Письма в ЖЭТФ, том 98, вып. 6, с. 389 – 393 © 2013 г. 25 сентября

Учет дискретности электронного спектра в статистической модели свободных ионов

В. Я. Карпов[1)], *Г. В. Шпатаковская*[+ 1)]

Институт электронных управляющих машин им. Брука, 119334 Москва, Россия

[+]*Институт прикладной математики им. Келдыша РАН, 125047 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 10 июля 2013 г.

Квазиклассический метод на основе статистической модели Томаса–Ферми применяется к исследованию характеристик свободных положительных ионов. Предложен эффективный способ учета дискретности электронного спектра и вычисления оболочечной поправки к числу состояний по статистической модели в случае сильной нерегулярности поправки. В применении к вычислению потенциалов ионизации свободных ионов такой подход позволяет описать их "пилообразную" зависимость от заряда иона и существенно улучшает результаты статистической модели в описании экспериментальных данных.

DOI: 10.7868/S0370274X13180094

Введение. В работе рассматривается квазиклассический способ описания характеристик свободных положительных ионов на основе статистической теории Томаса–Ферми (ТФ). Модель ТФ использовалась для описания характеристик ионов еще Зоммерфельдом [1]. В работе [2] для расчета потенциалов ионизации к этой модели были добавлены квантовые и обменные поправки. Там же использована связь между ионизационным ($I(z,Z)$) и химическим ($\mu(z,Z)$) потенциалами ионов:

$$I(z,Z) \cong -\mu(z+1/2,Z). \tag{1}$$

Она следует из определения этих величин:

$$I(N_e,Z) = E(N_e-1,Z) - E(N_e,Z) = \\ = -\int_{N_e-1}^{N_e} dx\,\mu(x),\ \ z = Z - N_e,$$

и разложения $E(N_e)$, $E(N_e-1)$ в ряд Тейлора по N_e в точке $N_e - 1/2$. Здесь $N_e = Z - z$ – число электронов в ионе заряда z элемента с атомным номером Z, $E(N_e,Z)$ – полная энергия N_e электронов этого иона.

В работе [2] также предложена аппроксимация, позволяющая аналитически вычислять химический потенциал иона в статистической модели ТФ и квантовообменную поправку к нему (модель ТФП) по его заряду и атомному номеру элемента.

На рис. 1 представлены потенциалы ионизации ионов алюминия и железа, рассчитанные, в частности, по модели ТФ с квантово-обменной поправкой (модель ТФП) в сравнении с экспериментальными значениями [3]. Видно, что хотя в среднем статистическая модель ТФП неплохо передает зависимость $I(z)$, игнорирование в ней оболочечных эффектов ведет к заметным отклонениям осциллирующего характера.

Оболочечные эффекты связаны с дискретностью спектра связанных электронов в атомных системах (атоме, ионе, атомной ячейке вещества и т.д.). В работах [4–6] одного из авторов данные эффекты были успешно учтены при расчете потенциалов ионизации ионов в статистической модели высокотемпературной плазмы. Использованный при этом квазиклассический метод [5, 6] основывался на предположении о плавном изменении физических величин за счет оболочечных эффектов. Однако при нулевой температуре такое предположение не является оправданным. Для проявления оболочечных эффектов в этом случае характерны резкие зависимости, например пилообразная (как у зависимости атомных потенциалов ионизации от атомного номера [7]) зависимость ионных ионизационных потенциалов от заряда иона или касповидные (как у кривой атомных объемов [8]).

В настоящей работе предложено обобщение квазиклассического метода, снимающее указанное ограничение. Вычисленные обобщенным методом потенциалы ионизации ионов отражают упомянутые выше резкие зависимости и оказываются существенно ближе к экспериментальным значениям.

Квазиклассический метод. Квазиклассический метод [5, 6] основан на модели ТФ и на предположении о малости влияния не включенных в

[1)]e-mail: u1327@rambler.ru, shpagalya@yandex.ru

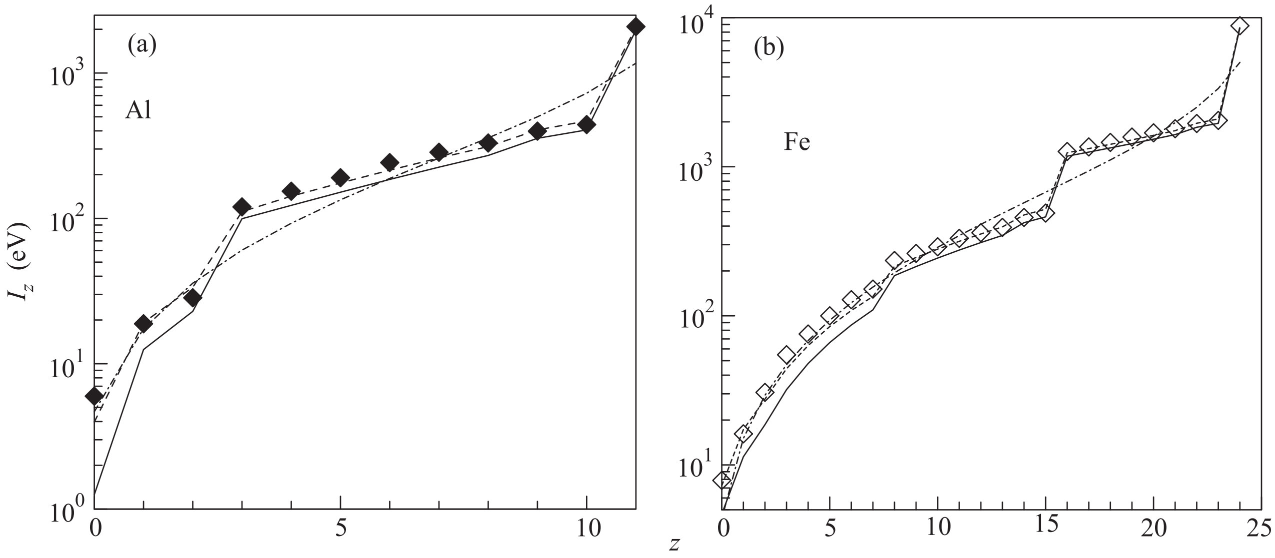

Рис. 1. Потенциалы ионизации свободных ионов алюминия (a) и железа (b). Значки – экспериментальные данные [3]. Результаты расчетов: штрихпунктир – по модели ТФП, сплошная линия – по квазиклассической модели (1), (8), штриховая – по модели (1), (8) в сумме с квантовообменной поправкой

базовую модель эффектов: обменных, градиентных, корреляционных, оболочечных, осцилляционных, релятивистских. Такая малость позволяет учитывать эти физические эффекты с помощью независимых аддитивных поправок. В частности, для определения химического (и, согласно (1), ионизационного) потенциала с учетом квантовых градиентных и обменных эффектов достаточно прибавить к результату модели ТФ μ_{TF} соответствующую поправку $\delta\mu_{\text{qu-ex}}$.

Следуя общей схеме квазиклассического метода, чтобы учесть в статистической модели оболочечные эффекты, необходимо рассчитать изменение химического потенциала $\delta\mu_{\mathrm{sh}}$ за счет этих эффектов. При этом, как показывают проведенные при различных параметрах и для разных систем расчеты (см. [5, 6]), оболочечные эффекты, в отличие от квантовообменных, влияют на химический потенциал, но практически не сказываются на величине самосогласованного потенциала. Поэтому при их учете для вычисления соответствующей поправки нет необходимости решать уравнение Пуассона. Достаточно использовать условие нормировки с тем же самосогласованным потенциалом $U_{\mathrm{TF}}(r)$ по модели ТФ.

При нулевой температуре число заполненных до энергии μ электронных состояний в самосогласованном потенциале должно быть равно числу электронов N_e в ионе, т.е. условие нормировки имеет вид

$$N(z, Z, \mu) \equiv N(\mu) = N_e = 2 \sum_{n_r=0, l=0} (2l+1)\theta(\mu - \varepsilon_{n_r l}), \tag{2}$$

где $\theta(x)$ – ступенчатая функция Хевисайда, а n_r, l – радиальное и орбитальное квантовые числа соответственно.

В модели ТФ число состояний рассчитывается по непрерывно распределенному спектру и условие нормировки удовлетворяется с химическим потенциалом μ_{TF}. При учете оболочечных эффектов изменение числа состояний δN_{sh} за их счет должно компенсироваться оболочечной поправкой $\delta\mu_{\mathrm{sh}}$ к химическому потенциалу:

$$N(\mu) = N_e = N_{\mathrm{TF}}(\mu_{\mathrm{TF}} + \delta\mu_{\mathrm{sh}}) + \delta N_{\mathrm{sh}}(\mu_{\mathrm{TF}} + \delta\mu_{\mathrm{sh}}). \tag{3}$$

Если функция $\delta N_{\mathrm{sh}}(\mu)$ достаточно гладкая, то производя разложение вблизи химического потенциала μ_{TF}, из (3) с точностью до квадратичных по поправкам членов получаем

$$N_e \approx N_{\mathrm{TF}}(\mu_{\mathrm{TF}}) + \left.\frac{\partial N_{\mathrm{TF}}(\mu)}{\partial \mu}\right|_{\mu_{\mathrm{TF}}} \delta\mu_{\mathrm{sh}} + \delta N_{\mathrm{sh}}(\mu_{\mathrm{TF}}). \tag{4}$$

Поскольку $N_e = N_{\mathrm{TF}}(\mu_{\mathrm{TF}})$, имеем

$$\delta\mu_{\mathrm{sh}} = -\delta N_{\mathrm{sh}}(\mu_{\mathrm{TF}}) \left[\left.\frac{\partial N_{\mathrm{TF}}(\mu)}{\partial \mu}\right|_{\mu_{\mathrm{TF}}} \right]^{-1}. \tag{5}$$

Именно выражение (5) использовалось для расчета оболочечных эффектов в работах [4–6].

Расчеты и приведенный рис. 1 показывают, что, например, для алюминия амплитуда отклонения от статистической модели достигает 80–100%. При этом она меняется скачком, что указывает на существенную негладкость функции $\delta N_{\mathrm{sh}}(\mu)$. В такой ситуации разложение (4) и формула (5) не могут дать правильный результат. Ниже предлагается более общий способ вычисления $\delta\mu_{\rm sh}$, не использующий предположения о гладкости функции $\delta N_{\rm sh}(\mu)$.

Изменение химического потенциала иона за счет оболочечных эффектов. В модели ТФ электронный спектр непрерывен в диапазоне энергий от $-\infty$ до $\mu_{\rm TF}$, а оболочечная поправка дает возможность учесть дискретность спектра связанных состояний. В последовательно квазиклассическом приближении уровни энергии $\varepsilon_{n_r l}$ в потенциале $U(r) = U_{\rm TF}(r)$ следует вычислять из квазиклассического условия квантования Бора–Зоммерфельда [7]:

$$S_\varepsilon(l) \equiv \pi\nu_\varepsilon(\lambda) = \int p_{\varepsilon l}(r)dr =$$
$$= \int \sqrt{2\left[\varepsilon - U(r)\right] - \frac{\lambda^2}{r^2}}dr = \pi(n_r + 1/2), \qquad (6)$$

где $\lambda = l + 1/2$. Интеграл по r в формуле для классического радиального действия $S_\varepsilon(l)$ берется в пределах между точками поворота.

Перепишем выражение (2), применяя формулу Пуассона для замены суммы по n_r на интеграл и используя введенные в условии квантования обозначения ($\nu = n_r + 1/2$, $\lambda = l + 1/2$):

$$N(\mu) = N_e = 2\sum_{l=0}^{l_{\max}(\mu)}(2l+1) \times$$
$$\times \sum_{k=-\infty}^{\infty}(-1)^k \int_0^{\nu_\mu(\lambda)} d\nu\, \cos(2\pi k\nu). \qquad (7)$$

Здесь $l_{\max}(\mu) = [\lambda_\mu]$ – целая часть числа λ_μ ($\nu_\mu(\lambda_\mu) = 0$), максимальный орбитальный момент для состояния с энергией μ. Например, на рис. 2 для ионов алюминия с зарядами $z = 1, 5, 10$ области суммирования по l и интегрирования по ν отвечают вертикальные отрезки с полуцелыми $\lambda \le \lambda_\mu$, заключенные между нулем и соответствующей заряду кривой $\nu_\mu(\lambda)$. При этом пересечения линий с полуцелыми ν и λ определяют положение уровней согласно условию квантования (6).

Интегрирование по ν производится элементарно. При этом оказывается, что результат зависит только от вида спектра в окрестности энергии, равной химическому потенциалу. Последний в случае нулевой температуры совпадает с энергией Ферми.

Выделяя в полученном выражении член с $k = 0$, переписываем (7) тождественно в следующем виде:

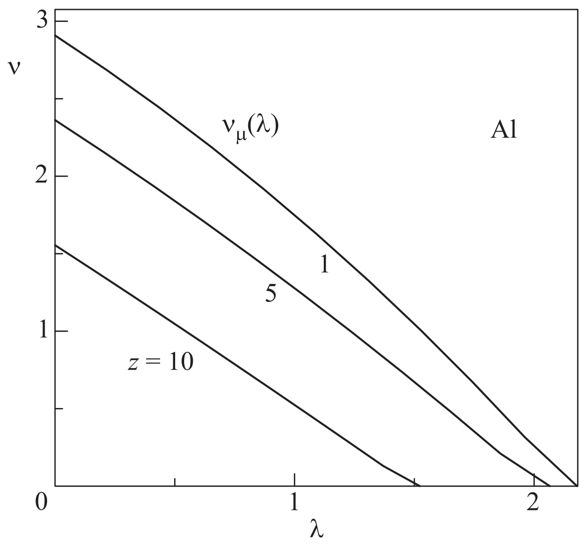

Рис. 2. Области изменения значений ν и λ в формуле (7) для ионов алюминия $z = 1, 5, 10$. Расчет зависимости $\nu_\mu(\lambda)$ по модели ТФ с энергией $\mu = \mu_{\rm TF}$

$$N(\mu) = N_e = 2\sum_{l=0}^{l_{\max}(\mu)}(2l+1) \times$$
$$\times \left\{\nu_\mu(\lambda) + \frac{1}{\pi}\sum_{k=1}^{\infty}(-1)^k \frac{\sin[2\pi k\nu_\mu(\lambda)]}{k}\right\}. \qquad (8)$$

Если первую сумму по l в фигурных скобках в (8) заменить по формуле Пуассона на интеграл:

$$2\sum_{l=0}^{l_{\max}(\mu)}(2l+1)\nu_\mu(\lambda) =$$
$$= 4\sum_{s=-\infty}^{\infty}(-1)^s \int_0^{\lambda_\mu} d\lambda\, \lambda\, \nu_\mu(\lambda)\cos(2\pi s\lambda),$$

то, как нетрудно показать, слагаемое с $s = 0$ в сумме по s окажется равно числу состояний в модели ТФ. Все остальные члены в сумме по s и второе слагаемое в фигурных скобках в (8) дают разницу между числом состояний, учитывающим дискретность спектра энергий связанных состояний, и результатом модели ТФ, т.е. оболочечную поправку к числу состояний $\delta N_{\rm sh}(\mu)$. Однако в данной работе мы не будем выделять ТФ-член.

Таким образом, расчет сводится к вычислению радиального действия при реализующихся в данном ионе орбитальных моментах с $l = 0, 1, ... \le l_{\max}(\mu)$. Заметим, что даже для тяжелых элементов величина $l_{\max}$ не превосходит 4.

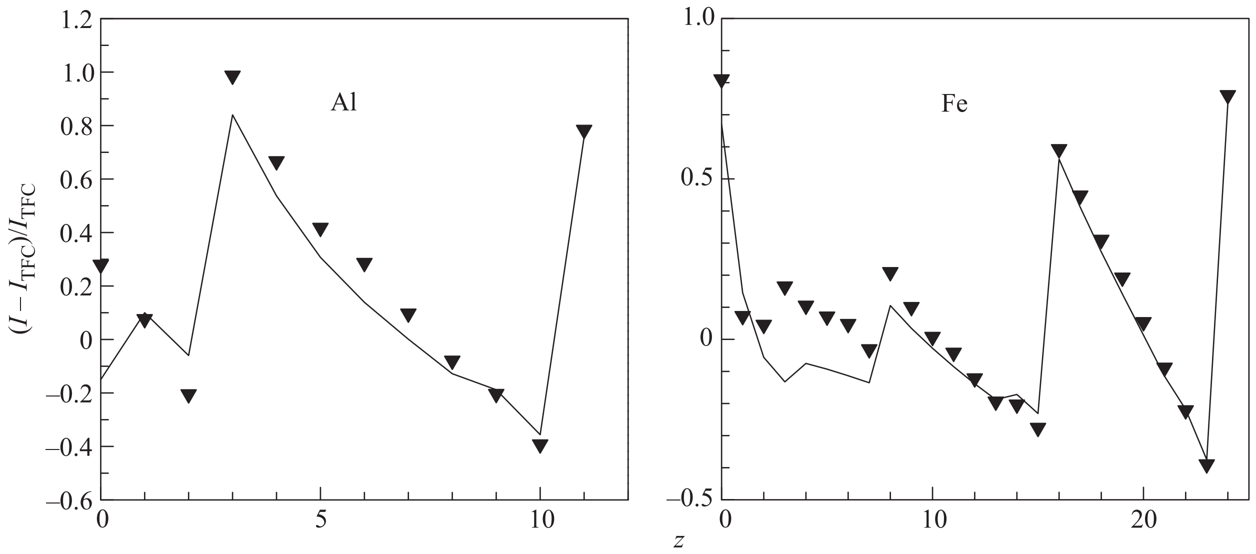

Рис. 3. Относительное отклонение $(I - I_{\rm TFC})/I_{\rm TFC}$ потенциалов ионизации ионов алюминия и железа от результатов модели ТФП (TFC). Значки – экспериментальные данные [3], линия – расчеты по квазикласической модели (1), (8) в сумме с квантовообменной поправкой

Первый член в фигурных скобках описывает плавное изменение радиального действия с ростом μ для данного l, а второй с учетом вида функции [9],

$$\sum_{k=1}^{\infty}(-1)^k\frac{\sin(kX)}{k} = -\frac{X}{2},\ -\pi < X < \pi, \qquad (9)$$

вычисляет, насколько оно отличается от ближайшего полуцелого значения. В результате функция $N(\mu)$ (8) представляет собой ступенчатую зависимость, описывающую заполнение состояний по уровням в оболочках. Решая нелинейное уравнение (8), находим химический потенциал, учитывающий дискретность уровней согласно условию квантования Бора–Зоммерфельда (6).

Результаты расчетов и выводы. Расчеты проводились для ионов алюминия, железа и урана. Представленное для ионов алюминия и железа на рис. 1 сравнение с экспериментальными данными подтверждает адекватность вычисления ионизационных потенциалов предложенным способом, т.е. из решения уравнения (8) для иона с потенциалом ТФ согласно (1). Рис. 3 позволяет судить об относительной величине оболочечных эффектов по сравнению с моделью ТФ с квантовыми и обменными поправками (ТФП = TFC) и выявляет тонкую структуру соответствующих осцилляций. Совпадение по фазе практически идеально, ошибка по амплитуде находится в пределах 15–20%.

На рис. 4 представлено сравнение результатов наших вычислений и квантовомеханического расчета [10] в применении к ионам тяжелого элемента урана без учета релятивистских эффектов. Как видно, с увеличением атомного номера элемента результаты применения нашего квазиклассического метода только улучшаются. Ошибка в амплитуде осцилляций не превышает 10%.

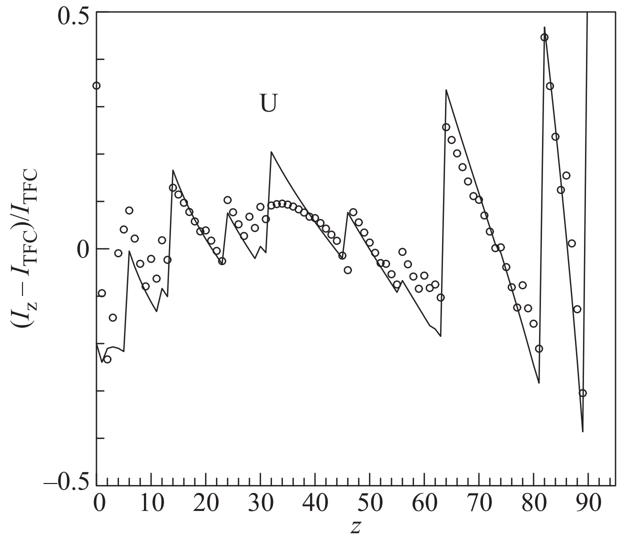

Рис. 4. То же самое, что на рис. 3, для ионов урана. Значки – квантовомеханический расчет [10]. Линия – расчет по квазиклассической модели (1), (8) в сумме с квантовообменной поправкой

Таким образом, предложенный обобщенный квазиклассический метод позволяет из первых принципов довольно точно и быстро вычислять потенциал ионизации любого положительного иона любого элемента. Погрешность метода определяется погрешностью квазиклассического приближения: отличием точного потенциала от потенциала в модели ТФ и отличием точного спектра от вычисленного по условию квантования Бора–Зоммерфельда.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 11-01-00267а).

1. A. Sommerfeld, Zs. f. Phys. **80**, 415 (1933).
2. I. K. Dmitrieva and G. I. Plindov, J. Physique **45**, 85 (1984).
3. C. Moore, *Atomic energy levels as derived from the analyses of optical spectra*, Washington, U.S.Gov.print. off, 1949.
4. Г. В. Шпатаковская, *Препринт ИПМ АН СССР # 67*, М: ИПМ АН СССР, 1983.
5. Г. В. Шпатаковская, УФН **182**, 457 (2012).
6. Г. В. Шпатаковская, *Квазиклассический метод в задачах квантовой физики*, LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH, 2012, ISBN 978-3-8465-2681-1.
7. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, М.: Физмалит, 1989.
8. Д. А. Киржниц, Ю. Е. Лозовик, Г. В. Шпатаковская, УФН **111**, 3 (1975).
9. И. С. Градштейн, И. М. Рыжик, *Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений*, М.: Физматлит, 1962.
10. T. A. Carlson, C. W. Nestor Jr., N. Wasserman et al., Atomic data **2**, 63 (1970).