



# Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Е. А. Кузьменков, Г. В. Шпатаковская, Квазиклассическая термодинамика электронной компоненты вещества с учетом оболочечной структуры ионов, *ТВТ*, 1989, том 27, выпуск 4, 677–682

<https://www.mathnet.ru/tvt3979>

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<https://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.81

28 апреля 2025 г., 22:12:36



УДК 539.182

## КВАЗИКЛАССИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА ЭЛЕКТРОННОЙ КОМПОНЕНТЫ ВЕЩЕСТВА С УЧЕТОМ ОБОЛОЧЕЧНОЙ СТРУКТУРЫ ИОНОВ

*Кузьменков Е. А., Шпатаковская Г. В.*

Предлагается квазиклассическая модель термодинамики (КМТ) плазмы, позволяющая рассчитывать теплофизические характеристики вещества с учетом квантовых, обменных и оболочечных эффектов. Модель КМТ объединяет области традиционного применения моделей Саха и Томаса-Ферми с поправками, не используя никаких эмпирических данных. Проводится сравнение с экспериментом и альтернативными подходами.

В последнее время появились работы, в которых для описания физических характеристик атомных систем с учетом оболочечных эффектов используется квазиклассическое приближение [1-6]. Большинство авторов, однако, ограничиваются рассмотрением изолированного атома при нулевой температуре. Гораздо более широкая программа предложена в [1], где обсуждалась квазиклассическая модель термодинамики невырожденной плазмы. В данной работе, являющейся продолжением [1], обосновывается квазиклассическая модель (КМ), позволяющая на основе статистической модели Томаса-Ферми (ТФ) рассчитывать термодинамические функции веществ с учетом дискретности спектра связанных электронных состояний в широком диапазоне параметров.

В этой модели удается, в частности, передать характерное ступенчатое поведение степени и энергии ионизации плазмы, связанное с последовательной ионизацией энергетических оболочек при повышении температуры - «температурные» оболочечные эффекты. Практический интерес представляет вариант предлагаемой модели - КМТ, который описывает эти «температурные» осцилляции и учитывает также квантовые и обменные эффекты. Такая модель, будучи лишь незначительно сложнее модели ТФ, объединяет естественным образом области традиционного применения широко используемых в массовых термодинамических расчетах моделей Саха и ТФП (модели ТФ с квантовыми и обменными поправками) [7], не используя при этом эмпирических данных. Обзор других существующих методов описания термодинамики вещества изложен в [8].

Отметим также, что свойство автомодельности статистического метода и основанной на нем модели КМТ позволяет рассчитывать все необходимые величины только для водорода, переход к другому веществу осуществляется путем простых масштабных преобразований. Таким образом, таблицы этих величин могут быть использованы для расчетов уравнения состояния вещества в газодинамических задачах.

В основе КМТ лежит модель ТФ, которая традиционно используется в приближении сферических ячеек Вигнера-Зейца. Квантовые, обменные и оболочечные эффекты учитываются в КМТ аддитивно в форме соответствующих поправок, представляющих собой члены разложения по параметру квазиклассичности. Здесь будут рассматриваться лишь оболочечные поправки. Расчет квантовых и обменных поправок производится, как в модели ТФП [7].

Согласно общему выражению для поправки к свободной энергии за счет какого-либо эффекта, не учитываемого в модели ТФ [9],

$$\delta F_{\text{обол}} = - \int_{-\infty}^{\mu} d\mu' \delta N_{\text{обол}}(\mu'), \quad (1)$$

где  $\delta N_{\text{обол}}(\mu')$  — поправка к числу частиц за счет рассматриваемого эффекта. Из поправки к свободной энергии  $\delta F_{\text{обол}}$  по соответствующим термодинамическим соотношениям можно вычислить поправки к давлению  $\delta P_{\text{обол}}$ , энтропии  $\delta S_{\text{обол}}$  и внутренней энергии  $\delta E_{\text{обол}}$ . Входящая в (1) величина  $\delta N_{\text{обол}}$  вычисляется как разность числа частиц в квазиклассическом приближении  $N(\mu)$  и в приближении ТФ  $N_{\text{ТФ}}(\mu)$ . Квазиклассическая величина числа частиц  $N(\mu)$  для сферически-симметричного потенциала имеет вид (здесь и далее используется атомная система единиц)

$$N(\mu) = 2 \sum_{n,l} (2l+1) f\left(\frac{E_{n,l} - \mu}{T}\right), \quad (2)$$

где  $f(x) = (1 + \exp(x))^{-1}$  — функция Ферми;  $n$  — главное квантовое число, нумерующее оболочки;  $l$  — орбитальное квантовое число; для определения энергетического спектра  $E_{n,l}$  используется условие квантования Бора — Зоммерфельда

$$S_{n,l} = \int p_{El}(r) dr = \int \sqrt{2(E - U(r)) - \left(l + \frac{1}{2}\right)^2 / r^2} dr = \pi \left(n - l - \frac{1}{2}\right). \quad (3)$$

Как будет показано ниже, использование этого условия квантования ограничивает область применимости полученных из него выражений невырожденной плазмой. Однако для простоты изложения проведем все выкладки с условием (3), указав затем способ обобщения такого квазиклассического подхода на более общий случай, охватывающий и вырожденное вещество.

В приближении ТФ одночастичные электронные состояния предполагаются непрерывно распределенными в импульсном пространстве, поэтому сумма по  $n$  и  $l$  в (2) заменяется в модели ТФ интегралом. Очевидно, при этом всякая информация об оболочечной структуре теряется. Анализируя величины потенциалов ионизации ионов, нетрудно заметить достаточно плавный ход их в пределах одной оболочки, т. е. при изменении квантовых чисел  $l$  и  $m$ . Переход же к другой оболочке — изменение главного квантового числа  $n$  на единицу — сопровождается резким скачком [2]. Таким образом, учет дискретности главного квантового числа является определяющим, тогда как замена суммы по  $l$  интегралом в данном случае не приводит к существенной потере информации. Поэтому заменим в (2) сумму по  $l$  интегралом по  $\lambda = l + 1/2$ , а сумму по  $n$  заменим на интеграл по формуле Пуассона. В результате в квазиклассическом приближении

$$N(\mu) = 2 \sum_{k=-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} dE \int_0^{\lambda_{\text{max}}^2(E)} d\lambda^2 f\left(\frac{E - \mu}{T}\right) \cos 2k(S_{E\lambda} + \pi\lambda) / \frac{\partial E_{n\lambda}}{\partial n}. \quad (4)$$

Здесь уже использовано условие квантования (3) и произведен переход от интегрирования по  $n$  к интегрированию по энергии  $E$ . Из (3) следует  $(\partial E_{n\lambda} / \partial n)^{-1} = (1/\pi) \partial S_{E\lambda} / \partial E$ . Член с  $k=0$  в сумме (4) отвечает простой замене суммы по  $l$  на интеграл, т. е. приближению ТФ. Исключая это слагаемое, получим выражение для оболочечной поправки к числу частиц  $\delta N_{\text{обол}}(\mu)$ . Меняя порядок интегрирования в двойном интеграле (4) и интегрируя по частям в интеграле по энергии, получаем

$$\delta N_{\text{обол}}(\mu) = - \frac{1}{\pi} \sum_{k \neq 0} \frac{1}{k} \left\{ \int_0^{\infty} d\lambda^2 f\left(\frac{E_{\text{min}}(\lambda) - \mu}{T}\right) \sin 2\pi k\lambda + \right.$$

$$+ \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{\partial f}{\partial E} \int_0^{\lambda_{\max}^{(E)}} d\lambda^2 \sin 2k(S_{E\lambda} + \pi\lambda) \}.$$

Чтобы провести интегрирование по  $\lambda^2$  в двойном интеграле, используем квадратичное разложение  $S_{E\lambda} = S_{E0} - \pi\lambda - \delta_E \lambda^2 / 2$ , справедливость которого оценена в [2]. Интеграл по энергии вычисляется также аналитически

$$\delta N_{\text{обол}}(\mu) = - \frac{2}{\pi \delta_\mu} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k^2} \left[ 2\pi k \frac{\partial \pi \lambda_{\max}(\mu)}{\partial \mu} T \cos 2\pi k \times \right. \\ \left. \times \lambda_{\max}^{(\mu)} / \operatorname{sh} \left( 2\pi k \frac{\partial \pi \lambda_{\max}(\mu)}{\partial \mu} T \right) - \frac{2\pi k \tau_\mu T}{\operatorname{sh}(2\pi k \tau_\mu T)} \cos 2k S_\mu \right]. \quad (5)$$

При этом используется характерный  $\delta$ -образный вид функции  $\partial f / \partial E$ , которая «вырезает» из всего спектра энергии окрестность точки  $E = \mu$ . Отсюда, очевидно, следует, что необходимо знать энергетический спектр в этой окрестности. Если химический потенциал  $\mu$  отрицателен, что имеет место для невырожденной плазмы, то соответствующие уровни энергии отвечают дискретному спектру и хорошо описываются условием (3).

Очевидно, что если химический потенциал  $\mu$  положительнее и велик (вырожденное вещество), соответствующие электроны находятся в непрерывном спектре, который не может быть описан условием (3). Следовательно, чтобы распространить оболочечную модель на область вырожденного вещества, необходимо обобщить условие квантования таким образом, чтобы оно описывало как дискретные глубокие уровни, так и, хотя бы качественно, уширение в зоны и переход в непрерывный спектр. Из теоретического анализа ясно, что искомое условие квантования должно обладать следующими свойствами.

1. В приближении сильной связи оно должно переходить в условие квантования Бора — Зоммерфельда для дискретного спектра.

2. При достаточно больших энергиях оно должно описывать непрерывный спектр.

3. При нулевом значении квазиимпульса ( $k=0$ ) должны выполняться следующие условия для квазиклассических радиальных волновых функций  $R_l(E; r)$  на границе сферической ячейки радиуса  $R$ :

$$R_l'(E_n(k=0); R) = 0, \quad l - \text{четное},$$

$$R_l(E_n(k=0); R) = 0, \quad l - \text{нечетное}.$$

4. Зависимость  $E(k)$  вблизи  $k=0$  должна быть квадратичной

$$E(k) = E(0) + \alpha k^2 + \dots$$

5. Условие квантования должно быть достаточно простым, чтобы позволить аналитическое интегрирование по квазиимпульсу.

Подобное модельное условие квантования предложено одним из авторов в [10]. Там же показано удовлетворительное согласие приближенного спектра с результатами квантовомеханических расчетов на примере сжатых атомов железа и меди. В данной работе используется условие квантования, аналогичное [10]

$$S_{E_l} = \pi \left( n - l - \frac{1}{2} \right) - (-1)^l \arcsin \left( \operatorname{tg} \Delta_{E_l} \cos \pi \frac{\kappa}{\kappa_0} \right). \quad (6)$$

Величина  $0 \leq \Delta_{E_l} \leq \pi/4$  характеризует ширину зоны и, например, для  $S$ -состояния  $\Delta_{E_0} = \pi/8 + 1/2 \arctg(\operatorname{th} \pi/4 \cdot E/\sqrt{\pi\rho}(R))$ . При этом полагаем, что заполнение зоны  $E_{n_l}(\kappa)$  по квазиимпульсу  $\kappa$  отвечает квазиодномерной

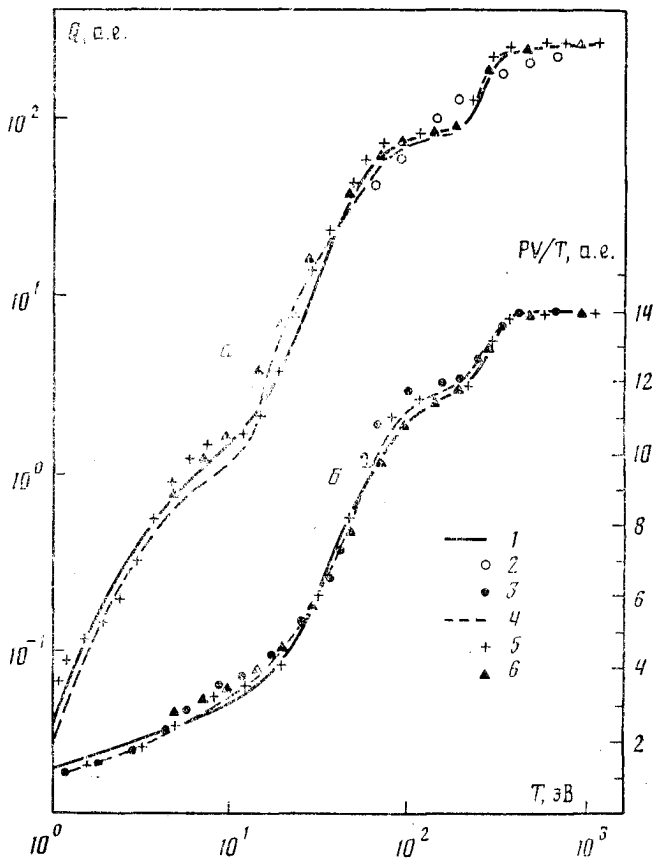


Рис. 1. Изохоры плазмы алюминия ( $n_1=10^{21}$  см $^{-3}$ ,  $\rho=0,045$  г/см $^3$ ; а — калорическое уравнение состояния, б — термическое уравнение состояния): 1 — КМТ, 2 — ТФИ [7], 3 — [12], 4 — [13], 5 — [14], 6 — [15]

зависимости, и вместо (2) имеем

$$N(\mu) = \frac{1}{\kappa_0} \int_{\kappa_0}^{\kappa_0} d\kappa 2 \sum_{n,l} (2l+1) f\left(\frac{E_{nl}(\kappa) - \mu}{T}\right). \quad (7)$$

Интегрирование по квазиимпульсу  $\kappa$  производится до суммирования по  $n$  и  $l$  аналитически. Получаемые в результате интегралы от полиномов Чебышева свертываются в полиномы Лежандра  $P_k(x)$ , и окончательное выражение для «температурной» оболочечной поправки имеет вид

$$\delta N_{\text{обол}}(\mu) = -\frac{2}{\pi \delta \mu} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{I_k(\varphi \mu)}{k^2} \left[ 2\pi k \frac{\partial \pi \lambda_{\text{max}}(\mu)}{\partial \mu} \times \right. \\ \left. \times T \cos 2\pi k \lambda_{\text{max}}(\mu) / \text{sh} \left( 2\pi k \frac{\partial \pi \lambda_{\text{max}}(\mu)}{\partial \mu} T \right) - \frac{2\pi k \tau_{\mu} T}{\text{sh}(2\pi k \tau_{\mu} T)} \cos 2k S_{\mu} \right], \quad (8)$$

где

$$I_k(\varphi \mu) = \frac{(-1)^k}{2} [P_k(2\varphi_{\mu}^2 - 1) - P_{k-1}(2\varphi_{\mu}^2 - 1)], \quad \varphi_{\mu} = \text{tg } \Delta_{\mu 0}.$$

Формулы (5) и (8) отличаются только множителем  $I_k(\varphi_{\mu})$ , который равен единице для невырожденной плазмы и стремится к нулю, когда химический потенциал попадает в область положительных значений. Следовательно, функция  $I_k(\varphi_{\mu})$  описывает затухание «температурных»

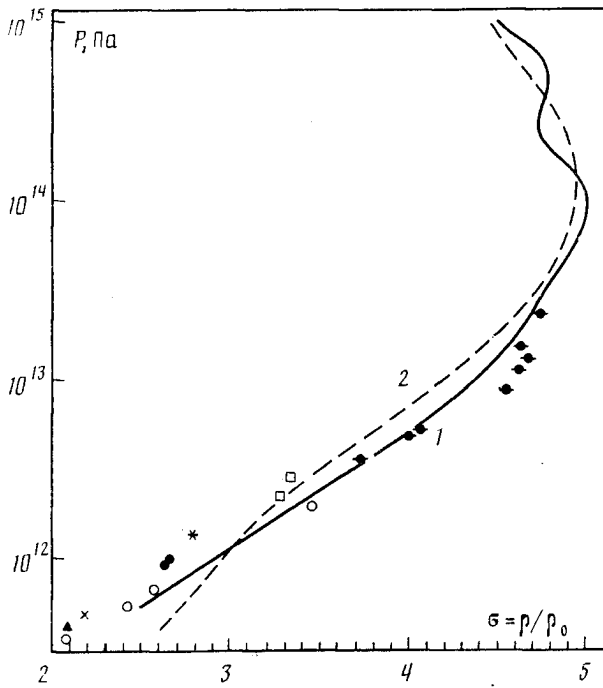


Рис. 2. Ударные адиабаты алюминия: 1 — КМТ, 2 — ТФП [7], точки — эксперименты разных авторов ( $P$  — давление за фронтом,  $\sigma$  — степень сжатия)

осцилляций, характерных для невырожденной плазмы, при переходе к вырожденному веществу.

Окончательные формулы для расчета оболочечной поправки к давлению и внутренней энергии имеют вид [1,2]

$$\delta P_{\text{обол}} = \rho(R) \delta \mu_{\text{обол}}, \quad \delta E_{\text{обол}} = \left( \frac{3}{2} Z - \int dr \frac{\partial \rho}{\partial \mu} (\mu - U(r)) \right) \delta \mu_{\text{обол}}, \quad (9)$$

$$\delta \mu_{\text{обол}} = -\delta N_{\text{обол}} / \int dr \frac{\partial \rho}{\partial \mu}. \quad (10)$$

Здесь  $\rho(r)$ ,  $U(r)$ ,  $\mu$  — соответственно электронная плотность, самосогласованный потенциал и химический потенциал в модели ТФ;  $R$  — радиус сферической ячейки Вигнера — Зейца.

На рис. 1 приведены изохоры алюминия, рассчитанные по описанной выше модели КМТ: полное давление в виде  $PV/T$ , где  $P = P_i + P_e$ ,  $P_e = P_{\text{ТФ}} + \delta P_{\text{ив. обм}} + \delta P_{\text{обол}}$ , и полная энергия в виде  $Q = E^{-3/2} PV$ , где  $E = E_i + E_e$ ,  $E_e = E_{\text{ТФ}} + \delta E_{\text{ив. обм}} + \delta E_{\text{обол}}$ .

Термодинамика ионной компоненты ( $P_i$ ,  $E_i$ ) описывалась моделью однокомпонентной плазмы [11]. Для иллюстрации роли оболочечных эффектов представлены также результаты расчетов по статистической модели ТФП [7]. Как видно из рис. 1, простая модель КМТ успешно конкурирует в описании оболочечных эффектов с полуэмпирическими плазменными моделями [12–14] и достаточно сложной квантовомеханической моделью [15].

Широкий диапазон применимости предлагаемой модели позволяет проводить по ней расчеты ударных адиабат веществ в широкой области параметров от вырожденного вещества при низких температурах до идеальной плазмы при высоких (рис. 2).

Вопрос о применимости ячеечного приближения к неупорядоченным системам тесно связан, во-первых, с адекватным описанием термодинамики ионной компоненты, что выходит за пределы тематики данной работы. Что же касается возможности применимости этого приближения

к описанию электронной компоненты в статистических моделях, то следует обратить внимание на то, что во все окончательные выражения как в модели ТФ, так и во все поправки входит эффективно только энергия, равная химическому потенциалу  $\mu$ . Поэтому, хотя формально применимость ячеечного приближения в плазменной области ( $\mu < 0$ ) не является оправданной, результаты расчетов по квазиклассической модели связаны с глубокими уровнями, которые «мало чувствительны» к размеру радиуса ячейки. Это объясняет хорошее совпадение результатов КМТ с моделью Саха в области слабонеидеальной плазмы. С другой стороны, в области конденсированного вещества ( $\mu > 0$ ) ячеечное приближение можно считать вполне адекватным. Таким образом, хотя в области резонансных энергий ( $\mu = 0$ ) грубость самого ячеечного приближения очевидна, тем не менее КМТ в этой области дает разумную интерполяцию между плазменной областью и конденсированным веществом.

В заключение отметим новую работу [16], в которой построена квазиклассическая оболочечная модель, учитывающая зонную структуру электронного спектра. Эта методика ориентирована главным образом на описание области высоких давлений и температур.

Авторы выражают благодарность В. Е. Фортову за внимание и интерес к работе.

Институт высоких температур  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
19.VII.1988

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шпатаковская Г. В. // ТВТ. 1985. Т. 23. № 1. С. 42.
2. Кузьменков Е. А., Шпатаковская Г. В. Обобщение квазиклассической термодинамики на область низкотемпературной плазмы. Теоретические и экспериментальные адиабаты Гюгонио: Препринт № 206. М.: ИПМ АН СССР, 1986.
3. Кузьменков Е. А., Шпатаковская Г. В. Обобщение квазиклассической оболочечной модели на область вырожденного вещества: Препринт № 110. М.: ИПМ АН СССР, 1987.
4. Гаранин С. Ф. // Изв. вузов. Физика. 1984. № 2. С. 81.
5. Магомедов К. М. // ДАН СССР. 1985. Т. 285. № 5. С. 1110.
6. Englert B.-G., Schwinger J. // Phys. Rev. A. 1985. V. 32. P. 26.
7. Калиткин Н. Н., Кузьмина Л. В. Таблицы термодинамических функций вещества при высокой концентрации энергии: Препринт № 35. М.: ИПМ АН СССР, 1975.
8. Бушман А. В., Фортов В. Е. // УФН. 1983. Т. 140. № 2. С. 177.
9. Киржниц Д. А., Лозовик Ю. Е., Шпатаковская Г. В. // УФН. 1975. Т. 117. № 1. С. 3.
10. Шпатаковская Г. В. О квазиклассическом описании структуры электронных спектров в одномерном и трехмерном кристаллах: Препринт № 28. М.: ИПМ АН СССР, 1985.
11. Копышев В. П. // ЧММСС. 1977. Т. 8. № 6. С. 54.
12. Грязнов В. К., Иосилевский И. Л., Фортов В. Е. // Письма в ЖТФ. 1982. Т. 8. № 22. С. 1378.
13. Базылев Б. Н., Боровик Ф. Н., Вергунова Г. А. и др. // Квантовая электроника. 1986. Т. 13. № 10. С. 1981.
14. Калиткин Н. Н., Ритус И. В., Миронов А. М. Ионизационное равновесие с учетом вырождения электронов: Препринт № 46. М.: ИПМ АН СССР, 1983.
15. Никифоров А. Ф., Исвииков В. Г., Уваров В. Б. // ВАНТ. Методики и программы. 1979. Вып. 4(6). С. 16.
16. Андрияш А. В., Симоненко В. А. // Физика плазмы. 1988. Т. 14. № 10. С. 1204.