

Московский физико-технический институт (государственный университет)

Факультет проблем физики и энергетики

Кафедра физики высоких плотностей энергии

Объединенный институт высоких температур РАН

Работа допущена к защите

зав. кафедрой

_____ Петров О. Ф.

«_____» _____ 2014 г.

Выпускная квалификационная работа на соискание степени

БАКАЛАВРА

Тема: Термодинамические функции и область
применимости модели Томаса-Ферми с поправками

Направление: 010900 – Прикладные математика и физика

Выполнил студент гр. 882(Б)

_____ Дьячков Сергей Александрович

Научный руководитель,

к. ф.-м. н., ст. н. с.

_____ Левашов П.Р.

Москва – 2014

Оглавление

Введение	3
Глава 1. Модель Томаса-Ферми при нулевой и конечных температурах и поправки к ней	4
1.1. Идеальный газ свободных электронов	4
1.2. Модель Томаса-Ферми	7
1.3. Поправки к модели Томаса-Ферми и область её применимости .	9
1.4. Термодинамические функции в модели Томаса-Ферми	14
1.5. Тепловая часть термодинамических функций электронов	16
Глава 2. Алгоритм расчёта термодинамических функций модели Томаса-Ферми и поправок к ней с заданной точностью .	17
2.1. Метод решения краевой задачи Томаса-Ферми	17
2.2. Метод решения краевой задачи для поправок к потенциалу . .	18
2.3. Вычисление термодинамических функций и их тепловых частей	19
Глава 3. Результаты	22
3.1. Вычисление тепловой части давления и теплоёмкости для алюминия	22
3.2. Вычисление области применимости модели для водорода и алюминия	25
Заключение	28
Список литературы	29

Введение

Актуальность работы. В настоящее время для ряда прикладных задач становятся востребованными широкодиапазонные уравнения состояния вещества. Важно также найти достаточно простую модель, дающую результат требуемой точности и при этом не требующую длительных вычислений. Модель Томаса-Ферми отвечает требованию простоты и является широкодиапазонной. Введение поправок к ней может позволяет добиваться лучшего соответствия с экспериментом и результатами по другим моделям. Однако поправки в то же время определяют границы применимости модели, поэтому лишь учёт всех существенных дополнительных эффектов покажет точное положение этой модели среди других.

Цель работы состояла в том, чтобы исследовать область применимости модели Томаса-Ферми и её тепловой части по отношению к квантовым и обменным поправкам.

Работа состоит из трёх глав и заключения.

В главе 1 излагается статистическая теория Томаса-Ферми, приводятся основные теоретические сведения и уравнения для численного решения.

В главе 2 рассказывается о методах решения основных уравнений модели.

В главе 3 приведены результаты численных расчётов в конкретных случаях.

В заключении кратко обсуждаются полученные результаты и делаются соответствующие выводы.

Глава 1

Модель Томаса-Ферми при нулевой и конечных температурах и поправки к ней

В этой главе приводятся сведения о развитии модели Томаса-Ферми (МТФ) и её современном варианте — модели Томаса-Ферми с поправками (МТФП).

В разделе 1.1 содержатся основные сведения об идеальном газе электронов, а также об их обменном и корреляционном взаимодействии.

В разделе 1.2 рассказывается при каких предположениях строится модель и выводятся основные уравнения для численного расчёта.

В разделе 1.3 рассказывается о недостатках исходной модели и поправках, которые позволяют учесть дополнительные эффекты. Приводится метод Д. А. Киржница получения квантовых поправок, а также качественно определяется область применимости модели.

В разделе 1.4 представлен вывод выражений для основных термодинамических функций, используемых при численных расчётах.

В разделе 1.5 рассказывается о подходе, связанном с выделением из термодинамических функций тепловой части.

1.1. Идеальный газ свободных электронов

Электроны подчиняются статистике Ферми-Дирака

$$n = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{T}\right) + 1} \quad (1.1)$$

и имеют 2 базисных спиновых состояния. При нулевой температуре распределение принимает вид ступеньки

$$n(\varepsilon) = \Theta(\mu - \varepsilon) = \begin{cases} 1, & \varepsilon < \mu, \\ 0, & \varepsilon > \mu. \end{cases} \quad (1.2)$$

При $T = 0$ химпотенциал $\mu(T = 0) = \varepsilon_F$ называется энергией Ферми. Пользуясь классическим законом дисперсии $\varepsilon = p^2/2m$, его можно вычислить, исходя из условия на полное число частиц в системе объёмом V :

$$N = 2V \int \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon) \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{V}{\pi^2\hbar^3} \int_0^{\varepsilon_F} \frac{1}{2} (2m)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \frac{V}{3\pi^2\hbar^3} (2m\varepsilon_F)^{3/2}.$$

Таким образом,

$$\varepsilon_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}, \quad (1.3)$$

а средняя кинетическая энергия электрона:

$$\langle \varepsilon \rangle = 2V \int \varepsilon \Theta(\varepsilon_F - \varepsilon) \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{3}{5} \varepsilon_F \sim n^{2/3}.$$

В общем случае химпотенциал определяется из условия

$$N = 2V \int \frac{1}{\exp(\frac{\varepsilon - \mu}{T}) + 1} \frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}.$$

До этого мы предполагали электроны невзаимодействующими. На самом деле, между электронами есть электростатическое взаимодействие, которое, в зависимости от спиновых состояний электронов, приводит к двум важным квантовым эффектам.

Во-первых, электроны в одном спиновом состоянии в силу принципа запрета Паули, не могут находиться в одном пространственном состоянии, а значит между такими электронами возникает пространственное разделение, которое приводит к уменьшению их электростатического взаимодействия. Это взаимодействие принято называть обменным, и его величина как раз соответствует уменьшению электростатического отталкивания.

Во-вторых, электроны в разных спиновых состояниях могут располагаться достаточно близко друг к другу, но электростатическое отталкивание между ними начинает сильно влиять на их пространственное разделение. Этот эффект принято называть корреляцией.

В книге [1] описано, как можно учесть оба эффекта в виде поправки 1-го порядка теории возмущений, и получить тем самым величину обменной энергии и корреляции. Будем рассматривать невозмущённый газ электронов в виде плоских волн

$$\psi_j(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}_j, \mathbf{r})}.$$

В зависимости от направления спинов, волновая функция системы двух электронов может быть либо симметричной, либо антисимметричной по перестановке:

$$\begin{aligned} \psi_s &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_i(1)\psi_j(2) + \psi_j(1)\psi_i(2)], \\ \psi_a &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_i(1)\psi_j(2) - \psi_j(1)\psi_i(2)]. \end{aligned}$$

Аналогично, всю систему из N электронов можно разделить на две части, в каждой из которых своё направление спина. Для каждой группы электронов волновую функцию $\psi^{(1)}$, $\psi^{(2)}$ можно записать в виде определителя Слейтера, а совместную — в виде произведения волновых функций каждой из групп $\psi = \psi^{(1)}\psi^{(2)}$. Вышеуказанные квантовые эффекты возникают в явном виде при вычислении поправки на собственную энергию в первом порядке теории возмущений:

$$\delta E = \langle \psi | \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} | \psi \rangle.$$

Математически возникновение обменного вклада можно объяснить появлением слагаемых с перекрёстной плотностью

$$\rho_{ij}(\mathbf{r}) = \psi_i(\mathbf{r})\psi_j^*(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} e^{i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j)\mathbf{r}},$$

при этом величина обменной энергии двух электронов из одной группы

$$A_{ij} = e^2 \iint \frac{\rho_{ij}(\mathbf{r})\rho_{ij}^*(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r'.$$

Будем рассматривать выражение

$$V_{ij}(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho_{ij}^*(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r'$$

как потенциал распределения электронной плотности ρ_{ij}^* . Имеет место уравнение Пуассона

$$\Delta V_{ij} = -4\pi e \rho_{ij}^*(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi}{V} e^{-i(\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j)\mathbf{r}},$$

откуда находим, что

$$V_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi e}{|\mathbf{k}_i - \mathbf{k}_j|^2} \rho_{ij}^*(\mathbf{r}) = \frac{4\pi \hbar^2 e}{|\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_j|^2} \rho_{ij}^*(\mathbf{r}),$$

и обменная энергия

$$A_{ij} = e^2 \int \rho_{ij}(\mathbf{r}) V_{ij}(\mathbf{r}) d^3r = \frac{4\pi \hbar^2 e^2}{|\mathbf{p}_i - \mathbf{p}_j|^2} \frac{1}{V}. \quad (1.4)$$

Расчёт энергии корреляции газа свободных электронов был сделан Вигнером [2]. Он получил следующее приближённое выражение:

$$W_c = -\frac{\alpha_1}{n^{1/3} + \alpha_2} n^{1/3} \quad (1.5)$$

где

$$\alpha_1 = 0,05647 \frac{e^2}{a_0}, \quad \alpha_2 = 0,1216 \frac{1}{a_0}.$$

1.2. Модель Томаса-Ферми

В статистической теории Томаса [3] и Ферми [4] рассматривался вырожденный электронный газ в квазиклассическом приближении. Заряд каждого электрона предполагался непрерывно распределённым, и учитывалось только электростатическое взаимодействие электронов с ядрами и друг с другом.

Энергия электронного газа, таким образом, являлась функционалом электронной плотности. Варьируя плотность электронов, можно получить их равновесную концентрацию, отвечающую минимуму энергии.

В работе [5] были получены первые результаты для конечных температур. Получить уравнения для самосогласованного потенциала можно исходя из вариационного принципа. В книге [6] из принципа максимума энтропии следует равновесное распределение электронов в самосогласованном поле:

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{1}{\exp\left(\frac{p^2/2m_e - V(\mathbf{r}) - \mu}{T}\right) + 1}, \quad (1.6)$$

и, соответственно, равновесная концентрация электронов

$$\begin{aligned} n_e(\mathbf{r}) &= \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty \frac{4\pi p^2 dp}{\exp\left(\frac{p^2/2m_e - V(\mathbf{r}) - \mu}{T}\right) + 1} = \\ &= \frac{(2m_e T)^{3/2}}{2\pi^2} I_{1/2}\left(\frac{V(\mathbf{r}) + \mu}{T}\right), \end{aligned} \quad (1.7)$$

как видно, выражается через функцию Ферми-Дирака, и при нулевой температуре переходит в

$$n_0(\mathbf{r}) = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \int_0^{\mu+V(\mathbf{r})} 2\pi(2m_e)^{3/2} \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = \frac{1}{3\pi^2} \left[\frac{2m_e}{\hbar^2} (V(\mathbf{r}) + \mu) \right]^{3/2},$$

как и в первоначальных работах Томаса и Ферми.

Как указано в [7], решение уравнения Пуассона для самосогласованного потенциала значительно упрощается, если воспользоваться моделью сферических ячеек Вигнера-Зейтца. Вещество разбивается на совокупность сферических ячеек, каждая из которых содержит одно ядро и в целом электронейтральна. Последнее условие определяет радиус ячейки r_0 :

$$\int_{r < r_0} n(\mathbf{r}) d^3r = Z.$$

Таким образом, можно перейти к сферически симметричной одноцентрковой задаче в модели Томаса-Ферми с граничными условиями:

$$\begin{cases} \Delta V = 4\pi en_e(\mathbf{r}) = \frac{2e}{\pi}(2m_e T)^{3/2} I_{1/2} \left(\frac{V(\mathbf{r}) + \mu}{T} \right), \\ rV(r)|_{r=0} = eZ, \quad V(r_0) = 0, \\ \left. \frac{dV}{dr} \right|_{r=r_0} = 0. \end{cases} \quad (1.8)$$

Переходя к атомным единицам и делая замену $r_0 x = r$, $\phi(x)/x = (V(r) + \mu)/T$, получаем краевую задачу:

$$\begin{cases} \frac{d^2 \phi}{dx^2} = \frac{4}{\pi} \sqrt{2T} r_0^2 x I_{1/2} \left(\frac{\phi}{x} \right), \\ \phi(0) = \frac{Z}{r_0 T}, \quad \phi'(1) = \phi(1). \end{cases} \quad (1.9)$$

1.3. Поправки к модели Томаса-Ферми и область её применимости

Как уже было отмечено, рассмотренная выше модель учитывает только электростатическое взаимодействие между электронами и ядром. Более того, система должна быть достаточно однородной. Длину неоднородности системы можно оценить из уравнения Пуассона для самосогласованного потенциала:

$$\begin{aligned} \frac{p_\mu^2}{2m_e} + V(\mathbf{r}) &= const, \\ -\Delta V = \Delta \frac{p_\mu^2}{2m_e} &= 4\pi n \simeq \frac{1}{L^2} \frac{p_\mu^2}{2m_e} \Rightarrow L \sim \frac{p_\mu}{\sqrt{n}}. \end{aligned} \quad (1.10)$$

Там, где характерный масштаб порядка L , начинают сказываться квантовые эффекты.

Как отмечалось в 1.1, электроны с параллельными спинами находятся дальше друг от друга. Радиус их корреляции $\sim \lambda \sim 1/p_\mu$, поэтому эффектив-

ное ослабление взаимодействия между ними

$$\left(\frac{\lambda}{L}\right)^2 V \sim \frac{n}{p_\mu^2},$$

а параметр, равный отношению энергии обмена к кинетической

$$\delta_{\text{exc}} \sim \frac{n}{p_\mu^4}, \quad (1.11)$$

определяет относительный вклад обменных эффектов. Точнее обменное взаимодействие впервые было учтено Дираком [8]. Вычислив обменную энергию свободного газа электронов (1.4) и прибавив её к полной энергии, он получил поправку к равновесной концентрации электронов и уравнение Томаса-Ферми-Дирака.

Ещё один параметр определяет вклад корреляции: отношение энергии кулоновского взаимодействия к кинетической энергии:

$$\delta \sim \frac{n^{1/3}}{p_\mu^2}.$$

Корреляция возникает во втором порядке теории возмущений, поэтому можно возвести этот параметр в квадрат, но учесть кулоновскую расходимость на больших расстояниях, которая обрезается на масштабе порядка радиуса Дебая:

$$Ln^{1/3} \sim \delta^{-1/2}$$

и уменьшает степень параметра разложения δ . Таким образом, величина корреляции зависит от степени вырождения электронного газа. Степень вырождения определяется отношением энергии Ферми к температуре $\sim n^{2/3}/T$. В области вырождения расходимость не успевает сказаться на величину параметра δ , поэтому в области вырождения

$$n^{2/3} \gg T, \quad p_\mu \sim n^{1/3}, \quad \delta \sim n^{-1/3},$$

и поправки имеют вид:

$$\delta_{\text{exc}} \sim n^{-1/3}, \quad \delta_{\text{cor}} \sim n^{-2/3}.$$

Для классического электронного газа:

$$n^{2/3} \ll T, \quad p_\mu \sim T^{1/2}, \delta \sim n^{1/3}/T,$$

и расходимость здесь такая, что $\delta_{\text{cor}} = \delta^{3/2}$. Поэтому

$$\delta_{\text{exc}} \sim n/T^2, \quad \delta_{\text{cor}} \sim n^{1/2}/T^{3/2}.$$

Вклад корреляции исследовал Гамбош [9].

Там, где величина поправок порядка единицы, проходит граница области применимости по отношению к этим поправкам.

Ещё одним из недостатков исходной модели Томаса-Ферми было предположение о слабой неоднородности потенциала, что нарушается в непосредственной близости от ядра. Это было учтено Вайцеккером [10] в виде так называемой градиентной поправки. Импульс электрона в основном состоянии (вблизи ядра) вычисляется как градиент волновой функции и, тем самым, выражается через градиент электронной плотности.

Но все вышеприведенные вопросы о поправках разом были решены Д. А. Киржницем [11]. Он переформулировал постановку задачи в операторном виде. Оператор матрицы плотности, определяемый так, что

$$\hat{\rho}\psi_n = \rho_n\psi_n,$$

где ρ_n — степень заполнения уровня n , в случае статистики Ферми-Дирака имеет вид:

$$\hat{\rho}(\hat{H}) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\hat{H} - \mu}{T}\right)}, \quad (1.12)$$

а сама плотность

$$\rho(\mathbf{r}) = \int e^{-i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar} \hat{\rho}(\hat{H}) e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar} \frac{2d^3p}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (1.13)$$

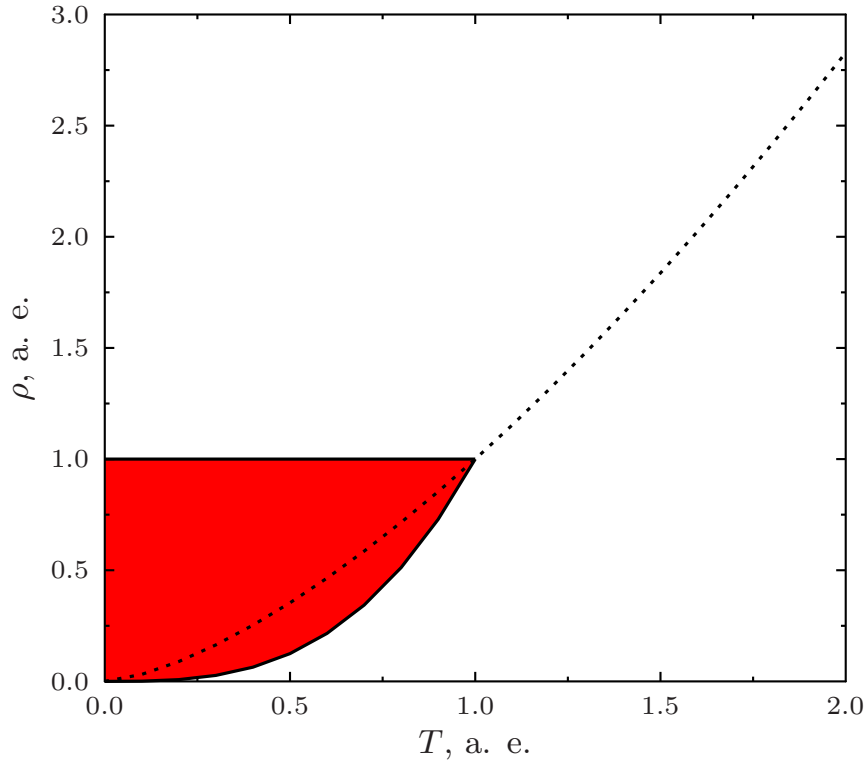


Рис. 1.1. Область применимости модели Томаса-Ферми. В области, выделенной красным, преобладают квантовые эффекты, и там модель неприменима. Пунктиром обозначена кривая вырождения: выше кривой газ вырожден, ниже — невырожден.

Гамильтониан исследуемой системы с учётом обменного взаимодействия имеет вид

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m_e} - eV(\mathbf{r}) - \hat{A},$$

где оператор обменного взаимодействия A с помощью (1.4) можно представить так:

$$\hat{A}(\mathbf{r}, \hat{\mathbf{p}}) = \int e^{-i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar} \frac{4\pi\hbar^2 e^2 \hat{\rho}(\hat{H}')}{|\mathbf{p} - \mathbf{p}'|^2} e^{i\mathbf{p}'\mathbf{r}/\hbar} \frac{d^3 p}{(2\pi\hbar)^3}. \quad (1.14)$$

Действие оператора $\hat{\rho}$ на функцию $e^{i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar}$ можно свести к действию на 1 заменой импульса на $\mathbf{p} - i\hbar\nabla$. Таким образом, без учёта обмена

$$\hat{\rho}(\hat{H}) = \frac{(\mathbf{p} - i\hbar\nabla)^2}{2m_e T} - \frac{V(\mathbf{r}) + \mu}{T} = \hat{\rho}(\hat{a} + \hat{b}).$$

Разложим ρ по коммутаторам:

$$\begin{aligned} \rho(\hat{a} + \hat{b}) &= \rho(a + b) + \frac{1}{2}[\hat{a}, \hat{b}]\rho''(a + b) + \\ &+ \frac{1}{6} \left([\hat{a}, [\hat{a}, \hat{b}]] + [[\hat{a}, \hat{b}], \hat{b}] \right) \rho'''(a + b) + \frac{1}{8}([\hat{a}, \hat{b}])^2 \rho^{IV}(a + b) + \dots \end{aligned} \quad (1.15)$$

Обозначив $\Phi = (V + \mu)/T$ и вычислив все коммутаторы, получим для вычисления плотности:

$$\begin{aligned} e^{-i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar} \hat{\rho}(\hat{H}) e^{-i\mathbf{p}\mathbf{r}/\hbar} &= \rho(\varepsilon) + \frac{i\hbar}{2m_e T} \rho''(\varepsilon) \mathbf{p} \nabla \Phi + \frac{\hbar^2}{4m_e T} \rho''(\varepsilon) \Delta \Phi - \\ &- \frac{\hbar^2}{6m_e T} \rho'''(\varepsilon) (\nabla \Phi)^2 + \frac{\hbar^2}{6(m_e T)^2} \rho'''(\varepsilon) (\mathbf{p} \nabla)^2 \Phi - \frac{\hbar^2}{8(m_e T)^2} \rho^{IV}(\varepsilon) (\mathbf{p} \nabla \Phi)^2, \end{aligned} \quad (1.16)$$

где $\varepsilon = p^2/(2m_e T) - (V(\mathbf{r}) + \mu)/T$. После интегрирования останутся только члены разложения порядка \hbar^2 .

Поправку к плотности за счёт обмена можно вычислить так (в атомных единицах):

$$\begin{aligned} \delta\rho_{\text{exc}}(\mathbf{r}) &= \int \left[\rho \left(\varepsilon - \frac{\hat{A}}{T} \right) - \rho(\varepsilon) \right] \frac{2d^3p}{(2\pi\hbar)^3} \simeq \\ &\simeq \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \int \frac{\hat{A}}{T} \rho(\varepsilon) \frac{d^3p}{(2\pi)^3} = \frac{2T\hbar^2}{\pi^3} \left[I'_{1/2}(\Phi) \right]^2, \end{aligned} \quad (1.17)$$

которая также имеет второй порядок по \hbar .

На самом деле, следует учесть оболочечную поправку, которая имеет тот же порядок малости. Для этого при расчёте плотности электронов нужно добавить сумму по орбитальным состояниям. Это было сделано в работе Г. В. Шпатаковской [12], но не учтено автором данной работы.

Итак, для плотности имеем:

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}) &= \frac{\sqrt{2}T^{3/2}}{\pi^2} \left[I_{1/2}(\Phi) + \frac{\hbar^2\sqrt{2}}{\pi\sqrt{T}} \left[I'_{1/2}(\Phi) \right]^2 + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\hbar^2\Delta\Phi}{12T} I''_{1/2}(\Phi) + \frac{\hbar^2(\nabla\Phi)^2}{24T} I'''_{1/2}(\Phi) \right]. \end{aligned} \quad (1.18)$$

Положив $\Phi = \Phi_0 + \hbar^2 \Phi_1$, где Φ_0 соответствует потенциалу Томаса-Ферми, а

$$\Phi_1 = \frac{\sqrt{2}}{6\pi\sqrt{T}} \left[I'_{1/2}(\Phi_0) + \zeta(\mathbf{r}) \right],$$

и записав уравнение Пуассона, получаем для $\zeta(\mathbf{r})$:

$$\Delta\zeta = \frac{4\sqrt{2T}}{\pi} \left(I'_{1/2}(\Phi_0)\zeta + Y'(\Phi_0) \right). \quad (1.19)$$

Здесь

$$Y(x) = I_{1/2}(x)I'_{1/2}(x) + 6 \int_{-\infty}^x \left[I'_{1/2}(t) \right]^2 dt. \quad (1.20)$$

Делая замену $\chi(x) = r\zeta(r)/r_0$, получаем краевую задачу для поправки:

$$\begin{cases} \frac{d^2\chi}{dx^2} = a \left[I'_{1/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) + xY'_{1/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) \right], \\ \chi(0) = 0, \quad \chi'(1) = \chi(1). \end{cases} \quad (1.21)$$

1.4. Термодинамические функции в модели Томаса-Ферми

В учебнике Зайцева [13] показано, что омега-потенциал ферми-газа

$$\Omega = -T \sum_k \ln \left[1 + \exp \left(-\frac{\varepsilon_k - \mu}{T} \right) \right], \quad (1.22)$$

а значит, свободная энергия:

$$F = -T \sum_k \ln \left[1 + \exp \left(-\frac{\varepsilon_k - \mu}{T} \right) \right] + \mu N \quad (1.23)$$

и, таким образом, для сферической ячейки в модели Томаса-Ферми в самосогласованном поле

$$\begin{aligned} F = -T \iint \ln \left[1 + \exp \left(-\frac{p^2/2m_e - V(\mathbf{r}) - \mu}{T} \right) \right] \frac{d^3p d^3r}{(2\pi\hbar)^3} - \\ - \frac{e^2}{2} \int n(\mathbf{r}) \left(V(\mathbf{r}) + \frac{Z}{r} \right) d^3r + \mu N. \end{aligned} \quad (1.24)$$

Интегралы берутся по сферической ячейке, и $V = \frac{4\pi}{3}r_0^3$. Энергию и давление можно вычислить по формулам

$$E = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V,$$

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T.$$

Вычисляя потенциал из краевой задачи (1.9) и поправку к нему (1.21), можно получить следующие формулы для давления и энергии:

$$P = \frac{(2T)^{5/2}}{6\pi^2} I_{3/2}(\phi(1)), \quad (1.25)$$

$$E = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \nu T^{5/2} \left[2I_{3/2}(\phi(1)) - 3 \int_0^1 I_{3/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) x^2 dx \right] - E_0, \quad (1.26)$$

где $E_0 = -0.76874512422$ — энергия связи электронов невозбужденного изолированного атома.

Для поправок:

$$\Delta P = \frac{T^2}{3\pi^3} [\chi(1)I_{1/2}(\phi(1)) + Y(\phi(1))], \quad (1.27)$$

$$\begin{aligned} \Delta E = \frac{2T^2}{3\pi^2} r_0^2 \left[\int_0^1 x \chi(x) I_{1/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) dx + \int_0^1 2x^2 Y \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) dx \right] + \\ + \frac{\sqrt{2T}}{6\pi} \chi'(0) - \Delta E_0, \end{aligned} \quad (1.28)$$

где $\Delta E_0 = -0.26990017$.

Очень важно, что модель Томаса-Ферми с поправками является автомодельной по атомному номеру Z . Это было установлено Н. Н. Калиткиным [14], и соответствующие формулы перехода имеют вид:

$$V = Z^{-1}V, \quad P = Z^{10/3}P, \quad \Delta P = Z^{8/3}\Delta P,$$

$$T = Z^{4/3}T, \quad E = Z^{7/3}E, \quad \Delta E = Z^{5/3}\Delta E.$$

1.5. Тепловая часть термодинамических функций электронов

Так как квантовые эффекты наиболее существенным образом проявляются при низких температурах, возникла следующая идея: что произойдёт, если вычесть из термодинамических функций электронов вклад при нулевой температуре? Влияние квантовых эффектов на выделенную таким образом тепловую часть должно сильно уменьшиться, и, тем самым, область применимости расширится в сторону низких температур.

Далее в работе будет вычислен тепловой вклад в давление и энергию

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

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

и будет определена область применимости и в этом случае.

Глава 2

Алгоритм расчёта термодинамических функций модели Томаса-Ферми и поправок к ней с заданной точностью

В предыдущей главе были приведены все необходимые теоретические сведения для дальнейшего численного решения краевых задач модели Томаса-Ферми с поправками. В этой главе будет показано, как реализован алгоритм расчёта.

В разделе 2.1 будет описана реализация алгоритма расчёта самосогласованного потенциала в модели Томаса-Ферми. Далее в 2.2 будет показано, как вычисляются квантовые и обменные поправки к потенциалу и, наконец, в 2.3 будет представлен метод вычисления термодинамических функций, а также их тепловых частей.

Подобный расчёт производился Н. Н. Калиткиным [14], но для данной работы требовалась большая точность вычислений для выделения тепловой части.

Все дифференциальные уравнения решались численно при помощи средств GNU Scientific Library [15] для языка программирования C.

2.1. Метод решения краевой задачи Томаса-Ферми

Вернёмся к краевой задаче для расчёта самосогласованного потенциала (1.9). Будем искать потенциал методом стрельбы, решая задачу Коши с начальными данными в точке $x = 1$. Реализация метода стрельбы состоит в следующем: некоторый отрезок с пробными значениями потенциала ϕ на пра-

вом конце выбирается таким образом, чтобы вычисленные в нуле значения лежали по разную сторону от заданного $\phi(0)$.

Обозначив $a = 4\sqrt{2T}r_0^2/\pi$, перепишем систему в виде:

$$\begin{cases} \phi'(x) = \xi(x), \\ \xi'(x) = axI_{1/2}\left(\frac{\phi}{x}\right), \\ \phi(1) = \xi(1) = \phi_{1,2}^{test}(1). \end{cases} \quad (2.1)$$

Так, методом деления отрезка $[\phi_1^{test}(1), \phi_2^{test}(1)]$ пополам, будем подбирать начальные данные до тех пор, пока не добьёмся нужной точности $|\phi_{1,2}^{test}(0) - \phi(0)| < \varepsilon$.

2.2. Метод решения краевой задачи для поправок к потенциалу

Рассмотрим теперь краевую задачу для поправки к потенциалу (1.21). В отличие от предыдущей, здесь возникают две трудности.

Первая трудность заключается в том, что в уравнение для поправки входит сам потенциал $\phi(x)$. Чтобы добиться нужной точности, будем решать краевую задачу для поправки совместно с задачей для самого потенциала. Поэтому, проделав процедуру, описанную в 2.1, приступаем к решению сле-

дующей задачи:

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi'(x) = \xi(x), \\ \xi'(x) = ax I_{1/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right), \\ \chi'(x) = \psi(x), \\ \psi'(x) = a \left[I'_{1/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) + x Y'_{1/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) \right], \\ \phi(1) = \xi(1) = \phi_1, \\ \chi(1) = \psi(1) = \chi_{1,2}^{test}(1), \end{array} \right. \quad (2.2)$$

где значения $\chi_{1,2}^{test}(1)$ также подбираются методом деления отрезка $[\chi_1^{test}(1), \chi_2^{test}(1)]$ пополам.

Вторая трудность связана с вычислением следующей производной:

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

В GNU Scientific Library имеются достаточно точные варианты функций Ферми-Дирака. Но для вычисления производной $I'_{-1/2}(x)$ нельзя воспользоваться рекуррентным соотношением $I'_k(x) = k I_{k-1}(x)$, так как соответствующий интеграл расходится. Вычислить эту производную помогло дифференцирование очень точной аппроксимации функции $I_{-1/2}(x)$ [16].

Итак, научившись находить потенциал и поправку к нему, можно перейти к вычислению термодинамических функций.

2.3. Вычисление термодинамических функций и их тепловых частей

Определив описанным в 2.1 методом $\phi(1)$, можно сразу вычислить давление по формуле (1.25). С энергией дело обстоит сложнее, так как в этом

случае нужно вычислять интеграл от функции, содержащей потенциал, значения которого определяются только решением системы (1.9). Поступим следующим образом: в формуле для энергии (1.26) сделаем верхний предел интегрирования $x = 1$ переменным:

$$E(x) = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} v T^{5/2} \left[2I_{3/2}(\phi(x)) - 3 \int_0^x I_{3/2} \left(\frac{\phi(t)}{t} \right) t^2 dt \right] - E_0$$

и продифференцируем по x :

$$E'(x) = \frac{3\sqrt{2}}{\pi^2} v T^{5/2} \left[I_{1/2}(\phi(x)) \phi'(x) - I_{3/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) x^2 \right]. \quad (2.3)$$

Теперь будем решать следующую задачу Коши:

$$\begin{cases} \phi'(x) = \xi(x), \\ \xi'(x) = ax I_{1/2} \left(\frac{\phi}{x} \right), \\ E'(x) = \frac{3\sqrt{2}}{\pi^2} v T^{5/2} \left[I_{1/2}(\phi(x)) \xi(x) - I_{3/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) x^2 \right], \\ \phi(0) = \phi_0, \quad \xi(0) = \xi_0 - \text{определяется при вычислении } \phi(0) \text{ в задаче (2.1)} \\ E(0) = \frac{2\sqrt{2}}{\pi^2} v T^{5/2} I_{3/2}(\phi(0)) - E_0 \end{cases} \quad (2.4)$$

и в точке $x = 1$ получим нужное значение энергии $E \equiv E(1)$. При этом все уравнения будут интегрироваться совместно и с заданной точностью.

Аналогично можно поступить и при вычислении поправок. Определив $\chi(1)$, мы сразу вычисляем поправку к давлению по формуле (1.27). В выражении для поправки к энергии делаем правый конец переменным:

$$\begin{aligned} \Delta E(x) = \frac{2T^2}{3\pi^2} r_0^2 \left[\int_0^x t \chi(t) I_{1/2} \left(\frac{\phi(t)}{t} \right) dt + \right. \\ \left. + \int_0^x 2t^2 Y \left(\frac{\phi(t)}{t} \right) dt \right] + \frac{\sqrt{2T}}{6\pi} \chi'(0) - \Delta E_0 \quad (2.5) \end{aligned}$$

дифференцируем по x

$$\Delta E'(x) = \frac{2T^2}{3\pi^2} r_0^2 \left[x\chi(x) I_{1/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) + 2x^2 Y \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) \right]$$

и решаем задачу Коши:

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi'(x) = \xi(x), \\ \xi'(x) = ax I_{1/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right), \\ \chi'(x) = \psi(x), \\ \psi'(x) = a \left[I'_{1/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) + x Y'_{1/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) \right], \\ \Delta E'(x) = \frac{2T^2}{3\pi^2} r_0^2 \left[x\chi(x) I_{1/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) + 2x^2 Y \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) \right], \\ \phi(0) = \phi_0, \quad \xi(0) = \xi_0, \\ \chi(0) = 0, \quad \psi(0) = \psi_0, \\ \Delta E(0) = \frac{\sqrt{2T}}{6\pi} \chi'(0) - \Delta E_0, \end{array} \right. \quad (2.6)$$

определив, тем самым, $\Delta E(1) \equiv \Delta E$.

Вычисленные таким способом значения энергии и давления при очень низких температурах в пределах заданной точности соответствуют решению уравнения Томаса-Ферми при нулевой температуре. Поэтому при вычислении тепловой части будем пользоваться результатами уже описанной процедуры для достаточно низких температур.

Глава 3

Результаты

В этой главе приведены результаты расчётов вышеописанным способом для конкретных примеров.

В разделе 3.1 приведены зависимость тепловой части теплоёмкости и давления в зависимости от температуры на разных изохорах для алюминия. Производится сравнение с более точными методами функционала плотности VASP (в псевдопотенциальном приближении) и full-potential linear-muffin-tin-orbital (в полноэлектронном приближении).

Далее в 3.2 представлены области применимости модели для водорода и алюминия при разных значениях относительной поправки.

3.1. Вычисление тепловой части давления и теплоёмкости для алюминия

Ниже представлены результаты расчётов тепловой части давления и теплоёмкости для алюминия на разных изохорах, объем ячейки V_0 соответствует нормальной плотности алюминия. Сравнение с более точными моделями показывает, что поправка к давлению приводит к завышению его истинной величины. Это может быть вызвано тем, что не учтены поправки, которые могли бы скомпенсировать вклад квантовых и обменных поправок.

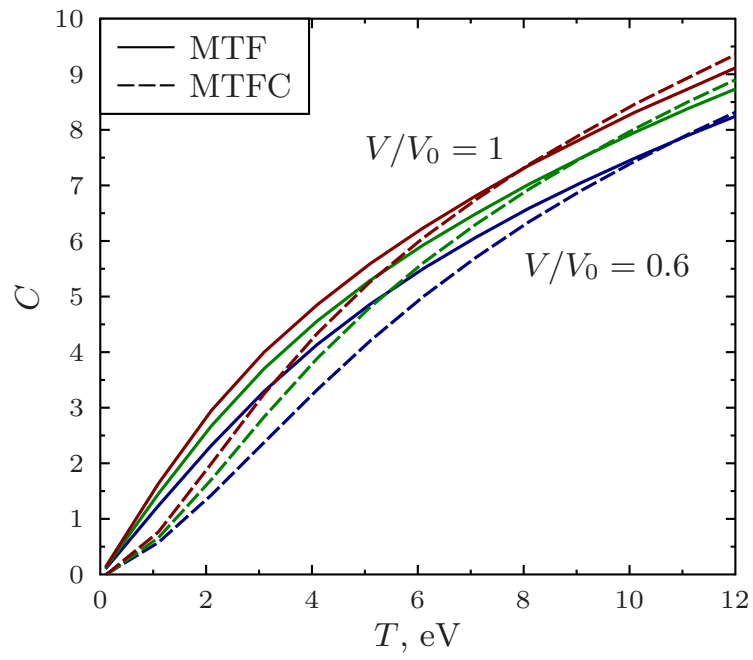


Рис. 3.1. Результаты расчёта изохор для теплоёмкости по МТФ и МТФП. V_0 соответствует нормальной плотности. Центральная изохора: $V/V_0 = 0.8$.

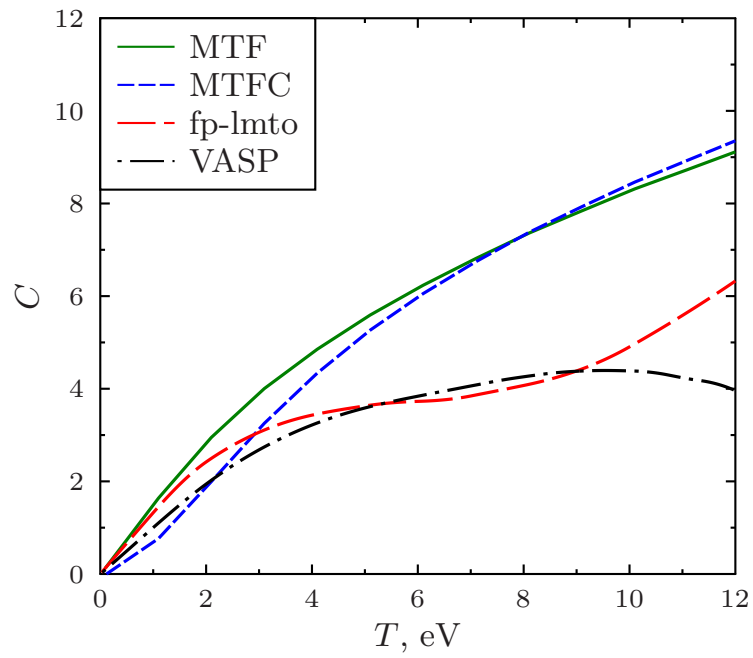


Рис. 3.2. Зависимость теплоёмкости от температуры при нормальной плотности по разным моделям.

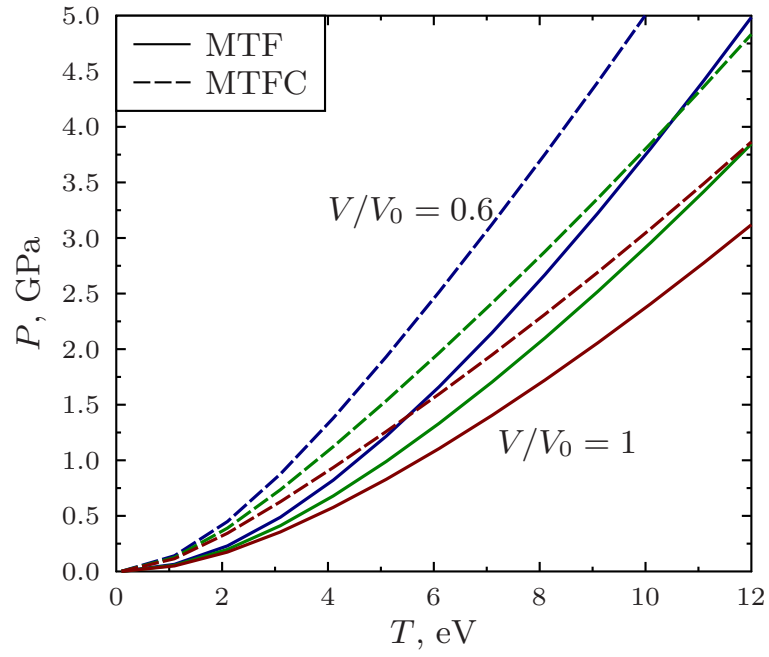


Рис. 3.3. Результаты расчёта изохор для тепловой части давления по МТФ и МТФП. V_0 соответствует нормальной плотности. Центральная изохора: $V/V_0 = 0.8$.

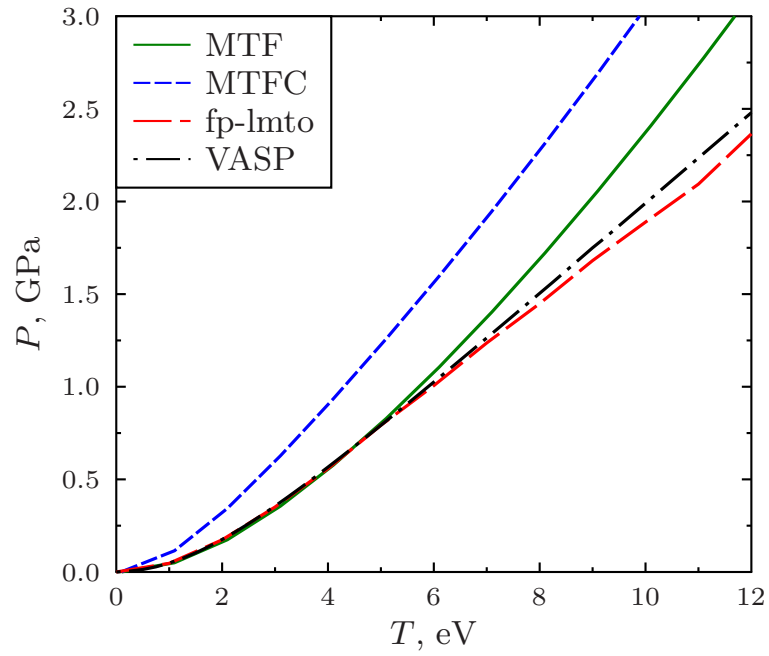


Рис. 3.4. Зависимость тепловой части давления от температуры при нормальной плотности по разным моделям.

3.2. Вычисление области применимости модели для водорода и алюминия

Расчёты области применимости модели Томаса-Ферми и её тепловой части для разной величины относительной поправки к энергии приведены ниже. Следует отметить, что для тепловой части область применимости действительно расширяется в сторону низких температур, как и предполагалось в 1.5.

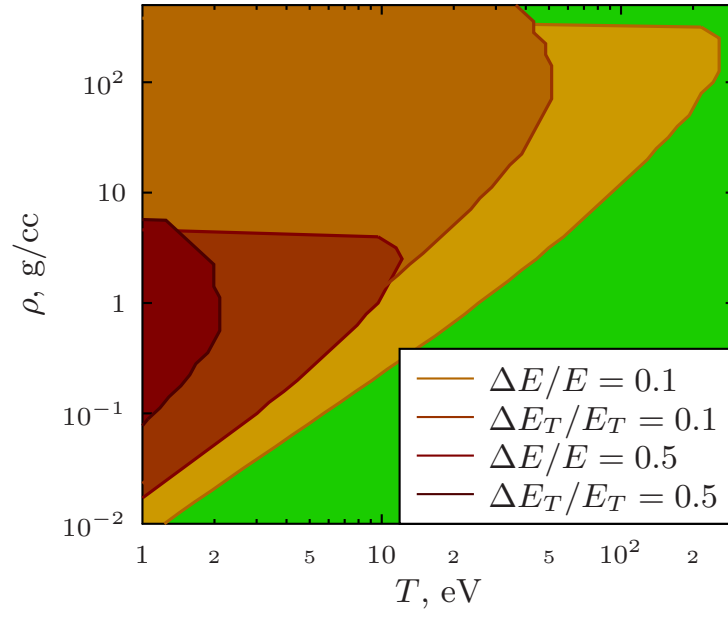


Рис. 3.5. Области применимости для МТФ и её тепловой части для водорода. Граница определялась по сравнению величины энергии и поправки к ней. В зелёной области модель применима.

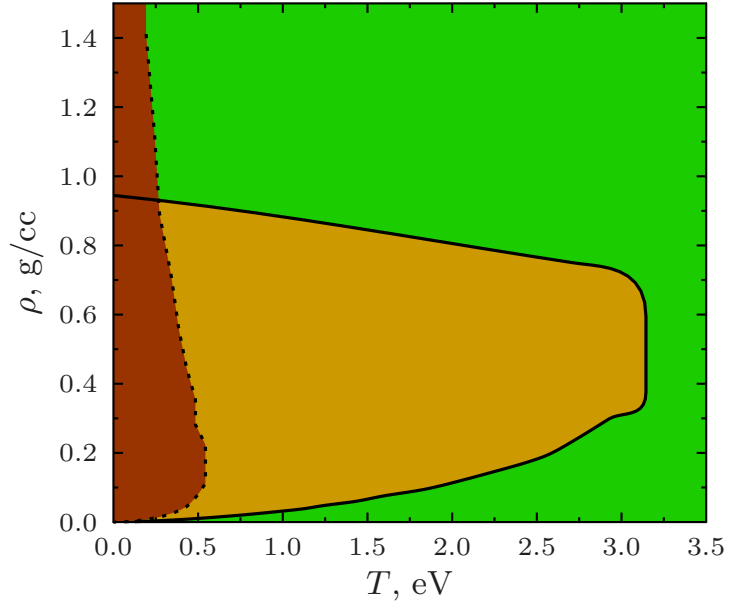


Рис. 3.6. Область применимости МТФ и её тепловой части по параметру $\Delta E/E = 1.0$ для водорода. Модель применима в зелёной области.

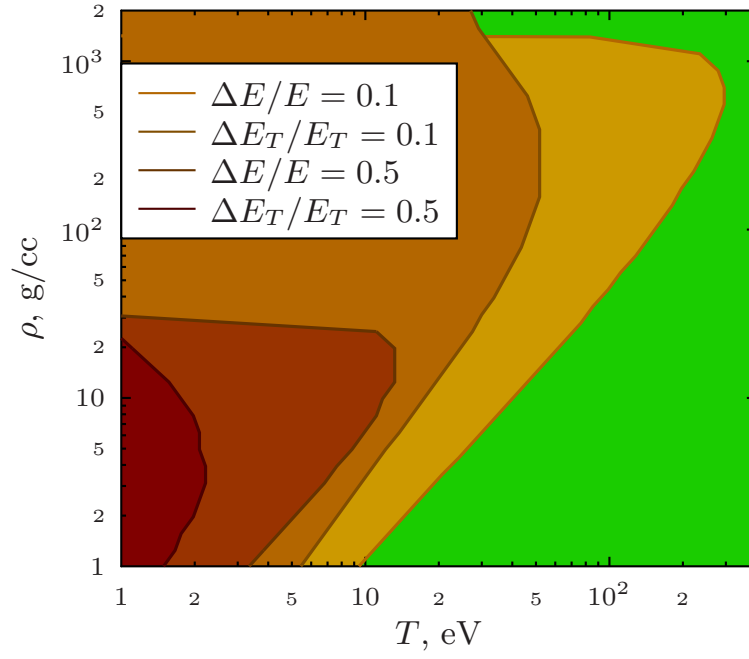


Рис. 3.7. Области применимости для МТФ и её тепловой части для алюминия. Граница определялась по сравнению величины энергии и поправки к ней. В зелёной области модель применима.

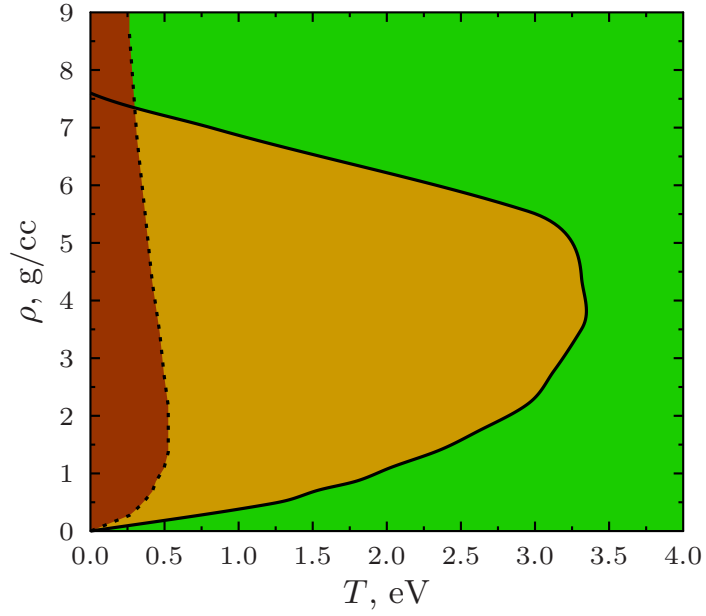


Рис. 3.8. Область применимости МТФ и её тепловой части по параметру $\Delta E/E = 1.0$ для алюминия. Модель применима в зелёной области.

Заключение

В ходе выполнения данной работы:

- Разработан и реализован на языке C алгоритм расчёта термодинамических функций по модели Томаса-Ферми с поправками с заданной точностью.
- Вычислены теплоёмкость и давление на изохорах для алюминия.
- Построены границы применимости модели Томаса-Ферми по отношению к квантовой и обменной поправкам для водорода и алюминия по энергии при относительных поправках 0.1, 0.5, 1.0.
- Те же границы построены для тепловой части. Отмечено, что область применимости в этом случае действительно расширилась в область низких температур.
- В дальнейшем планируется разработать алгоритм расчёта оболочечной поправки.

Список литературы

1. Гамбош П. Статистическая теория атома и её применения. Москва: Издательство Иностранной Литературы, 1951.
2. Wigner E. // Phys. Rev. 1934. Vol. 46. P. 1002.
3. Thomas L. // Proc. Cambr. Phil. Soc. 1926. Vol. 23. P. 542.
4. Fermi E. // Rend. Ac. Lincei. 1927. Vol. 6. P. 602.
5. Feynman R. P., Metropolis N., Teller E. Equations of State of Elements Based on the Generalized Fermi-Thomas Theory // Phys. Rev. 1949. Vol. 75, no. 10. P. 1561–1573.
6. А. Ф. Никифоров В. Б. У., В. Г. Новиков. Квантово-статистические модели высокотемпературной плазмы. Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2000.
7. Д. А. Киржниц Г. В. Ш., Ю. Е. Лозовик. Статистическая модель вещества // УФН. 1975. Vol. 117, no. 1. P. 3–47.
8. Dirac P. A. M. // Proc. Cambr. Phil. Soc. 1930. Vol. 26. P. 376.
9. Gombas P. // Zs. f. Phys. 1943. Vol. 121. P. 523.
10. Weizsacker C. F. // Zs. f. Phys. 1935. Vol. 96. P. 431.
11. Киржниц Д. А. // ЖЭТФ. 1957. Vol. 32, no. 1. P. 115.
12. Шпатаковская Г. В. // Препринт ИПМ. 1984. no. 8.
13. Зайцев Р. О. Статистическая физика. Москва: МФТИ, 2004.
14. Н. Н. Калиткин Л. В. К. Таблицы термодинамических функций вещества при высокой концентрации энергии // Препринт, ИПМ АН СССР. 1975.
15. GNU S. L. www.gnu.org/software/gsl/.
16. Antia H. M. Rational Function Approximations for Fermi-Dirac Integrals // The Astrophysical Journal Supplement Series. 1993. Vol. 84. P. 101–108.