

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Квазиклассическая модель строения вещества

Г.В. Шпатаковская

Рассмотрен современный квазиклассический метод описания свойств электронной компоненты вещества, развитый за последние десятилетия, и приведён ряд задач квантовой физики, решённых с его помощью. В основе метода лежит статистическая модель Томаса–Ферми, а её обобщение достигается в результате введения аддитивных поправок, учитывающих различные физические эффекты, в том числе оболочечную структуру электронного спектра. Применение квазиклассического метода к исследованию строения вещества и конечных систем позволило, в частности, провести анализ осцилляций полной энергии электронов как функции их числа в одномерной квантовой точке, описать пространственные осцилляции в распределении электронной плотности в атомах и атомных кластерах, а также ступенчатую зависимость степени и энергии ионизации от температуры в бoльцмановской плазме, оценить потенциалы ионизации свободных ионов, объяснить и количественно описать различие характера осцилляций в спектрах масс металлических кластеров.

PACS numbers: 31.15.bt, 36.40.Cg, 52.25.Kn, **64.10. + h**, **71.10. – w**, 71.15.Mb

DOI: 10.3367/UFNr.0182.201205a.0457

Содержание

1. Введение (457).
2. Квазиклассическая модель одномерной квантовой точки (460).
 - 2.1. Одномерная квантовая точка в модели Томаса–Ферми.
 - 2.2. Поправки к плотности. 2.3. Условие квантования и поправки к энергии. 2.4. Результаты расчётов.
3. Усреднённое описание сферически-симметричных электронных систем (463).
 - 3.1. Свободный ион в модели Томаса–Ферми. Потенциалы ионизации и статистические суммы. 3.2. Обобщённая модель Томаса–Ферми.
4. Зависимость свойств системы от типа потенциала (468).
 - 4.1. Потенциалы в сферически-симметричных многоэлектронных системах. 4.2. Одночастичные спектры в атомах и ионах. 4.3. Пространственные осцилляции плотности в атоме и металлическом кластере. 4.4. Распределение электронной плотности в атомной ячейке сжатого вещества.
5. Термодинамика электронной компоненты плазмы в квазиклассическом приближении (473).
 - 5.1. Квазиклассическое уравнение состояния плазмы в модели Томаса–Ферми. 5.2. Поправки к плотности и термодинамическим величинам. 5.3. Градиентные поправки к модели Томаса–Ферми в системах разной размерности. 5.4. Оболочечная поправка при высоких температурах. 5.5. "Горячий" метод оценки потенциалов ионизации ионов.
6. Широкодиапазонное уравнение состояния вещества (479).

- 6.1. Обобщённое условие квантования. 6.2. Исправление статистической модели вещества в окрестности ядер. 6.3. Автомодельное уравнение состояния вещества.
7. Оболочечные эффекты в металлических кластерах (486).
 - 7.1. Спектры масс металлических кластеров. 7.2. Оболочечная поправка к числу состояний. 7.3. Жёсткий потенциал. 7.4. Мягкий потенциал.
8. Заключение (491).
9. Приложения (492).
 - Приложение А. Приложение Б.
- Список литературы (492).

*Посвящается памяти
Давида Абрамовича Киржница*

1. Введение

Более 35 лет прошло после публикации обзора [1], в котором описывалось применение квазиклассического метода, основанного на статистической модели Томаса–Ферми (ТФ, TF), к вычислению характеристик многоэлектронных систем. За это время метод усовершенствовался и расширилась область его возможного применения, в частности, за счёт наноразмерных объектов. Такие конечные системы, как кластеры, квантовые точки, нанопроводники, фуллерены и подобные электрон-ионные комплексы, являются удобным для исследования объектом квазиклассической физики, поскольку содержат достаточно большое число частиц и проявляют квантовые свойства.

Цель настоящего обзора состоит в том, чтобы представить современный квазиклассический метод и ряд задач, решённых с его помощью. Рассмотрен квазиклассический способ описания локальных и интегральных характеристик атомов и ионов, металлических кластеров и квантовых точек, продемонстрирована эффектив-

Г.В. Шпатаковская. Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН,
Миусская пл. 4, 125047 Москва, Российская Федерация
Тел. (499) 978-13-14. Fax (499) 972-07-37
E-mail: shpagalya@yandex.ru

Статья поступила 27 мая 2011 г.,
после доработки 15 июля 2011 г.

ность метода для расчёта уравнения состояния плазмы, показана возможность качественного и количественного квазиклассического анализа результатов, полученных более сложными методами квантовой механики.

Содержание обзора практически не пересекается по тематике с известной монографией [2], в которой используется несколько иной подход и больший акцент сделан на задачах ядерной и мезоскопической физики.

Метод функционала плотности [3] в представлении Кона – Шэма — наиболее эффективный метод исследования свойств системы взаимодействующих фермионов во внешнем поле — приводит к необходимости решения уравнений типа уравнения Хартри для определения волновых функций и спектра квазичастичных состояний. С увеличением числа частиц N_e в системе трудности решения такой задачи существенно возрастают, тогда как условия применимости модели ТФ улучшаются. Эта модель, как было показано ещё Дираком [4], соответствует главному члену разложения характеристик системы по параметру квазиклассичности

$$\xi = \frac{1}{2\pi} \left| \frac{d\lambda}{d\mathbf{r}} \right| = \hbar \left| \frac{\nabla \mathbf{p}}{p^2} \right| \ll 1. \quad (1.1)$$

Здесь $\lambda(\mathbf{r})$ — длина волны частицы, $\mathbf{p}(\mathbf{r})$ — её характерный импульс, $\mathbf{r}$ — радиус-вектор частицы. В одномерном случае параметр квазиклассичности обратно пропорционален числу частиц ($\xi \propto N_e^{-1}$), в двумерном — квадратному корню из числа частиц ($\xi \propto N_e^{-1/2}$), в трёхмерном — корню третьей степени ($\xi \propto N_e^{-1/3}$). Таким образом, чем больше в системе частиц, тем более оправдано использование квазиклассического приближения, т.е. тем меньше поправки к модели ТФ, отличающие её результаты от квантово-механических.

Первоначально модель ТФ была предложена для описания многоэлектронной системы при нулевой [5, 6] и конечной [7] температурах при предположении о локальной справедливости формул идеального газа фермионов во внешнем поле. В этом случае уравнение Пуассона с соответствующими граничными условиями замыкает идеально-газовую связь плотности n_e и потенциала V :

$$\Delta V(\mathbf{r}) = 4\pi n_e(\mathbf{r}), \quad n_e(\mathbf{r}) = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{3/2} I_{1/2} \left(\frac{\mu - V(\mathbf{r})}{T} \right), \quad (1.2)$$

и приводит к уравнению ТФ для самосогласованного потенциала $V(\mathbf{r})$. Здесь $I_{1/2}(x)$ — функция Ферми – Дирака (см. приложение А), μ — химический потенциал, T — температура. Такая модель позволяет вычислять различные характеристики свободных атомов и ионов [8 – 18], широко используется в задачах физики вещества с высокой плотностью энергии, а также находит применение в задачах физики твёрдого тела (см., например, [19 – 21]), ядерной и молекулярной физики.

Модель ТФ очень проста и физически наглядна, но в ней не учитываются многие важные физические эффекты: корреляционные (corr), обменные (ex), градиентные (qu), оболочечные (sh), осцилляционные (osc). Наличие малого параметра ξ в многочастичной системе ($N_e \gg 1$) позволяет физически обоснованно совершенствовать модель, аддитивно вводя в неё независимые поправки, обусловленные перечисленными эффектами, что приводит к следующему выражению для плотности числа частиц в квазиклассическом приближении:

$$n_e \simeq n_{\text{TF}} + \delta n_{\text{corr}} + \delta n_{\text{ex}} + \delta n_{\text{qu}} + \delta n_{\text{sh}} + \delta n_{\text{osc}}. \quad (1.3)$$

Ещё одно важное соотношение, вывод которого приведён в [1], даёт связь между малыми поправками к плотности и к свободной энергии системы частиц¹:

$$\Delta F = - \int_{-\infty}^{\mu_{\text{TF}}} d\mu' \int d\mathbf{r} \delta n_e(\mathbf{r}, \mu'; T). \quad (1.4)$$

Таким образом, в последовательно квазиклассическом приближении расчёты сводятся к вычислению фигурирующих в правой части (1.3) поправок к плотности. Имея выражение для поправки к плотности за счёт того или иного эффекта и используя соотношение (1.4), можно на основе модели ТФ построить квазиклассическую термодинамику системы фермионов с учётом всех физически важных эффектов. Во многих случаях полученные таким методом квазиклассические результаты практически не отличаются от результатов более сложных моделей и при этом позволяют дать физически наглядную интерпретацию имеющимся зависимостям. Эффективность квазиклассического подхода при решении задач квантовой физики продемонстрирована в данном обзоре.

Корреляционные эффекты не являются предметом нашего специального рассмотрения. Однако отметим проведённое в работе [24] квазиклассическое исследование источников нелокальности, которое показало, что использование приближения локальной плотности для корреляционной поправки может быть обосновано для нулевой температуры лишь при высокой плотности, а в случае высоких температур это приближение заведомо неприменимо. На практике для неоднородных систем зависимость корреляционной энергии от плотности получают, аппроксимируя результаты численных расчётов, причём эти зависимости различны в разных диапазонах изменения параметров (см., например, [25 – 33]).

Обменные эффекты описывают влияние принципа Паули на взаимодействие частиц. Они сводятся к ослаблению кулоновского отталкивания и не нарушают представление о независимости частиц, свойственное приближению самосогласованного поля. Соответствующая поправка к свободной энергии может быть записана в виде (1.4)

$$\Delta F_{\text{ex}} = -\pi \int_{-\infty}^{\mu} d\mu' \int d\mathbf{r} \left(\frac{\partial n_e}{\partial \mu'} \right)^2. \quad (1.5)$$

Здесь и ниже $\mu = \mu_{\text{TF}}$. Квантовая градиентная поправка низшего, второго порядка,

$$\Delta F_{\text{qu}} = -\frac{\pi}{6} \int n_e \frac{\partial n_e}{\partial \mu} d\mathbf{r}, \quad (1.6)$$

имеет тот же порядок малости по параметру квазиклассичности, что и обменная поправка [34]. Их совокупный вклад учтён в модели ТФ с квантовыми и обменными поправками (ТФП, TFC) [1, 35 – 37], которая широко используется в физике вещества с высокой плотностью энергии [38]. Присущие модели ТФП недостатки — отсутствие согласования с теорией возмущений в пределах высокого сжатия и высокой температуры, а также расходимость градиентных поправок к энергетическим величинам в местах локализации ядер — можно устра-

¹ В рамках теории функционала плотности можно показать [22, 23] (см. раздел 5.2), что это соотношение имеет более общий характер.

нить путём аккуратного учёта окрестности ядер [39–43]. Такой учёт приводит к модифицированному виду известной поправки Скотта [44–47].

Напомним, что квазиклассическая физика использует язык характеристик классического движения частицы в соответствующем потенциале. В частности, квазиклассическая функция Грина $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon)$, которая равна в совпадающих точках функции распределения частиц в фазовом пространстве, представляет собой сумму вкладов возможных траекторий классического движения частицы с энергией ε между точками $\mathbf{r}, \mathbf{r}'$. Главный вклад, член Томаса – Ферми, даёт самая короткая траектория, связывающая точки $\mathbf{r}, \mathbf{r}'$ [1, 48]. Траектории с отражением от точек поворота с неполным циклом ответственны за пространственные осцилляции плотности — осцилляционные (интерференционные) эффекты, а полностью циклические замкнутые траектории — за оболочечные эффекты (вследствие дискретности спектра связанных состояний).

Оболочечная структура одночастичных спектров в атомах и ионах проявляется, например, в немонотонной зависимости свойств элементов от атомного номера в таблице Менделеева, в осцилляциях в распределении радиальной плотности электронов в атоме, в ступенчатом ходе температурных зависимостей степени и энергии ионизации плазмы. Традиционные статистические модели дают регулярные, монотонные функции соответствующих параметров, передавая лишь их усреднённое поведение. Такой недостаток статистического подхода казался непреодолимым, и в литературе не раз высказывалось мнение, что описание этих нерегулярностей возможно лишь в рамках точного квантово-механического рассмотрения.

Однако ещё в работах [48, 49] (см. также [1]) было показано, что оболочечные и осцилляционные эффекты могут быть описаны на основе выделения главных по параметру квазиклассичности членов в выявленных неаналитических зависимостях физических величин. Развитие этой идеи для исследования оболочечных эффектов в термодинамике вещества с высокой концентрацией энергии привело к обобщению теории оболочечных эффектов на случай конечных температур. Была рассмотрена также зависимость оболочечной поправки от степени сжатия вещества [50–53] и, в частности, получило теоретическое объяснение вызвавшее в своё время большой резонанс предсказание [49] (см. также [1]) о возрастающей роли оболочечных эффектов при холодном сжатии.

В ряде работ [12, 13, 54, 55] оболочечные эффекты разными способами были учтены для случая свободных атомов.

Теория осцилляционных эффектов и квазиклассического описания пространственного распределения электронной плотности в электрон-ионных системах развита в работах [56–58] на основе принципов, предложенных в [48].

При квазиклассическом исследовании свойств многоэлектронных систем часто используется приближение центральной симметрии: вещество в приближении сферических ячеек Вигнера – Зейтца [59], свободные атомы и ионы, сферические кластеры, ядра. Оказывается, что центральный самосогласованный потенциал притяжения $V(r)$ в перечисленных системах может быть отнесён к одному из двух типов: 1) конечных в центре, кластерных (ядерных) потенциалов, 2) атомных (ионных) потенциалов, имеющих в центре кулоновскую особенность. Описание градиентных, оболочечных и осцилляционных

эффектов существенно зависит от того, к какому типу относится потенциал в рассматриваемой задаче. В частности, применение квазиклассического приближения к задачам с кулоновской особенностью связано с дополнительными сложностями из-за нарушения условия квазиклассичности в центре системы [39–43]. Также имеются большие различия в виде одночастичных спектров [60] и возможных классических траекторий движения [61, 62].

Квазиклассические методы, как отмечено выше, успешно применялись и к описанию свойств конечных систем [63]: ядер, кластеров, нанопроводников, квантовых точек. Большой интерес представляют атомные, в частности металлические, кластеры — комплексы размером от нескольких частиц до нескольких десятков тысяч атомов [64, 65]. Их исследование даёт возможность изучения эволюции свойств вещества при переходе от атомных масштабов к масштабам твёрдого тела. Оболочечным эффектам в ядрах и кластерах, их связи с классическими периодическими траекториями посвящены, например, работы [58, 61–70].

Одна из задач физики атомных кластеров состоит в объяснении осцилляций в экспериментальных спектрах масс — зависимости числа N -атомных кластеров от N . В частности, известно, что характерной особенностью спектров масс кластеров натрия является наличие "магических" чисел: кластеров с такими числами заметно больше по сравнению с соседними. С увеличением числа N наблюдается уменьшение амплитуды этих отклонений, затем снова увеличение и т.д., т.е. имеют место осцилляции с биениями. С возрастанием температуры эти эффекты затухают. У металлических кластеров алюминия спектры масс выглядят совершенно по-другому. Применение квазиклассических методов [23, 61, 62] позволяет количественно описать и объяснить эти различия.

Отметим, что кроме последовательно квазиклассического аддитивного подхода (1.3), (1.4) в литературе используется также иная квазиклассическая модель, так называемая обобщённая модель ТФ (ОТФ, ЕТФ). В этой модели, например, при нулевой температуре в функционале энергии

$$E[n] = K[n] + \int \left[V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} V_{\text{int}}(\mathbf{r}) \right] n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{\text{xc}}[n], \quad (1.7)$$

$$\int n(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N_e, \quad (1.8)$$

системы N_e электронов с потенциалом взаимодействия $V_{\text{int}}(\mathbf{r})$ во внешнем поле $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ для кинетической энергии $K[n]$ используется выражение, включающее в себя кроме идеально-газового члена градиентную поправку низшего, второго порядка, а иногда и следующего, четвёртого. При этом обменный и корреляционный члены (x_c) также могут равноправно включаться в полный функционал энергии. Таким образом, его экстремум даёт уравнение для плотности, в котором самосогласованно учтены градиентные, обменная и корреляционная поправки.

Хотя модель ОТФ не может быть теоретически обоснована, она более адекватно описывает распределение плотности, чем модель ТФ, и широко применяется для расчёта плавного, усреднённого поведения различных характеристик фермионных систем в ядерной физике [71] и физике металлических кластеров [66], а также для описания свойств сжатого [72] и нагретого [25] вещества. Оболочечные и осцилляционные эффекты игнорируются при таком способе описания.

Обзор имеет следующую структуру.

В разделе 2 на примере описания свойств одномерной квантовой точки [73] продемонстрирован последовательно квазиклассический метод [58] с использованием аддитивных поправок (1.3), (1.4).

В разделе 3 различные квазиклассические модели используются для расчёта усреднённых локальных и интегральных характеристик свободных атомов и ионов, объёмных и полых атомных кластеров.

В разделе 4 проанализированы особенности одночастичных спектров для двух типов центральных потенциалов, характерных для атомно-ионных и ядерно-кластерных систем. Предложен квазиклассический метод описания пространственных осцилляций плотности в этих двух системах.

В разделе 5 обсуждается использование модели ТФ и различных поправок к ней для расчёта уравнения состояния электронной компоненты бальмановской плазмы, рассматривается вид градиентных поправок в системах разной размерности.

В разделе 6 квазиклассическая модель уравнения состояния с учётом оболочечных эффектов обобщается на случай вырожденного вещества и предлагается автономное широкодиапазонное уравнение состояния электронной компоненты вещества с высокой плотностью энергии.

Раздел 7 посвящён квазиклассическому описанию оболочечных эффектов в характеристиках металлических кластеров.

Везде ниже, если не оговорено иное, используются атомные единицы: $\hbar = m_e = e = 1$, массы $[m] = 9,11 \times 10^{-28}$ г, длины $[L] = a_0 = 5,29 \times 10^{-9}$ см, плотности $[n] = 6,75 \times 10^{24}$ см $^{-3}$, массовой плотности $[\rho] = 11,2$ г см $^{-3}$, давления $[P] = 294,18$ Мбар, энергии и температуры $[E] = [T] = 27,21$ эВ.

2. Квазиклассическая модель одномерной квантовой точки

В этом разделе на простом одномерном примере продемонстрировано применение квазиклассического метода аддитивных поправок. С помощью разложения по параметру квазиклассичности получены выражения для градиентных, оболочечных, осцилляционных поправок к плотности и энергии, а также показано, что использование модели ТФ с этими поправками не только даёт результаты, совпадающие с полученными более сложным и трудоёмким методом функционала плотности, но и позволяет наглядно выделять в этих результатах вклад каждого физического эффекта и анализировать его зависимость от параметров задачи.

Исследуемый одномерный пример взят из работы [73]. Рассматривается система заряженных частиц (одномерная квантовая точка), движение которых ограничено с двух сторон в направлении оси x потенциалом удержания $V_{\text{ext}}(x)$ и однородно в поперечных направлениях y и z . Физическим примером такой системы в грубом приближении можно считать систему подвижных электронов в графене, в котором свободное движение электрона возможно только в двух измерениях, а движение в перпендикулярном направлении квантуется [74–76].

В работе [73] одномерная квантовая точка описана тремя разными методами: Томаса–Ферми, Струтинского [2, 77] и функционала плотности в приближении

Кона–Шэма. Способ вычисления поправок к локальным и интегральным характеристикам этой системы в модели ТФ (см. разделы 2.2, 2.3) и сравнение с результатами метода функционала плотности (раздел 2.4) более подробно изложены в нашей работе [58].

2.1. Одномерная квантовая точка в модели Томаса–Ферми

В одномерной модели ТФ функция распределения в фазовом пространстве имеет вид $f(x, p) = \theta(p_\mu^2(x) - p^2)$. Её интегрирование по p (с последующим делением на объём одного состояния 2π) даёт связь плотности с импульсом Ферми $n_e(x) = p_\mu(x)/\pi$ без учёта спина. Здесь $p_\mu(x) = \sqrt{2(\mu - V(x))}$, $V(x) = V_{\text{int}}(x) + V_{\text{ext}}(x)$ — самосогласованный потенциал, $V_{\text{int}}(x)$ — потенциал взаимодействия частиц, удовлетворяющий уравнению Пуассона $V_{\text{int}}''(x) = -4\pi e^2 n_e(x)$, энергия Ферми μ определяется из условия нормировки на число частиц N_e , используемый в разделе 2 параметр взаимодействия e измеряется в единицах электронного заряда. Отсюда получаем, что распределение электронной плотности $n_e(x)$ удовлетворяет уравнению вида [73]

$$\frac{\pi^2}{2} [n_e^2(x)]'' - 4\pi e^2 n_e(x) + V_{\text{ext}}''(x) = 0. \quad (2.1)$$

В том же приближении плотность кинетической энергии определяется через интеграл по импульсу p от величины $(p^2/2)f(x, p)$ и полная энергия электронов

$$E_{\text{TF}} = \int_{-\infty}^{\infty} n_e(x) \left[\frac{\pi^2 n_e^2(x)}{6} + V_{\text{ext}}(x) + \frac{1}{2} V_{\text{int}}(x) \right] dx. \quad (2.2)$$

В работе [73] исследовалась конкретная система с потенциалом удержания $V_{\text{ext}}(x) = gx^4$ (в расчётах полагалось $g = 0,5$) и граничными условиями $n_e'(0) = 0$, $n_e(x = \pm\infty) = 0$. Можно показать [58], что уравнение (2.1) с таким биквадратичным потенциалом обладает свойством подобия по числу электронов N_e :

$$x_{N_e} = x_1 N_e^{1/3}, \quad n_e^{(N_e)}(x_{N_e}) = n_e^{(1)}(x_1) N_e^{2/3}, \\ \mu_{N_e} = \mu_1 N_e^{4/3}, \quad E_{N_e} = E_1 N_e^{7/3}. \quad (2.3)$$

Из решения уравнения ТФ (2.1) с $N_e = 1, e = 1$ следует, что самосогласованный потенциал $V(x)$ имеет вид симметричной двойной ямы, разделённой барьером, причём энергия Ферми μ находится вблизи "горба" этого барьера (рис. 1). В теории проводимости квантовой точки [78] важную роль играет величина изменения полной энергии электронов при добавлении в систему одного электрона, т.е. химический потенциал, а также производная от этой величины по числу частиц. При нулевой температуре химический потенциал совпадает с энергией Ферми μ , и свойство подобия (2.3) позволяет провести соответствующее дифференцирование аналитически:

$$\mu_{N_e} = \frac{\partial E_{N_e}}{\partial N_e} = \frac{7}{3} E_1 N_e^{4/3}, \quad \chi_{N_e} = \frac{\partial \mu_{N_e}}{\partial N_e} = \frac{4}{3} \mu_1 N_e^{1/3}. \quad (2.4)$$

Из соотношений (2.3), (2.4) получаются соответствующие зависимости для полной энергии электронов E и величины χ в модели ТФ: $E_1 = 3\mu_1/7$, $\chi_1 = 4\mu_1/3$.

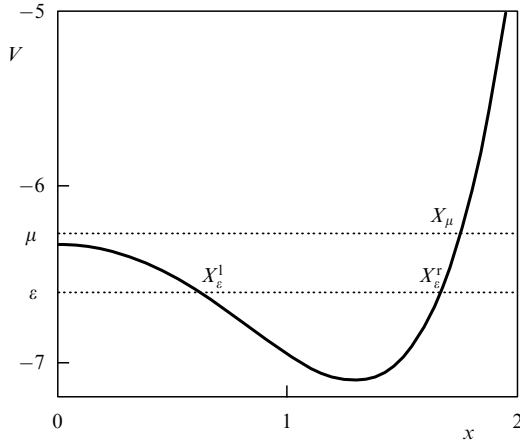


Рис. 1. Самосогласованный потенциал $V(x) = V(-x)$ в одномерной квантовой точке с $V_{\text{ext}}(x) = x^4/2$. Расчёт по модели ТФ для заряда $e = 1$ и числа электронов $N_e = 1$ — сплошная линия. Пунктирные линии — энергия Ферми μ и уровень энергии ε ; X_ε^l , X_ε^r , X_μ — соответствующие точки поворота.

2.2. Поправки к плотности

Для получения поправок к плотности ТФ вида (1.3) выражаем плотность электронов $n_e(x) = \sum_n |\psi_n(x)|^2$ (спин не учитываем, как и в [73]) через одночастичные волновые функции. Используем для определения спектра одночастичных энергий $\varepsilon(n)$ условие квантования²

$$S_\varepsilon^0 = \int_{X_\varepsilon^l}^{X_\varepsilon^r} dx p_\varepsilon(x) = \hbar(\pi n + \alpha_\varepsilon^l + \alpha_\varepsilon^r), \quad (2.5)$$

а для волновых функций — квазиклассическое приближение с учётом следующих членов разложения по параметру квазиклассичности [79, 80]. В формуле (2.5) X_ε^l , X_ε^r — соответственно левая и правая точки поворота, α_ε^l , α_ε^r — фазы при отражении от этих точек поворота, зависящие от поведения потенциала в их окрестности (для линейного поведения $\alpha = \pi/4$).

Применяя при переходе от суммы к интегралу формулу Пуассона

$$\sum_{n=a}^b f_n = \sum_{s=-\infty}^{\infty} \int_{a-\epsilon_1}^{b+\epsilon_2} dn f(n) \cos(2\pi sn), \quad \epsilon_1, \epsilon_2 < 1, \quad (2.6)$$

выражая квантовое число n через действие согласно условию квантования (2.5) и оставляя кроме главного ТФ-члена несколько следующих по параметру квазиклассичности членов, получаем

$$\begin{aligned} n_e(x) \equiv n(x, \mu) \simeq & \frac{1}{\pi \hbar} \left\{ \int_{V(x)}^{\mu} \frac{d\varepsilon}{p_\varepsilon(x)} + \right. \\ & + 2 \sum_{s=1}^{\infty} \int_{V(x)}^{\mu} \frac{d\varepsilon}{p_\varepsilon(x)} \cos \left[s \left(\frac{2S_\varepsilon^0}{\hbar} - 2\alpha^l - 2\alpha^r \right) \right] + \\ & + \sum_{s=-\infty}^{\infty} \int_{V(x)}^{\mu} \frac{d\varepsilon}{p_\varepsilon(x)} \cos \left(\frac{2S_\varepsilon(x)}{\hbar} - 2\alpha^l \right) \times \\ & \times \cos \left[s \left(\frac{2S_\varepsilon^0}{\hbar} - 2\alpha^l - 2\alpha^r \right) \right] - 2\hbar^2 \int_{V(x)}^{\mu} \frac{d\varepsilon}{p_\varepsilon(x)} \sigma_3(\varepsilon, x) \Big\} = \\ & = n_{\text{TF}}(x) + \delta n_{\text{sh}}(x) + \delta n_{\text{osc}}(x) + \delta_2 n_{\text{qu}}(x), \end{aligned} \quad (2.7)$$

² В (2.5), как и ниже в (2.7), явно показана зависимость от $\hbar$ и соответственно от параметра квазиклассичности ξ .

$$\sigma_3(\varepsilon, x) = \frac{V''}{8p_\varepsilon^4(x)} + \frac{5(V')^2}{16p_\varepsilon^6(x)}. \quad (2.8)$$

В выражении (2.7) первое слагаемое в фигурных скобках равно плотности по модели ТФ, второе описывает влияние дискретности спектра электронов — оболочечные эффекты, третье слагаемое отражает волновые свойства электронов — осцилляционные эффекты, а четвёртое — квантовая градиентная поправка низшего (второго) порядка — описывает вклад из-за неоднородности потенциала.

Прямое интегрирование по энергии в четвёртом слагаемом даёт выражение для градиентной поправки к плотности [80]:

$$\delta_2 n_{\text{qu}}(x) = \frac{1}{8\pi p_\mu^5(x)} \left[(V')^2 + \frac{2}{3} p_\mu^2(x) V''(x) \right]. \quad (2.9)$$

Используя свойство подобия (2.3) и выделяя в формуле (2.9) зависимость от числа частиц

$$\delta_2 n_{\text{qu}}(x; N) = N_e^{-4/3} \delta_2 n_{\text{qu}}(x; 1),$$

убеждаемся, что градиентная поправка имеет второй порядок малости ($\xi^2 \propto N_e^{-2}$) по сравнению с плотностью в модели ТФ.

Интегрируя по частям третий член в формуле (2.7), оставляем главное по параметру квазиклассичности внеинтегральное слагаемое и учитываем, что $S_\mu^0/\pi\hbar = N_e$ — целое число. В результате для осцилляционной поправки к плотности получаем

$$\delta n_{\text{osc}}(x) \simeq - \frac{\cos[2S_\mu(x)]}{2p_\mu(x) t_\mu^0 \sin(\pi t_\mu(x)/t_\mu^0)}. \quad (2.10)$$

Здесь $\mu = \mu_{\text{TF}}$, $t_\mu(x) = dS_\mu(x)/d\mu$ — классическое время движения электрона с энергией $\varepsilon = \mu$ от левой точки поворота $X_\varepsilon^l = -X_\mu$ до точки x , $t_\mu^0 = t_\mu(X_\mu)$, X_μ — правая точка поворота (см. рис. 1). Область применимости полученного выражения исключает окрестности точек поворота.

Хотя осцилляционная поправка имеет более сложную зависимость от числа частиц, при её расчёте также можно использовать свойство подобия (2.3). Рассматривая отдельно амплитудный A и фазовый ϕ множители,

$$\delta n_{\text{osc}}(x; N_e) = A(x; N_e) \cos[\phi(x; N_e)],$$

$$A(x; N_e) = A(x; 1) N_e^{-1/3}, \quad \phi(x; N_e) = \phi(x; 1) N_e,$$

видим, что осцилляционные эффекты имеют первый порядок малости по ξ по сравнению с результатом, полученным по модели ТФ, и вносят более заметный вклад в плотность, чем градиентные эффекты.

2.3. Условие квантования и поправки к энергии

Для вычисления оболочечной поправки необходимо иметь условие квантования, справедливое во всей области спектра, в частности вблизи "горба" барьера. Это условие отличается от стандартного выражения Бора — Зоммерфельда (2.5) с $\alpha^l = \alpha^r = \pi/4$. Правильный результат,

$$S_\varepsilon^0 = (2n + 1)\pi + \gamma_\varepsilon^\pm, \quad S_\varepsilon^0 = S_\varepsilon(-X_\varepsilon, X_\varepsilon) = 2S_\varepsilon(0, X_\varepsilon), \quad (2.11)$$

$$\gamma_{\varepsilon}^{\pm} = \frac{d_{\varepsilon}^2}{2} \left(1 - \ln \frac{|d_{\varepsilon}^2|}{2} \right) + \arg \Gamma \left(\frac{1 + i d_{\varepsilon}^2}{2} \right) \pm \left[\frac{\pi}{4} + \arctan \left(\tanh \frac{\pi d_{\varepsilon}^2}{4} \right) \right],$$

получается, если использовать известное точное решение уравнения Шрёдингера с потенциалом вблизи "горба" вида

$$V(x) = V(0) - \frac{|V''(0)|}{2} x^2, \quad V''(0) = -4\pi e^2 n(0).$$

В условии квантования (2.11) S_{ε}^0 — классическое действие для движения электрона с энергией ε выше "горба" между двумя точками поворота, $-X_{\varepsilon}$ и $+X_{\varepsilon}$, а величина

$$d_{\varepsilon}^2 = \frac{p_{\varepsilon}^2(0)}{\sqrt{4\pi e^2 n(0)}} \quad (2.12)$$

характеризует близость энергии ε к "горбу" потенциала $V(0)$ (см. $\varepsilon = \mu$ на рис. 1). Знак d_{ε}^2 , который совпадает со знаком квадрата импульса $p_{\varepsilon}^2(0)$, может быть как положительным, так и отрицательным соответственно в областях классически разрешённого и запрещённого движения частицы. Выше рассмотрен случай классически разрешённого движения, когда уровень энергии ε расположен выше верха "горба" потенциала: $\varepsilon > V(0)$, $d_{\varepsilon}^2 > 0$. В случае $\varepsilon < V(0)$, $d_{\varepsilon}^2 < 0$, также изображённом на рис. 1, в качестве S_{ε}^0 в (2.11) следует использовать иное выражение для действия: $S_{\varepsilon}^0 = 2S_{\varepsilon}(X_{\varepsilon}^1, X_{\varepsilon}^1)$.

Фазы $\gamma^{\pm}$ зависят от энергии через параметр d_{ε}^2 (2.12) (рис. 2). Именно вследствие этой зависимости условие квантования (2.11) плавно соединяет два предельных случая: прозрачный барьер, в котором частица движется гораздо выше "горба" ($d^2 \rightarrow \infty$, $\gamma^{\pm}/\pi \rightarrow \pm 1/2$), и непроницаемый барьер, в котором частица "заперта" в одной из двух нижних ям ($d^2 \rightarrow -\infty$, $\gamma^{\pm} \rightarrow 0$), в последнем случае имеется двукратно вырожденный уровень. Число состояний по модели ТФ с оболочечной поправкой оказывается ступенчатой функцией химического потенциала:

$$N(\mu) = \frac{S_{\mu}^0}{\pi} + \frac{1}{\pi} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(-1)^s}{s} \left\{ \sin [s(S_{\mu}^0 - \gamma_{\mu}^{+})] + \sin [s(S_{\mu}^0 - \gamma_{\mu}^{-})] \right\}, \quad (2.13)$$

это отражает тот факт, что при пересечении химическим потенциалом уровня энергии число состояний изменяется дискретно на единицу.

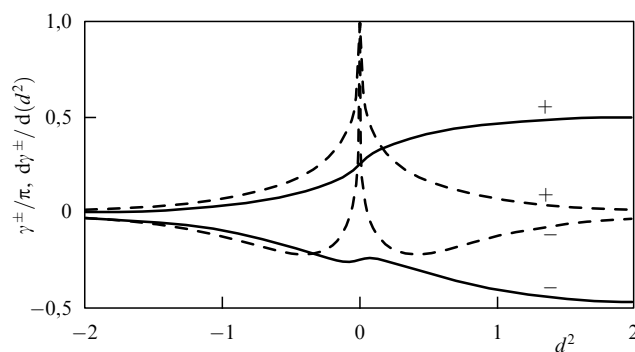


Рис. 2. Фазы $\gamma_{\mu}^{\pm}/\pi$ из условия квантования (2.11) (сплошные линии) и их производные $d\gamma_{\mu}^{\pm}/d(d^2)$ (пунктирные) как функции параметра d^2 .

Исследуя вклад обсуждаемых эффектов в энергию, используем формулу (1.4) при нулевой температуре. Вследствие усреднения при двойном интегрировании роль осцилляционных эффектов пренебрежимо мала, и главными оказываются градиентный и оболочечный члены.

Выражение для градиентной поправки к энергии получается непосредственным интегрированием (2.9) по энергии μ' . Заменяя импульс плотностью, используя уравнение Томаса–Ферми (2.1) и соотношения подобия (2.3), имеем

$$\delta_2 E_{\text{qu}}(N_e) = -\frac{1}{12} \int \left[\frac{(n')^2}{2n} + n'' \right] dx = \frac{1}{2\pi} \left[\int_0^{X_{\mu}} \frac{x^2 dx}{p_{\mu}(x)} - \frac{2}{3} e^2 X_{\mu} \right] = \delta_2 E_{\text{qu}}(1) N_e^{1/3}. \quad (2.14)$$

Оболочечную поправку к энергии

$$\delta E_{\text{sh}} = \frac{1}{\pi} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(-1)^s}{s^2} \times \left\{ \frac{\cos [s(S_{\mu}^0 - \gamma_{\mu}^{+})]}{t_{\mu}^0 - \partial \gamma_{\mu}^{+} / \partial \mu} + \frac{\cos [s(S_{\mu}^0 - \gamma_{\mu}^{-})]}{t_{\mu}^0 - \partial \gamma_{\mu}^{-} / \partial \mu} \right\} \quad (2.15)$$

получаем, интегрируя второй член в (2.13) по энергии по частям и оставляя главный внеинтегральный член.

Фазы $\gamma_{\mu}^{\pm}$ (2.11) и их производные

$$\frac{\partial \gamma_{\mu}^{\pm}}{\partial \mu} = \frac{m}{\sqrt{4\pi e^2 n(0)}} \times \left[\operatorname{Re} \psi \left(\frac{1 + i d_{\mu}^2}{2} \right) - \ln \frac{|d_{\mu}^2|}{2} \pm \frac{\pi}{2 \cosh(\pi d_{\mu}^2/2)} \right] \quad (2.16)$$

определяют результат интерференции при сложении двух сумм в (2.15). В выражении (2.16) $\psi(z) = d \ln \Gamma(z)/dz$ — пси-функция Эйлера. Логарифмическая расходимость производных (2.16) при $d_{\mu}^2 = 0$, как показано в разделе 2.4, существенно влияет на амплитуду оболочечных осцилляций.

2.4. Результаты расчётов

Применим изложенный выше подход к расчёту характеристик одномерной квантовой точки с $N_e \geq 4$, сравнивая наши результаты с результатами расчётов из работы [73], в которой для этой цели кроме модели ТФ применялись метод функционала плотности Кона–Шэма [3] и метод Струтинского [2, 77].

На рисунке 3а представлены результаты расчётов электронной плотности по модели ТФ с учётом и без учёта осцилляционной поправки (2.10) для числа электронов $N_e = 5, 20$ в сравнении с результатами расчётов по модели Кона–Шэма. Модель ТФ даёт плавную составляющую в распределении плотности, а учёт осцилляционной поправки позволяет достаточно точно описать и пространственные осцилляции плотности. Для квантовой точки с числом частиц $N_e \geq 10$ полученные нами аналитические выражения всюду, кроме малой окрестности точек поворота, дают столь малое отклонение от результатов расчёта методом функционала плотности [73], что оно неразличимо на рисунке.

Результаты вычисления квантовой градиентной поправки к полной энергии электронов по формуле (2.14) в

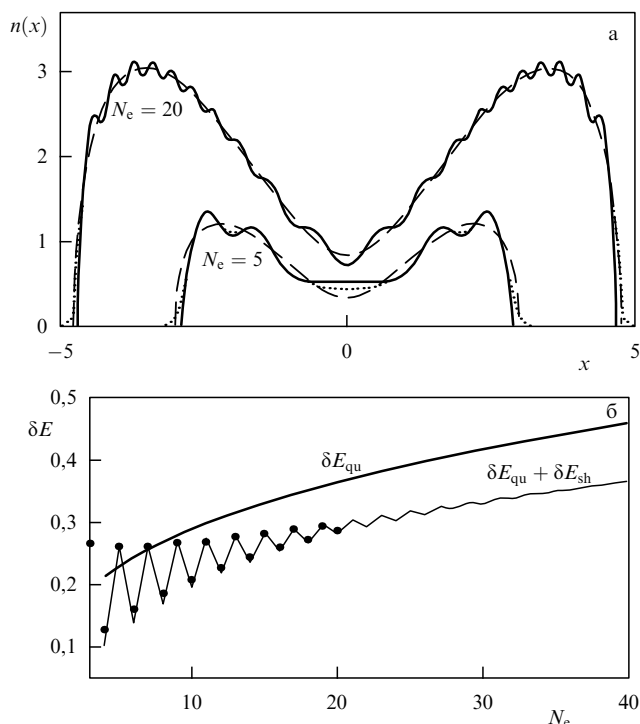


Рис. 3. (а) Распределение электронной плотности $n(x)$ в одномерной квантовой точке. Результаты расчётов по модели ТФ без учёта (штриховые линии) и с учётом (сплошные линии) осцилляционной поправки (2.10) в сравнении с результатами расчётов [73] методом функционала плотности (пунктирные линии). Параметр взаимодействия $e = 1$, число электронов $N_e = 5$ (нижние кривые), $N_e = 20$ (верхние кривые). (б) Квантовая поправка δE_{qu} (2.14) к полной энергии электронов (жирная линия) и её сумма с оболочечной поправкой δE_{sh} (2.15) (тонкая линия) как функции числа электронов N_e в одномерной квантовой точке с параметром взаимодействия $e = 1$. Жирные точки — разность между значениями полной энергии электронов, рассчитанными методом функционала плотности и по модели ТФ из работы [73].

диапазоне $4 \leq N_e \leq 40$ представлены на рис. 3б. На этом же рисунке приведена сумма градиентной и оболочечной (2.15) поправок в сравнении с взятой из работы [73] разностью между точным значением полной энергии, рассчитанной по модели Кона – Шэма, и той же величиной в модели ТФ. Эта разность совпадает с главной поправкой Струтинского, для расчёта которой в работе [73] решалось уравнение Шрёдингера.

Ниже на основе анализа оболочечной поправки (2.15) объясняется зависимость периода и амплитуды осцилляций от параметра взаимодействия e , полученная для поправки Струтинского в расчётах [73] для случаев $e \leq 1,5$.

На рисунке 4 приводятся результаты вычисления оболочечной поправки (2.15) как функции числа электронов в квантовой точке для нескольких значений заряда e . Там же представлены соответствующие зависимости $d_\mu^2(N_e)$. Из рисунка видно, что с возрастанием параметра взаимодействия частиц e амплитуда осцилляций энергии увеличивается и остаётся постоянной для всё больших чисел N_e . Такое же увеличение и постоянство амплитуды осцилляций в диапазоне $N_e = 2-20$ было получено и в численном расчёте [73] методом функционала плотности для заряда $e = 1,5$. Квазиклассический метод позволяет объяснить такое поведение. Как следует из выражения (2.15), он определяется фазами $\gamma_\mu^\pm$ (2.11) и их производными $d\gamma_\mu^\pm/d(d^2)$ (2.16), которые зависят от величины d_μ^2

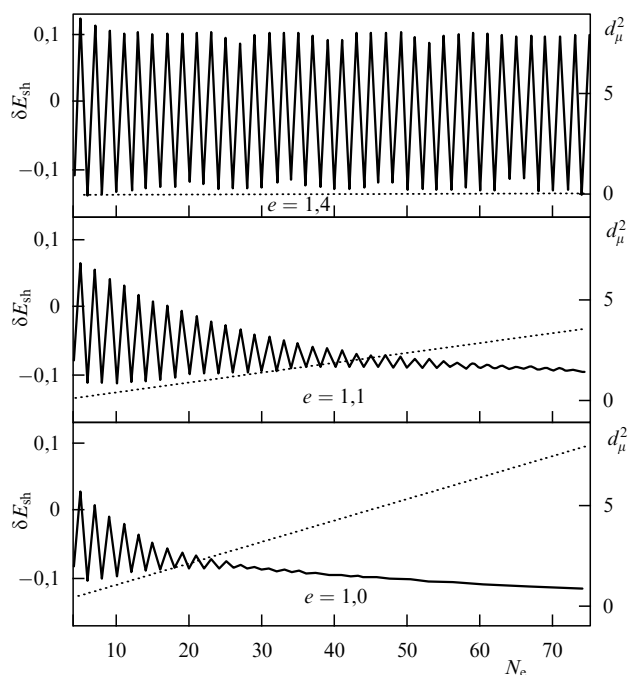


Рис. 4. Оболочечная поправка δE_{sh} (2.15) (сплошные линии) и параметр d_μ^2 (2.12) (пунктирные) как функции числа электронов N_e в квантовой точке при различных значениях заряда электрона e .

(2.12), характеризующей близость энергии Ферми системы к центральному максимуму самосогласованного потенциала $V(0)$ (см. рис. 1). Функция $d_\mu^2(e)$ с увеличением e быстро стремится к нулю, т.е. в область логарифмической особенности производных (2.16) (см. рис. 2), с которой и связано существенное изменение вида оболочечных осцилляций при увеличении параметра e .

Таким образом, квазиклассический метод аддитивных поправок позволил получить результаты, совпадающие с результатами метода функционала плотности, и при этом проанализировать относительный вклад градиентных и оболочечных эффектов, а также объяснить зависимость осциллирующей части полной энергии от числа частиц и от параметра взаимодействия.

3. Усреднённое описание сферически-симметричных электронных систем

В данном разделе рассматриваются сферически-симметричные системы электронов в основном при нулевой температуре. Применение моделей ТФ и её различных модификаций с аддитивным (ТФП) и самосогласованным (ОТФ) учётом квантовых, обменных и корреляционных поправок позволяет достаточно точно описать усреднённое поведение локальных и интегральных характеристик в атоме, ионе, объёмном и полом атомных кластерах.

3.1. Свободный ион в модели Томаса – Ферми.

Потенциалы ионизации и статистические суммы

Для расчёта состава и термодинамических свойств плазмы широко используется химическая модель [81], приводящая к уравнениям Саха для концентраций частиц (электронов, атомов, ионов разных зарядов). Параметрами этих уравнений являются потенциалы ионизации и статистические суммы ионов, для вычисления которых

необходима информация о спектрах возбуждения соответствующего иона. Потенциалы ионизации и энергии возбуждения ионов обычно определяют по экспериментальным спектроскопическим данным, а при их отсутствии — из квантово-механических расчётов (см., например, соответственно [82] и [83]). Покажем возможность использования модели ТФ для этой цели.

Задача описания свободного положительного иона с зарядом $z = Z - N_e \geq 0$ (Z — заряд ядра) в модели ТФ рассматривалась ещё Зоммерфельдом [8, 9, 79]. Распределение плотности электронов $n_e(r)$ в этом случае описывается соотношениями

$$n_e(r) = (3\pi^2)^{-1} [2(\mu_z - V_z(r))]^{3/2}, \quad (3.1)$$

$$\mu_z - V_z(r) = \frac{Z\varphi_z(x)}{R_z x},$$

где функция $\varphi_z(x)$ удовлетворяет уравнению ТФ

$$\sqrt{x}\varphi_z''(x) = A\varphi_z^{3/2}(x), \quad \varphi_z(0) = 1, \quad \varphi_z(1) = 0, \quad \varphi_z'(1) = \frac{z}{Z}.$$

Здесь $x = r/R_z$, R_z — радиус иона, $A = 8\sqrt{2ZR_z^3}/3\pi$, $\mu_z = -z/R_z$ — энергия Ферми (химический потенциал), $V_z(r)$ — потенциальная энергия электрона в самосогласованном поле. На расстояниях, больших радиуса иона ($r \gg R_z$), плотность электронов равна нулю и $V_z(r) = -z/r$.

Энергия ионизации иона E_z по модели ТФ [8, 9] и квантово-обменная поправка к ней [14–16] выражаются через функцию $\varphi_z(x)$ как

$$E_z^{\text{TF}} = \frac{8\sqrt{2R_z}}{5\pi} Z^{5/2} \int_0^1 \frac{\varphi_z^{5/2}(x)}{\sqrt{x}} dx, \quad (3.2)$$

$$\delta E_z^{\text{qu-ex}} = \frac{44R_z}{9\pi^2} Z^2 \int_0^1 \varphi_z^2(x) dx,$$

а потенциалы ионизации вычисляются как разности энергий ионизации соседних ионов: $I_z = E_z - E_{z+1}$, $z \geq 0$ (I_{z+1} — потенциал ионизации z -го иона).

На рисунке 5 приведены результаты расчёта потенциалов ионизации ионов алюминия и железа по моделям ТФ и ТФП в сравнении с эмпирическими данными [82]. Видно, что модель ТФ, особенно с квантово-обменной поправкой, хорошо передаёт усреднённое поведение потенциалов ионизации (тем лучше, чем больше Z), но не описывает оболочечные эффекты.

В работах [14–16] результаты расчётов потенциалов ионизации ионов по модели ТФП были аппроксимированы аналитическими выражениями, что позволяет легко оценивать потенциал ионизации иона любой кратности любого элемента. Соответствующие аппроксимации были получены на основе установленной связи между ионизационным и химическим потенциалами иона:

$$I_z = I(N_e) = -\mu\left(N_e - \frac{1}{2}\right) = -\mu\left(z + \frac{1}{2}\right). \quad (3.3)$$

Приведём для справки эти формулы зависимости химического потенциала иона от его заряда z и от степени его ионизации $\alpha = z/Z = 1 - N_e/Z$:

$$\mu_{\text{TF}} = \mu_{\text{TF}} + \delta\mu_{\text{qu-ex}},$$

$$\mu_{\text{TF}}(0 \leq \alpha \leq 0,12) = -0,1103 z^{4/3} [1 - 0,9102 \alpha^{\sigma/3}]^{-1},$$

$$\sigma = 0,5(\sqrt{73} - 7),$$

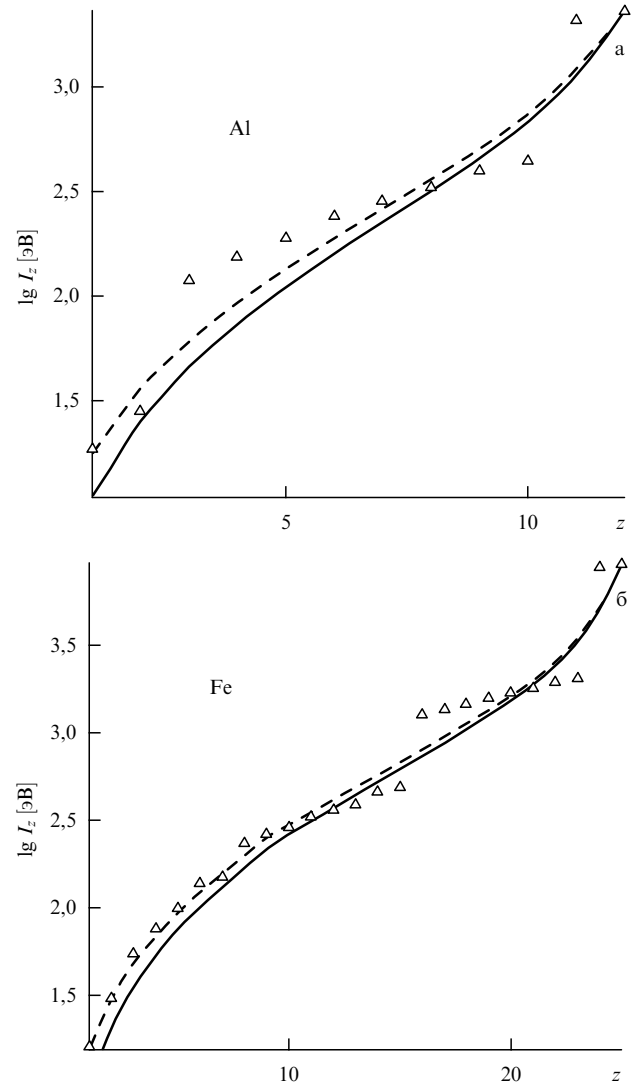


Рис. 5. Потенциалы ионизации свободных ионов алюминия (а) и железа (б), рассчитанные по модели ТФ (сплошные линии) и по модели ТФП (штриховые) в сравнении с экспериментальными данными [82] (значки).

$$\mu_{\text{TF}}(0,12 \leq \alpha \leq 1) = -\frac{0,2438 z^{4/3}}{(1-\alpha)^{2/3}} \times$$

$$\times \left[1 + 0,5651\alpha - 0,1059(1-\alpha)^2 - \frac{0,2097(1-\alpha)^3}{1 + 2,8285\alpha} \right],$$

$$\delta\mu_{\text{qu-ex}} = -0,2153 \left(\frac{z^2}{1-\alpha} \right)^{1/3} \times$$

$$\times \left[1 + 0,3398\alpha - \frac{0,3444(1-\alpha)^2}{1 + 2,7807\alpha} \right].$$

Описанную выше модель ТФ свободного иона можно применить, как было показано в работах [17, 18], и для оценки статистических сумм ионов, которые также необходимы для расчёта состава плазмы в химической модели [81]. Статистическая сумма иона в плазме с температурой T может быть записана в виде

$$Q_z = g_0^{(z)} + 2 \sum_{n,l} (2l+1) \exp \left[-\frac{\varepsilon_{nl} - \mu_z}{T} \right] \theta(\varepsilon_{nl} - \mu_z) \omega(\varepsilon_{nl}). \quad (3.4)$$

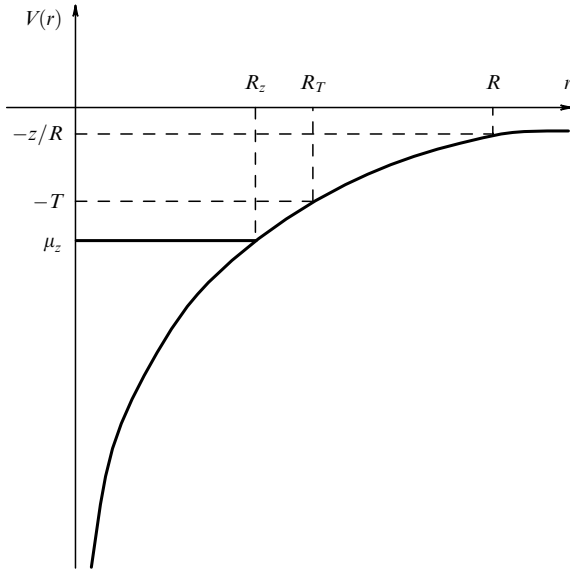


Рис. 6. Характеристики свободного иона z в модели ТФ (потенциальная энергия электрона $V(r)$ в самосогласованном поле, радиус иона R_z , энергия Ферми μ_z и параметры плазмы (температура T и средний атомный радиус R). R_T — "температурный" радиус.

Здесь уровни возбуждения ε_{nl} отсчитываются от энергии Ферми μ_z ; n, l — соответственно главное и орбитальное квантовые числа; $\omega(\varepsilon)$ — формфактор обрезания, позволяющий из тех или иных соображений ограничивать число учитываемых в сумме уровней возбуждения; $g_0^{(z)}$ — статистический вес основного состояния.

Используя характеристики, полученные на основе модели ТФ, можно провести аналитическое суммирование в выражении (3.4) с критерием обрезания по среднему радиусу R [17]. Этот радиус определяется по плотности плазмы $\rho = 11,2(M/v)$ г см $^{-3}$, $R = (3v/4\pi)^{1/3}$, где M — атомная масса элемента. В работе [18] рассмотрены также и другие способы обрезания: по температуре плазмы T и в приближении Планка — Бриллюэна — Ларкина.

Рисунок 6, на котором схематично изображены характеристики свободного иона заряда z и параметры плазмы T и R , помогает пояснить соответствующий алгоритм. В рассматриваемом случае критерия обрезания по среднему радиусу R спектр связанных состояний возбуждения ограничен сверху величиной $-z/R$ (для критерия по температуре — величиной $-T$), а снизу — значением μ_z . Очевидно, что в этом случае средний радиус должен быть больше радиуса иона, $R \geq R_z$ (для критерия по температуре — $R_T \geq R_z$), иначе соответствующие ионы не могут рассматриваться как свободные и для них нельзя использовать модель ТФ свободного иона, описанную выше.

Применим для определения спектра возбуждения ε_{nl} условие квантования Бора — Зоммерфельда, а в качестве функции обрезания используем простейшую ступенчатую функцию $\omega(\varepsilon_{nl}) = \theta(-z/R - \varepsilon_{nl})$. Заменяя затем суммы в (3.4) интегралами по энергии и орбитальному моменту, получаем квазиклассическое выражение для статистической суммы (подробнее см. [17]):

$$Q_z^{(R)}(v, T) \simeq g_0^{(z)} + \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{3/2} \int_v \mathbf{dr} \exp\left(\frac{\mu_z - \tilde{\mu}_z}{T}\right) \times \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} \exp(u_1) [\Phi(\sqrt{u_2}) - \Phi(\sqrt{u_1})] + \sqrt{u_1} - \sqrt{u_2} \exp(du)\right), \quad (3.5)$$

$$du = u_1 - u_2, \quad u_1 = \frac{\tilde{\mu}_z - V_z(r)}{T}, \\ u_2 = \frac{-z/R - V_z(r)}{T}, \quad \tilde{\mu}_z = \max\left(\frac{\mu_z}{T}, -\frac{z}{r}\right),$$

$\Phi(x)$ — интеграл вероятности.

Асимптотики функции (3.5) в пределе малой плотности и в пределе малой температуры имеют соответственно вид

$$Q_z(R \rightarrow \infty, T) \approx \frac{1}{3\sqrt{2}} (zR)^{3/2} \exp\left(\frac{\mu_z}{T}\right), \\ Q_z(R, T \rightarrow 0) \approx g_0^{(z)} + \frac{4\sqrt{2}z}{\pi} TR_z^{5/2} \int_0^1 dx x^{3/2} \sqrt{\varphi_z(x)}.$$

Выражение для статистической суммы (3.5) можно аналитически продифференцировать по термодинамическим параметрам v, T . Соответствующие производные равны

$$v \frac{\partial Q_z^{(R)}}{\partial v} = \frac{\sqrt{2}T}{3\pi^2} \frac{z}{R} \exp\left(\frac{\mu_z + z/R}{T}\right) \int_v \mathbf{dr} \sqrt{u_2}, \\ T^2 \frac{\partial \ln Q_z^{(R)}}{\partial T} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \frac{T^{3/2}}{Q_z^{(R)}} \int_v \mathbf{dr} \exp\left(\frac{\mu_z - \tilde{\mu}_z}{T}\right) \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2} U_z(r) \exp(u_1) \times \right. \\ \left. \times [\Phi(\sqrt{u_2}) - \Phi(\sqrt{u_1})] \tilde{\mu}_z \sqrt{u_1} + \frac{z}{R} \sqrt{u_2} \exp(du)\right) + \\ + \left(\frac{3}{2} T - \mu_z\right) \frac{Q_z^{(R)} - g_0^{(z)}}{Q_z^{(R)}}. \quad (3.6)$$

Несложно убедиться в том, что средняя энергия возбуждения

$$\langle \varepsilon_z^{\text{ex}} \rangle = \frac{1}{Q_z^{(R)}} \sum_s g_s^{(z)} (\varepsilon_s^{(z)} - \varepsilon_0^{(z)}) \times \\ \times \exp\left[-\frac{\varepsilon_s^{(z)} - \varepsilon_0^{(z)}}{T}\right] \theta\left(-\frac{z}{R} - \varepsilon_s^{(z)}\right) \quad (3.7)$$

в данном случае в точности совпадает с величиной (3.6).

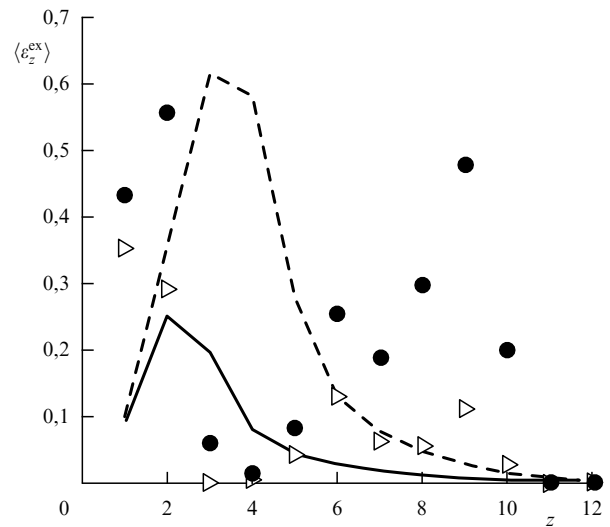


Рис. 7. Зависимость средней энергии возбуждения иона от его заряда z в плазме алюминия в случае критерия обрезания по среднему радиусу. Плотность плазмы $\rho = 10^{-2}$ г см $^{-3}$, температура $T = 5$ эВ (сплошная линия и треугольники), $T = 10$ эВ (штриховая линия и кружки). Линии — результаты расчётов по формуле (3.6), значки — по эмпирическим данным [81].

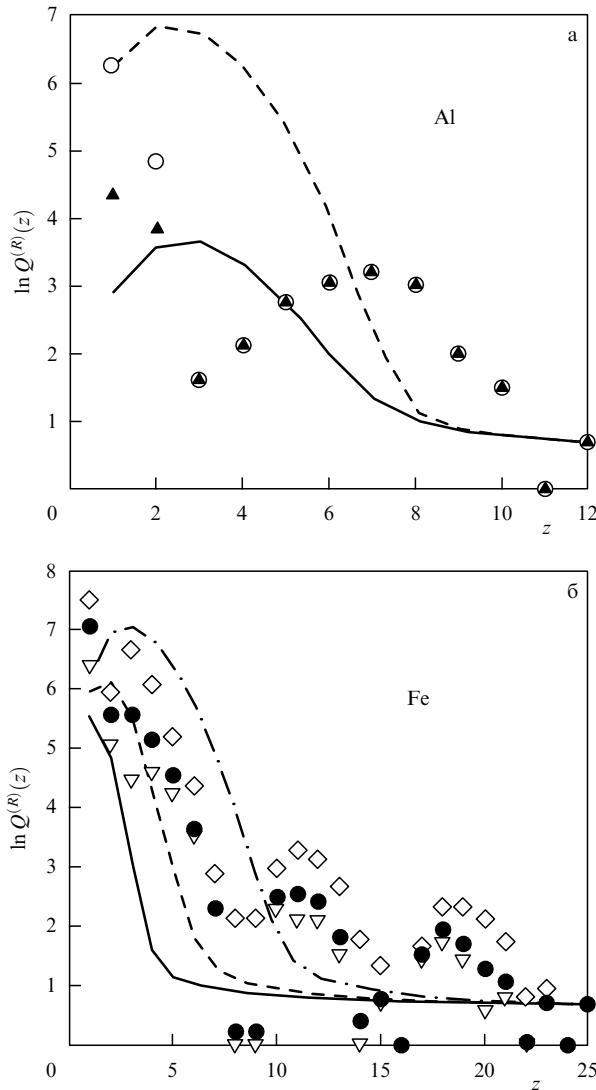


Рис. 8. Статистические суммы ионов в плазме алюминия (а) и железа (б) для критерия обрезания по среднему радиусу. Алюминий: $T = 25$ эВ; $\rho = 10^{-2}$ г см $^{-3}$ (сплошная линия и треугольники), $\rho = 10^{-5}$ г см $^{-3}$ (штриховая линия и кружки). Железо: $\rho = 10^{-5}$ г см $^{-3}$; $T = 5$ эВ (сплошная линия и треугольники), $T = 10$ эВ (штриховая линия и чёрные кружки), $T = 25$ эВ (штрихпунктирная линия и ромбы). Линии — результаты расчётов по модели ТФ (18), значки — по эмпирическим данным [81].

На рисунке 7 приведены средние энергии возбуждения (3.7) всех ионов алюминия в плотной плазме при двух температурах, рассчитанные по формуле (3.6), в сравнении с результатами расчёта [81], в котором использовались эмпирические данные. На рисунке 8 представлены результаты расчёта по формуле (3.5) с $g_0^{(z)} = 2$ статистических сумм ионов для плазмы алюминия и железа с различными плотностью и температурой в сравнении с соответствующими статистическими суммами, рассчитанными [81] по эмпирическим спектрам возбуждения. Видно, что теоретические формулы (3.6) и (3.5) правильно передают усреднённые зависимости рассмотренных характеристик иона от температуры и от плотности плазмы, но не описывают оболочечные осцилляции в зависимости от заряда иона z .

3.2. Обобщённая модель Томаса–Ферми

К недостаткам модели ТФ свободного атома и иона относится неправильное поведение электронной плотно-

сти на малых расстояниях от ядра и на периферии, поскольку квазиклассическое приближение справедливо на расстояниях $1/Z \leq r \leq 1$ [79]. В этом разделе мы рассмотрим более сложную альтернативную квазиклассическую модель ОТФ, в которой отсутствуют эти дефекты.

Модель ОТФ получила широкое распространение [25, 34, 66, 72, 84, 85] для описания усреднённых характеристик самых разных многоэлектронных систем, несмотря на теоретическую несостоятельность используемого в ней равноправного учёта главных и поправочных по параметру квазиклассичности членов. В частности, в используемом нами варианте этой модели [86, 87] выражение для полной энергии электронов (1.7) содержит вместе с основным идеально-газовым (томас-фермиевским) членом квантовую, обменную и корреляционную поправки, вид которых получен в предположении малости соответствующих эффектов (в этом разделе $n \equiv n_e(\mathbf{r})$):

$$E[n] = \int d\mathbf{r} \left\{ k(n) + n \left[V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} V_{\text{int}}(\mathbf{r}) \right] + \epsilon_{\text{ex}}(n) + \epsilon_{\text{corr}}(n) \right\}. \quad (3.8)$$

Здесь $k(n)$ — плотность кинетической энергии, в которой учтена квантовая поправка второго порядка к модели ТФ [1]:

$$k(n) = k_{\text{TF}}(n) + \delta_2 k(n) = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} n^{5/3} - \frac{1}{72} \frac{(\nabla n)^2}{n}, \quad (3.9)$$

$V_{\text{int}}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}') / |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ — кулоновский потенциал взаимодействия электронов,

$$\epsilon_{\text{ex}}(n) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n^{4/3}, \quad V_{\text{ex}} = -\left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n^{1/3},$$

$$\epsilon_{\text{corr}}(n) = -0,033n \left[(1 + X^3) \ln(1 + X^{-1}) + \frac{X}{2} - X^2 - \frac{1}{3} \right],$$

$$V_{\text{corr}} = -0,033 \ln(1 + X^{-1})$$

— плотности обменной и корреляционной [26] энергии и соответствующие потенциалы, $X = r_s/11,4$, $r_s = (3/4\pi n)^{1/3}$ — электронный радиус.

Экстремум функционала (3.8) при выполнении условия нормировки (1.8) приводит к уравнению для плотности в модели ОТФ

$$\frac{1}{2} (3\pi^2 n)^{2/3} + \frac{1}{72} \left(\frac{\nabla n}{n} \right)^2 - \frac{1}{36} \frac{\Delta n}{n} + V(\mathbf{r}) - \mu = 0 \quad (3.10)$$

с суммарным потенциалом, включающим в себя потенциал взаимодействия, внешний, обменный и корреляционный потенциалы:

$$V(\mathbf{r}) = V_{\text{int}}(\mathbf{r}) + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{ex}}(\mathbf{r}) + V_{\text{corr}}(\mathbf{r}).$$

Исключение всех поправочных членов из выражения (3.8) приводит к связи плотности и потенциала в модели ТФ.

Применим уравнение (3.10) к вычислению распределения электронной плотности в атоме и в разного вида атомных кластерах [86, 87]. Для рассматриваемых сфе-

рически-симметричных систем в уравнении (3.10) меняется только вид внешнего потенциала $V_{\text{ext}}(r)$. Для атома и нейтрального объёмного атомного кластера соответствующие потенциалы равны

$$V_{\text{ext}}^{(\text{at})}(r) = -\frac{Z}{r},$$

$$V_{\text{ext}}^{(\text{cl})}(r) = \begin{cases} -\frac{N_e}{2R} \left[3 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right], & r \leq R, \\ -\frac{N_e}{R}, & r > R. \end{cases} \quad (3.11)$$

Здесь для кластера использована так называемая модель желе, в которой ионы считаются однородно распределёнными по объёму с радиусом $R = r_s N_e^{1/3}$, где r_s — электронный радиус Вигнера–Зейтца конденсированной фазы элемента, число электронов $N_e = w N_i$, N_i — число ионов (атомов) в кластере, w — валентность атомов. Для полого кластера, ионный заряд которого равномерно распределён по сферической оболочке радиусом R и в центре полости которого находится атом с валентностью w_0 , внешний потенциал, создаваемый ионами, имеет вид

$$V_{\text{ext}}^{(\text{holcl})}(r) = -\frac{w_0}{r} - \begin{cases} \frac{N_e - w_0}{R}, & r \leq R, \\ \frac{N_e - w_0}{r}, & r > R. \end{cases}$$

В этом случае в число электронов N_e включены и w_0 валентных электронов центрального атома. "Пустому" полному кластеру соответствует $w_0 = 0$. Такие кластеры использовались в литературе для моделирования фуллеренов C_{60} и LaC_{60} [88].

Учёт сферической симметрии, а также переход от радиуса к безразмерной переменной $x = r/L$ (L — характерный размер в системе) и от плотности к функции $v(x) = x\sqrt{n}$ дают для определения последней и химического потенциала нелинейное интегро-дифференциальное уравнение, которое в [86, 87] решалось с использованием конечных разностей методом Ньютона.

Обсудим результаты проведённых таким образом вычислений сначала для атомов. На рисунке 9а представлены распределения радиальной электронной плотности $D(r) = 4\pi r^2 n_e(r)$ в атомах неона ($Z = 10$) и ртути ($Z = 80$), рассчитанные по модели ОТФ. Для сравнения этих результатов с результатами модели ТФ по осям отложены приведённые величины $D(r)Z^{-4/3}$ и $\sqrt{r}Z^{1/3}$. Соответствующая зависимость в модели ТФ является универсальной, независящей от Z . Из рисунка видно, что с увеличением атомного номера Z результаты модели ОТФ в средней части атома приближаются к этой универсальной кривой — там, где поправки малы, результаты аддитивного и самосогласованного их учёта совпадают. Таким образом хорошо иллюстрируется условие применимости квазиклассического описания в атоме: $Z \gg 1$.

Другое условие, $r > 1/Z$, связано с неприменимостью квазиклассического приближения в области малых расстояний от кулоновского центра, где поправки не малы, поэтому, в частности, плотность в нуле по модели ТФ расходится: $n_{\text{TF}}(r) \sim r^{-3/2}$, и соответственно радиальная плотность имеет зависимость $D_{\text{TF}}(r \rightarrow 0) \sim \sqrt{r}$. Эта область требует специального исследования, которое проводится в разделе 6.2.

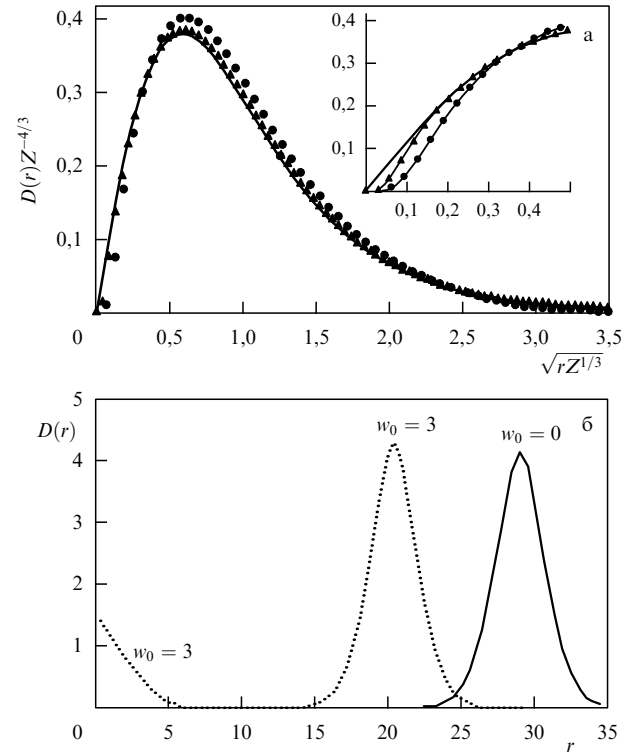


Рис. 9. (а) Распределение радиальной электронной плотности $D(r) = 4\pi r^2 n_e(r)$ в свободном атоме. Линия — модель ТФ, значки — модель ОТФ: $Z = 10$ (точки), $Z = 80$ (треугольники). (б) Распределение радиальной электронной плотности в двух полых кластерах с числом ионов в оболочке $N_i = 60$ при равновесных значениях радиуса. "Пустой" кластер с $w_0 = 0$ — сплошная линия, кластер с центральным атомом валентности $w_0 = 3$ — пунктирная линия.

В модели ОТФ, как и в квантово-статистической модели [72], плотность электронов в нуле равна константе и радиальная плотность имеет правильную квадратичную зависимость от радиуса: $D_{\text{ETF}}(r \rightarrow 0) \sim r^2$. На периферии атома также имеется различие между экспоненциально убывающей зависимостью радиальной плотности в модели ОТФ и слишком медленно убывающей степенной зависимостью от радиуса в модели ТФ. Таким образом, анализ показывает, что преимущество самосогласованного учёта поправок по сравнению с их аддитивным учётом связано с выходом на иной класс решений для плотности, которые являются конечными в нуле для систем с кулоновской особенностью и более правильно ведут себя на периферии системы.

Теперь рассмотрим результаты наших расчётов для полых кластеров, моделирующих фуллерены C_{60} и LaC_{60} . На рисунке 9б для двух полых кластеров с числом ионов в оболочке $N_i = 60$ приводится распределение радиальной плотности электронов, рассчитанное по модели ОТФ при соответствующих равновесных значениях радиуса кластера R_0 . "Пустой" полый кластер ($w_0 = 0$) моделирует C_{60} , а полый кластер с трёхвалентным атомом в центре ($w_0 = 3$) моделирует LaC_{60} .

Для определения величины равновесного радиуса R_0 исследуется зависимость полной энергии кластера $E = E_e + E_i$ от его радиуса R и находится соответствующий минимум. В используемой нами модели желе энергия однородно распределённых по сфере ионов равна $E_i = 0,5 N_e^2 / R$. Отсюда получается корневая зависимость расчётного равновесного радиуса от числа

частиц: $R_0 = \alpha N_e^{1/2}$ с коэффициентом $\alpha = 3,743$ [86]. Применение этой формулы к фуллерену даёт слишком большую величину $R_0 = 29$, что связано с сильным завышением энергии ионов при замене реального расположения ионов сферической оболочкой. При использовании ионной энергии $E_i = 0,4311 N_e^2/R$, соответствующей реальному расположению ионов молекулы C_{60} в вершинах усечённого икосаэдра радиусом R , величина равновесного радиуса получается существенно меньшей, $R_0 = 5$, и более близкой к экспериментальному значению $R_0^{(exp)} = 6,75$ для фуллерена C_{60} .

Отметим, что полый кластер в модели ТФ, как показано в [88], при использовании для энергии ионов формулы по модели желе вообще не даёт конечного значения равновесного радиуса R_0 , а использование ионной энергии, соответствующей реальному расположению ионов, приводит к значению $R_0 = 7,36$.

Модель ОТФ, так же как модель ТФ, может являться основой для вычисления вклада не учтённых в ней осцилляционных и оболочечных эффектов. Соответствующая теорема в рамках теории функционала плотности сформулирована в разделе 5.2, а пример расчёта пространственных осцилляций плотности в атоме и объёмном атомном кластере на основе модели ОТФ с осцилляционной поправкой приведён в разделе 4.3 соответственно на рис. 13 и 14.

4. Зависимость свойств системы от типа потенциала

В сферически-симметричных многоэлектронных системах следует выделять два типа самосогласованных потенциалов: с кулоновской особенностью и конечные в центре. Продемонстрировано, что многие свойства системы электронов, в частности вид одночастичных спектров и пространственных осцилляций электронной плотности, существенно различаются для потенциалов этих двух типов.

4.1. Потенциалы в сферически-симметричных многоэлектронных системах

Самосогласованные потенциалы притяжения в рассматриваемых электронных системах могут относиться к двум типам, принадлежность к которым определяется видом внешнего потенциала. В атоме, ионе, атомной ячейке взаимодействующие электроны находятся во внешнем поле ядра, которое имеет кулоновскую особенность в нуле (см. рис. 6).

Валентные электроны в металлическом кластере часто рассматривают как находящиеся во внешнем поле ионного остова. В некотором диапазоне параметров решётку ионов можно заменить однородно распределённым положительным зарядом. Такая замена приводит к модели желе, в которой хорошо описываются многие свойства кластеров, хотя модель желе сильно упрощает реальную систему. Соответствующий самосогласованный потенциал в нуле является конечным и имеет нулевую производную, он аналогичен модельному потенциалу, используемому в ядерной физике (см. схематичное изображение на рис. 10). Конечно, такой потенциал не является потенциалом из первых принципов, как кулоновский.

При учёте квантовых эффектов важно различать эти два типа потенциалов, так как они определяют некоторые особенности свойств соответствующих систем. На-

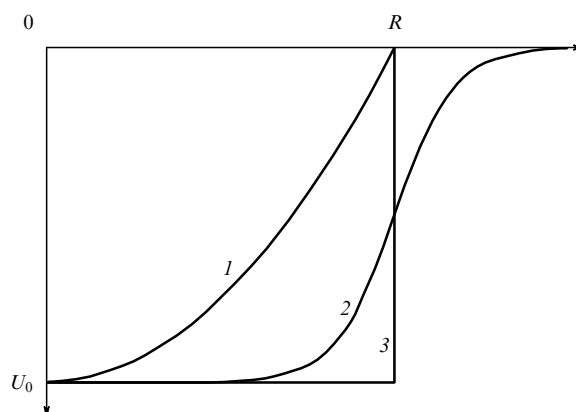


Рис. 10. Качественный вид пространственной зависимости потенциальной энергии фермионов в ядре, металлическом кластере по различным моделям: гармонический осциллятор — 1, потенциал Вудса – Саксона — 2, прямоугольная яма — 3.

личие этих особенностей ставит под сомнение правомерность использования в некоторых случаях псевдопотенциалов, в которых кулоновская особенность потенциала заменяется "полочкой", т.е. осуществляется переход к потенциалу другого типа.

В этом разделе мы продемонстрируем указанные различия на примере квазиклассического анализа особенностей одночастичных спектров. Оказывается, можно сделать некоторые выводы об их виде, исходя только из принадлежности самосогласованного потенциала к тому или иному типу.

Уровни энергии ε в центральном потенциале зависят от двух квантовых чисел: орбитального l и главного n (или радиального n_r), и в квазиклассическом приближении определяются из условия квантования Бора – Зоммерфельда:

$$S_{\varepsilon\lambda} = \int_{R'_{\varepsilon\lambda}}^{R_{\varepsilon\lambda}} dr p_{\varepsilon\lambda}(r) = \pi \left(n_r + \frac{1}{2} \right), \quad (4.1)$$

где $S_{\varepsilon\lambda}$ и $p_{\varepsilon\lambda}(r) = \sqrt{p_e^2(r) - \lambda^2/r^2}$ — соответственно радиальное действие и радиальный импульс электрона с энергией ε и орбитальным моментом $\lambda = l + 1/2$, $p_e^2(r) = 2[\varepsilon - V(r)]$, область интегрирования ограничена точками поворота $R_{\varepsilon\lambda}$, $R'_{\varepsilon\lambda}$, n_r — число узлов радиальной волновой функции.

Введём функцию $v_e(\lambda)$, связанную с радиальным действием следующим образом:

$$v_e(\lambda) = \frac{S_{\varepsilon\lambda}}{\pi} \quad \text{при } \lambda > 0, \quad v_e(0) = \frac{1}{\pi} \int_0^{R_{\varepsilon 0}} dr p_{\varepsilon 0}(r).$$

Величина $v_e(\lambda)$ как функция непрерывного аргумента λ монотонно убывает от значения $v_e(0)$ до $v_e(\lambda_e) = 0$, где λ_e — максимальный орбитальный момент для энергии ε . На рисунках 11 и 12 представлены соответствующие функции и их производные для атомов и металлических кластеров при энергии, равной энергии Ферми. На плоскости (v, λ) все пересечения координат v и λ с полуцелыми значениями, находящиеся под кривой $v_e(\lambda)$, соответствуют при нулевой температуре заполненным состояниям, как это следует из условия квантования Бора – Зоммерфельда (4.1).

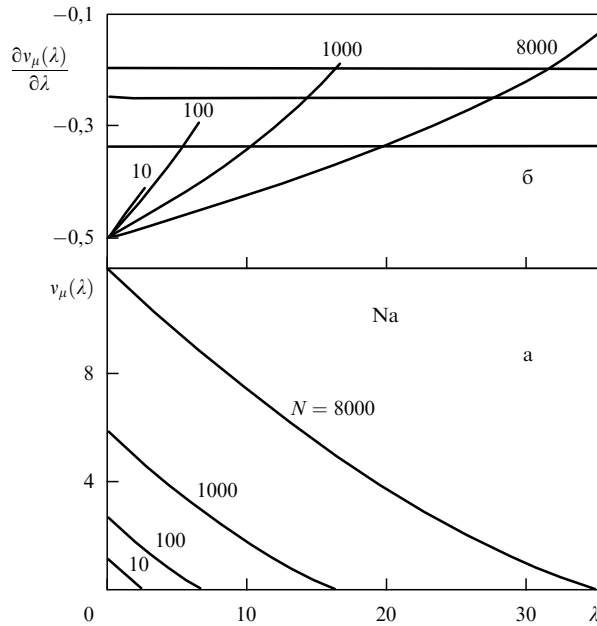


Рис. 11. Вид зависимости $v_\mu(\lambda)$ (а) и производной $v'_\mu(\lambda)$ (б) для кластеров натрия (жёсткий потенциал) с разным числом частиц. Результаты расчёта с потенциалом Вудса – Саксона [23].

Исследование зависимости функции $v_\varepsilon(\lambda)$ от λ при малых λ

$$v_\varepsilon(\lambda) = v_\varepsilon(0) + v'_\varepsilon(0)\lambda + \frac{1}{2}v''_\varepsilon(0)\lambda^2 + \dots \quad (4.2)$$

(штрих означает дифференцирование по λ) показывает, что в сферическом гармоническом осцилляторе, $V(r) = -V_0 + \omega^2 r^2/2$, и в кулоновском поле, $V(r) = -Z/r$, функция $v_\varepsilon(\lambda)$ линейна по λ :

$$v_\varepsilon(\lambda) = v_\varepsilon(0) + v'_\varepsilon(0)\lambda, \quad v'_\varepsilon(0) = -\frac{1}{\gamma}. \quad (4.3)$$

Здесь для кулоновского потенциала $\gamma = 1$, для гармонического осциллятора $\gamma = 2$.

Использование соотношения (4.3) и условия квантования (4.1) позволяет легко вычислить уровни энергии в этих "главных" потенциалах. Для гармонического осциллятора при $l = 0$ условие квантования (4.1) имеет вид

$$2v_\varepsilon(0) = n' + \frac{1}{2}, \quad (4.4)$$

так как в этом случае возможно прохождение частицы через центр. При $l \neq 0$ согласно (4.3) и (4.1) имеем

$$v_\varepsilon(\lambda) = v_\varepsilon(0) - \frac{\lambda}{2} = n_r + \frac{1}{2}, \quad n_r = 0, 1, 2, \dots$$

Подставляя $v_\varepsilon(0)$ из выражения (4.4) и обозначая $n' = n + 1$, получаем соотношение

$$\frac{n - l}{2} = n_r, \quad (4.5)$$

из которого следуют условие одинаковой чётности главного n ($n = 0, 1, \dots$) и орбитального l квантовых чисел, а также равенство $2v_\varepsilon(0) = n + 3/2$. Вычисление интеграла $v_\varepsilon(0) = (V_0 - |\varepsilon|)/2\omega$ даёт для спектра известное выражение: $\varepsilon_{nl} = -V_0 + \omega(n + 3/2)$.

Для кулоновского потенциала условие квантования (4.1) с учётом (4.3) приобретает вид $v_\varepsilon(\lambda) = v_\varepsilon(0) - l -$

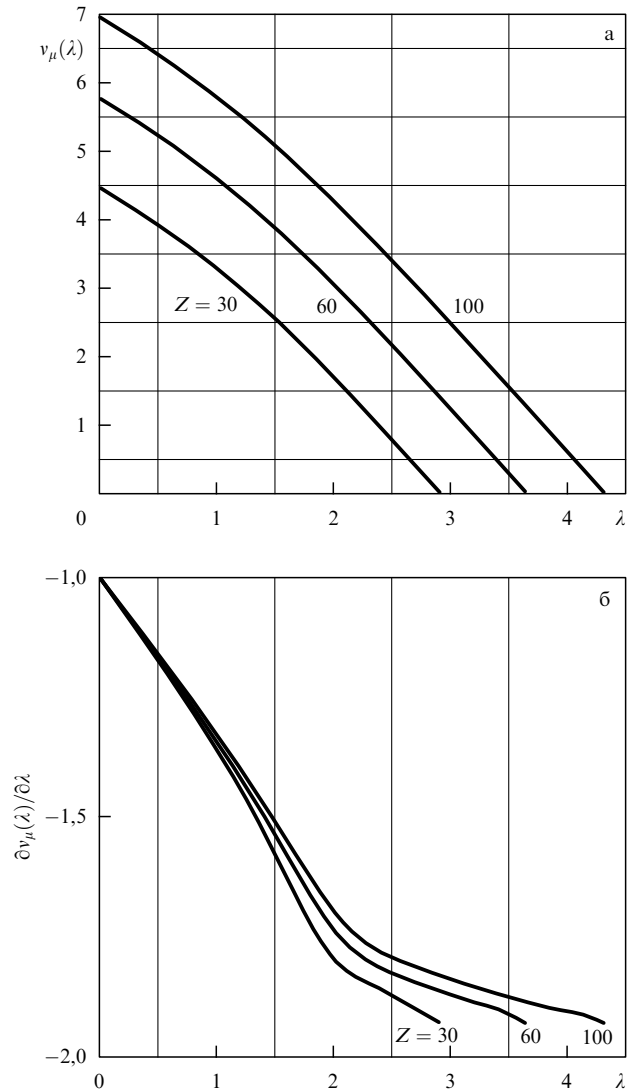


Рис. 12. Вид зависимости $v_\mu(\lambda)$ (а) и производной $v'_\mu(\lambda)$ (б) для атомов с разными атомными номерами. Результаты расчёта по модели ОТФ [86, 87].

$-1/2 = n_r + 1/2$, $n_r = 0, 1, 2, \dots$, где $v_\varepsilon(0) = Z/\sqrt{2|\varepsilon|}$. Отсюда имеем $\varepsilon_{nl} = -Z^2/2(n_r + l + 1)^2 = -Z^2/2n^2$, $n = n_r + l + 1 = 1, 2, \dots$

В нашей работе [48] показано, что для монотонных потенциалов притяжения, конечных в нуле, производная $v'_\varepsilon(0)$ в (4.2) равна $-1/2$, как для осциллятора. Объединим такие потенциалы в группу потенциалов "гармонического" типа. Примерами потенциалов "гармонического" типа являются самосогласованные потенциалы в металлических кластерах в модели желе и их аналоги, используемые в ядерной физике.

Аналогично можно выделить группу потенциалов "кулоновского" типа, в которой экранированные потенциалы имеют кулоновскую особенность в нуле: $V(r) \rightarrow -Z/r$, $r \rightarrow 0$, и для которой, как показано также в [48], $v'_\varepsilon(0) = -1$. К этой группе относятся, в частности, внутриатомные потенциалы³.

³ Пример из последней группы — потенциал в свободном атоме по модели ТФ — был подробно проанализирован в работах [12, 13], где выделен исключительный случай $\varepsilon = 0$, для которого значение производной $v'_\varepsilon(0)$ зависит также от скорости убывания потенциала на бесконечности.

Величина второй производной в нуле $v''_{\varepsilon}(0)$ в (4.2) характеризует степень влияния ангармоничности или экранирования и приводит к снятию вырождения по орбитальному моменту l , которое имеется в спектрах "главных" потенциалов.

В случае ангармонического потенциала s -уровень ε_{n0} также определяется из условия квантования вида (4.4). Оценим меру отклонения от него уровня с не равным нулю значением l . В разложении левой части условия квантования (4.1) $v_{\varepsilon}(\lambda)$ по энергии и орбитальному моменту вблизи этого уровня

$$v_{\varepsilon}(\lambda) \cong v_{\varepsilon_{n0}}(0) + v'_{\varepsilon_{n0}}(0)\lambda + \frac{1}{2}v''_{\varepsilon_{n0}}(0)\lambda^2 + \frac{t_{\varepsilon_{n0}}}{\pi}(\varepsilon - \varepsilon_{n0}) \quad (4.6)$$

использованы обозначение $t_{\varepsilon} = \partial S_{\varepsilon}/\partial \varepsilon$ для классического времени и формула (4.2). Учитывая связь (4.5), правую часть условия квантования (4.1) можно переписать в виде $n/2 + 3/4 - \lambda/2$, откуда следует соотношение

$$\varepsilon_{nl} = \varepsilon_{n0} - \Delta \varepsilon_n \frac{1}{2} v''_{\varepsilon_{n0}}(0) \lambda^2, \quad (4.7)$$

где в квазиклассическом приближении $\Delta \varepsilon_n = \pi/t_{\varepsilon_{n0}}$ — средняя разность энергий s -уровней для оболочек с n и $n \pm 1$.

Аналогичные выкладки для потенциалов "кулоновского" типа приводят к тому же результату. Выражение (4.7) даёт количественную меру снятия вырождения в ангармоническом или экранированном потенциалах и указывает на квадратичную зависимость соответствующего расщепления от орбитального момента, причём знак отклонения от s -уровня зависит от знака производной $v''_{\varepsilon_{n0}}(0)$. При положительном знаке уровни энергии с возрастанием l понижаются, а при отрицательном — повышаются. В атомах реализуется последнее, в металлических кластерах возможны оба варианта⁴.

4.2. Одночастичные спектры в атомах и ионах

Исследуем, в каком диапазоне энергий и орбитальных моментов имеет место выявленная квадратичная зависимость (4.7) в одночастичных спектрах атомных и ионных систем (особенности спектров в атомных металлических кластерах будут рассмотрены в разделе 7).

В атомах и ионах экранирование кулоновского потенциала для самых глубоких уровней сводится к сдвигу на константу, соответствующую потенциалу электронного облака в нуле, и для этой области энергий $v'_{\varepsilon}(0) = 0$, т.е. спектр подобен кулоновскому с точностью до сдвига на упомянутую константу. Для уровней оболочек с более высокими n экранирование становится всё более существенным, что количественно отражает величина $v''_{\varepsilon}(0) < 0$.

Анализ уровней энергий, рассчитанных по нерелятивистской модели Хартри–Фока для атомов ртути и радона [89]⁵ подтверждает зависимость, близкую к (4.7), даже при не малых значениях орбитальных моментов $l = 1, 2, 3$. Коэффициенты $a_{nl} = -(\varepsilon_{nl} - \varepsilon_{n0})/(l + 1/2)^2$, приведённые в табл. 1, практически постоянны для

⁴ На рисунке 11 представлен лишь один из возможных вариантов: расчёт для кластеров натрия, характеризующегося "жестким" потенциалом (см. ниже разделы 7.3, 7.4).

⁵ Для таких тяжёлых элементов существенны релятивистские эффекты, которые учитываются с помощью релятивистской поправки к одночастичным энергиям [90] $\Delta \varepsilon_{nj} = -(Z_n^2 \alpha^2 / 2n^3) [1/(j + 1/2) - 3/4n]$, $Z_n = Z - 2n^3/3 - n/3$, $\alpha = 1/137$, $j = l \pm 1/2$.

Таблица 1. Коэффициенты $a_{nl} = -(\varepsilon_{nl} - \varepsilon_{n0})/(l + 1/2)^2$ в атомах ртути ($Z = 80$) и радона ($Z = 88$), рассчитанные по одночастичному спектру уровней энергии в нерелятивистской модели Хартри–Фока [91]

nl	$-a_{nl} \text{ (Hg)}$	$-a_{nl} \text{ (Ra)}$
3p	3,911	4,489
3d	4,000	4,592
4p	1,733	2,044
4d	1,760	2,096
4f	1,682	2,033

рассматриваемых оболочек с разными n . Это означает, что квадратичная зависимость (4.2) (и соответственно линейная зависимость для производной $v'_{\varepsilon}(0)$) справедлива в существенной части диапазона изменения ε и λ , т.е. для внутренних уровней энергии в атоме с хорошей точностью выполняется равенство

$$v_{\varepsilon}(\lambda) = v_{\varepsilon}(0) - \lambda + \frac{1}{2} v''_{\varepsilon}(0) \lambda^2. \quad (4.8)$$

В самом деле, рис. 12б подтверждает линейный характер зависимости производной $v'_{\mu}(\lambda)$ в достаточно широком диапазоне изменения $\lambda \geq 0$ даже при энергии, равной энергии Ферми.

Отметим, что для свободного атома подробное исследование функции $v_{\varepsilon}(\lambda)$ и её производных в модели ТФ было проведено в работах [12, 13]. В этих работах разложение по λ проводилось в окрестности другого предела $\lambda = \lambda_{\varepsilon}$:

$$v_{\varepsilon}(\lambda) = v'_{\varepsilon}(\lambda_{\varepsilon})(\lambda - \lambda_{\varepsilon}) + \frac{1}{2} v''_{\varepsilon}(\lambda_{\varepsilon})(\lambda - \lambda_{\varepsilon})^2, \quad (4.9)$$

и было показано, что в свободном атоме производная $v'_{\varepsilon=\mu}(\lambda Z^{-1/3})$ для энергии, равной энергии Ферми, не зависит от атомного номера и изменяется в пределах от $v'_{\mu}(0) = -1$ до $v'_{\mu}(\lambda_{\mu}) = -1,93768$ ⁶.

Для дальнейшего рассмотрения нам также понадобится сравнительная оценка гладкости в зависимостях одночастичных спектров в атомах и ионах от квантовых чисел n, l . Из спектроскопических данных (см., например, [82]) следует, что для внутренних заполненных оболочек и для внешней оболочки с правильным заполнением (элементы главных групп) внутри каждой n -й оболочки зависимость от l достаточно гладкая, в то время как сами эти оболочки с разными n не перекрываются, они разделены по энергии достаточно широкими промежутками. Такая картина хорошо прослеживается, например, на эмпирической кривой потенциалов ионизации ионов алюминия и железа (см. рис. 5). В случае средних и тяжёлых элементов это также справедливо для глубоких заполненных оболочек. Такой вид спектров в этой области энергий будет использован в разделе 5.4 при вычислении "высокотемпературной" оболочечной поправки.

4.3. Пространственные осцилляции плотности в атоме и металлическом кластере

Как показано в разделе 3, модель ТФ и её модификации ТФП и ОТФ хорошо описывают усреднённое распределение плотности электронов, но не передают её про-

⁶ Значение производной $v'_{\mu}(\lambda)$ в граничной точке λ_{μ} может быть выражено через производные от самосогласованного потенциала в точке r_0 максимума функции $p_{\mu}(r)r$ [12]: $v'_{\mu}(\lambda_{\mu}) = -\sqrt{2} \lambda_{\mu} / \omega r_0$, $\omega^2 = [p_{\mu}^2(r)r^2]''_{r_0}$, $\lambda_{\mu} = p_{\mu}(r_0)r_0$.

странственные осцилляции. В рамках аддитивного квазиклассического подхода для описания этих осцилляций в модель следует ввести осцилляционную поправку. Для вывода соответствующего выражения используются общая формула для электронной плотности $n_e(r)$ в сферически-симметричной системе в основном состоянии, формула для квазиклассической радиальной волновой функции $\mathfrak{R}_{nl}(r)$:

$$n_e(r) = \frac{1}{2\pi} \sum_{n,l} (2l+1) |\mathfrak{R}_{nl}(r)|^2 \theta(\mu - \varepsilon_{nl}), \quad (4.10)$$

$$|\mathfrak{R}_{nl}^{(sc)}(r)|^2 = \frac{1}{\pi} \frac{\partial \varepsilon_{nl}}{\partial n} \frac{1 + \sin[2S_{nl}(r)]}{r^2 p_{nl}(r)},$$

условие квантования Бора–Зоммерфельда (4.1) и формула Пуассона (2.6) для перехода от сумм по квантовым числам к интегралам (подробнее см. в [57, 87]). В результате выражение для осцилляционной поправки приобретает следующий вид:

$$\delta n_{osc}(r) = \frac{1}{2\pi^2 r^2} \int_{U(r)}^{\mu} d\varepsilon \int_0^{p_{\varepsilon}^2(r)r^2} d\lambda^2 \times$$

$$\times \sum_{k,s} (-1)^{k+s} \frac{\sin[2S_{\varepsilon\lambda}(r) + 2kS_{\varepsilon\lambda}^0 + 2\pi s\lambda]}{p_{\varepsilon\lambda}(r)}. \quad (4.11)$$

Здесь штрих у суммы означает отсутствие члена с $k = s = 0$, равного томас-фермиевской плотности, а индекс 0, как и выше, отмечает полный интеграл между точками поворота.

Интеграл по энергии можно оценить, используя свойство полноты [80] и замечая, что интегрирование⁷ по частям позволяет выделить главный по параметру квазиклассичности внеинтегральный член на верхнем пределе $\varepsilon = \mu$. После замены переменных $y = p_{\mu\lambda}(r)/p_{\mu}(r)$ получаем:

$$\delta n_{osc}(r) \simeq -\frac{p_{\mu}(r)}{2\pi^2} \int_0^1 dy \sum_{k,s} \frac{(-1)^{k+s}}{t_{\mu y}(r) + kt_{\mu y}^0} \times$$

$$\times \cos[2S_{\mu y}(r) + 2kS_{\mu y}^0 + 2\pi s p_{\mu}(r) r \sqrt{1-y^2}]. \quad (4.12)$$

Здесь $t_{\mu y}(r) = \partial S_{\mu y}(r)/\partial \mu$ — классическое время. Точно такой же вид (4.12) имеет выражение для осцилляционной поправки, если вместо $S_{\mu y}(r)$, $t_{\mu y}(r)$ использовать "дополнительные" величины: $\tilde{S}_{\mu y}(r) = S_{\mu y}^0 - S_{\mu y}(r)$, $\tilde{t}_{\mu y}(r) = t_{\mu y}^0 - t_{\mu y}(r)$. Такая запись должна применяться для атомов.

В результате несложных выкладок получаем приведённые ниже формулы для расчёта осцилляционной поправки к радиальной плотности $\delta D_{osc}(r) = 4\pi r^2 \delta n_{osc}(r)$.

— Для атома (и электронной системы с потенциалом "кулоновского" типа)

$$\delta D_{osc}(r) \simeq \frac{\sin\{2\tilde{S}_{\mu}(r) + \tilde{\alpha}[(2n+1)\pi - 2S_{\mu}^0]\}}{p_{\mu}(r) t_{\mu}^0 \tilde{\delta}_{\mu}(r) \sin(\pi\tilde{\alpha})}, \quad (4.13)$$

где

$$\tilde{S}_{\mu}(r) = \int_0^r dr' p_{\mu}(r'), \quad S_{\mu}^0 = \tilde{S}_{\mu}(R_{\mu}),$$

$$n \leq \frac{S_{\mu}^0}{\pi} \leq n+1, \quad \tilde{\alpha} = \frac{\tilde{t}_{\mu}(r)}{t_{\mu}^0},$$

$$\tilde{t}_{\mu}(r) = \int_0^r \frac{dr'}{p_{\mu}(r')}, \quad t_{\mu}^0 = \tilde{t}_{\mu}(R_{\mu}),$$

$$\tilde{\delta}_{\mu}(r) = \int_0^r \frac{dr'}{r'^2} \left[\frac{1}{p_{\mu}(r')} - \frac{1}{\sqrt{2Z/r'}} \right] - \sqrt{\frac{2}{Zr}}.$$

В случае свободного атома в модели ТФ радиус R_{μ} бесконечен, $t_{\mu}^0 = \infty$ и (4.13) совпадает с формулой, полученной в [48].

— Для металлического кластера (и системы с потенциалом "гармонического" типа)

$$\delta D_{osc}(r) \simeq -\frac{\sin[2S_{\mu}(r) + \alpha(n\pi - 2S_{\mu}^0)]}{2p_{\mu}(r) t_{\mu}^0 \delta_{\mu}(r) \sin(0,5\pi\alpha)}. \quad (4.14)$$

Здесь

$$n - \frac{1}{2} \leq \frac{2S_{\mu}^0}{\pi} \leq n + \frac{1}{2}, \quad \alpha = \frac{t_{\mu}(r)}{t_{\mu}^0},$$

$$\delta_{\mu}(r) = \int_r^{R_{\mu}} \frac{dr'}{r'^2 p_{\mu}(r')},$$

в выражениях для $S_{\mu}(r)$ и $t_{\mu}(r)$ интегралы по r' также берутся в пределах от r до правой точки поворота R_{μ} , $S_{\mu}^0 = S_{\mu}(0)$, $t_{\mu}^0 = t_{\mu}(0)$.

Область применимости выражений (4.13), (4.14) определяется справедливостью предположений, сделанных при их выводе. Интегрирование по частям и ограничение внеинтегральным членом даёт правильную оценку интеграла, если производная по y аргумента осциллирующей функции в выражении (4.12) достаточно велика. В нашем случае эта производная на верхнем пределе представляет собой произведение, пропорциональное $p_{\mu}^2(r) \tilde{\delta}_{\mu}(r)$. Соответственно точки обращения в нуль каждого из сомножителей определяют области, в которых описанная процедура оценки незаконна.

Для атома таких точек оказывается две: $r = R_{\mu}$, $r = r_1$ ($\tilde{\delta}_{\mu}(r_1) = 0$). При $r = r_1 < R_{\mu}$ точка $\lambda = 0$ в интеграле по λ в слагаемом с $k = 0$, $s = 1$ является точкой стационарной фазы, поэтому использованный метод неприменим и следует отдельно рассматривать окрестность этой точки⁸. Соответствующий интеграл можно вычислить методом перевала (см. [39]).

На рисунке 13 в качестве примера приведён результат расчёта электронной плотности в центральной части атома ртути по модели ОТФ (без обменного и корреляционного членов) с осцилляционной поправкой (4.13) и без неё в сравнении с квантово-механическим расчётом Хартри [91]. В области своей применимости осцилляционная поправка хорошо описывает осцилляции, связанные с группировкой электронов в К-, L- и M-оболочках.

Анализируя область применимости выражения (4.14), убеждаемся, что для кластера исключается окрестность точки поворота $r = R_{\mu}$. Рисунок 14 показывает, что формула (4.14) позволяет на основе потенциала ОТФ достаточно точно описать осцилляции электронной плотности в атомном кластере.

⁷ В квазиклассическом приближении дифференцировать и интегрировать следует только быстро меняющуюся функцию $\sin[\dots]$.

⁸ Для оценки r_1 заметим, что в случае свободного атома аналитическая аппроксимация Титца [92] $V(r) = -Z/r(1 + r/r_1)^2$ для потенциала в модели ТФ содержит именно эту величину: $r_1 = (4,5/Z)^{1/3}$.

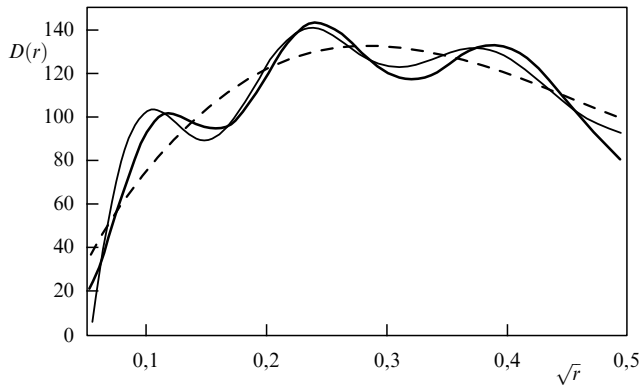


Рис. 13. Распределение радиальной электронной плотности $D(r) = 4\pi r^2 n_e(r)$ в средней части атома ртути без учёта обменно-корреляционных членов. Штриховая линия — модель ОТФ, жирная линия — модель Хартри [91], тонкая линия — модель ОТФ с осцилляционной поправкой (4.13).

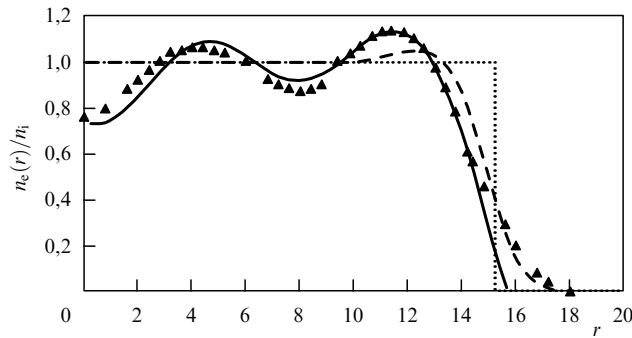


Рис. 14. Относительное распределение электронной плотности $n_e(r)/n_i$ в кластере Na_{58} . Штриховая линия — модель ОТФ, сплошная линия — модель ОТФ с осцилляционной поправкой (4.14), треугольники — метод Кона–Шэма (данные из обзора [64]); пунктирная линия — распределение ионов.

4.4. Распределение электронной плотности в атомной ячейке сжатого вещества

Применим квазиклассическое приближение для описания распределения электронной плотности во всём объёме сжатой атомной ячейки v , в частности вблизи ядра, при различных степенях холодного сжатия [39, 56].

Отметим, что знание величины электронной плотности в месте локализации ядра имеет и самостоятельную ценность, так как она используется в ядерной физике, например, для расчёта вероятности возбуждения ядра при К-захвате [93]. Многие свойства атомов также зависят от поведения электронной плотности вблизи ядра. К таким свойствам относятся тонкая и сверхтонкая структуры атомных уровней, изотопическое смещение уровней и т.д. [79]. Эти свойства представляют интерес не только в случае нормальных температур и давлений, но и в экстремальных условиях, имеющих место в звёздном веществе, когда велики температуры и сжатия. При таких условиях средние атомные характеристики хорошо описываются моделью ТФ.

Оценим сначала плотность электронов в центре атома. В силу зависимости $\mathcal{R}_{nl}(r \sim 0) \propto r^l$ для точных волновых функций вклад дают только s-состояния (см. (4.10)). На расстояниях $r \leq r_0 \sim 1/Z$ точное решение радиального уравнения с кулоновским потенциалом при

$l = 0$ выражается через функции Уиттекера

$$\mathcal{R}(r) = \frac{a_e}{r} M_{Z/\sqrt{2|\epsilon|}, 1/2}(2\sqrt{2|\epsilon|}r), \quad \mathcal{R}(0) = 2a_e \sqrt{2|\epsilon|}. \quad (4.15)$$

Сравнение асимптотики (4.15) при больших r с соответствующей квазиклассической функцией даёт условие квантования для s-состояний $S_{e0} = \pi n$ и выражение для нормировочного коэффициента $|a_{e_n}|^2$ через квазиклассический нормировочный множитель $|c_n|^2 = 2/t_e^0 = 2\pi^{-1} d\epsilon/dn$. В результате из (4.10) получаем

$$n_e(0, v) = \frac{1}{2\pi} \sum_{\epsilon_n \leq \mu} |\mathcal{R}_{n0}|^2 = Z \sum_{\epsilon_n \leq \mu} |c_n|^2 = \frac{2Z}{\pi} \sum_n \frac{d\epsilon_n}{dn} \theta[\mu(v) - \epsilon_n]. \quad (4.16)$$

Предположим, что сжатие влияет только на уровни $\epsilon_n > \epsilon_{n_0}$, так что для $n \leq n_0$ имеем $\epsilon_n(v) - \mu(v) = \epsilon_n(\infty) - \mu(\infty)$. Разобьём сумму по n на две части, с $n \leq n_0$ и $n > n_0$, дополним первую часть суммой с $n > n_0$, в которой суммирование проводится по уровням свободного атома, и вычтем такую же сумму. Тогда дополненная сумма даст плотность электронов в нуле для свободного атома, а в остальных двух суммах можно перейти от суммирования по n к интегрированию. В результате разность плотностей электронов в нуле для сжатой ячейки объёма v и свободного атома выражается через разность соответствующих энергий Ферми:

$$n_e(0, v) - n_e(0, \infty) = \frac{2Z}{\pi} [\mu(v) - \mu(\infty)], \quad (4.17)$$

Для вычисления электронной плотности в центре свободного атома используем модель ТФ, в которой энергия Ферми $\mu(\infty) = 0$, $V_{\text{TF}}(r) = -Z\phi(x)/r$, $x = brZ^{1/3}$, $b = 0,885$, $\phi'(0) = -1,588$ [79]. Из условия квантования для s-состояний и выражения (4.16) следуют два соотношения

$$Z^{1/3} \sigma(\epsilon_n) = \pi n, \quad n_e(0, \infty) = 2Z^2 \sum_n \tau^{-1}(\epsilon_n), \quad \epsilon_n = \epsilon_n Z^{4/3}, \quad (4.18)$$

в которые входят универсальные, не зависящие от Z функции

$$\sigma(\epsilon) = Z^{-1/3} S_{e0} = \sqrt{2b} \int_0^{x_\epsilon} dx \sqrt{\frac{\phi(x)}{x} - \epsilon},$$

$$\tau(\epsilon) = Z t_{e0} = \frac{b^{3/2}}{\sqrt{2}} \int_0^{x_\epsilon} \frac{dx}{\sqrt{\phi(x)/x - \epsilon}}.$$

Исключая ϵ из зависимостей $\sigma(\epsilon)$ и $\tau(\epsilon)$, получаем функцию $\tau^{-1}(\sigma)$, график которой изображён на рис. 15.

Таким образом, алгоритм вычисления величины $n_e(0, \infty)$ таков: сначала из первого соотношения (4.18) для каждого n определяется значение σ_n , по нему находится $\tau^{-1}(\sigma_n)$ и проводится суммирование по n согласно второму выражению в (4.18). Результаты вычислений по такой методике для аргона и ртути приведены в табл. 2 в сравнении с результатами расчётов по модели Хартри [91].

В последней колонке табл. 2 приведены результаты вычисления электронной плотности в нуле по простой

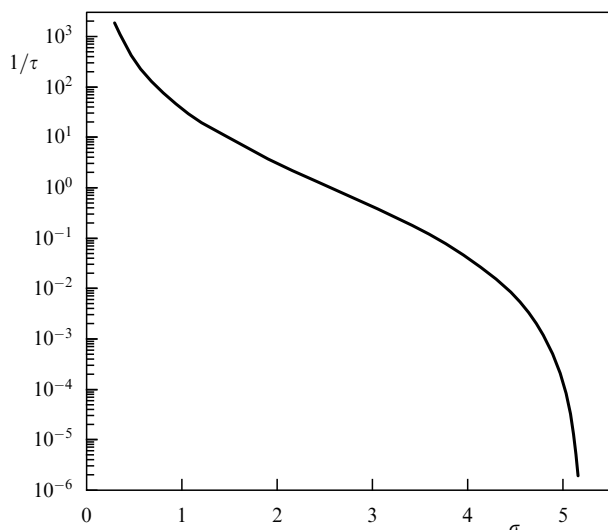


Рис. 15. Функция $\tau^{-1}(\sigma)$ для свободного атома водорода ($Z = 1$) в модели ТФ.

Таблица 2. Электронная плотность в нуле $n_e(0)$ для свободных атомов аргона ($Z = 18$) и ртути ($Z = 80$) по модели Хартри [91] и по квазиклассическим формулам (4.18) и (4.19)

$Z \backslash n_e$	Хартри [91]	(4.18)	(4.19)
18	$3,83 \times 10^3$	$3,83 \times 10^3$	$3,79 \times 10^3$
80	$3,72 \times 10^5$	$3,69 \times 10^5$	$3,95 \times 10^5$

формуле:

$$n_e(0, \infty) = \frac{Z^3 e^2}{\pi^2} (1,125 - 1,794 Z^{-2/3}), \quad (4.19)$$

которая получается, если считать, что в s-состоянии электрон движется в эффективном потенциале $V_{l=0}(r) = V(r) + 1/(8r^2)$ с центробежной отталкивающей частью. Тогда область вблизи ядра оказывается классически запрещённой и квазиклассическая волновая функция слева от левой точки поворота убывает экспоненциально. Её квадрат в нуле выражается через квазиклассический нормировочный множитель как $|\mathfrak{R}_{n0}^{(sc)}(0)|^2 = Ze^2 |c_n|^2$. Это даёт для плотности результат

$$n_e^{(sc)}(0) = \frac{Ze^2}{\pi^2} \left(\left. \frac{d\varepsilon_n}{dn} \right|_{n=1} + \sum_{n=2}^{\varepsilon_n \leq \mu} \frac{d\varepsilon_n}{dn} \right), \quad (4.20)$$

который в $e^2/2\pi = 1,18$ раз больше того, к которому приводит выражение (4.16). Заменяем сумму в (4.20) интегралом, полагая уровни с $n = 1, 2$ водородоподобными, т.е. $\varepsilon_n = -Z^2/2n^2 - Z^{4/3}\varphi'(0)/b$. Подстановка значений всех величин по модели ТФ приводит к выражению (4.19). Для аргона и ртути оно даёт погрешность вычисления плотности в нуле соответственно -1% и 6% .

Анализ показывает, что при $r \leq 1/Z$ для приближённого вычисления плотности можно использовать выражение

$$n_e(r) = n_e^{(sc)}(0) \exp(-2Zr), \quad (4.21)$$

а на расстояниях $r > 1/Z$ справедливы соотношения модели ТФ с осцилляционной поправкой (4.13). На

2 УФН, т. 182, № 5

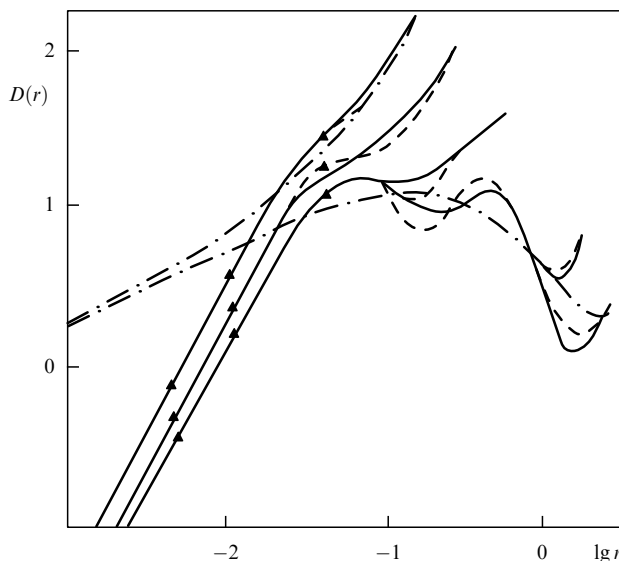


Рис. 16. Распределение радиальной электронной плотности в атоме алюминия, рассчитанное по различным моделям при разных степенях сжатия. Радиусы атомных ячеек снизу вверх: $R = 3, 1,8, 0,6, 0,3, 0,18$. Сплошные линии — модель ППВ [94], штрихпунктирные линии — модель ТФ, штриховые линии — модель ТФ с осцилляционной поправкой (4.13), значки — формула (4.21).

рисунке 16 приведены результаты расчётов [39] радиальной плотности электронов в нуле по модели ТФ и по описанной методике для сжатого алюминия. На этом же рисунке представлено распределение электронной плотности в сжатом кристалле алюминия, рассчитанное по модели присоединённых плоских волн (ППВ) [94]. Из рисунка видно, что результаты, полученные нами на основе модели ТФ для плотности в области малых расстояний $r \leq 1/Z$ и при $r \geq 1/Z$, плавно стыкуются и достаточно хорошо согласуются с результатами расчёта по прецизионной модели ППВ для сжатого кристалла.

5. Термодинамика электронной компоненты плазмы в квазиклассическом приближении

В этом разделе показана возможность использования модели ТФ с аддитивным учётом обменных, градиентных и оболочечных поправок для расчёта термодинамических характеристик высокотемпературной плазмы. Результаты модели ТФ с этими поправками для слабо-неидеальной больцмановской плазмы хорошо согласуются с результатами модели Саха–Райзера, которая описывает состав плазмы в приближении среднего иона. Такое согласие позволяет теоретически оценивать потенциалы ионизации ионов с учётом оболочечных эффектов.

Предварительно обсуждается общий вид поправок к свободной энергии в рамках теории функционала плотности, приводятся выражения для градиентных поправок разного порядка к плотности и энергии в системах разной размерности при нулевой и конечной температурах.

5.1. Квазиклассическое уравнение состояния плазмы в модели Томаса–Ферми

Квазиклассическая модель уравнения состояния (УРС) электронов на основе модели Томаса–Ферми, традиционно используемая в ячеечном приближении [59], позволяет учесть пространственную неоднородность, взаимо-

действие электронов с ядром и между собой, эффекты обмена, корреляции и вырождения в пределах сферической ячейки Вигнера–Зейтца. Объём v и радиус ячейки R в атомных единицах определяются по средней плотности вещества $v = 4\pi R^3/3 = 11,2M/\rho$ [г см⁻³]. Поскольку всё вещество представлено совокупностью одинаковых, независимых, электронейтральных и никак не взаимодействующих друг с другом ячеек, расчёт термодинамических свойств электронной компоненты вещества сводится к расчёту свойств электронов ячейки. Вклад ионов в уравнение состояния учитывается отдельно.

Приведём краткую сводку формул модели ТФ для электронов в нейтральной сферической ячейке Вигнера–Зейтца с зарядом ядра $Z = N_e$. Свободная энергия, внутренняя энергия и давление соответственно равны

$$F_{TF} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{5/2} v \left[2I_{3/2}[\eta(1)] + \int_0^1 \left\{ 3\eta(x) I_{1/2}[\eta(x)] - 8I_{3/2}[\eta(x)] \right\} x^2 dx \right], \quad (5.1)$$

$$E_{TF} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{5/2} v \left[2I_{3/2}[\eta(1)] - 3 \int_0^1 I_{3/2}[\eta(x)] x^2 dx \right], \quad (5.2)$$

$$P_{TF} = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} T^{5/2} I_{3/2}[\eta(1)].$$

Здесь функция

$$\eta\left(x = \frac{r}{R}\right) = \tilde{\eta}(r) = \frac{\mu - V(r)}{T} = \frac{Z}{RT} \frac{\varphi(x)}{x}$$

удовлетворяет уравнению Пуассона с граничными условиями в центре и на границе ячейки R :

$$\Delta \tilde{\eta}(r) = \frac{4\sqrt{2}T}{\pi} I_{1/2}[\tilde{\eta}(r)], \quad r\tilde{\eta}(r)|_{r=0} = Z,$$

$$\left. \frac{d\tilde{\eta}(r)}{dr} \right|_{r=R} = 0, \quad V(R) = 0,$$

а распределение плотности электронов внутри ячейки описывается выражением (1.2)⁹.

Модель ТФ обладает свойством подобия по атомному номеру Z ; например, температура, объём, химический потенциал, давление и энергия в модели ТФ имеют следующие зависимости от Z :

$$\begin{aligned} T^{(Z)} &= Z^{4/3} T^{(1)}, \quad v^{(Z)} = Z^{-1} v^{(1)}, \quad \mu^{(Z)} = Z^{4/3} \mu^{(1)}, \\ P^{(Z)} &= Z^{10/3} P^{(1)}, \quad E^{(Z)} = Z^{7/3} E^{(1)}. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Условие квазиклассичности выполняется для вещества с высокой концентрацией энергии, что даёт теоретически обоснованную возможность использовать модель ТФ в сочетании с ячеечной моделью для описания термодинамики конденсированного вещества при высоких давлениях, $P \geq 1$. В широкодиапазонных уравнениях состояния эта модель всегда использовалась для описания области холодного сильно сжатого вещества [96, 97].

Параметр квазиклассичности мал и при высоких температурах $T \geq 1$, соответствующих энергии связи элект-

ронов внешней оболочки и реализующихся в слабонеидеальной бoльцмановской плазме. Однако правомерность использования модели ТФ для расчётов термодинамических характеристик высокотемпературной плазмы [98] была критически оценена в работе [99]. Сравнение с эталонной в этой области моделью Саха показало, во-первых, отсутствие правильного идеального газового высокотемпературного предела энергии ионизации плазмы и заметные отклонения осциллирующего характера в степени и энергии ионизации. Во-вторых, использование ячеечного приближения приводит к ограничению радиуса корреляций половиной среднего расстояния между ионами, что не позволяет получить для давления результаты приближения Дебая в случае слабонеидеальной плазмы.

В разделе 5.4 мы покажем, что первый набор отмеченных недостатков устраняется введением оболочечной поправки и поправки Скотта (соответствующая величина обозначена индексом "Sc"). При этом получается и правильный идеально-газовый предел для энергии ионизации системы, который равен полной энергии связи электронов в атоме. Это позволяет обоснованно использовать усовершенствованную модель ТФ в ячеечном приближении в расчётах состава и УРС идеальной не полностью ионизованной плазмы [52].

Переход к неячеечной модификации модели ТФ [100] даёт правильную дебаевскую асимптотику, т.е. устраняет второй отмеченный недостаток, однако соответствующая модификация [100] существенно усложняет модель, поэтому далее мы ограничимся ячеечным приближением. Обратим при этом внимание, что и в ячеечном приближении можно получить дебаевскую асимптотику, но с ионным дебаевским радиусом $D_i = (vT/4\pi z_{\text{eff}}^2)^{1/2}$. Как показано в работе [101], она может быть получена при учёте вклада иона среднего заряда z_{eff} в свободную энергию ячейки по модели однокомпонентной плазмы, например, в аппроксимации [102]:

$$\begin{aligned} F_i &= -T \ln \left[ev \left(\frac{MT}{2\pi} \right)^{3/2} \right] + 0,9 \frac{z_{\text{eff}}^2}{R} - \\ &- \frac{z_{\text{eff}}^2}{3} \left[D_i^p + \left(\frac{10R}{27} \right)^{p-1/p} \right], \quad p = \frac{10}{7}. \end{aligned} \quad (5.4)$$

5.2. Поправки к плотности и термодинамическим величинам

Обобщим выражение для поправки к свободной энергии (1.4) при малом изменении плотности для многочастичной системы фермионов в теории функционала плотности.

Рассмотрим систему из N_e взаимодействующих электронов во внешнем поле $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ при температуре T . Согласно теореме Хойнберга–Кона–Мермина [3] функционал плотности электронов $n(\mathbf{r})$ вида

$$F[n] = K[n] + \int n(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + F_{\text{xc}}[n], \quad (5.5)$$

где $K[n]$ и $F_{\text{xc}}[n]$ — функционалы кинетической и обменно-корреляционной энергии, достигает минимального значения, равного свободной энергии системы F_e , когда его функциональный аргумент $n(\mathbf{r})$ совпадает с истинной

⁹ Укажем здесь на недавние результаты [95] по методике вычисления вторых производных от свободной энергии в модели ТФ.

равновесной электронной плотностью $n_e(\mathbf{r})$ в заданном внешнем поле $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Условие экстремума функционала $F[n]$ при сохранении числа частиц приводит к уравнению Эйлера – Лагранжа:

$$\frac{\delta K}{\delta n} = \mu - V(\mathbf{r}), \quad V(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta F_{\text{xc}}}{\delta n}. \quad (5.6)$$

Здесь μ , множитель Лагранжа, — химический потенциал системы.

Поскольку точный вид функционалов $K[n]$ и $F_{\text{xc}}[n]$ неизвестен, для них используются различного вида аппроксимации. В связи с этим оказывается полезным следующее утверждение.

Пусть известны решение $n_0(\mathbf{r})$, μ_0 , $V_0(\mathbf{r})$ задачи (5.5), (5.6) с приближённым функционалом $F_0[n]$ и вид малой поправки $\delta n(\mathbf{r}, \mu, T)$ к плотности электронов, обусловленной каким-то не учтённым в $F_0[n]$ эффектом. Тогда с точностью до квадратичных по δn членов соответствующая поправка ΔF к свободной энергии $F_0[n_0]$ имеет вид [22, 23], подобный (1.4)¹⁰:

$$\Delta F = - \int_{-\infty}^{\mu_0} d\mu \int \delta n(\mathbf{r}, \mu, T) d\mathbf{r} = - \int_{-\infty}^{\mu_0} \Delta N(\mu, T) d\mu. \quad (5.7)$$

Выделение явной зависимости от температуры позволяет выразить поправку к свободной энергии через поправки к энергии и к числу состояний при нулевой температуре:

$$\begin{aligned} \Delta F &= - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial f((\mu - \mu_0)/T)}{\partial \mu} \Delta E(\mu, 0) d\mu = \\ &= - \int_{-\infty}^{\mu_0} \frac{\pi \hat{k}_\mu}{\sinh(\pi \hat{k}_\mu)} \Delta N(\mu, 0) d\mu. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Здесь использован оператор $\hat{k}_\mu = -iT\partial/\partial\mu$, а величины ΔN , ΔE — поправки соответственно к числу состояний и к энергии за счёт рассматриваемого эффекта без учёта явной зависимости от температуры, выраженные через поправку к плотности уровней $\delta g(\mu)$,

$$\begin{aligned} \Delta N(\mu, 0) &= \int \delta n(\mathbf{r}, \mu, 0) d\mathbf{r} = \int_{-\infty}^{\mu} \delta g(\mu') d\mu', \\ \Delta E(\mu, 0) &= \int_{-\infty}^{\mu} (\mu - \mu') \delta g(\mu') d\mu'. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Зависимость от температуры в (5.8) входит в неявном виде — через потенциал $V_0(\mathbf{r})$, по которому вычисляются поправки ΔE , δn , δg .

Приведём здесь же схему термодинамически согласованного вывода выражений для поправок к давлению и внутренней энергии в ячеечной модели ТФ на основе формулы (1.4) (подробнее см. [39, 51]), т.е. в случае, когда поправка к плотности может быть выражена только через характеристики, полученные в модели ТФ.

Производная по объёму от (5.7) имеет вид

$$\begin{aligned} \Delta P &= - \frac{\partial \Delta F}{\partial v} = \frac{\partial \mu_{\text{TF}}}{\partial v} \int \delta n(r, \mu_{\text{TF}}) d\mathbf{r} + \\ &+ \int_{-\infty}^{\mu_{\text{TF}}} d\mu' \int \frac{\partial \delta n(r, \mu')}{\partial v} d\mathbf{r} + \int_{-\infty}^{\mu_{\text{TF}}} \delta n(R, \mu') d\mu'. \end{aligned} \quad (5.10)$$

При выкладках далее учитываем, что поправка $\delta n(r, \mu')$ зависит от объёма только через потенциал $V_{\text{TF}}(r)$, который всюду входит в сочетании $\mu' - V_{\text{TF}}(r)$, и что полное изменение плотности $\delta n_{\text{tot}}(r)$ удовлетворяет условию нормировки

$$\delta n_{\text{tot}}(r) = \frac{\partial n_{\text{TF}}(r)}{\partial \mu_{\text{TF}}} [\delta \mu - \delta V(r)] + \delta n(r), \quad \int \delta n_{\text{tot}}(r) d\mathbf{r} = 0. \quad (5.11)$$

Используя также уравнение Пуассона и граничные условия для поправки к потенциалу и дифференцируя условие нормировки в модели ТФ, в результате получаем для поправки к давлению

$$\Delta P = n_{\text{TF}}(R) \delta \mu + \int_{-\infty}^{\mu_{\text{TF}}} \delta n(R, \mu') d\mu'. \quad (5.12)$$

При выводе выражения для поправки к внутренней энергии

$$\begin{aligned} \Delta E &= \Delta F - T \frac{\partial \Delta F}{\partial T} = \Delta F + \\ &+ \int \left[\frac{3}{2} n_{\text{TF}}(r) - \frac{\partial n_{\text{TF}}(r)}{\partial \mu_{\text{TF}}} (\mu_{\text{TF}} - V_{\text{TF}}(r)) \right] (\delta \mu - \delta V(r)) d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (5.13)$$

действуем аналогично, учитывая явную и неявную (через потенциал $V_{\text{TF}}(r)$) зависимости $n_{\text{TF}}(r)$ и $\delta n(r, \mu')$ от температуры, уравнения Пуассона для потенциала в модели ТФ и для поправки к потенциалу, а также формулу Грина и независимость условия нормировки от температуры.

5.3. Градиентные поправки к модели Томаса – Ферми в системах разной размерности

Рассмотрим вид квантовых градиентных поправок в одномерных, двумерных и трёхмерных системах, а также обсудим возможность их использования для квазиклассических расчётов плотности и полной энергии фермионов.

Выражения для градиентных поправок к плотности можно получить в общем случае операторным методом [35, 104]¹¹, а в случае разделяющихся переменных — также через квантовые поправки к волновой функции [80].

В операторном методе основой служат первые члены разложения функции распределения [1], которые дают поправку второго порядка к плотности и в которые входят производные δ -функции:

$$\begin{aligned} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) &= \theta(p_\mu^2 - p^2) + \frac{1}{2} [\Delta p_\mu^2 + 2i\mathbf{p}\nabla p_\mu^2] \delta'(p_\mu^2 - p^2) + \\ &+ \frac{1}{3} [(\nabla p_\mu^2)^2 - 2(\mathbf{p}\nabla)^2 p_\mu^2] \delta''(p_\mu^2 - p^2) - \\ &- \frac{(\mathbf{p}\nabla p_\mu^2)^2}{2} \delta'''(p_\mu^2 - p^2) + \dots \end{aligned} \quad (5.14)$$

¹⁰ Аналогичный вид имеет в трактовке [2] и поправка Струтинского для энергии [71, 77, 103], описывающая при нулевой температуре оболочечные эффекты в ядре. Однако формула (5.7) может применяться к расчёту не только оболочечных, но и любых малых поправок с целью включения эффектов, не учтённых в первоначальной модели.

¹¹ В указанных работах задолго до цитируемой в [2] работы [105] впервые была выписана градиентная поправка четвёртого порядка при нулевой температуре.

Таблица 3. Градиентные поправки второго порядка к плотности распределения $\delta_2 n_e(\mathbf{r})$ и к плотности полной энергии электронов $\delta_2 \epsilon(\mathbf{r})$ в системах с размерностью D при нулевой температуре

D	$\delta_2 n_e(\mathbf{r})$	$\delta_2 \epsilon(\mathbf{r})$
1	$\frac{1}{16\pi p_\mu^5} [(\nabla p_\mu^2)^2 - \frac{4}{3} p_\mu^2 \Delta p_\mu^2]$	$-\frac{(\nabla n)^2}{12n} - \frac{\Delta n}{6}$
2	$\frac{1}{12\pi} \Delta p_\mu^2 \delta(p_\mu^2) + \frac{1}{24\pi} (\nabla p_\mu^2)^2 \delta'(p_\mu^2)$	$-\frac{\pi(\nabla n)^2}{12} \delta(n) - \frac{\Delta n}{6}$
3	$-\frac{1}{96\pi^2 p_\mu^3} [(\nabla p_\mu^2)^2 - 4p_\mu^2 \Delta p_\mu^2]$	$\frac{(\nabla n)^2}{72n} - \frac{\Delta n}{12}$

В таблице 3 для систем с размерностью D приводятся выражения для поправок второго порядка к плотности пространственного распределения фермионов $\delta_2 n_e(\mathbf{r})$ и к плотности их полной энергии $\delta_2 \epsilon(\mathbf{r})$, полученные из соотношений (5.14), (5.7) и $n_e(\mathbf{r}) = 2 \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d^D p$, $d^D p = d\mathbf{p}/(2\pi)^D$.

Из таблицы видно, что в одномерном и трёхмерном случаях имеет место похожая функциональная зависимость поправок от плотности (импульса Ферми), но с разными числовыми коэффициентами. Члены с лапласианом при интегрировании по пространству преобразуются в поверхностные интегралы и для нейтральных систем равняются нулю, но в системах с кулоновской особенностью являются источником расходимости поправки в нуле (см. раздел 6.2).

Приведём для справки выраженные через электронную плотность градиентные поправки второго и четвёртого порядков к плотности кинетической энергии при конечных температурах в случае $D = 3$:

$$\delta K_2(n_e, T) = -\frac{\pi^2 \sqrt{2}}{24 T^{3/2}} \frac{d[I_{-1/2}^{-1}(y)]}{dy} (\nabla n_e)^2 \quad (5.15)$$

и, согласно [106],

$$\delta K_4(n_e, T) = -\frac{\sqrt{2T}}{288\pi^2} I'_{1/2}(y) \left[\left(J_2^2 - \frac{3}{5} J_3 \right) (\Delta y)^2 + \frac{1}{4} \left(J_3^2 - \frac{1}{5} J_5 \right) (\nabla y)^4 + \left(J_2 J_3 - \frac{2}{5} J_4 \right) (\nabla y)^2 \Delta y \right]. \quad (5.16)$$

В формулах (5.15), (5.16) связь y с плотностью n_e определяется соотношением $n_e = \sqrt{2} T^{3/2} I_{1/2}(y)/\pi^2$. В (5.16) $J_k = I_{1/2}^{(k)}(y)/I_{1/2}(y)$, где $I_{1/2}^{(k)}(y)$, $I_{1/2}^{(k)}(y)$ — первая и k -я производные функции Ферми–Дирака $I_{1/2}(y)$.

При нулевой температуре [35, 104]

$$\delta K_4(n_e, 0) = -\frac{n_e^{1/3}}{540(3\pi^2)^{2/3}} \times \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\nabla n_e}{n_e} \right)^4 - \frac{9}{8} \left(\frac{\nabla n_e}{n_e} \right)^2 \frac{\Delta n_e}{n_e} + \left(\frac{\Delta n_e}{n_e} \right)^2 \right]. \quad (5.17)$$

Для двумерной системы, как видно из табл. 3, градиентные поправки всех порядков к плотности электронов тождественно равны нулю везде, кроме линии — границы системы. Это объясняется тем, что при интегрировании по импульсам функции распределения (5.14) подынтегральные выражения представляют собой про-

изведение степенных функций и производных от дельта-функций, причём порядок производных оказывается всегда больше целого показателя степени.

Отсутствие в двумерной системе квантовых поправок стандартного вида, подобных поправкам в случаях $D = 1, 3$, не позволяет теоретически обосновать их учёт в ряде работ, например [107, 108]. Хорошее описание усреднённых характеристик, полученное в этих работах, видимо, связано с включением в уравнение для плотности производных более высокого порядка: чем выше порядок, тем более гладким оказывается решение. Это объясняет и успех учёта следующей поправки четвёртого порядка в работах [66, 69, 84], хотя её использование также не может быть обосновано теоретически, поскольку учёт этой поправки требует одновременного рассмотрения и квантовых поправок к обменной энергии, а эта задача ещё не нашла своего решения.

5.4. Оболочечная поправка при высоких температурах

Применим модель ТФ в ячеечном приближении к описанию термодинамических свойств больцмановской плазмы и покажем, как можно на её основе учесть оболочечные эффекты [39, 40, 50, 51]. Подчеркнём, что рассматриваемые эффекты связаны с температурной (тепловой) ионизацией связанных электронов. Будем называть соответствующие оболочечные поправки температурными. Вопросы о затухании температурных оболочечных эффектов при сжатии и об эффектах, вызванных перераспределением электронов при холодном сжатии, поставленные в работах [1, 49], мы рассмотрим отдельно в разделе 6.

В разделе 5.2 показано, что в окончательный результат для поправок к давлению (5.12) и к энергии (5.13) входят поправки к химическому $\delta\mu$ и самосогласованному $\delta V(r)$ потенциалам и для их определения необходимо решать соответствующее уравнение Пуассона. Как показало такое решение для оболочечных поправок при высоких температурах [39], основная роль оболочечных эффектов сводится к сдвигу химического потенциала, т.е. интегральный вклад членов с поправкой $\delta V(r)$ гораздо меньше членов с поправкой $\delta\mu$. Кроме того, при высоких температурах пренебрежимо малыми оказываются второй член в выражении для оболочечной поправки к давлению (5.12) и первое слагаемое в выражении для поправки к энергии (5.13). Это позволяет все окончательные выражения для оболочечных поправок к давлению и внутренней энергии приближённо выразить через поправку к химическому потенциалу, которая вычисляется по характеристикам модели ТФ,

$$\Delta E_{\text{sh}} = \left[\frac{3}{2} Z - \int \frac{\partial n_{\text{TF}}(r)}{\partial \mu} (\mu_{\text{TF}} - V_{\text{TF}}(r)) d\mathbf{r} \right] \delta\mu_{\text{sh}}, \quad (5.18)$$

$$\Delta P_{\text{sh}} = n_{\text{TF}}(R) \delta\mu_{\text{sh}},$$

$$\delta\mu_{\text{sh}} = -\Delta N_{\text{sh}}(\mu_{\text{TF}}) \left\{ \int \frac{\partial n_{\text{TF}}(r)}{\partial \mu} d\mathbf{r} \right\}^{-1}. \quad (5.19)$$

Таким образом, следует вычислить поправку к числу состояний $\Delta N_{\text{sh}}(\mu, T)$. Поскольку для её расчёта необходимо знать спектр одночастичных состояний, воспользуемся результатами раздела 4.1, где рассмотрены особенности энергетических спектров для двух типов центральных потенциалов притяжения [60].

В квазиклассическом приближении одночастичные уровни энергии ε_{nl} в самосогласованном центральном потенциале атомной ячейки $V_{TF}(r)$ определяются из условия квантования (4.1) с $n_r = n - l - 1$. В число состояний с $\mu < \mu_{TF}$ для бoльцмановской плазмы ($\mu_{TF} < 0$, $|\mu_{TF}|/T \gg 1$) основной вклад даёт дискретный спектр

$$N(\mu, T) = 2 \sum_{n,l} (2l+1) f\left(\frac{\varepsilon_{nl} - \mu}{T}\right). \quad (5.20)$$

Разность между величиной (5.20) и числом состояний в модели ТФ

$$\Delta N(\mu, T) = N(\mu, T) - N_{TF}(\mu, T) \quad (5.21)$$

должна содержать оболочечную поправку, но может включать в себя и другие поправки, как это будет показано ниже.

Для перехода от сумм по квантовым числам n, l в (5.20) к интегралам используем формулу Пуассона (2.6) и сделаем замену переменных $n \rightarrow \varepsilon$ в полученном интеграле по n

$$\int_{1-\epsilon} \dots dn = \int_{\tilde{\varepsilon}_{10}}^{\infty} \dots \frac{\partial n(\varepsilon, l)}{\partial \varepsilon} d\varepsilon.$$

Обратим внимание на нижний предел в интеграле по энергии ε . Очевидно, что точное значение самого нижнего уровня энергии при $n = 1$ равно $\varepsilon_{10} = -Z^2/2 + C$, где $C = \text{const}$. Величина $\epsilon < 1$, необходимая для того, чтобы избежать ограничения на интервал интегрирования дельта-функции в формуле Пуассона, сдвигает эту энергию вниз до $\tilde{\varepsilon}_{10}$, однако оставляет её конечной величиной. Перепишем (5.20), добавляя и вычитая в интеграле по энергии область интегрирования от $-\infty$ до $\tilde{\varepsilon}_{10}$,

$$N(\mu, T) = 2 \sum_{k,s} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\tilde{\varepsilon}_{10}} \right\} f\left(\frac{\varepsilon - \mu}{T}\right) (\dots) d\varepsilon. \quad (5.22)$$

Здесь и ниже используется обозначение

$$(\dots) = \int_{-\epsilon'} (2l+1) \frac{\partial n(\varepsilon, l)}{\partial \varepsilon} \cos[2\pi(kn(\varepsilon, l) + sl)] dl.$$

Выделяя в первом интеграле в правой части (5.22) член суммы с $k = s = 0$ и дифференцируя условие квантования (4.1) для определения производной $\partial n(\varepsilon, l)/\partial \varepsilon$, нетрудно убедиться, что этот член в точности равен числу состояний в модели ТФ. Таким образом, искомая поправка (5.21) равна величине (5.22) без этого члена и складывается из двух интегралов:

$$\begin{aligned} \Delta N(\mu, T) &= 2 \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{k,s} - \int_{-\infty}^{\tilde{\varepsilon}_{10}} \sum_{k,s} \right\} f\left(\frac{\varepsilon - \mu}{T}\right) (\dots) d\varepsilon = \\ &= \Delta N_{sh} + \Delta N_{Sc}. \end{aligned} \quad (5.23)$$

В модели ТФ энергетический спектр одночастичных состояний простирается от $-\infty$ до $+\infty$, поэтому первый интеграл описывает отличие модели ТФ от модели, в которой учитывается дискретность спектра связанных состояний в этом диапазоне энергий. Примем это за определение оболочечной поправки к числу состояний.

Для выяснения природы второго интеграла подставим полную поправку (5.23) в выражение для поправки к

свободной энергии (5.7) и получим соответственно два члена:

$$\begin{aligned} \Delta F &= -2 \int_{-\infty}^{\mu_{TF}} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{k,s} - \int_{-\infty}^{\tilde{\varepsilon}_{10}} \sum_{k,s} \right\} \times \\ &\times f\left(\frac{\varepsilon - \mu'}{T}\right) (\dots) d\varepsilon d\mu' = \Delta F_{sh} + E_{Sc}. \end{aligned} \quad (5.24)$$

Первый член равен оболочечной поправке к свободной энергии в нашем определении, а второй представляет собой так называемую поправку Скотта $E_{Sc} = Z^2/2$ [44–47]. Эту поправку вычисляем, возвращаясь к переменной n , сворачивая суммы косинусов в δ -функции и учитывая кулоновский вид спектра в этой области энергий $\varepsilon_{nl} = -Z^2/2n^2 + C$. Энергии $\varepsilon_{nl} = -\infty$ соответствует значение главного квантового числа $n = 0$. Таким образом, поправка Скотта компенсирует в выражениях для свободной энергии по модели ТФ и для оболочечной поправки к ней частично учтённое нефизическое состояние с $n = 0$.

В рассмотренном случае высоких температур поправка Скотта является константой, не зависящей от температуры и плотности. В разделе 6.2 приведён более общий вывод выражения для этой поправки и показано, что она зависит от плотности в пределе сильно сжатого холодного вещества, а её физический смысл связан с проблемой неприменимости квазиклассического приближения вблизи ядра — кулоновского центра.

Вернёмся к обсуждению вида "высокотемпературной" оболочечной поправки. Для её вычисления проинтегрируем по частям интеграл по энергии в первом члене выражения (5.23). Внеинтегральный член равен нулю, поэтому в результате имеем

$$\begin{aligned} \Delta N_{sh}(\mu, T) &= - \sum_{k,s} \frac{(-1)^s}{\pi k} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{df((\varepsilon - \mu)/T)}{d\varepsilon} \times \\ &\times \int_0^{\lambda_e^2} \sin[2\pi(kn_{e\lambda} + s\lambda)] d\lambda^2 d\varepsilon. \end{aligned} \quad (5.25)$$

Учитывая характер зависимости производной функции $f((\varepsilon - \mu)/T)$, можно увидеть, что реальный вклад в интеграл по энергии даёт окрестность точки $\varepsilon = \mu \leq \mu_{TF}$. Для высоких температур и малых плотностей это означает область энергий глубоких оболочек, вид спектров которых рассмотрен в разделе 4.2 (см. также рис. 5). В этом случае возможно заменить сумму по l интегралом, что приводит к учёту только члена с $s = 0$ в сумме по s . Дискретность n учитывается через сумму по $k \neq 0$.

В более общем случае для тех энергий в спектре, при которых начинается заполнение новой n -й оболочки при незаполненной $(n-1)$ -й, квантовые числа n и l равноправны и успешное описание такой ситуации возможно только при учёте соответствующей интерференции, т.е. обе суммы в (5.25) следует сохранить полностью. Такой подход позволил, например, вычислить оболочечную поправку к энергии связи электронов в свободном атоме [12, 13]. Однако в общем случае задача выделения осциллирующей зависимости из двойной бесконечной суммы получающихся интегралов Френеля достаточно сложна и такой подход теряет простоту, свойственную методу ТФ.

Таким образом, вместо (5.25) можно записать упрощённую формулу:

$$\Delta N_{\text{sh}}(\mu, T) = - \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2}{\pi k} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{df((\varepsilon - \mu)/T)}{d\varepsilon} \times \\ \times \int_0^{\lambda_{\mu}^2} \sin(2\pi k[v_{e\lambda} + \lambda]) d\lambda^2 d\varepsilon. \quad (5.26)$$

Здесь использовано условие квантования для потенциалов кулоновского типа: $S_{e\lambda} = \pi v_{e\lambda} = \pi[n_{e\lambda} - \lambda]$.

Другой вариант вывода аналогичных соотношений исходит из вида квадрата модуля радиальной волновой функции в низшем квазиклассическом приближении и соответствующей плотности электронов (4.10). Применяя формулу Пуассона и ограничиваясь членом $s = 0$ в сумме по s , для оболочечной поправки к плотности из (4.10) получаем

$$\Delta n_{\text{sh}}(r) = \frac{1}{2\pi^2 r^2} \sum_k \int_{-V(r)}^{\infty} f\left(\frac{\varepsilon - \mu}{T}\right) \times \\ \times \int_0^{\lambda_{\mu}^2} \frac{\cos(2\pi k[v_{e\lambda} + \lambda])}{p_{e\lambda}(r)} d\lambda^2 d\varepsilon. \quad (5.27)$$

Интегрирование по частям интеграла по энергии с учётом того, что $\cos(2\pi k[v_{e\lambda} + \lambda])$ — сильноосциллирующая функция, позволяет выделить в (5.27) главный член по параметру квазиклассичности, содержащий в подынтегральном выражении производную функции $f(\varepsilon)$, подобно (5.25).

В разделе 4.2 показано, что в достаточно широком диапазоне спектра зависимость $v(\varepsilon, \lambda)$ от λ квадратична, а для самых глубоких уровней — линейна. Если квадратичная зависимость $v(\varepsilon, \lambda)$ от λ имеет место во всём диапазоне изменения $0 \leq \lambda \leq \lambda_{\mu}$, то должно выполняться равенство

$$S_{\mu} = \pi \lambda_{\mu} + \frac{1}{2} \delta_{\mu}^0 \lambda_{\mu}^2, \quad \delta_{\mu}^0 = -\pi v_{\mu}''(0), \quad (5.28)$$

связывающее действие S_{μ} при нулевом моменте с максимальным орбитальным моментом λ_{μ} .

Рисунок 17 даёт представление о том, в каком диапазоне температур можно использовать линейную зависимость и какова область применимости квадратичных формул (4.8), (5.28). В области линейной зависимости, где потенциал с точностью до константы совпадает с кулоновским, из (5.26) получаем

$$\Delta N_{\text{sh}}(\mu, T) = 4\lambda_{\mu}^2 t_{\mu} T \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin(2kS_{\mu})}{\sinh(2\pi k t_{\mu} T)}, \quad (5.29)$$

а интегрируя (5.27) по объёму ячейки, приходим к выражению

$$\Delta N_{\text{sh}}(\mu, T) = 8T \left[\int_0^{R_{\mu}} p_{\mu}(r) r^2 dr \right] \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin(2kS_{\mu})}{\sinh(2\pi k t_{\mu} T)}, \quad (5.30)$$

по виду отличному от (5.29). Однако для кулоновского потенциала справедливы соотношения

$$S_{\mu} = \frac{\pi Z}{\sqrt{2|\mu|}}, \quad t_{\mu} = \frac{\partial S_{\mu}}{\partial \mu} = \frac{\pi Z}{(2|\mu|)^{3/2}}, \quad (5.31) \\ \pi \lambda_{\mu} = S_{\mu}, \quad \frac{\partial(\pi \lambda_{\mu})}{\partial \mu} = t_{\mu}$$

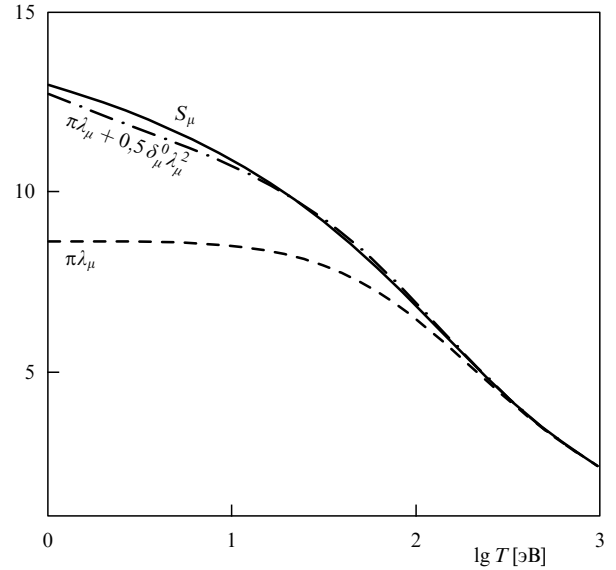


Рис. 17. Сравнение радиального действия S_{μ} (сплошная линия) электрона с энергией, равной химическому потенциалу, с линейной $\pi \lambda_{\mu}$ (штриховая линия) и квадратичной $\pi \lambda_{\mu} + 0,5 \delta_{\mu}^0 \lambda_{\mu}^2$ (штрихпунктирная линия) функциями орбитального момента λ_{μ} для различных температур в плазме железа с плотностью $\rho = 10^{-4} \text{ г см}^{-3}$.

и легко показать, что выражения (5.29) и (5.30) тождественны.

Проанализируем высокотемпературную асимптотику оболочечной поправки. Входящая в (5.29) и (5.30) сумма вида $\sum_k [\sin(ak)/\sinh(bk)]$ может быть вычислена аналитически при условиях $a < 1,6\pi$, $a/b > 10$ путём замены её интегралом по формуле Эйлера. В этом случае очень высоких температур оболочечная поправка к числу состояний имеет вид

$$\Delta N_{\text{sh}}(\mu, T) = \lambda_{\mu}^2 \left(\tanh \frac{S_{\mu}}{2t_{\mu}T} - \frac{2S_{\mu}}{\pi} \right) \rightarrow \frac{Z^2}{2|\mu|}, \quad (5.32) \\ \mu = -T \ln \left[\frac{v}{Z\sqrt{2}} \left(\frac{T}{\pi} \right)^{3/2} \right].$$

Из формулы (5.32) следует, что в пределе высоких температур оболочечная поправка имеет по параметру квазиклассичности первый порядок (см. (5.3)): $\Delta N_{\text{sh}}/Z \sim Z^{-1/3}$, как и поправка Скотта.

Включение в модель ТФП обеих этих поправок (оболочечной и Скотта) приводит не только к правильному значению предела энергии ионизации больцмановской плазмы при сверхвысоких температурах, но и позволяет описать ступенчатый характер зависимостей степени и энергии ионизации идеальной плазмы от температуры. Это хорошо иллюстрирует рис. 18, на котором представлены результаты расчётов термического и калорического уравнений состояния высокотемпературной плазмы железа по модели ТФП с учётом и без учёта оболочечной поправки и поправки Скотта в сравнении с результатами расчётов по полуэмпирической модели Саха–Райзера [109]. Хорошее согласие квазиклассических результатов и результатов, полученных по этой модели, лежит в основе "горячего" метода оценки потенциалов ионизации свободных ионов, который будет рассмотрен в разделе 5.5.

Выражение (5.26) можно аналитически проинтегрировать и в более общем случае не столь высоких

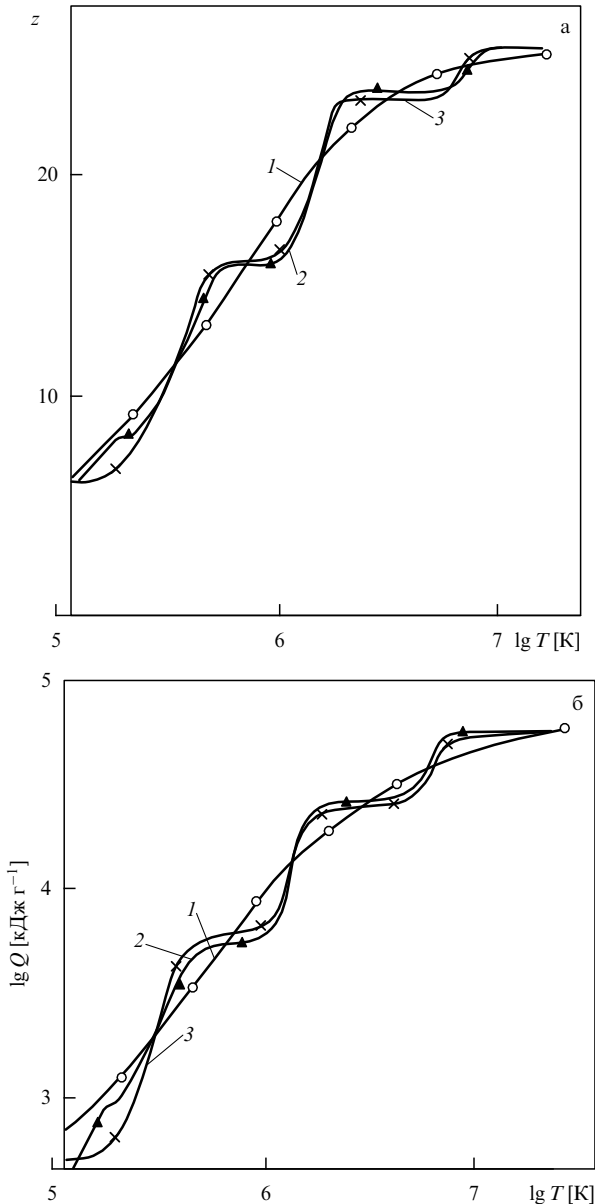


Рис. 18. Высокотемпературная часть зависимости числа ионизованных электронов z (а) и энергии ионизации $Q = E - 3Pv/2$ (б) от температуры в плазме железа с плотностью ионов $n_i = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ по различным моделям: линия 1 со светлыми кружками — модель ТФП, линия 2 — модель Саха – Райзера [109], линия 3 с крестиками — модель ТФП с учётом оболочечной поправки и поправки Скотта (модель УТФ), треугольники — модель Хартри – Фока – Слэттера (МХФС) [110].

температур, в диапазоне справедливости квадратичных зависимостей (4.8), (5.28). В результате получается компактная формула

$$\Delta N_{\text{sh}}(\mu, T) = \frac{2}{\pi \delta_\mu^0} \sum_{k=1}^{\infty} \left[\frac{k X_\lambda}{\sinh(k X_\lambda)} \cos(2\pi k \lambda_\mu) - \frac{k X_S}{\sinh(k X_S)} \cos(2\pi k S_\mu) \right] \frac{1}{k^2}, \quad (5.33)$$

$$X_S = 2\pi t_\mu T, \quad X_\lambda = 2\pi \frac{\partial \pi \lambda_\mu}{\partial \mu} T,$$

содержащая только характеристики движения электрона с энергией, равной химическому потенциалу μ системы с

нулевым (s -состояние) и максимальным λ_μ орбитальными моментами, соответствующими линейной (с отражением от центра) и круговой траекториям. При $\delta_\mu^0 \rightarrow 0$ формула (5.33) переходит в (5.29).

Оболочечная поправка (5.33) имеет неаналитическую зависимость от параметра квазиклассичности вида $\cos(a/\xi)$, причём при низких температурах амплитуда осцилляций имеет такой же порядок ξ^2 , как и квантово-обменная поправка. При очень высоких температурах порядок оболочечной поправки, как показано выше, меняется на первый ($\sim \xi$).

5.5. "Горячий" метод оценки потенциалов ионизации ионов

Число ионизованных электронов по статистической модели определяется через плотность электронов на границе атомной ячейки и с учётом выражения для асимптотики функции Ферми – Дирака в случае бoльцмановской плазмы имеет вид

$$z = n_e(R) v = \frac{T^{3/2}}{\sqrt{2\pi^3}} \exp\left(\frac{\mu}{T}\right) v. \quad (5.34)$$

Из сравнения этого выражения с соответствующей формулой модели Саха – Райзера [109] для классической плазмы в приближении среднего иона следует связь химического и ионизационного потенциалов

$$\mu_z = -I_z, \quad (5.35)$$

причём в (5.34) следует использовать сдвинутые на $1/2$ по z значения $\mu = \mu_{z+1/2}$, что согласуется с аналогичными соотношениями для ионов разных зарядов при нулевой температуре (см. раздел 3.1).

Расчёт химического потенциала по усовершенствованной (refined) модели ТФ (УТФ, RTF)

$$\mu_{\text{RTF}}(T) = \mu_{\text{TF}} + \delta\mu_{\text{qu-ex}} + \delta\mu_{\text{sh}}$$

и соответствующей величины $z_{\text{RTF}}(T)$ по формуле (5.34) после исключения зависимости от температуры позволяет определить функцию $\mu_{\text{RTF}}(z_{\text{RTF}})$. Используя затем связь потенциалов (5.35) с учётом сдвига, можно вычислить соответствующие потенциалы ионизации. Результаты таких расчётов представлены на рис. 19 для ионов алюминия и урана. Как видно из рисунка, введение оболочечной поправки в статистическую модель позволяет достаточно точно воспроизвести оболочечные осцилляции в зависимости потенциалов ионизации ионов от их заряда.

Описанный метод расчёта потенциалов ионизации через химический потенциал высокотемпературной плазмы назван "горячим", в отличие от известного "холодного" способа вычисления ионизационных потенциалов ионов по моделям ТФ [8, 9] и ТФП [14–16], который рассмотрен в разделе 3.1.

6. Широкодиапазонное уравнение состояния вещества

В настоящем разделе квазиклассическое уравнение состояния электронной компоненты вещества обобщается на случай вырожденного вещества. Последовательное квантово-механическое исправление статистиче-

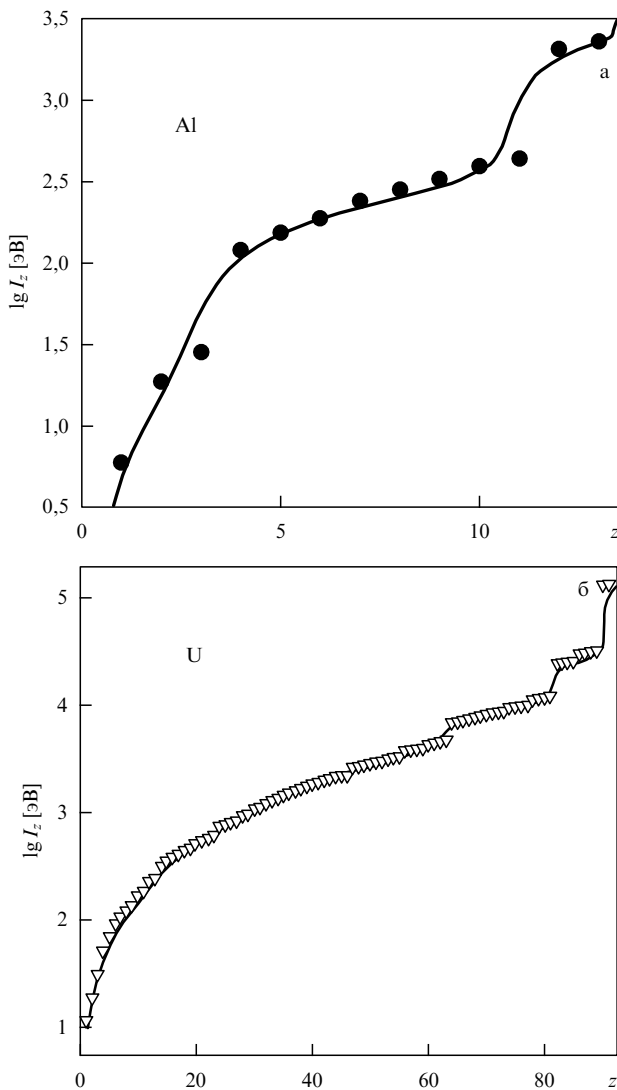


Рис. 19. Потенциалы ионизации свободных ионов алюминия (а) и урана (б) в зависимости от заряда по "горячей" квазиклассической модели (сплошная линия). Значки — эмпирические данные [82] для алюминия, квантово-механический расчёт [83] для урана.

ской модели ТФ в окрестности ядер даёт всюду конечное выражение для низшей квантовой поправки к свободной энергии и выражение для модифицированной поправки Скотта. В пределе сильносжатого вещества эти поправки позволяют получить согласие результатов статистической модели и теории возмущений.

Полученная в результате проведённых исправлений усовершенствованная модель ТФ сохраняет свойство автомодельности и даёт возможность на основе таблиц для водорода рассчитывать термодинамические характеристики вещества с высокой плотностью энергии в областях традиционного использования модели ионизационного равновесия и модели ТФП, а также в промежуточной области между ними.

6.1. Обобщённое условие квантования

В разделе 5 показано, что для расчёта оболочечной поправки необходимо знать классические характеристики (импульс, действие, время, максимальный орбитальный момент) электрона с энергией, равной химическому потенциалу μ_{TF} , в самосогласованном потенциале $V_{TF}(r)$.

Для бoльцмановской плазмы химический потенциал электронов отрицателен (за ноль отсчёта принято значение потенциала на границе атомной ячейки, $V_{TF}(R) = 0$), и энергия такого электрона находится в области дискретного спектра сильносвязанных состояний, которая определяется условием квантования Бора–Зоммерфельда (4.1). При понижении температуры или повышении плотности электронной системы её химический потенциал попадает в область слабосвязанных состояний зонного спектра.

Если бы дискретные уровни энергии связанных электронов по мере сжатия не уширялись, образуя зоны, то переход к непрерывному спектру приводил бы к резким особенностям в термодинамических характеристиках вплоть до фазовых переходов, как это было предсказано в работах [1, 49]. Наличие переходной, зонной области между дискретным и непрерывным спектрами, для описания которой ниже предлагается модельное условие квантования, существенно сглаживает эти эффекты.

Задача расчёта зонного спектра сжатого кристалла $\varepsilon_{nlm}(\kappa)$ была поставлена ещё в работах Г.М. Гандельмана (см. [111] и приведённые там ссылки). В этих пионерских работах кристалл рассматривался в приближении ячеек Вигнера–Зейтца и условия для блоховских волновых функций и их производных на границах ячейки выписывались с учётом периодичности кристалла.

При построении предлагаемого модельного условия квантования

$$\tilde{S}_{el} = \pi \left(n - l - \frac{1}{2} \right) - (-1)^l \arcsin \left[\tan A_{el} \cos \left(\pi \frac{\kappa}{\kappa_0} \right) \right], \quad (6.1)$$

$$\tilde{S}_{el} = S_{el} + \frac{d_{el}^2}{4} \ln \frac{|d_{el}^2|}{2e} + \frac{1}{2} \arg \Gamma \left(\frac{1 - id_{el}^2}{2} \right),$$

$$A_{el} = \frac{\pi}{8} + \frac{1}{2} \arctan \left[\tanh \frac{\pi d_{el}^2}{4} \right],$$

$$d_{el}^2 = \frac{p_{el}^2(R) R^2}{\beta_l^{1/2}} - \frac{(l+1/2)^2}{\beta_l^{3/2}}, \quad \beta_l = 4\pi n_e(R) R^4 - 3(l+1/2)^2,$$

$$\kappa_0 R = 2,418, \quad 0 \leq \kappa \leq \kappa_0,$$

используются тот же подход [111, 112] к описанию вещества и решение для одномерного кристалла (см. приложение Б). Условие квантования (6.1) описывает дискретный, зонный и непрерывный спектры. Не претендуя на высокую количественную точность в описании зонного спектра, оно правильно передаёт все основные особенности его поведения и обладает следующими свойствами:

1) для сильной связи переходит в условие квантования Бора–Зоммерфельда вида (4.1) с экспоненциально малой шириной уровня-зоны;

2) при достаточно больших энергиях описывает непрерывный спектр;

3) при малых значениях квазиимпульса κ энергия $\varepsilon_{nl}(\kappa)$ квадратично зависит от κ : $\varepsilon_{nl}(\kappa) = \varepsilon_{nl}(0) + \alpha_{nl}\kappa^2$.

Рисунок 20 иллюстрирует качественное согласие электронных спектров, вычисленных согласно (6.1), с результатами расчётов по зонной модели Гандельмана [111].

Для описания оболочечных эффектов с учётом зонной структуры спектров представим число состояний, в

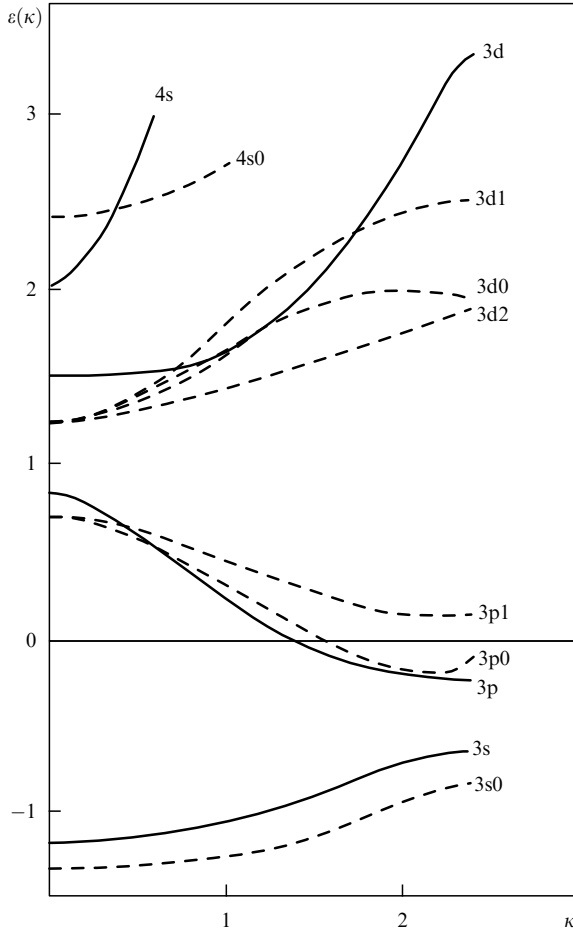


Рис. 20. Электронный спектр железа при степени сжатия $\sigma = 4,3$, $T = 0$. Расчёты $\varepsilon_{nlm}(\kappa)$ по зонной модели Гандельмана [111] — штриховые линии, $\varepsilon_{nl}(\kappa)$ согласно формуле (6.1) — сплошные линии.

отличие от (5.22), в следующем виде:

$$N(\mu, T) = \frac{2}{\kappa_0} \int_0^{\kappa_0} \sum_{n,l} (2l+1) f\left(\frac{\varepsilon_{nl}(\kappa) - \mu}{T}\right) d\kappa. \quad (6.2)$$

Здесь для упрощения предполагается, что заполнение зоны по квазиимпульсу соответствует одномерному случаю. Поскольку спектр сильно зависит от чётности орбитального момента, суммы по чётным и нечётным значениям l рассматриваются отдельно. Использование формулы Пуассона для суммы по n после несложных выкладок (подробнее см. [39]) приводит к выражению

$$N(\mu, T) = 2 \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_l (2l+1) \times \\ \times \int f\left(\frac{\varepsilon_{nl} - \mu}{T}\right) \cos[2k(\tilde{S}_{el} + \pi(l+1/2))] \Psi_k(\varphi_{el}) dn, \quad (6.3) \\ \Psi_0(\varphi) = 1, \\ \Psi_{k>0}(\varphi) = \frac{(-1)^k}{2} [P_k(2\varphi^2 - 1) - P_{k-1}(2\varphi^2 - 1)].$$

Здесь введено обозначение $\varphi_{el} = \tan \Delta_{el}$, а $P_k(x)$ — полином Лежандра порядка k . Формула для числа состояний без учёта зонной структуры спектра, т.е. по условию квантования Бора–Зоммерфельда (4.1), отличается от

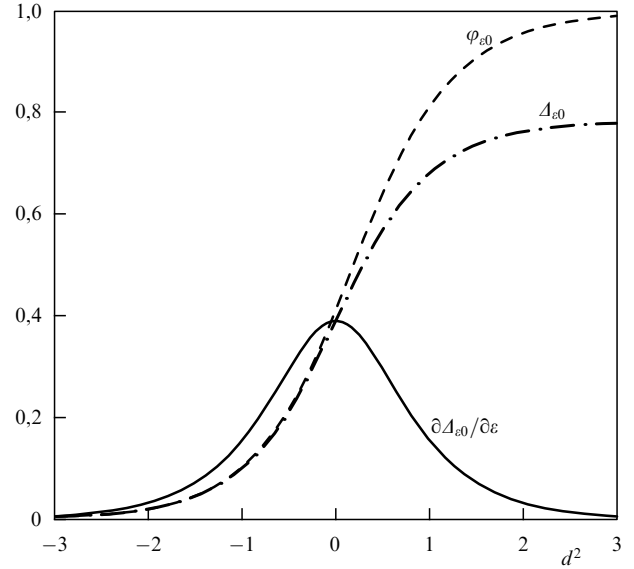


Рис. 21. Зависимости от параметра d^2 функций Δ_{e0} (штрихпунктирная линия), $\varphi_{e0} = \tan \Delta_{e0}$ (штриховая линия) и $\partial \Delta_{e0} / \partial \varepsilon$ (сплошная линия) для s-состояния.

(6.3) только отсутствием множителя $\Psi_k(\varphi_{el})$, который учитывает влияние уширения уровней в зоны при сжатии.

Величина Δ_{el} изменяется от нуля в области дискретного спектра до $\pi/4$ в области непрерывного спектра (рис. 21). Поскольку $\Psi_k(\varphi \rightarrow 0) \rightarrow 1$, а $\Psi_k(\varphi \rightarrow 1) \rightarrow 0$, максимальный вклад в оболочечную поправку даёт дискретный спектр. Непрерывный спектр даёт в неё нулевой вклад, а между этими двумя областями существует переходная область энергий $(-\sqrt{\pi n_e(R)} < \varepsilon < \sqrt{\pi n_e(R)})$ для $l = 0$, в которой роль оболочечных эффектов постепенно уменьшается. В работах [1, 49] ширина этой области была принята равной нулю, т.е. предполагалась резкая граница между дискретным и непрерывным спектрами. При таком предположении функция $\Psi_{k>0}(\varphi_e)$ имеет вид ступенчатой функции Хевисайда, производная которой является δ -функцией, и все зависимости в построенной таким образом модели оказываются очень резкими. Этот недостаток модели [49] исправляется, если использовать обобщённое условие квантования (6.1).

Отметим также квазиклассические расчёты [113, 114], в которых влияние дискретности спектров на термодинамические величины исследовалось с учётом зонного уширения по модели [115]. При этом параметром задачи являлась граница спектра ε_0 , выше которой спектр считался непрерывным. Преимуществом нашего подхода является отсутствие такого параметра и физическая наглядность полученных выражений.

Выделение томас-фермиевского члена из выражения (6.3), переход к интегралу по энергии и интегрирование по частям позволяет записать оболочечную поправку к числу состояний в виде суммы двух слагаемых:

$$\Delta N_{sh}^{\mu} + \Delta N_{sh}^0 = -\frac{2}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k} \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \int \sin[2k(\tilde{S}_{el} + \pi\lambda)] \times \\ \times \left[\Psi_k \frac{\partial f}{\partial \varepsilon} + f \frac{\partial \Psi_k}{\partial \varepsilon} \right] d\lambda^2. \quad (6.4)$$

Здесь, так же как в разделе 5.4, сумма по l заменена интегралом. В результате первое слагаемое даёт выра-

жение для "температурной" оболочечной поправки

$$\Delta N_{\text{sh}}^{\mu} = \frac{2}{\pi \delta_{\mu}} \sum_{k=1}^{\infty} \left[\frac{k X_{\lambda}}{\sinh(k X_{\lambda})} \cos(2\pi k \lambda_{\mu}) - \frac{k X_S}{\sinh(k X_S)} \cos(2\pi k S_{\mu}) \right] \times \frac{\Psi_k(\varphi_{\mu 0})}{k^2}, \quad (6.5)$$

совпадающее с (5.33) в области больцмановской плазмы, где функция $\Psi_k(\varphi_{\mu 0}) = 1$. Эта функция стремится к нулю, когда химический потенциал попадает в область положительных энергий и, следовательно, описывает затухание температурных осцилляций, характерных для невырожденной плазмы, при переходе к вырожденному веществу. Верхний индекс μ у поправки $\Delta N_{\text{sh}}^{\mu}$ означает, что все величины, входящие в (6.5), вычисляются для энергии, равной химическому потенциалу.

Анализ второго слагаемого в (6.4) с учётом вида производной $\partial \Delta_{\varepsilon 0} / \partial \varepsilon$ (см. рис. 21) и разложения подынтегральной функции в точке экстремума $\varepsilon = 0$ приводит к выражению

$$\Delta N_{\text{sh}}^0 = \frac{f(-\mu/T)}{2\delta_0} \sum_{k=1}^{\infty} \left[\frac{\cos(2\pi k S_0)}{\cosh(k X_S^0)} - \frac{\cos(2\pi k \lambda_0)}{\cosh(k X_{\lambda}^0)} \right] \times \frac{\partial \Psi_k(\varphi_{00})}{\partial \Delta_0} \frac{1}{k^2}, \quad (6.6)$$

$$X_S^0 = 2 \tilde{t}_0 \sqrt{\pi n_e(R)}, \quad X_{\lambda}^0 = 2 \left. \frac{\partial(\pi \lambda_e)}{\partial \varepsilon} \right|_{\varepsilon=0} \sqrt{\pi n_e(R)}.$$

Здесь индекс 0 означает, что импульс, действие, время движения и максимальный орбитальный момент электрона вычислены для энергии, равной нулю. Для больц-

мановской плазмы величина (6.6) экспоненциально мала из-за множителя $f(-\mu/T)$. В обратном предельном случае вырожденного вещества $f(-\mu/T) \rightarrow 1$, а (6.6) описывает осцилляции вследствие выдавливания дискретной оболочки в непрерывный спектр. Численные оценки дают для величин X_S^0 , X_{λ}^0 значения, заведомо большие единицы, что соответствует очень малой осциллирующей добавке ($\ll 1\%$) ко всем термодинамическим величинам в модели ТФ при $T = 0$. Это подтверждают и расчёты по ячейочной модели Хартри–Фока–Слэтера (МХФС) [110].

Заметим, что хотя предсказанная в [1, 49] роль оболочечных эффектов в уравнении состояния сильно сжатого вещества оказалась сильно преувеличенной, эти работы стимулировали интерес к более точным расчётам УРС вещества во всём диапазоне сжатий. Например, расчёты [94, 116–119] выявили слабые осцилляции в давлении относительно результатов статистической модели (рис. 22), которые авторы связали с происходящим при сжатии перераспределением электронов по зонам.

Таким образом, наиболее существенную роль играют "температурные" оболочечные эффекты в плазме, обусловленные последовательной тепловой ионизацией внутренних электронных оболочек. Именно с ними связаны характерные осцилляции ударных адиабат относительно результатов модели ТФП (см. рис. 25 ниже). Эти выводы согласуются с исследованием, проведённым в работах [113, 114].

6.2. Исправление статистической модели вещества в окрестности ядер

Следствиями нарушения условия квазиклассичности (1.1) в окрестности ядер являются, во-первых, сильно завышенные значения интегральных энергетических величин в модели ТФ, во-вторых, расходимость в точке $r = 0$ интегралов по объёму, через которые выражаются градиентные (квантовые) поправки к этим величинам, и, в-третьих, в областях сверхвысоких сжатий или температур, где химический потенциал $|\mu| > Z^2$, отличие от результатов справедливой в таких областях теории возмущений по взаимодействию [1, 99].

Покажем, как эти дефекты квазиклассической модели могут быть устранены путём исправления выражения для квантовой градиентной поправки низшего порядка $\delta_2 A$ к любой физической величине A [41–43]. Для этого вычисляется поправка к плотности уровней в модели ТФ

$$\delta g(\mu') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \left[\delta \left(\mu' - \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{p}} - i\nabla)^2 + V(\mathbf{r}) \right) - \delta \left(\mu' - \frac{p^2}{2} + V(\mathbf{r}) \right) \right] d\mathbf{r} d\mathbf{p}, \quad (6.7)$$

входящая, в частности, в выражение (5.9). Здесь $\hat{\mathbf{p}}$ — оператор импульса, градиент действует только на $V(\mathbf{r})$.

Далее используется тот факт, что в малой окрестности ядра $r < r_0$, где нарушено условие квазиклассичности (1.1), потенциал $V(\mathbf{r})$ практически совпадает с кулоновским, и параллельно с исходной решается вспомогательная, "кулоновская", задача (относящиеся к ней величины отмечены знаком "тильда"), в которой электроны считаются взаимодействующими только с ядром. Тогда исправленная величина (c , corrected)

$$\delta A^c = \delta_2 A - \delta_2 \tilde{A} + \delta \tilde{A} \quad (6.8)$$

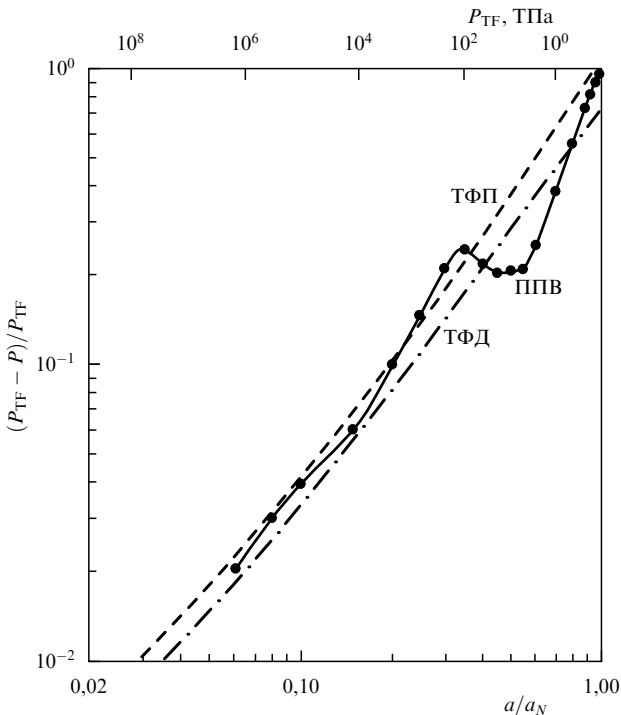


Рис. 22. Зависимость относительного давления от относительного размера кристаллической ячейки. Сравнение результатов расчётов давления в сжатом алюминии по моделям ППВ, ТФП, ТФД при $T = 0$. Рисунок из работы [94].

оказывается всюду конечной и равной точному решению кулоновской задачи при $r < r_0$ и исходной величине $\delta_2 A$ на расстояниях $r > r_0$, где по определению r_0 квазиклассическое приближение справедливо.

Затем применяется стандартная методика разложения функции от суммы операторов [35]. Разложение по градиентам в (6.7) до второго порядка включительно и использование (5.9) приводят к следующему выражению для низшей квантовой поправки к энергии в исходной задаче:

$$\Delta_2 E(\mu') = -\frac{1}{6\pi} \int p_{\mu'} n_{\text{TF}}(\mathbf{r}, \mu') d\mathbf{r} + \text{inf}_1 + \text{inf}_2. \quad (6.9)$$

Здесь n_{TF} — плотность электронов в модели ТФ, бесконечная величина inf_1 — расходящийся интеграл по поверхности бесконечно малого радиуса, окружающей точку $r = 0$, а расходимость inf_2 связана с видом плотности точечного заряда ядра, входящей в уравнение ТФ.

Для вспомогательной кулоновской задачи аналогично получается выражение

$$\Delta_2 \tilde{E}(\mu') = \text{inf}_1 + \text{inf}_2 + \frac{Z}{6\pi} \sqrt{2\mu'} \theta(\mu') \quad (6.10)$$

с теми же бесконечными величинами, inf_1 и inf_2 . Здесь $\theta(x)$ — ступенчатая функция Хевисайда.

Точное решение вспомогательной задачи рассматривается отдельно для непрерывного и дискретного спектров. В области дискретного спектра ($\mu < 0$) используется очевидное выражение для плотности уровней:

$$\tilde{g}(\mu') = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 \delta(\mu' - E_n), \quad E_n = -\frac{Z^2}{2n^2}, \quad \mu' < 0. \quad (6.11)$$

Применение формулы Пуассона к вычислению суммы, выделение члена с $k = 0$ и дополнение интегрирования по n до нуля позволяют переписать (6.11) в виде суммы трёх интегралов:

$$\begin{aligned} \tilde{g}(\mu') = & \left\{ \int_0^{\infty} 1 + \left[\int_0^{\infty} \sum_{k \neq 0} - \int_0^{1-\epsilon} \sum_k \right] \cos(2\pi kn) \right\} \times \\ & \times n^2 \delta(\mu' - E_n) dn. \end{aligned} \quad (6.12)$$

Для получения полного вклада градиентных членов следует удалить из точного выражения (6.12) томас-фермиевский член — первый интеграл — и оболочечную поправку — второй интеграл. Подстановка третьего интеграла в (5.9) даёт вклад в поправку Скотта дискретного спектра, совпадающий с результатом, полученным в разделе 5.4,

$$\Delta \tilde{E}(\mu') = E_{\text{Sc}} = \frac{Z^2}{2}, \quad \mu' < 0. \quad (6.13)$$

Из условия ограниченности спектра снизу, справедливого и для исходной, и для вспомогательной задач, ($g(\mu') = \tilde{g}(\mu') = 0$ при $\mu' < -Z^2/2$) следует возможность представления поправки Скотта в виде

$$E_{\text{Sc}} = -E_{\text{TF}}(\mu') - E_{\text{sh}}(\mu'), \quad \mu' < -\frac{Z^2}{2}. \quad (6.14)$$

В случае $\mu > 0$, когда в интеграле (5.9) имеется и область непрерывного спектра, вклад области $\mu' < 0$ по-пре-

жнему определяется формулой (6.13). Вклад области $0 < \mu' < \mu$, в которой оболочечных эффектов нет, может быть выражен через точную кулоновскую функцию Грина [120], которая связана с плотностью уровней соотношением $g(\mu') = -\text{Im Tr } \hat{G}(\mu')/\pi$. В результате получается окончательное выражение для поправки во всём диапазоне изменения μ' (подробнее см. [41, 42]):

$$\Delta \tilde{E}(\mu') = E_{\text{Sc}} + \left[\frac{Z}{6\pi} \sqrt{2\mu'} + \frac{Z^2}{\pi} \phi\left(\frac{\sqrt{2\mu'}}{2Z}\right) \right] \theta(\mu'). \quad (6.15)$$

Поведение функции $\phi(x)$ и её производной $\phi'(x)$ проанализировано в работах [22, 42]. Асимптотики этой функции в предельном случае $x \ll 1$, когда выполняется условие квазиклассичности, и при $x \gg 1$, когда справедлива теория возмущений, имеют соответственно вид

$$\phi(x) = \frac{2}{45} x^3 + O(x^5), \quad x \ll 1;$$

$$\phi(x) = \frac{x}{3} - \frac{\pi}{4} + O\left(\frac{1}{x}\right), \quad x \gg 1.$$

Понимая под A свободную энергию F и подставляя в формулу (6.8) величины (6.9), (6.10), (6.15), получаем окончательное выражение для исправленной градиентной (квантовой) поправки:

$$\begin{aligned} \Delta F^c = & E_{\text{Sc}} - \frac{\pi}{6} \int n_{\text{TF}} \frac{\partial n_{\text{TF}}}{\partial \mu} d\mathbf{r} - \\ & - \frac{Z^2}{\pi} \int_0^{\infty} \phi\left(\frac{\sqrt{2\mu'}}{2Z}\right) \frac{\partial f((\mu' - \mu)/T)}{\partial \mu'} d\mu'. \end{aligned} \quad (6.16)$$

Здесь второй член в правой части — это обычно используемая конечная часть низшей квантовой поправки к свободной энергии (1.6).

Нетрудно показать, что выражение (6.16) свободно от перечисленных недостатков исходной модели. При нулевой температуре исправленная квантовая поправка к энергии имеет вид

$$\Delta E^c = E_{\text{Sc}} - \frac{1}{18\pi^3} \int p_{\mu}^4 d\mathbf{x} + \frac{Z^2}{\pi} \phi\left(\frac{\sqrt{2\mu}}{2Z}\right) \theta(\mu). \quad (6.17)$$

Для изолированного атома химический потенциал в модели ТФ равен нулю, последний член в этом случае отсутствует. Добавляя к (6.17) томас-фермиевский член и обменную поправку, получаем известную трёхчленную формулу

$$E_0 = -0,7687 Z^{7/3} + \frac{Z^2}{2} - 0,2699 Z^{5/3}, \quad (6.18)$$

которая для $Z > 4$ с точностью до долей процента описывает энергию электронной оболочки атома по модели Хартри–Фока [10, 121]. На этом примере видим, что устранены первый и второй дефекты исходной модели.

Рассмотрим теперь холодное сильно сжатое вещество в области $\mu > Z^2$, где имеет место несоответствие результатов неисправленной модели ТФП и теории возмущений, которая здесь совпадает с моделью Томаса–Ферми–Дирака (ТФД). Реальный физический интерес представляет поправка к давлению, исправленное выражение для которой имеет вид

$$\Delta P^c = \Delta_2 P \left[1 - 3\phi'\left(\frac{\sqrt{2\mu}}{2Z}\right) \right]. \quad (6.19)$$

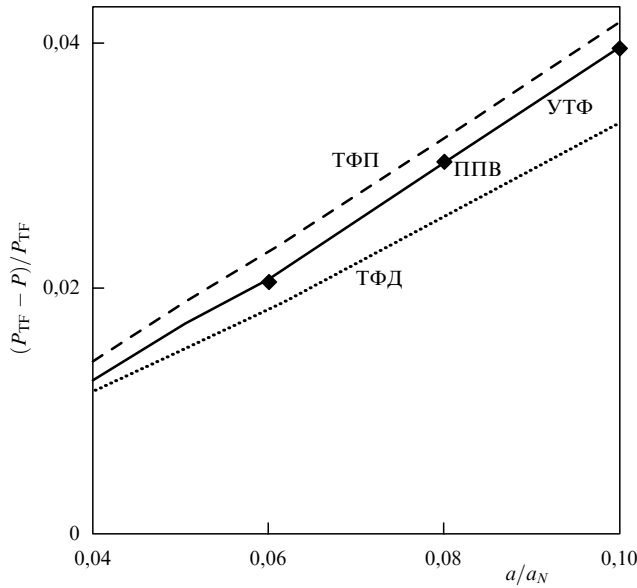


Рис. 23. Относительное отклонение от модели ТФ результатов расчёта давления алюминия как функция приведённой постоянной решётки a/a_N при сжатии в переходной области $\sigma = \sqrt{2}\mu/2Z \sim 1$ по различным моделям. Пунктирная линия — модель ТФ с обменной поправкой (теория возмущений), штриховая линия — модель ТФ с обменной и исправленной квантовой поправками, сплошная линия — модель УТФ с обменной и исправленной квантовой поправками (6.19), ромбы — метод присоединённых плоских волн [94], $a_N = 7,65288$.

В обсуждаемой области величина в квадратных скобках стремится к нулю в соответствии с теорией возмущений. На рисунке 23 представлено сравнение различных моделей уравнения состояния алюминия в области сверхвысоких сжатий. Налицо достаточно хорошее количественное совпадение результатов изложенной теории и полного квантово-механического расчёта методом присоединённых плоских волн [94]. Отметим также сближение результатов (6.19) с результатами теории возмущений (при увеличении сжатия) и исходной модели (при уменьшении сжатия).

В области очень высоких температур также должна быть справедлива теория возмущений (РТ), согласно которой свободная энергия электронов (см. (1.2)) с учётом обменного взаимодействия имеет вид

$$F_{\text{РТ}} = Z(\mu - T) + \Delta F_{\text{ex}}. \quad (6.20)$$

В разделе 5.4 уже был рассмотрен предельный случай высоких температур и была показана адекватность квазиклассической модели с учётом поправки Скотта и оболочечной поправки для описания идеальной бoльцмановской плазмы. Докажем это в более общем рассмотрении.

Пусть усовершенствованное квазиклассическое выражение для свободной энергии включает в себя томас-фермиевский член, обменную, исправленную квантовую и оболочечную поправки:

$$F_{\text{РТФ}} = F_{\text{ТФ}} + \Delta F_{\text{ex}} + \Delta F^c + F_{\text{sh}}. \quad (6.21)$$

Сравнение (6.20) и (6.21) в обсуждаемой области ($\mu < -Z^2/2$) показывает, что "лишней" является комбинация членов

$$E_{\text{Sc}} + \tilde{F}_{\text{ТФ}} + F_{\text{sh}}. \quad (6.22)$$

Имея в виду выражения (5.8) и (6.14), получаем взаимную компенсацию членов в (6.22) на уровне подынтегральных функций, что означает полное совпадение результатов усовершенствованной модели ТФ и теории возмущений (6.20). Это хорошо иллюстрирует приведённый в разделе 5 рис. 18, на котором представлены результаты расчётов термического и калорического уравнений состояния высокотемпературной плазмы железа по различным квазиклассическим моделям в сравнении с результатами расчётов по полуэмпирической модели Саха – Райзера.

6.3. Автомоделное уравнение состояния вещества

Проведённое исследование полагается в основу при построении широкодиапазонного квазиклассического уравнения состояния электронной компоненты вещества с высокой плотностью энергии, которое правильно описывает идеальную бoльцмановскую плазму и вырожденное вещество, а в промежуточной области представляет собой разумную физическую интерполяцию, учитывающую эффекты неидеальности, вырождения, зонного уширения уровней и т.д.

Свободная энергия электронов в такой усовершенствованной ячейной модели ТФ записывается в виде суммы томас-фермиевского члена (5.1), обменной (1.5), исправленной квантовой градиентной (6.16) и оболочечной поправки согласно выражению (6.21). Аналогично записываются и выражения для давления и внутренней энергии, причём для вычисления оболочечных поправок к этим величинам используются формулы (5.18), (5.19).

Одной из привлекательных сторон статистического метода ТФ является его автомоделность по атомному номеру Z . Достаточно провести расчёты для водорода, и соответствующий пересчёт для любого другого вещества сводится к масштабным преобразованиям в соответствии с формулами (5.3). Квантово-обменная поправка в модели ТФП также обладает этим свойством: например, поправки к давлению и к энергии имеют соответственно множители $Z^{8/3}$ и $Z^{5/3}$ в записи, по форме аналогичной (5.3). На этом свойстве основаны подробные таблицы термодинамических величин по модели ТФП для водорода [37].

Для оболочечной поправки имеют место не столь простые зависимости, однако и для их расчёта можно использовать свойство автомоделности, поскольку все величины, входящие в оболочечные поправки к термодинамическим функциям (5.18), (5.19), (6.5), вычисляются на основе модели ТФ [122]:

$$S_{\mu}^{(Z)} = Z^{1/3} S_{\mu}^{(1)}, \quad t_{\mu}^{(Z)} = Z^{-1} t_{\mu}^{(1)}, \quad (6.23)$$

$$\lambda_{\mu}^{(Z)} = Z^{1/3} \lambda_{\mu}^{(1)}, \quad \delta_{\mu}^{(Z)} = Z^{-1/3} \delta_{\mu}^{(1)},$$

$$\left(\frac{\partial \lambda_{\mu}}{\partial \mu} \right)^{(Z)} = Z^{-1} \left(\frac{\partial \lambda_{\mu}}{\partial \mu} \right)^{(1)},$$

$$\left(\int \frac{\partial n_{\text{ТФ}}}{\partial \mu} \mathbf{dr} \right)^{(Z)} = Z^{1/3} \left(\int \frac{\partial n_{\text{ТФ}}}{\partial \mu} \mathbf{dr} \right)^{(1)},$$

$$\begin{aligned} \left(\int \frac{\partial n_{\text{ТФ}}}{\partial \mu} (\mu_{\text{ТФ}} - V_{\text{ТФ}}(r)) \mathbf{dr} \right)^{(Z)} = \\ = Z \left(\int \frac{\partial n_{\text{ТФ}}}{\partial \mu} (\mu_{\text{ТФ}} - V_{\text{ТФ}}(r)) \mathbf{dr} \right)^{(1)}. \end{aligned}$$

Обсудим более подробно область применимости предлагаемого уравнения состояния вещества. Напомним, что в ячейном приближении вклад тепловых колебаний ионной компоненты учитывается отдельно. Для его описания в разных областях фазовой диаграммы используются различные модели: Ми – Грюнаизена, идеального газа, однокомпонентной плазмы, модели нейтральных и заряженных жёстких и мягких сфер и т.д. Частичную информацию по этой тематике можно найти в книге [110].

Поскольку подробное описание ионной подсистемы выходит за рамки нашего рассмотрения, остановимся на электрон-электронном и электрон-ионном взаимодействиях. В уравнении состояния они учитываются электронными вкладами в давление и внутреннюю энергию по квазиклассической модели в рамках метода самосогласованного поля в ячейном приближении. Таким образом взаимодействие электронов между собой описывается с точностью до корреляционных эффектов. Их малость означает малость соответствующего параметра, равного отношению средней энергии кулоновского взаимодействия пары частиц к их средней кинетической энергии,

$$\delta_0 \sim \frac{n_e^{1/3}}{p_\mu^2} \sim \frac{n_e^{1/3}}{T} \ll 1. \quad (6.24)$$

Это условие совпадает с условием применимости ячейного приближения.

Что касается взаимодействия электронов с ядрами, то достаточно полно описывается взаимодействие электронов ячейки со своим ядром, а взаимодействие с другими ячейками определяется граничными условиями, справедливыми для конденсированного вещества. Неточность этого приближения для такой неупорядоченной системы, как плазма, не так велика. Это видно из правильного описания идеально-газового предела ячейными моделями: предложенной квазиклассической и квантово-механической моделью МХФС [110].

Параметр квазиклассичности ξ в области бoльцмановской плазмы равен

$$\xi = \frac{\sqrt{n_e}}{p_\mu^2} \sim \frac{\sqrt{n_e}}{T}, \quad (6.25)$$

и условие его малости $n_e \ll T^2$ является более слабым, чем условие (6.24), которое поэтому следует считать теоретически обоснованным условием применимости статистических моделей для плазмы. Для вырожденного вещества условие квазиклассичности имеет вид

$$\xi \sim n_e^{-1/6} \ll 1. \quad (6.26)$$

На рисунке 24 соответствующие кривые представлены на фазовой диаграмме (ρ, T) для алюминия. Теоретически обоснованной областью применимости квазиклассических моделей в ячейном приближении является область выше кривой 1 и правее кривой 2. Линия вырождения 3 ограничивает сверху по температуре область применимости модели ТФП; в области ниже линии 4 вклад ионов в термодинамические характеристики начинает доминировать над электронным вкладом. Проведённый анализ показывает, что теоретически обоснованное описание уравнения состояния вещества квазиклассическая модель даёт при более чем 10-кратном холодном сжатии

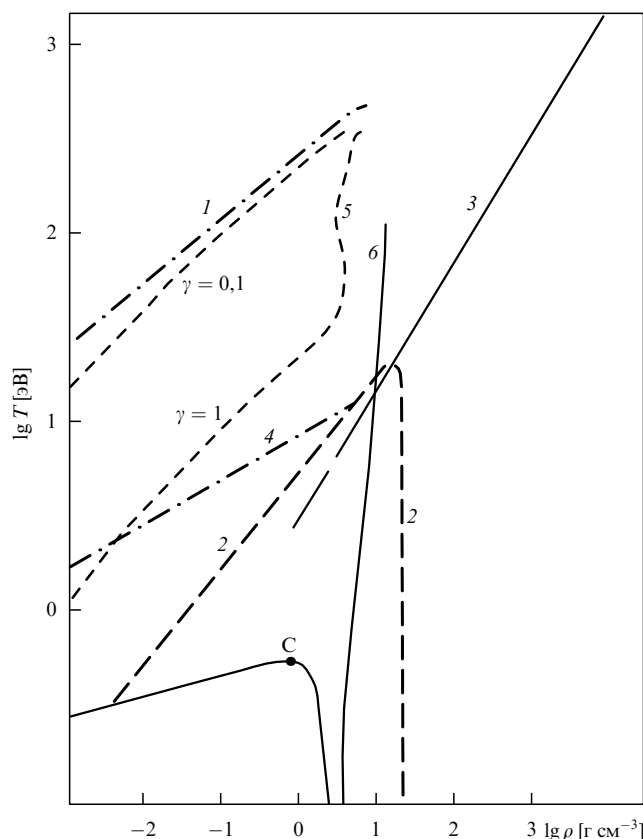


Рис. 24. Фазовая диаграмма для алюминия. На линии 1 параметр (6.24) $\delta_0 = 1$, на линии 2 параметр квазиклассичности (6.25), (6.26) $\xi = 1$. На линии вырождения 3 температура $T \sim n_e^{2/3}$, 4 — линия равного вклада ионов и электронов. Линия 5 — граница применимости моделей типа Саха, линия 6 — область параметров нормальной ударной адиабаты. Мелким штрихом отмечены линии, на которых плазменный параметр неидеальности $\gamma = 0,1$ и $\gamma = 1$, C — критическая точка на линии спинодали.

или/и при температурах, превышающих несколько десятков электронвольт, т.е. эта модель описывает экстремальное состояние вещества с высокой плотностью энергии. В таких условиях роль ионной компоненты мала, что подтверждается прецизионными расчётами [94, 116–119], проведёнными во всём диапазоне сжатий. Кроме того, используемое нами ячейное приближение Вигнера–Зейтца не позволяет описывать структурные фазовые переходы, которые имеют место при более низких давлениях. Тем не менее реальная область применимости квазиклассической модели для плазмы оказывается шире теоретических предсказаний (от $T > 10$ эВ при газовых плотностях до $T > 30$ эВ при нормальной плотности), возможно, из-за "игры" численных множителей.

Тот факт, что квазиклассическое УРС вещества может быть адекватным лишь при столь высоких параметрах, связан ещё и с тем, что, как уже отмечалось, параметр квазиклассичности в трёхмерном случае обратно пропорционален кубическому корню из числа частиц ($\xi \sim N_e^{-1/3}$). Поскольку $N_e = Z \leq 100$, для вещества это означает невозможность использовать фактор многочастичности в полной мере. В этом смысле более выигрышная ситуация имеет место в атомных кластерах, число частиц в которых может превышать несколько сотен или даже тысяч (см. раздел 7).

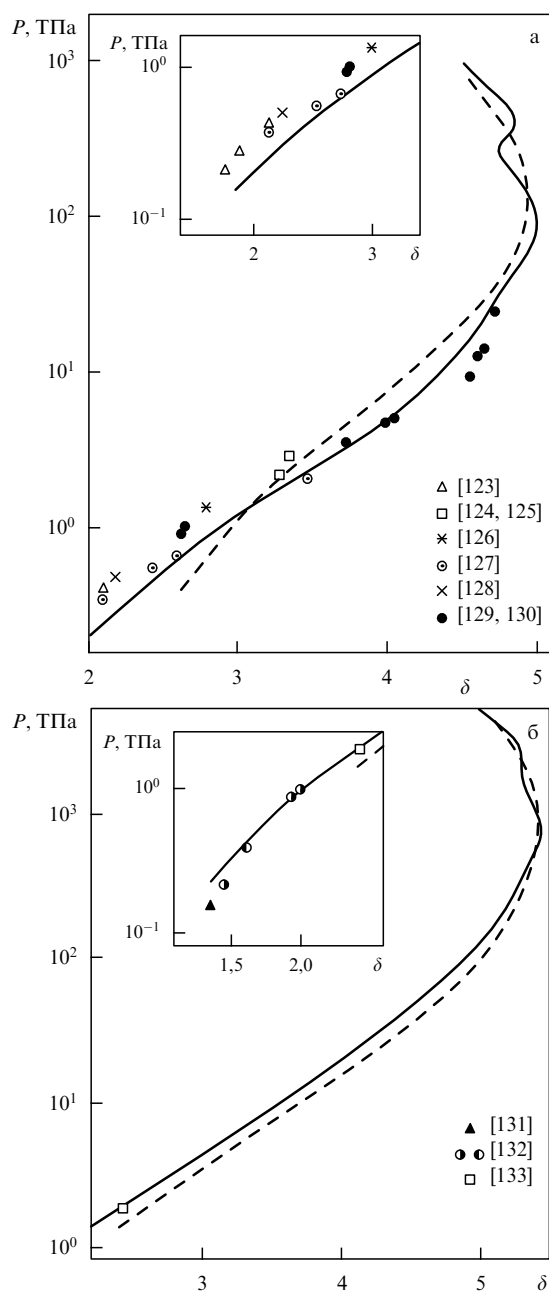


Рис. 25. Нормальные адиабаты алюминия (а) и молибдена (б), рассчитанные по модели УТФ [52] (сплошные линии) в сравнении с результатами расчёта по модели ТФП (штриховые линии) и с экспериментальными данными [123–133] (значки). Уравнение состояния ионов рассчитано по модели однокомпонентной плазмы [134].

На рисунке 25 из работы [52] представлены нормальные ударные адиабаты алюминия и молибдена, рассчитанные по описанной квазиклассической модели УТФ, в сравнении с результатами расчётов по модели ТФП и с экспериментальными данными. Уравнение состояния ионов рассчитывалось по модели однокомпонентной плазмы [134]. Рисунок 25 хорошо иллюстрирует роль температурных оболочечных эффектов.

Таким образом, предложенная модель УТФ для вещества с очень высокой плотностью энергии одна покрывает области традиционного использования модели ионизационного равновесия (больцмановская плазма) и модели ТФП (конденсированное вещество), а также

промежуточную область, для которой в литературе используются различные способы сшивки этих двух моделей (см., например, [97, 135]). Кроме того, модель УТФ обладает свойством подобия по атомному номеру, что позволяет для любого вещества использовать рассчитанные таблицы для водорода.

В работе [53] описанное квазиклассическое уравнение состояния электронной компоненты используется для построения широкодиапазонного полуэмпирического уравнения состояния вещества. Для адекватного описания области низких температур применяется исправленная модель УТФ, в которой теоретическая нулевая изотерма заменяется полуэмпирической, а для описания ионной компоненты используется модифицированная модель Ми–Грюнайзена. Приводятся также компактные таблицы для водорода, необходимые для расчёта томас-фермиевских и поправочных (квантово-обменных и оболочечных) термодинамических величин, излагается процедура вычислений по таблицам, представлены результаты расчёта нормальных ударных адиабат некоторых металлов.

7. Оболочечные эффекты в металлических кластерах

В этом разделе квазиклассическая модель применяется к описанию металлических кластеров. Проанализирована относительная роль различных классических траекторий в образовании осцилляций, наблюдающихся в спектрах масс кластеров. Определены условия появления траекторий разного типа в зависимости от температуры, размера кластера, формы и жёсткости потенциала. Предложенный подход особенно эффективен для больших кластеров, в которых самосогласованные расчёты методом функционала плотности очень трудоёмки и их результаты плохо интерпретируются.

Полученные аналитические выражения позволили описать виды экспериментальных спектров масс кластеров натрия и алюминия и объяснить их различие.

7.1. Спектры масс металлических кластеров

При теоретическом исследовании металлических кластеров часто используют упомянутую в разделе 3.2 сферическую модель желе, в которой ионы считаются однородно распределёнными по объёму кластера радиусом $R = r_s N_e^{1/3}$. В такой модели проводят самосогласованные расчёты (см., например, работу [136] для натриевых кластеров, где использован метод функционала плотности в представлении Кона–Шэма). Одним из результатов таких расчётов является воспроизведение наблюдаемых в эксперименте двух характерных типов периодичности в осциллирующей части энергии электронов ΔE_{sh} как функции размера кластера: колебания с небольшим периодом сопровождаются биениями, период которых на порядок больше. Аналогичные результаты получены и в расчётах [137] с использованием феноменологического потенциала Вудса–Саксона, и в работе [138] для различных металлов с потенциалами, близкими к самосогласованным.

Для небольших кластеров с $N < 100$ интерпретация численных расчётов не представляет трудностей: каспы минимумов энергии электронной оболочки соответствуют кластерам, в которых полностью заполнена оболочка с максимальным орбитальным моментом $l = l_{max}$.

Однако для $N > 100$ эта закономерность нарушается, и природа описанных специфических осцилляций обсуждается в литературе уже не одно десятилетие.

В фундаментальной работе [139] была развита теория, которая объясняет биения плотности уровней электронов в потенциале сферической полости суперпозицией вкладов от замкнутых периодических классических траекторий электронов, причём было показано, что для приближённого описания этих эффектов достаточно использовать только треугольные и квадратные орбиты. Эта теория была успешно применена [68] в ядерной физике для описания оболочечной структуры атомных ядер.

Детальные численные расчёты [138] кластеров с более сложными потенциалами также воспроизводят аналогичные осцилляции с биениями. При этом было обнаружено, что уровни энергии электронов $\varepsilon(n_r, l)$ с высокими угловыми моментами группируются в супероболочки с псевдоквантовыми числами $Kn_r + l$: $\varepsilon(n_r, l) \simeq \varepsilon(n_r + 1, l - K)$, где n_r — радиальное квантовое число, $K = 2, 3, 4, \dots$

Оказалось (см., например, [140]), что можно установить соответствие между квантовыми супероболочками и классическими траекториями. Целое число K , характеризующее супероболочку, равно отношению частот радиального и углового движения для соответствующей замкнутой орбиты. При $K = 2$ псевдоквантовое число совпадает с главным квантовым числом и характеризует расположение одноэлектронных уровней в малых кластерах. Соответствующее классическое движение электрона происходит по линейной орбите, проходящей через точку $r = 0$. С возрастанием числа атомов N в кластере появляются супероболочки с $K = 3$, затем с $K = 4$, соответствующие треугольной и квадратной орбитам.

Таким образом, проведённый в перечисленных работах скрупулёзный анализ результатов трудоёмких вычислений позволил предположить, во-первых, что разложение по классическим траекториям эквивалентно разложению по супероболочкам, а во-вторых, что результат, полученный в [139] для сферической полости, справедлив и для сферического кластерного потенциала более общей формы. Частичное подтверждение последнего предположения было дано в работе [141] для потенциала Вудса–Саксона путём разложения по параметру a/R (a — ширина поверхности) вблизи известного результата [139].

Получить описанное разложение по траекториям, исследовать происхождение супероболочек и закономерности их появления для потенциала общего вида оказалось возможным квазиклассическим способом выделения оболочечных эффектов [23, 61, 62]. В разделах 7.2, 7.3 мы следуем этим работам.

Осцилляции в спектрах масс металлических кластеров могут быть не только проявлением оболочечной структуры электронных спектров, но и следствием расположения ионов в узлах решётки [142]. Эксперименты показали, что вид осцилляций в спектрах масс больших кластеров алюминия Al_N [143, 144] и натрия Na_N [145] существенно различен. Если в последних наблюдаются осцилляции с биениями, то для алюминиевых кластеров с $N > 250$ характерно синусоподобное поведение осцилляций с частотой, приблизительно в два раза большей, чем для натрия. В кластерах Al_N меньшего размера спектры представляют запутанную картину без выделенного периода.

В работе [146] попытка объяснить результаты эксперимента была предпринята в рамках сферической модели

желе с использованием квазиклассической теории [137, 147–149]. Было высказано предположение, что в мягком потенциале кластеров Al_N в диапазоне $250 < N < 900$ главным оказывается вклад только от одной траектории с формой пятиконечной звезды. Это существенно отличается от ситуации в жёстком потенциале кластеров Na_N , в котором определяющими являются треугольная и близкая к ней по частоте квадратная траектории (результатом интерференции их вкладов и являются осцилляции с биением). Согласно этой же теории в кластерах ещё большего размера должны появиться треугольная, а затем и квадратная траектории (это подтверждается расчётом по самосогласованной модели [143] плотности состояний для $N_e = 4940$), что должно повлечь за собой изменение частоты осцилляций.

Альтернативой такому объяснению явились результаты работы [144], в которой спектры масс "холодных" ($T = 100$ К) кластеров Al_N были экспериментально исследованы и проанализированы в очень широком диапазоне числа атомов ($250 < N < 10000$). Анализ спектров показал, что пронумерованные последовательно индексом k ($k > 25$) максимумы осцилляций во всём изученном диапазоне появляются с постоянной частотой и соответствуют зависимости $N \simeq 0,0104k^3$, которая хорошо объясняется расположением ионов в октаэдральной решётке. При этом форма кластера представляет собой не сферу, а октаэдр, и заполнение оболочек соответствует выстраиванию одной его грани. Очевидно, что в этом случае сферическая модель желе, в которой ионы предполагаются равномерно распределёнными по объёму сферы, не должна давать правильные результаты.

Авторы работы [150] опровергают предположение о главном вкладе пятиконечной звезды-орбиты в алюминии на основе квантово-механического расчёта плотности состояний в потенциале Вудса–Саксона для одного значения числа электронов $N_e = 1000$.

Тем не менее положения максимумов, которые наблюдались в работе [143] при $T = 295$ К, для $250 < N < 430$ хорошо согласуются с результатами проведённых там же самосогласованных расчётов по модели желе, а сравнение спектров масс Al_N с $N < 250$ при $T = 110$ К и $T = 295$ К выявляет заметное влияние температуры на вид соответствующих кривых, что связывается с плавлением решётки при повышении температуры и проявлением электронной оболочечной структуры.

Таким образом, для алюминия при низких температурах вклад ионной решётки в осцилляции спектра масс, видимо, является определяющим и сферическая модель желе в этой области неадекватна, а с повышением температуры роль решётки уменьшается и применение модели желе становится более обоснованным. Можно предположить, что по мере плавления решётки в "горячих" кластерах должна проявляться электронная структура и по характерному изменению вида спектра масс в области $N \sim 1000$ можно экспериментально определить температуру плавления решётки.

В работе [23], которой мы следуем в разделе 7.4, в модели желе в квазиклассическом приближении исследована зависимость осциллирующей части свободной энергии электронов кластера алюминия от его размера и от температуры, а также подтверждена справедливость предположения об определяющей роли пятиконечной звезды-орбиты в осцилляциях спектров Al_N при

$T \simeq 300$ К для экспериментально установленного в [146] диапазона числа атомов.

7.2. Оболочечная поправка к числу состояний

Для описания оболочечных эффектов в кластерах [23, 61, 62] используется тот же квазиклассический метод, который ранее успешно применялся для решения задач физики атома [1, 13] и физики плазмы [51, 52] (см. также разделы 2, 4–6).

Предположим, что химический μ и самосогласованный $V(r)$ потенциалы системы электронов в кластере без учёта оболочечных эффектов известны. Для их аппроксимации ниже используется потенциал Вудса–Саксона¹²

$$V_0(r) = -V_0 \left[1 + \exp \left(\frac{r - R}{a} \right) \right]^{-1}, \quad R = r_s N_e^{1/3}, \quad (7.1)$$

с такими же параметрами для кластеров алюминия ($V_0 = 0,5319$, $a = 2,7$, $r_s = r_s^b = 2,07$, $\mu_0 = -0,1053$) и натрия ($V_0 = 0,22$, $a = 1,4$, $r_s = r_s^b = 3,93$, $\mu_0 = -0,1015$), как в работе [146]. Здесь r_s^b — электронный радиус в твёрдом теле. Для предельно жёсткого потенциала применяется приближение "прямоугольной ямы":

$$V_0(r) = \begin{cases} -2\varepsilon_F, & r \leq R, \\ 0, & r > R, \end{cases} \quad R = r_s N_e^{1/3}, \quad (7.2)$$

$$\varepsilon_F = \frac{1}{2r_s^2} \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{2/3}, \quad \mu_0 = -\varepsilon_F.$$

Исследуем вклад оболочечных эффектов в кластерах при конечных температурах на основе выражения для поправки к свободной энергии (5.8), в которое входит поправка (5.9) к числу состояний $\Delta N(\mu) \equiv \Delta N(\mu, 0) = N(\mu, 0) - N_0(\mu, 0)$ без явной зависимости от температуры,

$$N(\mu, 0) = 2 \sum_{n_r, l} (2l + 1) \theta(\mu - \varepsilon_{n_r, l}). \quad (7.3)$$

Здесь уровни энергии $\varepsilon_{n_r, l}$ определяются из условия квантования (4.1) с n_r из формулы (4.5). Несложные выкладки, аналогичные проведённым в разделе 5.4 с использованием формулы Пуассона (2.6) для замены сумм по квантовым числам n_r, l интегралами, позволяют после интегрирования по энергии переписать выражение для оболочечной поправки (5.21) в следующем виде¹³:

$$\Delta N_{sh}(\mu) = \frac{2}{\pi} \sum_{k, s=-\infty}^{\infty} \frac{(-1)^{k+s}}{k} \int_0^{\lambda_\mu} \sin(2\pi[kv_\mu(\lambda) + s\lambda]) \lambda d\lambda. \quad (7.4)$$

Здесь штрих у знака суммы означает отсутствие члена с $k = s = 0$, который в выражении для $N(\mu, 0)$ соответствует усреднённой неосциллирующей зависимости $N_0(\mu, 0)$.

Из формулы (7.4) следует, что оболочечные осцилляции полностью определяются функцией радиального

действия $S_{\mu\lambda} = \pi v_\mu(\lambda)$ для движения электрона с энергией μ и орбитальным моментом λ в сферически-симметричном потенциале $V(r)$. Соответствующие кривые для разного числа атомов в кластерах натрия представлены на рис. 11а.

В общем случае основные вклады в рассматриваемые интегралы (7.4) по λ дают пределы интегрирования и точки стационарной фазы $\bar{\lambda}_j$, которые определяются из соотношения

$$v'_\mu(\bar{\lambda}_j) = \frac{\partial v_\mu(\lambda)}{\partial \lambda} \Big|_{\bar{\lambda}_j} = -\frac{s_j}{k_j}, \quad 0 \leq \bar{\lambda}_j \leq \lambda_\mu, \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad (7.5)$$

Условие (7.5) выделяет в суммах по k и s главные слагаемые k_j и s_j (j нумерует точки стационарной фазы) и приводит к существенно разным результатам для кластерных и атомных потенциалов.

Производная (7.5) всегда отрицательна (рис. 11б, 12б) и по модулю равна отношению частот углового и радиального движения частицы с энергией μ и орбитальным моментом $\bar{\lambda}_j$. Требование, чтобы это отношение было отношением целых чисел, представляет собой условие замкнутости траектории и периодичности этого движения [153]. Отметим, что практически замкнутым является и движение с максимально возможным орбитальным моментом λ_μ . При этом две точки поворота радиального движения сливаются в одну и частица движется по круговой орбите этого радиуса $R_{\mu\lambda_\mu}$.

Для кластеров любого размера $v'_\mu(0) = -1/2$. Это означает, что точка $\lambda = 0$, т.е. нижний предел интегрирования, является также и точкой стационарной фазы, поскольку удовлетворяет условию (7.5) при $k_0 = 2s_0$. Траектория с $\bar{\lambda}_0 = 0$ для потенциала кластерного типа соответствует линейной орбите, проходящей через центр.

Вклад в оболочечные эффекты вносит и верхний предел интегрирования, т.е. круговая траектория с максимальным орбитальным моментом λ_μ , причём в силу малости числа частиц в s -состояниях роль круговой орбиты по сравнению с линейной оказывается доминирующей.

В случае небольших кластеров с $N_e < 100$ в возможном диапазоне изменения λ отсутствуют решения уравнения (7.5) с малыми k, s (рис. 11б) и оболочечные эффекты определяются только рассмотренными выше траекториями с $\lambda = 0, \lambda_\mu$. Это согласуется и с интерпретацией результатов численных расчётов: минимумы энергии электронной оболочки соответствуют кластерам, в которых полностью заполнена оболочка с максимальным орбитальным моментом.

Сумма вкладов от остальных точек стационарной фазы — решений уравнения (7.5) — имеет вид

$$\Delta N_{sh}(\mu) = \frac{4}{\pi} \sum_{j \neq 0} \sum_{k_j} \frac{(-1)^{k_j+s_j} \bar{\lambda}_j}{\sqrt{|v''_\mu(\bar{\lambda}_j)|} k_j^{3/2}} \times \\ \times \sin \left[2\pi(k_j v_\mu(\bar{\lambda}_j) + s_j \bar{\lambda}_j) + \frac{\sigma_j \pi}{4} \right]. \quad (7.6)$$

Здесь величины s_j и k_j связаны условием (7.5), $v''_\mu(\bar{\lambda}_j) = \partial^2 v_\mu(\lambda) / \partial \lambda^2|_{\bar{\lambda}_j}$, $\sigma_j = \text{sign}[v''_\mu(\bar{\lambda}_j)]$.

Для фиксированной точки стационарной фазы $\bar{\lambda}_j$ главный вклад в суммы (7.6) дают слагаемые с наименьшими значениями $k_j = \bar{k}_j$ и $s_j = \bar{s}_j$, образующие отноше-

¹² Отличие потенциала (7.1) от самосогласованного обсуждается в [137].

¹³ Форма записи (7.4) использовалась для оболочечной поправки к числу состояний для свободного атома в модели ТФ в работах [12, 13], а для систем с цилиндрической симметрией — в [151, 152].

ние $\bar{s}_j/\bar{k}_j$ в (7.5). Назовём соответствующую траекторию, обладающую минимальной длиной, j -й орбитой, тогда величина $\pi v_\mu(\bar{\lambda}_j)$ представляет собой радиальное действие для движения электрона с энергией μ и орбитальным моментом $\bar{\lambda}_j$ по j -й орбите между точками поворота. Умножая числитель и знаменатель отношения $\bar{s}_j/\bar{k}_j$ на целое число $m = 1, 2, 3, \dots$, получаем траектории с m периодами движения по j -й орбите, что позволяет переписать формулу (7.6) в виде

$$\Delta N_{\text{sh}}(\mu) = \frac{4}{\pi} \sum_{j \neq 0} \frac{\bar{\lambda}_j}{\sqrt{|v_\mu''(\bar{\lambda}_j)|} \bar{k}_j^{3/2}} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m(\bar{k}_j + \bar{s}_j)}}{m^{3/2}} \times \\ \times \sin \left[2\pi m (\bar{k}_j v_\mu(\bar{\lambda}_j) + \bar{s}_j \bar{\lambda}_j) + \frac{\sigma_j \pi}{4} \right]. \quad (7.7)$$

Дифференцируя (7.7) по μ , получаем формулу для вычисления оболочечной поправки к плотности уровней

$$\delta g_{\text{sh}}(\mu) = \frac{8}{\pi} \sum_{j \neq 0} \frac{\bar{\lambda}_j \tilde{t}_\mu(\bar{\lambda}_j)}{\sqrt{|k_j|} v_\mu''(\bar{\lambda}_j)} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m(\bar{k}_j + \bar{s}_j)}}{\sqrt{m}} \times \\ \times \cos \left[2\pi m (\bar{k}_j v_\mu(\bar{\lambda}_j) + \bar{s}_j \bar{\lambda}_j) + \frac{\sigma_j \pi}{4} \right]. \quad (7.8)$$

Здесь $\tilde{t}_\mu(\bar{\lambda}_j) = t_\mu(\bar{\lambda}_j) - v_\mu'(\bar{\lambda}_j) \partial(\pi \bar{\lambda}_j) / \partial \mu$, величина $t_\mu(\bar{\lambda}_j) = \partial[\pi v_\mu(\bar{\lambda}_j)] / \partial \mu|_{\bar{\lambda}_j}$ — время движения частицы с энергией μ и орбитальным моментом $\bar{\lambda}_j$ между точками поворота, т.е. половина радиального периода для j -й орбиты. Выражение (7.8) совпадает с результатом работы [154] для сферически-симметричных систем, но получено иным способом.

Интегрирование (7.7) по μ с учётом формулы (5.8) даёт выражение для оболочечной поправки к свободной энергии:

$$\Delta F_{\text{sh}}(\mu) = \sum_{j \neq 0} \frac{4 \bar{\lambda}_j T}{\sqrt{|v_\mu''(\bar{\lambda}_j)|} \bar{k}_j^{3/2}} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m(\bar{k}_j + \bar{s}_j)}}{m^{3/2} \sinh[X_m^j(T)]} \times \\ \times \cos \left[2\pi m (\bar{k}_j v_\mu(\bar{\lambda}_j) + \bar{s}_j \bar{\lambda}_j) + \frac{\sigma_j \pi}{4} \right]. \quad (7.9)$$

Здесь использовано обозначение $X_m^j(T) = mT 2\pi \bar{k}_j \tilde{t}_\mu(\bar{\lambda}_j) = mT/T_j$, где T_j — характерная температура, определяющая затухание вклада j -й орбиты с возрастанием температуры.

В формулы (7.6)–(7.9) не включён вклад траектории с $j = 0, \bar{\lambda}_0 = 0$, который должен быть рассмотрен отдельно, поскольку точка $\lambda = 0$ — точка стационарной фазы — является также нижним пределом интегрирования и, кроме того, подынтегральная функция в этой точке обращается в нуль. Отдельно должен быть рассмотрен и член с $j = j_\mu$, где $\bar{\lambda}_j = \lambda_\mu$, — верхний предел интегрирования. В результате получаем для суммы этих членов следующее выражение:

$$\Delta N_{\text{sh}}^{j=0, j_\mu}(\mu) = -\frac{1}{\pi^2 v_\mu''(0)} \sum_{m=1}^{\infty} (-1)^m \frac{\cos[4\pi m v_\mu(0)]}{m^2} + \\ + \frac{2 \lambda_\mu}{\pi \sqrt{|v_\mu''(\lambda_\mu)|} \bar{k}_\mu^{3/2}} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m(\bar{k}_\mu + \bar{s}_\mu)}}{m^{3/2}} \times \\ \times \sin \left(2\pi m \bar{s}_\mu \lambda_\mu + \frac{\sigma_\mu \pi}{4} \right). \quad (7.10)$$

Здесь использованы обозначения $\bar{k}_\mu = \bar{k}_{j_\mu}$, $\bar{s}_\mu = \bar{s}_{j_\mu}$, $\bar{s}_\mu = v_\mu' \bar{k}_\mu$.

Вычисление сумм, входящих в формулы (7.8)–(7.10), существенно зависит от жёсткости кластерного потенциала. В разделе 7.3 мы рассмотрим кластеры с жёстким потенциалом (Na_N), а в разделе 7.4 — кластеры с мягким потенциалом (Al_N).

7.3. Жёсткий потенциал

Как показано в разделе 7.2, оболочечная поправка является суммой вкладов от замкнутых траекторий j , определяемых условием (7.5). При этом не все траектории дают одинаковый вклад в интересующие нас величины (7.6), (7.9). Из-за наличия в знаменателе членов $\bar{k}_j^{3/2}$ (7.6) и $\bar{k}_j^{5/2}$ (см. (7.9) при $T = 0$) главный вклад в суммы (7.6), (7.9) дают траектории с минимальными значениями $\bar{k}_j$.

Рисунок 11 демонстрирует характерное для жёсткого потенциала поведение функции $v_\mu(\lambda)$ и её производной для кластеров натрия. Из рисунка хорошо видно, что производная $v_\mu'(\lambda)$ при всех размерах кластера натрия монотонно возрастает от значения $-1/2$. Это означает, что рациональные дроби $\bar{s}_j/\bar{k}_j$, удовлетворяющие условию (7.5), должны лежать в диапазоне

$$-v_\mu'(\lambda_\mu) \leq \frac{\bar{s}_j}{\bar{k}_j} \leq \frac{1}{2}. \quad (7.11)$$

Отсюда сразу следуют условия $\bar{s}_j \geq 1, \bar{k}_j \geq 2$.

Дроби с наименьшим значением $\bar{s}_j = 1$ и $\bar{k}_j = 2, 3, 4, \dots$, т.е. дроби вида

$$-\frac{\bar{s}_j}{\bar{k}_j} = \frac{\partial v_\mu(\lambda)}{\partial \lambda} \Big|_{\bar{\lambda}_j} = \\ = -\frac{1}{2+j}, \quad j = 0, 1, \dots, j_{\text{max}}, \quad j_{\text{max}} = \left[\frac{1}{v_\mu'} - 2 \right], \quad (7.12)$$

соответствуют линейной, треугольной, квадратной и т.д. орбитам.

Для $\bar{s}_j \geq 2$ наименьшие соответствующие числа равны $\bar{k}_j = 2\bar{s}_j + 1$. В этом случае значения дробей $\bar{s}_j/\bar{k}_j$ лежат между $2/5$ и $1/2$ и отвечают орбитам с формой $(2\bar{s}_j + 1)$ -конечной звезды.

На рисунке 11б нанесены горизонтальные линии $v_\mu'(\lambda) = -1/(2+j)$, $j = 1, 2, \dots$. Точки пересечения кривой производной с этими линиями согласно (7.12) определяют точки стационарной фазы $\bar{\lambda}_j$. Из рисунка видно, что в случае жёсткого потенциала натрия при $N_e = 100$ есть вклад от треугольной орбиты ($j = 1$), а для кластера с $N_e = 1000$ имеются вклады ещё от квадратной ($j = 2$) и пятиугольной ($j = 3$) траекторий. На их фоне вклад в (7.9) от орбиты пятиконечной звезды, отвечающей $\bar{s}_j = 2, \bar{k}_j = 5$, из-за множителя $\bar{\lambda}_j/\bar{k}_j^{5/2}$ оказывается несущественным.

Таким образом, сумма по главным траекториям в выражении для поправки к свободной энергии в данном случае имеет вид

$$\Delta F_{\text{sh}}(\mu) = \sum_{j=1}^{j_{\text{max}}} \frac{4 \bar{\lambda}_j T}{\sqrt{|v_\mu''(\bar{\lambda}_j)|} (j+2)^{3/2}} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^{m(j+1)}}{m^{3/2} \sinh(mT/T_j)} \times \\ \times \cos \left[2\pi m ((j+2) v_\mu(\bar{\lambda}_j) + \bar{\lambda}_j) + \frac{\pi}{4} \right]. \quad (7.13)$$

Здесь

$$\frac{1}{T_j} = 2\pi(2+j) \tilde{t}_\mu(\bar{\lambda}_j) = 2\pi \left[(2+j) t_\mu(\bar{\lambda}_j) + \frac{\partial(\pi \bar{\lambda}_j)}{\partial \mu} \right] \quad (7.14)$$

и учтено, что для жёсткого потенциала всегда $v_\mu'' > 0$.

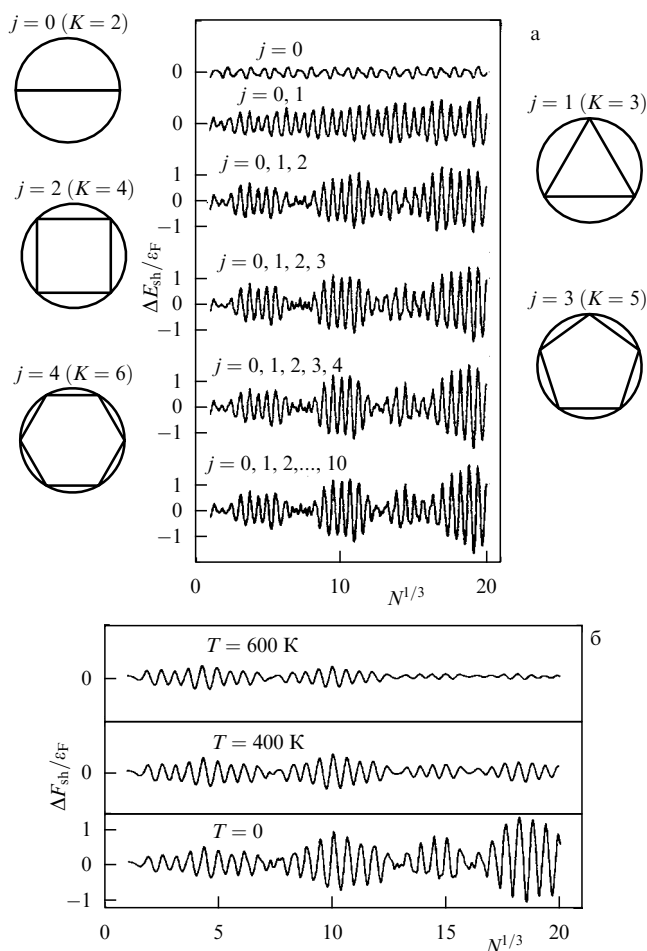


Рис. 26. (а) Осциллирующая часть энергии (7.13) при $T = 0$ как функция размера кластера N для натрия с потенциалом (7.1) в единицах энергии Ферми. Учёт различного числа j -траекторий. (б) Осциллирующая часть свободной энергии как функция размера кластера N для натрия с потенциалом "прямоугольная яма" (7.2) при различных температурах.

Члены суммы по j в формуле (7.13) представляют собой вклады от супероболочек с квантовыми числами $n_j = Kn_r + l$, $K = 2 + j$, причём существенным является квантование на уровне энергии, равной химическому потенциалу μ системы. На рисунке 26а продемонстрированы результаты анализа [23] по формуле (7.13) относительной роли супероболочек (траекторий) с разными j в образовании биений при нулевой температуре в кластерах натрия с потенциалом Вудса–Саксона (7.1), а также схематично изображены соответствующие траектории. Видно, что учёт траекторий с $j > 4$ не изменяет вид осцилляций, т.е. они не дают никакого вклада в этом диапазоне размеров кластера. Результаты расчётов [23] хорошо согласуются с результатами квантово-механических вычислений [137] для потенциала (7.1). В частности, с точностью до третьей значащей цифры вычисляются магические числа N_e , соответствующие положению минимумов, точно передаются период биений и форма кривой, детали тонкой структуры.

При температуре, превышающей характерную температуру T_j , вклад соответствующей орбиты становится пренебрежимо малым. Роль температуры в ослаблении осцилляций свободной энергии демонстрирует рис. 26б, на котором приведены результаты расчётов по формуле

(7.13) для двух конечных температур в сравнении с нулевой для потенциала "прямоугольная яма" (7.2). Они хорошо согласуются с эталонными расчётами [136]. Из рисунка 26б хорошо видно, что быстрее "испаряются" супероболочки (траектории) с большим номером j . Анализ зависимостей характерных температур (7.14) от размера кластера показывает, что хотя самое медленное температурное затухание отвечает траектории с $j = 0$, вклад соответствующей оболочки не существен, а определяющую роль играет затухание супероболочки с $j = 1$. Следует отметить это отличие от часто используемой в литературе по аналогии с гармоническим осциллятором оценки T_0 .

7.4. Мягкий потенциал

Разницу между жёстким и мягким потенциалами хорошо иллюстрирует рис. 27 [62], на котором представлены зависимости $v'_\mu(\lambda)$ для кластеров натрия и алюминия при различных числах электронов N_e . В исследованном в разделе 7.3 случае жёсткого потенциала в кластерах натрия главный вклад вносят треугольная и квадратная траектории, которые появляются уже в кластерах небольших размеров. Траектории в виде звёзд давали пренебрежимо малый вклад. Совсем другая ситуация имеет место для алюминия. Из-за слабой зависимости производной от λ в мягком потенциале треугольная орбита появляется только в очень больших кластерах, при $N_e \approx 3000$, а для меньших кластеров, например для $N_e = 1000$, главной оказывается орбита с формой пятиконечной звезды.

Сравнение выражений (7.8) и (7.9) показывает, однако, что в поправке к плотности уровней (7.8) доминирование этой орбиты не столь очевидно, как в поправке к свободной энергии (7.9): по нашим расчётам амплитуды осцилляций для пятиконечной и семиконечной звёзд различаются в (7.8) всего в 1,36 раза, тогда как в (7.9) вклад пятиконечной звезды в 3,3 раза больше, чем вклад семиконечной. Поэтому при численном расчёте только плотности уровней как функции μ' для фиксированного числа частиц $N_e = 1000$, проведённом в работе [150],

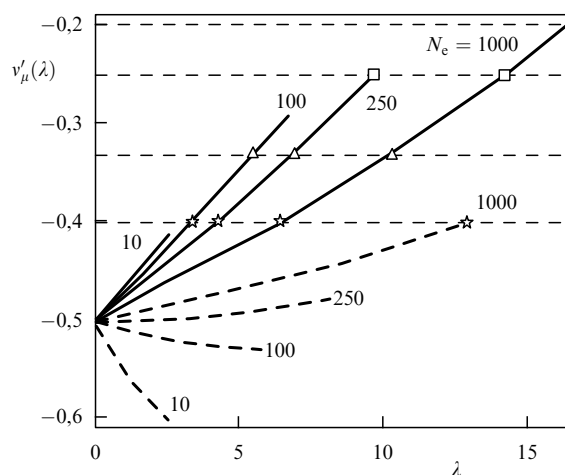


Рис. 27. Зависимости производной радиального действия $v'_\mu(\lambda)$ от орбитального момента $\lambda = l + 1/2$ для жёсткого (натрий — сплошные линии) и мягкого (алюминий — жирные штриховые линии) вариантов потенциала Вудса–Саксона (7.1) для различных чисел электронов в кластере N_e . Форма значков соответствует виду траектории.

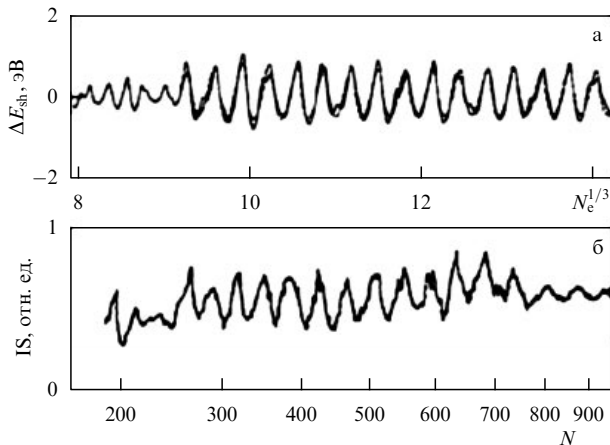


Рис. 28. (а) Зависимость оболочечной поправки к полной энергии электронов от размера кластера алюминия $N_e = 3N$ согласно (7.9) при нулевой температуре, косинусоподобная линия — вклад траектории пятиконечной звезды (см. (7.15)). Параметры $a = 2,7$, $r = 2,17$ (7.1). (б) Сигнальные осцилляции IS (ion signal) в спектрах масс кластеров алюминия из работы [146].

сложно было выделить какой-то определённый период. Именно с этим, как нам кажется, связаны отрицательные выводы этой работы о возможной роли траектории с формой пятиконечной звезды.

Из выражения (7.11) и из рис. 27 видно, что оценить размеры кластеров алюминия N_e^j , при которых появляются новые точки стационарной фазы $\bar{\lambda}_j$, можно из условия: $v'_\mu(\bar{\lambda}_\mu; N_e^j) = -\bar{s}_j/k_j$. Для этого достаточно знать вид зависимости величины $v'_\mu(\bar{\lambda}_\mu)$ от размера кластера N_e . Анализ этой зависимости, проведённый в [62] для различных значений параметров r_s и a , показал, что уменьшение r_s эквивалентно увеличению a , т.е. смягчению потенциала. Эффект слабой зависимости r_s от N_e , выявленный в расчётах по самосогласованной модели [137], должен приводить с ростом N_e к очень слабому возрастанию периода осцилляций и постепенному переходу от кривых с большим r_s к кривой с меньшим электронным радиусом Вигнера–Зейтца, отвечающим объёмной характеристике металла $r_s^b = 2,07$.

В работе [62] проведён расчёт оболочечной поправки к полной энергии электронов по формуле (7.9) для Al_N при $T = 0$ с потенциалом (7.1) при постоянном значении $r_s = 2,17 > r_s^b$. На рисунке 28 представлены результаты этих расчётов вместе с результатами измерений [146] сигнальных осцилляций в спектрах масс алюминия. Как видно, именно вклад траектории с формой пятиконечной звезды становится определяющим при $N_e > 750$ ($N_e^{1/3} > 9,1$), другие учтённые звёздные траектории дают незначительный вклад в этой области. Аргумент косинуса для траектории пятиконечной звезды линейно зависит от $N_e^{1/3}$:

$$5v_\mu(\bar{\lambda}_*) + 2\bar{\lambda}_* = -2,75317 + 3,1487N_e^{1/3}, \quad (7.15)$$

что определяет периодическую зависимость от этой переменной. Легко увидеть хорошее соответствие кривых, представленных на рис. 28, по структуре и по периоду для $N_e > 750$. Отметим также схожее поведение хаотической части расчётного и экспериментального спектров при $N_e < 750$, которая, согласно нашим представлениям, формируется из вкладов звёздных траекторий с $\bar{s}_j/k_j = 3/7, 4/9, 5/11, 6/13$. Треугольная траектория

и соответственно перестройка спектров должны проявиться при $N_e^{1/3} \geq 14$, $N > 900$, т.е. вне диапазона размеров кластеров, исследованного в эксперименте [146].

Оценки [23] температурного затухания вкладов траекторий пятиконечной звезды и треугольной траектории показывают, что температурный множитель при $T = 300$ К мало отличается от единицы. Таким образом, если решётка при $T = 300$ К расплавлена, то осцилляции за счёт электронных оболочек должны проявиться почти в полной мере.

8. Заключение

В обзоре представлен современный квазиклассический метод описания системы многих взаимодействующих фермионов. Он основан на усовершенствовании хорошо известной простой, но относительно грубой статистической модели Томаса–Ферми, широко применяемой в атомной и молекулярной физике, физике высоких плотностей энергии, ядерной физике, физике конечных систем и др. В результате введения аддитивных поправок недостатки исходной модели ТФ оказались в значительной мере преодоленными, что позволило расширить область её применимости и круг описываемых ею объектов и свойств, не потеряв при этом её простоты и универсальности.

Осуществлённое исправление модели ТФ в окрестности кулоновских центров (ядер вещества или отдельных атомов, молекул) разрешило теоретические трудности, имеющиеся в квазиклассической модели и завершило её развитие. При этом было показано, что упомянутые трудности частично связаны с другим недостатком статистической модели ТФ и её модификаций с аддитивным и самосогласованным учётом квантовой и обменной поправок — игнорированием оболочечной структуры атомов и ионов. Эти трудности могут быть преодолены только при совместном рассмотрении всех квантовых эффектов.

В результате учёта исправленной квантовой, обменной, корреляционной и оболочечной поправок на основе модели ТФ построена усовершенствованная модель, которая без привлечения какой-либо экспериментальной информации описывает термодинамику слабонеидеальной плазмы, хорошо согласуясь при высоких температурах с моделью Саха–Райзера, и переходит в модель ТФП для вырожденного вещества. Таким образом, модель УТФ даёт возможность охватить большую область фазовой диаграммы, отвечающую веществу с высокой плотностью энергии, и заменить традиционно применяемую здесь совокупность моделей ионизационного равновесия (для плазмы) и ТФП (для вырожденного вещества) с неоднозначной интерполяцией между ними.

Отметим, что модель УТФ сохраняет важное свойство автомодельности по атомному номеру, присущее модели ТФ, и компактные таблицы необходимых величин для водорода позволяют получать результаты для любого вещества, что существенно облегчает проведение массовых расчётов в рамках вычислительного эксперимента.

В обзоре также показано, что многие свойства сферически-симметричной многоэлектронной системы определяются типом самосогласованного потенциала: конечного в центре, как в атомных кластерах и ядрах,

или с кулоновской особенностью, как в атомах и ионах. Эти два типа потенциалов существенно различаются, в частности, видом одночастичных спектров и возможными формами классических траекторий. Этот факт ставит вопрос об адекватности использования псевдопотенциалов, в которых кулоновская особенность потенциала заменяется "полочкой". При учёте квантовых эффектов такой переход к потенциалу другого типа может приводить к ошибочным результатам.

С помощью развитого квазиклассического метода рассмотрены локальные и интегральные характеристики самых разных многоэлектронных систем: одномерной квантовой точки, атомов, ионов, полых и объёмных атомных кластеров, вещества с высокой плотностью энергии, металлических кластеров. В частности, получила объяснение сложная зависимость осцилляций полной энергии электронов от числа частиц и от параметра взаимодействия в одномерной квантовой точке, выявлена причина различий в спектрах масс кластеров алюминия и натрия, предложен алгоритм теоретической оценки потенциалов ионизации свободных ионов, построено широкодиапазонное уравнение состояния вещества с высокой плотностью энергии.

Таким образом, продемонстрирована эффективность и наглядность рассмотренной достаточно простой и универсальной квазиклассической модели УТФ для описания свойств вещества и конечных систем.

Автор благодарен В.Я. Карпову за постоянный интерес к работе и плодотворные дискуссии.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 11-01-00267а) и Программы Союзного государства "СКИФ – ГРИД" (проект 209Р420).

9. Приложения

Приложение А

Моноotonно возрастающие функции Ферми – Дирака

$$I_v(y) = \int_0^\infty \frac{x^v}{1 + \exp(x - y)} dx$$

удовлетворяют рекуррентному соотношению $I'_v = vI_{v-1}$ и имеют асимптотики

$$\frac{y^{v+1}}{v+1} \text{ при } y \rightarrow \infty, \quad \Gamma(v+1) \exp y \text{ при } y \rightarrow -\infty.$$

Аппроксимационную связь некоторых часто используемых функций Ферми – Дирака с функцией $I_{1/2}$ дают формулы Н.Н. Калиткина [102]:

$$\begin{aligned} I_{3/2} &= \frac{3}{2} z(1 + 0,795z + 0,104z^{7/3})^{2/7}, \\ I'_{1/2} &= \frac{1}{2} I_{-1/2} = z(1 + 1,452z + 0,623z^{7/3})^{-2/7}, \\ I_0 &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} z(1 + 1,28z + 0,351z^{7/3})^{-1/7}, \end{aligned}$$

где $z = I_{1/2}(y) = \pi^2 n / (\sqrt{2} T^{3/2})$, а $I_0(y) = \ln(1 + \exp y)$ — функция Ферми – Дирака нулевого порядка, выражающаяся через элементарные функции.

Приложение Б

Рассмотрим квазиклассический спектр частиц в одномерном периодическом потенциале $U(x)$ с периодом $2R$, удовлетворяющем условиям: $U(R) = U(-R) = 0$, $U'(R) = -U'(-R) = 0$. С учётом блоховских соотношений спектр определяется из решения уравнения Шрёдингера в одной ячейке $-R \leq x \leq R$ с граничными условиями:

$$\psi(R) = \exp(2ikR) \psi(-R), \quad \psi'(R) = \exp(2ikR) \psi'(-R). \quad (\text{Б.1})$$

Традиционное квазиклассическое приближение неприменимо при $r = R$ вблизи "горба" потенциала ($|\varepsilon| \sim 0$), так как классический импульс частицы $|p_e(R)| = \sqrt{2|\varepsilon|}$ становится малым. Получим условие квантования, правильно описывающее и эту область, используя явный вид потенциала $U(x)$ в окрестности границы ячейки $r = R$:

$$U(x) = -\gamma(R - x)^2, \quad \gamma > 0.$$

Решение уравнения Шрёдингера с таким потенциалом выражается через функции параболического цилиндра. Сшивая асимптотики этих функций с квазиклассическим решением и используя условия (Б.1) (см. подробнее в [39, 112]), получаем условие квантования, справедливое во всей области энергий:

$$\cos \tilde{S}_e = \sin(\delta_e) \cos(2kR).$$

Здесь

$$\begin{aligned} \delta_e &= \frac{\pi}{4} - \arctan \left(\tanh \frac{\pi d^2}{4} \right), \\ \tilde{S}_e &= S_e - \frac{d^2}{2} \ln \frac{|d^2|}{2e} + \arg \Gamma \left(\frac{1 + id^2}{2} \right), \\ d^2 &\equiv d_e^2 = -\sqrt{\frac{2}{\gamma}} \varepsilon, \end{aligned}$$

$\Gamma(z)$ — гамма-функция комплексного аргумента.

Величина δ_e при изменении энергии ε от $-\infty$ до $+\infty$ меняется от 0 до $\pi/2$, характеризуя ширину энергетической зоны в спектре одномерного кристалла, причём основное изменение δ_e происходит в интервале $|d^2| \leq 1$. Эта область является переходной между дискретным и непрерывным спектрами. Энергиям с $d^2 > 1$ отвечает приближение сильной связи, когда величина δ_e пропорциональна туннельной экспоненте и спектр представляет собой дискретные узкие зоны (уровни). Энергиям с $d^2 < -1$ соответствует непрерывный спектр, где $\delta_e = \pi/2$.

Список литературы

1. Киржниц Д.А., Лозовик Ю.Е., Шпатаковская Г.В. *УФН* **117** 3 (1975) [Kirzhnits D.A., Lozovik Yu.E., Shpatkovskaya G.V. *Sov. Phys. Usp.* **18** 649 (1975)]
2. Brack M., Bhaduri R.K. *Semiclassical Physics* (Reading, Mass.: Addison-Wesley, 1997)
3. Lundqvist S., March N.H. (Eds) *Theory of the Inhomogeneous Electron Gas* (New York: Plenum Press, 1983)
4. Dirac P.A.M. *Proc. Camb. Philos. Soc.* **26** 376 (1930)
5. Thomas L.H. *Proc. Camb. Philos. Soc.* **23** 542 (1927)
6. Fermi E. *Rend. Accad. Naz. Lincei* **6** 602 (1927)
7. Feynman R.P., Metropolis N., Teller E. *Phys. Rev.* **75** 1561 (1949)
8. Sommerfeld A. *Z. Phys.* **80** 415 (1933)

9. Gombás P *Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen* (Wein: Springer-Verlag, 1949) [Гомбаш П *Статистическая теория атома и ее применения* (М.: ИЛ, 1951)]
10. Schwinger J *Phys. Rev. A* **22** 1827 (1980)
11. Englert B-G, Schwinger J *Phys. Rev. A* **29** 2331 (1984); *Phys. Rev. A* **29** 2339 (1984)
12. Englert B-G, Schwinger J *Phys. Rev. A* **32** 26 (1985)
13. Englert B-G *Semiclassical Theory of Atoms* (Berlin: Springer, 1988)
14. Dmitrieva I K, Plindov G I *Phys. Lett. A* **55** 3 (1975)
15. Plindov G I, Dmitrieva I K *J. Physique* **38** 1061 (1977)
16. Dmitrieva I K, Plindov G I *J. Physique* **45** 85 (1984)
17. Шпатаковская Г В *Письма в ЖЭТФ* **86** 11 (2007) [Shpatakovskaya G V *JETP Lett.* **86** 9 (2007)]
18. Шпатаковская Г В *Физика плазмы* **34** 275 (2008) [Shpatakovskaya G V *Plasma Phys. Rep.* **34** 245 (2008)]
19. Гергель В А, Сурис Р А *ЖЭТФ* **84** 719 (1983) [Gergel' V A, Suris R A *Sov. Phys. JETP* **57** 415 (1983)]
20. Гергель В А, Шпатаковская Г В *ЖЭТФ* **102** 640 (1992) [Gergel' V A, Shpatakovskaya G V *Sov. Phys. JETP* **75** 342 (1992)]
21. Гергель В А, Шпатаковская Г В *ФТП* **27** 923 (1993) [Gergel' V A, Shpatakovskaya G V *Semiconductors* **27** 500 (1993)]
22. Киржниц Д А, Шпатаковская Г В *ЖЭТФ* **108** 1238 (1995) [Kirzhnits D A, Shpatakovskaya G V *JETP* **81** 679 (1995)]
23. Шпатаковская Г В *ЖЭТФ* **118** 87 (2000) [Shpatakovskaya G V *JETP* **91** 76 (2000)]
24. Киржниц Д А, Иванов О В *ЖЭТФ* **104** 3150 (1993) [Kirzhnits D A, Ivanov O V *JETP* **77** 478 (1993)]
25. Perrot F, Dharma-wardana M W C *Phys. Rev. A* **30** 2619 (1984)
26. Hedin L, Lundqvist B I *J. Phys. C* **4** 2064 (1971)
27. Hubbard J *Proc. R. Soc. Lond. A* **243** 336 (1958)
28. Singwi K S et al. *Phys. Rev. B* **1** 1044 (1970)
29. Vashishta P, Singwi K S *Phys. Rev. B* **6** 875 (1972)
30. Von Barth U, Hedin L J *Phys. C* **5** 1629 (1972)
31. Vosko S H, Wilk L, Nusair M *Can. J. Phys.* **58** 1200 (1980)
32. Wang Y, Perdew J P *Phys. Rev. B* **44** 13298 (1991)
33. Perdew J P et al. *Phys. Rev. B* **46** 6671 (1992)
34. Киржниц Д А *ЖЭТФ* **32** 115 (1957) [Kirzhnits D A *Sov. Phys. JETP* **5** 64 (1957)]
35. Киржниц Д А *Полевые методы теории многих частиц* (М.: Атомиздат, 1963) [Kirzhnits D A *Field Theoretical Methods in Many-Body Systems* (Oxford: Pergamon Press, 1967)]
36. Калиткин Н Н *ЖЭТФ* **38** 1534 (1960) [Kalitkin N N *Sov. Phys. JETP* **11** 1106 (1960)]
37. Калиткин Н Н, Кузьмина Л В, Препринт № 35 (М.: ИПМ АН СССР, 1975)
38. Фортгов В Е *Экстремальные состояния вещества* (М.: Физматлит, 2010); Fortov V E *Extreme States of Matter on Earth and in the Universe* (Berlin: Springer, 2011)
39. Шпатаковская Г В, Дисс. ... докт. физ.-мат. наук (М.: ФИАН, 1992)
40. Shpatakovskaya G V, in *Proc. XIX AIRAPT Conf. on High Pressure Science and Technology, Colorado, 1994*, p. 159
41. Киржниц Д А, Шпатаковская Г В *Письма в ЖЭТФ* **59** 446 (1994) [Kirzhnits D A, Shpatakovskaya G V *JETP Lett.* **59** 467 (1994)]
42. Kirzhnits D A, Shpatakovskaya G V *Phys. Lett. A* **198** 94 (1995)
43. Киржниц Д А, Шпатаковская Г В *ТМФ* **109** 124 (1996) [Kirzhnits D A, Shpatakovskaya G V *Theor. Math. Phys.* **109** 1342 (1996)]
44. Scott J M C *Philos. Mag.* **43** 859 (1952)
45. Фрадкин Е С *ЖЭТФ* **36** 1533 (1959) [Fradkin E S *Sov. Phys. JETP* **9** 1087 (1959)]
46. Lieb E H *Phys. Lett. A* **70** 444 (1979)
47. Siedentop H, Weikard R, Müller A M K *Invent. Math.* **97** 159 (1989)
48. Киржниц Д А, Шпатаковская Г В *ЖЭТФ* **62** 2082 (1972) [Kirzhnits D A, Shpatakovskaya G V *Sov. Phys. JETP* **35** 1088 (1972)]
49. Киржниц Д А, Шпатаковская Г В *ЖЭТФ* **66** 1828 (1974) [Kirzhnits D A, Shpatakovskaya G V *Sov. Phys. JETP* **39** 899 (1974)]
50. Шпатаковская Г В, Препринт № 67 (М.: ИПМ АН СССР, 1983)
51. Шпатаковская Г В *ТВТ* **23** 42 (1985) [Shpatakovskaya G V *High Temp.* **23** 40 (1985)]
52. Shpatakovskaya G V, Kuz'menkov E A *Int. J. Thermophys.* **13** 315 (1992)
53. Киржниц Д А, Шпатаковская Г В, Препринт № 33 (М.: ФИАН, 1998)
54. Гаранин С Ф *Изв. Вузов. Сер. Физика* (2) 81 (1984) [Garanin S F *Sov. Phys. J.* **27** 156 (1984)]
55. Магомедов К М *Докл. АН СССР* **62** 2082 (1985) [Magomedov K M *Sov. Phys. Dokl.* **20** 1046 (1985)]
56. Шпатаковская Г В, Препринт № 66 (М.: ИПМ АН СССР, 1981)
57. Шпатаковская Г В *ЖЭТФ* **125** 518 (2004) [Shpatakovskaya G V *JETP* **98** 455 (2004)]
58. Шпатаковская Г В *ЖЭТФ* **129** 533 (2006) [Shpatakovskaya G V *JETP* **102** 466 (2006)]
59. Шпатаковская Г В, в кн. *Энциклопедия низкотемпературной плазмы* (Под ред. В Е Фортгова) Вводный том 1 (М.: Наука, 2000) с. 313
60. Шпатаковская Г В *Письма в ЖЭТФ* **73** 306 (2001) [Shpatakovskaya G V *JETP Lett.* **73** 268 (2001)]
61. Шпатаковская Г В *Письма в ЖЭТФ* **70** 333 (1999) [Shpatakovskaya G V *JETP Lett.* **70** 334 (1999)]; cond-mat/0001116
62. Шпатаковская Г В *Письма в ЖЭТФ* **72** 394 (2000) [Shpatakovskaya G V *JETP Lett.* **72** 269 (2000)]
63. Brack M *Adv. Solid State Phys.* **41** 459 (2001)
64. Brack M *Rev. Mod. Phys.* **65** 677 (1993)
65. de Heer W A *Rev. Mod. Phys.* **65** 611 (1993)
66. Yannouleas C, Landman U *Phys. Rev. B* **48** 8376 (1993)
67. Strutinsky V M *Nucleonika* **20** 679 (1975)
68. Strutinsky V M et al. *Z. Phys. A* **283** 269 (1977)
69. Yannouleas C, Landman U *J. Phys. Chem. B* **101** 5780 (1997)
70. Yannouleas C, Bogachev E N, Landman U *Phys. Rev. B* **57** 4872 (1998)
71. Strutinsky V M *Nucl. Phys. A* **95** 420 (1967)
72. Калиткин Н Н, Кузьмина Л В *ФТТ* **13** 2314 (1971) [Kalitkin N N, Kuz'mina L V *Sov. Phys. Solid State* **13** 1938 (1972)]
73. Ullmo D et al. *Phys. Rev. B* **63** 125339 (2001)
74. Novoselov K S et al. *Science* **306** 666 (2004)
75. Novoselov K S et al. *Nature* **384** 197 (1996)
76. Castro Neto A H et al. *Rev. Mod. Phys.* **81** 109 (2009); arXiv:0709.1163
77. Strutinsky V M *Nucl. Phys. A* **122** 1 (1968)
78. Beenakker C W J *Phys. Rev. B* **44** 1646 (1991)
79. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Квантовая механика. Нерелятивистская теория* (М.: Физматлит, 1989) [Landau L D, Lifshitz E M *Quantum Mechanics. Non-Relativistic Theory* (Oxford: Pergamon Press, 1977)]
80. Базь А И, Зельдович Я Б, Переломов А М *Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике* (М.: Наука, 1971) [Baz' A I, Zel'dovich Ya B, Perelomov A M *Scattering, Reactions and Decay in Nonrelativistic Quantum Mechanics* (Jerusalem: Israel Program for Scientific Translations, 1969)]
81. Грязнов В К, в кн. *Энциклопедия низкотемпературной плазмы* (Под ред. В Е Фортгова) Вводный том 1 (М.: Наука, 2000) с. 299
82. Moore C E *Atomic Energy Levels as Derived from the Analyses of Optical Spectra* (Washington: U.S. Dept. of Commerce, National Bureau of Standards, 1949)
83. Carlson T A et al. *Atom. Data Nucl. Data Tabl.* **2** 63 (1970)
84. Brack M, Quentin P *Nucl. Phys. A* **361** 35 (1981)
85. Membrado M, Pacheco A F, Saudo J *Phys. Rev. B* **41** 5643 (1990)
86. Карпов В Я, Шпатаковская Г В *Электр. журн. "Исследовано в России"* **5** 2118 (2002); <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2002/191.pdf>
87. Шпатаковская Г В, в сб. *Физика экстремальных состояний вещества — 2004* (Под ред. В Е Фортгова и др.) (Черноголовка: ИПХФ РАН, 2004) с. 9
88. Clougherty D P, Zhu X *Phys. Rev. A* **56** 632 (1997)
89. Mann J B *Atom. Data Nucl. Data Tabl.* **12** 1 (1973)
90. Parker G W *Phys. Rev. A* **33** 799 (1986)
91. Hartree D R, Hartree W *Proc. R. Soc. Lond. A* **149** 210 (1935)
92. Tietz T *J. Chem. Phys.* **22** 2094 (1954)
93. Ахизер А И, Берестецкий В Б *Квантовая электродинамика* (М.: Гостехиздат, 1953) [Akhiezer A I, Berestetskii V B *Quantum Electrodynamics* (New York: Interscience Publ., 1965)]
94. McMahan A K, Ross M, in *High Pressure Science and Technology. Proc. of the 7th Intern. AIRAPT Conf., Le Creusot, France, July 30–*

- August 3, 1979 Vol. 2 (Eds B Vodar, Ph Marteau) (New York: Pergamon Press, 1980)
95. Shemyakin O P et al. *J. Phys. A Math. Theor.* **43** 335003 (2010)
 96. Al'tshuler L V, in *Shock Compression of Condensed Matter — 1991. Proc. of the American Physical Society Topical Conf., Williamsburg, Virginia, June 17–20, 1991* (Eds S C Schmidt et al.) (Amsterdam: Elsevier, 1992)
 97. Young D A et al. *Phys. Lett. A* **108** 157 (1985)
 98. Горбачева Г Ф, Ельяшевич М А, Романов Г С *TBT* **13** 61 (1975)
 99. Иосилевский И Л, Грязнов В К *TBT* **19** 1121 (1981)
 100. Stewart J C, Pyatt K D (Jr.) *Astrophys. J.* **144** 1203 (1966)
 101. Шпатаковская Г В, в сб. *Физика экстремальных состояний вещества — 2005* (Под ред. В Е Форткова и др.) (Черноголовка: ИПХФ РАН, 2005) с. 120
 102. Калиткин Н Н, Ритус И В, Препринт № 26 (М.: ИПМ АН СССР, 1977)
 103. Струтинский В М *ЯФ* **3** 614 (1966) [Strutinski V M *Sov. J. Nucl. Phys.* **3** 449 (1966)]
 104. Киржниц Д А *ЖЭТФ* **34** 1625 (1958) [Kirzhnits D A *Sov. Phys. JETP* **7** 1116 (1958)]
 105. Hodges C H *Can. J. Phys.* **51** 1428 (1973)
 106. Polischuk A Ya *Solid State Commun.* **61** 193 (1987)
 107. Puente A, Casas M, Serra L *Physica E* **8** 387 (2000)
 108. Serra L, Puente A *Eur. Phys. J. D* **14** 77 (2001)
 109. Зельдович Я Б, Райзер Ю П *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений* (М.: Наука, 1966) [Zel'dovich Yu P, Raizer Yu P *Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena* (Mineola, N.Y.: Dover Publ., 2002)]
 110. Никифоров А Ф, Новиков В Г, Уваров В Б *Квантово-статистические модели высокотемпературной плазмы* (М.: Физматлит, 2000) [Nikiforov A F, Novikov V G, Uvarov V B *Quantum-Statistical Models of Hot Dense Matter* (Basel: Birkhäuser Verlag, 2005)]
 111. Воропинов А И, Гандельман Г М, Подвальный В Г *УФН* **100** 193 (1970) [Voropinov A I, Gandel'man G M, Podval'nyi V G *Phys. Usp.* **13** 56 (1970)]
 112. Шпатаковская Г В, Препринт № 28 (М.: ИПМ АН СССР, 1985)
 113. Синько Г В *Числ. методы мех. сплош. среды* **10** 124 (1979)
 114. Синько Г В *Числ. методы мех. сплош. среды* **12** 121 (1981)
 115. Rozsnyai B F *Phys. Rev. A* **5** 1137 (1972)
 116. Zittel W, Meyer-ter-Vehn J, Kübler J *Physica B+C* **139–140** 364 (1986)
 117. McMahan A K *Physica B+C* **139–140** 31 (1986)
 118. Meyer-ter-Vehn J, Zittel W *Phys. Rev. B* **37** 8674 (1988)
 119. Чернов С В *TBT* **26** 264 (1988)
 120. Hostler L J *Math. Phys.* **5** 591 (1964)
 121. Plindov G I, I K Dmitrieva I K *Phys. Lett. A* **64** 348 (1978)
 122. Шпатаковская Г В, Препринт № 160 (М.: ИПМ АН СССР, 1988)
 123. Бушман А В и др. *Письма в ЖЭТФ* **39** 341 (1984) [Bushman A V et al. *JETP Lett.* **39** 411 (1984)]
 124. Ragan C E (III) *Phys. Rev. A* **25** 3360 (1982)
 125. Ragan C E (III) *Phys. Rev. A* **29** 1391 (1984)
 126. Nellis W J et al., in *Shock Waves in Condensed Matter — 1983. Proc. of the American Physical Society Topical Conf., Santa Fe, New Mexico, July 18–21, 1983* (Amsterdam: North-Holland, 1983)
 127. Альтшулер Л В и др. *ЖЭТФ* **72** 317 (1977) [Al'tshuler L V et al. *Sov. Phys. JETP* **45** 167 (1977)]
 128. Кормер С Б и др. *ЖЭТФ* **42** 686 (1962) [Kormer S B et al. *Sov. Phys. JETP* **15** 477 (1962)]
 129. Симоненко В А и др. *ЖЭТФ* **88** 1452 (1985) [Simonenko V A et al. *Sov. Phys. JETP* **61** 869 (1985)]
 130. Аврорин Е Н и др. *Письма в ЖЭТФ* **43** 241 (1986) [Avrorin E N *JETP Lett.* **43** 308 (1986)]
 131. Marsh S P (Ed.) *LASL Shock Hugoniot Data* (Berkeley: Univ. California Press, 1980)
 132. Крупников К К и др. *ДАН СССР* **148** 1302 (1963) [Krupnikov K K et al. *Sov. Phys. Dokl.* **8** 205 (1963)]
 133. Ragan C E (III), Silbert M G, Diven B C *J. Appl. Phys.* **48** 2860 (1977)
 134. Копышев В П *Числ. методы мех. сплош. среды* **8** 54 (1977)
 135. Trainor K S *J. Appl. Phys.* **54** 2372 (1983)
 136. Genzken O, Brack M *Phys. Rev. Lett.* **67** 3286 (1991)
 137. Nishioka H, Hansen K, Mottelson B R *Phys. Rev. B* **42** 9377 (1990)
 138. Clemenger K *Phys. Rev. B* **44** 12991 (1991)
 139. Balian R, Bloch C *Ann. Physics* **69** 76 (1972)
 140. Björnholm S, in *Nuclear Physics Concepts in the Study of Atomic Cluster Physics* (Eds R Schmidt, H O Lutz, R Dreizler) (Berlin: Springer, 1992) p. 26
 141. Koch E *Phys. Rev. B* **58** 2329 (1998); cond-mat/9803309
 142. Martin T P et al. *Chem. Phys. Lett.* **172** 209 (1990)
 143. Persson J L et al. *Chem. Phys. Lett.* **186** 215 (1991)
 144. Martin T P, Näher U, Schaber H *Chem. Phys. Lett.* **199** 470 (1992)
 145. Pedersen J et al. *Nature* **353** 733 (1991)
 146. Lermé J et al. *Phys. Rev. Lett.* **68** 2818 (1992)
 147. Gutzwiller M C *J. Math. Phys.* **8** 1979 (1967)
 148. Gutzwiller M C *J. Math. Phys.* **10** 1004 (1969)
 149. Gutzwiller M C *J. Math. Phys.* **12** 343 (1971)
 150. Mansikka-aho J, Manninen M, Nishioka H *Phys. Rev. B* **48** 1837 (1993)
 151. Богачек Э Н, Гогадзе Г А *ЖЭТФ* **63** 1839 (1972) [Bogachek É N, Gogadze G A *Sov. Phys. JETP* **36** 973 (1973)]
 152. Yannouleas C, Bogachek E N, Landman U *Phys. Rev. B* **57** 4872 (1998)
 153. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Механика* (М.: Физматгиз, 1958) [Landau L D, Lifshitz E M *Mechanics* (Oxford: Pergamon Press, 1976)]
 154. Creagh S C, Littlejohn R G *J. Phys. A Math. Gen.* **25** 1643 (1992)

Semiclassical model of the structure of matter

G.V. Shpatakovskaya

Keldysh Institute of Applied Mathematics, Russian Academy of Sciences,
pl. Miusskaya 4, 125047 Moscow, Russian Federation
Tel. +7 (499) 978 13 14. Fax +7 (499) 972 07 37
E-mail: shpagalya@yandex.ru

A recent semiclassical method developed over the past decades and used for describing the properties of the electronic subsystems of matter is reviewed and its application to some quantum physics problems is illustrated. The method employs the Thomas–Fermi statistical model and allows extension by including the additive corrections that take into account the shell structure of electronic spectrum and other physical effects. By applying the method to the study of matter and finite systems the following problems were solved in particular: 1) analysis of the total electron energy oscillations as a function of the number of particles in a 1D quantum dot; 2) description of the spatial oscillations of the electron density in the atoms and atomic clusters; 3) description of the stepwise temperature dependence of the ionicity and ionization energy in a Boltzmann plasma; 4) evaluation of free ion ionization potentials; 5) interpretation and evaluation of the difference in the pattern of oscillations in the mass spectra of metal clusters.

PACS numbers: 31.15.bt, 36.40.Cg, 52.25.Kn, **64.10.+h**, **71.10.–w**, 71.15.Mb

DOI: 10.3367/UFN.0182.201205a.0457

Bibliography — 154 references

Received 27 May 2011, revised 15 July 2011

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **182** (5) 457–494 (2012)

Physics–Uspekhi **55** (5) (2012)