 \int \left[n \left(\frac{H - \mu}{T} \right) + \frac{i}{2T^2} n'' \mathbf{p} \nabla \Phi + \right. \\ \left. + \frac{1}{4T^2} n'' \Delta \Phi - \frac{1}{6T^3} n''' (\nabla \Phi)^2 + \frac{1}{6T^3} n''' (\mathbf{p} \nabla)^2 \Phi - \right. \\ \left. - \frac{1}{8T^4} n^{IV} (\mathbf{p} \nabla \Phi)^2 \right] \frac{d^3p}{(2\pi)^3}, \quad (1.58)$$

где $H = p^2/2 - U(\mathbf{r})$. В результате интегрирования получаем:

$$n(\mathbf{r}) = n_{\text{TF}}(\mathbf{r}) + \frac{\Delta \Phi}{12\pi^2} \left(\frac{2}{T} \right)^{1/2} I''_{1/2} \left(\frac{\Phi(\mathbf{r})}{T} \right) + \frac{(\nabla \Phi)^2}{48\pi^2} \left(\frac{2}{T} \right)^{3/2} I'''_{1/2} \left(\frac{\Phi(\mathbf{r})}{T} \right). \quad (1.59)$$

Новые слагаемые представляют собой квантовую поправку к электронной плотности:

$$\delta n_q(\mathbf{r}) = \frac{\Delta \Phi}{12\pi^2} \left(\frac{2}{T} \right)^{1/2} I''_{1/2} \left(\frac{\Phi(\mathbf{r})}{T} \right) + \frac{(\nabla \Phi)^2}{48\pi^2} \left(\frac{2}{T} \right)^{3/2} I'''_{1/2} \left(\frac{\Phi(\mathbf{r})}{T} \right). \quad (1.60)$$

Тем не менее, при вычислении поправок данного порядка малости, необходимо учесть обменное взаимодействие. Для этого добавим в исходный гамильтониан соответствующий оператор:

$$\hat{A}(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{p}}) = \int e^{-i\mathbf{p}\mathbf{r}'} \frac{4\pi^2 \hat{n}(\hat{H}')}{|\mathbf{p} - \mathbf{p}'|^2} e^{i\mathbf{p}'\mathbf{r}'} \frac{d^3p'}{(2\pi)^3}, \quad (1.61)$$

$$\hat{H}_x = \frac{\hat{p}^2}{2} - U(\mathbf{r}) - \hat{A}(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{p}}) = \hat{H} - \hat{A}(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{p}}). \quad (1.62)$$

Учтём поправку к плотности за счёт обменного взаимодействия:

$$\delta n_x(\mathbf{r}) = \int \left[n \left(\frac{H - \mu}{T} \right) - n \left(\frac{H - \mu}{T} - \frac{\hat{A}}{T} \right) \right] \frac{2d^3p}{(2\pi)^3} \simeq \\ \simeq \int \frac{\hat{A}}{T} n' \left(\frac{H - \mu}{T} \right) \frac{2d^3p}{(2\pi)^3} = \frac{2T}{\pi^3} \left[I'_{1/2} \left(\frac{\Phi(\mathbf{r})}{T} \right) \right]^2. \quad (1.63)$$

Полученная электронная плотность с поправками:

$$n(\mathbf{r}) = n_{\text{TF}} \left(\frac{\mu + U(\mathbf{r})}{T} \right) + \delta n_{qx} \left(\frac{\mu + U(\mathbf{r})}{T} \right), \quad (1.64)$$

должна удовлетворять уравнению Пуассона (1.5), в связи с чем возникает поправка к потенциалу $\delta U_{qx}(\mathbf{r})$ и поправка к химическому потенциалу $\delta \mu_{qx}$. Обозначим $\Phi_{\text{TF}}(\mathbf{r}) = \mu_{\text{TF}} + U_{\text{TF}}$, $\delta \Phi_{qx}(\mathbf{r}) = \delta \mu_{qx} + \delta U_{qx}$. Так, полная поправка к плотности:

$$n(\mathbf{r}) = n \left(\frac{\Phi_{\text{TF}}(\mathbf{r}) + \delta \Phi_{qx}(\mathbf{r})}{T} \right) = n \left(\frac{\Phi_{\text{TF}}(\mathbf{r})}{T} \right) + n' \left(\frac{\Phi_{\text{TF}}(\mathbf{r})}{T} \right) \frac{\delta \Phi_{qx}(\mathbf{r})}{T}. \quad (1.65)$$

Оставляя члены одного порядка малости, получаем:

$$n(\mathbf{r}) = n_{\text{TF}} \left(\frac{\Phi_{\text{TF}}(\mathbf{r})}{T} \right) + n'_{\text{TF}} \left(\frac{\Phi_{\text{TF}}(\mathbf{r})}{T} \right) \frac{\delta \Phi_{qx}(\mathbf{r})}{T} + \delta n_{qx} \left(\frac{\Phi_{\text{TF}}(\mathbf{r})}{T} \right). \quad (1.66)$$

Уравнение Пуассона с поправочными слагаемыми записывается так:

$$\Delta(\Phi_{\text{TF}} + \delta \Phi_{qx}) = 4\pi \left(n_{\text{TF}} + n'_{\text{TF}} \frac{\delta \Phi_{qx}}{T} + \delta n_{qx} \right). \quad (1.67)$$

Удобно разделить переменные и решать две задачи:

$$\Delta \Phi_{\text{TF}} = 4\pi n_{\text{TF}}, \quad (1.68)$$

$$\Delta \delta \Phi_{qx} = 4\pi \left(n'_{\text{TF}} \frac{\delta \Phi_{qx}}{T} + \delta n_{qx} \right). \quad (1.69)$$

Перейдем к сферической ячейке. В этом случае первая задача эквивалентна (1.28), а для второй получаем:

$$\begin{cases} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r \delta U_{qx}) = 4\pi \left(n'_{\text{TF}} \frac{\delta U_{qx} + \delta \mu_{qx}}{T} + \delta n_{qx} \right), \\ r \delta U_{qx}|_{r=0} = 0, \delta U_{qx}(r_0) = 0, \delta U'_{qx}(r)|_{r=r_0} = 0. \end{cases} \quad (1.70)$$

Введем безразмерную координату $x = r/r_0$ и обозначим $\varphi(x)/x = \mu_{\text{TF}} + U_{\text{TF}}(r)$, $\psi(x)/x = \delta \mu_{qx} + \delta U_{qx}(r)$:

$$\begin{cases} \frac{d^2 \psi}{dx^2} = 4\pi r_0^2 x \left[n'_{\text{TF}} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) \frac{\psi(x)}{Tx} + \delta n_{qx} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) \right], \\ \psi(0) = 0, \psi(1) = \psi'(1) = \delta \mu_{qx}. \end{cases} \quad (1.71)$$

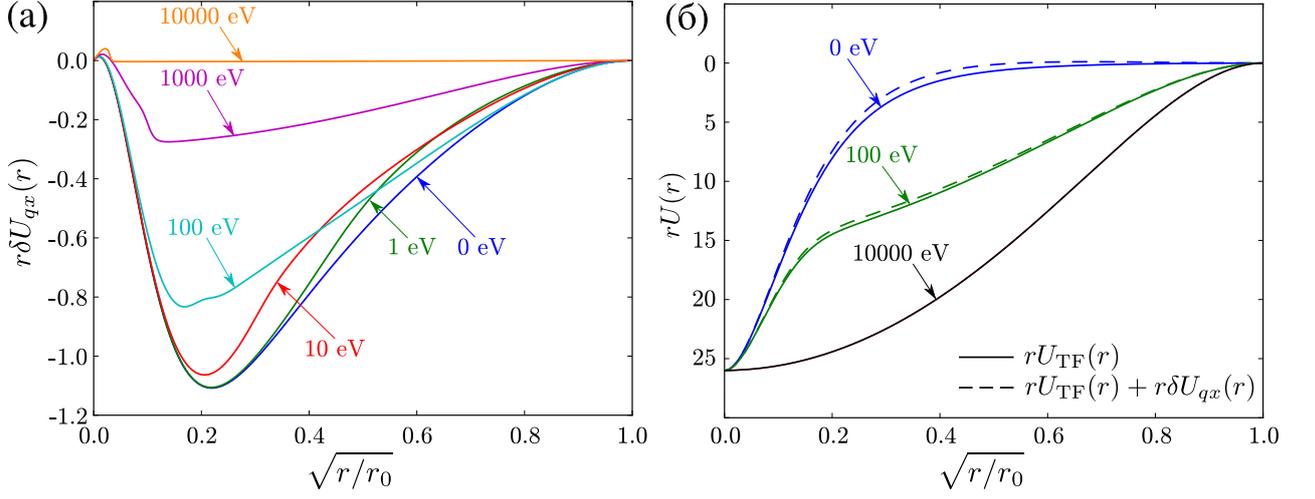


Рис. 1.3. (а) – квантово-обменная поправка $\delta U_{qx}(r)$ к потенциалу Томаса-Ферми $U_{TF}(r)$ в атомной ячейке золота при плотности $\rho = 0.1 \text{ г/см}^3$ и разных температурах. (б) — потенциал Томаса-Ферми в атомной ячейке железа с поправкой и без при плотности $\rho = 0.1 \text{ г/см}^3$ и разных температурах. Видно, что с ростом температуры поправка практически исчезает.

Распишем правую часть уравнения (1.71). Прежде всего, заметим, что квантовая поправка к плотности (1.60) содержит множители $\Delta\Phi_{TF}$ и $(\nabla\Phi_{TF})^2$, которые выражаются следующим образом:

$$\Delta\Phi_{TF} = \frac{1}{r_0^2 x} \varphi''(x), \quad (\nabla\Phi_{TF})^2 = \frac{1}{r_0^2 x^2} \left(\varphi'(x) - \frac{\varphi(x)}{x} \right)^2. \quad (1.72)$$

Тогда:

$$\begin{aligned} 4\pi r_0^2 x \left\{ n'_{TF} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) \frac{\psi(x)}{Tx} + \delta n_{qx} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) \right\} = \\ = \frac{4\sqrt{2}}{\pi} r_0^2 T^{1/2} I'_{1/2} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) \psi(x) + \frac{\varphi''(x)}{3\pi} \left(\frac{2}{T} \right)^{1/2} I''_{1/2} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) + \\ + \frac{1}{12\pi x} \left(\varphi'(x) - \frac{\varphi(x)}{x} \right)^2 \left(\frac{2}{T} \right)^{3/2} I'''_{1/2} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) + \\ + \frac{8}{\pi^2} r_0^2 T x \left[I'_{1/2} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) \right]^2. \quad (1.73) \end{aligned}$$

Теперь преобразуем левую часть уравнения (1.71), выполнив замену:

$$\frac{\psi(x)}{x} = \frac{\sqrt{2}}{6\pi} \left[\frac{\chi(x)}{x} + \sqrt{T} I'_{1/2} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) \right], \quad (1.74)$$

$$\begin{aligned}
& \frac{\sqrt{2}}{6\pi} \frac{d^2}{dx^2} \left[\chi(x) + x\sqrt{T}I'_{1/2} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) \right] = \frac{\sqrt{2}}{6\pi} \left[\chi''(x) + \right. \\
& \left. + \frac{d}{dx} \left(\sqrt{T}I'_{1/2} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) + \frac{1}{\sqrt{T}} \left(\varphi'(x) - \frac{\varphi(x)}{x} \right) I''_{1/2} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) \right) \right] = \\
& = \frac{\sqrt{2}}{6\pi} \left[\chi''(x) + \frac{1}{\sqrt{T}} \left(\frac{\varphi'(x)}{x} - \frac{\varphi(x)}{x^2} \right) I''_{1/2} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) + \right. \\
& \left. + \frac{1}{\sqrt{T}} \left(\varphi''(x) - \frac{\varphi'(x)}{x} + \frac{\varphi(x)}{x^2} \right) I''_{1/2} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) + \right. \\
& \left. + \frac{1}{xT^{3/2}} \left(\varphi'(x) - \frac{\varphi(x)}{x} \right)^2 I'''_{1/2} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) \right] = \\
& = \frac{\sqrt{2}}{6\pi} \chi''(x) + \frac{\varphi''(x)}{6\pi} \left(\frac{2}{T} \right)^{1/2} I''_{1/2} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) + \\
& \quad + \frac{1}{12\pi x} \left(\varphi'(x) - \frac{\varphi(x)}{x} \right)^2 \left(\frac{2}{T} \right)^{3/2} I'''_{1/2} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right). \quad (1.75)
\end{aligned}$$

Обозначив $a = 4\sqrt{2}r_0^2/\pi$, а также используя правую часть уравнения (1.29) вместо $\varphi''(x)$, приравняем левую и правую части (1.73), (1.75):

$$\begin{aligned}
& \chi''(x) - aT^{1/2}I'_{1/2} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) \chi(x) = \\
& = axT \left[I_{1/2} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) I''_{1/2} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) + 7 \left[I'_{1/2} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) \right]^2 \right]. \quad (1.76)
\end{aligned}$$

С использованием функции $Y(x)$ из приложения (А.6), последнее выражение удобно переписать в виде:

$$\chi''(x) - aT^{1/2}I'_{1/2} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) \chi(x) = axTY' \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right). \quad (1.77)$$

В конечном итоге, краевая задача (1.71) преобразуется к виду:

$$\begin{cases} \chi''(x) - aT^{1/2}I'_{1/2} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) \chi(x) = axTY' \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right), \\ \chi(0) = 0, \chi(1) = \chi'(1). \end{cases} \quad (1.78)$$

С помощью решения этой краевой задачи, а также замены (1.74), можно получить поправку к химическому потенциалу:

$$\delta\mu_{qx} = \frac{\sqrt{2}}{6\pi} \left[\chi(1) + \sqrt{T}I'_{1/2} \left(\frac{\mu_{TF}}{T} \right) \right]. \quad (1.79)$$

Пример расчёта квантово-обменной поправки к потенциалу представлен на рис. 1.3. При низких температурах она существенна, однако с ростом температуры становится пренебрежимо малой.

Используя асимптотические выражения для функций $I_{-1/2}(x)$ (A.3) и $Y'(x)$ (A.10), получаем краевую задачу и химический потенциал при $T \rightarrow 0$:

$$\begin{cases} x\chi''(x) - a\sqrt{x\varphi(x)}\chi(x) = \frac{22}{3}a\varphi(x), \\ \chi(0) = 0, \chi(1) = \chi'(1). \end{cases} \quad (1.80)$$

$$\delta\mu_{qx}|_{T \rightarrow 0} = \frac{\sqrt{2}}{6\pi} (\chi(1) + \sqrt{\mu_{\text{TF}}}). \quad (1.81)$$

Поправки к термодинамическим функциям при конечных и нулевой температурах можно рассчитать по следующим формулам [70]:

$$\delta F_{qx} = -\frac{4r_0^2}{3\pi^2} T^2 \int_0^1 x^2 Y \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) dx, \quad \delta F_{qx}|_{T \rightarrow 0} = -\frac{44r_0^2}{9\pi^2} \int_0^1 \varphi^2(x) dx, \quad (1.82)$$

$$\delta P_{qx} = \frac{1}{3\pi^3} \left[\chi(1) T^{3/2} I_{1/2} \left(\frac{\mu_{\text{TF}}}{T} \right) + T^2 Y \left(\frac{\mu_{\text{TF}}}{T} \right) \right], \quad (1.83)$$

$$\delta P_{qx}|_{T \rightarrow 0} = \frac{\mu_{\text{TF}}^{3/2}}{9\pi^3} [2\chi(1) + 11\sqrt{\mu_{\text{TF}}}], \quad (1.84)$$

$$\begin{aligned} \delta S_{qx} = \frac{2r_0^2}{3\pi^2} \left[T^{1/2} \int_0^1 x\chi(x) I_{1/2} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) dx + \right. \\ \left. + 4T \int_0^1 x^2 Y \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) dx \right] + \frac{\sqrt{2}Z}{6\pi T} \chi'(0), \quad (1.85) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \delta E_{qx} = \frac{2r_0^2}{3\pi^2} \left[T^{3/2} \int_0^1 x\chi(x) I_{1/2} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) dx + 2T^2 \int_0^1 x^2 Y \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) dx \right] + \\ + \frac{\sqrt{2}Z}{6\pi} \chi'(0) - \delta E_0, \quad (1.86) \end{aligned}$$

$$\delta E_{qx}|_{T \rightarrow 0} = \frac{4r_0^2}{9\pi^2} \left[\int_0^1 \frac{\chi(x)}{\sqrt{x}} \varphi^{3/2}(x) dx + 11 \int_0^1 \varphi^2(x) dx \right] + \frac{\sqrt{2}Z}{6\pi} \chi'(0) - \delta E_0, \quad (1.87)$$

где $\delta E_0 = -0.26990017Z^{5/3}$ — поправка к энергии изолированного атома.

1.6. Процедура расчёта

Решение краевой задачи (1.29) можно проводить методом стрельбы, варьируя при этом химический потенциал μ . В окрестности $x = 0$ функция $\varphi(x)$ меняется довольно быстро, поэтому при интегрировании целесообразно использовать переменную $u = \sqrt{x}$. Обозначив $W = \varphi - u^2\mu$, $2uV = W'_u$, получаем:

$$\begin{cases} V'_u = 2au^3 T^{3/2} I_{1/2} \left(\frac{W + u^2\mu}{Tu^2} \right), \\ W'_u = 2uV, \\ W|_{u=0} = \frac{Z}{r_0}, \quad W(1) = V(1) = 0. \end{cases} \quad (1.88)$$

Интегрирование этой задачи проводится от $u = 1$ до $u = 0$ методом Рунге-Кутты 8-го порядка точности (Prince-Dormand 853, [81]) с адаптивным шагом и контролем точности.

Чтобы обеспечить заданную точность при вычислении термодинамических функций, которые выражаются через интеграл от потенциала $\varphi(x)$, используется следующий подход. Перепишем, например, выражение для энтропии (1.42) в новых переменных:

$$S_{\text{TF}} = \frac{2\sqrt{2}}{\pi^2} VT^{1/2} \int_0^1 \left[5Tu^2 I_{3/2} \left(\frac{W + u^2\mu}{Tu^2} \right) - 3(W + u^2\mu) I_{1/2} \left(\frac{W + u^2\mu}{Tu^2} \right) \right] u^3 du. \quad (1.89)$$

Далее, сделаем нижний предел интегрирования переменным, возьмем производную:

$$(S_{\text{TF}})'_u = -\frac{2\sqrt{2}}{\pi^2}VT^{1/2}u^3 \left[5Tu^2I_{3/2} \left(\frac{W + u^2\mu}{Tu^2} \right) - 3(W + u^2\mu)I_{1/2} \left(\frac{W + u^2\mu}{Tu^2} \right) \right], \quad (1.90)$$

и добавим интегрирование этой производной в задачу (1.88):

$$\left\{ \begin{array}{l} V'_u = 2au^3T^{3/2}I_{1/2} \left(\frac{W + u^2\mu}{Tu^2} \right), \\ W'_u = 2uV, \\ (S_{\text{TF}})'_u = -\frac{2\sqrt{2}}{\pi^2}VT^{1/2}u^3 \left[5Tu^2I_{3/2} \left(\frac{W + u^2\mu}{Tu^2} \right) - 3(W + u^2\mu)I_{1/2} \left(\frac{W + u^2\mu}{Tu^2} \right) \right], \\ W(1) = V(1) = 0, \quad S_{\text{TF}}(1) = 0. \end{array} \right. \quad (1.91)$$

В результате значение энтропии $S_{\text{TF}} = S_{\text{TF}}(0)$ вычисляется с заданной точностью.

Список систем уравнений для расчёта термодинамических функций приведён в приложении В.

1.7. Исследование области применимости модели

Так как теория Томаса-Ферми широко используется на практике, важно знать область применимости модели. Это может быть сделано как прямым сравнением с другими моделями [82], так и по отношению к квантовым и обменным поправкам [37].

Влияние квантовых эффектов сильнее выражено при низких температурах, а при повышении температуры их действие подавляется тепловыми эффектами [80,83]. Таким образом, вычитая из термодинамических функций

их составляющие при нулевой температуре, мы учитываем только тепловые части:

$$E_T = E - E|_{T=0}, \quad P_T = P - P|_{T=0}, \quad (1.92)$$

$$\delta E_T = \delta E - \delta E|_{T=0}, \quad \delta P_T = \delta P - \delta P|_{T=0},$$

которые могут быть применимы в более широкой области температур. Более точное описание термодинамических свойств вещества при низких температурах может быть достигнуто, например, путем прибавления аппроксимационной холодной кривой к тепловой части модели Томаса-Ферми.

Для того, чтобы продемонстрировать увеличение области применимости для тепловой части, были проведены соответствующие расчёты [84–87] с помощью программы [88], разработанной автором для вычислений термодинамических функций электронов и их тепловых частей с заданной точностью.

На рис. 1.4а изображена область неприменимости модели Томаса-Ферми для водорода. Максимальная температура, при которой тепловая часть энергии применима, примерно на порядок меньше, чем для полной энергии. Однако при одинаково низких температурах модель Томаса-Ферми может быть применима при более низких плотностях, чем тепловая часть.

Похожие результаты наблюдаются на рис. 1.4б, где на оси ординат приведена плотность свободных электронов. Концентрация свободных электронов оценивалась как $n_e = n(r_0)$ [89]. Также изображены линии постоянных значений параметра неидеальности Γ и параметра вырождения ξ :

$$\Gamma = \frac{e^2 n_e^{1/3}}{E_k}, \quad \xi = n_e \lambda_e^3. \quad (1.93)$$

Здесь E_k — кинетическая энергия электронов, $E_k \simeq T$ для классической статистики Больцмана и $E_k \simeq \hbar^2 n_e^{2/3} / (2m_e)$ в квантовом случае; λ_e — длина волны де Бройля:

$$\lambda_e = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2\pi m_e T}}. \quad (1.94)$$

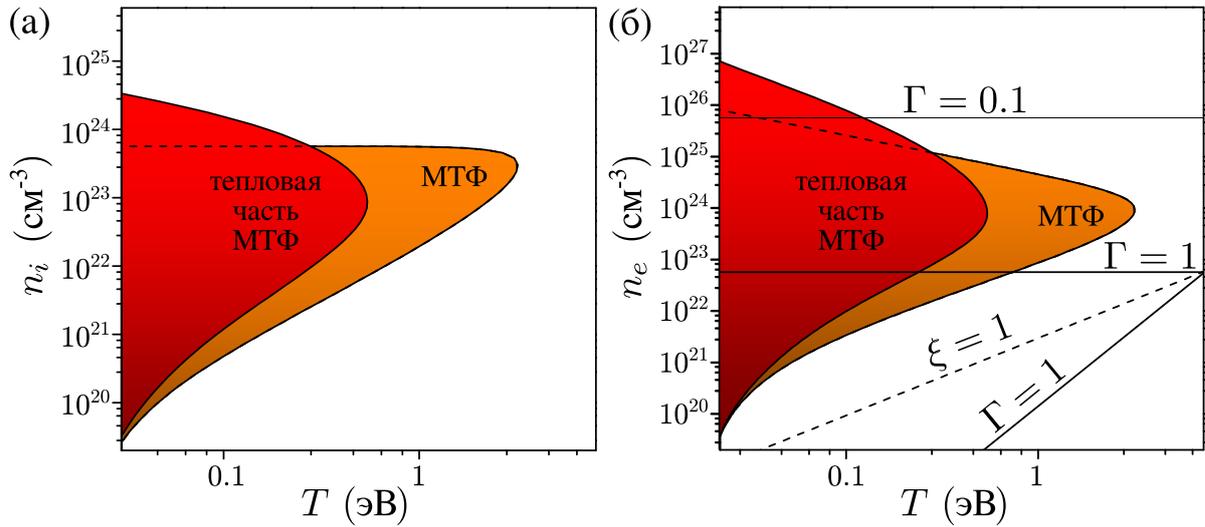


Рис. 1.4. Область неприменимости модели Томаса-Ферми и ее тепловой части по энергии для водорода. По оси абсцисс отложена температура T , (а) — по оси ординат концентрация ионов n_i , (б) — по оси ординат концентрация свободных электронов n_e . Внутри области неприменимости квантово-обменная поправка к энергии больше величины энергии по модели Томаса-Ферми. Γ — параметр неидеальности, ξ — параметр вырождения. Видно, что для тепловой части граница применимости проходит при на порядок меньшей температуре.

Ясно видно, что модель Томаса-Ферми и ее тепловая часть неприменимы для вырожденной слабо-неидельной плазмы, а при высоких плотностях ее применимость очевидна вне всяких сомнений.

Для того, чтобы был отчетливо виден количественный вклад поправки в термодинамические величины, на рис. 1.5 приведены цветные диаграммы применимости модели Томаса-Ферми по давлению и по энергии для серебра ($Z = 49$). Графики 1.6, 1.7 приведены для практических целей. На них показано, как изменяется граница применимости по энергии и по давлению при переходе от элемента с номером $Z = 1$ к $Z = 100$.

Стоит заметить, что есть некоторые различия в областях применимости по давлению и по энергии. Видно, что области неприменимости тепловой части по давлению также находятся внутри областей неприменимости полной модели, но для давления граница проходит при большей температуре в об-

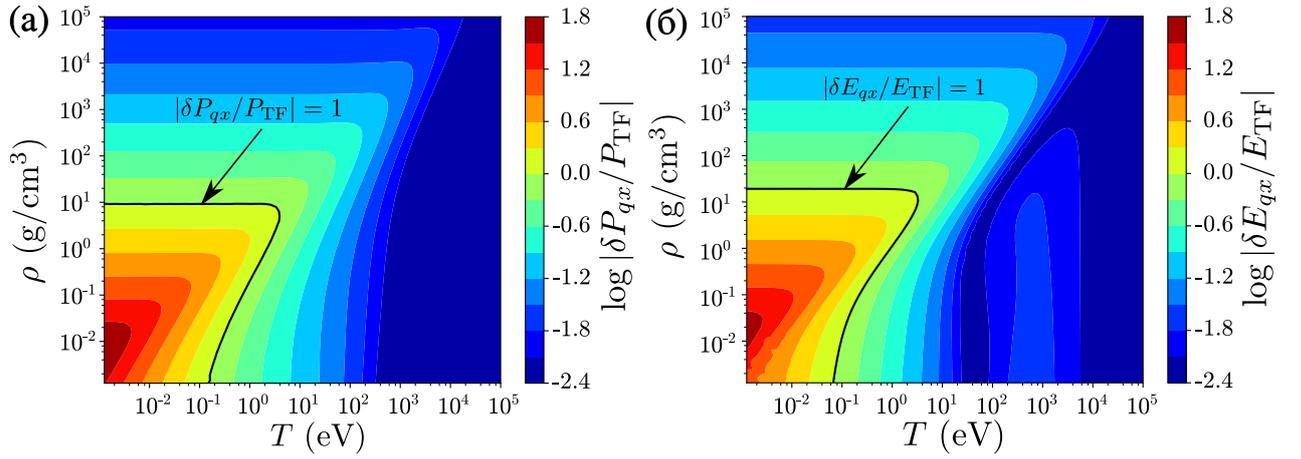


Рис. 1.5. Диаграмма применимости модели Томаса-Ферми по отношению к квантово-обменной поправке по давлению (а) и по энергии (б) для серебра. Сплошной линией выделена граница, вдоль которой квантово-обменная поправка равна величине термодинамической функции по модели Томаса-Ферми.

ласти низких плотностей и заканчивается при меньшей плотности, чем для энергии. Таким образом, при низких плотностях границу определяет давление, а при высоких — энергия.

Количественно воспроизвести форму границ применимости модели Томаса-Ферми, изображенных на рис. 1.6, можно с использованием следующей аналитической аппроксимации:

$$\log T = A + B_1(\log n_i - B_2)^2 - \frac{C_1}{\sqrt{C_2 - \log n_i}}, \quad (1.95)$$

где значения температуры T выражены в эВ, а концентрации ионов в см^{-3} . Аппроксимация применима в диапазоне $18 < \log n_i < C_2$, а её коэффициенты приведены в таблице 1.1.

Аналогично, для границы применимости тепловой части модели также можно построить аналитическую аппроксимацию, например, в форме:

$$\log T = \frac{\sum_{k=0}^4 p_k \log^k n_i}{\log^3 n_i + \sum_{m=0}^2 q_m \log^m n_i}, \quad (1.96)$$

где значения температуры T также выражены в эВ, а концентрации ионов в см^{-3} . Коэффициенты аппроксимации приведены в таблице 1.2

Таблица 1.1. Коэффициенты аппроксимации (1.95) границ применимости модели Томаса-Ферми при разных Z по давлению и по энергии, изображенных на рис. 1.6.

	$E, Z = 1$	$P, Z = 1$	$E, Z = 100$	$P, Z = 100$
A	-2	-1	-2	-1
B_1	5.1417e-02	3.8913e-02	6.2829e-02	6.7695e-02
B_2	1.5873e+01	1.6354e+01	1.5875e+01	1.6639e+01
C_1	2.1216e-01	2.1908e-01	1.6649e-01	3.5986e-01
C_2	2.376e+01	2.325e+01	2.295e+01	2.268e+01

Таблица 1.2. Коэффициенты аппроксимации (1.96) границ применимости тепловой части модели Томаса-Ферми при разных Z по давлению и по энергии, изображенных на рис. 1.6.

	$E, Z = 1$	$P, Z = 1$	$E, Z = 100$	$P, Z = 100$
p_0	1.3400e+01	-8.4768e+00	9.0577e+00	-1.5230e+02
p_1	6.1388e+01	-4.9829e+01	3.9945e+01	-7.9070e+02
p_2	-9.2071e+01	-4.9601e+01	-5.2951e+01	6.2260e+01
p_3	7.6225e+00	4.5391e+00	4.5275e+00	-7.4247e-01
p_4	-1.6262e-01	-9.9325e-02	-1.0026e-01	-1.9856e-02
q_0	7.8936e+01	6.4658e+01	7.0895e+01	-2.9062e+01
q_1	5.7499e+02	6.2593e+02	5.1568e+02	5.7067e+02
q_2	-4.7824e+01	-4.9923e+01	-4.5450e+01	-4.7609e+01

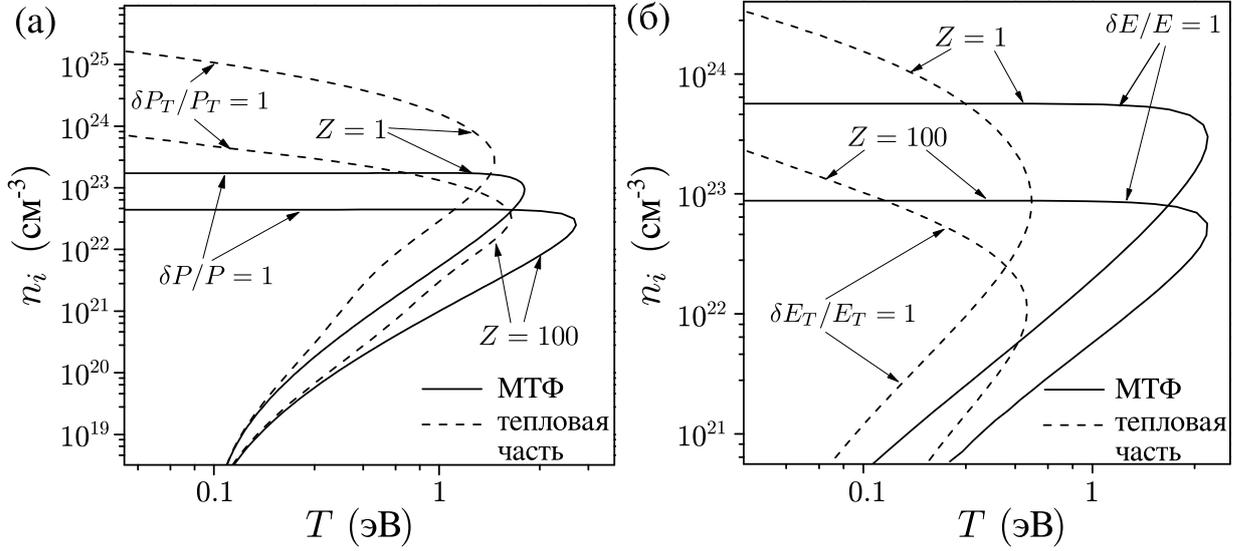


Рис. 1.6. Границы области применимости по давлению (а) и по энергии (б) для диапазона элементов с Z от 1 до 100 для модели Томаса-Ферми и ее тепловой части по отношению к квантово-обменной поправке.

Исследование границы области применимости модели, где по оси ординат вместо концентрации ионов n_i используется концентрация свободных электронов n_e (рис. 1.7), показало, что её положение слабо зависит от Z как для модели Томаса-Ферми, так и для её тепловой части. В обоих случаях можно использовать аппроксимацию границы в форме:

$$\log T = \frac{\sum_{k=0}^4 p_k \log^k n_e}{\log^3 n_e + \sum_{m=0}^2 q_m \log^m n_e}. \quad (1.97)$$

Коэффициенты аппроксимации приведены в таблице 1.3.

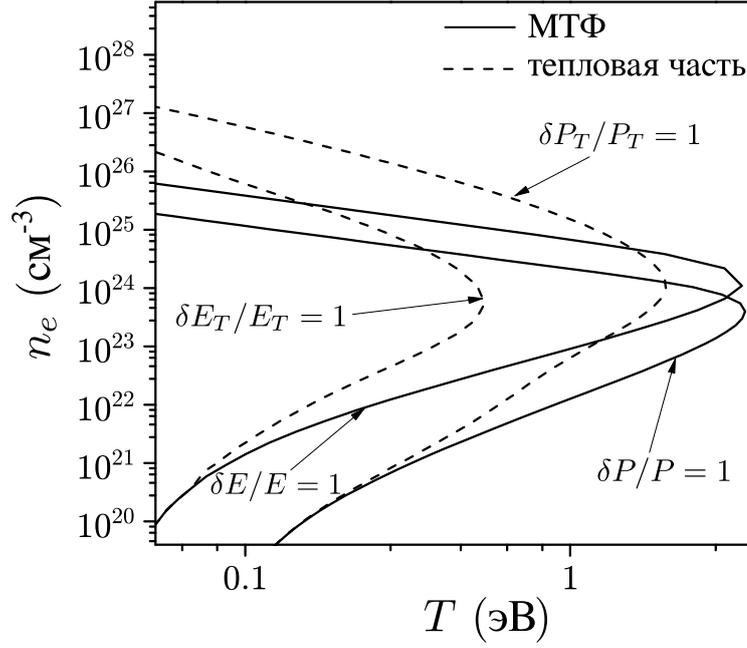


Рис. 1.7. Границы области применимости по давлению и по энергии для модели Томаса-Ферми и ее тепловой части по отношению к квантово-обменной поправке с концентрацией электронов по оси ординат. Как показал расчёт, выбор таких координат почти не влияет на положение границы в зависимости от порядкового номера элемента Z .

Таблица 1.3. Коэффициенты аппроксимации (1.97) границ применимости модели Томаса-Ферми и её тепловой части при $Z = 10$ по давлению и по энергии в координатах $T-n_e$, изображенных на рис. 1.7

	E	P	E , тепловая часть	P , тепловая часть
p_0	6.0195e+01	3.5509e+00	9.7126e+00	5.2264e+00
p_1	3.3508e+02	1.2886e+01	4.5874e+01	1.9587e+01
p_2	-1.1245e+02	-5.9378e+01	-6.0629e+01	-7.8780e+01
p_3	7.6400e+00	5.0532e+00	4.8285e+00	6.4925e+00
p_4	-1.4734e-01	-1.0828e-01	-9.9445e-02	-1.3480e-01
q_0	1.0461e+02	7.3363e+01	7.4901e+01	7.5854e+01
q_1	6.0101e+02	5.9092e+02	5.7474e+02	6.4502e+02
q_2	-4.8999e+01	-4.8526e+01	-4.7736e+01	-5.0148e+01

Глава 2

Учёт дискретного спектра состояний в термодинамике электронов

2.1. Определение поправки к электронной плотности за счет дискретного спектра

Как было отмечено в работе [32], градиентное разложение любого порядка малости, предложенное в [16], и выполненное для получения квантовых поправок к электронной плотности (1.60), не позволяет описать оболочечную структуру атома. Единственный способ воспроизвести осцилляции плотности связанных состояний электронов заключается в прямом суммировании волновых функций дискретного спектра.

Для простоты ограничимся приближением сферической атомной ячейки. В этом случае точная электронная плотность среднего атома может быть записана в виде суммы:

$$n(r) = \frac{2}{4\pi r^2} \sum_{n,l} (2l+1) |R_{nl}(r)|^2 \left[1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_{nl} - \mu}{T}\right) \right]^{-1}, \quad (2.1)$$

где n, l — главное и орбитальное квантовые числа, $R_{nl}(r)$ — радиальные волновые функции, ε_{nl} — уровни энергии. Волновые функции и уровни энергии должны удовлетворять уравнению Шрёдингера в самосогласованном потенциале [70]:

$$-\frac{1}{2}R_{nl}'' + \left[-U(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] R_{nl} = \varepsilon_{nl} R_{nl}, \quad (0 < r < r_0). \quad (2.2)$$

Кроме того, должно быть выполнено условие нормировки:

$$\int_0^{r_0} R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) dr = \delta_{nn'} \delta_{ll'}, \quad (2.3)$$

где δ_{km} — символ Кронекера.

Разница между электронной плотностью, рассчитанной по формуле (2.1), и томас-фермиевской (1.25) представляет собой оболочечную поправку:

$$\delta n_{sh}(r) = n(r) - n_{TF}(r). \quad (2.4)$$

Как и в случае с квантовыми и обменными поправками, при решении уравнения Пуассона возникает поправка к потенциалу $\delta U_{sh}(r)$ и поправка к химическому потенциалу $\delta \mu_{sh}$. Обозначим $\Phi_{TF}(r) = \mu_{TF} + U_{TF}$, $\delta \Phi_{sh}(r) = \delta \mu_{sh} + \delta U_{sh}$. Тогда полная поправка к плотности принимает вид:

$$n(r) = n \left(\frac{\Phi_{TF}(r) + \delta \Phi_{sh}(r)}{T} \right) = n \left(\frac{\Phi_{TF}(r)}{T} \right) + n' \left(\frac{\Phi_{TF}(r)}{T} \right) \frac{\delta \Phi_{sh}(r)}{T}. \quad (2.5)$$

Расчет первого слагаемого в правой части, соответствующего сумме по дискретным состояниям, можно проводить в потенциале Томаса-Ферми. Оставляя члены одного порядка малости, получаем:

$$n(r) = n_{TF} \left(\frac{\Phi_{TF}(r)}{T} \right) + n'_{TF} \left(\frac{\Phi_{TF}(r)}{T} \right) \frac{\delta \Phi_{sh}(r)}{T} + \delta n_{sh} \left(\frac{\Phi_{TF}(r)}{T} \right). \quad (2.6)$$

Решение уравнения Пуассона для поправки также следует проводить независимо от расчёта потенциала Томаса-Ферми:

$$\Delta \Phi_{TF} = 4\pi n_{TF}, \quad (2.7)$$

$$\Delta \delta \Phi_{sh} = 4\pi \left(n'_{TF} \frac{\delta \Phi_{sh}}{T} + \delta n_{sh} \right). \quad (2.8)$$

В сферической ячейке краевая задача для оболочечной поправки к потенциалу выглядит так:

$$\begin{cases} \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (r \delta U_{sh}) = 4\pi \left(n'_{TF} \frac{\delta U_{sh} + \delta \mu_{sh}}{T} + \delta n_{sh} \right), \\ r \delta U_{sh}|_{r=0} = 0, \delta U_{sh}(r_0) = 0, \delta U'_{sh}(r)|_{r=r_0} = 0, \end{cases} \quad (2.9)$$

а оболочечную поправку к плотности можно выразить через волновые функции и уровни энергии в потенциале Томаса-Ферми:

$$\delta n_{sh}(r) = \frac{1}{2\pi r^2} \sum_{n,l} (2l+1) |R_{nl}(r)|^2 \left[1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_{nl}^{TF} - \mu_{TF}}{T}\right) \right]^{-1} - n_{TF}(r). \quad (2.10)$$

Этот подход менее точен, чем метод Хартри-Фока, где для согласованного расчёта волновых функций, уровней энергии и потенциала используется итерационный алгоритм. В то же время он значительно проще, так как расчёт дискретного спектра производится только один раз. Кроме того, расчёт уровней энергии можно проводить с использованием условия квантования Бора-Зоммерфельда, а для волновых функций воспользоваться высокоточным квазиклассическим приближением, подробно описанным в [70].

2.2. Квазиклассические уровни энергии и волновые функции

В сферически-симметричном случае правило квантования Бора-Зоммерфельда для состояния с квантовыми числами n, l выражается уравнением:

$$S_{nl} = \int_{r_i}^{r_o} p_{nl}(r) dr = \pi(n - l - 1/2), \quad (2.11)$$

где S_{nl} — действие, r_i, r_o — точки поворота, $p_{nl}(r)$ — квазиклассический импульс:

$$p_{nl}(r) = \sqrt{2 \left[\varepsilon_{nl} + U(r) - \frac{(l + 1/2)^2}{2r^2} \right]}. \quad (2.12)$$

Подробно процедура расчёта уровней энергии рассмотрена в приложении В.1.2.

На рис. 2.1 представлен результат расчёта уровней энергии для среднего атома золота в потенциале Томаса-Ферми при относительно низкой (1 эВ)

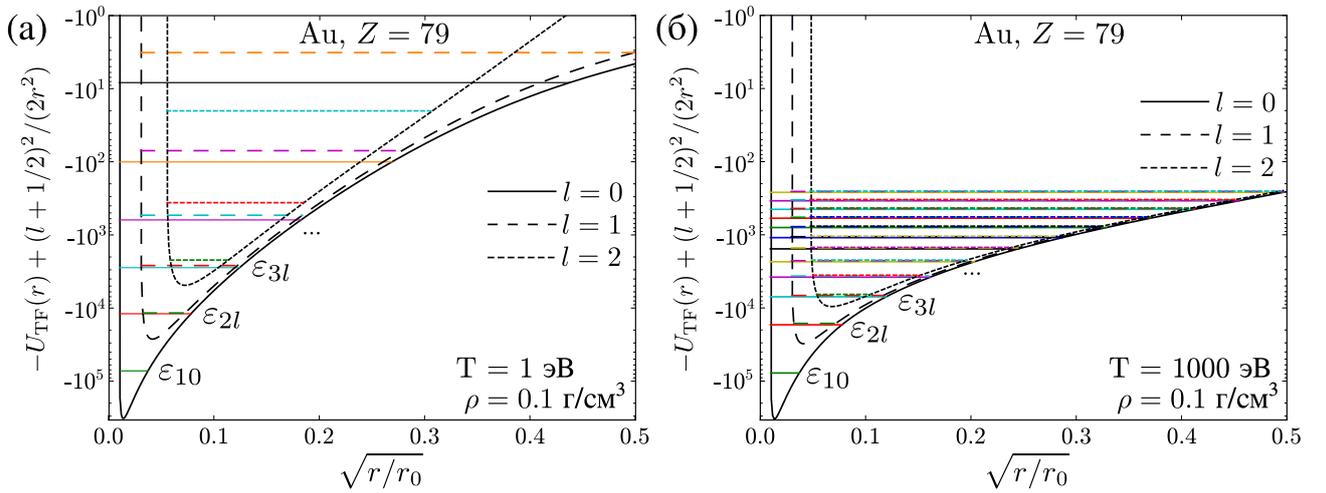


Рис. 2.1. Уровни энергии в потенциале Томаса-Ферми для атома золота при плотности окружающего вещества $\rho = 0.1 \text{ г/см}^3$, при низкой температуре (а) и высокой температуре (б). Для наглядности, потенциал Томаса-Ферми изображен в логарифмическом масштабе, к нему прибавляется центробежный потенциал для разных l — соответствующие линии отмечены пунктиром. Уровни энергии изображены цветными линиями в классически разрешенной области движения электрона ($p_{nl}^2(r)/2 > 0$). Видно, что с ростом температуры потенциал становится более пологим, при этом уровни энергии сгущаются, так что приближение непрерывного спектра при высоких температурах становится более точным.

и при высокой (1000 эВ) температуре. Видно, что с ростом температуры потенциал становится более пологим. Это связано с тем, что часть электронов ионизуется и оказывается на границе атомной ячейки, так что влияние кулоновского потенциала ядра в средней части ячейки становится заметнее. Это приводит к сгущению спектра уровней, так что приближение непрерывного спектра, используемого в модели Томаса-Ферми, становится оправданным при высоких температурах. При низких температурах дискретность спектра существенна, и это необходимо учитывать.

Высокоточное приближение для волновых функций в центрально симметричном потенциале можно получить, используя метод WKBJ (JWKB — Jeffreys–Wentzel –Kramers–Brillouin) [70]. В зависимости от выбора точки поворота (r_i или r_o), радиальные волновые функции могут быть представлены

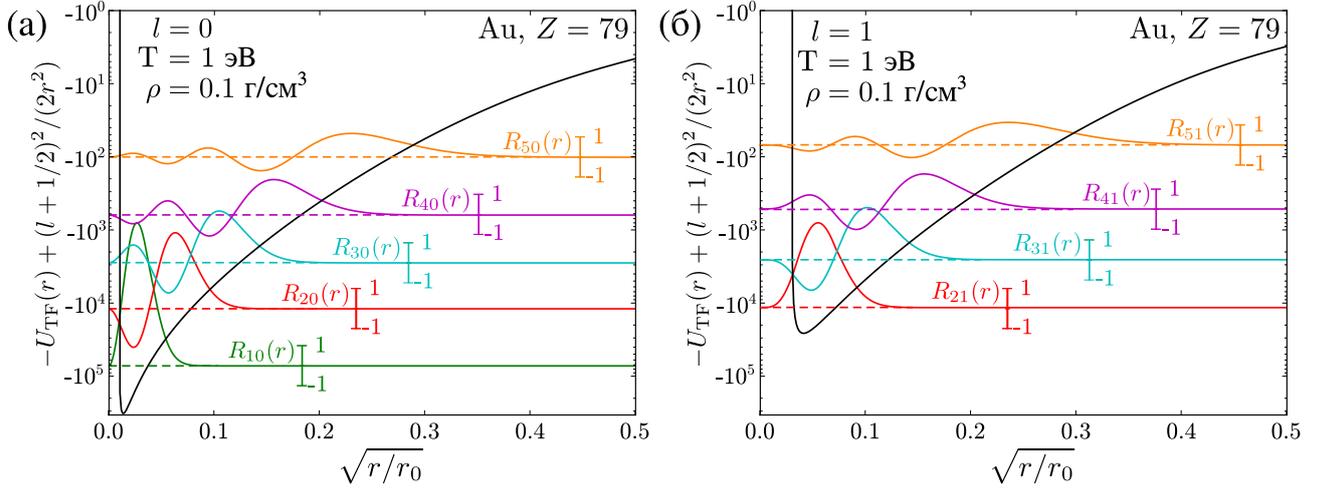


Рис. 2.2. Квазиклассические волновые функции в атоме золота при плотности окружающего вещества $\rho = 0.1 \text{ г/см}^3$ при температуре $T = 1 \text{ эВ}$ и разных значениях орбитального квантового числа: (а) $l = 0$, (б) $l = 1$. Сплошной линией в логарифмическом масштабе отмечен потенциал Томаса-Ферми с центробежной добавкой. Видно, что квазиклассические волновые функции (2.16) правильно воспроизводят основные особенности: затухание в классически запрещенной области и осцилляции в разрешенной.

следующим образом:

$$R_{nl}^{(i)}(r) = \begin{cases} \frac{C_i}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{\xi_i}{|p|}} K_{1/3}(\xi_i) & (r \leq r_i), \\ \frac{C_i}{\pi} \sqrt{\frac{\xi_i}{p}} [J_{-1/3}(\xi_i) + J_{1/3}(\xi_i)] & (r_i \leq r < r_o), \end{cases} \quad (2.13)$$

$$R_{nl}^{(o)}(r) = \begin{cases} \frac{C_o}{\pi} \sqrt{\frac{\xi_o}{p}} [J_{-1/3}(\xi_o) + J_{1/3}(\xi_o)] & (r_i < r \leq r_o), \\ \frac{C_o}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{\xi_o}{|p|}} K_{1/3}(\xi_o) & (r \geq r_o), \end{cases} \quad (2.14)$$

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

$$\xi_i(r) = \left| \int_{r_i}^r |p_{nl}(r')| dr' \right|, \quad \xi_o(r) = \left| \int_{r_o}^r |p_{nl}(r')| dr' \right|. \quad (2.15)$$

Так, 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.

В точках поворота r_i и r_o имеются особенности, которые можно устранить, выполнив асимптотическое разложение в окрестностях $\delta r_i = r - r_i$ и $\delta r_o = r - r_o$. Гладкую сшивку функций (2.13),(2.14) на интервале (r_i, r_o) рекомендуется выполнять следующим образом [70]:

$$R_{nl}(r) = [1 - a(r)]R_{nl}^{(i)}(r) + a(r)R_{nl}^{(o)}(r), \quad a(r) = \xi_i(r)/\xi_i(r_o). \quad (2.16)$$

Стоит отметить, что знак внешней $R_{nl}^{(o)}(r)$ и внутренней $R_{nl}^{(i)}(r)$ волновой функции должен быть согласован при сшивке:

$$C_i = C_o \text{sign}\{J_{-1/3}[\xi_i(r_o)] + J_{1/3}[\xi_i(r_o)]\}. \quad (2.17)$$

Значение константы $C = |C_i| = |C_o|$ определяется путем нормировки волновой функции:

$$\int_0^{r_o} |R_{nl}(r)|^2 dr = 1. \quad (2.18)$$

Примеры расчёта волновых функций представлены на рис. 2.2.

2.3. Ограничение спектра дискретных состояний

При высоких температурах (порядка 10–100 эВ и выше) требуется учитывать колоссальное количество уровней энергии для корректного учета поправок за счет дискретного спектра. На практике это существенно усложняет расчёт, поэтому целесообразно ограничить спектр в тот момент, после которого дискретный и непрерывный вклад становятся практически идентичны.

Полное число состояний определяется суммой чисел заполнения каждого энергетического уровня ε_{nl} при заданном химическом потенциале μ и

температуре T :

$$N(\mu) = \int_0^{r_0} 4\pi r^2 n(r) dr = 2 \sum_{n,l}^{\infty} \frac{2l+1}{1 + \exp[(\varepsilon_{nl} - \mu)/T]}. \quad (2.19)$$

В приближении Томаса-Ферми дискретный спектр заменяется на непрерывный. Учитывая, что $p^2/2 = \varepsilon + U(r)$, получаем:

$$N_{\text{TF}}(\mu) = \int_0^{r_0} \frac{2}{1 + \exp[(\varepsilon - \mu)/T]} \frac{d^3 r d^3 p}{(2\pi)^3} = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_0^{r_0} 4\pi r^2 dr \int_{-U(r)}^{\infty} \frac{4\pi \sqrt{2[\varepsilon + U(r)]} d\varepsilon}{1 + \exp[(\varepsilon - \mu)/T]} = \int_0^{r_0} n_{\text{TF}}(r) 4\pi r^2 dr, \quad (2.20)$$

так что в итоге расчёт числа состояний сводится к интегрированию томас-фермиевской электронной плотности.

Введем энергию ε_b , ниже которой разница между дискретным и непрерывным спектром существенна:

$$N(\mu)|_{\varepsilon < \varepsilon_b} = 2 \sum_{\varepsilon_{nl} < \varepsilon_b} \frac{2l+1}{1 + \exp[(\varepsilon_{nl} - \mu)/T]}, \quad (2.21)$$

$$N_{\text{TF}}(\mu)|_{\varepsilon < \varepsilon_b} = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_0^{r_0} 4\pi r^2 dr \int_{-U(r)}^{\varepsilon_b} \frac{4\pi \sqrt{2[\varepsilon + U(r)]} d\varepsilon}{1 + \exp[(\varepsilon - \mu)/T]}, \quad (2.22)$$

Тогда оболочечную поправку к числу состояний можно записать так:

$$\delta N_{sh}(\mu_{\text{TF}})|_{\varepsilon < \varepsilon_b} = \int_0^{r_0} \delta n_{sh}(r)|_{\varepsilon < \varepsilon_b} 4\pi r^2 dr = N(\mu_{\text{TF}})|_{\varepsilon < \varepsilon_b} - N_{\text{TF}}(\mu_{\text{TF}})|_{\varepsilon < \varepsilon_b}. \quad (2.23)$$

Как уже отмечалось выше, учёт оболочечной поправки к плотности приводит к изменению химического потенциала $\mu = \mu_{\text{TF}} + \delta\mu_{sh}$, при этом граничную энергию необходимо выбрать так, чтобы число состояний дискретного спектра до граничной энергии совпадало с таковым по модели Томаса-Ферми:

$$N(\mu)|_{\varepsilon < \varepsilon_b} = N_{\text{TF}}(\mu_{\text{TF}})|_{\varepsilon < \varepsilon_b}. \quad (2.24)$$

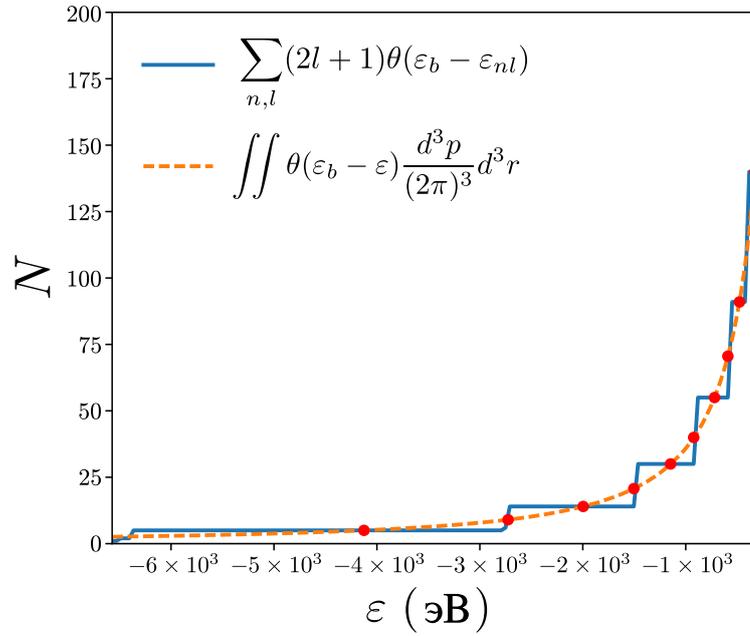


Рис. 2.3. Дискретная и непрерывная части уравнения (2.25), рассчитанные для серебра при температуре 10^3 эВ и плотности $\rho/\rho_0 = 10^{-2}$. Точки пересечения соответствуют граничной энергии, при которой дискретный и непрерывный спектр согласованы.

В противном случае в скорректированной модели будет наблюдаться избыточное (или недостаточное) число состояний дискретного спектра, что отразится на поведении термодинамических функций. Выбирать граничную энергию, удовлетворяющую условию термодинамической согласованности, следует в соответствии с уравнением [70]:

$$\sum_{n,l} (2l+1)\theta(\varepsilon_b - \varepsilon_{nl}) = \iint \theta(\varepsilon_b - \varepsilon) \frac{d^3p}{(2\pi)^3} d^3r. \quad (2.25)$$

где $\theta(x)$ — функция Хэвисайда.

В качестве примера решения уравнения (2.25) рассмотрим рис. 2.3. Как видно, дискретная и непрерывная части имеют множество точек пересечения, каждая из которых обеспечивает термодинамическую согласованность дискретного и непрерывного спектра (2.24). Тем не менее, если выбрать граничную энергию слишком низкой, оболочечная структура атомов с большим Z не будет учтена в полной мере.

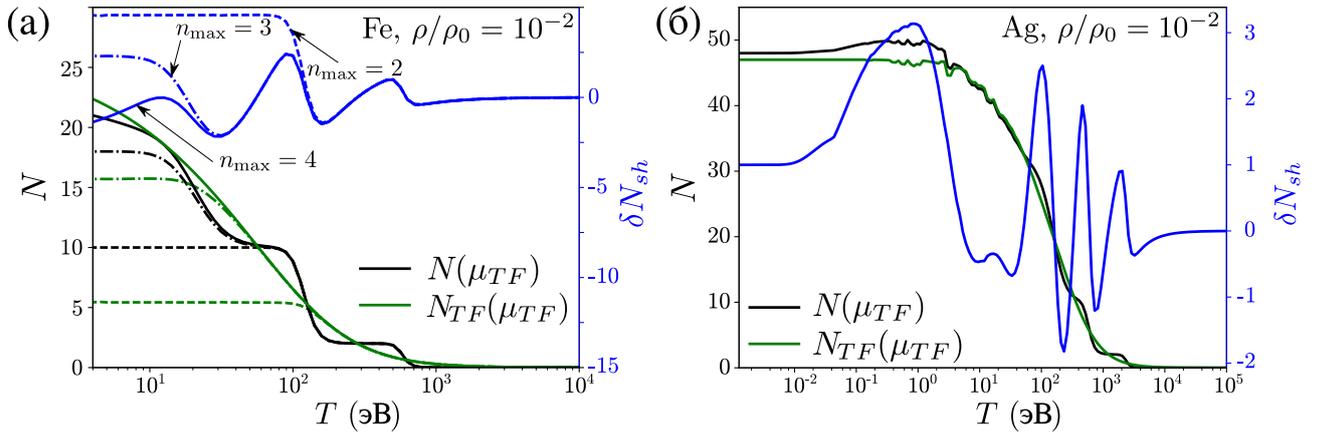


Рис. 2.4. Число состояний, рассчитанное по дискретной формуле (2.21) и в приближении Томаса-Ферми (2.22) для железа (а) и серебра (б). В зависимости от выбора граничной энергии число состояний флуктуирует, однако это не сказывается на оболочечной поправке (2.23): она ведет себя непрерывно и осциллирует с ростом температуры. При этом из рисунка (а) видно, что начиная с некоторого n_{\max} оболочечная поправка перестает изменяться.

Так как заранее энергетический спектр неизвестен, удобно провести предварительный расчёт всех уровней энергии до некоторого квантового числа n_{\max} . Пользуясь полученным спектром, можно решить уравнение (2.25) и найти K корней $\varepsilon_b^1, \dots, \varepsilon_b^K$, для которых справедливо $\varepsilon_b^k < \max_{n,l}\{\varepsilon_{nl}\}$ при $n \leq n_{\max}$. Далее, среди полученных корней следует выбрать наибольший: $\varepsilon_b = \max_k\{\varepsilon_b^k\}$.

На рис. 2.4а приведен пример расчёта дискретного (2.21) и непрерывного (2.22) чисел состояний для плазмы железа ($Z = 26$) при температуре $T = 10^3$ эВ и плотности $\rho/\rho_0 = 10^{-2}$ при разных n_{\max} . Как видно, при $n_{\max} = 2$ правильно учитывается только ионизация самой глубокой оболочки $1s^2$ с двумя электронами. При $n_{\max} = 3$ можно видеть, что следующие 8 электронов $2s^2 2p^6$ учтены корректно. При $n_{\max} = 4$ и больше корректно учитываются оставшиеся 16 электронов.

Таким образом, в случае разреженной плазмы достаточно рассчитать все уровни энергии, занятые электронами при нулевой температуре, то есть

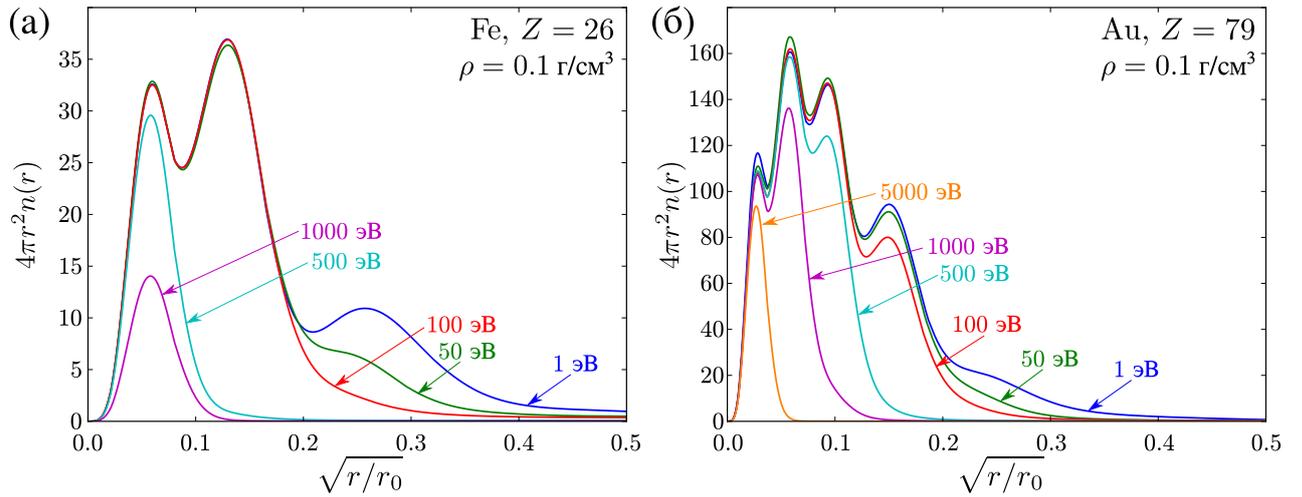


Рис. 2.5. Электронная плотность, рассчитанная по формуле (2.1) с использованием квазиклассических волновых функций (2.16) до граничной энергии в атомах железа (а) и золота (б) при разных температурах и плотности окружающего вещества $\rho = 0.1 \text{ г/см}^3$. При низких температурах отчетливо видно оболочечную структуру атома, однако с ростом температуры электроны смещаются на границу ячейки и вблизи ядра электронная плотность убывает.

при условии $2n_{\text{max}}(n_{\text{max}} + 1) > Z$. На рисунке 2.4б приведён расчёт для серебра ($Z = 47$) при $n_{\text{max}} = 15$. При температуре около 1 эВ заметны небольшие флуктуации в определении числа состояний. Это связано с тем, что при изменении температуры уровни энергии сдвигаются, и уравнение (2.25) даёт различные решения. Тем не менее, на величине оболочечной поправки δN_{sh} флуктуации не сказываются, и она ведёт себя непрерывно в силу условия термодинамической согласованности (2.24).

2.4. Расчет оболочечной поправки к электронной плотности и потенциалу

Используя набор волновых функций, можно рассчитать электронную плотность среднего атома $n(r)$ суммированием по состояниям (2.1) до граничной энергии ε_b и оболочечную поправку $\delta n_{sh}(r)$ с помощью выражения

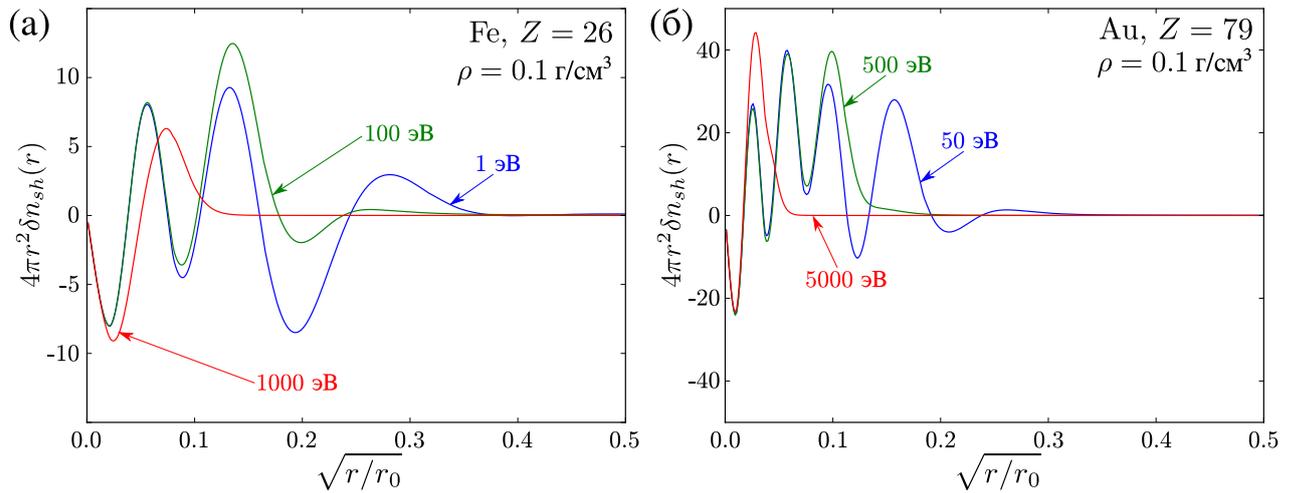


Рис. 2.6. Оболочечная поправка к электронной плотности Томаса-Ферми, рассчитанная по формуле (2.10) с использованием квазиклассических волновых функций (2.16) до граничной энергии в атомах железа (а) и золота (б) при разных температурах и плотности окружающего вещества $\rho = 0.1 \text{ г/см}^3$. Величина поправки уменьшается с ростом температуры.

(2.10). На рис. 2.5 приведен расчёт части дискретной электронной плотности в атомах железа и золота, где рассматриваются все состояния до главного квантового числа $n = 15$. При низких температурах отчетливо видна оболочечная структура атома, которая не наблюдается в приближении Томаса-Ферми (рис. 1.2). С ростом температуры происходит ионизация оболочек — переход электронов в непрерывный спектр, сопровождающийся скачкообразным ростом давления.

Рассмотрим оболочечные поправки к плотности $\delta n_{sh}(r)|_{\varepsilon < \varepsilon_b}$ для атомов железа и золота, изображенные на рис. 2.6. Поправки имеют осциллирующий характер, причем с ростом температуры число осцилляций уменьшается в соответствии с изменением оболочечной структуры атома. Влияние оболочечной поправки к плотности на потенциал представлено на рис. 2.7. Как видно, поправка к потенциалу имеет сложную структуру: при низкой температуре возникают характерные осцилляции, с ростом температуры величина поправки растет, а при очень высоких температурах она имеет тенденцию к

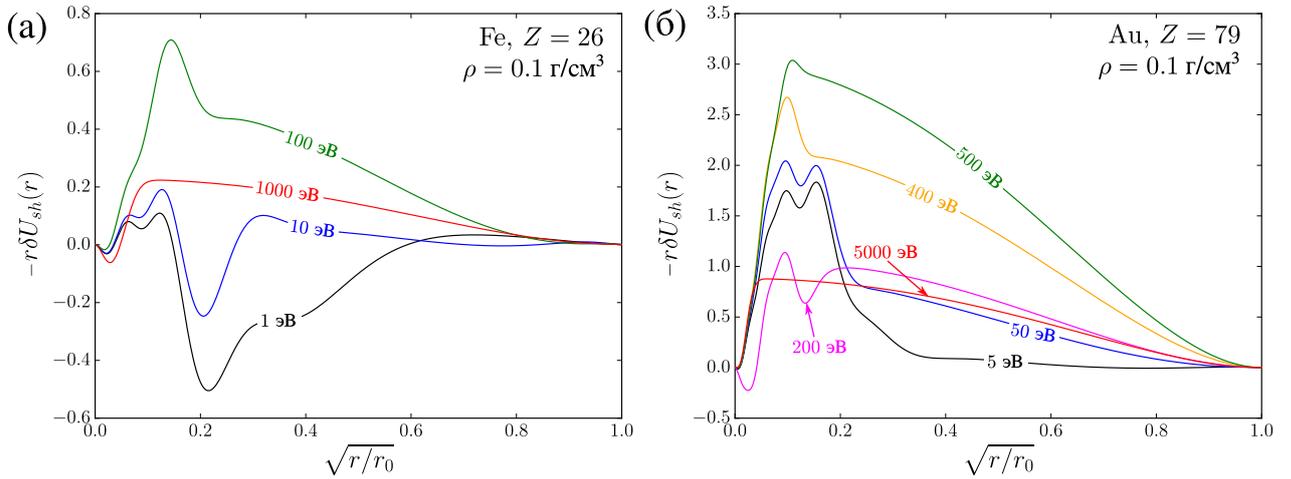


Рис. 2.7. Оболочечная поправка к потенциалу Томаса-Ферми в атомах железа (а) и золота (б) при разных температурах и плотности окружающего вещества $\rho = 0.1 \text{ г/см}^3$. Видно, что поправка имеет сложную структуру из-за осциллирующего вида оболочечной поправки к электронной плотности, при высоких температурах имеется тенденция к ее уменьшению.

уменьшению. Важно отметить, что величина оболочечной поправки к потенциалу одного порядка малости с квантово-обменной (см. рис. 1.3).

Оболочечные поправки к химическому потенциалу, которые определяются в ходе решения краевой задачи (2.9), будем называть оболочечными поправками с учетом дискретного спектра (ОПДиС). Пример их расчёта представлен на рис. 2.8. Так как химический потенциал в модели Томаса-Ферми определяет число электронов на границе атомной ячейки, при низких температурах и плотностях это число мало — большая часть электронов находится в связанном состоянии. Оболочечная поправка при этом должна быть равна нулю, так как она определена для состояний с энергией ниже граничной, что и видно из рис. 2.8. При полной ионизации оболочечная поправка также должна быть равна нулю, так как в этом случае связанных состояний до граничной энергии просто не существует. Соответствующую тенденцию также можно наблюдать на рис. 2.8. В промежуточной же области электронная плотность на границе ячейки постепенно увеличивается с ростом температу-

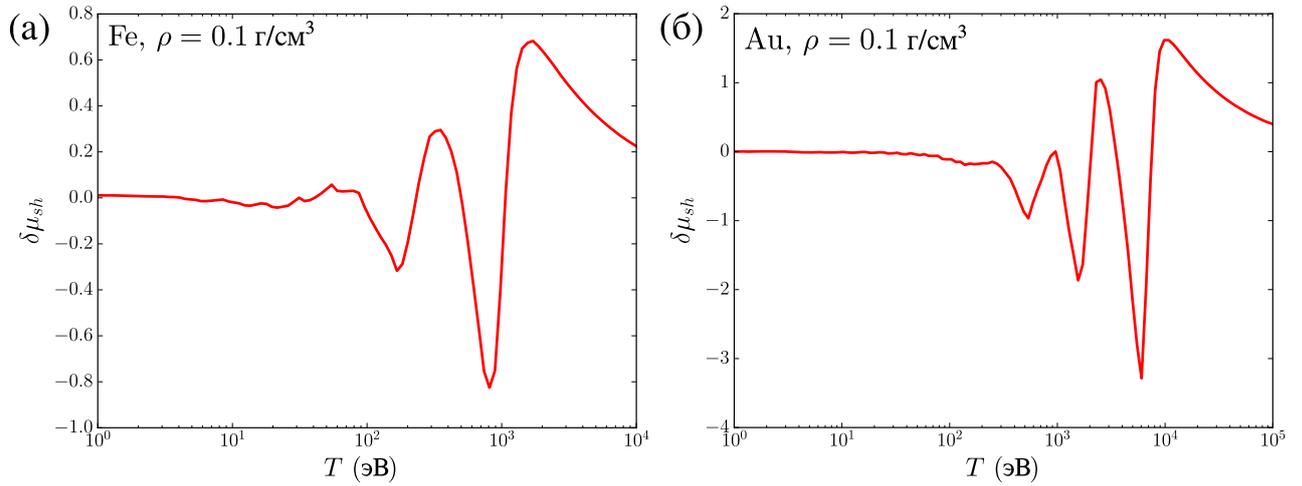


Рис. 2.8. Пример расчёта оболочечной поправки к химическому потенциалу в атомах железа (а) и золота (б). Как видно, поправка стремится к нулю при низких и высоких температурах, а также имеет осциллирующий характер, который обусловлен ионизацией электронных оболочек с ростом температуры.

ры, однако оболочечная структура атома накладывает характерные осцилляции, которые наиболее отчетливо видны для глубоких оболочек.

2.5. Оболочечные поправки к термодинамическим функциям

Вернемся к выражению (1.10) для свободной энергии. Как и в случае с электронной плотностью, рассмотрим состояния с энергией, ниже граничной ε_b . В дискретном случае след матрицы $\text{Tr} F_{\hat{H}}$:

$$\text{Tr} F_{\hat{H}}|_{\varepsilon < \varepsilon_b} = -2T \sum_{\varepsilon_{nl} < \varepsilon_b} (2l + 1) \ln \left[1 + \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_{nl}}{T} \right) \right], \quad (2.26)$$

а в приближении Томаса-Ферми:

$$\text{Tr}_{\text{TF}} F_{\hat{H}}|_{\varepsilon < \varepsilon_b} = -2T \iint_{\varepsilon < \varepsilon_b} \frac{d^3 r d^3 p}{(2\pi)^3} \ln \left[1 + \exp \left(\frac{\mu + U(r) - p^2/2}{T} \right) \right], \quad (2.27)$$

где $\varepsilon = p^2/2 - U(r)$. Преобразуем выражение (2.27) с помощью интегрирования по частям следующим образом:

$$\begin{aligned} \text{Tr}_{\text{TF}} F_{\hat{H}}|_{\varepsilon < \varepsilon_b} &= -\frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T \int_0^{r_0} 4\pi r^2 dr \int_{-U(r)}^{\varepsilon_b} \sqrt{\varepsilon + U(r)} \ln \left[1 + \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon}{T} \right) \right] d\varepsilon = \\ &= -\frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} T \ln \left[1 + \exp \left(\frac{\mu - \varepsilon_b}{T} \right) \right] \int_0^{r_0} [\varepsilon_b + U(r)]^{3/2} 4\pi r^2 dr - \\ &\quad - \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} T^{5/2} \int_0^{r_0} I_{3/2}^{\text{inc}} \left(\frac{\mu + U(r)}{T}, \frac{\varepsilon_b + U(r)}{T} \right) 4\pi r^2 dr. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Оставшиеся слагаемые запишем в виде:

$$F|_{\varepsilon < \varepsilon_b} - \text{Tr} F_{\hat{H}}|_{\varepsilon < \varepsilon_b} = \int_0^{r_0} n(r)|_{\varepsilon < \varepsilon_b} \left[\mu + \frac{1}{2} (U(r) - U_i(r)) \right] 4\pi r^2 dr \quad (2.29)$$

Воспользуемся выражением для квазиклассической электронной плотности в виде:

$$n(r)|_{\varepsilon < \varepsilon_b} = n_{\text{TF}}(r)|_{\varepsilon < \varepsilon_b} + \delta n_{sh}(r)|_{\varepsilon < \varepsilon_b}, \quad (2.30)$$

тогда, учитывая что дискретный и непрерывный спектр рассматриваются в потенциале Томаса-Ферми:

$$\begin{aligned} F|_{\varepsilon < \varepsilon_b} - \text{Tr} F_{\hat{H}}|_{\varepsilon < \varepsilon_b} &= \int_0^{r_0} (n_{\text{TF}}(r)|_{\varepsilon < \varepsilon_b} + \delta n_{sh}(r)|_{\varepsilon < \varepsilon_b}) \left[\mu_{\text{TF}} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} (U_{\text{TF}}(r) - U_i(r)) \right] 4\pi r^2 dr. \end{aligned} \quad (2.31)$$

В приближении Томаса-Ферми имеем:

$$F_{\text{TF}}|_{\varepsilon < \varepsilon_b} - \text{Tr}_{\text{TF}} F_{\hat{H}}|_{\varepsilon < \varepsilon_b} = \int_0^{r_0} n_{\text{TF}}(r)|_{\varepsilon < \varepsilon_b} \left[\mu_{\text{TF}} + \frac{1}{2} (U_{\text{TF}}(r) - U_i(r)) \right] 4\pi r^2 dr. \quad (2.32)$$

Оболочечная поправка к свободной энергии δF_{sh} представляет собой разность между дискретной суммой по состояниям и интегралом по непрерывному

спектру до граничной энергии:

$$\begin{aligned}
\delta F_{sh} = & -2T \sum_{\varepsilon_{nl} < \varepsilon_b} (2l+1) \ln \left[1 + \exp \left(\frac{\mu_{TF} - \varepsilon_{nl}}{T} \right) \right] + \\
& + \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} T \ln \left[1 + \exp \left(\frac{\mu_{TF} - \varepsilon_b}{T} \right) \right] \int_0^{r_0} [\varepsilon_b + U_{TF}(r)]^{3/2} 4\pi r^2 dr + \\
& + \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} T^{5/2} \int_0^{r_0} I_{3/2}^{inc} \left(\frac{\mu_{TF} + U_{TF}(r)}{T}, \frac{\varepsilon_b + U_{TF}(r)}{T} \right) 4\pi r^2 dr + \\
& + \int_0^{r_0} \delta n_{sh}(r)|_{\varepsilon < \varepsilon_b} \left[\mu_{TF} + \frac{1}{2} (U_{TF}(r) - U_i(r)) \right] 4\pi r^2 dr \quad (2.33)
\end{aligned}$$

Изменение самосогласованного потенциала $\delta U_{sh}(r)$ и химического потенциала $\delta \mu_{sh}$ оказывают влияние и на состояния выше граничной энергии. В самом простом случае это можно учесть в первом порядке разложения томас-фермиевской свободной энергии (1.37):

$$\begin{aligned}
\delta_{sh} F_{TF} = & \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{3/2} \int_0^{r_0} \left[\frac{1}{2} \delta \Phi_{sh} I_{1/2} \left(\frac{\Phi_{TF}(r)}{T} \right) + \right. \\
& + \frac{1}{2} (\Phi_{TF} - U_i(r)) I'_{1/2} \left(\frac{\Phi_{TF}}{T} \right) \frac{\delta \Phi_{sh}}{T} - \\
& \left. - \delta \Phi_{sh} I_{1/2} \left(\frac{\Phi_{TF}(r)}{T} \right) \right] 4\pi r^2 dr + \frac{1}{2} \delta \mu_{sh} N = \\
= & \frac{1}{2} \left[\delta \mu_{sh} N - \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{3/2} \int_0^{r_0} \delta \Phi_{sh} I_{1/2} \left(\frac{\Phi_{TF}(r)}{T} \right) 4\pi r^2 dr \right] + \\
& + \frac{\sqrt{2}}{2\pi^2} T^{1/2} \int_0^{r_0} (\Phi_{TF} - U_i(r)) I'_{1/2} \left(\frac{\Phi_{TF}}{T} \right) \delta \Phi_{sh} 4\pi r^2 dr = \\
& = -\frac{1}{2} \int_0^{r_0} \rho_{TF} \delta U_{sh} 4\pi r^2 dr + \\
& + \frac{\sqrt{2}}{2\pi^2} T^{1/2} \int_0^{r_0} (\Phi_{TF} - U_i(r)) I'_{1/2} \left(\frac{\Phi_{TF}}{T} \right) \delta \Phi_{sh} 4\pi r^2 dr. \quad (2.34)
\end{aligned}$$

Таким образом, полная поправка к свободной энергии за счет дискретного спектра:

$$\delta F = \delta F_{sh} + \delta_{sh} F_{TF}. \quad (2.35)$$

На практике можно пренебречь величиной δU_{sh} и оставить только слагаемое $\delta_{sh} F_{TF}$ для практических расчётов, тогда:

$$\delta F = \delta \mu_{sh} Z. \quad (2.36)$$

Теперь получим выражение для поправки к энергии. По определению:

$$E = 2 \sum_{n,l} \frac{(2l+1)\varepsilon_{nl}}{1 + \exp[(\varepsilon_{nl} - \mu)/T]} + \frac{1}{2} \int_0^{r_0} n(r) [U(r) - U_i(r)] 4\pi r^2 dr. \quad (2.37)$$

Дискретный спектр состояний до граничной энергии даёт следующий вклад:

$$E|_{\varepsilon_{nl} < \varepsilon_b} = 2 \sum_{\varepsilon_{nl} < \varepsilon_b} \frac{(2l+1)\varepsilon_{nl}}{1 + \exp[(\varepsilon_{nl} - \mu_{TF})/T]} + \frac{1}{2} \int_0^{r_0} (n_{TF}(r)|_{\varepsilon < \varepsilon_b} + \delta n_{sh}(r)|_{\varepsilon_{nl} < \varepsilon_b}) [U_{TF}(r) - U_i(r)] 4\pi r^2 dr \quad (2.38)$$

Вклад в энергию в приближении непрерывного спектра:

$$\begin{aligned} E_{TF}|_{\varepsilon < \varepsilon_b} &= 2 \iint_{\varepsilon < \varepsilon_b} \frac{d^3 r d^3 p}{(2\pi)^3} \frac{p^2/2 - U_{TF}(r)}{1 + \exp[(p^2/2 - U_{TF}(r) - \mu_{TF})/T]} + \\ &+ \frac{1}{2} \int_0^{r_0} n_{TF}(r)|_{\varepsilon < \varepsilon_b} [U_{TF}(r) - U_i(r)] 4\pi r^2 dr = \\ &= \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{5/2} \int_0^{r_0} I_{3/2}^{inc} \left(\frac{\mu_{TF} + U_{TF}(r)}{T}, \frac{\varepsilon_b + U_{TF}(r)}{T} \right) 4\pi r^2 dr - \\ &- \int_0^{r_0} n_{TF}(r)|_{\varepsilon < \varepsilon_b} U_{TF}(r) 4\pi r^2 dr + \\ &+ \frac{1}{2} \int_0^{r_0} n_{TF}(r)|_{\varepsilon < \varepsilon_b} [U_{TF}(r) - U_i(r)] 4\pi r^2 dr. \quad (2.39) \end{aligned}$$

Находим оболочечную поправку к энергии в виде разности дискретного и непрерывного вклада до граничной энергии:

$$\begin{aligned}
\delta E_{sh} = E|_{\varepsilon_{nl} < \varepsilon_b} - E_{TF}|_{\varepsilon < \varepsilon_b} = & 2 \sum_{\varepsilon_{nl} < \varepsilon_b} \frac{(2l+1)\varepsilon_{nl}}{1 + \exp[(\varepsilon_{nl} - \mu_{TF})/T]} - \\
& - \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{5/2} \int_0^{r_0} I_{3/2}^{inc} \left(\frac{\mu_{TF} + U_{TF}(r)}{T}, \frac{\varepsilon_b + U_{TF}(r)}{T} \right) 4\pi r^2 dr + \\
& + \int_0^{r_0} n_{TF}(r)|_{\varepsilon < \varepsilon_b} U_{TF}(r) 4\pi r^2 dr \\
& + \frac{1}{2} \int_0^{r_0} \delta n_{sh}(r)|_{\varepsilon_{nl} < \varepsilon_b} [U_{TF}(r) - U_i(r)] 4\pi r^2 dr. \quad (2.40)
\end{aligned}$$

Аналогично рассчитываем вклад оболочечных поправок к самосогласованному потенциалу и химическому потенциалу:

$$\begin{aligned}
\delta_{sh} E_{TF} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{3/2} \int_0^{r_0} \delta \Phi_{sh}(r) I_{1/2} \left(\frac{\Phi_{TF}(r)}{T} \right) 4\pi r^2 dr - \\
- \frac{\sqrt{2}}{2\pi^2} T^{1/2} \int_0^{r_0} \delta \Phi_{sh} [\Phi_{TF} + U_i(r)] I'_{1/2} \left(\frac{\Phi_{TF}}{T} \right) 4\pi r^2 dr. \quad (2.41)
\end{aligned}$$

На практике также удобно пользоваться выражением для энергии, полученным Г. В. Шпатаковской [52, 54, 90], и которое является следствием (2.41), если пренебречь величиной δU_{sh} :

$$\delta E = \left[\frac{3}{2} Z - \int_0^{r_0} \Phi_{TF} \frac{\partial \rho_{TF}}{\partial \mu} 4\pi r^2 dr \right] \delta \mu_{sh}. \quad (2.42)$$

Энтропия легко выражается через свободную энергию и внутреннюю энергию:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{E - F}{T}, \quad (2.43)$$

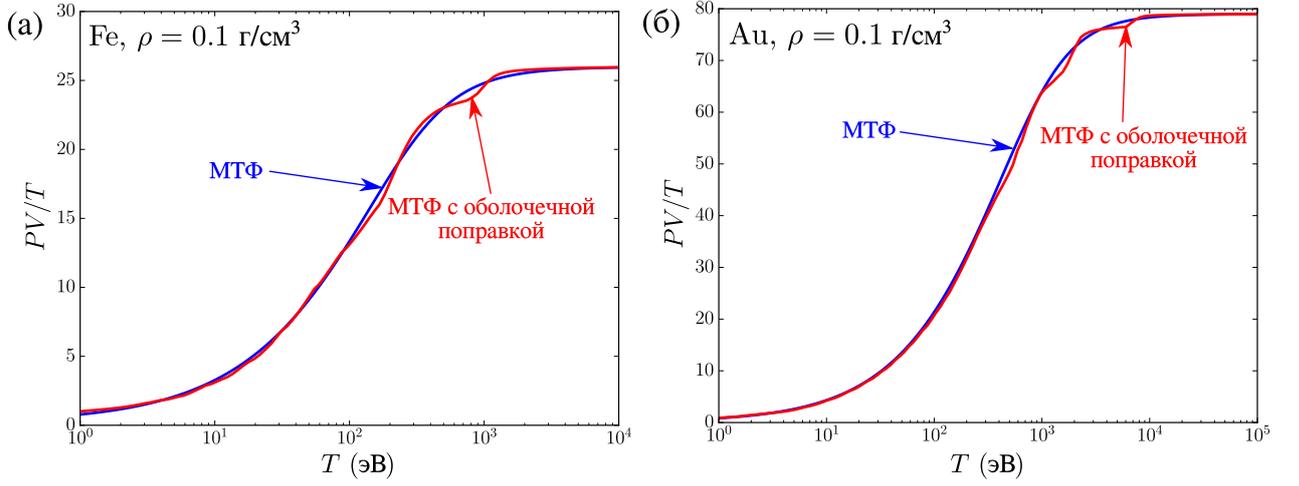


Рис. 2.9. Термическое уравнение состояния железа (а) и золота (б) по модели Томаса-Ферми с учетом и без учета оболочечных поправок к давлению (2.49) вдоль изохоры $\rho = 0.1$ г/см³. При высоких температурах отчетливо виден вклад в давление оболочечной структуры.

ПОЭТОМУ ДЛЯ ПОПРАВКИ ИМЕЕМ:

$$\begin{aligned}
\delta S_{sh} = \frac{\delta E_{sh} - \delta F_{sh}}{T} = & 2 \sum (2l + 1) \left(\frac{\varepsilon_{nl}}{T} \frac{1}{1 + \exp[(\varepsilon_{nl} - \mu_{TF})/T]} + \right. \\
& \left. + \ln \left[1 + \exp \left(\frac{\mu_{TF} - \varepsilon_{nl}}{T} \right) \right] \right) - \frac{\mu_{TF}}{T} \delta N_{sh}|_{\varepsilon < \varepsilon_b} - \\
& - \frac{5\sqrt{2}}{3\pi^2} T^{3/2} \int_0^{r_0} I_{3/2}^{inc} \left(\frac{\mu_{TF} + U_{TF}(r)}{T}, \frac{\varepsilon_b + U_{TF}(r)}{T} \right) 4\pi r^2 dr + \\
& + \frac{1}{T} \int_0^{r_0} n_{TF}(r)|_{\varepsilon < \varepsilon_b} U_{TF}(r) 4\pi r^2 dr - \\
& - \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} \ln \left[1 + \exp \left(\frac{\mu_{TF} - \varepsilon_b}{T} \right) \right] \int_0^{r_0} [\varepsilon_b + U_{TF}]^{3/2} 4\pi r^2 dr. \quad (2.44)
\end{aligned}$$

аналогично для $\delta_{sh} S_{TF}$:

$$\begin{aligned}
\delta_{sh} S_{TF} = & \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{1/2} \int_0^{r_0} \delta \Phi_{sh} I_{1/2} \left(\frac{\Phi_{TF}}{T} \right) 4\pi r^2 dr - \\
& - \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{-1/2} \int_0^{r_0} \delta \Phi_{sh} \Phi_{TF} I'_{1/2} \left(\frac{\Phi_{TF}}{T} \right) 4\pi r^2 dr - \frac{\delta \mu_{sh}}{2T} Z. \quad (2.45)
\end{aligned}$$

Полная поправка к энтропии:

$$\delta S = \delta S_{sh} + \delta_{sh} S_{TF}. \quad (2.46)$$

Как и в случае с энергией, на практике можно пренебречь величиной δU_{sh} и оставить вклад только величины $\delta_{sh} S_{TF}$:

$$\delta S = \frac{\delta \mu_{sh}}{T} \left[\frac{Z}{2} - \int_0^{r_0} \Phi_{TF} \frac{\partial \rho_{TF}}{\partial \mu} 4\pi r^2 dr \right]. \quad (2.47)$$

Поправка к давлению δP_{sh} требует наиболее сложных вычислений. Так, прямой расчёт поправки к давлению через производную по объему от поправки к свободной энергии δF_{sh} требует вычисления производных от уровней энергии. Расчет с помощью теоремы вириала:

$$2E_k + E_p = 3PV, \quad (2.48)$$

менее затруднителен, однако в этом случае каждый уровень энергии ε_{nl} нужно представить в виде суммы потенциальной и кинетической энергии. В то же время, полагая, что основной вклад в давление определяется свободными электронами на границе атомной ячейки, с хорошей точностью можно считать [54], что:

$$\delta P = \delta_{sh} P_{TF} = \rho_{TF}(r_0) \delta \mu_{sh}, \quad (2.49)$$

и использовать это выражение далее для практических расчётов.

Оболочечные поправки к термодинамическим функциям (2.36), (2.42), (2.47), (2.49), полученные выше с помощью ОПДиС для химического потенциала, также будем называть оболочечными поправками с учетом дискретного спектра (ОПДиС). Примеры расчёта термического и калорического уравнений состояния для железа и золота с учетом ОПДиС представлены на рис. 2.9, 2.10. Оболочечные эффекты отчетливо видны, когда имеет место ионизация глубоких оболочек атома при высокой температуре.

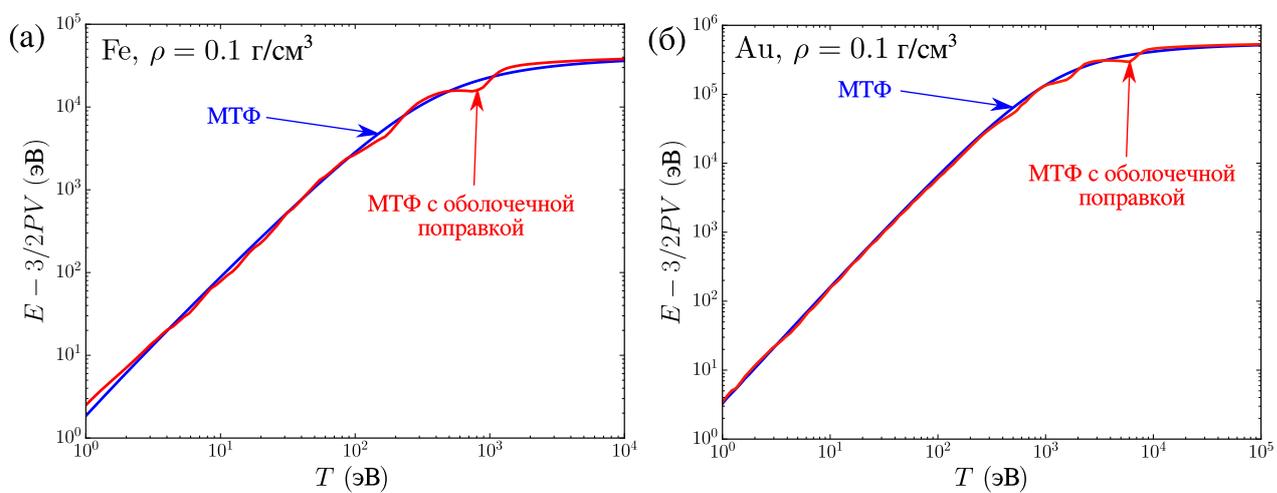


Рис. 2.10. Калорическое уравнение состояния (а) и золота (б) по модели Томаса-Ферми с учетом и без учета оболочечных поправок к энергии (2.42) и давлению (2.49) вдоль изохоры $\rho = 0.1 \text{ г/см}^3$. При высоких температурах отчетливо заметно влияние оболочечной структуры.

Глава 3

Расчеты термодинамических функций электронов по квазиклассической модели с согласованным учётом состояний дискретного спектра и область её применимости

3.1. Расчеты в области низких плотностей

Наиболее ярко отсутствие дискретного спектра в методе Томаса-Ферми проявляется при расчёте изохор в разреженной плазме [41], то есть при таких плотностях, когда при нулевой температуре электроны надежно локализованы вблизи ядра и не образуют зонной структуры ($\rho/\rho_0 \lesssim 0.1$). В этом случае наличие оболочечной электронной структуры атома приводит к тому, что при нагреве плазмы ионизация электронов происходит неравномерно. При этом термодинамические функции также приобретают характерный осциллирующий вид.

Химическая модель плазмы достоверно воспроизводит термодинамику разреженной плазмы, поэтому результаты расчёта по ней можно использовать в качестве эталонных. Стоит заметить, что в отличие от химической модели метод Томаса-Ферми является первопринципным, то есть расчёт электронной структуры и уравнения состояния электронов производится с использованием только фундаментальных констант. Вклад ионов в уравнение состояния с хорошей точностью можно учитывать как идеально-газовый ($P_i = n_i T$).

На рис. 3.1 представлены результаты расчёта термического уравнения состояния плазмы лития и алюминия при $\rho/\rho_0 = 10^{-3}$ по химической модели

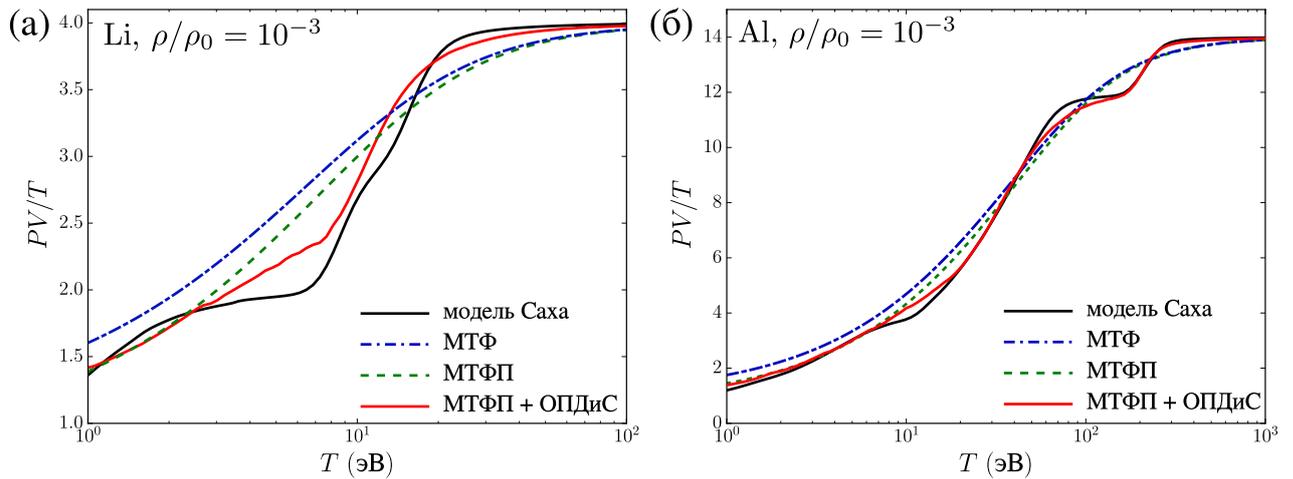


Рис. 3.1. Сравнение результатов расчёта термического уравнения состояния разреженной плазмы лития (а) и алюминия (б) по химической модели Саха, МТФ, МТФП и МТФП с ОПДиС. Для ионного вклада используется приближение идеального газа. Видно, что учет дискретного спектра состояний в модели Томаса-Ферми существенно улучшает согласие с моделью Саха, обеспечивая правильный ступенчатый характер роста давления.

(данные предоставлены В. К. Грязновым) в сравнении с методом Томаса-Ферми при разных вариантах учета поправок. Как уже отмечалось ранее, ни метод Томаса-Ферми, ни квантовые и обменные поправки, полученные в результате градиентного разложения [15, 16, 19, 21] не позволяют воспроизвести оболочечную структуру атома, и потому не передают ступенчатый характер ионизации плазмы. Однако включение дискретного спектра состояний, предложенное в Главе 2, в результате которого корректируется химический потенциал и плотность электронов на границе атомной ячейки, значительно улучшает согласие с химической моделью.

Стоит заметить, что расчёт для алюминия лучше согласуется с химической моделью, чем расчёт для лития. Последнее может быть связано с тем, что потенциал Томаса-Ферми для алюминия ($Z = 13$) ближе к реальному, чем таковой для лития ($Z = 3$), так как квазиклассическая модель лучше работает при больших Z . Уровни энергии, волновые функции и оболочечные поправки вычисляются в потенциале Томаса-Ферми, а чем точнее самосо-

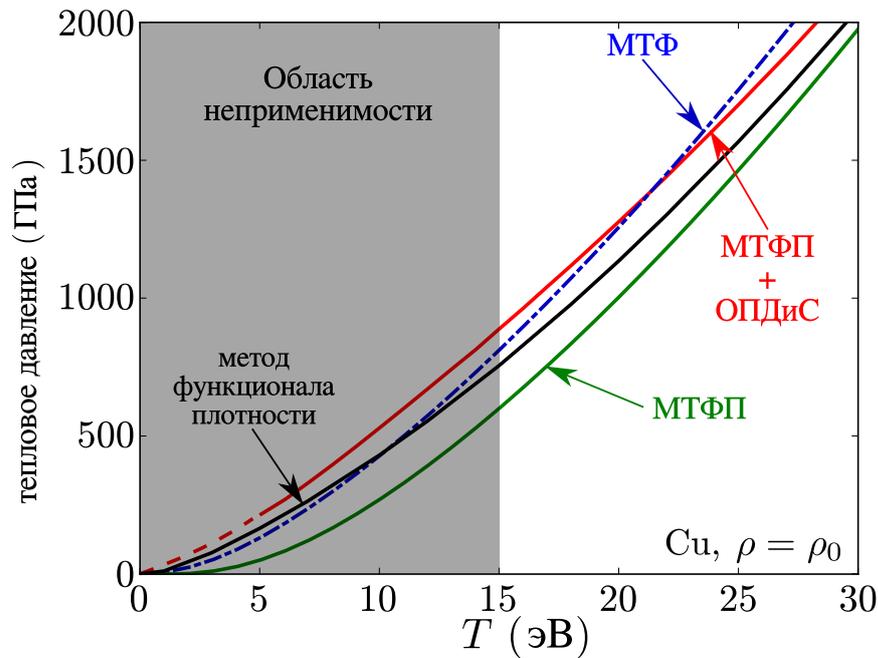


Рис. 3.2. Сравнение результатов расчёта тепловой части давления для меди при нормальной плотности по методу функционала плотности с помощью кода VASP, МТФ, МТФП и МТФП с ОПДиС. Видно, что МТФ и МТФП обеспечивают слишком быстрый рост теплового давления с температурой, однако ОПДиС позволяет обеспечить правильный наклон этой кривой. Отличие от метода функционала плотности при этом не превышает 15% внутри области применимости.

гласованный потенциал, тем лучше воспроизводится оболочечная структура атома. Ещё лучшего согласия можно ожидать для тяжелых элементов.

3.2. Расчёты в области нормальных плотностей

Одно из главных достоинств модели Томаса-Ферми — адекватное описание термодинамических свойств веществ в широком диапазоне параметров. Так, она имеет правильное асимптотическое поведение в области вырождения электронного газа (сильные сжатия) и в классической области (высокие температуры). Представляет интерес выяснить, насколько применима модель в области нормальных плотностей и умеренных температур, то есть в переходной области между асимптотиками [91].

В этих условиях одним из наиболее достоверных является метод функционала электронной плотности [69]. Так как холодная часть уравнения состояния в методе Томаса-Ферми даёт сильно завышенные результаты, имеет смысл сравнивать только тепловой вклад в давление. Расчет для меди проведен Д. В. Минаковым с помощью программы VASP с использованием обменно-корреляционного функционала GGA PBE с 17 валентными электронами и GW-аппроксимации (рис. 3.2). Как видно, тепловое давление по методу Томаса-Ферми растет значительно быстрее, чем таковое по методу функционала плотности. По всей видимости, приближение непрерывного спектра для электронов обеспечивает слишком быстрый прирост электронной плотности на границе ячейки, который в реальности происходит медленнее (или быстрее) в зависимости от оболочечной структуры атома. Квантовые и обменные поправки хоть и уменьшают величину теплового давления на этом участке, не изменяют тенденцию к ускоренному росту давления. Однако учёт оболочечных поправок позволяет изменить наклон кривой давления, так что он приходит в соответствие с таковым по методу функционала плотности, хотя точного количественного согласия не достигается.

Таким образом, осциллирующий вид электронной плотности связанных состояний имеет важные следствия для термодинамики плазмы как при низких, так и при нормальных плотностях. Лучшей точности описания можно достичь только с использованием полного цикла согласования потенциала и электронной плотности.

3.3. Область применимости модели по отношению ко всем типам поправок

В предыдущих разделах рассмотрены частные случаи использования метода Томаса-Ферми с поправками для области низких и нормальных плот-

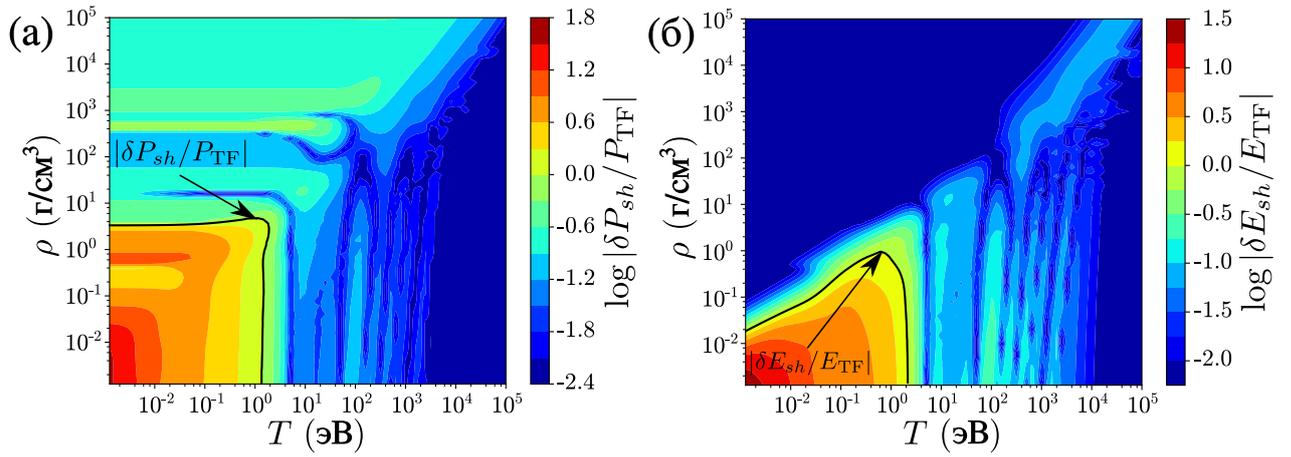


Рис. 3.3. Диаграммы применимости МТФ по отношению к ОПДиС по давлению (а) и по энергии (б) для серебра. Отчетливо видно, что оболочечные эффекты проявляются при плотностях, близких к нормальным, а также при высоких температурах. При высоких плотностях и низких температурах осцилляций поправок не наблюдается.

ностей. Как было показано, учёт дискретного спектра состояний позволяет расширить область применимости метода для описания разреженной плазмы и поведения вещества в области нормальных плотностей. Основные ограничения метода связаны с использованием потенциала Томаса-Ферми и поправок, величина которых при низких температурах становится сравнима со значениями томас-фермиевских термодинамических функций. Последнее ограничение не позволяет гарантировать физичность получаемых результатов, поэтому для практического использования модели необходимо количественно оценить границы применимости метода [92, 93].

Для начала рассмотрим области применимости модели Томаса-Ферми по отношению к оболочечным поправкам δP_{sh} и δE_{sh} (рис. 3.3). Можно видеть, что область неприменимости (при низких температурах и плотностях от низких до нормальной) похожа на таковую для квантово-обменных поправок. При высоких температурах можно видеть характерные осцилляции поправок к давлению и энергии, которые соответствуют ионизации электронных оболочек с ростом температуры.

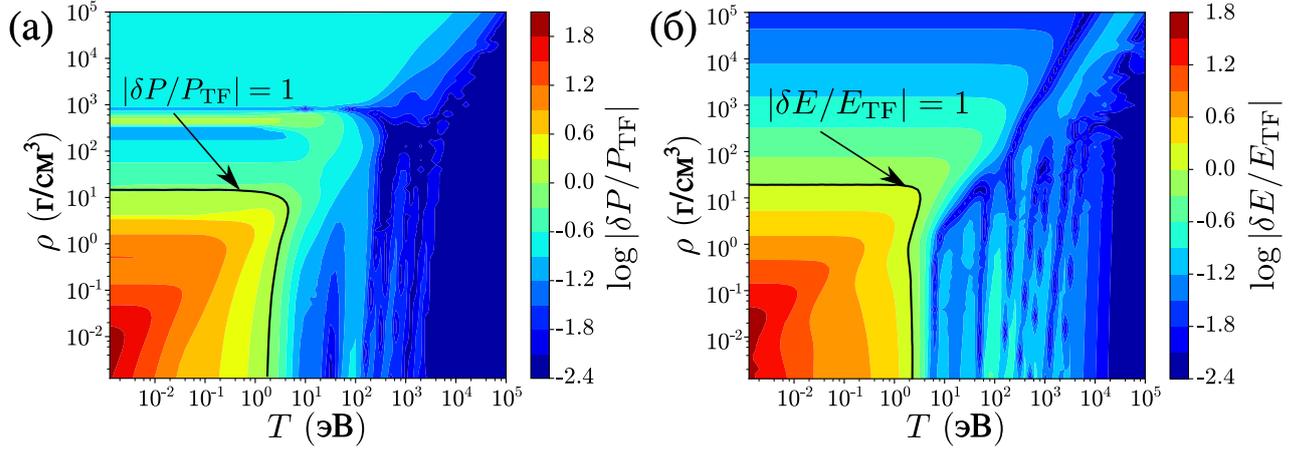


Рис. 3.4. Диаграммы применимости МТФ по отношению к суммарной поправке по давлению (а) и по энергии (б) для серебра. Отчетливо видно, что оболочечные эффекты проявляются при плотностях, близких к нормальным, а также при высоких температурах. При высоких плотностях и низких температурах осцилляций поправок не наблюдается.

Область применимости по отношению к полным поправкам $\delta P = \delta P_{qx} + \delta P_{sh}$ и $\delta E = \delta E_{qx} + \delta E_{sh}$ представлена на рис. 3.4. В целом, эти области похожи на таковые без оболочечных поправок на рис. 1.5, но с некоторыми изменениями. Чтобы оценить область неприменимости модели Томаса-Ферми со всеми поправками для расчёта свойств плазмы, была проведена оценка числа свободных электронов n_e как значение электронной плотности на границе атомной ячейки [89]. Ранее было показано [86], что область применимости на диаграмме n_e-T практически идентична для различных химических элементов, поэтому дальнейшие выводы будут общими. На рис. 3.5 в координатах n_e-T представлены границы применимости по давлению $|\delta P/P_{TF}| = 1$ и по энергии $|\delta E/E_{TF}| = 1$. Также проведены границы, вдоль которых классический Γ_c и квантовый Γ_q параметры неидеальности, а также параметр вырождения ξ равны 1:

$$\Gamma_c = \frac{e^2 n_e^{1/3}}{k_B T}, \quad (3.1)$$

$$\Gamma_q = \frac{e^2 n_e^{1/3}}{\varepsilon_F}, \quad (3.2)$$

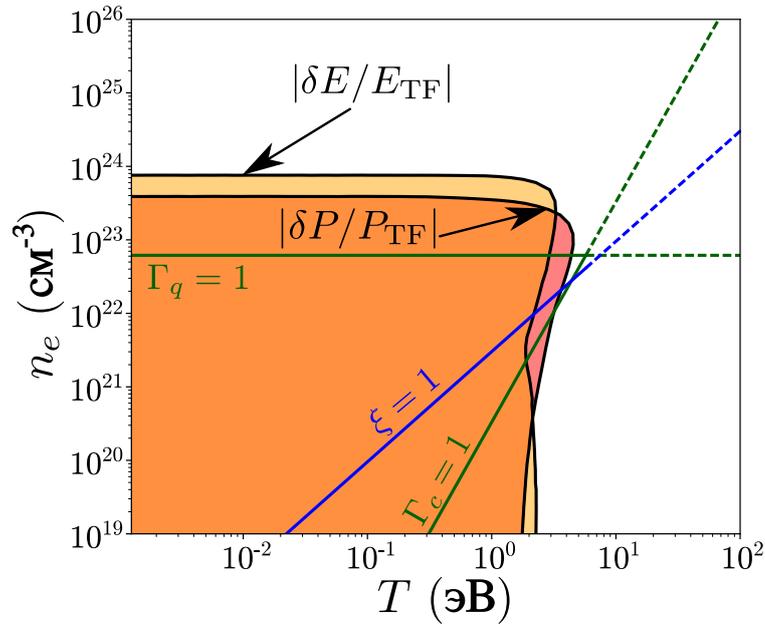


Рис. 3.5. Границы применимости МТФ по отношению к квантовым, обменным, и оболочечным поправкам для серебра. Также изображены кривые, вдоль которых параметры неидеальности и вырождения плазмы равны 1.

$$\xi = n_e \lambda_e^3. \quad (3.3)$$

Здесь

$$\varepsilon_F = (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m_e} n_e \quad (3.4)$$

энергия Ферми, k_B — постоянная Больцмана, λ_e — тепловая волна де-Бройля:

$$\lambda_e = \sqrt{\frac{2\pi\hbar^2}{m_e k_B T}}. \quad (3.5)$$

В уравнениях (3.1)–(3.5) используется система единиц СГС.

Отчетливо видно, что области неприменимости близки к прямоугольным в заданном диапазоне электронных плотностей и температур, в отличие от результатов, полученных для квантовой и обменной поправок [86]. Разница между границами применимости по давлению и по энергии сравнительно небольшая. Стоит отметить, что квантово-обменные и оболочечные поправки частично компенсируют друг друга при $T \lesssim 1$ эВ и $n_e \sim 10^{24} - 10^{25}$ см⁻³. С другой стороны, учёт оболочечных поправок приводит к увеличению суммар-

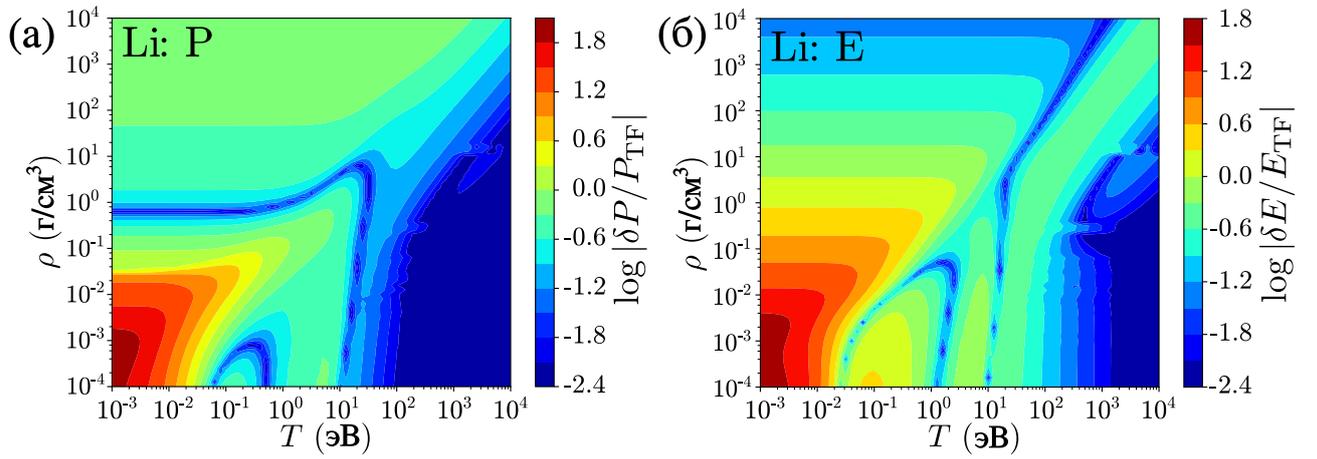


Рис. 3.6. Диаграммы применимости МТФП с ОПДиС для лития по давлению (а) и по энергии (б).

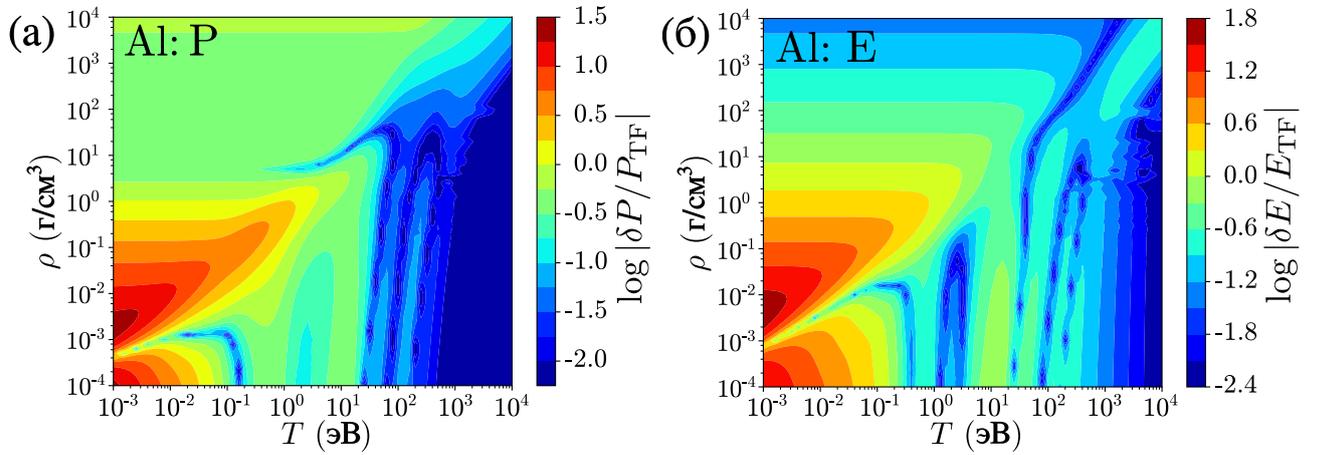


Рис. 3.7. Диаграммы применимости МТФП с ОПДиС для алюминия по давлению (а) и по энергии (б).

ной поправки при $T \lesssim 1$ эВ и $n_e \sim 10^{20} - 10^{22}$ см $^{-3}$, расширяя, таким образом, область неприменимости на плазму низких плотностей и низких температур. Так, рис. 3.5 отчетливо показывает, что модель Томаса-Ферми не может адекватно описывать сильно неидеальную плазму, существующую в области между кривыми $\Gamma_c = 1$ и $\Gamma_q = 1$.

В дополнение на рис. 3.6–3.8 приведены области применимости для лития, алюминия, и железа в широком диапазоне плотностей и температур.

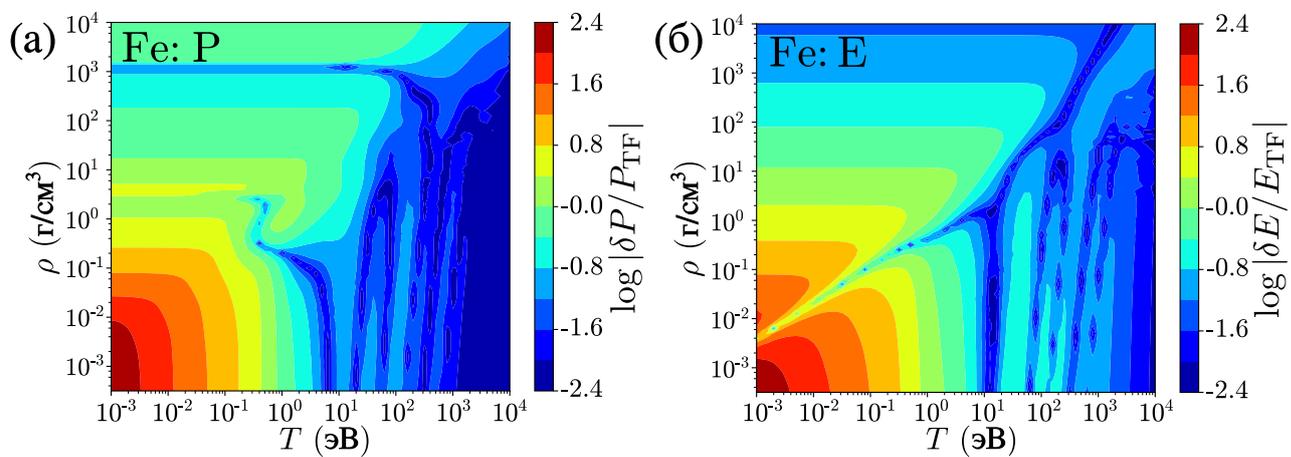


Рис. 3.8. Диаграммы применимости МТФП с ОПДиС для железа по давлению (а) и по энергии (б).

Заключение

1. Разработан и реализован метод расчёта с заданной точностью самосогласованного потенциала, электронной плотности и термодинамических функций электронов при нулевой и конечных температурах в рамках приближения Томаса-Ферми для среднего атома.
2. Разработан и реализован метод расчёта с заданной точностью квантовых и обменных поправок к самосогласованному потенциалу, электронной плотности и термодинамическим функциям электронов при нулевой и конечных температурах в рамках приближения Томаса-Ферми для среднего атома.
3. Разработан и реализован метод расчёта с заданной точностью квазиклассических уровней энергии, волновых функций и электронной плотности дискретных состояний в потенциале Томаса-Ферми.
4. Разработан и реализован метод определения граничной энергии между дискретным и непрерывным спектром состояний.
5. Разработан и реализован широкодиапазонный метод расчета оболочечных поправок к самосогласованному потенциалу, электронной плотности и термодинамическим функциям электронов при нулевой и конечных температурах в рамках приближения Томаса-Ферми для среднего атома с использованием квазиклассического приближения для дискретного спектра.
6. Проведено сравнение в области низких плотностей с расчетами по химической модели Саха, в области нормальных плотностей с расчетами по методу функционала плотности, достигнуто хорошее количественное согласие.

7. Исследована область применимости модели Томаса-Ферми по отношению к квантовым и обменным, к оболочечным и к суммарной поправке в широком диапазоне температур и плотностей.

Материалы диссертации опубликованы в работах [84–87, 92–112].

Приложение А

Функции Ферми-Дирака, их аппроксимации и асимптотики

Функция Ферми-Дирака порядка $k > -1$ определяется следующим образом:

$$I_k(x) = \int_0^{\infty} \frac{y^k dy}{1 + \exp(y - x)}. \quad (\text{A.1})$$

Пользуясь этим определением, можно получить важное соотношение для производных:

$$I'_k(x) = kI_{k-1}(x). \quad (\text{A.2})$$

При значениях $k \leq -1$ интеграл расходится. Для практических расчетов в работе используются высокоточные аппроксимации функций $I_{-1/2}(x)$, $I_{1/2}(x)$, $I_{3/2}(x)$, полученные в работе [113].

Асимптотические формулы для функций Ферми-Дирака при $x \gg 1$:

$$I_{-1/2}(x) \sim 2x^{1/2} \left[1 - \frac{\pi^2}{24x^2} - \frac{7\pi^4}{384x^4} + \dots \right], \quad (\text{A.3})$$

$$I_{1/2}(x) \sim \frac{2x^{3/2}}{3} \left[1 + \frac{\pi^2}{8x^2} + \frac{7\pi^4}{640x^4} + \dots \right], \quad (\text{A.4})$$

$$I_{3/2}(x) \sim \frac{2x^{5/2}}{5} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8x^2} - \frac{7\pi^4}{384x^4} + \dots \right] \quad (\text{A.5})$$

Отдельного рассмотрения заслуживает функция:

$$Y(x) = I_{1/2}(x)I'_{1/2}(x) + 6 \int_{-\infty}^x \left[I'_{1/2}(t) \right]^2 dt. \quad (\text{A.6})$$

Последнее слагаемое, представляющее собой интеграл:

$$J(x) = \int_{-\infty}^x \left[I_{-1/2}(t) \right]^2 dt \quad (\text{A.7})$$

можно вычислить с заданной точностью путём интегрирования дифференциального уравнения:

$$\begin{cases} J'(t) = [I_{-1/2}(t)]^2, \\ J(-a) = 0. \end{cases} \quad (\text{A.8})$$

Производная этой функции:

$$Y'(x) = \frac{7}{4}I_{-1/2}^2(x) + \frac{1}{2}I_{1/2}(x)I'_{-1/2}(x). \quad (\text{A.9})$$

содержит производную функции Ферми-Дирака $I'_{-1/2}(x)$, которую нельзя вычислить используя общее правило (A.2). Поэтому на практике используется производная от её аппроксимации рациональной функцией [113].

Функция Y и её производная также имеют асимптотические выражения при $x \gg 1$:

$$Y(x) \sim \frac{11}{3}x^2, \quad Y'(x) \sim \frac{22}{3}x. \quad (\text{A.10})$$

При расчётах также используется интеграл Ферми-Дирака в конечных пределах:

$$I_{1/2}^{\text{inc}}(x, y) = \int_0^y \frac{z^{1/2} dz}{1 + \exp(z - x)}. \quad (\text{A.11})$$

Его вычисление осуществляется с заданной точностью с помощью решения дифференциального уравнения, аналогично (A.8).

Приложение Б

Расчёт производных свободной энергии электронов в приближении Томаса-Ферми

Б.1. Дифференцирование по объёму

Рассмотрим объемный интеграл $J(V)$ от функции $f(r)$ по сферической ячейке радиуса r_0 (объемом $V = 4\pi r_0^3/3$):

$$J(V) = \int_V f(r) d^3r = \int_0^{r_0} f(r) 4\pi r^2 dr, \quad (\text{Б.1})$$

Рассчитаем производную $\partial J/\partial V$, используя замену $r_0 x = r$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial J}{\partial V} &= \frac{1}{4\pi r_0^2} \frac{\partial J}{\partial r_0} = \frac{1}{4\pi r_0^2} \frac{\partial}{\partial r_0} \left(\int_0^{r_0} f(r) 4\pi r^2 dr \right) = \\ &= \frac{1}{4\pi r_0^2} \frac{\partial}{\partial r_0} \left(\int_0^1 f(r_0 x) 4\pi r_0^3 x^2 dx \right) = \frac{1}{4\pi r_0^2} \int_0^1 x f'(r_0 x) 4\pi r_0^3 x^2 dx + \\ &\quad + \frac{1}{4\pi r_0^2} \int_0^1 f(r_0 x) \cdot 4\pi \cdot 3r_0^2 x^2 dx = \int_0^1 x^3 d(f(r_0 x)) + \\ &\quad + 3 \int_0^1 f(r_0 x) x^2 dx = x^3 f(r_0 x) \Big|_0^1 - 3 \int_0^1 f(r_0 x) x^2 dx + \\ &\quad + 3 \int_0^1 f(r_0 x) x^2 dx = f(r_0). \end{aligned}$$

Таким образом, производная объемного интеграла функции по объему равна её значению на границе области:

$$\frac{\partial}{\partial V} \int_V f(r) d^3r = f(r_0). \quad (\text{Б.2})$$

Б.2. Расчёт давления

С помощью соотношения (Б.2) можно получить следующее полезное выражение:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\int \rho(r, V) d^3r = N \right)_{T, N} \rightarrow \int \frac{\partial \rho}{\partial V} d^3r + \rho(r_0, V) = 0. \quad (\text{Б.3})$$

Вычислим производную по объему от свободной энергии (1.33). Перепишем некоторые используемые обозначения:

$$\Phi(r) = \mu + U(r), \quad \rho(r) = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{3/2} I_{1/2} \left(\frac{\Phi(r)}{T} \right),$$

$$E_{ee} = -\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r' - r|} d^3r d^3r', \quad E_{ei} = -\int \rho(r) U_i(r) d^3r, \quad E_p = E_{ee} + E_{ei}.$$

Сперва вычислим производную потенциальной энергии взаимодействия E_p по объему:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_{ee}}{\partial V} &= -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial V} \int_0^{r_0} \rho(r, V) U_e(r, V) d^3r = -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial V} \iint \frac{\rho(r, V)\rho(r', V)}{|r' - r|} d^3r d^3r' = \\ &= -\rho(r_0) U_e(r_0) - \int \frac{\partial \rho}{\partial V} U_e(r, V) d^3r, \\ \frac{\partial E_{ei}}{\partial V} &= -\frac{\partial}{\partial V} \int_0^{r_0} \rho(r, V) U_i(r, V) d^3r = -\rho(r_0) U_i(r_0) - \int \frac{\partial \rho}{\partial V} U_i(r) d^3r, \\ \frac{\partial E_p}{\partial V} &= \frac{\partial E_{ee}}{\partial V} + \frac{\partial E_{ei}}{\partial V} = -\rho(r_0) U(r_0) - \int U(r) \frac{\partial \rho}{\partial V} d^3r = -\int U(r) \frac{\partial \rho}{\partial V} d^3r. \quad (\text{Б.4}) \end{aligned}$$

Также с помощью соотношения (Б.2), получаем:

$$\begin{aligned}
-P_{TF} &= \frac{\partial F_{TF}}{\partial V} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{3/2} \left[\Phi(r_0) I_{1/2} \left(\frac{\Phi(r_0)}{T} \right) - \right. \\
&\quad \left. - \frac{2}{3} T I_{3/2} \left(\frac{\Phi(r_0)}{T} \right) \right] + \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{3/2} \int_0^{r_0} 4\pi r^2 dr \left[\frac{\partial \Phi}{\partial V} I_{1/2} \left(\frac{\Phi}{T} \right) + \right. \\
&\quad \left. + \Phi \frac{\partial}{\partial V} \left(I_{1/2} \left(\frac{\Phi}{T} \right) \right) - I_{1/2} \left(\frac{\Phi}{T} \right) \frac{\partial \Phi}{\partial V} \right] + \frac{\partial E_p}{\partial V} = \\
&\quad = \mu \rho(r_0) - \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} T^{5/2} I_{3/2} \left(\frac{\mu}{T} \right) + \\
&\quad + \int_0^{r_0} \frac{\partial \rho}{\partial V} [\mu + U(r)] 4\pi r^2 dr - \int_0^{r_0} U(r) \frac{\partial \rho}{\partial V} 4\pi r^2 dr. \quad (\text{Б.5})
\end{aligned}$$

С помощью (Б.3) предпоследнее слагаемое можно преобразовать следующим образом:

$$\begin{aligned}
\int_0^{r_0} \frac{\partial \rho}{\partial V} [\mu + U(r)] 4\pi r^2 dr &= \mu \int_0^{r_0} \frac{\partial \rho}{\partial V} 4\pi r^2 dr + \int_0^{r_0} \frac{\partial \rho}{\partial V} U(r) 4\pi r^2 dr = \\
&= -\mu \rho(r_0) + \int_0^{r_0} \frac{\partial \rho}{\partial V} U(r) 4\pi r^2 dr.
\end{aligned}$$

Таким образом, в выражении (Б.5) остаётся только второе слагаемое:

$$\frac{\partial F_{TF}}{\partial V} = -\frac{(2T)^{5/2}}{6\pi^2} I_{3/2} \left(\frac{\mu}{T} \right). \quad (\text{Б.6})$$

Б.3. Расчёт энтропии

Аналогично (Б.3) и (Б.4), рассмотрим производную от числа состояний и потенциальной энергии по температуре:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\int \rho(r, T) d^3r = N \right)_{V, N} \rightarrow \int \frac{\partial \rho}{\partial T} d^3r = 0. \quad (\text{Б.7})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_p}{\partial T} = & -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial T} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r'-r|} d^3r d^3r' - \\ & - \frac{\partial}{\partial T} \int \rho(r) U_i(r) d^3r = - \int U(r) \frac{\partial \rho}{\partial T} d^3r, \quad (\text{Б.8}) \end{aligned}$$

а также запишем ещё одно вспомогательное выражение:

$$T \frac{\partial \rho}{\partial T} = T \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{3/2} I_{1/2} \left(\frac{\Phi(r)}{T} \right) \right] = \frac{3}{2} \rho(r) + \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{5/2} \frac{\partial}{\partial T} \left[I_{1/2} \left(\frac{\Phi(r)}{T} \right) \right]. \quad (\text{Б.9})$$

Теперь перейдем к вычислению производной по температуре от свободной энергии (1.33):

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{TF}}{\partial T} = & -S_{TF} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{1/2} \int_0^{r_0} \left[\frac{3}{2} \Phi(r) I_{1/2} \left(\frac{\Phi(r)}{T} \right) - \right. \\ & \left. - T I_{3/2} \left(\frac{\Phi(r)}{T} \right) \right] 4\pi r^2 dr + \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{3/2} \int_0^{r_0} \left[\frac{\partial \Phi}{\partial T} I_{1/2} \left(\frac{\Phi(r)}{T} \right) + \right. \\ & \left. + \Phi(r) \frac{\partial}{\partial T} \left[I_{1/2} \left(\frac{\Phi(r)}{T} \right) \right] - \frac{2}{3} I_{1/2} \left(\frac{\Phi(r)}{T} \right) - \right. \\ & \left. - T I_{1/2} \left(\frac{\Phi(r)}{T} \right) \left(\frac{1}{T} \frac{\partial \Phi}{\partial T} - \frac{\Phi(r)}{T^2} \right) \right] 4\pi r^2 dr + \frac{\partial E_p}{\partial T}. \end{aligned}$$

После приведения подобных слагаемых получаем:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_{TF}}{\partial T} = & \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{3/2} \int_0^{r_0} \frac{5}{2} \frac{\Phi(r)}{T} I_{1/2} \left(\frac{\Phi(r)}{T} \right) 4\pi r^2 dr - \\ & - \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{3/2} \int_0^{r_0} \frac{5}{3} I_{1/2} \left(\frac{\Phi(r)}{T} \right) 4\pi r^2 dr + \\ & + \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{3/2} \int_0^{r_0} \Phi(r) \frac{\partial}{\partial T} \left[I_{1/2} \left(\frac{\Phi(r)}{T} \right) \right] 4\pi r^2 dr + \frac{\partial E_p}{\partial T}. \end{aligned}$$

Воспользуемся выражениями (Б.7), (Б.8), (Б.9):

$$\begin{aligned}
\frac{\partial F_{TF}}{\partial T} &= \int_0^{r_0} \frac{5}{2} \frac{\Phi(r)}{T} \rho(r) 4\pi r^2 dr - \\
&\quad - \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{1/2} \int_0^{r_0} \frac{5}{3} T I_{1/2} \left(\frac{\Phi(r)}{T} \right) 4\pi r^2 dr - \\
&\quad - \int_0^{r_0} \frac{\Phi(r)}{T} \left(\frac{3}{2} \rho(r) - T \frac{\partial \rho}{\partial T} \right) 4\pi r^2 dr + \frac{\partial E_p}{\partial T} = \\
&= \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{1/2} \int_0^{r_0} \left[\Phi(r) I_{1/2} \left(\frac{\Phi(r)}{T} \right) - \frac{5}{3} T I_{3/2} \left(\frac{\Phi(r)}{T} \right) \right] 4\pi r^2 dr + \\
&\quad + \mu \int_0^{r_0} \frac{\partial \rho}{\partial T} 4\pi r^2 dr + \int_0^{r_0} \frac{\partial \rho}{\partial T} U(r) 4\pi r^2 dr - \int_0^{r_0} \frac{\partial \rho}{\partial T} U(r) 4\pi r^2 dr.
\end{aligned}$$

Три последних слагаемых обращаются в нуль, поэтому конечное выражение для энтропии:

$$S_{TF} = -\frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{1/2} \int_0^{r_0} \left[\Phi(r) I_{1/2} \left(\frac{\Phi(r)}{T} \right) - \frac{5}{3} T I_{3/2} \left(\frac{\Phi(r)}{T} \right) \right] 4\pi r^2 dr. \quad (\text{Б.10})$$

Приложение В

Системы уравнений и алгоритмы, используемые для численного расчета дискретного спектра состояний и термодинамических функций

В.1. Атом Томаса-Ферми

В.1.1. Потенциал Томаса-Ферми

При расчете потенциала Томаса-Ферми рассмотрим краевую задачу (1.28). Удобно ввести следующие обозначения: $y_0(u) = u^2 U_{\text{TF}}(r_0 u^2)$, $0 < u < 1$, тогда:

$$T > 0 : \quad \begin{cases} y'_0 = 2uy_1, \\ y'_1 = 2au^3 T^{3/2} I_{1/2} \left(\frac{y_0 + u^2 \mu_{\text{TF}}}{Tu^2} \right), \\ y_0|_{u=0} = \frac{Z}{r_0}, \quad y_0|_{u=1} = y_1|_{u=1} = 0. \end{cases} \quad (\text{B.1})$$

$$T = 0 : \quad \begin{cases} y'_0 = 2uy_1, \\ y'_1 = \frac{4}{3}a (y_0 + u^2 \mu_{\text{TF}})^{3/2}, \\ y_0|_{u=0} = \frac{Z}{r_0}, \quad y_0|_{u=1} = y_1|_{u=1} = 0. \end{cases} \quad (\text{B.2})$$

Интегрирование производится от $u = 1$ до $u = 0$. Для расчета химического потенциала μ_{TF} используется метод секущих, а также имеется таблица значений для начального приближения. Это позволяет получить правильное значение химического потенциала за 3–5 итераций.

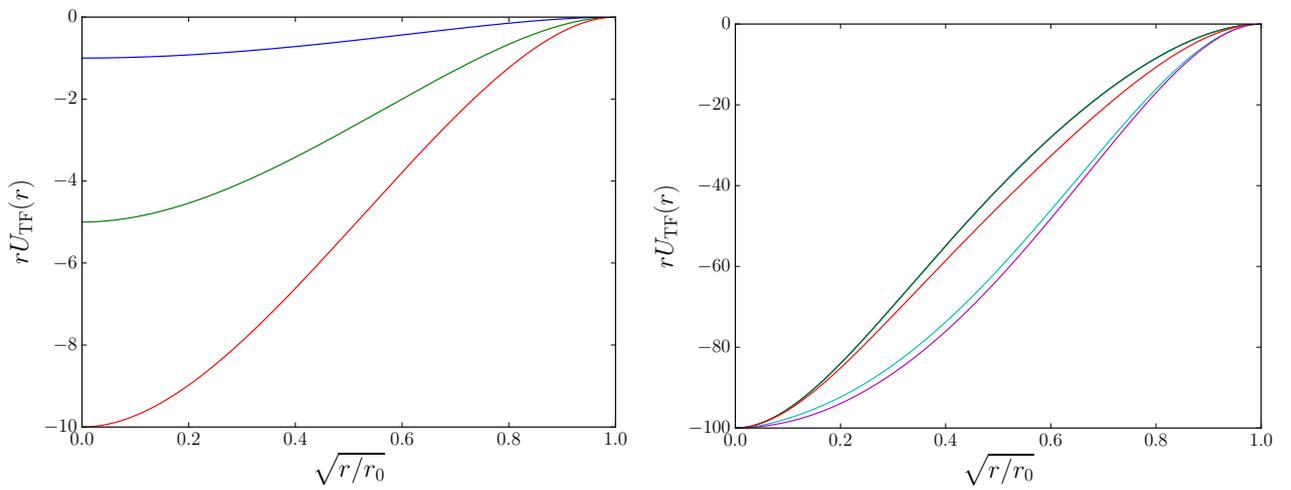


Рис. В.1. Пример расчета потенциала Томаса-Ферми при $V = 1$, $T = 1$, $Z = 1, 5, 10$, с помощью программы из Листинга В.2.

```
import matplotlib as mpl
import matplotlib.pyplot as plt

import math
import numpy as np

from pyaatk.TF.atom import Potential as Utf

U = Utf()

V = 1.0
T = 1.0
Z = 1.0
U.setVTZ(V, T, Z)

r0 = (3.0*V /4.0/ math.pi)**(1.0 / 3.0)

xmax = 1.0
xmin = 1e-3
x      = np.linspace(xmin, xmax, 400)**2

plt.plot(np.sqrt(x), -x*r0*U(x))
plt.show()
```

В.1.2. Квазиклассические уровни энергии в потенциале

Томаса-Ферми

Рассмотрим состояние электрона с главным квантовым числом n и орбитальным l . Пусть ε_{nl} — энергия электрона в этом состоянии, $V_l(r) = (l + 1/2)^2/(2r^2)$ — центробежный потенциал, $T(r)$ — кинетическая энергия, p_{nl} — квазиклассический импульс:

$$\frac{p_{nl}^2}{2} = \varepsilon_{nl} + U_{\text{TF}}(r) - V_l(r) = T(r). \quad (\text{B.3})$$

Точки поворота внешняя r_o и внутренняя r_i удовлетворяют условию $r_i < r_o \leq r_0$ и соответствуют переходу из классически разрешенной области $T(r) \geq 0$ в классически запрещенную $T(r) < 0$. Если $T(r_0) > 0$, то $r_o = r_0$, в остальных случаях точки поворота являются решениями уравнения $T(r) = 0$, причем:

$$r_o : \quad \forall \delta > 0 \quad T(r_o + \delta) < 0, \quad T(r_o - \delta) > 0; \quad (\text{B.4})$$

$$r_i : \quad \forall \delta > 0 \quad T(r_i + \delta) > 0, \quad T(r_i - \delta) < 0. \quad (\text{B.5})$$

Рассмотрим условие квантования действия Бора-Зоммерфельда:

$$S(\varepsilon_{nl}) = S_{nl} = \pi(n - l - 1/2) = \int_{r_i}^{r_o} p_{nl}(r) dr. \quad (\text{B.6})$$

Вычисление интеграла можно свести к численному интегрированию дифференциального уравнения, если сделать нижний предел интегрирования переменным, и вычислить производную по нему. Чтобы обеспечить заданную точность, интегрировать действие удобно вместе с уравнением для потенциала Томаса-Ферми. Обозначим $y_0(u) = u^2 U_{\text{TF}}(r_0 u^2)$, $0 < u < 1$, $y_1 = 2uy'_0$,

$y_2 = S(u) = 2 \int_u^{u_o} up_{nl}(u)du$, $u_o = \sqrt{r_o/r_0}$, и запишем систему:

$$T > 0 : \begin{cases} y'_0 = 2uy_1, \\ y'_1 = 2au^3 T^{3/2} I_{1/2} \left(\frac{y_0 + u^2 \mu_{\text{TF}}}{Tu^2} \right), \\ y'_2 = -2\sqrt{2} [\varepsilon_{nl} u^2 + y_0 - (l + 1/2)^2 / (r_0^2 u^2)]^{1/2}, \\ y_0|_{u=u_o} = y_0(u_o), \quad y_1|_{u=u_o} = y_1(u_o), \quad y_2|_{u=u_o} = 0, \end{cases} \quad (\text{B.7})$$

$$T = 0 : \begin{cases} y'_0 = 2uy_1, \\ y'_1 = \frac{4}{3} a (y_0 + u^2 \mu_{\text{TF}})^{3/2}, \\ y'_2 = -2\sqrt{2} [\varepsilon_{nl} u^2 + y_0 - (l + 1/2)^2 / (r_0^2 u^2)]^{1/2}, \\ y_0|_{u=u_o} = y_0(u_o), \quad y_1|_{u=u_o} = y_1(u_o), \quad y_2|_{u=u_o} = 0, \end{cases} \quad (\text{B.8})$$

При заданных n , l , и потенциале Томаса-Ферми уровни энергии ε_{nl} определяются так, чтобы выполнялось условие (B.6). Зависимость $S(x)$ является монотонной, поэтому расчёт ε_{nl} удобно проводить с помощью метода секущих:

$$\varepsilon_{nl}^{k+1} = \varepsilon_{nl}^k - [S_{nl}^k - \pi(n - l - 1/2)] \frac{\varepsilon_{nl}^k - \varepsilon_{nl}^{k-1}}{S_{nl}^k - S_{nl}^{k-1}}, \quad (\text{B.9})$$

который сходится довольно быстро. Чтобы начать итерационный процесс, необходимо получить начальные значения ε_{nl}^0 , ε_{nl}^1 и убедиться, что $S_{nl}^0 > 0$, $S_{nl}^1 > 0$, $|S_{nl}^1 - S_{nl}^0| < 1$. Для этого удобно сперва воспользоваться методом деления пополам, взяв в качестве начального интервала $\varepsilon_{nl} \in [-1000, 1000]$. Последний в большинстве случаев оказывается достаточным, но при необходимости интервал можно увеличить.

Листинг В.2. Пример программы для расчета уровней энергии и точек поворота в потенциале Томаса-Ферми на Python

```
import numpy as np
import math

from pyaatk.TF.atom import EnergyLevel as eLevel
from pyaatk.TF.atom import RotatePoints as RP

V = 1.0
T = 1.0
Z = 100.0
e = eLevel()
rp = RP()

e.setVTZ(V, T, Z)
rp.setVTZ(V, T, Z)

for n in range(1,7):
    for l in range(0,n):
        enl = e(n,l)
        print n, l, \
              '%9.3e' % enl, \
              '%9.3e' % rp.inner(enl, l + 0.5), \
              '%9.3e' % rp.outer(enl, l + 0.5)
```

Таблица В.1. Пример расчета уровней ε_{nl} и точек поворота x_i , x_o для атома при $V = 1$, $T = 1$, $Z = 100$.

n	l	ε_{nl}	x_i	x_o
1	0	-4.295e+03	2.164e-03	3.029e-02
2	0	-7.107e+02	2.055e-03	1.329e-01
2	1	-6.867e+02	2.248e-02	1.134e-01
3	0	-1.479e+02	2.040e-03	3.312e-01
3	1	-1.360e+02	2.029e-02	3.174e-01
3	2	-1.138e+02	7.296e-02	2.731e-01
4	0	-1.047e+01	2.037e-03	7.243e-01
4	1	-5.043e+00	1.989e-02	7.303e-01
4	2	5.189e+00	6.599e-02	7.405e-01
4	3	1.889e+01	1.906e-01	1.000e+00
5	0	3.985e+01	2.035e-03	1.000e+00
5	1	4.304e+01	1.975e-02	1.000e+00
5	2	4.831e+01	6.411e-02	1.000e+00
5	3	5.358e+01	1.668e-01	1.000e+00
5	4	5.218e+01	4.994e-01	1.000e+00
6	0	1.315e+02	2.033e-03	1.000e+00
6	1	1.316e+02	1.950e-02	1.000e+00
6	2	1.299e+02	6.110e-02	1.000e+00
6	3	1.234e+02	1.430e-01	1.000e+00
6	4	1.083e+02	2.985e-01	1.000e+00
6	5	7.970e+01	6.082e-01	1.000e+00

Тесты производительности

Расчеты уровней энергии в потенциале Томаса-Ферми с использованием программного комплекса [88] могут проводиться в последовательном (на одном ядре) и параллельном режиме с использованием многопоточного исполнения (технология POSIX Threads) в системах с общей оперативной памятью. Тестирование производительности проводилось на устройстве с процессором Intel Core i7-4770 CPU, 4 ядра 3.40GHz, 8 потоков в режиме hyperthreading. Использовался компилятор **gcc**, версия 5.4.0, оптимизация уровня 3. Результаты теста представлены в таблице В.2.

Таблица В.2. Тест производительности программного комплекса [88] при расчете уровней энергии в потенциале Томаса-Ферми. N_{points} — число точек по объему и температуре, n_{max} — максимальное главное квантовое число, N_{levels} — полное число уровней энергии, t_{serial} — время расчета в последовательном режиме, t_{level} — время расчета одного уровня в последовательном режиме, N_{threads} — число потоков в параллельном режиме, t_{parallel} — время расчета в параллельном режиме.

N_{points}	n_{max}	N_{levels}	t_{serial} (с)	t_{level} (мкс)	N_{threads}	t_{parallel} (с)	Ускорение
16	36	10656	17.165	1611	8	3.358	5.112
25	29	10875	17.457	1605	8	3.437	5.079
36	24	10800	16.953	1570	8	3.303	5.133

Расчет уровней энергии — наиболее затратная часть кода в алгоритме расчета оболочечных поправок. В качестве теста рассмотрим расчет $\sim 10^4$ уровней энергии в различной постановке. Видно, что во всем случаях расчет одного уровня энергии занимает около 1.6 мс процессорного времени, при этом в параллельном режиме достигается хорошее ускорение более чем в 5 раз.

В.1.3. Оболочечная поправка к потенциалу

Поправка к потенциалу δU_{sh} и химическому потенциалу $\delta\mu_{sh}$ определяется в ходе решения краевой задачи (2.9). Введем безразмерную координату $x = r/r_0$ и обозначим $\varphi(x)/x = \mu_{TF} + U_{TF}(r)$, $\psi(x)/x = \delta\mu_{sh} + \delta U_{sh}(r)$:

$$\begin{cases} \frac{d^2\psi}{dx^2} = 4\pi r_0^2 x \left[n'_{TF} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) \frac{\psi(x)}{Tx} + \delta n_{sh} \right], \\ \psi(0) = 0, \psi(1) = \psi'(1) = \delta\mu_{sh}. \end{cases} \quad (\text{B.10})$$

Оболочечная поправка к электронной плотности δn_{sh} рассчитывается по формуле (2.10), где дискретные и томас-фермиевские состояния учтены до граничной энергии ε_b . Учитывая, что осцилляции электронной плотности сосредоточены вблизи ядра, удобно выполнить замену $x = u^2$ и рассчитать на равномерной сетке $\delta n_{sh}(u)$, так что при малых x получается хорошее разрешение. Затем поправка к плотности в виде $\delta n_{sh}^r(u) = 4\pi r_0^2 u^4 \delta n_{sh}(u)$ интерполируется сплайнами по алгоритму, предложенному в Гл. 3.3 [81]. Далее, краевая задача (B.10) интегрируется вместе с потенциалом Томаса-Ферми. В случае конечных температур имеем:

$$T > 0 : \begin{cases} y'_0 = 2uy_1, \\ y'_1 = 2au^3 T^{3/2} I_{1/2} \left(\frac{y_0 + u^2 \mu_{TF}}{Tu^2} \right), \\ y'_2 = 2uy_3, \\ y'_3 = auT^{1/2} I_{-1/2} \left(\frac{y_0 + u^2 \mu_{TF}}{Tu^2} \right) y_2 + \frac{2}{u} \delta n_{sh}^r(u), \\ y_0|_{u=0} = \frac{Z}{r_0}, \quad y_2|_{u=0} = 0, \\ y_0|_{u=1} = y_1|_{u=1} = 0, \\ y_2|_{u=1} = y_3|_{u=1} = \delta\mu_{sh}. \end{cases} \quad (\text{B.11})$$

При нулевой температуре:

$$T = 0 : \left\{ \begin{array}{l} y'_0 = 2uy_1, \\ y'_1 = \frac{4}{3}a (y_0 + u^2\mu_{\text{TF}})^{3/2}, \\ y'_2 = 2uy_3, \\ y'_3 = 2a (y_0 + u^2\mu_{\text{TF}})^{1/2} y_2 + \frac{2}{u}\delta n_{sh}^r(u), \\ y_0|_{u=0} = \frac{Z}{r_0}, \quad y_2|_{u=0} = 0, \\ y_0|_{u=1} = y_1|_{u=1} = 0, \\ y_2|_{u=1} = y_3|_{u=1} = \delta\mu_{sh}. \end{array} \right. \quad (\text{B.12})$$

В обоих случаях поправка к химическому потенциалу определяется с помощью метода секущих. Примеры расчета поправки к потенциалу можно видеть на Рис. 2.7, к химическому потенциалу на Рис. 2.8.

В.2. Уравнение состояния

В.2.1. Модель Томаса-Ферми

Свободная энергия

Перепишем выражение для свободной энергии (1.37) в виде интеграла с переменным нижним пределом:

$$F_{\text{TF}}(u) = \frac{3\sqrt{2}}{\pi^2} VT^{3/2} \int_u^1 \left[(\varphi(t^2) - \varphi(0)) I_{1/2} \left(\frac{\varphi(t^2)}{Tt^2} \right) - \frac{4}{3} Tt^2 I_{3/2} \left(\frac{\varphi(t^2)}{Tt^2} \right) \right] t^3 dt + \frac{1}{2} \mu Z - E_0, \quad (\text{B.13})$$

где $u^2 = x = r/r_0$, $\varphi(x)/x = \mu_{\text{TF}} + U_{\text{TF}}$. Таким образом, при заданных V и T значение свободной энергии есть $F_{\text{TF}}(0)$. Интегрирование от 1 до $u = 0$ можно свести к решению дифференциального уравнения. Обозначим $y_0(u) = u^2 U_{\text{TF}}(r_0 u^2)$, тогда:

$$F'_{\text{TF}} = -\frac{3\sqrt{2}}{\pi^2} VT^{3/2} \left[u^3 (y_0(u) - y_0(0) + u^2 \mu_{\text{TF}}) I_{1/2} \left(\frac{y_0 + u^2 \mu_{\text{TF}}}{Tu^2} \right) - \frac{4}{3} Tu^5 I_{3/2} \left(\frac{y_0 + u^2 \mu_{\text{TF}}}{Tu^2} \right) \right] = \frac{3\sqrt{2}}{\pi^2} V y'_2(u), \quad (\text{B.14})$$

где y_2 задается выражением:

$$\frac{3\sqrt{2}}{\pi^2} V y_2(u) + \frac{1}{2} \mu Z + E_0 = F_{\text{TF}}(u).$$

Чтобы получить значение свободной энергии заданной точности, следует интегрировать производную y'_2 вместе с потенциалом:

$$T > 0 : \begin{cases} y'_0 = 2uy_1, \\ y'_1 = 2au^3 T^{3/2} I_{1/2} \left(\frac{y_0 + u^2 \mu_{\text{TF}}}{Tu^2} \right), \\ y'_2 = -T^{3/2} u^3 (y_0(u) - y_0(0) + u^2 \mu_{\text{TF}}) I_{1/2} \left(\frac{y_0 + u^2 \mu_{\text{TF}}}{Tu^2} \right) + \\ + \frac{4}{3} T^{5/2} u^5 I_{3/2} \left(\frac{y_0 + u^2 \mu_{\text{TF}}}{Tu^2} \right), \\ y_0|_{u=0} = \frac{Z}{r_0}, \quad y_0|_{u=1} = y_1|_{u=1} = 0, y_2|_{u=1} = 0. \end{cases} \quad (\text{B.15})$$

$$T = 0 : \begin{cases} y'_0 = 2uy_1, \\ y'_1 = 2au^3 T^{3/2} I_{1/2} \left(\frac{y_0 + u^2 \mu_{\text{TF}}}{Tu^2} \right), \\ y'_2 = -\frac{2}{15} (y_0(u) - 5y_0(0) + u^2 \mu_{\text{TF}}) (y_0 + u^2 \mu_{\text{TF}})^{3/2}, \\ y_0|_{u=0} = \frac{Z}{r_0}, \quad y_0|_{u=1} = y_1|_{u=1} = 0, \quad y_2|_{u=1} = 0. \end{cases} \quad (\text{B.16})$$

Давление

Для расчета давления используется выражение (1.38).

Энтропия

Перепишем выражение для энтропии (1.42), используя переменный нижний предел в интеграле, как и в случае со свободной энергией:

$$S_{\text{TF}} = -\frac{\partial F_{\text{TF}}}{\partial T} = \frac{6\sqrt{2}}{\pi^2} VT^{1/2} \int_u^1 \left[\frac{5}{3} T t^2 I_{3/2} \left(\frac{\varphi(t^2)}{T t^2} \right) - \right. \\ \left. - \varphi(t^2) I_{1/2} \left(\frac{\varphi(t^2)}{T t^2} \right) \right] t^3 dt, \quad (\text{B.17})$$

где $u^2 = x = r/r_0$, $\varphi(x)/x = \mu_{\text{TF}} + U_{\text{TF}}$. Таким образом, при заданных V и T значение энтропии есть $S_{\text{TF}}(0)$. Интегрирование от 1 до $u = 0$ можно свести

к решению дифференциального уравнения. Обозначим $y_0(u) = u^2 U_{\text{TF}}(r_0 u^2)$, тогда:

$$S'_{\text{TF}}(u) = \frac{6\sqrt{2}}{\pi^2} V \left[\frac{5}{3} T^{3/2} u^5 I_{3/2} \left(\frac{y_0 + u^2 \mu_{\text{TF}}}{T u^2} \right) - T^{1/2} u^3 (y_0 + u^2 \mu_{\text{TF}}) I_{1/2} \left(\frac{y_0 + u^2 \mu_{\text{TF}}}{T u^2} \right) \right] = \frac{6\sqrt{2}}{\pi^2} V y'_2, \quad (\text{B.18})$$

где y_2 задается выражением:

$$\frac{6\sqrt{2}}{\pi^2} V y_2(u) = S_{\text{TF}}(u).$$

Чтобы получить значение энтропии заданной точности, следует интегрировать производную y'_2 вместе с потенциалом:

$$T > 0 : \begin{cases} y'_0 = 2u y_1, \\ y'_1 = 2a u^3 T^{3/2} I_{1/2} \left(\frac{y_0 + u^2 \mu_{\text{TF}}}{T u^2} \right), \\ y'_2 = \frac{5}{3} T^{3/2} u^5 I_{3/2} \left(\frac{y_0 + u^2 \mu_{\text{TF}}}{T u^2} \right) - \\ - T^{1/2} u^3 (y_0 + u^2 \mu_{\text{TF}}) I_{1/2} \left(\frac{y_0 + u^2 \mu_{\text{TF}}}{T u^2} \right), \\ y_0|_{u=0} = \frac{Z}{r_0}, \quad y_0|_{u=1} = y_1|_{u=1} = 0, y_2|_{u=1} = 0. \end{cases} \quad (\text{B.19})$$

Заметим, что при $T = 0$ энтропия обращается в 0: $S'_{\text{TF}}(u)|_{T \rightarrow 0} = 0$.

Энергия

Для расчета энергии следует пользоваться следующим выражением:

$$E_{\text{TF}} = F_{\text{TF}} + T S_{\text{TF}}. \quad (\text{B.20})$$

Примеры расчета

В таблицах В.3, В.4 представлены примеры расчета свободной энергии и её производных с помощью программы из листинга В.3.

Таблица В.3. Расчет свободной энергии и её производных при $Z = 1$.

V	T	$F(V, T)$	$P(V, T)$	$S(V, T)$	$E(V, T)$
0.1	0.1	1.063048e+01	7.863591e+01	2.215702e-02	1.063270e+01
0.1	1.0	1.052092e+01	7.936306e+01	2.211187e-01	1.074203e+01
0.1	10.0	7.699413e-01	1.314998e+02	1.782537e+00	1.859531e+01
1.0	0.1	1.788357e+00	1.463767e+00	1.020250e-01	1.798560e+00
1.0	1.0	1.296881e+00	1.768490e+00	9.637642e-01	2.260646e+00
1.0	10.0	-2.433983e+01	9.899728e+00	3.898914e+00	1.464931e+01
10.0	0.1	2.155297e-01	2.413691e-02	4.562939e-01	2.611591e-01
10.0	1.0	-1.401050e+00	8.896066e-02	2.697792e+00	1.296743e+00
10.0	10.0	-4.689121e+01	9.794842e-01	6.187239e+00	1.498117e+01

Таблица В.4. Расчет свободной энергии и её производных при $Z = 100$.

V	T	$F(V, T)$	$P(V, T)$	$S(V, T)$	$E(V, T)$
0.1	0.1	1.106979e+04	1.052190e+05	9.953841e-02	1.106980e+04
0.1	1.0	1.106930e+04	1.052222e+05	9.953713e-01	1.107030e+04
0.1	10.0	1.102004e+04	1.055415e+05	9.948480e+00	1.111953e+04
1.0	0.1	9.831221e+02	1.145877e+03	4.305827e-01	9.831652e+02
1.0	1.0	9.809922e+02	1.147198e+03	4.305114e+00	9.852973e+02
1.0	10.0	7.698026e+02	1.274873e+03	4.224520e+01	1.192255e+03
10.0	0.1	4.926628e+01	7.103809e+00	1.708021e+00	4.943708e+01
10.0	1.0	4.084373e+01	7.580472e+00	1.693612e+01	5.777985e+01
10.0	10.0	-6.252950e+02	3.178383e+01	1.184481e+02	5.591864e+02

Листинг В.3. Пример программы на Python для расчета свободной энергии и её производных по модели Томаса-Ферми

```
import numpy as np

from pyaatk.TF.eos import FreeEnergy as Ftf

F = Ftf()
F.setZ(1.0)

V = np.array([0.1, 1.0, 10.0])
T = np.array([0.1, 1.0, 10.0])

print '%5s' % 'V', \
      '%5s' % 'T', \
      '%13s' % 'F(V,T)', \
      '%13s' % 'P(V,T)', \
      '%13s' % 'S(V,T)', \
      '%13s' % 'E(V,T)'

for v in V:
    for t in T:
        print '%5.1f' % v, \
              '%5.1f' % t, \
              '%13.6e' % F(v, t), \
              '%13.6e' % -F.DV(v, t), \
              '%13.6e' % -F.DT(v, t), \
              '%13.6e' % (F(v, t)-t*F.DT(v, t))
```

Тесты производительности

Расчеты термодинамических функций по модели Томаса-Ферми с использованием программного комплекса [88] могут проводиться в последовательном (на одном ядре) и параллельном режиме с использованием многопоточного исполнения (технология POSIX Threads) в системах с общей оперативной памятью. Тестирование производительности проводилось на устройстве с процессором Intel Core i7-4770 CPU, 4 ядра 3.40GHz, 8 потоков в режиме hyperthreading. Использовался компилятор **gcc**, версия 5.4.0, оптимизация уровня 3. Результаты теста представлены в таблице В.5.

Таблица В.5. Тест производительности программного комплекса [88] при расчете термодинамических функций по модели Томаса-Ферми. N_{points} — число точек по объему и температуре, t_{serial} — время расчета в последовательном режиме, t_1 — время расчета одной точки в последовательном режиме, N_{threads} — число потоков в параллельном режиме, t_{parallel} — время расчета в параллельном режиме.

Величина	N_{points}	t_{serial} (с)	t_1 (мкс)	N_{threads}	t_{parallel} (с)	Ускорение
μ_{TF}	40000	3.518	103	8	0.705	5.82
F_{TF}	40000	5.380	135	8	1.118	4.82
$\partial F_{\text{TF}}/\partial V$	40000	3.513	88	8	0.626	5.62
$\partial F_{\text{TF}}/\partial T$	40000	4.918	123	8	0.945	5.21

Видно, что расчет одной точки по объему и температуре занимает около 100 мкс. Параллельный режим позволяет получить ускорение до 5.8 раз. Несмотря на то, что теоретическое ускорение может быть до 8 раз, оптимальные условия для технологии hyperthreading не реализуются из-за большого объема вычислительной части кода, поэтому любой результат с ускорением больше 4-х можно считать удовлетворительным.

В.2.2. Квантовые и обменные поправки в модели Томаса-Ферми

Поправка к свободной энергии

Перепишем выражение для поправки к свободной энергии (В.21) в виде интеграла с переменным нижним пределом:

$$\delta F_{qx}(u) = -\frac{8r_0^2}{3\pi^2} T^2 \int_u^1 t^5 Y \left(\frac{\varphi(t^2)}{Tt^2} \right) dt, \quad (\text{В.21})$$

где $u^2 = x = r/r_0$, $\varphi(x)/x = \mu_{\text{TF}} + U_{\text{TF}}$. Таким образом, при заданных V и T значение поправки к свободной энергии есть $\delta F_{qx}(0)$. Интегрирование от 1 до $u = 0$ можно свести к решению дифференциального уравнения. Обозначим $y_0(u) = u^2 U_{\text{TF}}(r_0 u^2)$, тогда:

$$\delta F'_{qx}(u) = \frac{8r_0^2}{3\pi^2} T^2 u^5 Y \left(\frac{y_0 + u^2 \mu_{\text{TF}}}{Tu^2} \right) = \frac{8r_0^2}{3\pi^2} y'_2(u), \quad (\text{В.22})$$

где y_2 задается выражением:

$$\frac{8r_0^2}{3\pi^2} y_2(u) + \delta E_{qx}^0 = \delta F_{qx}(u). \quad (\text{В.23})$$

Чтобы получить значение свободной энергии заданной точности, следует интегрировать производную y'_2 вместе с потенциалом:

$$T > 0 : \quad \begin{cases} y'_0 = 2uy_1, \\ y'_1 = 2au^3 T^{3/2} I_{1/2} \left(\frac{y_0 + u^2 \mu_{\text{TF}}}{Tu^2} \right), \\ y'_2 = T^2 u^5 Y \left(\frac{y_0 + u^2 \mu_{\text{TF}}}{Tu^2} \right), \\ y_0|_{u=0} = \frac{Z}{r_0}, \quad y_0|_{u=1} = y_1|_{u=1} = 0, \quad y_2|_{u=1} = 0. \end{cases} \quad (\text{В.24})$$

$$T = 0 : \begin{cases} y'_0 = 2uy_1, \\ y'_1 = 2au^3T^{3/2}I_{1/2} \left(\frac{y_0 + u^2\mu_{\text{TF}}}{Tu^2} \right), \\ y'_2 = \frac{11}{3}u (y_0 + u^2\mu_{\text{TF}})^2, \\ y_0|_{u=0} = \frac{Z}{r_0}, \quad y_0|_{u=1} = y_1|_{u=1} = 0, \quad y_2|_{u=1} = 0. \end{cases} \quad (\text{B.25})$$

Поправка к давлению

Для расчета давления используется выражение (1.83).

Поправка к энтропии

Перепишем выражение для поправки к энтропии (1.85), используя переменный нижний предел в интеграле, как и в случае со свободной энергией:

$$\delta S_{qx}(u) = \frac{4r_0^2}{3\pi^2} \left[T^{1/2} \int_u^1 t^3 \chi(t^2) I_{1/2} \left(\frac{\varphi(t^2)}{Tt^2} \right) dt + \right. \\ \left. + 4T \int_0^1 t^5 Y \left(\frac{\varphi(t^2)}{Tt^2} \right) dt \right] + \frac{\sqrt{2}Z}{6\pi T} \chi'(0), \quad (\text{B.26})$$

где $u^2 = x = r/r_0$, $\varphi(x)/x = \mu_{\text{TF}} + U_{\text{TF}}$. Таким образом, при заданных V и T значение поправки к энтропии есть $\delta S_{qx}(0)$. Интегрирование от 1 до $u = 0$ можно свести к решению дифференциального уравнения. Обозначим $y_0(u) = u^2 U_{\text{TF}}(r_0 u^2)$, $y_2(u) = \chi(u^2)$, тогда:

$$\delta S'_{qx}(u) = -\frac{4r_0^2}{3\pi^2} \left[T^{1/2} u^3 y_2 I_{1/2} \left(\frac{y_0 + u^2 \mu_{\text{TF}}}{Tu^2} \right) + \right. \\ \left. + 4T u^5 Y \left(\frac{\varphi(u^2)}{Tu^2} \right) \right] = -\frac{4r_0^2}{3\pi^2} y'_4(u), \quad (\text{B.27})$$

где y_4 задается выражением:

$$-\frac{4r_0^2}{3\pi^2} y_4(u) + \frac{\sqrt{2}Z}{6\pi T} \chi'(0) = \delta S_{qx}(u).$$

Чтобы получить значение энтропии заданной точности, следует интегрировать производную y'_4 вместе с потенциалом и поправкой к нему:

$$\left\{ \begin{array}{l} y'_0 = 2uy_1, \\ y'_1 = 2au^3 T^{3/2} I_{1/2} \left(\frac{y_0 + u^2 \mu_{\text{TF}}}{Tu^2} \right), \\ y'_2 = 2uy_3, \\ y'_3 = 2uaT^{1/2} I'_{1/2} \left(\frac{y_0 + u^2 \mu_{\text{TF}}}{Tu^2} \right) y_2(u) + 2au^3 TY' \left(\frac{y_0 + u^2 \mu_{\text{TF}}}{Tu^2} \right), \\ y'_4 = T^{1/2} u^3 y_2(u) I_{1/2} \left(\frac{y_0 + u^2 \mu_{\text{TF}}}{Tu^2} \right) - 4Tu^5 Y \left(\frac{y_0 + u^2 \mu_{\text{TF}}}{Tu^2} \right), \\ y_0|_{u=0} = \frac{Z}{r_0}, \quad y_0|_{u=1} = y_1|_{u=1} = 0, \\ y_2|_{u=0} = 0, \quad y_2|_{u=1} = y_3|_{u=1}, \quad y_4|_{u=1} = 0. \end{array} \right. \quad (\text{B.28})$$

Поправка к энергии

Для расчета поправки к энергии следует пользоваться следующим выражением:

$$\delta E_{qx} = \delta F_{qx} + TS_{qx}. \quad (\text{B.29})$$

Примеры расчета

В таблицах В.6, В.7 представлены примеры расчета свободной энергии и её производных с помощью программы из листинга В.4.

Таблица В.6. Расчет поправки к свободной энергии и её производных при $Z = 1$.

V	T	$\delta F(V, T)$	$\delta P(V, T)$	$\delta S(V, T)$	$\delta E(V, T)$
0.1	0.1	-1.690952e+00	-6.429108e+00	-5.883815e-03	-1.691540e+00
0.1	1.0	-1.671431e+00	-6.589004e+00	-3.434539e-02	-1.705777e+00
0.1	10.0	-1.058467e+00	-8.573543e+00	-6.390137e-02	-1.697481e+00
1.0	0.1	-6.660254e-01	-2.912608e-01	-4.245012e-02	-6.702704e-01
1.0	1.0	-5.560830e-01	-3.596900e-01	-1.625657e-01	-7.186487e-01
1.0	10.0	6.191768e-02	-1.899052e-01	-1.953206e-02	-1.334029e-01
10.0	0.1	-2.061809e-01	-1.306486e-02	-2.544562e-01	-2.316265e-01
10.0	1.0	3.075613e-02	-1.442854e-02	-1.624808e-01	-1.317247e-01
10.0	10.0	2.445969e-01	-2.198756e-03	-2.691012e-03	2.176868e-01

Таблица В.7. Расчет поправки к свободной энергии и её производных при $Z = 100$.

V	T	$\delta F(V, T)$	$\delta P(V, T)$	$\delta S(V, T)$	$\delta E(V, T)$
0.1	0.1	-4.775395e+02	-2.563578e+03	-9.095485e-03	-4.775404e+02
0.1	1.0	-4.775041e+02	-2.563896e+03	-6.653910e-02	-4.775706e+02
0.1	10.0	-4.751697e+02	-2.583595e+03	-4.209284e-01	-4.793790e+02
1.0	0.1	-1.149211e+02	-8.188215e+01	-7.326853e-02	-1.149284e+02
1.0	1.0	-1.146534e+02	-8.211053e+01	-4.902639e-01	-1.151436e+02
1.0	10.0	-1.001055e+02	-9.249065e+01	-2.403211e+00	-1.241376e+02
10.0	0.1	-1.717638e+01	-1.622877e+00	-5.369009e-01	-1.723007e+01
10.0	1.0	-1.546957e+01	-1.747604e+00	-2.929973e+00	-1.839955e+01
10.0	10.0	2.811762e+01	-2.783598e+00	-4.950461e+00	-2.138699e+01

Листинг В.4. Пример программы на Python для расчета квантово-обменной поправки к свободной энергии и её производных

```
import numpy as np

from pyaatk.TF.eos.qx import FreeEnergy as dFqx

dF = dFqx()
dF.setZ(1.0)

V = np.array([0.1, 1.0, 10.0])
T = np.array([0.1, 1.0, 10.0])

print '%5s' % 'V', \
      '%5s' % 'T', \
      '%13s' % 'dF(V,T)', \
      '%13s' % 'dP(V,T)', \
      '%13s' % 'dS(V,T)', \
      '%13s' % 'dE(V,T)'

for v in V:
    for t in T:
        print '%5.1f' % v, \
              '%5.1f' % t, \
              '%13.6e' % dF(v, t), \
              '%13.6e' % -dF.DV(v, t), \
              '%13.6e' % -dF.DT(v, t), \
              '%13.6e' % (dF(v, t)-t*dF.DT(v, t))
```

Тесты производительности

Расчеты кватновых и обменных поправок к термодинамическим функциям в модели Томаса-Ферми с использованием программного комплекса [88] могут проводиться в последовательном (на одном ядре) и параллельном режиме с использованием многопоточного исполнения (технология POSIX Threads) в системах с общей оперативной памятью. Тестирование производительности проводилось на устройстве с процессором Intel Core i7-4770 CPU, 4 ядра 3.40GHz, 8 потоков в режиме hyperthreading. Использовался компилятор **gcc**, версия 5.4.0, оптимизация уровня 3. Результаты теста представлены в таблице В.11.

Таблица В.8. Тест производительности программного комплекса [88] при расчете термодинамических функций по модели Томаса-Ферми. N_{points} — число точек по объему и температуре, t_{serial} — время расчета в последовательном режиме, t_1 — время расчета одной точки в последовательном режиме, N_{threads} — число потоков в параллельном режиме, t_{parallel} — время расчета в параллельном режиме.

Величина	N_{points}	t_{serial} (с)	t_1 (мкс)	N_{threads}	t_{parallel} (с)	Ускорение
$\delta\mu_{qx}$	10000	3.75	375	8	0.724	5.18
δF_{qx}	10000	223.92	22392	8	43.640	5.13
$\partial(\delta F_{qx})/\partial V$	10000	4.86	486	8	0.967	5.03
$\partial(\delta F_{qx})/\partial T$	10000	232.62	23262	8	42.797	5.44

Видно, что расчет поправок к химическому потенциалу и давлению занимает гораздо меньше времени (примерно в 100 раз), чем расчет поправок к свободной энергии и энтропии. Это связано с тем, что последние величины выражаются через функцию $Y(x)$ (А.6), численный расчет которой довольно трудоемок. В параллельном режиме достигается хорошее ускорение.

В.2.3. Оболочечные поправки в модели Томаса-Ферми

Поправка к свободной энергии

Для практических расчетов оболочечной поправки к свободной энергии используется выражение (2.36), поэтому в этом случае достаточно вычислить только оболочечную поправку к химическому потенциалу $\delta\mu_{sh}$ путем решения краевой задачи (2.9).

Поправка к давлению

Оболочечная поправка к давлению рассчитывается с использованием выражения (2.49), в этом случае также достаточно расчета поправки к химическому потенциалу $\delta\mu_{sh}$.

Поправка к энтропии

При расчете поправки к энтропии, помимо поправки к химическому потенциалу $\delta\mu_{sh}$ необходимо вычислить интеграл в выражении (2.47). Запишем его в виде:

$$I = \int_0^{r_0} \Phi_{\text{TF}} \frac{\partial \rho_{\text{TF}}}{\partial \mu} 4\pi r^2 dr = \frac{3\sqrt{2}}{2\pi^2} VT^{1/2} \int_0^1 x \varphi(x) I_{-1/2} \left(\frac{\varphi(x)}{Tx} \right) dx. \quad (\text{B.30})$$

Обозначим $y_0(u) = u^2 U_{\text{TF}}(r_0 u^2)$, $y'_0(u) = 2uy_1$,

$$y_2(u) = 2T^{1/2} \int_u^1 t^3 \varphi(t^2) I_{-1/2} \left(\frac{\varphi(t^2)}{Tt^2} \right) dt. \quad (\text{B.31})$$

Дифференцируя последнее выражение по нижнему пределу, получаем систему уравнений:

$$\begin{cases} y'_0 = 2uy_1, \\ y'_1 = 2au^3 T^{3/2} I_{1/2} \left(\frac{y_0 + u^2 \mu_{\text{TF}}}{Tu^2} \right), \\ y'_2 = -2T^{1/2} u^3 (y_0 + u^2 \mu_{\text{TF}}) I_{-1/2} \left(\frac{y_0 + u^2 \mu_{\text{TF}}}{Tu^2} \right), \\ y_0|_{u=0} = \frac{Z}{r_0}, \quad y_0|_{u=1} = y_1|_{u=1} = 0, \quad y_2|_{u=1} = 0. \end{cases} \quad (\text{B.32})$$

При интегрировании системы от 1 до 0 получаем искомое значение интеграла:

$$I = \frac{3\sqrt{2}}{2\pi^2} V y_2(0). \quad (\text{B.33})$$

Поправка к энергии

Заметим, что при использовании формул (2.36) и (2.47) для поправок к свободной энергии δF и энтропии δS соответственно, выражение для поправки к энергии δE принимает вид (2.42) в соответствии с формулой:

$$\delta E = \delta F + T\delta S. \quad (\text{B.34})$$

Примеры расчета

В таблицах В.9, В.10 представлены примеры расчета свободной энергии и её производных с помощью программы из листинга В.5.

Таблица В.9. Расчет поправки к свободной энергии и её производных при $Z = 1$.

V	T	$\delta F(V, T)$	$\delta P(V, T)$	$\delta S(V, T)$	$\delta E(V, T)$
0.1	0.1	1.481217e+01	1.376515e+02	-1.481143e+02	7.441345e-04
0.1	1.0	1.481362e+01	1.376797e+02	-1.473886e+01	7.476117e-02
0.1	10.0	5.225580e+00	4.917256e+01	-2.441044e-01	2.784536e+00
1.0	0.1	3.185980e+00	2.708695e+00	-3.182488e+01	3.492076e-03
1.0	1.0	1.073966e+00	9.182422e-01	-9.422622e-01	1.317042e-01
1.0	10.0	-4.351338e-01	-4.135448e-01	-7.333425e-02	-1.168476e+00
10.0	0.1	-3.805369e-01	-2.663569e-02	3.709188e+00	-9.618134e-03
10.0	1.0	-4.018732e-02	-3.220060e-03	-1.665317e-02	-5.684048e-02
10.0	10.0	-1.084937e+00	-1.058137e-01	-4.496263e-01	-5.581199e+00

Таблица В.10. Расчет поправки к свободной энергии и её производных при $Z = 100$.

V	T	$\delta F(V, T)$	$\delta P(V, T)$	$\delta S(V, T)$	$\delta E(V, T)$
0.1	0.1	4.137962e+03	2.889725e+04	-4.137961e+04	4.651126e-04
0.1	1.0	4.139877e+03	2.891065e+04	-4.139830e+03	4.698512e-02
0.1	10.0	8.790867e+02	6.139683e+03	-8.780876e+01	9.990383e-01
1.0	0.1	-6.157791e+02	-2.855738e+02	6.157774e+03	-1.636372e-03
1.0	1.0	-6.128568e+02	-2.842334e+02	6.126920e+02	-1.647687e-01
1.0	10.0	9.612460e+01	4.483329e+01	-9.339560e+00	2.729002e+00
10.0	0.1	2.055754e+02	4.513522e+00	-2.055608e+03	1.452490e-02
10.0	1.0	1.608855e+02	3.545758e+00	-1.597159e+02	1.169526e+00
10.0	10.0	-7.897703e+01	-2.235272e+00	4.189483e+00	-3.708220e+01

Листинг В.5. Пример программы на Python для расчета оболочечной поправки к свободной энергии и её производных

```
import numpy as np
from pyaatk.TF.eos.shell import FreeEnergy as dFsh

dF = dFsh()
dF.setZ(1.0)
dF.setNmax(25)

V = np.array([0.1, 1.0, 10.0])
T = np.array([0.1, 1.0, 10.0])

print '%5s' % 'V', \
      '%5s' % 'T', \
      '%13s' % 'dF(V,T)', \
      '%13s' % 'dP(V,T)', \
      '%13s' % 'dS(V,T)', \
      '%13s' % 'dE(V,T)'

for v in V:
    for t in T:
        print '%5.1f' % v, \
              '%5.1f' % t, \
              '%13.6e' % dF(v, t), \
              '%13.6e' % -dF.DV(v, t), \
              '%13.6e' % -dF.DT(v, t), \
              '%13.6e' % (dF(v, t)-t*dF.DT(v, t))
```

Тесты производительности

Расчеты оболочечных поправок к термодинамическим функциям в модели Томаса-Ферми с использованием программного комплекса [88] могут проводиться в последовательном (на одном ядре) и параллельном режиме с использованием многопоточного исполнения (технология POSIX Threads) в системах с общей оперативной памятью. Тестирование производительности проводилось на устройстве с процессором Intel Core i7-4770 CPU, 4 ядра 3.40GHz, 8 потоков в режиме hyperthreading. Использовался компилятор **gcc**, версия 5.4.0, оптимизация уровня 3. Результаты теста представлены в таблице В.11.

Таблица В.11. Тест производительности программного комплекса [88] при расчете термодинамических функций по модели Томаса-Ферми. N_{points} — число точек по объему и температуре, t_{serial} — время расчета в последовательном режиме, t_1 — время расчета одной точки в последовательном режиме, N_{threads} — число потоков в параллельном режиме, t_{parallel} — время расчета в параллельном режиме.

Величина	N_{points}	t_{serial} (с)	t_1 (мс)	N_{threads}	t_{parallel} (с)	Ускорение
$\delta\mu_{sh}$	25	83.08	3323	8	19.93	4.17
δF_{sh}	25	83.14	3325	8	19.82	4.20
$\partial(\delta F_{sh})/\partial V$	25	82.98	3319	8	19.88	4.17
$\partial(\delta F_{sh})/\partial T$	25	83.13	3325	8	19.93	4.17

Видно что в данном случае производительность чуть хуже, чем в предыдущих тестах. Это обусловлено тем, что часть кода исполняется в однопоточном режиме (например, расчет электронной плотности по модели Томаса-Ферми), а параллельно рассчитываются только уровни энергии и дискретная часть электронной плотности.

Список литературы

1. Slater J. C. The Electronic Structure of Metals // *Rev. Mod. Phys.* 1934. — Oct. Vol. 6. P. 209–280.
2. Thomas L. H. The calculation of atomic fields // *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.* 1927. Vol. 23, no. 5. P. 542–548.
3. Fermi E. Un Metodo Statistico per la Determinazione di alcune Prioprietà dell'Atomo // *Rend. Acad. Naz. Lincei.* 1927. Vol. 6, no. 6. P. 602–607.
4. Milne E. A. The total energy of binding of a heavy atom // *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.* 1927. Vol. 23, no. 7. P. 794–799.
5. Baker E. B. The Application of the Fermi-Thomas Statistical Model to the Calculation of Potential Distribution in Positive Ions // *Phys. Rev.* 1930. — Aug. Vol. 36. P. 630–647.
6. Hartree D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion // *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.* 1928. Vol. 24, no. 1. P. 111–132.
7. Hartree D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods // *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.* 1928. Vol. 24, no. 1. P. 89–110.
8. Hartree D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a non-Coulomb Central Field. Part III. Term Values and Intensities in Series in Optical Spectra // *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.* 1928. Vol. 24, no. 3. P. 426–437.
9. Dirac P. A. M. Note on exchange phenomena in the Thomas atom // *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.* 1930. Vol. 26, no. 3. P. 376–385.
10. Fock V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems // *Zeitschrift für Physik.* 1930. — Jan. Vol. 61, no. 1.

- P. 126–148.
11. Wigner E., Seitz F. On the Constitution of Metallic Sodium // *Phys. Rev.* 1933. — May. Vol. 43. P. 804–810.
 12. Wigner E., Seitz F. On the Constitution of Metallic Sodium. II // *Phys. Rev.* 1934. — Sep. Vol. 46. P. 509–524.
 13. Slater J. C., Krutter H. M. The Thomas-Fermi Method for Metals // *Phys. Rev.* 1935. — Apr. Vol. 47. P. 559–568.
 14. Weizsäcker C. F. V. Zur Theorie der Kernmassen // *Zeitschrift für Physik.* 1935. Vol. 96. P. 431–458.
 15. Kompaneets A. S., Pavlovskii E. S. The Self-consistent Field Equations in an Atom // *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics.* 1957. Vol. 31, no. 3. P. 328–336.
 16. Киржниц Д. А. Квантовые поправки к уравнению Томаса-Ферми // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики.* 1957. Т. 32, № 1. С. 115–123.
 17. Gombás P. Erweiterung der statistischen Theorie des Atoms // *Zeitschrift für Physik.* 1943. Vol. 121. P. 523–542.
 18. Feynman R. P., Metropolis N., Teller E. Equations of State of Elements Based on the Generalized Fermi-Thomas Theory // *Phys. Rev.* 1949. Vol. 75. P. 1561–1573.
 19. Kalitkin N. N. The Thomas-Fermi model of the atom with quantum and exchange corrections // *Sov. Phys. JETP.* 1960. Vol. 11. P. 1106–1110.
 20. Al'tshuler L. V., Krupnikov K. K., Ledenev B. N. et al. Dynamical compressibility and equation of state for iron under high pressure // *Sov. Phys. JETP.* 1958. Vol. 7. P. 606–613.
 21. Golden S. Statistical Theory of Many-Electron Systems. General Considerations Pertaining to the Thomas-Fermi Theory // *Phys. Rev.* 1957. — Jan. Vol. 105. P. 604–615.

22. Киржниц Д. А. О границах применимости квазиклассического уравнения состояния вещества // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики. 1959. Т. 35, № 6. С. 1545–1557.
23. Scott J. M. C. The binding energy of the Thomas-Fermi Atom // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. 1952. Vol. 43, no. 343. P. 859–867.
24. Latter R. Atomic Energy Levels for the Thomas-Fermi and Thomas-Fermi-Dirac Potential // Phys. Rev. 1955. — Jul. Vol. 99. P. 510–519.
25. Slater J. C. A Simplification of the Hartree-Fock Method // Phys. Rev. 1951. — Feb. Vol. 81. P. 385–390.
26. March N. H. The Thomas-Fermi approximation in quantum mechanics // Advances in Physics. 1957. Vol. 6, no. 21. P. 1–101.
27. Latter R. Thomas-Fermi Model of Compressed Atoms // The Journal of Chemical Physics. 1956. Vol. 24, no. 2. P. 280–292.
28. Teller E. On the Stability of Molecules in the Thomas-Fermi Theory // Rev. Mod. Phys. 1962. — Oct. Vol. 34. P. 627–631.
29. Friedel J. The distribution of electrons round impurities in monovalent metals // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. 1952. Vol. 43, no. 337. P. 153–189.
30. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // Phys. Rev. 1964. Vol. 136, no. 3B. P. 864–870.
31. Mermin N. D. Thermal properties of the inhomogeneous electron gas // Phys. Rev. A. 1965. Vol. 137, no. 5. P. 1441–1443.
32. Kohn W., Sham L. J. Self-Consistent equations including exchange and correlation effects // Phys. Rev. A. 1965. Vol. 140, no. 4. P. 1133–1141.
33. Калиткин Н. Н., Кузьмина Л. В. Таблицы термодинамических функций вещества при высокой концентрации энергии // препринт, ИПМ. 1975.

34. Zink J. W. Shell Structure and the Thomas-Fermi Equation of State // Phys. Rev. 1968. — Dec. Vol. 176. P. 279–284.
35. Kirzhnits D. A., Shpatakovskaya G. V. Atomic Structure Oscillation Effects // Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics. 1972. Vol. 35. P. 1088.
36. Kirzhnits D. A., Shpatakovskaya G. V. Oscillations of the Elastic parameters of Compressed Matter // Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics. 1974. Vol. 39. P. 899–906.
37. Киржниц Д. А., Лозовик Ю. Е., Шпатаковская Г. В. Статистическая модель вещества // Успехи физических наук. 1975. Т. 117, № 9. С. 3–47.
38. Lieb E. H. Thomas-fermi and related theories of atoms and molecules // Rev. Mod. Phys. 1981. — Oct. Vol. 53. P. 603–641.
39. Калиткин Н. Н., Кузьмина Л. В. Квантостатистическое уравнение состояния // Физика плазмы. 1976. Vol. 2. P. 858–868.
40. Никифоров А. Ф., Новиков В. Г., Уваров В. Б. Решение уравнений Томаса-Ферми для смеси веществ методом прогонки с итерациями // Вопросы атомной науки и техники. Серия: методики и программы численного решения задач мат. физики. 1978. Т. 9. С. 12–17.
41. Иосилевский И. Л., Грязнов В. К. О сравнительной точности термодинамического описания газовой плазмы в приближениях Томаса-Ферми и Саха // Теплофизика высоких температур. 1981. Т. 19, № 6. С. 1121–1126.
42. Никифоров А. Ф., Новиков В. Г., Уваров В. Б. Модифицированная модель Хартри-Фока-Слэтера для вещества с заданной температурой и плотностью // Вопросы атомной науки и техники. Серия: методики и программы численного решения задач мат. физики. 1978. Т. 6. С. 16–26.
43. Шпатаковская Г. В. К теории ионизации оболочек атома // препринт № 67, ИПМ. 1983.

44. Шпатаковская Г. В. Оболочечные эффекты в термодинамике невырожденной плазмы // препринт No 8, ИПМ. 1984.
45. Шпатаковская Г. В. Оболочечные эффекты в термодинамике невырожденной плазмы // Теплофизика высоких температур. 1985. Т. 23, № 1. С. 42–49.
46. Андрияш А. В., Симоненко В. А. Оценка влияния оболочечных эффектов на термодинамические свойства простых веществ // Вопросы атомной науки и техники. Серия: теоретическая и прикладная физика. 1984. Т. 2. С. 52.
47. Schwinger J. Thomas-Fermi model: The leading correction // Phys. Rev. A. 1980. — Nov. Vol. 22. P. 1827–1832.
48. Schwinger J. Thomas-Fermi model: The second correction // Phys. Rev. A. 1981. — Nov. Vol. 24. P. 2353–2361.
49. Englert B.-G., Schwinger J. Atomic-binding-energy oscillations // Phys. Rev. A. 1985. — Jul. Vol. 32. P. 47–63.
50. Englert B.-G., Schwinger J. Statistical atom: Some quantum improvements // Phys. Rev. A. 1984. — May. Vol. 29. P. 2339–2352.
51. Englert B.-G., Schwinger J. Semiclassical atom // Phys. Rev. A. 1985. — Jul. Vol. 32. P. 26–35.
52. Shpatakovskaya G. V., Kuz'menkov E. A. Shell effects in the Equation of State of Metals // International Journal of Thermophysics. 1992. Vol. 13, no. 2. P. 315–329.
53. Никифоров А., Новиков В., Уваров В. Квантово-статистические модели высокотемпературной плазмы: методы расчета росселандовых пробегов и уравнений состояния. Физико-математическая литература, 2000.
54. Шпатаковская Г. В. Диссертация докт. физ.-мат. наук. Физический институт им. П. Н. Лебедева, 1992. С. 260.

55. Киржниц Д. А., Шпатаковская Г. В. Широкодиапазонное уравнение состояния вещества на основе усовершенствованной статистической модели // препринт No 33, ФИАН. 1998.
56. Liberman D. A. Self-consistent field model for condensed matter // Phys. Rev. B. 1979. Vol. 20. P. 4981–4989.
57. Novikov V. G., Ovechkin A. A. Calculations of the equation of state by the Liberman mode // Mathematical Models and Computer Simulations. 2011. Vol. 3, no. 3. P. 290–298.
58. Laughlin R. B. Temperature dependence of interatomic forces in the Thomas-Fermi approximation // Phys. Rev. A. 1986. — Jan. Vol. 33. P. 510–518.
59. Feynman R. P. Forces in Molecules // Phys. Rev. 1939. Vol. 56, no. 4. P. 340–343.
60. Car R., Parrinello M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory // Phys. Rev. Lett. 1985. Vol. 55, no. 22. P. 2471–2474.
61. Jones R. O., Gunnarsson O. The density functional formalism, its applications and prospects // Rev. Mod. Phys. 1989. — Jul. Vol. 61. P. 689–746.
62. Yang W. Ab initio approach for many-electron systems without invoking orbitals: An integral formulation of density-functional theory // Phys. Rev. Lett. 1987. — Oct. Vol. 59. P. 1569–1572.
63. Lambert F., Clérouin J., Zérah G. Very-high-temperature molecular dynamics // Phys. Rev. E. 2006. — Jan. Vol. 73. P. 016403.
64. Lambert F., Clérouin J., Mazevet S. Structural and dynamical properties of hot dense matter by a Thomas-Fermi-Dirac molecular dynamics // Europhysics Letters. 2006. Vol. 75. P. 681–687.
65. Clérouin J., Pollock E. L., Zerah G. Thomas-Fermi molecular dynamics // Phys. Rev. A. 1992. — Oct. Vol. 46. P. 5130–5137.

66. Clérrouin J. G., Bernard S. Dense hydrogen plasma: Comparison between models // *Phys. Rev. E*. 1997. — Sep. Vol. 56. P. 3534–3539.
67. Kresse G., Hafner J. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals // *Phys. Rev. B*. 1993. Vol. 47. P. 558–561.
68. Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // *Computational Materials Science*. 1996. Vol. 6, no. 1. P. 15 – 50.
69. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B*. 1996. Vol. 54. P. 11169–11186.
70. Никифоров А. Ф., Новиков В. Г., Уваров В. Б. Квантово-статистические модели высокотемпературной плазмы и методы расчета росселадновых пробегов и уравнений состояния. Москва: Физико-математическая литература, 2000.
71. Ovechkin A. A., Novikov V. G., Grushin A. S. Peculiarities of calculating entropy in self-consistent field models // *High Temperature*. 2011. Vol. 49, no. 6. P. 815–825.
72. Ovechkin A., Loboda P., Novikov V. et al. RESEOS — A model of thermodynamic and optical properties of hot and warm dense matter // *High Energy Density Physics*. 2014. Vol. 13. P. 20–33.
73. Ovechkin A., Loboda P., Falkov A. Transport and dielectric properties of dense ionized matter from the average-atom RESEOS model // *High Energy Density Physics*. 2016. Vol. 20. P. 38 – 54.
74. Starrett C. E., Daligault J., Saumon D. Pseudoatom molecular dynamics // *Phys. Rev. E*. 2015. — Jan. Vol. 91. P. 013104.
75. Starrett C. E., Saumon D. Electronic and ionic structures of warm and hot dense matter // *Phys. Rev. E*. 2013. — Jan. Vol. 87. P. 013104.

76. Starrett C. E. Thomas-Fermi simulations of dense plasmas without pseudopotentials // *Phys. Rev. E*. 2017. — Jul. Vol. 96. P. 013206.
77. Inogamov N., Zhakhovsky V., Khokhlov V. et al. Solitary Nanostructures Produced by Ultrashort Laser Pulse // *Nanoscale Research Letters*. 2016. Vol. 11, no. 1. P. 177.
78. Inogamov N., Khokhov V., Petrov Y. et al. Rarefaction after fast laser heating of a thin metal film on a glass mount // *AIP Conference Proceedings*. 2017. Vol. 1793. P. 070012.
79. Киселев В. В. Квантовая механика. Курс лекций. Часть I. Государственный научный центр Российской Федерации Институт физики высоких энергий, 2005.
80. Shemyakin O. P., Levashov P. R., Obruchkova L. R., Khishchenko K. V. Thermal contribution to thermodynamic functions in the Thomas–Fermi model // *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*. 2010. Vol. 43, no. 33. P. 335003.
81. Press W. H., Teukolsky S. A., Vetterling W. T., Flannery B. P. *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*. Third edition. Cambridge University Press, 2007.
82. Danel J. F., Kazandjian L., Zérah G. Equation of state of dense plasmas by ab initio simulations: Bridging the gap between quantum molecular dynamics and orbital-free molecular dynamics at high temperature // *Physics of Plasmas*. 2012. Vol. 19, no. 12. P. 122712.
83. Sin'ko G. V., Smirnov N. A., Ovechkin A. A. et al. Thermodynamic functions of the heated electron subsystem in the field of cold nuclei // *High Energy Density Physics*. 2013. Vol. 9, no. 2. P. 309–314.
84. 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.

85. 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.
86. 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.
87. 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.
88. Source code for calculations of electronic structure and thermodynamic properties of an average atom using different models. URL: <https://github.com/dya4kov/average-atom-toolkit>.
89. Fromy P., Deutsch C., Maynard G. Thomas-Fermi-like and average atom models for dense and hot matter // *Physics of Plasmas*. 1996. Vol. 3, no. 3. P. 714–730.
90. Шпатаковская Г. В. Квазиклассическая модель строения вещества // *Успехи физических наук*. 2012. Т. 182, № 5. С. 457–494.
91. Desjarlais M., Graziani F., Redmer R., Trickey S. *Frontiers and Challenges in Warm Dense Matter. Lecture Notes in Computational Science and Engineering*. Springer, 2014.
92. 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.
93. 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.

94. Дьячков С. А., Левашов П. Р. Исследование области применимости тепловой части термодинамических функций электронов в модели Томаса-Ферми // Труды 54-й научной конференции МФТИ «Проблемы фундаментальных и прикладных естественных и технических наук в современном информационном обществе. Проблемы современной физики» 10-30 ноября 2011 года. Москва-Долгопрудный-Жуковский: МФТИ. 2011. Р. 113.
95. Dyachkov S. A., Levashov P. R. Region of applicability of the thermal contribution to thermodynamic functions in Thomas-Fermi model // XXVII International Conference on «Equations of State for Matter». March 1-6, 2012. Book of Abstracts. Moscow and Chernogolovka and Nalchik: 2012. 2012. Р. 20–21.
96. Дьячков С. А., Левашов П. Р. Исследование области применимости тепловой части термодинамических функций электронов в модели Томаса-Ферми // Тезисы докладов 10-го российского симпозиума «Проблемы физики ультракоротких процессов в сильнонеравновесных средах». 2-11 августа 2012 года. Новый Афон, Абхазия. 2012.
97. Дьячков С. А., Левашов П. Р. Исследование области применимости тепловой части термодинамических функций электронов в модели Томаса-Ферми с учетом квантовых, обменных и оболочечных поправок // Труды 55-й научной конференции МФТИ «Проблемы фундаментальных и прикладных естественных и технических наук в современном информационном обществе. Проблемы современной физики» 19-25 ноября 2012 года. Москва-Долгопрудный-Жуковский: МФТИ. 2012. Р. 123.
98. Dyachkov S. A., Levashov P. R. Region of validity of the thermal contribution to the thermodynamic functions of electrons in Thomas-Fermi model with quantum, exchange and shell effects // XXVIII International Conference

- on «Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter». March 1-6, 2013. Book of Abstracts. Moscow and Chernogolovka and Nalchik: 2013. 2012. P. 111–112.
99. Дьячков С. А., Левашов П. Р. Оболочечная поправка в модели Томаса-Ферми // Труды 56-й научной конференции МФТИ «Проблемы фундаментальных и прикладных естественных и технических наук в современном информационном обществе. Проблемы современной физики» 25-30 ноября 2013 года. Москва-Долгопрудный-Жуковский: МФТИ. 2013.
100. Dyachkov S. A., Levashov P. R. Methods for calculating the shell correction in the Thomas-Fermi model // XXIX International Conference on «Equations of State for Matter». March 1-6, 2014. Book of Abstracts. Moscow and Chernogolovka and Nalchik: 2014. 2014. P. 21.
101. Levashov P. R., Minakov D. V., Knyazev D. V. et al. Ab initio approaches and their significance for hydrocodes // Abstracts of the 10th Seminar on New Models and Hydrocodes for Shock Wave Processes in Condensed Matter. Pardubice, Czech Republic, 2014. 2014. P. 33.
102. Дьячков С. А., Левашов П. Р. Модифицированный метод расчета оболочечной поправки к термодинамическим функциям электронов в рамках квазиклассического подхода // Труды 57-й научной конференции МФТИ «Проблемы фундаментальных и прикладных естественных и технических наук в современном информационном обществе. Проблемы современной физики» 24-29 ноября 2014 года. Москва-Долгопрудный-Жуковский: МФТИ. 2014.
103. Dyachkov S. A., Levashov P. R. Semiclassical wide-range Equation of State of electrons: validity and applications // 34th International Workshop on Physics of High Energy Density in Matter, Хиршегг, Австрия. 2014.

104. Dyachkov S. A., Levashov P. R. The new method for calculating the shell correction to thermodynamic functions in the semiclassical approach // XXX International Conference on «Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter». March 1-6, 2015. Book of Abstracts. Moscow and Chernogolovka and Nalchik: 2015. 2015. P. 150–151.
105. Дьячков С. А., Левашов П. Р. Область применимости модели Томаса-Ферми с квантовыми, обменными и оболочечными поправками // Труды 58-й научной конференции МФТИ «Проблемы фундаментальных и прикладных естественных и технических наук в современном информационном обществе. Проблемы современной физики» 23-28 ноября 2015 года. Москва-Долгопрудный-Жуковский: МФТИ. 2015.
106. Dyachkov S. A., Levashov P. R. Region of validity of the Thomas-Fermi model with quantum, exchange and shell corrections // Scientific Coordination Workshop on «Non-Ideal Plasma Physics». November 27-28, 2015. Book of Abstracts. Moscow: 2015. 2015. P. 12.
107. Dyachkov S. A., Levashov P. R., Minakov D. V. Region of validity of the Thomas-Fermi model with quantum, exchange and shell corrections // XXXI International Conference on «Equations of State for Matter». March 1-6, 2016. Book of Abstracts. Moscow and Chernogolovka and Nalchik: 2016. 2016. P. 43.
108. Дьячков С. А., Левашов П. Р. Область применимости модели Томаса-Ферми с квантовыми, обменными и оболочечными поправками // Экстремальные состояния вещества. Детонация. Ударные волны. Международная конференция XVIII Харитоновские тематические научные чтения. 19-22 апреля 2016 года. Сборник тезисов докладов. Саров: 2016 г. 2016. P. 141.

109. Дьячков С. А., Левашов П. Р. Влияние дискретного спектра состояний на термодинамические функции электронов в модели Томаса-Ферми // Труды 59-й научной конференции МФТИ «Проблемы фундаментальных и прикладных естественных и технических наук в современном информационном обществе. Проблемы современной физики» 21-26 ноября 2016 года. Москва-Долгопрудный-Жуковский: МФТИ. 2016.
110. Dyachkov S. A., Levashov P. R. Influence of bound electron states on thermodynamics functions in the Thomas-Fermi model // Scientific Coordination Workshop on «Non-Ideal Plasma Physics». December 7-8, 2016. Book of Abstracts. Moscow: 2016. 2016.
111. Dyachkov S. A., Levashov P. R., Minakov D. V. Applications for the equation of state based on the Thomas-Fermi model with corrections // XXXII International Conference on «Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter». March 1-6, 2017. Book of Abstracts. Moscow and Chernogolovka and Nalchik: 2017. 2017. P. 249.
112. Dyachkov S. A., Levashov P. R., Minakov D. V. Advantages and limitations of average atom models at the development of wide-range equations of state // XXXIII International Conference on «Equations of State for Matter». March 1-6, 2018. Book of Abstracts. Moscow and Chernogolovka and Nalchik: 2018. 2018. P. 59.
113. Antia H. M. Rational Function Approximations for Fermi-Dirac Integrals // Astrophysical Journal Supplement. 1993. Vol. 84. P. 101.