

А.Ф. Никифоров, В.Г. Новиков, В.Б. Уваров

КВАНТОВО-СТАТИСТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

*методы расчета росселандовых пробегов и
уравнений состояния*



МОСКВА
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ЛИТЕРАТУРА
2000

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	9
-------------------	---

ЧАСТЬ I

КВАНТОВО-СТАТИСТИЧЕСКИЕ САМОСОГЛАСОВАННЫЕ МОДЕЛИ

Глава I. ОБОБЩЕННАЯ МОДЕЛЬ ТОМАСА–ФЕРМИ

§ 1. Модель Томаса–Ферми для вещества с заданной температурой и плотностью.....	16
1. О статистике Ферми–Дирака для системы взаимодействующих частиц.....	16
2. Вывод уравнения Пуассона–Ферми–Дирака для атомного потенциала	20
3. Постановка краевой задачи	21
4. Потенциал Томаса–Ферми как решение уравнения Пуассона, зависящее только от двух переменных	23
5. Основные свойства функций Ферми–Дирака	23
6. Модель постоянной плотности свободных электронов при высоких температурах	25
7. Модель Томаса–Ферми для температуры равной нулю.....	27
§ 2. Методы численного интегрирования уравнения для потенциала Томаса–Ферми	28
1. Метод «стрельбы». Графики Лэттера.....	28
2. Линеаризация уравнения. Разностная схема.....	31
3. «Прогонка» с итерациями.....	32
§ 3. Модель Томаса–Ферми для смеси веществ.....	34
1. Постановка задачи. Условия термодинамического равновесия ..	34
2. Линеаризация системы уравнений	35
3. Итерационная схема и метод прогонки	36
4. Обсуждение результатов расчетов	39

Глава II. ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ В ЗАДАННОМ ПОТЕНЦИАЛЕ

§ 1. Описание состояний электронов в сферической атомной ячейке . .	41
1. Классификация состояний электронов в пределах атомной ячейки	42
2. Модель атома со средними числами заполнения	45
3. Получение выражения для плотности электронов с помощью квазиклассического приближения для волновых функций	47
4. Средняя степень ионизации вещества	51
5. О поправках к модели Томаса–Ферми	53
§ 2. Волновые функции дискретного спектра	54
1. Численные методы решения уравнения Шрёдингера	54
2. Водородоподобные и квазиклассические волновые функции	55
3. Релятивистские волновые функции	61
§ 3. Волновые функции непрерывного спектра	68
1. Уравнение Шрёдингера	68
2. Уравнение Дирака	71

Глава III. КВАНТОВО-СТАТИСТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ

§ 1. Квантовомеханическое уточнение обобщенной модели Томаса–Ферми для электронов дискретного спектра	76
1. Самосогласованное поле Хартри для среднего атома	76
2. Вычислительный алгоритм	78
3. Анализ результатов расчетов для железа	81
4. Релятивистская модель Хартри	85
§ 2. Метод самосогласованного поля Хартри–Фока для вещества с заданной температурой и плотностью	89
1. Вариационный принцип, основанный на требовании минимума большого термодинамического потенциала	89
2. Уравнения самосогласованного поля в приближении Хартри–Фока	92
3. Уравнения Хартри–Фока для свободного иона	96
§ 3. Модифицированная модель Хартри–Фока–Слэтера	101
1. Квазиклассическое приближение для обменного взаимодействия	101
2. Уравнения модели Хартри–Фока–Слэтера	106
3. Уравнения модели Хартри–Фока–Слэтера с квазиклассическим приближением для электронов непрерывного спектра	109
4. Условие термодинамической согласованности	113

Глава IV. МОДЕЛЬ ХАРТРИ–ФОКА–СЛЭТЕРА ДЛЯ СРЕДНЕГО АТОМА

§ 1. Система уравнений Хартри–Фока–Слэтера в сферической атомной ячейке	116
1. Самосогласованное поле Хартри–Фока–Слэтера	116
2. Периодические граничные условия в приближении усредненных сферических ячеек	119
3. Электронная плотность и атомный потенциал в модели Хартри–Фока–Слэтера с учетом зон	122
4. Релятивистская модель Хартри–Фока–Слэтера	124
§ 2. Итерационный метод решения системы уравнений Хартри–Фока–Слэтера	126
1. Основы алгоритма	126
2. Расчет зонной структуры спектра электронов	126
3. Некоторые результаты расчетов	129
4. Приближение постоянной плотности для свободных электронов в случае разреженной плазмы	131
§ 3. Решение системы уравнений Хартри–Фока–Слэтера для смеси веществ	132
1. Постановка задачи	132
2. Итерационная схема	134
3. Примеры расчетов	138
§ 4. Учет индивидуальных состояний ионов	140
1. Функционал плотности системы электронов с учетом индивидуальных состояний ионов	141
2. Уравнения ионного метода Хартри–Фока–Слэтера в ячейочном и плазменном приближениях	143
3. Волновые функции и уровни энергии ионов в плазме	147

ЧАСТЬ II

РАДИАЦИОННЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛОТНОЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

Глава V. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ

§ 1. Лучистая теплопроводность плазмы	151
1. Уравнение переноса излучения в веществе	151
2. Диффузионное приближение	156
3. Интеграл Росселанда и коэффициенты непрозрачности	161
4. Среднее по Планку. Излучение оптически тонкого слоя	162
§ 2. Квантовомеханические выражения для эффективных сечений поглощения фотонов	163

1. Поглощение в спектральных линиях	163
2. Фотоионизация	171
3. Тормозное поглощение	175
4. Комптоновское рассеяние	177
§ 3. Особенности поглощения фотонов в спектральных линиях	178
1. Распределение вероятностей возбужденных состояний ионов	179
2. Положение спектральных линий	181
3. Волновые функции атома и сложение моментов	183
§ 4. Форма спектральных линий	190
1. Зффект Доплера	192
2. Электронное уширение в ударном приближении	192
3. Методы вычисления радиационного и электронного уширения	202
4. Ионное уширение	208
5. Профиль Фойгта	217
6. Профили линий плазмы водорода в сильном магнитном поле	218
§ 5. Статистический метод учета групп линий	224
1. Параметры сдвига и уширения спектральных линий в плазме	224
2. Флуктуации чисел заполнения в плотной высокотемпературной плазме	230
3. Статистическое описание перекрывающихся мультиплетов	231
4. Эффективный профиль совокупности линий	238
5. Статистическое описание процессов фотоионизации	244
§ 6. Результаты расчетов росселандовых пробегов и спектральных коэффициентов поглощения фотонов	245
1. Сравнение статистического метода с детальным расчетом	245
2. Зависимость спектральных и усредненных коэффициентов поглощения от номера элемента, от температуры и плотности вещества	249
3. Спектральные коэффициенты поглощения. Сравнение экспериментальных и расчетных данных	259
4. Лучистая и электронная теплопроводность	264
§ 7. О поглощении фотонов в плазме с неравновесным полем излучения	265
1. Основные процессы и времена релаксации	265
2. Совместное рассмотрение процессов переноса фотонов и поуровневой кинетики электронов	268
3. Радиационные свойства плазмы с неравновесным излучением	271
4. Теплопроводность вещества при больших градиентах температуры и плотности	274

Глава VI. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

§ 1. Описание термодинамики вещества на основе квантово-статистических моделей	277
1. Формулы для давления, внутренней энергии и энтропии электронов по модели Томаса–Ферми	277
2. Квантовые, обменные и осцилляционные поправки к модели Томаса–Ферми	285
§ 2. Модель ионизационного равновесия	290
1. Распределение Гиббса для атомной ячейки	290
2. Приближение Саха	291
3. Итерационная схема для решения системы уравнений ионизационного равновесия	293
§ 3. Термодинамические свойства вещества по модели Хартри–Фока–Слэтера	295
1. Термодинамические функции электронов	297
2. Учет теплового движения ионов в приближении заряженных твердых сфер	298
3. Эффективный радиус ионов	301
4. О методах получения широкодиапазонных уравнений состояния	303
§ 4. Сравнение результатов расчетов с экспериментом и расчетами по другим моделям	304
1. Общее описание	304
2. Кривые холодного сжатия	306
3. Ударные адиабаты	308
4. Сравнение с моделью Саха в плазменной области	311
§ 5. Аппроксимация таблиц теплофизических данных	314
1. Построение аппроксимирующего сплайна, сохраняющего геометрические свойства исходной функции	315
2. Некоторые численные результаты	317

ДОПОЛНЕНИЕ

МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ШРЁДИНГЕРА
И УРАВНЕНИЯ ДИРАКА

Д-1. АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

§ 1. О задачах квантовой механики, которые могут быть решены аналитически	320
1. Волновые функции дискретного спектра и классические ортогональные полиномы	321

2. Решение уравнения Шрёдингера для центрально-симметричного поля.....	325
3. Радиальная часть волновой функции в кулоновском поле.....	327
§ 2. Решение уравнения Дирака для кулоновского поля.....	335
1. Система уравнений для радиальных частей волновых функций.....	336
2. Приведение системы уравнений для радиальных функций к уравнениям гипергеометрического типа.....	340
3. Уравнения гипергеометрического типа для состояний дискретного спектра и их решение.....	343
4. Уровни энергии и радиальные функции.....	346
5. Связь с нерелятивистской теорией.....	348
Д-II. ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ	
§ 3. Вариационный метод и метод пробного потенциала.....	352
1. Основные черты вариационного метода.....	352
2. Получение водородоподобных волновых функций.....	355
3. Метод пробного потенциала для уравнений Шрёдингера и Дирака.....	358
§ 4. Квазиклассическое приближение.....	361
1. Квазиклассическое приближение для одномерного случая.....	362
2. Применение метода ВКБ к уравнению с особенностью вида $1/x^2$. Квазиклассика для центрально-симметричного поля.....	367
3. Правило квантования Бора–Зоммерфельда.....	369
4. Использование квазиклассики для нормировки волновых функций непрерывного спектра.....	372
Д-III. ЧИСЛЕННЫЕ МЕТОДЫ	
§ 5. Фазовый метод вычисления собственных значений энергии и волновых функций.....	373
1. Уравнение для фазы и связь с квазиклассическим приближением.....	373
2. Построение итерационной схемы для определения собственных значений.....	375
3. Разностные схемы для вычисления радиальной функции.....	381
4. Радиальные функции вблизи нуля и при больших r	382
5. Результаты расчетов.....	385
6. Фазовый метод для уравнения Дирака.....	388
Список литературы.....	390

ПРЕДИСЛОВИЕ

В изучаемых современной физикой процессах реализуются самые разнообразные условия: от температур порядка абсолютного нуля — до температур в недрах звезд, от газовых плотностей — до плотностей, в десятки раз превышающих плотность твердого тела. В связи с этим решение многих актуальных проблем физики требует все большего объема информации о свойствах вещества в различных, в том числе экстремальных, условиях. Одновременно существенно повышаются и требования к точности этих данных, которые в свою очередь определяют надежность и расчетную обоснованность многих уникальных технических устройств и физических установок.

Для описания свойств вещества в достаточно широком диапазоне температур и плотностей, как правило, неприменимы сравнительно простые модели, обычно рассматриваемые в курсах теоретической физики. С другой стороны, проведение экспериментов с целью получения данных о свойствах вещества в экстремальных условиях обычно связано со значительными техническими трудностями и в ряде случаев оказывается чрезвычайно дорогостоящим. Именно поэтому важны систематические исследования по разработке и совершенствованию квантово-статистических моделей и методов расчета свойств вещества, сравнению результатов вычислений с наблюдением и экспериментом. Соответствующей литературы в настоящее время издается недостаточно. Если речь идет о непрозрачности, определяющей лучистую теплопроводность вещества при высоких температурах, можно указать, например, книгу Д.А. Франка-Каменецкого [109], а также книгу Р. Кауэна [134], которая посвящена методам расчета атомных спектров. Имеется также ряд статей и сборников кратких сообщений с международных конференций, в которых анализируются используемые теоретические модели и пакеты программ [130, 139, 140, 191, 208]. Отметим одну из наиболее совершенных программ OPAL и созданную на ее основе астрофизическую библиотеку коэффициентов непрозрачности [158] (Ливерморская национальная лаборатория США). Большая работа по совершенствованию моделей вещества и получению таблиц теплофизических свойств проведена группой T4

(Лос-Аламосская национальная лаборатория США). Результаты этой работы систематизированы в банке данных SESAME [166].

Целью предлагаемой книги является изложение некоторых хорошо зарекомендовавших себя на практике квантово-статистических моделей самосогласованного поля (часть I) и методов расчета свойств вещества в области высоких температур в условиях локального термодинамического равновесия (часть II), критический анализ этих подходов с многочисленными примерами, иллюстрирующими эффективность применяемых моделей и численных методов.

В части I изложение начинается с достаточно простой и в то же время универсальной *обобщенной модели Томаса–Ферми* для вещества с заданной температурой и плотностью. Ее сменяют другие, более совершенные модели: *модифицированные модели Хартри и Хартри–Фока–Слэтера*, а также *релятивистская модель Хартри–Фока–Слэтера*. В последней модели используется самосогласованное поле Хартри, приближение для локального обмена, уточняющее обменный потенциал Слэтера, и релятивистские уравнения Дирака для радиальных частей волновых функций. Интересно отметить, что рассматриваемые модели были первоначально сформулированы для свободного атома при температуре равной нулю, а затем обобщены на произвольные температуры и плотности для так называемого *среднего атома* [202], соответствующего иону со средними числами заполнения. Так, например, обобщение модели Томаса–Ферми, предложенной в 1926–1928 гг., было выполнено Фейнманом, Метрополисом и Теллером в работе [138].

Перечисленные квантово-статистические модели, в том числе модель Хартри–Фока для вещества с заданной температурой и плотностью, можно получить на основе единого вариационного принципа — требования минимума большого термодинамического потенциала, записанного в соответствующем приближении. Единый подход позволяет увидеть иерархию моделей и проследить пределы применимости различных приближений.

Решение систем нелинейных уравнений, возникающих при построении моделей самосогласованного поля, потребовало разработки специальных итерационных методов. В качестве начального приближения для получения самосогласованного потенциала брался потенциал, найденный ранее для менее точной модели. В результате решения уравнения Шрёдингера (или уравнения Дирака) с полученным самосогласованным потенциалом может быть найден энергетический спектр квантовомеханической системы, соответствующие волновые функции, а также средние числа заполнения электронных состояний и средняя степень ионизации вещества. Широкое использование физических приближений в процессе итераций, особое внимание к узким местам, требующим больших затрат машинного времени, позволило построить эффективные и надежные алгоритмы. Заметим, что надежность вы-

числительных методов особенно важна при получении таблиц теплофизических данных, если учесть, что расчеты могут проводиться в широкой области температур и плотностей для произвольных веществ и смесей.

На основе рассмотренных моделей в части II предлагаются методы вычисления различных характеристик вещества — спектральных коэффициентов поглощения фотонов, росселандовых и планковских пробегов, уравнений состояния — необходимых при проведении сложных расчетов, описывающих гидродинамические процессы с переносом излучения в высокотемпературной плазме, в частности, при воздействии мощного лазерного излучения или других источников энергии на вещество. Объем вычислительной работы, требующей учета большого количества разнообразных эффектов, очень велик. Представление о том, насколько сложными могут быть такого рода расчеты, дает график спектральных коэффициентов поглощения фотонов в плазме золота при температуре $T = 1$ кэВ и плотности $\rho = 0,1$ г/см³ (см. рис. 1).

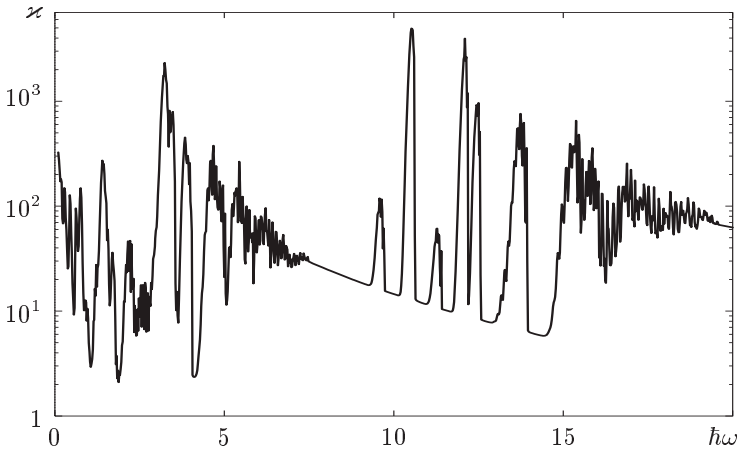


Рис. 1. Спектральный коэффициент поглощения κ в см²/г в зависимости от энергии фотонов $\hbar\omega$ в кэВ для плазмы золота ($Z=79$, $T=1$ кэВ, $\rho=0,1$ г/см³)

При таких высоких температурах перенос энергии осуществляется главным образом фотонами. Основными процессами взаимодействия излучения с веществом, которые при этом необходимо учитывать, являются поглощение фотонов в спектральных линиях, фотоионизация, тормозное поглощение, а также комптоновское рассеяние.

Несмотря на малость ширин линий (менее 1 эВ), из-за огромного количества состояний ионов число линий может быть настолько велико, что теплопроводность плазмы в области высоких температур будет определяться в основном поглощением фотонов в спектральных линиях. Для каждой линии необходимо учесть эффекты расщепления

и уширения, рассчитать ее профиль, обусловленный взаимодействием иона с электронами и другими ионами, вычислить ее интенсивность и вероятность реализации. Достаточно очевидно, что только надежные квантово-статистические модели, эффективные численные методы и быстродействующий компьютер могут помочь в понимании относительной роли различных эффектов при изучении взаимодействия излучения с веществом и дать возможность провести расчеты росселандовых пробегов в необходимой области температур и плотностей.

В книге, в основном, рассматривается вещество в состоянии локального термодинамического равновесия. Некоторые проблемы, связанные с неравновесным состоянием плазмы и методы получения ее свойств, рассмотрены в конце главы V.

Расчеты росселандовых пробегов почти всегда требуют детальной информации об уровнях энергии и волновых функциях ионов. В то же время при вычислении уравнений состояния обычно можно ограничиться моделью среднего атома или, точнее, среднего иона. В главе VI сравнительно легко получены формулы для давления, внутренней энергии и энтропии вещества по различным моделям.

Ряд вопросов общего характера, дополняющих традиционный курс квантовой механики, вынесен в дополнение, в котором рассматриваются используемые в основном тексте методы решения уравнения Шрёдингера и уравнения Дирака для частицы, движущейся в заданном центрально-симметричном поле. Излагаются аналитические, приближенные и численные методы решения этих уравнений. Хотя эти вопросы достаточно хорошо изучены, авторы надеются, что читателя может привлечь не только новизна предлагаемых методов, но и их эффективность в приложениях. Так, например, *фазовый метод* численного интегрирования уравнения Шрёдингера и уравнения Дирака в результате использования соображений, связанных с квазиклассическим приближением, позволяет за две-три итерации найти собственные значения энергии с высокой точностью. Кроме того, фазовый метод оказался мало чувствительным к выбору начального приближения и тем самым исключительно надежным и достаточно экономичным при расчете самосогласованных потенциалов в широкой области температур и плотностей.

В тех случаях, когда решения уравнений Шрёдингера и Дирака могут быть найдены в аналитическом виде, рекомендуется опираться не на исследование степенных рядов после выделения асимптотики, а на достаточно общий и весьма простой способ приведения исходных уравнений к *уравнениям гипергеометрического типа*, позволяющий сразу получать нужную асимптотику и вид решения в замкнутой форме через *классические ортогональные полиномы*.

Квазиклассическое приближение излагается таким образом, чтобы его можно было легко применять не только для уравнения Шрёдингера

ра, но и для уравнения Дирака. Для волновых функций дискретного спектра целесообразно использовать интерполяционную форму записи квазиклассического приближения через функции Бесселя, которая обеспечивает получение решений без угловых точек. При численном интегрировании уравнения Шрёдингера для волновых функций непрерывного спектра найден удобный способ нормировки, опирающийся на использование квазиклассического приближения в первом нуле волновой функции.

В течение ряда лет авторы книги принимали активное участие в решении актуальной проблемы ядерной физики в Институте прикладной математики им. М.В. Келдыша. На основе разработанных квантово-статистических моделей и итерационных методов решения нелинейных систем уравнений был создан комплекс программ и банк данных THERMOS, которые позволяют получать таблицы радиационных и термодинамических свойств различных веществ в широком диапазоне температур и плотностей. Физические модели и вычислительные алгоритмы, используемые в программе THERMOS и в других многочисленных приложениях, составляют основное содержание предлагаемой читателю книги. По материалам книги в течение ряда лет читались лекции для студентов старших курсов физического факультета Московского государственного университета.

Авторы глубоко благодарны сотрудникам Института прикладной математики им. М.В. Келдыша и Российского Федерального ядерного центра, принимавшим на протяжении многих лет работы участие в решении отдельных вопросов, проведении расчетов и экспериментов, обсуждении и интерпретации полученных результатов. Нам особенно приятно отметить помощь и поддержку Ю.Б. Харитона, Я.Б. Зельдовича, Ю.Н. Бабаева, В.Н. Климова, А.Н. Тихонова, А.А. Самарского, Ю.А. Романова, В.С. Имшенника и А.В. Забродина.

Авторы сердечно благодарны своим коллегам, с которыми вместе работали, решая порученную Институту задачу — А.С. Скоробогатовой, Н.Н. Кучумовой, Ю.Л. Левитану, Н.Ф. Битко, В.М. Марченко, Н.И. Леоновой, В.В. Драгалову и А.Д. Соломянной; при подготовке рукописи к печати нам помогали К.В. Иванова и Н.Н. Фимин.

Неоценимую помощь и понимание многих тонких вопросов мы получили в результате многочисленных дискуссий, проводимых на ряде совещаний и конференций по уравнениям состояния на Северном Кавказе в Приэльбрусье под руководством В.Е. Фортова, а также на III и IV международных совещаниях по непрозрачности (*opacity*), проходившим в 1994 г. в Германии (Гаршинг) и в 1997 г. в Испании (Мадрид) [139, 140]. Ценные замечания были сделаны Стивом Роузом (S.J. Rose), Балашем Рошнаи (B.F. Rozsnyai) и Карлосом Иглесиасом (C.A. Iglesias). Мы благодарны научному редактору книги В.С. Ярунину, прочитавшему рукопись и высказавшему ряд ценных рекомен-

даций, а также Ю.И. Морозову, Ю.А. Данилову и Ю.Ф. Смирнову за обсуждение отдельных глав рукописи.

Предисловие не подписано одним из авторов книги — Василием Борисовичем Уваровым, неожиданно скончавшимся в 1997 г. Василий Борисович Уваров — главный научный сотрудник Института прикладной математики им. М.В. Келдыша, профессор Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, лауреат Ленинской премии 1962 г., был разносторонне талантливым и удивительно скромным человеком. Он умел находить оригинальные и в то же время простые способы решения многих сложных задач современной физики и математики; некоторые из них содержатся в книге.

Москва, январь 2000 г.

А.Ф. Никифоров, В.Г. Новиков

ЧАСТЬ I

КВАНТОВО-СТАТИСТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ

Глава I

ОБОБЩЕННАЯ МОДЕЛЬ ТОМАСА–ФЕРМИ

В высокотемпературной сильно ионизованной плазме электроны и ионы взаимодействуют между собой в основном через электростатическое притяжение и отталкивание их зарядов. Поэтому наиболее важной и первостепенной задачей при изучении свойств вещества на микроуровне является задача определения электростатического потенциала, в поле которого находится каждая частица, а также определение плотности заряда в любой точке. Очевидно, эти две величины должны быть согласованы друг с другом, так как электростатическое поле определяет распределение зарядов, которые в свою очередь являются источниками поля.

Определение *стационарных состояний системы электронов и ионов* является очень трудной задачей. Для ее упрощения можно воспользоваться тем, что масса электронов во много раз меньше массы атомных ядер, в то время как на них действуют силы одного порядка. Вследствие этого ядра движутся значительно медленнее электронов, и с хорошей степенью точности ядра по отношению к электронам можно считать фиксированными силовыми центрами. При смещении ядер электроны быстро перестраиваются, так что можно рассматривать равновесное состояние системы электронов при фиксированном положении ядер, полагая, что в любом макроскопически малом объеме сохраняется электронейтральность.

Будем считать, что равновесное состояние системы электронов с учетом их взаимодействия с ядрами и между собой соответствует наиболее вероятному распределению электронов по энергиям при условии, что полная энергия системы электронов и их общее число сохраняются. Потенциал для наиболее вероятного распределения электронов будет удовлетворять нелинейному уравнению Пуассона, связывающему самосогласованный потенциал с электронной плотностью.

§ 1. Модель Томаса–Ферми для вещества с заданной температурой и плотностью

1. О статистике Ферми–Дирака для системы взаимодействующих частиц. При высоких температурах достаточно совершенной и простой в реализации является *обобщенная модель Томаса–Ферми* [138]. В основе обобщенной модели Томаса–Ферми лежит использование статистики Ферми–Дирака и квазиклассического приближения для электронов, т.е. электроны атомов предполагаются непрерывно распределенными в фазовом пространстве в соответствии со статистикой Ферми–Дирака. Распределение Ферми–Дирака обычно выводится для случая идеального газа во внешнем поле, когда можно говорить об уровнях энергии ε_k отдельной частицы (см., например, [61]). При этом предполагается, что полная энергия системы E равна сумме энергий отдельных частиц:

$$E = \sum_k N_k \varepsilon_k,$$

т.е. взаимодействием электронов друг с другом пренебрегается, благодаря чему значения энергий электронов ε_k не зависят от чисел заполнения N_k . Эти исходные предположения для атомных электронов неприменимы, так как, во-первых, нельзя пренебрегать их взаимодействием и, во-вторых, положение энергетических уровней атомных электронов зависит от населенности уровней.

Приведем вывод распределения Ферми–Дирака, учитывающий кулоновское взаимодействие между электронами в приближении самосогласованного поля. Будем предполагать, что наша система заключена в некотором фиксированном объеме. Для одномерного случая, когда элемент площади фазового пространства равен $dx dp$ (x — координата, p — импульс), с помощью правила квантования Бора–Зоммерфельда легко показать, что на одно квантовое состояние приходится площадь $2\pi\hbar$. Если учесть наличие спина у электрона, приводящее к удвоению числа состояний, и воспользоваться атомной системой единиц ($e = 1$, $m = 1$, $\hbar = 1$), то после естественного обобщения результата для одномерного случая на трехмерный получим, что в квазиклассическом приближении число возможных состояний электрона, приходящееся на элемент объема фазового пространства $d\vec{r} d\vec{p}$, равно $2 d\vec{r} d\vec{p} / (2\pi)^3$ ($\vec{p}$ — импульс электрона, $d\vec{r} = dx dy dz$, $d\vec{p} = dp_x dp_y dp_z$). Эта величина соответствует статистическому весу g_k уровня с энергией ε_k (k — совокупность квантовых чисел, характеризующих состояние).

Если $n(\vec{r}, \vec{p})$ — степень заполнения рассматриваемого состояния, то полное число электронов в системе

$$N = \iint n(\vec{r}, \vec{p}) \frac{2d\vec{r}d\vec{p}}{(2\pi)^3}. \quad (1)$$

С другой стороны,

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r},$$

где $\rho(\vec{r})$ — плотность электронов (точнее, их концентрация). Сравнение с (1) дает

$$\rho(\vec{r}) = \int n(\vec{r}, \vec{p}) \frac{2d\vec{p}}{(2\pi)^3}. \quad (2)$$

Найдем полную энергию системы электронов E . Пусть $V(\vec{r})$ — потенциал, создаваемый электронами и атомными ядрами с зарядом Z :

$$V(\vec{r}) = V_a(\vec{r}) + V_e(\vec{r})$$

($V_e(\vec{r})$ — потенциал электронов, $V_a(\vec{r})$ — потенциал атомных ядер). Потенциальная энергия взаимодействия электронов с атомными ядрами и другими электронами

$$E_p = - \int \rho(\vec{r}) V_a(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'.$$

Поэтому сумма кинетической и потенциальной энергии системы электронов в нерелятивистском приближении дается выражением

$$E = \iint \left[\frac{p^2}{2} - V_a(\vec{r}) \right] n(\vec{r}, \vec{p}) \frac{2d\vec{r}d\vec{p}}{(2\pi)^3} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'. \quad (3)$$

В соответствии с основным предположением статистической термодинамики будем исходить из того, что *замкнутая система может находиться с равной вероятностью в любом допустимом стационарном квантовом состоянии*. Так как мы считаем энергию системы электронов E фиксированной, то вероятность данного конкретного распределения электронов будет пропорциональна числу способов, которыми реализуется данное состояние при фиксированной полной энергии E и общем числе электронов N .

Пусть S — логарифм числа допустимых состояний системы, т.е. энтропия [58, 160]. Если предположить, что можно говорить о состояниях отдельного электрона в поле $V(\vec{r})$, для которых в соответствии с принципом Паули $N_k \leq g_k$, то при заданных числах заполнения N_k

$$S = \ln \prod_k C_{g_k}^{N_k} = \sum_k \ln \frac{g_k!}{(g_k - N_k)! N_k!}.$$

Для использования этой формулы нет необходимости предполагать, что частицы не взаимодействуют. Достаточно, чтобы вблизи равновесного положения при изменении чисел заполнения электронных состояний N_k не изменялось количество этих состояний и их статистические веса.

Использование формулы Стирлинга $n! \approx \sqrt{2\pi n}(n/e)^n$ для факториалов больших чисел, когда $n \gg \ln n$, дает

$$\begin{aligned} S &= \sum_k [g_k \ln g_k - (g_k - N_k) \ln(g_k - N_k) - N_k \ln N_k] = \\ &= \sum_k \left[g_k \ln \frac{g_k}{g_k - N_k} - N_k \ln \frac{N_k}{g_k - N_k} \right] = \\ &= - \sum_k g_k [n_k \ln n_k + (1 - n_k) \ln(1 - n_k)] \end{aligned}$$

($n_k = N_k/g_k$ — степень заполнения состояния k). Отсюда в квазиклассическом приближении для энтропии S получаем

$$S = - \iint [n \ln n + (1 - n) \ln(1 - n)] \frac{2d\vec{r}d\vec{p}}{(2\pi)^3}, \quad (4)$$

где $n = n(\vec{r}, \vec{p})$, и мы предполагаем, что элемент фазового объема $d\vec{r}d\vec{p}$ является макроскопически малым, однако содержит достаточно большое число частиц.

Надо найти такие степени заполнения электронных состояний $n(\vec{r}, \vec{p})$, при которых величина S максимальна при заданной полной энергии E и при заданном общем числе электронов N . Следовательно, наиболее вероятное распределение можно найти, полагая $\delta S = 0$ и варьируя величины $n(\vec{r}, \vec{p})$ при постоянных значениях E и N . Чтобы считать все вариации $\delta n(\vec{r}, \vec{p}) = \delta n$ независимыми, будем решать задачу с помощью введения неопределенных множителей Лагранжа $\lambda_1 = -1/\theta$ и $\lambda_2 = \mu/\theta$:

$$\delta S - \frac{1}{\theta} \delta E + \frac{\mu}{\theta} \delta N = 0. \quad (5)$$

Как будет ясно из дальнейшего, величина μ имеет смысл химического потенциала, а θ — температуры.

Вычислим, используя (1)–(4), вариации δS , δE и δN , входящие в (5):

$$\delta S = \iint \delta n \ln \left(\frac{1 - n}{n} \right) \frac{2d\vec{r}d\vec{p}}{(2\pi)^3},$$

$$\begin{aligned}
\delta E &= \iint \delta n \left(\frac{p^2}{2} - V_a(\vec{r}) \right) \frac{2d\vec{r}d\vec{p}}{(2\pi)^3} + \\
&+ \frac{1}{2} \iint \frac{\delta\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \frac{1}{2} \iint \frac{\delta\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' = \\
&= \iint \delta n \left(\frac{p^2}{2} - V_a(\vec{r}) \right) \frac{2d\vec{r}d\vec{p}}{(2\pi)^3} + \iint \delta\rho(\vec{r}) \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'.
\end{aligned}$$

Так как

$$\begin{aligned}
\iint \delta\rho(\vec{r}) \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' &= \iint \delta n \left[\int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \right] \frac{2d\vec{r}d\vec{p}}{(2\pi)^3} = \\
&= - \iint \delta n V_e(\vec{r}) \frac{2d\vec{r}d\vec{p}}{(2\pi)^3},
\end{aligned}$$

то

$$\delta E = \iint \delta n \left[\frac{p^2}{2} - V(\vec{r}) \right] \frac{2d\vec{r}d\vec{p}}{(2\pi)^3},$$

т.е. для вариации δE в самосогласованном поле $V(\vec{r})$ получено выражение, которое формально совпадает с соответствующим выражением для невзаимодействующих электронов, находящихся во внешнем поле $V(\vec{r})$.

Далее, очевидно, имеем

$$\delta N = \iint \delta n \frac{2d\vec{r}d\vec{p}}{(2\pi)^3}.$$

Подставляя выражения для вариаций в условие экстремума (5), получим

$$\iint \delta n(\vec{r}, \vec{p}) \left[\ln \frac{1-n}{n} - \frac{1}{\theta} \left(\frac{p^2}{2} - V(\vec{r}) - \mu \right) \right] \frac{2d\vec{r}d\vec{p}}{(2\pi)^3} = 0.$$

В силу произвольности вариаций $\delta n(\vec{r}, \vec{p})$ должно выполняться условие

$$\ln \frac{1-n}{n} - \frac{1}{\theta} \left(\frac{p^2}{2} - V(\vec{r}) - \mu \right) = 0,$$

откуда

$$n(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{1 + \exp \left(\frac{p^2/2 - V(\vec{r}) - \mu}{\theta} \right)}. \quad (6)$$

Таким образом, учет взаимодействия между электронами приводит к распределению Ферми–Дирака (6), если воспользоваться выражением (4) для энтропии. Заметим также, что требование максимума энтропии при фиксированной энергии E и заданном числе электронов N

эквивалентно требованию минимума большого термодинамического потенциала $\Omega = E - \theta S - \mu N$ при заданных μ и θ (см. (5)).

2. Вывод уравнения Пуассона–Ферми–Дирака для атомного потенциала. Распределение (6) и формула (2) позволяют найти плотность электронов:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \frac{4\pi p^2 dp}{1 + \exp\left(\frac{p^2/2 - V(\vec{r}) - \mu}{\theta}\right)}.$$

Удобно сделать замену переменной интегрирования $y = p^2/(2\theta)$, тогда получим

$$\rho(\vec{r}) = \frac{(2\theta)^{3/2}}{2\pi^2} I_{1/2}\left(\frac{V(\vec{r}) + \mu}{\theta}\right), \quad (7)$$

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

— функция Ферми–Дирака [163].

Зная выражение для $\rho(\vec{r})$, можно получить уравнение для потенциала $V(\vec{r})$. Действительно, потенциал $V(\vec{r})$ удовлетворяет уравнению Пуассона

$$\Delta V = -4\pi \sum_i Z\delta(\vec{r} - \vec{r}_i) + 4\pi\rho(\vec{r}),$$

где $\vec{r}_i$ — радиус-вектор i -го ядра. Используя (7), получаем

$$\Delta V = -4\pi \sum_i Z\delta(\vec{r} - \vec{r}_i) + \frac{2}{\pi} (2\theta)^{3/2} I_{1/2}\left(\frac{V(\vec{r}) + \mu}{\theta}\right). \quad (8)$$

Уравнение (8) с граничными условиями для $V(\vec{r})$ позволяет в принципе определить самосогласованный потенциал для любого заданного расположения ядер. Однако очевидно, что решение такой задачи невозможно и ее постановку требуется упростить. Обычно находят средний потенциал $\tilde{V}(\vec{r})$ в некоторой области вблизи ядра, положение которого принимается за начало координат.

Чтобы получить средний потенциал $\tilde{V}(\vec{r})$, произведем осреднение потенциала $V(\vec{r})$ по различным положениям ядер. Средний потенциал будет сферически-симметричным, если в плазме отсутствует выделенное направление. Уравнение Пуассона (8) для $\tilde{V}(r)$ при $0 \leq r < r_0$ имеет вид

$$\Delta \tilde{V} = -4\pi Z\delta(\vec{r}) + \frac{2}{\pi} (2\theta)^{3/2} I_{1/2}\left(\frac{\tilde{V}(r) + \mu}{\theta}\right), \quad (9)$$

где величина r_0 определяется из условия электронейтральности

$$4\pi \int_0^{r_0} \tilde{\rho}(r) r^2 dr = Z, \quad (10)$$

$\tilde{\rho}(r)$ — соответствующая $\tilde{V}(r)$ средняя плотность электронов. Из условия (10) и уравнения (9) с помощью теоремы Гаусса можно получить граничное условие для $\tilde{V}(r)$

$$\left. \frac{d\tilde{V}}{dr} \right|_{r=r_0} = 0. \quad (11)$$

Кроме того, так как потенциал определяется с точностью до постоянного слагаемого, примем

$$\tilde{V}(r_0) = 0. \quad (12)$$

В качестве r_0 , вместо того, чтобы определять его из условия электронейтральности (10), естественно использовать средний радиус атомной ячейки, определяемый из условия

$$\frac{4}{3}\pi(r_0 a_0)^3 n = 1,$$

где $n = \rho N_A / A$ — число ядер в единице объема, т.е. их концентрация в $1/\text{см}^3$; ρ — плотность вещества в $\text{г}/\text{см}^3$; A — атомный вес; $N_A = 6,022 \cdot 10^{23}$ — постоянная Авогадро; $a_0 = 0,529 \cdot 10^{-8}$ см — атомная единица длины. Отсюда

$$r_0 = \frac{1}{a_0} \left(\frac{3}{4\pi} \frac{A}{\rho N_A} \right)^{1/3} = 1,388 \left(\frac{A}{\rho} \right)^{1/3}. \quad (13)$$

Таким образом, объем атомной ячейки предполагается равным объему, приходящемуся в среднем на один атом в веществе с заданной плотностью ρ . В дальнейшем вместо $\tilde{V}(r)$ и $\tilde{\rho}(r)$ мы будем использовать обозначения $V(r)$ и $\rho(r)$. Кроме того, для электронной плотности $\rho(r)$ будет, как правило, указываться зависимость от расстояния r (в отличие от плотности вещества ρ).

3. Постановка краевой задачи. Переходя в (9)–(12) к сферическим координатам, получим для потенциала Томаса–Ферми $V(r)$ уравнение

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} (rV) = \frac{2}{\pi} (2\theta)^{3/2} I_{1/2} \left(\frac{V(r) + \mu}{\theta} \right) \quad (0 < r < r_0) \quad (14)$$

с граничными условиями

$$rV(r)|_{r=0} = Z, \quad V(r_0) = 0, \quad \left. \frac{dV(r)}{dr} \right|_{r=r_0} = 0. \quad (15)$$

Для решения уравнения (14) достаточно двух условий, третье условие служит для определения значения химического потенциала μ . При численном интегрировании уравнения (14) удобно исключить μ из правой части уравнения и вместо функции $V(r)$, которая при $r = 0$ обращается в бесконечность, использовать ограниченную при $r \rightarrow 0$ функцию. Поэтому сделаем замену

$$\frac{V(r) + \mu}{\theta} = \frac{\Phi(r)}{r},$$

в результате которой получим уравнение

$$\frac{d^2 \Phi}{dr^2} = \frac{4}{\pi} \sqrt{2\theta} \, r I_{1/2} \left(\frac{\Phi}{r} \right) \quad (0 < r < r_0). \quad (16)$$

Функция $\Phi(r)$ должна удовлетворять граничным условиям

$$\Phi(0) = \frac{Z}{\theta}, \quad \left. \frac{d\Phi}{dr} = \frac{\Phi(r)}{r} \right|_{r=r_0}.$$

Удобно также от независимой переменной r перейти к безразмерной переменной $x = r/r_0$, чтобы при любой плотности вещества производить интегрирование уравнения на одном и том же интервале $0 < x < 1$. После замены переменных

$$\frac{\Phi(r)}{r} = \frac{\phi(x)}{x}, \quad x = \frac{r}{r_0}$$

приходим к уравнению

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} = ax I_{1/2} \left(\frac{\phi}{x} \right) \quad \left(a = \frac{4}{\pi} \sqrt{2\theta} \, r_0^2 \right), \quad (17)$$

с граничными условиями

$$\phi(0) = \frac{Z}{\theta r_0}, \quad \phi'(1) = \phi(1). \quad (18)$$

Условие $V(r_0) = 0$ позволяет после решения поставленной краевой задачи (17)–(18) найти химический потенциал. Имеем

$$\frac{V(r_0) + \mu}{\theta} = \frac{\phi(x)}{x} \bigg|_{x=1},$$

т.е. $\mu/\theta = \phi(1)$. Наряду с химическим потенциалом μ удобно использовать соответствующую ему безразмерную величину

$$\eta = -\frac{\mu}{\theta} = -\phi(1),$$

которая при высоких температурах положительна (если плотность не слишком велика, см. рис. 1.6).

4. Потенциал Томаса–Ферми как решение уравнения Пуассона, зависящее только от двух переменных. Уравнение (17) с граничными условиями (18) решается для вещества с атомным номером Z и атомным весом A , которое находится в заданных физических условиях, характеризуемых температурой T в кэВ ($\theta = 36,75 T$) и плотностью ρ в г/см³. Однако нетрудно заметить, что решение этой задачи определяется лишь двумя величинами, $a = (4\sqrt{2\theta}/\pi) r_0^2$ и $\phi(0) = Z/(\theta r_0)$, которые удобно выразить через новые переменные $\sigma = \rho/(AZ)$ и $\tau = T/Z^{4/3}$, играющие роль приведенной плотности и приведенной температуры:

$$a = 21,034 \frac{\tau^{1/2}}{\sigma^{2/3}}, \quad \phi(0) = 0,0196 \frac{\sigma^{1/3}}{\tau}.$$

Задание величин σ и τ определяет функцию $\phi(x)$ и безразмерный химический потенциал $\eta = -\phi(1)$.

Таким образом, если проведены расчеты потенциала Томаса–Ферми для некоторого вещества (A_1, Z_1) при температуре T_1 и плотности ρ_1 , то их можно использовать для другого вещества (A_2, Z_2) при температуре T_2 и плотности ρ_2 , определяемых с помощью соотношений

$$\frac{\rho_1}{A_1 Z_1} = \frac{\rho_2}{A_2 Z_2}, \quad \frac{T_1}{Z_1^{4/3}} = \frac{T_2}{Z_2^{4/3}}.$$

При этом химические потенциалы μ_1 и μ_2 связаны соотношением $\mu_1/\theta_1 = \mu_2/\theta_2 = -\eta$. Рассмотренное свойство автомодельности позволяет получать необходимые данные (внутриатомный потенциал, внутреннюю энергию, энтропию, давление и т.п.) для любого вещества, если предварительно проведены расчеты для одного из веществ в достаточно широкой области температур и плотностей [47].

5. Основные свойства функций Ферми–Дирака. Для решения задачи (17)–(18) полезно знать свойства функций Ферми–Дирака

$$I_k(x) = \int_0^\infty \frac{y^k dy}{1 + \exp(y - x)} \quad (k > -1) \quad (19)$$

и уметь их вычислять. Так как химический потенциал μ может принимать положительные и отрицательные значения, то аргумент функции $I_k(x)$, как видно из (14), может меняться в широких пределах. Поэтому полезно изучить асимптотическое поведение функции $I_k(x)$ при $x \rightarrow \pm\infty$.

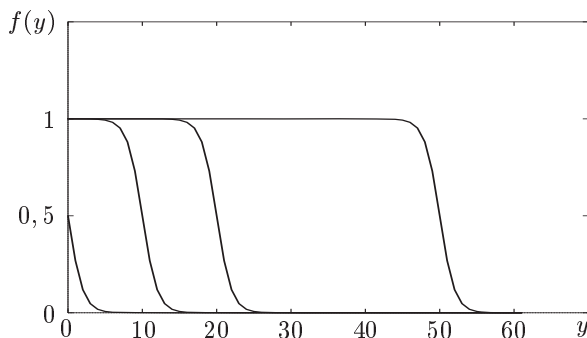


Рис. 1.1. Семейство кривых $f(y) = \frac{1}{1 + \exp(y - x)}$ при $x = 0, 10, 20, 50$

а) Пусть $x \ll -1$. Тогда, пренебрегая единицей в знаменателе интеграла (19), получим

$$I_k(x) \approx \int_0^{\infty} e^{x-y} y^k dy = \Gamma(k+1) e^x. \quad (20)$$

Следовательно, при больших по модулю отрицательных значениях аргумента

$$I_{1/2}(x) \approx \frac{1}{2} \sqrt{\pi} e^x, \quad I_{3/2}(x) \approx \frac{3}{4} \sqrt{\pi} e^x. \quad (21)$$

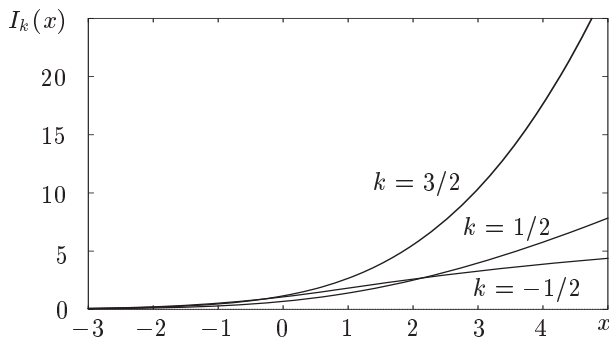
б) Пусть $x \gg 1$. Так как график функции

$$f(y) = \frac{1}{1 + \exp(y - x)}$$

имеет вид ступеньки (рис. 1.1), то при фиксированном значении $x \gg 1$ имеем

$$I_k(x) \approx \int_0^x y^k dy = \frac{x^{k+1}}{k+1}. \quad (22)$$

В частности, $I_{1/2}(x) \approx \frac{2}{3} x^{3/2}$, $I_{3/2}(x) \approx \frac{2}{5} x^{5/2}$. Таким образом, функция $I_k(x)$ достаточно просто изображается на графике (рис. 1.2).

Рис. 1.2. Функция $I_k(x)$, $k = -1/2, 1/2, 3/2$

Дальнейшие члены разложения в асимптотических представлениях (20), (22), а также достаточно точные таблицы и интерполяционные формулы для вычисления функций $I_k(x)$ можно найти в статье [131].

В заключение выведем формулу дифференцирования для функции $I_k(x)$:

$$\begin{aligned} I'_k(x) &= \int_0^\infty y^k \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{1 + \exp(y - x)} \right) dy = - \int_0^\infty y^k \frac{d}{dy} \left(\frac{1}{1 + \exp(y - x)} \right) dy = \\ &= -y^k \frac{1}{1 + \exp(y - x)} \Big|_0^\infty + \int_0^\infty \frac{k y^{k-1}}{1 + \exp(y - x)} dy = k I_{k-1}(x). \end{aligned}$$

Таким образом,

$$I'_k(x) = k I_{k-1}(x). \quad (23)$$

6. Модель постоянной плотности свободных электронов при высоких температурах. Когда кинетическая энергия электронов велика по сравнению с потенциальной, т.е. $V(r)/\theta \ll 1$ в большей части атомной ячейки, что соответствует либо высоким температурам, плотности вещества, мы получаем из (7) для плотности электронов в атомной ячейке

$$\rho(r) \approx \rho(r_0) = \frac{(2\theta)^{3/2}}{2\pi^2} I_{1/2}(-\eta) = \rho_e. \quad (24)$$

В данном случае ρ_e есть, по существу, плотность свободных электронов, которая равна постоянной по пространству величине. Если Z_0 — средний заряд иона, то, очевидно,

$$\rho_e = \frac{Z_0}{(4/3)\pi r_0^3}. \quad (25)$$

Заметим, что формула (24) может быть справедлива не только при $V(r)/\theta \ll 1$, но также и в случае вырожденного электронного газа, когда $V(r)/\theta$ достаточно велико, но при этом $V(r)/\theta \ll -\eta$.

Согласно (24) и (25) для средней степени ионизации α получим

$$\alpha = \frac{Z_0}{Z} = \frac{4\pi}{3} r_0^3 \frac{1}{Z} \frac{(2\theta)^{3/2}}{2\pi^2} I_{1/2}(-\eta) = 317,5 \frac{AT^{3/2}}{\rho Z} \frac{2}{\sqrt{\pi}} I_{1/2}(-\eta) \quad (26)$$

(T — температура в кэВ, ρ — плотность вещества в г/см³). Из (26) видно, что средняя степень ионизации является функцией переменных $\sigma = \rho/(AZ)$ и $\tau = T/Z^{4/3}$, т.е. $\alpha = \alpha(\sigma, \tau)$.

При $\eta \gg 1$ статистика Ферми–Дирака переходит в классическую статистику Больцмана. Используя асимптотику функции $I_{1/2}(x)$ при больших отрицательных x (см. (21)), для средней степени ионизации классической идеальной плазмы получим

$$\alpha = 317,5 \frac{AT^{3/2}}{\rho Z} e^{-\eta}.$$

Когда эффективный размер ионного остова $r = r^*$, величину которого можно оценить из распределения электронной плотности (см. § 1 из гл. II, рис. 2.3), много меньше размеров атомной ячейки,

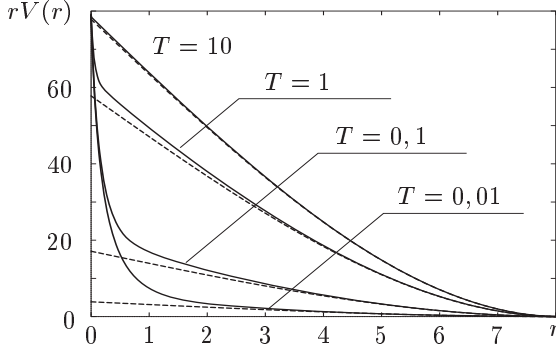


Рис. 1.3. Функции $rV(r)$ по модели Томаса–Ферми (сплошные линии) и в приближении постоянной плотности электронов (штриховые линии) для золота при плотности $\rho = 1$ г/см³ и различных значениях температуры T в кэВ

условие $V(r)/\theta \ll 1$ может выполняться почти во всей ячейке. В этом случае мы приходим к модели постоянной плотности свободных электронов. Ей соответствует потенциал $V(r)$, определяемый из уравнения $\Delta V = 4\pi\rho_e$, с условиями

$$rV(r) \Big|_{r=0} = Z_0, \quad V(r_0) = \frac{dV}{dr} \Big|_{r=r_0} = 0.$$

В результате находим

$$V(r) = \frac{Z_0}{r} \left[1 - \frac{3}{2} \frac{r}{r_0} + \frac{1}{2} \left(\frac{r}{r_0} \right)^3 \right]. \quad (27)$$

На рис. 1.3 приведены кривые $rV(r)$ при различных значениях температуры для потенциала Томаса–Ферми и потенциала (27), а в табл. 1.1 приведены соответствующие значения химического потенциала η , среднего заряда иона Z_0 (см. (26)) и эффективного радиуса ионного остова r^* . Как и следовало ожидать, потенциал (27) и потенциал Томаса–Ферми близки при $r > r^*$, а при $r < r^*$ сильно отличаются, что хорошо видно из рис. 1.3 и табл. 1.1.

Таблица 1.1. Приведенный химический потенциал η , средний заряд иона Z_0 , эффективный радиус ионного остова r^* по модели Томаса–Ферми для золота при плотности $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ и различных значениях температуры T в кэВ (радиус атомной ячейки $r_0 = 8,08$)

T	0,01	0,1	1	10
η	2,78	4,75	6,99	10,1
Z_0	3,80	17,1	57,8	77,9
r^*	3,63	2,58	0,83	0,11

Модель постоянной плотности электронов, как видно из рис. 1.3, может служить хорошим начальным приближением для модели Томаса–Ферми, как, впрочем, и сама модель Томаса–Ферми при построении более совершенных квантово-статистических моделей.

7. Модель Томаса–Ферми для температуры равной нулю. Уравнение для потенциала Томаса–Ферми при $\theta \rightarrow 0$, когда $\theta \ll \mu$, т.е. $\eta \ll -1$, можно получить с помощью предельного перехода из (14), используя (22):

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2}(rV) = \frac{4}{3\pi} (2\theta)^{3/2} \left(\frac{V(r) + \mu}{\theta} \right)^{3/2} \quad (28)$$

(как видно из (28), температура θ при этом сокращается). Удобно ввести новую функцию

$$\Phi_0(r) = r [V(r) + \mu], \quad (29)$$

удовлетворяющую уравнению

$$\sqrt{r} \frac{d^2 \Phi_0}{dr^2} = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} \Phi_0^{3/2} \quad (0 < r < r_0), \quad (30)$$

которое исследовалось во многих работах [137, 169, 215]. Уравнение вида (30) справедливо при больших отрицательных значениях η , что может выполняться не только при $\theta \rightarrow 0$, но и при достаточно высоких температурах в случае сильных сжатий, когда электроны представляют собой вырожденный ферми-газ.

§ 2. Методы численного интегрирования уравнения для потенциала Томаса–Ферми

1. Метод «стрельбы». Графики Лэттера. Предварительно проанализируем качественное поведение решения уравнения (17) из § 1

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = axI_{1/2}\left(\frac{\phi}{x}\right) \quad \left(a = \frac{4}{\pi}\sqrt{2\theta}r_0^2, \quad 0 < x < 1\right), \quad (1)$$

удовлетворяющего граничным условиям

$$\phi(0) = \frac{Z}{\theta r_0}, \quad \phi(1) = \phi'(1). \quad (2)$$

Так как $\phi'' > 0$, то кривая $\phi(x)$ на интервале $0 < x < 1$ направлена выпуклостью вниз. Для случая $\eta > 0$ ($\eta = -\phi(1)$) имеем $\phi(1) = \phi'(1) < 0$.

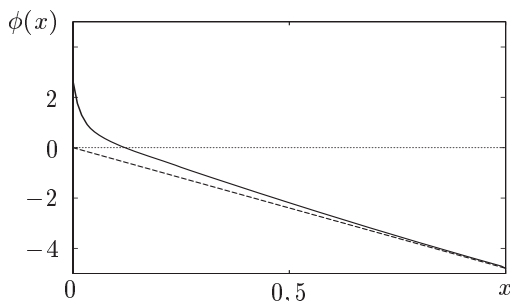


Рис. 1.4. Характерный профиль функции $\phi(x)$ (сплошная линия), $x = r/r_0$ и прямая $y = -\eta x$. Расчет проведен для золота: $T = 0,1$ кэВ, $\rho = 1$ г/см³

Если учесть, что потенциал $V(r)$ наиболее сильно меняется при малых r и что в точке $x = 1$ кривая $\phi(x)$ касается прямой $y = -\eta x$, то получим характерный профиль $\phi(x)$, который изображен на рис. 1.4. При численном интегрировании уравнения (1) удобно начинать счет от $x = 1$ влево при заданном пробном значении η , затем проверять выполнение граничного условия при $x = 0$ и в дальнейшем, изменяя η , вести «стрельбу» до попадания в «цель» $\phi(0) = Z/(\theta r_0)$ с помощью некоторого алгоритма численного интегрирования уравнения (1).

Так как функция $\phi(x)$ сильно меняется при малых x , то лучше вести счет с переменным шагом по x или с постоянным, но по новой переменной, например, по переменной $u = \sqrt{x}$, делающей профиль $\phi(u)$ более пологим. Точность вычислений будет обеспечена, если воспользоваться методом Рунге–Кутты с автоматическим выбором шага [12, 96].

При использовании метода стрельбы можно применять метод Ньютона для нахождения η из уравнения $f(\eta) = Z/(\theta r_0)$, где $f(\eta) = \phi(x)|_{x=0}$, полученное в результате интегрирования уравнения (1) с граничным условием $\phi(1) = \phi'(1) = -\eta$. Так как функция $F(\eta) = \ln f(\eta)$ ближе к линейной функции, чем $f(\eta)$, то будем исходить из уравнения

$$F(\eta) = \ln \frac{Z}{\theta r_0}, \quad (3)$$

которое лучше удовлетворяет условиям применимости метода Ньютона. Получаем следующую итерационную схему:

$$F(\eta^{(s)}) + (\eta^{(s+1)} - \eta^{(s)}) \frac{dF}{d\eta} \Big|_{\eta=\eta^{(s)}} = \ln \frac{Z}{\theta r_0},$$

т.е.

$$\eta^{(s+1)} = \eta^{(s)} + \frac{\ln \frac{Z}{\theta r_0} - F(\eta)}{dF/d\eta} \Big|_{\eta=\eta^{(s)}}. \quad (4)$$

Для нахождения $dF/d\eta$ можно одновременно с уравнением Томаса–Ферми (1) решать уравнение для функции $\chi(x) = \partial\phi/\partial\eta$:

$$\chi'' = \frac{a}{2} \chi I_{-1/2} \left(\frac{\phi}{x} \right) \quad (\chi(1) = \chi'(1) = -1). \quad (5)$$

После интегрирования уравнений (1) и (5) получаем $dF/d\eta = \chi(0)/\phi(0)$.

При выборе начального приближения $\eta^{(0)}$ удобно воспользоваться моделью постоянной плотности электронов (24), (25) из § 1 и предположением $Z_0 = Z$, что дает

$$I_{1/2}(-\eta) = \frac{3\pi}{2} \frac{Z}{(2\theta)^{3/2} r_0^3}. \quad (6)$$

При вычислении начального значения $\eta = \eta^{(0)}$ заменим в формуле (6) функцию $I_{1/2}(x)$ близкой ей функцией

$$\tilde{I}_{1/2}(x) = \sqrt{\frac{3}{2}} \left\{ \ln \left[1 + \left(\frac{\pi}{6} \right)^{1/3} \exp \left(\frac{2x}{3} \right) \right] \right\}^{3/2}, \quad (7)$$

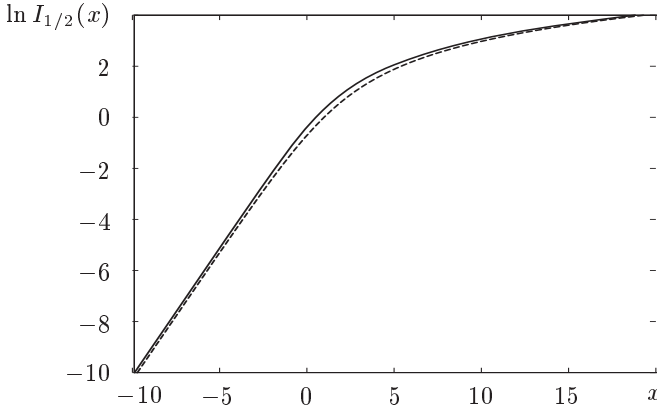


Рис. 1.5. Графики функций $\ln I_{1/2}(x)$ (сплошная линия) и $\ln \tilde{I}_{1/2}(x)$ (штриховая линия)

которая при $x \rightarrow \infty$ и $x \rightarrow -\infty$ имеет то же асимптотическое поведение, что и функция $I_{1/2}(x)$, а при $x = 0$ отличается от нее меньше, чем на 20% (рис. 1.5). В результате имеем

$$\eta^{(0)} = \frac{1}{2} \ln \frac{\pi}{6} - \frac{3}{2} \ln \left[\exp \sqrt[3]{\frac{2q^2}{3}} - 1 \right], \quad (8)$$

где

$$q = \frac{3\pi}{2} \frac{Z}{(2\theta)^{3/2} r_0^3} = 2,795 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{Z\rho}{AT^{3/2}}$$

(ρ — плотность вещества в г/см³, T — температура в кэВ).

Формулу (8) при достаточно малых или достаточно больших значениях q можно упростить:

$$\begin{aligned} \eta^{(0)} &\approx - \left(\frac{3}{2} q \right)^{2/3} && \text{при } q \gg 1, \\ \eta^{(0)} &\approx \ln \left(\frac{\sqrt{\pi}}{2q} \right) && \text{при } q \ll 1. \end{aligned}$$

Заметим, что значение η , получаемое по формуле (8), обычно является несколько заниженным по сравнению с истинным.

Итерации по формуле (4) в некоторых случаях могут расходиться, что возможно, например, при очень низких температурах. Это обычно связано с плохим начальным приближением для $\eta = \eta^{(0)}$. Чтобы добиться сходимости итераций, наряду с методом Ньютона применяется метод деления пополам.

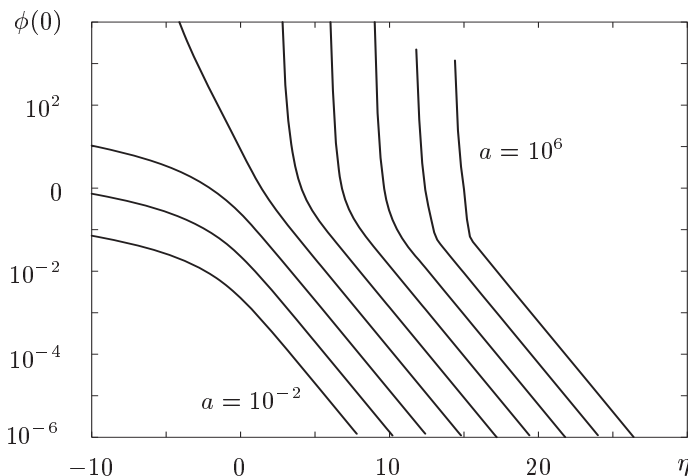


Рис. 1.6. Величина $\phi(0)$ в зависимости от $\eta = -\phi(1)$ для фиксированных значений параметра a ($a = 10^{-2}, 10^{-1}, \dots, 10^6$)

Представление о зависимости $\phi(0)$ от $\eta = -\phi(1)$ дают графики Лэттера [163], на которых изображены кривые $y = \phi(0) = f(\eta)$ при различных значениях коэффициента $a = (4\sqrt{2\theta}/\pi) r_0^2$ (рис. 1.6). Ранее эти графики использовались для получения начального приближения $\eta^{(0)}$.

Более быстрым по сравнению с методом стрельбы является метод прогонки с итерациями [79].

2. Линеаризация уравнения. Разностная схема. Непосредственно к уравнению (1) метод прогонки применить нельзя, так как оно является нелинейным относительно неизвестной функции $\phi(x)$. Поэтому линеаризуем правую часть (1):

$$\begin{aligned} I_{1/2} \left(\frac{\phi}{x} \right) &= I_{1/2} \left(\frac{\tilde{\phi}}{x} \right) + \frac{\phi - \tilde{\phi}}{x} \frac{d}{d\zeta} I_{1/2}(\zeta) \Big|_{\zeta=\tilde{\phi}/x} = \\ &= I_{1/2} \left(\frac{\tilde{\phi}}{x} \right) + \frac{\phi - \tilde{\phi}}{2x} I_{-1/2} \left(\frac{\tilde{\phi}}{x} \right) \end{aligned} \quad (9)$$

($\tilde{\phi}(x)$ — некоторое приближение к функции $\phi(x)$). Проведем замену переменной $x=u^2$ и запишем уравнение (1) в разностном виде на равномерной сетке $u_i = ih$ ($h = 1/N$, $i = 0, 1, 2, \dots, N$), используя формулу (9). Так как

$$\frac{d^2 \phi}{dx^2} \Big|_{x=x_i} = \frac{1}{2u} \frac{d}{du} \left(\frac{1}{2u} \frac{d\phi}{du} \right) \Big|_{u=u_i} = \frac{1}{4u^2} \left(\frac{d^2 \phi}{du^2} - \frac{1}{u} \frac{d\phi}{du} \right) \Big|_{u=u_i},$$

то получаем

$$\begin{aligned} \frac{1}{4u_i^2} \left(\frac{\phi_{i+1} - 2\phi_i + \phi_{i-1}}{h^2} - \frac{\phi_{i+1} - \phi_{i-1}}{2u_i h} \right) = \\ = au_i^2 I_{1/2} \left(\frac{\tilde{\phi}_i}{u_i^2} \right) + \frac{a(\phi_i - \tilde{\phi}_i)}{2} I_{-1/2} \left(\frac{\tilde{\phi}_i}{u_i^2} \right) \quad (10) \\ (i = 1, 2, \dots, N-1). \end{aligned}$$

Запишем граничные условия (2) для разностной схемы (9). При $u = 0$

$$\phi_0 = \frac{Z}{\theta r_0}. \quad (11)$$

Для получения в разностном виде граничного условия при $u = 1$

$$\phi'(1) = \left. \frac{d\phi}{du} \right|_{u=1} = 2\phi(1)$$

можно воспользоваться формулой Тейлора

$$\phi_{N-1} = \phi_N - \phi'_N h + \frac{1}{2} \phi''_N h^2 + O(h^3), \quad (12)$$

где, в соответствии с (2) и (10),

$$\phi'_N = 2\phi_N, \quad \phi''_N = 2\phi_N + 4aI_{1/2}(\tilde{\phi}_N) + 2a(\phi_N - \tilde{\phi}_N)I_{-1/2}(\tilde{\phi}_N).$$

Заменяя в равенствах (10)–(12) $\tilde{\phi}_i$ на $\phi_i^{(s)}$, ϕ_i на $\phi_i^{(s+1)}$, где s — номер итерации, получим соответствующую линейную разностную схему для $\phi_i^{(s+1)}$ в зависимости от $\phi_i^{(s)}$, которую можно решать методом прогонки (см. [29], а также [95, с. 34]).

3. «Прогонка» с итерациями. Уравнение (10) имеет вид

$$a_i y_{i-1} + b_i y_i + c_i y_{i+1} = d_i, \quad (13)$$

где $y_i = \phi_i^{(s+1)}$ — неизвестная функция,

$$\begin{aligned} a_i = 2u_i + h, \quad c_i = 2u_i - h, \quad b_i = -4u_i \left[1 + ah^2 u_i^2 I_{-1/2} \left(\frac{\phi_i^{(s)}}{u_i^2} \right) \right], \\ d_i = 4ah^2 u_i^3 \left[2u_i^2 I_{1/2} \left(\frac{\phi_i^{(s)}}{u_i^2} \right) - \phi_i^{(s)} I_{-1/2} \left(\frac{\phi_i^{(s)}}{u_i^2} \right) \right] \\ (i = 1, \dots, N-1; s = 0, 1, 2 \dots). \end{aligned}$$

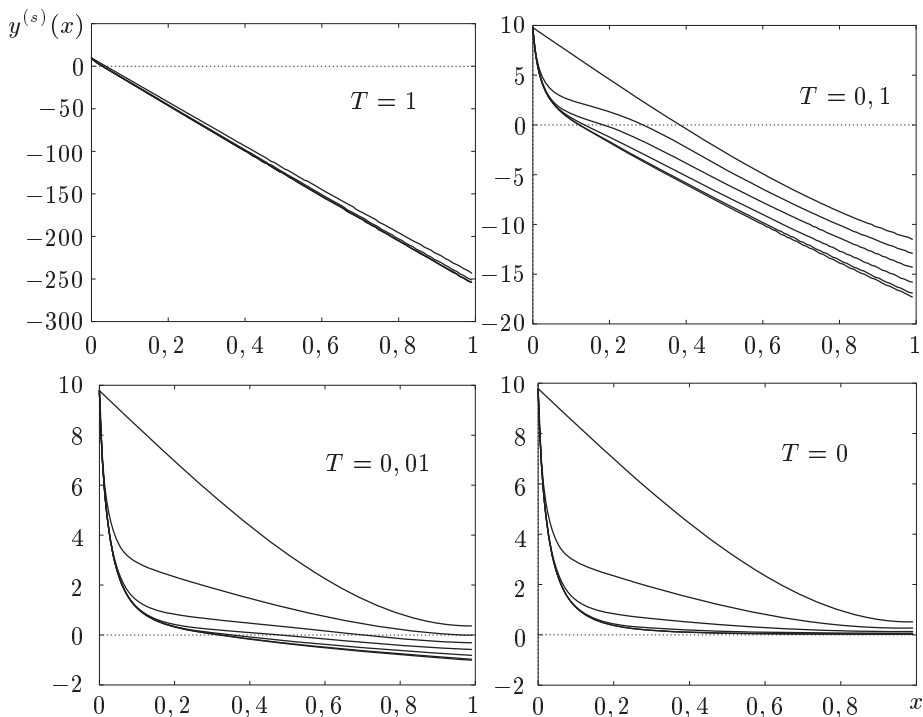


Рис. 1.7. Прогонка с итерациями. Последовательные приближения $y^{(s)}(x) = \theta\phi^{(s)}(x)$ для золота при плотности $\rho = 1$ г/см³ и различных значениях температуры T в кэВ. С ростом s значения $y^{(s)}(x)$ уменьшаются, приближаясь к функции $y(x) = \theta\phi(x)$

Уравнение (13) будем решать методом прогонки, полагая

$$y_{i+1} = \alpha_i y_i + \beta_i. \quad (14)$$

Коэффициенты α_i и β_i вычисляются при $i = N - 1, N - 2, \dots, 1$ по формулам, которые получаются в результате подстановки (14) в (13):

$$\alpha_{i-1} = -\frac{a_i}{b_i + c_i \alpha_i}, \quad \beta_{i-1} = \frac{d_i - c_i \beta_i}{b_i + c_i \alpha_i}.$$

Значения α_{N-1} и β_{N-1} определяются из граничного условия (12):

$$\alpha_{N-1} = \frac{1}{1 - 2h + h^2 \left[1 + aI_{-1/2} \left(\phi_N^{(s)} \right) \right]},$$

$$\beta_{N-1} = -\frac{ah^2 \left[2I_{1/2} \left(\phi_N^{(s)} \right) - \phi_N^{(s)} I_{-1/2} \left(\phi_N^{(s)} \right) \right]}{1 - 2h + h^2 \left[1 + aI_{-1/2} \left(\phi_N^{(s)} \right) \right]}.$$

Так как $y_0 = Z/(\theta r_0)$ известно, то по формуле (14) при $i = 0, 1, \dots, N-1$ получаем $y_i = \phi_i^{(s+1)}$.

Для проведения вычислений необходимо задать начальное приближение для η и $\phi(x)$. В соответствии с (27) из §1 имеем

$$\phi^{(0)}(x) = \frac{Z}{\theta r_0} \left(1 - \frac{3}{2}x + \frac{1}{2}x^3 \right) - \eta^{(0)}x, \quad (15)$$

где $\eta^{(0)}$ определяется по формуле (8).

Сходимость итераций иллюстрирует рис. 1.7, где приведены графики функций $\theta\phi^{(s)}(x)$ ($s = 0, 1, 2, \dots$) для золота ($Z = 79$) при плотности $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ и различных значениях температуры T в кэВ. Из графиков видно, что даже при $T = 0$, когда начальное приближение является достаточно грубым, после двух итераций функция $\phi^{(s)}(x)$ близка к решению $\phi(x)$.

§ 3. Модель Томаса–Ферми для смеси веществ

1. Постановка задачи. Условия термодинамического равновесия. Обычно в физике и технике редко приходится иметь дело с простыми веществами, состоящими из одного элемента. Так, например, звездное вещество есть смесь атомов многих элементов (от водорода до железа). С другой стороны, изучая свойства чистого вещества, следует иметь в виду, что даже небольшая примесь может весьма существенно изменить его свойства — например, непрозрачность.

Рассмотрим смесь из N компонент при заданной температуре θ и средней плотности ρ , причем пусть массовая доля i -й компоненты будет равна m_i ($i = 1, 2, \dots, N$). Так же, как и в случае одного вещества, будем считать атомные ячейки сферами с радиусами r_{0i} , так что объем, приходящийся на одну атомную ячейку i -й компоненты, равен $v_i = (4/3)\pi r_{0i}^3$.

Введем парциальную плотность i -й компоненты ρ_i , которая получается делением массы компоненты на объем, приходящийся на долю этой компоненты. Так как объем смеси (он пропорционален $\sum m_i/\rho$) равен сумме объемов, приходящихся на отдельные компоненты смеси, то

$$\frac{1}{\rho} \sum_i m_i = \sum_i \frac{m_i}{\rho_i}.$$

Кроме того, в условиях термодинамического равновесия систем, находящихся в диффузионном контакте, их химические потенциалы μ_i должны быть равны (см. [58, гл. IV]).

Таким образом, вычисление потенциала Томаса–Ферми $V_i(r)$ для различных ячеек смеси сводится к решению системы нелинейных

дифференциальных уравнений 2-го порядка (см. (14) и (15) из §1)

$$\frac{d^2}{dx^2} \phi_i(x) = a_i x I_{1/2} \left(\frac{\phi_i}{x} \right) \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1)$$

с граничными условиями

$$\phi_i(0) = \frac{Z_i}{\theta r_{0i}}, \quad \phi_i(1) = \frac{d\phi_i}{dx} \Big|_{x=1} = \frac{\mu_i}{\theta} = -\eta_i.$$

Здесь

$$x = \frac{r}{r_{0i}}, \quad \frac{\phi_i(x)}{x} = \frac{V_i(r) + \mu_i}{\theta},$$

$$r_{0i} = 1,388 \left(\frac{A_i}{\rho_i} \right)^{1/3}, \quad a_i = \frac{4\sqrt{2\theta}}{\pi} r_{0i}^2, \quad (2)$$

A_i , Z_i — атомный вес и атомный номер i -й компоненты. Радиусы r_{0i} (и связанные с ними парциальные плотности ρ_i) должны подбираться таким образом, чтобы удовлетворялись соотношения:

$$w \sum_{i=1}^N m_i = \sum_{i=1}^N m_i w_i \quad \left(w = \frac{1}{\rho}, \quad w_i = \frac{1}{\rho_i} \right), \quad (3)$$

$$\eta_i = \eta_j = \eta = -\frac{\mu}{\theta} \quad (\text{при любых } i \text{ и } j). \quad (4)$$

2. Линеаризация системы уравнений. Рассматриваемая задача является нелинейной краевой задачей. Для ее решения произведем линеаризацию системы (1), разлагая правую часть (1) вблизи приближенного решения по переменным ϕ_i , w_i и ограничиваясь линейными членами. Если в качестве приближенных значений величин ϕ_i и w_i брать их значения с предыдущей итерации, то в результате придем к следующей итерационной схеме

$$\begin{aligned} \phi_i^{(s+1)} = & \frac{d^2}{dx^2} \phi_i^{(s)} = a_i x I_{1/2} \left(\frac{\phi_i^{(s)}}{x} \right) + \frac{da_i}{dw_i} \Big|_{w_i=w_i^{(s)}} x I_{1/2} \left(\frac{\phi_i^{(s)}}{x} \right) \left(w_i^{(s+1)} - w_i^{(s)} \right) + \\ & + \frac{1}{2} a_i^{(s)} I_{-1/2} \left(\frac{\phi_i^{(s)}}{x} \right) \left(\phi_i^{(s+1)} - \phi_i^{(s)} \right) \end{aligned} \quad (5)$$

с граничными условиями

$$\phi_i^{(s+1)}(0) = \frac{Z_i}{\theta r_{0i}^{(s)}} + \frac{Z_i}{\theta} \frac{d(1/r_{0i})}{dw_i} \Big|_{w_i=w_i^{(s)}} \left(w_i^{(s+1)} - w_i^{(s)} \right), \quad (6)$$

$$\phi_i^{(s+1)}(1) = \frac{d}{dx} \phi_i^{(s+1)}(x) \Big|_{x=1} = -\frac{(s+1)}{\eta} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (7)$$

(s — номер итерации). Используя соотношения

$$\frac{da_i}{dw_i} = \frac{2}{3} \frac{a_i}{w_i}, \quad \frac{d(1/r_{0i})}{dw_i} = -\frac{1}{3r_{0i} w_i},$$

преобразуем (5)–(7) к виду

$$\phi_i^{(s+1)} = a_i^{(s)} x I_{1/2} \left(\frac{\phi_i^{(s)}}{x} \right) \left[1 + \frac{2}{3} \frac{w_i^{(s+1)} - w_i^{(s)}}{w_i^{(s)}} \right] + \frac{a_i^{(s)}}{2} I_{-1/2} \left(\frac{\phi_i^{(s)}}{x} \right) \left(\phi_i^{(s+1)} - \phi_i^{(s)} \right), \quad (8)$$

$$\phi_i^{(s+1)}(0) = \frac{Z_i}{\theta r_{0i}^{(s)}} \left(1 - \frac{w_i^{(s+1)} - w_i^{(s)}}{3w_i^{(s)}} \right), \quad (9)$$

$$\phi_i^{(s+1)}(1) = \frac{d}{dx} \phi_i^{(s+1)}(x) \Big|_{x=1} = -\frac{(s+1)}{\eta} \quad (i = 1, 2, \dots, N). \quad (10)$$

В систему уравнений (8)–(10), кроме неизвестных функций $\phi_i^{(s+1)}(x)$, входят также неизвестные величины $w_i^{(s+1)}$, которые должны удовлетворять условию (3). Величины $a_i^{(s)}$ и $r_{0i}^{(s)}$ выражаются через $w_i^{(s)}$ в соответствии с (2).

3. Итерационная схема и метод прогонки. Из свойства линейности системы (8)–(10) относительно неизвестных $\phi_i^{(s+1)}(x)$ вытекает возможность выделения в явном виде зависимости $\phi_i^{(s+1)}(x)$ от $w_i^{(s+1)}$ и последующего разделения итераций для вычисления величин $\phi_i^{(s+1)}(x)$ и $w_i^{(s+1)}$. Действительно, запишем уравнение (8) в виде

$$L \phi_i^{(s+1)} = -\frac{a_i^{(s)}}{2} I_{-1/2} \left(\frac{\phi_i^{(s)}}{x} \right) \phi_i^{(s)} + \left[1 + \frac{2}{3} \frac{w_i^{(s+1)} - w_i^{(s)}}{w_i^{(s)}} \right] a_i^{(s)} x I_{1/2} \left(\frac{\phi_i^{(s)}}{x} \right),$$

где

$$L = \frac{d^2}{dx^2} - \frac{a_i^{(s)}}{2} I_{-1/2} \left(\frac{\phi_i^{(s)}}{x} \right).$$

Решение уравнения $Ly = C_1 f_1(x) + C_2 f_2(x)$ можно представить в виде $y = C_1 y_1 + C_2 y_2$, где $Ly_1 = f_1$, $Ly_2 = f_2$, т.е.

$$\phi_i^{(s+1)}(x) = v_i^{(s+1)}(x) + \left[1 + \frac{2}{3} \frac{w_i^{(s+1)} - w_i^{(s)}}{w_i^{(s)}} \right] u_i^{(s+1)}(x). \quad (11)$$

Функции $v_i^{(s+1)}(x)$ и $u_i^{(s+1)}(x)$ в соответствии с (9)–(11) должны удовлетворять следующим неоднородным уравнениям и граничным условиям:

$$\begin{aligned} v_i''^{(s+1)} - \frac{1}{2} a_i^{(s)} I_{-1/2} \left(\frac{\phi_i^{(s)}}{x} \right) v_i^{(s+1)} &= -\frac{1}{2} a_i^{(s)} I_{-1/2} \left(\frac{\phi_i^{(s)}}{x} \right) \phi_i^{(s)}, \\ u_i^{(s+1)} - \frac{1}{2} a_i^{(s)} I_{-1/2} \left(\frac{\phi_i^{(s)}}{x} \right) u_i^{(s+1)} &= a_i^{(s)} x I_{1/2} \left(\frac{\phi_i^{(s)}}{x} \right), \end{aligned} \quad (12)$$

$$v_i^{(s+1)}(0) = \frac{3}{2} \frac{Z_i}{\theta r_{0i}^{(s)}}, \quad v_i^{(s+1)}(1) = \frac{d}{dx} v_i^{(s+1)}(x) \Big|_{x=1},$$

$$u_i^{(s+1)}(0) = -\frac{1}{2} \frac{Z_i}{\theta r_{0i}^{(s)}}, \quad u_i^{(s+1)}(1) = \frac{d}{dx} u_i^{(s+1)}(x) \Big|_{x=1}.$$

Граничные условия для функций $u_i^{(s+1)}(x)$ и $v_i^{(s+1)}(x)$ при $x = 1$ очевидны, а при $x = 0$ их можно получить следующим образом. Так как в силу (9) и (11)

$$v_i^{(s+1)}(0) + \left[1 + \frac{2}{3} \frac{w_i^{(s+1)} - w_i^{(s)}}{w_i^{(s)}} \right] u_i^{(s+1)}(0) = \frac{Z_i}{\theta r_{0i}^{(s)}} \left[1 - \frac{1}{3} \frac{w_i^{(s+1)} - w_i^{(s)}}{w_i^{(s)}} \right],$$

то, полагая здесь $v_i^{(s+1)}(0) = \alpha Z_i / (\theta r_{0i}^{(s)})$, $u_i^{(s+1)}(0) = \beta Z_i / (\theta r_{0i}^{(s)})$, находим для коэффициентов α и β соотношения $\alpha + \beta = 1$, $(2/3)\beta = -1/3$, которые дают $\alpha = 3/2$, $\beta = -1/2$. Из уравнений (12) видно, что $u_i^{(s+1)}(x)$, $v_i^{(s+1)}(x)$ не зависят от $w_i^{(s)}$.

Краевые задачи (12) для функций $u_i^{(s+1)}(x)$ и $v_i^{(s+1)}(x)$ удобно решать методом прогонки на равномерной по $\sqrt{x}$ сетке (см. §2). После вычисления функций $u_i^{(s+1)}(x)$ и $v_i^{(s+1)}(x)$ можно найти величину $\eta^{(s+1)} = -\phi_i^{(s+1)}(1)$, суммируя по i с весом $m_i w_i^{(s)} / u_i^{(s+1)}(1)$ равенства (11)

при $x = 1$ и принимая во внимание условие (3), которое в процессе итераций будем требовать выполненным при всех значениях s :

$$\eta^{(s+1)} = - \frac{w \sum_{i=1}^N m_i + \sum_{i=1}^N m_i w_i \frac{v_i^{(s)}(1)}{u_i^{(s+1)}(1)}}{\sum_{i=1}^N m_i \frac{w_i^{(s)}}{u_i^{(s+1)}(1)}}. \quad (13)$$

Зная $\eta^{(s+1)}$, можно найти $w_i^{(s+1)}$, полагая в (11) $x = 1$:

$$w_i^{(s+1)} = -\frac{1}{2} w_i^{(s)} \left[1 + 3 \frac{\eta^{(s+1)} + v_i^{(s+1)}(1)}{u_i^{(s+1)}(1)} \right]. \quad (14)$$

Для получения начального приближения, как и в случае вещества, состоящего из атомов одного и того же элемента, удобно воспользоваться моделью постоянной плотности свободных электронов (см. формулы (24), (25) из §1) и предположением $Z_{0i} = Z_i$. Это приводит к соотношению

$$w_i \approx \frac{3\pi}{4\sqrt{2}(1,388)^3} \frac{Z_i/A_i}{\theta^{3/2} I_{1/2}(-\eta)}, \quad (15)$$

откуда с помощью (3) будем иметь

$$I_{1/2}(-\eta) \approx \frac{3\pi}{4\sqrt{2}(1,388)^3} \frac{\rho}{\theta^{3/2}} \frac{\sum_i m_i Z_i/A_i}{\sum_i m_i}. \quad (16)$$

Используя (15), (16), а также (7) и (14) из §2, окончательно получаем

$$\begin{aligned} w_i^{(0)} &= w \frac{Z_i}{A_i} \frac{\sum_i m_i}{\sum_i m_i Z_i/A_i}, \\ \eta^{(0)} &= \frac{1}{2} \ln \frac{\pi}{6} - \frac{3}{2} \ln \left[\exp \sqrt[3]{\frac{2q^2}{3}} - 1 \right], \\ q &= 2,795 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{\rho}{T^{3/2}} \frac{\sum_i m_i}{\sum_i m_i Z_i/A_i}, \\ \phi_i^{(0)}(x) &= \frac{Z_i}{\theta r_{0i}^{(0)}} \left(1 - \frac{3}{2}x + \frac{1}{2}x^3 \right) - \eta^{(0)} x. \end{aligned} \quad (17)$$

Предложенный алгоритм позволяет проводить вычисления при любых значениях температуры и плотности вещества, в частности, при температуре равной нулю. Согласно (17) при фиксированной плотности ρ и $T \rightarrow 0$ начальное приближение $\eta^{(0)} \rightarrow -\infty$, что справедливо и для истинного значения η . При $\eta < -10$ функцию $I_{1/2}(\phi/x)$ можно заменить с хорошей точностью ее асимптотическим выражением $I_{1/2}(\phi/x) \approx 2/3(\phi/x)^{3/2}$, что приводит к формулам, фактически совпадающим с формулами для $T = 0$ (см. формулу (30) из §1). Условие $\eta < -10$ можно заменить более жестким $T < 0,001 \rho^{2/3}$ (T — в кэВ, ρ — в г/см³), если воспользоваться оценкой (17) при больших q . Таким образом, чтобы с помощью рассмотренного выше метода вычислить потенциал Томаса–Ферми при температуре $T = 0$, достаточно провести расчет при $T = T^* = 0,001 \rho^{2/3}$ и выполнить соответствующие преобразования.

Метод прогонки с итерациями имеет 2-ой порядок точности по шагу h . Если этого недостаточно (например, в случае очень малых плотностей), можно использовать схемы более высокого порядка точности, применяя метод Ньютона для нахождения химического потенциала [73].

4. Обсуждение результатов расчетов. По итерационной схеме (13), (14) проводились расчеты в широкой области температур и плотностей для различных веществ и смесей. Для иллюстрации сходимости итераций приведем результаты расчетов величины $\eta^{(s)}$ для смеси 10 элементов с атомными номерами $Z = 10, 20, \dots, 100$ при $m_i = A_i$ (см. табл. 1.2). При $m_i \neq A_i$ итерации сходились не медленнее, чем при $m_i = A_i$. С ростом температуры число итераций быстро убывает.

Заметим, что число итераций практически не возрастает с увеличением числа компонент смеси: оно остается примерно тем же, что и для случая однокомпонентного вещества. Это обстоятельство является существенным достоинством итерационной схемы, так как для однокомпонентного вещества нет итераций по парциальной плотности ρ_i .

Как видно из таблицы, предложенный численный метод позволяет получать внутриатомные потенциалы по модели Томаса–Ферми при произвольных температурах и плотностях для вещества, состоящего из смеси любого количества элементов. Область применимости модели Томаса–Ферми определяется малостью квантовых, обменных и осцилляционных поправок к потенциалу $V(r)$ (см. п. 2 из §1 гл. VI). Как правило, с ростом температуры и плотности поправки уменьшаются,

Таблица 1.2. Последовательные итерации $\eta^{(s)}$ для смеси из 10 элементов при некоторых значениях температуры T в кэВ и плотности ρ в г/см³, полученные методом прогонки

T ρ	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	10
10^{-2}	0,54991	4,31552	7,79948	11,25669	14,71056
	1,19695	4,67097	8,06290	11,37281	14,71547
	1,80567	4,98772	8,31204	11,38652	14,71548
	2,39004	5,29413	8,56695	11,38660	14,71548
	2,96247	5,62701	8,73447	11,38660	
	3,53084	6,00593	8,76165		
	4,09465	6,40929	8,76153		
	4,61664	6,71097	8,76154		
	4,96164	6,78590			
	5,03472	6,78521			
	5,03344	6,78523			
	5,03346	6,78523			
1	−14,66551	−1,03005	3,12536	6,64434	10,10539
	−7,58149	−0,00109	3,52243	6,85742	10,11872
	−3,64227	0,83856	3,91206	6,91850	10,11881
	−1,61185	1,55669	4,27765	6,92075	10,11881
	−0,54902	2,13822	4,50923	6,92075	
	−0,14336	2,45274	4,55315		
	−0,12944	2,49462	4,55316		
	−0,13091	2,49378	4,55316		
	−0,13091	2,49378			
10^2	−308,991	−31,2226	−3,2089	1,88920	5,48475
	−173,017	−17,3531	−1,4698	2,32163	5,54920
	−118,438	−11,8071	−0,6193	2,55149	5,55142
	−111,267	−11,0669	−0,4169	2,58634	5,55143
	−111,561	−11,0966	−0,4145	2,58669	5,55143
	−111,563	−11,0967	−0,4146	2,58669	
	−111,563	−11,0967	−0,4146		

и их относительная величина тем меньше, чем больше атомный номер Z элементов, входящих в состав смеси.

Глава II

ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ В ЗАДАННОМ ПОТЕНЦИАЛЕ

Статистический метод Томаса–Ферми занимает важное место в теории многих частиц. Этот метод позволяет приближенно описывать широкий класс пространственно неоднородных многоэлектронных систем и имеет преимущество простоты и универсальности по сравнению с более точными квантовомеханическими методами.

Если потенциал Томаса–Ферми не слишком сильно отличается от среднего внутриатомного потенциала в веществе, что справедливо при достаточно высоких температурах или больших плотностях, то, используя этот потенциал, можно получить в одноэлектронном приближении *уровни энергии* и *волновые функции* электронов, соответствующие атому со средними числами заполнения в приближении Томаса–Ферми, а также найти сами *средние числа заполнения*. Такой подход дает простейшее приближение *среднего атома*, т.е. иона со средними числами заполнения в электронейтральной сферической атомной ячейке. В дальнейшем будет показано, как, используя волновые функции и уровни энергии среднего атома, проводить вычисления для конкретных ионов в плазме.

§ 1. Описание состояний электронов в сферической атомной ячейке

Для нахождения волновых функций и уровней энергии будем решать уравнение Шрёдингера

$$-\frac{1}{2}\Delta\psi + U(r)\psi = \varepsilon\psi, \quad (1)$$

где $U(r)$ — потенциальная энергия рассматриваемого электрона, определяемая потенциалом Томаса–Ферми. После разделения переменных в сферических координатах (см. дополнение) получим

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{r}R(r)(-1)^m Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi),$$

где радиальная функция $R(r) = R_{\varepsilon\ell}(r)$ удовлетворяет уравнению

$$-\frac{1}{2}R'' + \left[U(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} \right] R = \varepsilon R, \quad (2)$$

или

$$R'' + 2[\varepsilon - U_\ell(r)]R = 0.$$

Для связанных состояний $R(r) = R_{n\ell}(r)$, $\varepsilon = \varepsilon_{n\ell}$, где $n = n_r + \ell + 1$ — главное квантовое число, n_r — число нулей радиальной функции внутри ячейки (см. ниже п. 1). Как видно из (2), собственные значения энергии $\varepsilon_{n\ell}$ и соответствующие радиальные функции $R_{n\ell}(r)$ определяются функцией

$$U_\ell(r) = U(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2},$$

которая выступает в роли потенциальной энергии для одномерного уравнения Шрёдингера (2).

1. Классификация состояний электронов в пределах атомной ячейки. Предварительно рассмотрим характер зависимости потенциальной энергии $U_\ell(r)$ от ℓ , полагая $U(r) = -V(r)$, где $V(r)$ — потенциал Томаса–Ферми. На рис. 2.1 приведены функции $U_\ell(r)$ ($\ell = 0, 1, 2, 3$) для золота ($Z = 79$) при температуре $T = 0,1$ кэВ и плотности $\rho = 100$ г/см³. Температура и плотность выбраны таким образом, чтобы на рисунке были представлены все возможные случаи поведения функции $U_\ell(r)$ ^{*}.

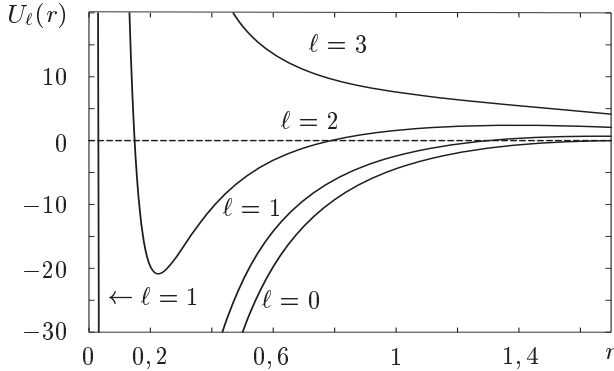


Рис. 2.1. Потенциальная энергия $U_\ell(r) = \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} - V(r)$ при $\ell = 0, 1, 2, 3$ для золота при температуре $T = 0,1$ кэВ и плотности $\rho = 100$ г/см³ ($V(r)$ — потенциал Томаса–Ферми, радиус атомной ячейки $r_0 = 1,67$)

Для удобства дальнейшего исследования функции $U_\ell(r)$ заменим $\ell(\ell+1)$ на $(\ell+1/2)^2$ в соответствии с используемым в модели Томаса–Ферми квазиклассическим приближением (см. дополнение, § 4) и вве-

^{*}) При уменьшении плотности кривые $U_\ell(r)$ для больших значений r практически сливаются при различных ℓ .

дем обозначения

$$y = \left(\ell + \frac{1}{2} \right)^2, \quad U_y(r) = -V(r) + \frac{y}{2r^2}.$$

Экстремумы функции $U_y(r)$ при заданном y достигаются при значениях r , которые являются корнями уравнения $\frac{d}{dr} U_y(r) = 0$, т.е. уравнения $F(r) = y$, где $F(r) = -r^3 \frac{d}{dr} V(r)$.

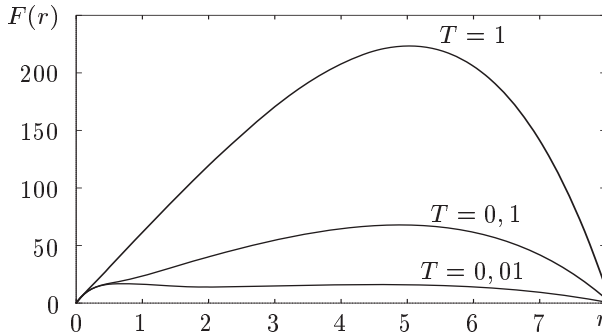


Рис. 2.2. Функция $F(r) = -r^3 \frac{d}{dr} V(r)$ для золота при плотности $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ и различных значениях температуры T в кэВ

Графики функций $F(r)$, как показывают расчеты, имеют, как правило, характерный колоколообразный вид (см. рис. 2.2). Корни уравнения $F(r) = y$ определяют точки положения минимума и максимума кривой $U_y(r)$. Заметим, что при низких температурах для некоторых значений y кривая $U_y(r)$ может иметь несколько минимумов и максимумов (см. кривую $F(r)$ при $T = 0,01$ кэВ на рис. 2.2). Поведение кривых $F(r)$ легко понять, используя уравнение Пуассона и граничные условия для потенциала Томаса–Ферми. Граничное условие при $r = 0$ дает

$$F(0) = -r^3 \frac{d}{dr} \left(\frac{Z}{r} \right) \Big|_{r=0} = 0, \quad F'(0) = Z.$$

Из уравнения Пуассона $(r^2 V')' = 4\pi r^2 \rho(r)$ и граничного условия $V'(r_0) = 0$ следует

$$F(r_0) = 0, \quad F'(r_0) = -4\pi r_0^3 \rho(r_0) \approx -3Z_0 < 0,$$

где Z_0 — средний заряд иона.

Обозначим максимальное значение $F(r)$ через y^* . Из рис. 2.1 и 2.2 видно, что при $y < y^*$ уравнение $F(r) = y$ может иметь несколько корней. Для характерного случая двух корней меньший из них соответствует минимуму, а больший — максимуму функции $U_y(r)$. Если $y > y^*$, то функция $U_y(r)$ монотонно убывает (см. рис. 2.1 при $\ell = 3$).

Для $y < y^*$ при $\varepsilon < \varepsilon_y$, где ε_y — максимум функции $U_y(r)$, уравнение $\varepsilon = U_y(r)$ имеет два или более корней. Заметим, что

$$\frac{d\varepsilon_y}{dy} = \left(\frac{\partial U_y}{\partial y} + \frac{\partial U_y}{\partial r} \frac{dr}{dy} \right) \bigg|_{r=\tilde{r}_y} = \frac{1}{2\tilde{r}_y^2} > 0$$

($r = \tilde{r}_y$ — значение, при котором $U_y(r) = \varepsilon_y$), т.е. с ростом y максимум и минимум функции $U_y(r)$ сближаются, а величина максимума возрастает. Если $y < y^*$ при $\varepsilon > \varepsilon_y$ и $y > y^*$ при $\varepsilon > U_y(r_0) = y/(2r_0^2)$, то уравнение $\varepsilon = U_y(r)$ имеет в точности один корень.

Зная поведение функции $U_y(r)$, можно получить представление о характере движения электрона внутри атомной ячейки, если при заданном $y = (\ell + 1/2)^2$ на интервале $0 < r < r_0$ исследовать расположение корней уравнения

$$\varepsilon - U_y(r) = 0, \quad (3)$$

определяющих область классического движения электрона, т.е. область, в которой $\varepsilon - U_y(r) > 0$. Возможны три характерных случая.

1) Уравнение (3) имеет один корень $r = r_1$, т.е. одну точку поворота. Область классического движения электрона $\varepsilon > U_y(r)$ распространяется вплоть до границы атомной ячейки $r = r_0$. Такие состояния, очевидно, имеют *непрерывный спектр энергий* (см. например, рис. 2.1 при $\varepsilon > 5$ для $\ell = 0, 1, 2, 3$). Соответствующие состояния электронов не локализованы и возможны перемещения таких электронов из одной ячейки в другую.

2) Уравнение (3) имеет два корня r_1 и r_2 (две точки поворота), причем $r_1 < r_2 \ll r_0$ (см. рис. 2.1 при $\varepsilon < -5$ для $\ell = 0, 1, 2$). В этом случае получаем связанное состояние, *спектр энергий дискретен*, граничные условия при $r = r_0$ можно не уточнять, так как волновая функция пренебрежимо мала вне области классического движения при $r \gg r_2$.

3) Уравнение (3) имеет два или более корней, причем второй корень близок к границе атомной ячейки (см. рис. 2.1 при $-1 < \varepsilon < 3$ для $\ell = 2$). Такие состояния можно отнести к *промежуточной* группе. По существу, из-за влияния соседних атомов энергетический спектр таких электронов состоит из ряда полос разрешенных энергий. В некоторых случаях расположение полос можно определить путем постановки граничных условий специального вида, например, в твердом теле ставятся некоторые условия периодичности. Наиболее простую оценку положения и ширины полос $\Delta\varepsilon = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$ можно получить, решая уравнение Шрёдингера при заданных n и ℓ с условиями $R_{\varepsilon_1\ell}(r_0) = 0$

и $\frac{d}{dr} \left(\frac{R_{\varepsilon_2\ell}(r)}{r} \right) \bigg|_{r=r_0} = 0$ (см. [202], а также § 1 из гл. IV).

Таким образом, мы видим, что для наиболее важных первого и второго случаев волновые функции и уровни энергии могут быть

найденны в результате решения уравнения Шрёдингера (2) методами, рассмотренными в дополнении. Для состояний промежуточной группы требуется проведение дополнительного исследования (см. ниже гл. IV, § 1, 2). Однако во многих случаях, особенно при высоких температурах, в состояниях промежуточной группы находится очень мало электронов и учитывать зонную структуру спектра в этом случае нет необходимости.

З а м е ч а н и е. При решении уравнения Шрёдингера (2) из потенциала Томаса–Ферми $V(r)$, вообще говоря, следует исключить собственную электростатическую энергию рассматриваемого электрона («самодействие»). Поэтому в уравнении Шрёдингера (2) вместо $U(r) = -V(r)$ можно брать

$$U(r) = -\frac{Z-1}{Z}V(r) - \frac{1}{r}$$

(включена поправка Ферми–Амальди [130]). Очевидно, что такого рода поправки изменяют поведение потенциала при $r \sim r_0$ и влияют на спектр электронов промежуточной группы.

2. Модель атома со средними числами заполнения. После определения уровней энергии электронов $\varepsilon = \varepsilon_{n\ell}$ в центральном поле, характеризуемом потенциалом Томаса–Ферми, можно найти средние числа заполнения электронных состояний, непосредственно используя принцип Паули и статистику Ферми–Дирака. При этом среднее число электронов *дискретного спектра* $N_{n\ell m}$ в состоянии с квантовыми числами n, ℓ, m и энергией $\varepsilon_{n\ell}$ в пределах одной атомной ячейки определяется формулой

$$N_{n\ell m} = \frac{2}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_{n\ell} - \mu}{\theta}\right)}. \quad (4)$$

Очевидно, что среднее число электронов с квантовыми числами n и ℓ

$$N_{n\ell} = \sum_{m=-\ell}^{\ell} N_{n\ell m} = \frac{2(2\ell+1)}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_{n\ell} - \mu}{\theta}\right)}, \quad (5)$$

где $2(2\ell+1)$ есть степень вырождения энергетического уровня $\varepsilon_{n\ell}$.

Для подсчета числа электронов *непрерывного спектра* с квантовыми числами ℓ, m и энергией в интервале $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ в пределах атомной ячейки воспользуемся квазиклассикой для центрально-симметричного потенциала $V(r)$, согласно которой число возможных состояний для электрона с квантовыми числами ℓ, m и определенной проекцией спина, приходящееся на элемент объема фазового пространства $dp_{\varepsilon\ell} dr$, в области классического движения, как это следует из формулы Бора–

Зоммерфельда, равно

$$\frac{1}{\pi} dp_{\varepsilon\ell} dr,$$

где

$$p_{\varepsilon\ell} = p_{\varepsilon\ell}(r) = \sqrt{2 \left[\varepsilon + V(r) - \frac{(\ell + 1/2)^2}{2r^2} \right]}.$$

Суммируя по двум возможным проекциям спина, для среднего числа электронов с квантовыми числами ℓ , m и с энергией в интервале $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$, находящихся в сферическом слое $(r, r + dr)$, в квазиклассическом приближении получаем

$$\frac{1}{1 + \exp \frac{\varepsilon - \mu}{\theta}} \frac{2}{\pi} dp_{\varepsilon\ell} dr = \frac{2}{\pi p_{\varepsilon\ell}} \frac{d\varepsilon dr}{1 + \exp \frac{\varepsilon - \mu}{\theta}} = N(\varepsilon, r) d\varepsilon dr, \quad (6)$$

где

$$N(\varepsilon, r) = \frac{2}{\pi p_{\varepsilon\ell}(r) \left[1 + \exp \frac{\varepsilon - \mu}{\theta} \right]}.$$

Формула (6) приводит к выражению для электронной плотности $\rho(r)$ по модели Томаса-Ферми, если использовать *квазиклассическое приближение* (6) для всех электронов, включая состояния дискретного спектра. В указанном приближении для числа электронов в сферическом слое $(r, r + dr)$ имеем

$$4\pi r^2 \rho(r) dr = \left[\sum_{\ell m} \int N(\varepsilon, r) d\varepsilon \right] dr,$$

т.е.

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \left[\sum_{\ell} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \int_{\frac{(\ell+1/2)^2}{2r^2} - V(r)}^{\infty} \frac{2 d\varepsilon}{\pi p_{\varepsilon\ell}(r) \left[1 + \exp \frac{\varepsilon - \mu}{\theta} \right]} \right]. \quad (7)$$

В (7) интегрирование производится по области классического движения электрона

$$p_{\varepsilon\ell}^2(r) = 2 \left[\varepsilon + V(r) - \frac{(\ell + 1/2)^2}{2r^2} \right] \geq 0.$$

Проводя суммирование по m и заменяя суммирование по ℓ интегрированием по $y = (\ell + 1/2)^2$, после перестановки порядка интегри-

рования получим

$$\begin{aligned}\rho(r) &= \frac{1}{2\pi^2 r^2} \int_{-V(r)}^{\infty} \frac{d\varepsilon}{1 + \exp \frac{\varepsilon - \mu}{\theta}} \int_0^{2r^2[\varepsilon + V(r)]} \frac{dy}{\sqrt{2[\varepsilon + V(r)] - y/r^2}} = \\ &= \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \int_{-V(r)}^{\infty} \frac{\sqrt{\varepsilon + V(r)}}{1 + \exp \frac{\varepsilon - \mu}{\theta}} d\varepsilon = \frac{(2\theta)^{3/2}}{2\pi^2} \int_0^{\infty} \frac{\sqrt{x} dx}{1 + \exp \left(x - \frac{V(r) + \mu}{\theta} \right)},\end{aligned}$$

т.е.

$$\rho(r) = \frac{(2\theta)^{3/2}}{2\pi^2} I_{1/2} \left(\frac{V(r) + \mu}{\theta} \right), \quad (8)$$

что совпадает с формулой (7) из § 1 гл. I.

3. Получение выражения для плотности электронов с помощью квазиклассического приближения для волновых функций. Формула (8) для плотности электронов $\rho(r)$ может быть получена также непосредственно из квантовомеханического выражения

$$\begin{aligned}\rho(\vec{r}) &= \sum_{\substack{n\ell m \\ (\varepsilon_{n\ell} < \varepsilon_0(\ell))}} \frac{2}{1 + \exp \frac{\varepsilon_{n\ell} - \mu}{\theta}} |\psi_{n\ell m}(\vec{r})|^2 + \\ &\quad + \sum_{\ell m} \int_{\varepsilon > \varepsilon_0(\ell)} \frac{2}{1 + \exp \frac{\varepsilon - \mu}{\theta}} |\psi_{\varepsilon\ell m}(\vec{r})|^2 d\varepsilon, \quad (9)\end{aligned}$$

где $\varepsilon_0 = \varepsilon_0(\ell)$ — граница непрерывного спектра для электронов с данным ℓ , $\psi_{n\ell m}(\vec{r})$ и $\psi_{\varepsilon\ell m}(\vec{r})$ — волновые функции дискретного и непрерывного спектра:

$$\psi_{n\ell m}(\vec{r}) = \frac{1}{r} R_{n\ell}(r) (-1)^m Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi), \quad \psi_{\varepsilon\ell m}(\vec{r}) = \frac{1}{r} R_{\varepsilon\ell}(r) (-1)^m Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi).$$

В области классического движения для радиальных частей волновых функций воспользуемся квазиклассическим приближением (справедливым, строго говоря, вдали от точек поворота):

$$R_{n\ell}(r) = \frac{C_1}{\sqrt{p_{\varepsilon\ell}(r)}} \sin \left(\xi + \frac{\pi}{4} \right) \quad (\varepsilon = \varepsilon_{n\ell});$$

$$R_{\varepsilon\ell}(r) = \frac{C_2}{\sqrt{p_{\varepsilon\ell}(r)}} \sin \left(\xi + \frac{\pi}{4} \right).$$

Здесь $\xi = \xi(r) = \int_{r_1}^r p_{\varepsilon\ell}(r') dr'$ (r_1 — первая точка поворота), а постоянные C_1 и C_2 определяются из условий нормировки. Вне области классического движения будем полагать волновые функции равными нулю.

Если для электронов дискретного спектра потребовать выполнения условия $\int_0^{r_0} R_{n\ell}^2(r) dr = 1$, то для нахождения нормировочной постоянной C_1 в квазиклассическом приближении получаем равенство

$$\int_0^{r_0} R_{n\ell}^2(r) dr \approx C_1^2 \int_{r_1}^{r_2} \frac{1}{p_{\varepsilon\ell}(r)} \frac{1 + \sin 2\xi(r)}{2} dr \approx \frac{C_1^2}{2} \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{p_{\varepsilon\ell}(r)} = 1. \quad (10)$$

Для электронов непрерывного спектра потребуем при $r_0 \rightarrow \infty$ выполнения условия

$$\int_0^{r_0} R_{\varepsilon\ell}(r) R_{\varepsilon'\ell}(r) dr = \delta(\varepsilon - \varepsilon'),$$

что дает $C_2 = \sqrt{2/\pi}$ (см. §3).

Подставляя квазиклассические волновые функции в (9) и учитывая теорему сложения для сферических гармоник

$$\sum_m |Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)|^2 = \frac{2\ell + 1}{4\pi},$$

получаем

$$\rho(\vec{r}) = \rho(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \left\{ \sum_{\substack{n\ell \\ (\varepsilon_{n\ell} < \varepsilon_0(\ell))}} \frac{2(2\ell + 1)}{1 + \exp \frac{\varepsilon_{n\ell} - \mu}{\theta}} R_{n\ell}^2(r) + \sum_{\ell} \int_{\varepsilon_0(\ell)}^{\infty} \frac{2(2\ell + 1)}{1 + \exp \frac{\varepsilon - \mu}{\theta}} R_{\varepsilon\ell}^2(r) d\varepsilon \right\}. \quad (11)$$

Для проведения суммирования по n воспользуемся правилом Бора–Зоммерфельда

$$\int_{r_1}^{r_2} p_{\varepsilon\ell}(r) dr = \pi \left(n_r + \frac{1}{2} \right) \quad (n_r = n - \ell - 1), \quad (12)$$

из которого следует

$$\pi \frac{dn_r}{d\varepsilon} = \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{p_{\varepsilon\ell}(r)}, \quad (13)$$

т.е.

$$dn_r = \frac{d\varepsilon}{\pi} \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{p_{\varepsilon\ell}(r)}.$$

Переходя от суммирования по n к суммированию по n_r и заменяя суммирование по n_r интегрированием по ε , получим

$$\begin{aligned} \rho(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \sum_{\ell} 2(2\ell + 1) \times \\ \times \left\{ \int_{-V(r)}^{\varepsilon_0(\ell)} \frac{1}{1 + \exp \frac{\varepsilon - \mu}{\theta}} \left(\frac{C_1^2}{\pi p_{\varepsilon\ell}(r)} \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr'}{p_{\varepsilon\ell}(r')} \right) \sin^2 \left(\xi + \frac{\pi}{4} \right) d\varepsilon + \right. \\ \left. + \int_{\varepsilon_0(\ell)}^{\infty} \frac{1}{1 + \exp \frac{\varepsilon - \mu}{\theta}} \frac{C_2^2}{p_{\varepsilon\ell}(r)} \sin^2 \left(\xi + \frac{\pi}{4} \right) d\varepsilon \right\}, \end{aligned}$$

т.е.

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \sum_{\ell} 2(2\ell + 1) \left\{ \int_{-V(r)}^{\infty} \frac{1}{1 + \exp \frac{\varepsilon - \mu}{\theta}} \frac{2}{\pi p_{\varepsilon\ell}(r)} \sin^2 \left(\xi + \frac{\pi}{4} \right) d\varepsilon \right\}. \quad (14)$$

Если в (14) заменить $\sin^2(\xi + \pi/4) = (1 + \sin 2\xi)/2$ на $1/2$, а затем перейти от суммирования по ℓ к интегрированию по $y = (\ell + 1/2)^2$ и произвести его в первую очередь, то в результате получим выражение, совпадающее с (8).

Как следует из вывода формулы (14), в модели Томаса–Ферми пренебрегается осцилляциями волновых функций и, тем самым, осцилляциями электронной плотности. Метод Томаса–Ферми описывает лишь усредненное поведение физических величин, не передавая их осцилляций, связанных с оболочечной структурой. Таким образом, электронная плотность среднего атома по модели Томаса–Ферми и его потенциал в результате использования уравнения Пуассона оказываются согласованными между собой, однако полученные в этом потенциале волновые функции электронов и вычисленный с их помощью потенциал согласованными не будут.

Кроме того, отметим, что модель Томаса–Ферми неправильно передает поведение электронной плотности в окрестности ядра, т.е. при $r \sim 0$. Из поведения функции $I_{1/2}[(V(r) + \mu)/\theta]$ при малых r следует, что $\rho(r) \sim 1/r^{3/2} \rightarrow \infty$ при $r \rightarrow 0$ (см. формулу (8)), хотя плотность электронов должна стремиться к некоторому конечному значению. В самом деле, при $r = 0$ вклад в электронную плотность дают только те электроны, у которых $\ell = 0$:

$$\rho(0) = \sum_{\alpha} N_{\alpha} |\psi_{\alpha}(0)|^2 = \sum_n C_{n0}^2 |Y_{00}(\vartheta, \varphi)|^2,$$

где C_{n0} — некоторые постоянные, определяемые числами заполнения уровней с $\ell = 0$. Таким образом, для электронной плотности, вычисленной по волновым функциям, имеем $\rho(0) < \infty$ в отличие от модели Томаса–Ферми. Заметим, что эта особенность модели Томаса–Ферми практически несущественна, если нет необходимости вычислять $\rho(r)$ при $r \sim 0$.

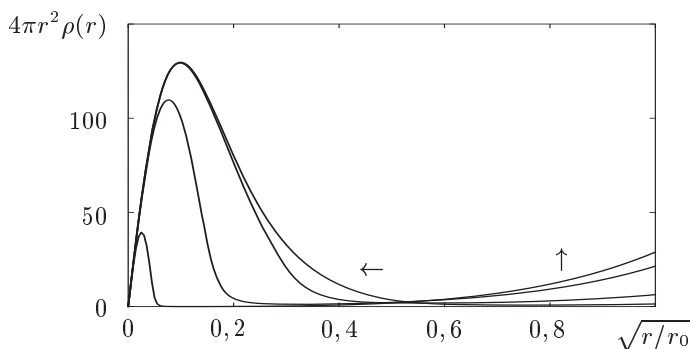


Рис. 2.3. Радиальная электронная плотность $4\pi r^2 \rho(r)$ в зависимости от $x = \sqrt{r/r_0}$ по модели Томаса–Ферми для золота при плотности $\rho = 1$ г/см³ и различных значениях температуры $T = 1, 10, 100, 1000$ эВ (стрелками показано направление изменения кривых с ростом температуры)

На границе атомной ячейки при $r = r_0$, как это следует из формулы (7) из § 1 гл. I, имеем $\rho'(r) = 0$, что находится в согласии с моделью постоянной плотности свободных электронов. Заметим, что из поведения $\rho(r)$ оболочечная структура атома не видна. Более точные квантовомеханические расчеты (например, по модели Хартри–Фока) также не позволяют увидеть оболочечную структуру из графика $\rho(r)$. Ее можно увидеть из графика радиальной плотности $4\pi r^2 \rho(r)$ (см. рис. 3.6).

Распределение радиальной плотности электронов $4\pi r^2 \rho(r)$ в зависимости от $x = \sqrt{r/r_0}$, полученное по формуле (7) из § 1 гл. I для золота при фиксированной плотности вещества $\rho = 1$ г/см³ и различных значениях температуры, изображено на рис. 2.3. Как видно

из рис. 2.3, можно найти точку $r = r^*$, в которой функция $r^2\rho(r)$ минимальна. Значение r^* позволяет судить об эффективном радиусе иона: в области $r > r^*$ находятся, в основном, свободные электроны атома, а при $r < r^*$ — электроны дискретного спектра, образующие ионный остов. Для рассматриваемого случая при $T = 1$ эВ величина $r^* = r_0(0,5)^2 \approx 2$ а.е., а при $T = 1$ кэВ имеем $r^* = r_0(0,05)^2 = 0,02$ а.е. ($r_0 = 8,08$ а.е.).

4. Средняя степень ионизации вещества. Используя вывод формулы (8), подсчитаем число электронов непрерывного спектра Z_0 , содержащихся в одной атомной ячейке. К непрерывному спектру мы будем относить состояния электронов с одной точкой поворота (см. рис. 2.1). Имеем

$$Z_0 = Z_0^{(1)} - Z_0^{(2)},$$

где

$$Z_0^{(1)} = \int_0^{r_0} dr \int_0^\infty d\varepsilon \int_0^{2r^2[\varepsilon+V(r)]} \frac{2 dy}{\pi p_{\varepsilon\ell}(r) \left[1 + \exp \frac{\varepsilon - \mu}{\theta} \right]}, \quad (15)$$

$$Z_0^{(2)} = \int_0^{r_0} dr \int d\varepsilon \int \frac{2 dy}{\pi p_{\varepsilon\ell}(r) \left[1 + \exp \frac{\varepsilon - \mu}{\theta} \right]}. \quad (16)$$

Область интегрирования в (16) определяется неравенствами

$$0 \leq y \leq 2r^2(\varepsilon + V(r)) \quad (0 \leq y \leq y^*), \quad U_y(r) \leq \varepsilon \leq \varepsilon_y \quad (\varepsilon \geq 0),$$

т.е.

$$0 \leq y \leq \min\{y^*, 2r^2[\varepsilon + V(r)]\}, \quad 0 \leq \varepsilon \leq \varepsilon_{y^*}.$$

Впрочем, существенно не снижая физической точности расчетов, для $Z_0^{(2)}$ можно получить более простое выражение, если для заданного ℓ в качестве нижней границы непрерывного спектра использовать $\varepsilon = y/(2r_0^2)$. Тогда область интегрирования в (16) определится неравенствами

$$0 \leq \varepsilon \leq \frac{y}{2r_0^2}, \quad 0 \leq y \leq 2r^2[\varepsilon + V(r)],$$

т.е.

$$2r_0^2\varepsilon \leq y \leq 2r^2[\varepsilon + V(r)], \quad 0 \leq \varepsilon \leq \frac{V(r)}{(r_0/r)^2 - 1}.$$

Для средней степени ионизации вещества $\alpha = Z_0/Z$ окончательно получим

$$\alpha = \alpha_0 - \alpha_1,$$

$$\begin{aligned}\alpha_0 &= \frac{4\sqrt{2}}{\pi Z} \int_0^{r_0} r^2 dr \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\sqrt{\varepsilon + V(r)}}{1 + \exp \frac{\varepsilon - \mu}{\theta}} = \\ &= \frac{8\sqrt{2}}{\pi Z} \int_0^{r_0} r^2 [V(r)]^{3/2} dr \int_1^\infty \frac{t^2 dt}{1 + \exp \left[(t^2 - 1) \frac{V(r)}{\theta} + \eta \right]}, \quad (17)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= \frac{4\sqrt{2}}{\pi Z} \int_0^{r_0} r^2 dr \int_0^{V(r)/[(r_0/r)^2 - 1]} \frac{\sqrt{V(r) - [(r_0/r)^2 - 1] \varepsilon}}{1 + \exp \frac{\varepsilon - \mu}{\theta}} d\varepsilon = \\ &= \frac{8\sqrt{2}}{\pi Z} \int_0^{r_0} \frac{r^2 [V(r)]^{3/2}}{(r_0/r)^2 - 1} dr \int_0^1 \frac{t^2 dt}{1 + \exp \left[\frac{1 - t^2}{(r_0/r)^2 - 1} \frac{V(r)}{\theta} + \eta \right]}. \quad (18)\end{aligned}$$

Здесь в (17) $t = \sqrt{1 + \varepsilon/V(r)}$, а в (18) $t = \sqrt{1 - [(r_0/r)^2 - 1] \varepsilon/V(r)}$.

Расчеты показывают, что величина α_1 играет роль поправки, т.е. обычно $\alpha_1 \ll \alpha_0$. Заметим, что величина $Z_0^{(1)}$ (и соответствующее ей значение α_0) дает число электронов в атомной ячейке с энергией $\varepsilon > 0$. Внутренние интегралы в (17) и (18) можно вычислять по формуле Симпсона, а внешние — по формуле трапеций, так как значения потенциала $V(r)$ обычно известны на неравномерной сетке.

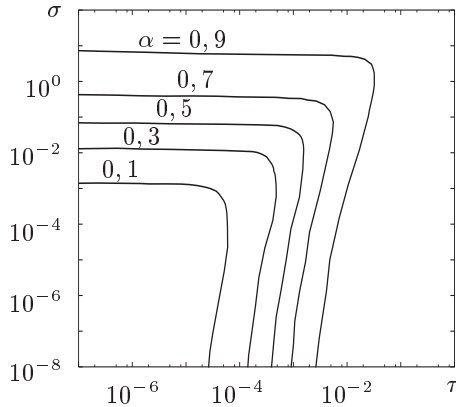


Рис. 2.4. Кривые постоянной степени ионизации $\alpha = Z_0/Z$ в зависимости от переменных $\sigma = \rho/(AZ)$ и $\tau = T/Z^{4/3}$

Величина α , как и другие величины в модели Томаса–Ферми, зависит только от приведенной плотности $\sigma = \rho/(AZ)$ и приведенной температуры $\tau = T/Z^{4/3}$. Кривые $\alpha = \text{const}$ на плоскости σ, τ приведены на рис. 2.4.

5. О поправках к модели Томаса–Ферми. Модель Томаса–Ферми (ТФ) нашла широкое применение для описания свойств высокотемпературной плазмы в связи с ее простотой и универсальностью. Сразу после формулирования основ модели ТФ для $T = 0$ [215, 137] и обобщенной модели ТФ для $T \neq 0$ [138] возник вопрос об определении области ее применимости и связанный с этим вопрос об усовершенствовании модели. В этом направлении в ряде работ еще в исходной модели для $T = 0$ было предложено учесть обменные и корреляционные эффекты [136, 218]. Уточнение обобщенной модели ТФ для вещества с заданной температурой и плотностью было проведено на основе разложения исходного гамильтониана по степеням постоянной Планка $\hbar$. В результате была построена модель ТФ с квантовыми и обменными поправками, или модель ТФП [52, 53, 47, 48].

Поправку $\delta V(r)$ к потенциалу ТФ в модели ТФП можно выразить следующим образом (см. §1 гл. VI):

$$\delta V(r) = \frac{\sqrt{2}}{6\pi\sqrt{\theta}} \left[r_0 \chi(x)/r + \frac{1}{2} I_{-1/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) - \frac{1}{2} I_{-1/2} [\phi(1)] - \chi(1) \right], \quad (19)$$

где $x = r/r_0$, $\phi(x)$ — решение уравнения ТФ (см. формулу (17) из §1 гл. I), $\chi(x)$ — решение линейного неоднородного уравнения

$$\chi''(x) = \frac{\sqrt{2\theta} r_0^2}{\pi} \left\{ 2I_{-1/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) \chi(x) + 7x \left[I_{-1/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) \right]^2 - \right. \\ \left. - x I_{1/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) I_{-3/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) \right\} \quad (20)$$

с граничными условиями $\chi(0) = 0$, $\chi(1) = \chi'(1)$.

Для уточнения модели ТФ, даже в первом приближении, учета квантовых, обменных и корреляционных поправок оказалось недостаточно, так как кроме регулярных поправок, т.е. полученных путем разложения гамильтониана в ряд по степеням постоянной Планка $\hbar$, существенную роль могут играть так называемые осцилляционные поправки, связанные с оболочечными эффектами. Именно оболочечными эффектами объясняются осцилляции величин нормальной плотности различных веществ в зависимости от их атомного номера Z . Напомним, что при получении электронной плотности по модели Томаса–Ферми с помощью выражения (14) была проведена замена $\sin^2(\xi + \pi/4)$ на $1/2$. Если такой замены не производить, то можно провести прибли-

женный учет оболочечных эффектов и получить аналитические формулы для расчета электронной плотности, качественно передающие ее осцилляции [55].

Область применимости рассмотренных моделей ограничена малостью поправок, причем получаемые в результате использования моделей с поправками атомный потенциал, волновые функции и соответствующая им электронная плотность остаются не согласованными между собой. Более последовательным подходом, не требующим малости поправок и в то же время более точным и простым, является подход, явно учитывающий оболочечную структуру атомов, т.е. основанный на вычислении волновых функций электронов и применении моделей самосогласованного поля.

§ 2. Волновые функции дискретного спектра

При температуре $T \sim 1$ кэВ знания потенциала Томаса–Ферми практически достаточно для решения многих задач физики высокотемпературной плазмы. Однако и при низких температурах отличие потенциала Томаса–Ферми от потенциала Хартри–Фока–Слэтера, соответствующего более совершенной физической модели, не слишком велико. Поэтому, используя потенциал Томаса–Ферми, можно без больших вычислительных затрат легко получать различные характеристики вещества, исследовать качественное поведение этих характеристик в зависимости от температуры и плотности и т.п. Кроме того, потенциал Томаса–Ферми практически всегда служит хорошим начальным приближением при проведении расчетов самосогласованного поля с помощью более сложных квантовомеханических моделей.

Для получения одноэлектронных волновых функций необходимо решать уравнение Шрёдингера с некоторым самосогласованным центрально-симметричным потенциалом $V(r)$. Различные методы решения уравнения Шрёдингера — аналитические, приближенные и численные — рассмотрены в дополнении, приведенном в конце книги. В настоящем параграфе излагается практическое применение этих методов и анализируется их эффективность.

1. Численные методы решения уравнения Шрёдингера.

При проведении итераций для получения самосогласованных атомных потенциалов приходится сотни, а иногда даже тысячи раз решать уравнение Шрёдингера с заданным потенциалом $V(r)$. В результате эффективность методов нахождения самосогласованных потенциалов в значительной степени определяется эффективностью метода решения уравнения Шрёдингера

$$-\frac{1}{2}R''_{nl} + \left[-V(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} \right] R_{nl} = \varepsilon_{nl} R_{nl} \quad (0 < r < r_0). \quad (1)$$

Граничные условия для радиальной функции $R_{n\ell}(r)$ при $r = 0$ определяются ограниченностью функции $R_{n\ell}(r)/r$ в нуле, что дает $R_{n\ell}(0) = 0$. При $r = r_0$ в зависимости от физических условий и используемых методов граничные условия могут быть достаточно разнообразными: $R_{n\ell}(r_0) = 0$, $(R_{n\ell}(r)/r)' \Big|_{r=r_0} = 0$ или периодические условия (некоторый вариант таких условий рассмотрен в § 1 гл. IV).

При решении уравнения (1) в § 2 и § 3 настоящей главы в качестве потенциала $V(r)$ будет использоваться, как правило, потенциал Томаса–Ферми $V(r)$. Рассмотрим, прежде всего, задачу нахождения дискретного спектра энергий уравнения (1) с условием равенства нулю волновой функции и ее производной при $r_0 \rightarrow \infty$. Одним из первых расчеты для свободного атома проводил Д. Хартри еще без применения компьютера [150]. Для решения уравнения Шрёдингера использовался метод Нумерова и некоторая итерационная схема нахождения собственных значений энергии $\varepsilon_{n\ell}$ (см. также [141]).

Более эффективным является *фазовый метод* [104, 85], основанный на использовании квазиклассического приближения и обобщении условия Бора–Зоммерфельда. Фазовый метод позволяет за две–три итерации найти собственные значения энергии с высокой точностью, причем этот метод оказался мало чувствительным к выбору начального приближения и тем самым исключительно надежным и достаточно экономичным при расчете самосогласованных потенциалов в широкой области температур и плотностей [78].

Для сравнения применялся также *метод обратных итераций* [78], который оказался более быстрым, однако, менее надежным, так как для него требуется достаточно точное начальное значение энергии, что не всегда выполнимо при проведении массовых расчетов.

2. Водородоподобные и квазиклассические волновые функции. Кроме прямых численных методов существуют различные приближенные методы решения уравнения (1), опирающиеся на аналитическое представление волновых функций.

Наиболее удобными с точки зрения их дальнейшего использования являются *водородоподобные волновые функции*

$$R_{n\ell}^H(r) = \frac{\sqrt{Z_{n\ell}}}{n} \sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{(n+\ell)!}} e^{-x/2} x^{\ell+1} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(x), \quad (2)$$

где $x = 2Z_{n\ell}r/n$, $L_m^\alpha(x)$ — полиномы Лагерра, а величина эффективного заряда $Z_{n\ell}$ подбирается специальным образом, например, *методом пробного потенциала* (см. дополнение, § 3, п. 3).

С помощью водородоподобных волновых функций легко вычисляются такие величины как силы осцилляторов, вероятности различных радиационных и столкновительных процессов, другие характеристики

атомов. Собственные значения энергии, соответствующие волновой функции (2), определяются по формуле

$$\varepsilon_{n\ell}^H = -\frac{Z_{n\ell}^2}{2n^2} + A_{n\ell}, \quad (3)$$

где $A_{n\ell}$ — постоянная внешней экранировки.

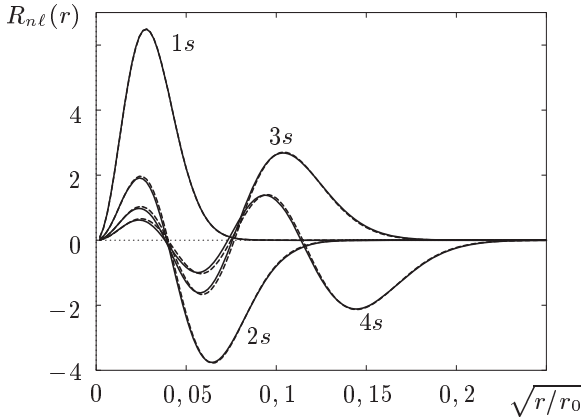


Рис. 2.5. Радиальные волновые функции $R_{n\ell}(r)$ в зависимости от $x = \sqrt{r/r_0}$, вычисленные в водородоподобном приближении (штриховая линия) и путем численного решения уравнения Шрёдингера (сплошная линия). Приведены графики $R_{n\ell}(r)$ для главных квантовых чисел $n = 1, 2, 3, 4$ и $\ell = 0$ (количество нулей соответствующей функции равно $n - 1$). Расчет проведен в потенциале ТФ для золота при $T = 1$ кэВ, $\rho = 0,1$ г/см³

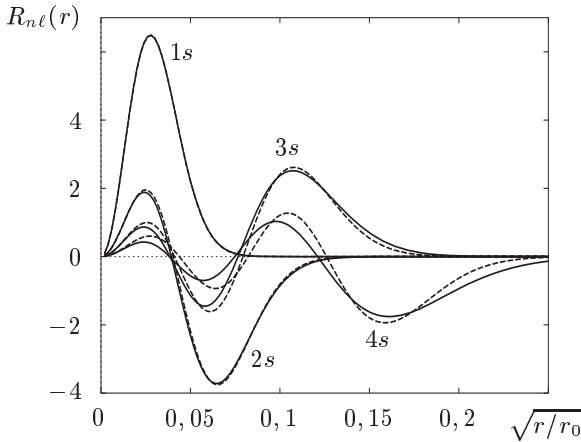


Рис. 2.6. Водородоподобные и численные радиальные функции для $n = 1, 2, 3, 4$, $\ell = 0$ в потенциале ТФ для золота при $T = 0,01$ кэВ, $\rho = 0,1$ г/см³

Водородоподобные волновые функции и численные решения уравнения Шрёдингера с потенциалом Томаса-Ферми, полученные для золота ($T = 1$ кэВ, $\rho = 0,1$ г/см³), приведены на рис. 2.5. Для сокращения места радиальные функции рассмотрены лишь при $\ell = 0$, так как при $\ell \neq 0$ совпадение приближенных функций с точными гораздо лучше. При низких температурах результаты могут быть не настолько хороши (см. рис. 2.6), так как водородоподобное приближение работает лишь тогда, когда атомный потенциал близок к кулоновскому в некоторой существенной для волновой функции области. Условие применимости водородоподобных волновых функций выполняется тем лучше, чем выше температура вещества, однако в некоторых случаях, например, для первой оболочки, водородоподобное приближение применимо практически всегда, за исключением, быть может, случаев заполненной первой оболочки для элементов с малым Z .

Впрочем, графической близости приближенных волновых функций к точным может оказаться недостаточно. Более надежно о качестве приближенных функций можно судить по точности выполнения условий ортогональности, по погрешности вычисления матричных элементов и т.п. Так, например, условия ортогональности одноэлектронных волновых функций для различных значений главного квантового числа n при совпадающих ℓ приводят к равенству $\int R_{n\ell}(r)R_{n'\ell}(r)dr = 0$ ($n \neq n'$), которое для водородоподобных функций при $Z_{n\ell} \neq Z_{n'\ell}$ выполняется лишь приближенно. При различных значениях ℓ волновые функции ортогональны за счет сферических гармоник $Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$.

Более точные волновые функции по сравнению с водородоподобными дает *улучшенное квазиклассическое приближение*, построенное на основе функций Бесселя (см. дополнение, §4). В связи с этим квазиклассические волновые функции могут использоваться в более широком интервале температур и плотностей. Надо, однако, иметь в виду, что квазиклассические функции менее удобны по сравнению с водородоподобными с точки зрения получения аналитических формул для вычисления сечений радиационных процессов.

В квазиклассическом приближении значение энергии $\varepsilon = \varepsilon_{n\ell}^s$ вычисляется из условия квантования Бора-Зоммерфельда (индекс s — от английского слова *semiclassical*, в дальнейшем может использоваться также обозначение ВКБ)

$$\int_{r_1}^{r_2} p(r)dr = \pi \left(n - \ell - \frac{1}{2} \right), \quad (4)$$

где

$$p(r) = \sqrt{2 \left[\varepsilon + V(r) - \frac{(\ell + 1/2)^2}{2r^2} \right]}, \quad (5)$$

r_1, r_2 — точки поворота ($p(r_1) = p(r_2) = 0, r_2 > r_1$).

Радиальные волновые функции имеют вид

$$R(r) = \begin{cases} \frac{C}{\pi} \sqrt{\frac{\xi}{|p|}} K_{1/3}(\xi) & (p^2(r) \leq 0), \\ \frac{C}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{\xi}{p}} [J_{-1/3}(\xi) + J_{1/3}(\xi)] & (p^2(r) \geq 0), \end{cases} \quad (6)$$

где

$$p = p(r), \quad \xi = \xi(r) = \left| \int_{\tilde{r}}^r p(r') dr' \right|,$$

$\tilde{r}$ — точка поворота, $\varepsilon = \varepsilon_{n\ell}^s$, C — нормировочная постоянная.

Рассмотрим некоторые особенности применения формул (4)–(6) в зависимости от выбора точки поворота $\tilde{r}$. Пусть

$$R_{n\ell}^{(1)}(r) = \begin{cases} \frac{C_1}{\pi} \sqrt{\frac{\xi}{|p|}} K_{1/3}(\xi) & (r \leq r_1), \\ \frac{C_1}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{\xi}{p}} [J_{-1/3}(\xi) + J_{1/3}(\xi)] & (r_1 \leq r < r_2), \end{cases}$$

где

$$\xi = \left| \int_{r_1}^r p(r') dr' \right|;$$

$$R_{n\ell}^{(2)}(r) = \begin{cases} \frac{C_2}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{\xi}{p}} [J_{-1/3}(\xi) + J_{1/3}(\xi)] & (r_1 < r \leq r_2), \\ \frac{C_2}{\pi} \sqrt{\frac{\xi}{|p|}} K_{1/3}(\xi) & (r \geq r_2), \end{cases}$$

где

$$\xi = \left| \int_{r_2}^r p(r') dr' \right|.$$

Функция $R_{n\ell}^{(1)}(r)$ имеет особенность при $r = r_2$, а функция $R_{n\ell}^{(2)}(r)$ — при $r = r_1$. Изменяя значение энергии ε , можно построить квазиклассическую волновую функцию без особенностей путем сшивания функций $R_{n\ell}^{(1)}(r)$ и $R_{n\ell}^{(2)}(r)$ и их производных в некоторой промежуточной точке $r = r^*$ ($r_1 < r^* < r_2$). Однако для получения волновой

функции, непрерывной вместе с производной, лучше воспользоваться на интервале (r_1, r_2) интерполяцией

$$R_{n\ell}^S(r) = [1 - a(r)]R_{n\ell}^{(1)}(r) + a(r)R_{n\ell}^{(2)}(r), \quad a(r) = \frac{\int_{r_1}^r p(r) dr}{\int_{r_1}^{r_2} p(r) dr}. \quad (7)$$

Здесь коэффициенты интерполяции подобраны таким образом, что в точках поворота r_1 и r_2 выполняются условия непрерывности волновой функции и ее первой производной. Заметим, что в некотором интервале энергий, полученная по формуле (7) радиальная функция не будет иметь изломов независимо от того, выполняется или нет условие Бора–Зоммерфельда. Поэтому, если известны значения энергии более точные, чем $\varepsilon_{n\ell}^S$, их можно также использовать для получения волновой функции по формуле (7).

При практических вычислениях удобно использовать таблицы функций $K_{1/3}(\xi)$ и $J_{-1/3}(\xi) + J_{1/3}(\xi)$. Кроме того, чтобы избежать деления малых величин $\xi(r)$ и $p(r)$ друг на друга в окрестности точек поворота, волновую функцию при $\xi \sim 0$ можно представить в виде

$$R_{n\ell}^S(r) = A_1 + A_2 \xi^{2/3} \quad (\xi \leq 0, 1) \quad (8)$$

с коэффициентами A_1 и A_2 , вычисленными в соответствии с (6) ($A_2 = \pm 0,955275 A_1$).

При $T = 1$ кэВ, $\rho = 0,1$ г/см³ для всех рассмотренных n и ℓ квазиклассические и точные волновые функции на графиках практи-

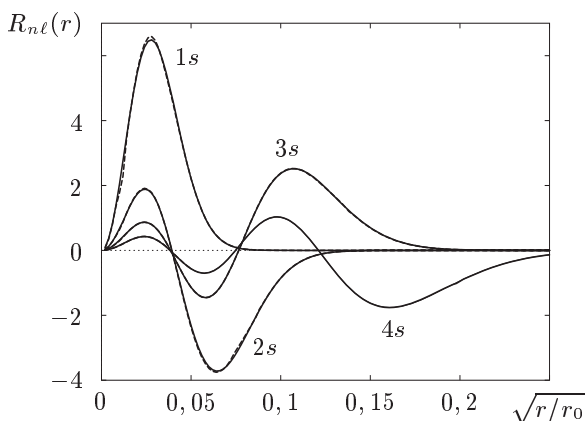


Рис. 2.7. Квазиклассические и численные радиальные функции для $n = 1, 2, 3, 4$, $\ell = 0$ в потенциале ТФ для золота при $T = 0,01$ кэВ, $\rho = 0,1$ г/см³ (ср. с рис. 2.6)

Таблица 2.1. Отличия приближенных энергий уровней $\delta = (\varepsilon_{n\ell} - \tilde{\varepsilon}_{n\ell})/\varepsilon_{n\ell} \cdot 100\%$ от точных значений $\varepsilon_{n\ell}$ в эВ в потенциале ТФ для золота при $T = 1$ кэВ, $\rho = 0,1$ г/см³. Приведены также отклонения Δ приближенных волновых функций от численного решения уравнения Шрёдингера (величина $\Delta = \Delta_{n\ell}$ получена по формуле (9) и умножена на 100 %)

		$ \varepsilon_{n\ell} $	$\delta \%$		$\Delta \%$	
n	ℓ	Шрёд.	Н	ВКБ	Н	ВКБ
1	0	77532	0,01	1,73	0,29	1,95
2	0	16992	-0,03	-0,12	2,68	1,35
2	1	16573	0,05	0,03	1,29	2,67
3	0	7039	-0,07	0,06	4,56	2,08
3	1	6883	0,03	-0,12	3,54	2,02
3	2	6645	0,04	-0,09	1,33	2,35
4	0	3794	-0,09	-0,10	5,20	0,83
4	1	3728	0,04	0,04	3,97	0,73
4	2	3636	0,04	-0,07	1,74	0,75
4	3	3576	0,00	0,03	0,44	1,64
5	0	2336	-0,11	-0,05	5,50	0,88
5	1	2302	0,03	0,06	4,21	0,43
5	2	2257	0,05	-0,09	1,98	1,19
5	3	2228	0,01	-0,04	0,52	0,44
5	4	2220	0,00	0,03	0,10	1,84
6	0	1558	-0,14	0,01	5,65	1,22
6	1	1538	0,02	0,13	4,35	0,86
6	2	1513	0,03	-0,02	2,09	1,10
6	3	1496	0,01	-0,06	0,60	0,36
6	4	1491	0,00	-0,02	0,15	0,53
6	5	1490	0,00	-0,01	0,05	1,89

Таблица 2.2. Отличия приближенных энергий и волновых функций от точных для золота при $T = 0,01$ кэВ, $\rho = 0,1$ г/см³ (обозначения см. в табл. 2.1)

		$ \varepsilon_{n\ell} $	δ		Δ	
n	ℓ	Шрёд.	Н	ВКБ	Н	ВКБ
1	0	72242	0,00	1,83	0,31	1,95
2	0	12015	-0,10	0,19	3,71	1,69
2	1	11523	0,09	0,38	1,95	2,93
3	0	2854	-0,59	0,02	11,99	0,57
3	1	2627	0,15	-0,03	11,03	0,72
3	2	2208	1,31	0,00	6,16	1,88
4	0	672,5	-1,48	0,33	27,44	0,56
4	1	576,3	1,46	0,37	27,46	0,56
4	2	401,3	6,47	0,46	27,21	0,59
4	3	169,7	—	1,29	—	1,20
5	0	143,5	—	0,01	—	0,91
5	1	111,4	—	0,12	—	1,06
5	2	59,84	—	-0,84	—	1,35
6	0	38,31	—	-0,34	—	0,79

чески совпадают. Хорошая точность имеет место и при более низких температурах (см. рис. 2.7) в отличие от водородоподобных функций, которые хорошо описывают спектр лишь для внутренних оболочек с малыми квантовыми числами.

В табл. 2.1 и 2.2 приведены относительные ошибки δ в энергиях уровней, полученных в потенциале ТФ различными методами. Кроме того, приведены средние квадратичные отклонения $\Delta = \Delta_{n\ell}$ приближенных волновых функций от численных решений, которые вычислялись по формуле

$$\Delta_{n\ell} = \sqrt{\int_0^{r_0} [\tilde{R}_{n\ell}(r) - R_{n\ell}(r)]^2 dr}, \quad (9)$$

где $\tilde{R}_{n\ell}(r)$ — соответствующая квазиклассическая или водородоподобная волновая функция. Величина $\Delta_{n\ell}^2$ соответствует квадрату относительной ошибки, усредненной с весом $R_{n\ell}^2(r)$:

$$\Delta_{n\ell}^2 = \int_0^{r_0} \left[\frac{\tilde{R}_{n\ell}(r) - R_{n\ell}(r)}{R_{n\ell}(r)} \right]^2 R_{n\ell}^2(r) dr.$$

Анализ результатов многочисленных расчетов, лишь малая часть которых проиллюстрирована в табл. 2.1, 2.2 и на рис. 2.5–2.7, позволяет сделать следующие выводы. При высоких температурах ($T \sim 1$ кэВ) водородоподобные волновые функции практически совпадают с точными (см. табл. 2.1). Для внутренних оболочек метод пробного потенциала дает хорошие результаты при любых температурах и плотностях (в том числе и для свободного атома). Для внешних оболочек с числом электронов $N_{n\ell} \geq 1$ при температурах $T \sim 0,01$ кэВ и ниже реальные радиальные функции далеки от водородоподобных. Впрочем, для элементов с большим Z физическая точность всех рассмотренных методов решения уравнения Шрёдингера практически одна и та же, как показывает сравнение с соответствующими численными решениями уравнения Дирака: отличие между релятивистскими и нерелятивистскими радиальными функциями значительно превышает погрешность решения уравнения Шрёдингера приближенными методами.

3. Релятивистские волновые функции. Для элементов с большим Z необходимо учитывать релятивистские эффекты и решать вместо уравнения Шрёдингера (1) систему уравнений (см. дополнение, § 2):

$$\begin{cases} \frac{d}{dr}F(r) + \frac{\kappa}{r}F(r) = \alpha \left[\varepsilon_{n\ell j} + V(r) + \frac{2}{\alpha^2} \right] G(r), \\ \frac{d}{dr}G(r) - \frac{\kappa}{r}G(r) = -\alpha [\varepsilon_{n\ell j} + V(r)] F(r), \end{cases} \quad (10)$$

где $F(r) = F_{n\ell j}(r) = rf(r)$ и $G(r) = G_{n\ell j}(r) = rg(r)$ — так называемые спинорные орбитали Дирака; $f(r)$ и $g(r)$ — большая и малая радиальные компоненты волновой функции, ℓ — орбитальное квантовое число, $j = \ell \pm 1/2$ — квантовое число полного момента ($j = 1/2$ при $\ell = 0$); $\varkappa = -2(j - \ell)(j + 1/2) = \pm(j + 1/2)$, или $\varkappa = -\ell - 1$ при $j = \ell + 1/2$ и $\varkappa = \ell$ при $j = \ell - 1/2$.

Численный метод решения системы уравнений (10) можно построить, используя методы решения уравнения Шрёдингера, в частности фазовый метод (см. дополнение, § 5). Для этого достаточно воспользоваться заменой [152, 222]:

$$F(r) = \sqrt{\eta(r)} P(r), \quad G(r) = \sqrt{\chi(r)} Q(r), \quad (11)$$

где

$$\eta(r) = \alpha \left[\varepsilon + V(r) + \frac{2}{\alpha^2} \right], \quad \chi(r) = \alpha[\varepsilon + V(r)]. \quad (12)$$

В результате для каждой из функций $P(r)$ и $Q(r)$ получим уравнения, имеющие вид уравнения Шрёдингера. Так, для функции $P(r)$ находим

$$P'' + k^2(r)P = 0, \quad (13)$$

$$k^2(r) = \eta\chi - \frac{3}{4} \left(\frac{\eta'}{\eta} \right)^2 + \frac{1}{2} \frac{\eta''}{\eta} - \frac{\varkappa}{r} \frac{\eta'}{\eta} - \frac{\varkappa(\varkappa + 1)}{r^2}.$$

Аналогично записывается уравнение для малой компоненты $Q(r)$, которое можно получить из (13) путем замены $P(r) \rightarrow Q(r)$, $\eta(r) \rightarrow \chi(r)$, $\chi(r) \rightarrow \eta(r)$, $\varkappa \rightarrow -\varkappa$.

Для получения *водородоподобных функций* $\tilde{F}(r) = F_{n\ell j}^H(r)$ и $\tilde{G}(r) = G_{n\ell j}^H(r)$ будем использовать по аналогии с нерелятивистским случаем решения системы (10) с потенциалом $\tilde{V}(r) = Z_{n\ell j}/r - A_{n\ell j}$. Эффективный заряд $Z_{n\ell j}$ и постоянную внешней экранировки $A_{n\ell j}$ находим методом пробного потенциала из условия минимума функционала [84]

$$J(Z_{n\ell j}) = \int_0^{r_0} [rV(r) - r\tilde{V}(r)]^2 \left[\tilde{F}^2(r) + \tilde{G}^2(r) \right] dr \quad (14)$$

при дополнительном условии

$$\int_0^{r_0} [V(r) - \tilde{V}(r)] \left[\tilde{F}^2(r) + \tilde{G}^2(r) \right] dr = 0, \quad (15)$$

где

$$\begin{aligned}\tilde{F}(r) &= F_{n\ell j}^H(r) = C_{n\ell j} x^\nu e^{-x/2} \left[f_1 x L_{n-j-3/2}^{2\nu+1}(x) + f_2 L_{n-j-1/2}^{2\nu-1}(x) \right], \\ \tilde{G}(r) &= G_{n\ell j}^H(r) = C_{n\ell j} x^\nu e^{-x/2} \left[g_1 x L_{n-j-3/2}^{2\nu+1}(x) + g_2 L_{n-j-1/2}^{2\nu-1}(x) \right],\end{aligned}\quad (16)$$

$$x = 2ar/\alpha, \quad \nu = \sqrt{(j+1/2)^2 - \zeta^2}, \quad \zeta = \alpha Z_{n\ell j},$$

$$a = \frac{\zeta}{\sqrt{(n-j-1/2+\nu)^2 + \zeta^2}},$$

$$C_{n\ell j} = \frac{a}{2\nu(\kappa - \nu)\alpha^{1/2}\zeta} \sqrt{\frac{(\kappa - \nu)(n-j-1/2)! [a\kappa(n-j-1/2+\nu) - \zeta\nu]}{\Gamma(n-j-1/2+2\nu)}},$$

$$f_1 = \frac{a\zeta^2}{a\kappa(n-j-1/2+\nu) - \zeta\nu}, \quad f_2 = \kappa - \nu, \quad g_1 = \frac{\kappa - \nu}{\zeta} f_1, \quad g_2 = \zeta.$$

Для $j = n - 1/2$ в формулах (16) следует полагать $L_{-1}^{2\nu+1}(x) = 0$.

Уровни энергии $\varepsilon_{n\ell j}^H$ вычисляются по формуле (см. дополнение, § 2):

$$\varepsilon_{n\ell j}^H = -\frac{Z_{n\ell j}^2/\tilde{n}^2}{1 + \zeta^2/\tilde{n}^2 + \sqrt{1 + \zeta^2/\tilde{n}^2}} + A_{n\ell j}, \quad (17)$$

где

$$\tilde{n} = n - \frac{\zeta^2}{(j+1/2) + \sqrt{(j+1/2)^2 - \zeta^2}},$$

$$A_{n\ell j} = \int_0^{r_0} \left[\frac{Z_{n\ell j}}{r} - V(r) \right] [F_{n\ell j}^2(r) + G_{n\ell j}^2(r)] dr.$$

Как можно видеть из формул (16), зависимость релятивистских водородоподобных волновых функций от эффективного заряда ядра $Z_{n\ell j}$ имеет довольно сложный вид по сравнению с нерелятивистскими. Поэтому использование для поиска минимума функционала (14) итерационного метода, аналогичного (7) из § 3 дополнения, приводит к громоздким формулам. На практике оказалось удобнее вычислять $Z_{n\ell j}$ непосредственно из условия минимума интеграла в правой части (14), используя метод парабол.

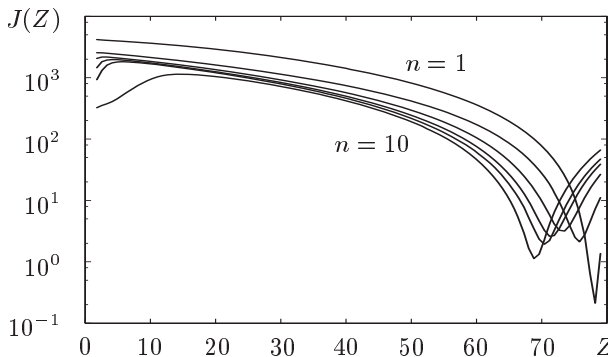


Рис. 2.8. Зависимость функционала J от $Z = Z_{nlj}$ в потенциале ТФ для золота при $T = 1$ кэВ, $\rho = 0,1$ г/см³. Приведены графики для главных квантовых чисел $n = 1, 2, 3, 4, 5, 10$, $\ell = 0$ и $j = 1/2$

Таблица 2.3. Эффективные заряды в потенциале ТФ для золота при $T = 1$ кэВ, $\rho = 0,1$ г/см³, полученные методом пробного потенциала

n	ℓ	j	Z_{nlj}	Z_{nl}	n	ℓ	j	Z_{nlj}	Z_{nl}
1	0	1/2	78,09	77,87	5	1	3/2	68,85	
2	0	1/2	75,91	74,95	5	2	3/2	67,57	67,40
2	1	1/2	74,66	73,45	5	2	5/2	67,46	
2	1	3/2	73,65		5	3	5/2	66,57	66,53
3	0	1/2	73,34	72,24	5	3	7/2	66,54	
3	1	1/2	72,10	70,92	5	4	7/2	66,26	66,25
3	1	3/2	71,17		5	4	9/2	66,25	
3	2	3/2	68,75	68,49	6	0	1/2	69,68	68,99
3	2	5/2	68,56		6	1	1/2	68,85	68,15
4	0	1/2	71,54	70,58	6	1	3/2	68,33	
4	1	1/2	70,43	69,44	6	2	3/2	67,28	67,13
4	1	3/2	69,68		6	2	5/2	67,18	
4	2	3/2	68,05	67,83	6	3	5/2	66,48	66,45
4	2	5/2	67,91		6	3	7/2	66,46	
4	3	5/2	66,65	66,61	6	4	7/2	66,23	66,23
4	3	7/2	66,63		6	4	9/2	66,23	
5	0	1/2	70,42	69,62	6	5	9/2	66,17	66,17
5	1	1/2	69,46	68,65	6	5	11/2	66,17	

Типичный вид функционала $J(Z_{nlj})$ при высоких температурах приведен на рис. 2.8, где расчет проводился для золота ($T = 1$ кэВ, $\rho = 0,1$ г/см³). Функционал J при заданных n, ℓ, j имеет единственный минимум, что всегда выполняется при высоких температурах. При уменьшении температуры для больших значений главных квантовых чисел n возможно появление стационарных участков и последующее исчезновение минимума. Это означает, что для таких n не существует водородоподобного состояния. Результаты расчетов эффективных зарядов Z_{nlj} и Z_{nl} различными методами приведены в табл. 2.3.

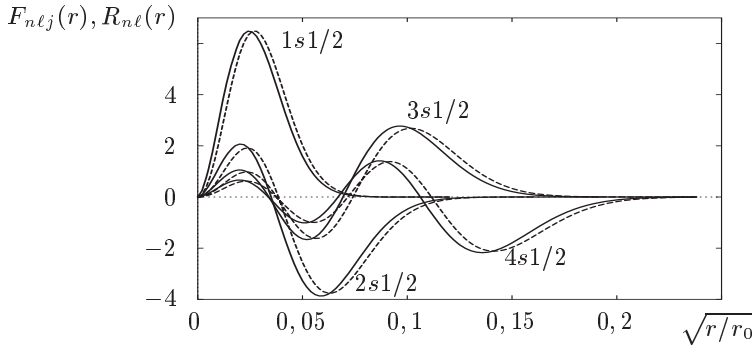


Рис. 2.9. Большие компоненты $F_{nlj}(r)$ релятивистских радиальных волновых функций и решения уравнения Шрёдингера $R_{nl}(r)$ (штриховая линия). Расчет проведен в потенциале ТФ для золота $T = 1$ кэВ, $\rho = 0,1$ г/см³

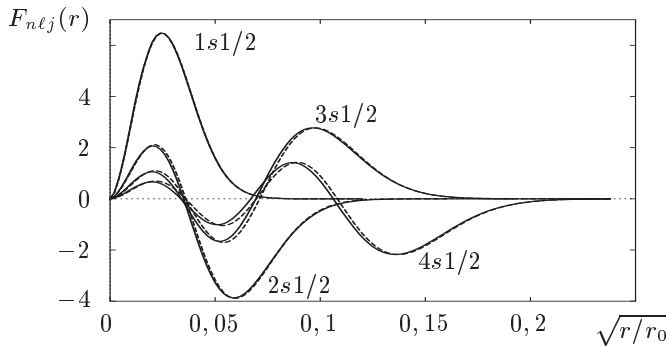


Рис. 2.10. Большие компоненты водородоподобных релятивистских радиальных волновых функций (штриховая линия) и численные решения уравнения Дирака (сплошная линия). Приведены графики для главных квантовых чисел $n = 1, 2, 3, 4$, $\ell = 0$, $j = 1/2$. Расчет проведен в потенциале ТФ для золота $T = 1$ кэВ, $\rho = 0,1$ г/см³

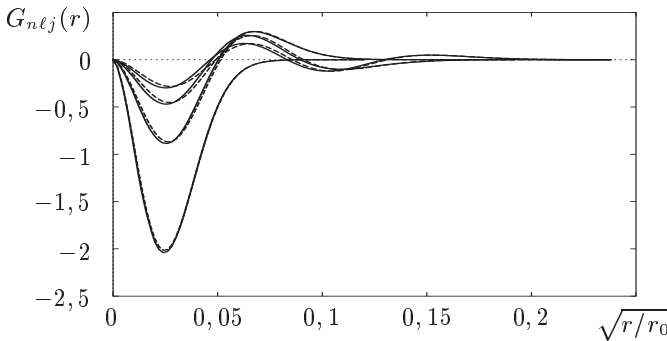


Рис. 2.11. Малые компоненты $G_{nlj}(r)$ водородоподобных радиальных функций (штриховая линия) и численные решения уравнения Дирака (сплошная линия). Расчет проведен в потенциале ТФ для золота $T = 1$ кэВ, $\rho = 0,1$ г/см³, $n = 1, 2, 3, 4$, $\ell = 0$, $j = 1/2$

Сравнение релятивистских волновых функций с нерелятивистскими проведено на рис. 2.9. На рис. 2.10, 2.11 проведено сравнение водородоподобных радиальных функций и численных решений уравнения Дирака. Отличие водородоподобного приближения от численного решения уравнения Дирака в зависимости от n может носить немонотонный характер. Например, при $n = 3$ отличие от нерелятивистской функции заметней, чем при $n = 1$ (см. рис. 2.9). Расчеты также показали, что роль релятивистских эффектов при $\ell = 0$ заметна даже для больших n , что связано с поведением релятивистских функций вблизи $r = 0$. При увеличении ℓ различие в волновых функциях быстро уменьшается.

Таблица 2.4. Энергии уровней в эВ в потенциале ТФ для золота при $T = 1$ кэВ, $\rho = 0,1$ г/см³, вычисленные в различных приближениях

			$ \varepsilon_{n\ell j} $			$ \varepsilon_{n\ell} $
n	ℓ	j	Дирак	Н	ВКБ	Шрёд.
1	0	1/2	85819	85824	87191	77532
2	0	1/2	19314	19317	19406	16992
2	1	1/2	18824	18812	18655	16573
2	1	3/2	16946	16939	16901	
3	0	1/2	7755	7756	7784	7039
3	1	1/2	7569	7561	7521	6883
3	1	3/2	7071	7068	7077	
3	2	3/2	6814	6811	6810	6645
3	2	5/2	6698	6696	6699	
4	0	1/2	4100	4100	4113	3794
4	1	1/2	4022	4017	4001	3728
4	1	3/2	3821	3820	3817	
4	2	3/2	3722	3720	3719	3636
4	2	5/2	3674	3672	3669	
4	3	5/2	3609	3609	3605	3576
4	3	7/2	3590	3590	3584	
5	0	1/2	2493	2493	2497	2336
5	1	1/2	2454	2451	2443	2302
5	1	3/2	2354	2353	2352	
5	2	3/2	2305	2304	2303	2257
5	2	5/2	2281	2280	2280	
5	3	5/2	2250	2250	2248	2228
5	3	7/2	2240	2240	2237	
5	4	7/2	2230	2231	2229	2220
5	4	9/2	2225	2225	2222	
6	0	1/2	1649	1649	1651	1558
6	1	1/2	1627	1625	1620	1538
6	1	3/2	1570	1569	1569	
6	2	3/2	1542	1542	1541	1513
6	2	5/2	1528	1528	1528	
6	3	5/2	1511	1511	1509	1496
6	3	7/2	1505	1505	1505	
6	4	7/2	1499	1499	1498	1491
6	4	9/2	1496	1496	1495	
6	5	9/2	1495	1495	1494	1490
6	5	11/2	1493	1493	1492	

Таблица 2.5. Энергии уровней в эВ в потенциале ТФ для золота при $T = 0,01$ кэВ, $\rho = 0,1$ г/см³, вычисленные в различных приближениях

			$ \varepsilon_{nlj} $			$ \varepsilon_{nl} $
n	ℓ	j	Дирак	Н	ВКБ	Шрёд.
1	0	1/2	80522	80534	81885	72242
2	0	1/2	14275	14283	14327	12015
2	1	1/2	13715	13701	13518	11523
2	1	3/2	11883	11871	11887	
3	0	1/2	3432	3436	3455	2854
3	1	1/2	3174	3160	3121	2627
3	1	3/2	2771	2766	2760	
3	2	3/2	2334	2306	2317	2208
3	2	5/2	2247	2222	2241	
4	0	1/2	824,4	821,6	826,4	672,5
4	1	1/2	713,5	694,9	700,2	576,3
4	1	3/2	615,6	605,6	612,1	
4	2	3/2	432,9	407,3	427,8	401,3
4	2	5/2	413,4	390,8	410,0	
4	3	5/2	176,1	151,7	173,9	169,7
4	3	7/2	172,1	148,2	170,0	
5	0	1/2	178,6	172,3	178,3	143,5
5	1	1/2	139,1	125,2	136,6	111,4
5	1	3/2	119,5	110,0	119,1	
5	2	3/2	64,22	59,38	64,10	59,84
5	2	5/2	61,64	57,94	61,60	
5	3	5/2	15,73	4,06	16,76	15,51
5	3	7/2	15,61	4,06	16,61	
6	0	1/2	44,88	50,08	45,36	38,31
6	1	1/2	34,54	49,54	34,36	29,62
6	1	3/2	31,10	45,27	31,19	
6	2	3/2	17,39	2,18	17,34	16,60
6	2	5/2	16,94	2,18	16,88	

Для получения релятивистских радиальных функций в *квазиклассическом приближении* достаточно воспользоваться формулами (11), (12) и методом ВКБ для уравнения (13). Собственные значения энергии, полученные различными методами, приведены в табл. 2.4, 2.5. При рассматриваемых условиях отличия в значениях энергии, полученных путем численного решения уравнения Дирака, и погрешности водородоподобного приближения не превышают 1%, в то время как релятивистские значения отличаются от нерелятивистских более чем на 10%.

Погрешности релятивистских волновых функций для водородоподобного и квазиклассического приближений аналогичны погрешностям для уравнения Шрёдингера, приведенным в табл. 2.1 и 2.2. Сравнение самих решений уравнения Шрёдингера и Дирака в этом случае показывает, что релятивистские поправки существенно превышают погрешности приближенных методов.

§ 3. Волновые функции непрерывного спектра

1. Уравнение Шрёдингера. В нерелятивистском приближении для вычисления волновой функции электрона с заданной энергией ε , принадлежащей непрерывному спектру, требуется решить уравнение Шрёдингера

$$-\frac{1}{2}R''_{\varepsilon\ell} + \left[-V(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} \right] R_{\varepsilon\ell} = \varepsilon R_{\varepsilon\ell} \quad (1)$$

$$(0 < r < r_0)$$

с граничным условием $R_{\varepsilon\ell}(r)|_{r=0} = 0$, обеспечивающим отсутствие бесконечностей на интервале интегрирования, и с каким-либо условием нормировки. В практических расчетах, выполняемых в пределах сферической атомной ячейки, нормировка функции $R_{\varepsilon\ell}(r)$ обычно определяется из условия, чтобы величина $R_{\varepsilon\ell}^2(r) dr d\varepsilon$ давала возможное число состояний электрона в интервале энергий $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$, принадлежащих сферическому слою $(r, r + dr)$, так что

$$\int_0^{r_0} R_{\varepsilon\ell}^2(r) dr = w(\varepsilon), \quad (2)$$

где $w(\varepsilon)$ — плотность числа состояний электрона с данным ℓ и определенным направлением спина в сферической ячейке, рассчитанная на единичный интервал энергии.

В квазиклассическом приближении (см. формулу (14) из § 3 гл. I)

$$R_{\varepsilon\ell}^2(r) dr d\varepsilon = \frac{2}{\pi p_{\varepsilon\ell}(r)} \sin^2 \left(\xi + \frac{\pi}{4} \right) dr d\varepsilon \approx \frac{dr dp}{\pi},$$

$$p = p_{\varepsilon\ell}(r) = \sqrt{2\varepsilon + 2V(r) - \frac{(\ell + 1/2)^2}{r^2}},$$

что совпадает с числом возможных состояний электрона (без учета спина), отнесенных к соответствующему элементу фазового пространства $dr dp$. При этом

$$w(\varepsilon) \approx \frac{1}{\pi} \int_{\tilde{r}}^{r_0} \frac{dr}{p_{\varepsilon\ell}(r)} \quad (\tilde{r} = \tilde{r}_{\varepsilon\ell} - \text{точка поворота}). \quad (3)$$

Полученное выражение для $w(\varepsilon)$ можно использовать для нормировки решений уравнения (1) в соответствии с условием (2). Как

видно из (2), размерность функций непрерывного спектра отличается от размерности функций дискретного спектра на множитель $1/\sqrt{\varepsilon}$ и при использовании волновых функций непрерывного спектра обычно необходимо проводить соответствующее интегрирование по энергии ε .

Функция $R_{\varepsilon\ell}(r)$ в квазиклассическом приближении, использующем функции Бесселя, имеет вид (см. дополнение, § 4)

$$R_{\varepsilon\ell}(r) = \begin{cases} \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{\xi}{|p|}} K_{1/3}(\xi) & (r \leq \tilde{r}), \\ \frac{1}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{\xi}{p}} [J_{-1/3}(\xi) + J_{1/3}(\xi)] & (r \geq \tilde{r}), \end{cases} \quad (4)$$

где

$$\xi = \xi(r) = \left| \int_{\tilde{r}}^r p(r') dr' \right|.$$

Используя асимптотику функций Бесселя и интерполяцию в окрестности точки поворота $\tilde{r}$, формулу (4) можно представить в виде, более удобном при проведении расчетов:

$$R_{\varepsilon\ell}(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2\pi|p|}} e^{-\xi} & (\xi \geq 0, 5; r < \tilde{r}), \\ \frac{\sqrt{2}}{3} \left[b(r)(r - \tilde{r}) + \frac{0,826994}{b(r)} \right] & (\xi < 0, 5), \\ \sqrt{\frac{2}{\pi p}} \sin\left(\xi + \frac{\pi}{4}\right) & (\xi \geq 0, 5; r > \tilde{r}), \end{cases} \quad (5)$$

$$b(r) = 1,11985 \left\{ \frac{2}{9r^2} [\varepsilon(r + \tilde{r}) + \tilde{r}V(\tilde{r})] \right\}^{1/6}.$$

При $r_0 \gg \tilde{r}$ квазиклассические функции (4) и (5) удовлетворяют условию нормировки (2), (3), так как

$$\int_0^{r_0} R_{\varepsilon\ell}^2(r) dr \approx \int_{\tilde{r}}^{r_0} \frac{2}{\pi p} \sin^2\left(\xi + \frac{\pi}{4}\right) dr \approx \frac{1}{\pi} \int_{\tilde{r}}^{r_0} \frac{dr}{p_{\varepsilon\ell}(r)}.$$

При этом, если $r_0 \rightarrow \infty$, то

$$\int_0^{\infty} R_{\varepsilon\ell}(r) R_{\varepsilon'\ell}(r) dr = \delta(\varepsilon - \varepsilon'), \quad (6)$$

что соответствует нормировке, обычно применяемой для волновых функций непрерывного спектра, имеющих при $r \rightarrow \infty$ асимптотику

$$R_{\varepsilon\ell}(r) \simeq \sqrt{\frac{2}{\pi k}} \sin(kr + \varphi_0), \quad (7)$$

где $k = \sqrt{2\varepsilon}$, φ_0 — некоторый сдвиг фазы, определяемый видом потенциала $V(r)$ и зависящий от ℓ и ε .

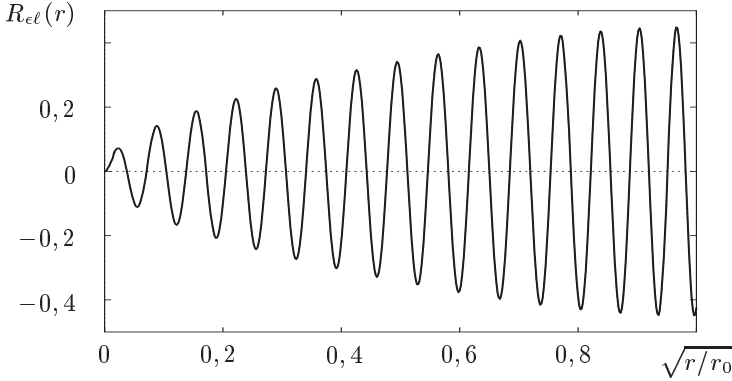


Рис. 2.12. Численное решение уравнения Шрёдингера (сплошная линия) и квазиклассическое приближение (5) для радиальных волновых функций непрерывного спектра в зависимости от $x = \sqrt{r/r_0}$ (в данном случае кривые совпали). Расчет проведен в потенциале ТФ для золота $T = 1$ кэВ, $\rho = 0,1$ г/см³, $\varepsilon = 136$ эВ, $\ell = 0$

В соответствии с (6), (7) при численном интегрировании уравнения (1) довольно часто применяют нормировку на δ -функцию по энергии, проверяя выполнение асимптотики (7) при достаточно больших r (см. например, [130]). Однако, исходя из (4), гораздо эффективнее проводить нормировку численных решений уравнения (1) уже при малых r , используя, например, производную $R'_{\varepsilon\ell}(r)$ в первом нуле $r = r^*$ функции $R_{\varepsilon\ell}(r)$:

$$\begin{cases} \left. \frac{dR_{\varepsilon\ell}(r)}{dr} \right|_{r=r^*} = -0,801952 \sqrt{p_{\varepsilon\ell}(r^*)}, \\ R_{\varepsilon\ell}(r^*) = 0. \end{cases} \quad (8)$$

Погрешность такой нормировки меньше 1% (см. формулу (29) из § 4 дополнения). Сравнение волновых функций непрерывного спектра при $\ell = 0$ и $\varepsilon = 136$ эВ, полученных различными методами, проведено на рис. 2.12. Как видно из рисунка, в практических расчетах вполне можно использовать формулы (5). Заметим, что с увеличением ℓ и ε применимость квазиклассического приближения становится более оправданной.

2. Уравнение Дирака. Релятивистские радиальные функции получают путем решения системы уравнений Дирака (см. (10) из §2)

$$\begin{cases} \frac{d}{dr} F_\varepsilon(r) + \frac{\varkappa}{r} F_\varepsilon(r) = \alpha \left[\varepsilon + V(r) + \frac{2}{\alpha^2} \right] G_\varepsilon(r), \\ \frac{d}{dr} G_\varepsilon(r) - \frac{\varkappa}{r} G_\varepsilon(r) = -\alpha [\varepsilon + V(r)] F_\varepsilon(r) \end{cases} \quad (9)$$

с граничными условиями $F_\varepsilon(0) = 0$, $G_\varepsilon(0) = 0$, где $F_\varepsilon(r) = F_{\varepsilon\ell j}(r)$, $G_\varepsilon(r) = G_{\varepsilon\ell j}(r)$, $\varkappa = -2(j - \ell)(j + 1/2)$. Для численного решения системы (9) при заданном значении ε можно, очевидно, воспользоваться теми же методами, которые применяются при численном интегрировании для состояний дискретного спектра (например, методом Рунге-Кутты или методом Нумерова).

В соответствии с нерелятивистским случаем потребуем выполнения условия нормировки

$$\int_0^{r_0} [F_\varepsilon^2(r) + G_\varepsilon^2(r)] dr = \tilde{w}(\varepsilon). \quad (10)$$

Выражение для релятивистской плотности состояний $\tilde{w}(\varepsilon)$ можно получить на основе квазиклассического приближения для функции $P(r) = \frac{1}{\sqrt{\eta}} F_\varepsilon(r)$ ($\eta = \eta(r) = \alpha[\varepsilon + V(r) + 2/\alpha^2]$) с помощью уравнения (13) из §2, которое позволяет записать выражения для $F_\varepsilon(r)$ и $G_\varepsilon(r)$ в виде, аналогичном (4). При этом надо иметь в виду, что при $r_0 \rightarrow \infty$ условие нормировки (6) для релятивистского случая переходит в условие

$$\int_0^\infty [F_\varepsilon(r) F_{\varepsilon'}(r) + G_\varepsilon(r) G_{\varepsilon'}(r)] dr = \delta(\varepsilon - \varepsilon'). \quad (11)$$

В соответствии с формулами (7) и (13) из §2 квазиклассическое приближение для большой компоненты $F_\varepsilon(r)$ можно записать в виде

$$F_\varepsilon(r) = \sqrt{\eta} P(r) \simeq C(\eta/\bar{k})^{1/2} \sin\left(\xi + \frac{\pi}{4}\right) \quad (r > \tilde{r}). \quad (12)$$

Здесь $\xi = \xi(r) = \int_{\tilde{r}}^r \bar{k}(r') dr'$, $\bar{k}^2(r) = k^2(r) - 1/(4r^2)$, $\tilde{r}$ — точка поворота ($\bar{k}(\tilde{r}) = 0$),

$$k^2(r) = \eta\chi - \frac{3}{4} \left(\frac{\eta'}{\eta} \right)^2 + \frac{1}{2} \frac{\eta''}{\eta} - \frac{\varkappa}{r} \frac{\eta'}{\eta} - \frac{\varkappa(\varkappa+1)}{r^2}, \quad \chi = \chi(r) = \alpha[\varepsilon + V(r)].$$

Квазиклассическое приближение для малой компоненты $G_\varepsilon(r)$ можно получить по аналогии с (12), используя уравнение для $Q(r) = G_\varepsilon(r)/\sqrt{\chi}$ (см. (13) из § 2). Однако лучше исходить непосредственно из уравнений (9), учитывая, что в квазиклассическом приближении $P'(r) \simeq C(\bar{k})^{1/2} \cos(\xi + \pi/4)$. Имеем

$$\begin{aligned} G_\varepsilon(r) &= \frac{1}{\eta} \left[\frac{d}{dr} F_\varepsilon + \frac{\varkappa}{r} F_\varepsilon \right] \simeq \\ &\simeq \frac{C}{\sqrt{\eta \bar{k}}} \left[\bar{k} \cos \left(\xi + \frac{\pi}{4} \right) + \left(\frac{\eta'}{2\eta} + \frac{\varkappa}{r} \right) \sin \left(\xi + \frac{\pi}{4} \right) \right], \end{aligned}$$

то есть

$$G_\varepsilon(r) = C \sqrt{\frac{\bar{k}^2 + (\eta'/(2\eta) + \varkappa/r)^2}{\eta \bar{k}}} \cos \left(\xi + \frac{\pi}{4} - \delta \right), \quad (13)$$

где

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\eta'/(2\eta) + \varkappa/r}{\bar{k}}.$$

Для вычисления нормировочной постоянной C будем исходить из (11) и асимптотики радиальных функций при $r \rightarrow \infty$. Предварительно получим полезное соотношение для нормировочного интеграла. Для этого умножим первое из уравнений системы (9) на $G_{\varepsilon'}$ и вычтем из полученного то же самое уравнение, но в котором ε и ε' поменены местами. Аналогично, умножим второе уравнение системы (9) на $F_{\varepsilon'}$, затем поменяем местами ε и ε' и вычтем их друг из друга. Получим

$$\begin{cases} G_{\varepsilon'} \frac{d}{dr} F_\varepsilon - G_\varepsilon \frac{d}{dr} F_{\varepsilon'} + \frac{\varkappa}{r} (F_\varepsilon G_{\varepsilon'} - F_{\varepsilon'} G_\varepsilon) = \alpha(\varepsilon - \varepsilon') G_\varepsilon G_{\varepsilon'}, \\ F_{\varepsilon'} \frac{d}{dr} G_\varepsilon - F_\varepsilon \frac{d}{dr} G_{\varepsilon'} - \frac{\varkappa}{r} (G_\varepsilon F_{\varepsilon'} - G_{\varepsilon'} F_\varepsilon) = -\alpha(\varepsilon - \varepsilon') F_\varepsilon F_{\varepsilon'}. \end{cases}$$

Вычтем теперь второе уравнение из первого и проинтегрируем результат в пределах от нуля до некоторого значения r :

$$\begin{aligned} \int_0^r [F_\varepsilon(r') F_{\varepsilon'}(r') + G_\varepsilon(r') G_{\varepsilon'}(r')] dr' = \\ = \frac{1}{\alpha(\varepsilon - \varepsilon')} [F_\varepsilon(r) G_{\varepsilon'}(r) - F_{\varepsilon'}(r) G_\varepsilon(r)]. \quad (14) \end{aligned}$$

Потребуем, чтобы при $r \rightarrow \infty$ соотношение (14) переходило в условие нормировки (11). Асимптотическое поведение $F_\varepsilon(r)$ и $G_\varepsilon(r)$ при

$r \rightarrow \infty$ легко получить из (12), (13), учитывая, что $V(r) \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$:

$$\begin{cases} F_\varepsilon(r) \simeq C \sqrt{\frac{\tilde{k}}{\alpha\varepsilon}} \sin(\tilde{k}r + \tilde{\varphi}_0), \\ G_\varepsilon(r) \simeq C \sqrt{\frac{\alpha\varepsilon}{\tilde{k}}} \cos(\tilde{k}r + \tilde{\varphi}_0), \end{cases} \quad (15)$$

где $\tilde{k} = \tilde{k}(\varepsilon) = \sqrt{\varepsilon(2 + \alpha^2\varepsilon)}$, $\tilde{\varphi}_0$ — некоторый сдвиг фазы.

Подставляя (15) в правую часть (14), при $r \rightarrow \infty$ получим

$$\begin{aligned} \int_0^\infty [F_\varepsilon(r)F_{\varepsilon'}(r) + G_\varepsilon(r)G_{\varepsilon'}(r)] dr &= \frac{C^2}{\alpha(\varepsilon - \varepsilon')} \times \\ &\times \lim_{r \rightarrow \infty} \left[\sqrt{\frac{\tilde{k}\varepsilon'}{\varepsilon\tilde{k}'}} \sin(\tilde{k}r + \tilde{\varphi}_0) \cos(\tilde{k}'r + \tilde{\varphi}_0) - \sqrt{\frac{\tilde{k}'\varepsilon}{\varepsilon'\tilde{k}}} \sin(\tilde{k}'r + \tilde{\varphi}_0) \cos(\tilde{k}r + \tilde{\varphi}_0) \right] = \\ &= \frac{C^2}{\alpha} \lim_{r \rightarrow \infty} \left\{ \frac{\sin(\tilde{k} - \tilde{k}')r}{\varepsilon - \varepsilon'} + \left[\frac{\sqrt{\varepsilon'\tilde{k}} - \sqrt{\varepsilon\tilde{k}'}}{\sqrt{\varepsilon\tilde{k}'(\varepsilon - \varepsilon')}} \sin(\tilde{k}r + \tilde{\varphi}_0) \cos(\tilde{k}'r + \tilde{\varphi}_0) + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{\sqrt{\varepsilon'\tilde{k}} - \sqrt{\varepsilon\tilde{k}'}}{\sqrt{\varepsilon\tilde{k}'(\varepsilon - \varepsilon')}} \sin(\tilde{k}'r + \tilde{\varphi}_0) \cos(\tilde{k}r + \tilde{\varphi}_0) \right] \right\}. \end{aligned}$$

Так как

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{\sin(\tilde{k} - \tilde{k}')r}{\pi(\tilde{k} - \tilde{k}')} = \delta(\tilde{k} - \tilde{k}'), \quad (\tilde{k} - \tilde{k}')\delta(\tilde{k} - \tilde{k}') = (\varepsilon - \varepsilon')\delta(\varepsilon - \varepsilon'),$$

то

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \frac{\sin(\tilde{k} - \tilde{k}')r}{\varepsilon - \varepsilon'} = \pi\delta(\varepsilon - \varepsilon').$$

Покажем теперь, что выражением в квадратных скобках при $r \rightarrow \infty$ можно пренебречь. Для этого достаточно проанализировать первое слагаемое, так как второе слагаемое совпадает с первым после замены k на k' , ε на ε' . Первое слагаемое в квадратных скобках дает

$$\begin{aligned} \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{\sqrt{\varepsilon'\tilde{k}} - \sqrt{\varepsilon\tilde{k}'}}{\sqrt{\varepsilon\tilde{k}'(\varepsilon - \varepsilon')}} \sin(\tilde{k}r + \tilde{\varphi}_0) \cos(\tilde{k}'r + \tilde{\varphi}_0) &= \\ = \frac{1}{2} \left[\frac{\sqrt{\varepsilon'\tilde{k}} - \sqrt{\varepsilon\tilde{k}'}}{\sqrt{\varepsilon\tilde{k}'}} \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{\sin(\tilde{k} - \tilde{k}')r}{\varepsilon - \varepsilon'} + \frac{\sqrt{\varepsilon'\tilde{k}} - \sqrt{\varepsilon\tilde{k}'}}{\sqrt{\varepsilon\tilde{k}'(\varepsilon - \varepsilon')}} \lim_{r \rightarrow \infty} \sin[(\tilde{k} + \tilde{k}')r + 2\tilde{\varphi}_0] \right]. \end{aligned}$$

В полученном выражении первый член равен нулю, так как равен нулю множитель перед пределом при $\varepsilon = \varepsilon'$, а по свойству δ -функции $f(\varepsilon')\delta(\varepsilon - \varepsilon') = f(\varepsilon)\delta(\varepsilon - \varepsilon')$. Во втором члене $\lim_{r \rightarrow \infty} \sin[(\tilde{k} + \tilde{k}')r + 2\tilde{\varphi}_0]$ можно положить равным нулю как предел сильно осциллирующей функции. В итоге имеем

$$\int_0^{\infty} [F_{\varepsilon}(r)F_{\varepsilon'}(r) + G_{\varepsilon}(r)G_{\varepsilon'}(r)] dr = \frac{C^2}{\alpha} \pi \delta(\varepsilon - \varepsilon'),$$

что с учетом (11) дает $C = \sqrt{\alpha/\pi}$.

Подставляя полученные квазиклассические функции $F_{\varepsilon}(r)$ и $G_{\varepsilon}(r)$ из (12), (13) в (10) и заменяя $\sin^2(\xi + \pi/4)$ и $\cos^2(\xi + \pi/4 - \delta)$ на $1/2$, имеем

$$\tilde{w}(\varepsilon) \approx \int_0^{r_0} \frac{\alpha\eta}{2\pi\bar{k}} \left[1 + \frac{\bar{k}^2 + (\eta'/(2\eta) + \kappa/r)^2}{\eta^2} \right] dr. \quad (16)$$

Релятивистские и нерелятивистские радиальные функции непрерывного спектра в пределах атомной ячейки, полученные путем численного решения соответствующих уравнений (1) и (9) с заданной энергией ε , приведены на рис. 2.13.

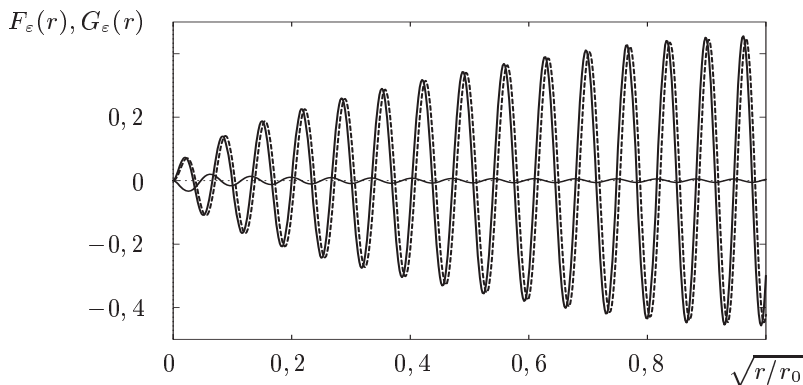


Рис. 2.13. Большая и малая компоненты релятивистских радиальных волновых функций непрерывного спектра — численные решения радиальных уравнения Дирака (сплошная линия), а также численное решение уравнения Шрёдингера (штриховая линия). Расчет проведен в потенциале ТФ для золота $T = 1$ кэВ, $\rho = 0,1$ г/см³, $\varepsilon = 136$ эВ, $\ell = 0$, $j = 1/2$

Рассмотренные в гл. II методы вычисления одноэлектронных волновых функций дискретного и непрерывного спектра используются в расчетах самосогласованных потенциалов для различных моделей вещества, при вычислении сечений поглощения фотонов и сечений других элементарных процессов в плазме.

КВАНТОВО–СТАТИСТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ

В квантовомеханической системе многих взаимодействующих частиц движение любой частицы сложным образом взаимосвязано с движением всех остальных частиц системы. Вследствие этого каждая частица не находится в определенном состоянии и не может быть описана с помощью своей одночастичной волновой функции. Состояние системы в целом описывается волновой функцией, зависящей от координатных и спиновых переменных всех частиц системы. Исходное предположение метода самосогласованного поля состоит в том, что *для приближенного описания системы можно ввести волновые функции для каждой частицы системы*. При этом взаимодействие с другими частицами приближенно учитывается введением поля, усредненного по движению остальных частиц системы с помощью их одночастичных волновых функций. Одночастичные волновые функции должны быть согласованными в том смысле, что, с одной стороны, они являются решением уравнения Шрёдингера для одной частицы, движущейся в среднем поле, создаваемом другими частицами, а с другой — эти же одночастичные волновые функции определяют средний потенциал поля, в котором движутся частицы. Термин «самосогласованное поле» связан с этим согласованием. Простейший метод введения самосогласованного поля, в котором определяются не волновые функции, а плотность распределения частиц в пространстве, есть метод Томаса–Ферми, предложенный Л. Томасом (1926) и независимо от него Э. Ферми (1928). Дальнейшее развитие метода самосогласованного поля привело к созданию моделей Хартри и Хартри–Фока.

Наличие температуры приводит к существенному усложнению задачи. Понятие самосогласованного поля должно включать в себя элементы статистики. Требуется принять во внимание распределение ионов по различным состояниям с учетом их взаимодействия со свободными электронами и другими ионами. В первом приближении это приводит к понятию *среднего атома*, когда ион со средними числами заполнения рассматривается в *электронейтральной сферической атомной ячейке*. Средний атом можно рассматривать как в приближении Томаса–Ферми, так и в других, более точных приближениях типа Хартри или Хартри–Фока и их модификаций, в том числе и релятивистских. Эти и другие квантово-статистические модели самосогласованного поля для среднего атома можно получать на основе единого вариационного принципа — требования минимума большого термодинамического потенциала.

§ 1. Квантовомеханическое уточнение обобщенной модели Томаса–Ферми для электронов дискретного спектра

1. Самосогласованное поле Хартри для среднего атома.

Модель Томаса–Ферми дает плотность электронов $\rho(r)$, которая согласована в рамках квазиклассического приближения с создаваемым ими потенциалом $V(r)$. Однако волновые функции, вычисленные в потенциале Томаса–Ферми, дают электронную плотность $\rho(\vec{r}) = \sum_{\alpha} N_{\alpha} |\psi_{\alpha}(\vec{r})|^2$, не совпадающую с исходной плотностью электронов по модели ТФ (α — набор квантовых чисел, определяющих состояние электрона). Анализ проведенных в § 1 (п. 3) из гл. II вычислений показал, что при получении электронной плотности в модели ТФ мы, по существу, используем лишь постоянную составляющую от $\rho(\vec{r}) = \sum_{\alpha} N_{\alpha} |\psi_{\alpha}(\vec{r})|^2$, вычисленную по средним числам заполнения в квазиклассическом приближении, не передавая осцилляций волновых функций.

При высоких температурах вклад осцилляций наиболее существенен для электронов дискретного спектра с малыми значениями главного квантового числа n . Для электронов с большими квантовыми числами и электронов непрерывного спектра можно использовать квазиклассическое приближение. В соответствии с этим представим плотность электронов в виде двух слагаемых [76, 202]:

$$\rho(\vec{r}) = \rho_1(\vec{r}) + \rho_2(\vec{r}), \quad (1)$$

где

$$\rho_1(\vec{r}) = \sum_{\varepsilon_{\alpha} < \varepsilon_0} N(\varepsilon_{\alpha}) |\psi_{\alpha}(\vec{r})|^2, \quad \rho_2(\vec{r}) = \sum_{\varepsilon_{\alpha} > \varepsilon_0} N(\varepsilon_{\alpha}) |\psi_{\alpha}(\vec{r})|^2.$$

Выбором энергии ε_0 , играющей роль эффективной границы непрерывного спектра, можно добиться того, чтобы в выражении для $\rho_1(\vec{r})$ суммирование производилось в основном по тем состояниям дискретного спектра, которые определяют осциллирующую часть радиальной электронной плотности (см. ниже рис. 3.4–3.7). Суммирование по ε_{α} в выражении для $\rho_2(r)$ можно заменить интегрированием по ε , как это было сделано при выводе модели Томаса–Ферми в п. 3 § 1 гл. II.

Так как потенциал для среднего атома естественно считать сферически симметричным, то, вычисляя $\rho_2(\vec{r})$ в квазиклассическом приближении, получим

$$\rho_2(\vec{r}) = \rho_2(r) = \frac{1}{\pi^2} \int \frac{p^2 dp}{1 + \exp \frac{p^2/2 - V(r) - \mu}{\theta}}, \quad (2)$$

где интегрирование производится по области

$$\frac{p^2}{2} - V(r) > \varepsilon_0 \quad (p \geq 0).$$

Плотность электронов дискретного спектра $\rho_1(\vec{r})$ будем вычислять непосредственно по волновым функциям

$$\psi_\alpha(\vec{r}) = \psi_{n\ell m}(\vec{r}) = \frac{1}{r} R_{n\ell}(r) (-1)^m Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi),$$

где радиальная функция $R_{n\ell}(r)$ удовлетворяет уравнению Шрёдингера

$$-\frac{1}{2}R_{n\ell}'' + \left[-V(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} \right] R_{n\ell}(r) = \varepsilon_{n\ell} R_{n\ell}(r). \quad (3)$$

Здесь мы используем потенциал $V(r)$, создаваемый всеми электронами атомной ячейки, что допустимо при больших Z . Вообще говоря, при решении уравнения Шрёдингера необходимо исключать из потенциала $V(r)$ вклад рассматриваемого электрона. Однако, удобнее учесть эффект самодействия позднее при усовершенствовании модели Хартри (см. далее § 2, 3).

К состояниям дискретного спектра будем относить такие состояния, для которых классическая область движения ($r_1 < r < r_2$) принадлежит атомной ячейке, причем $r_2 \ll r_0$ (r_0 — радиус атомной ячейки, r_1 и r_2 — точки поворота). Для этих состояний волновая функция на границе атомной ячейки должна быть пренебрежимо мала, и поэтому ее можно считать равной нулю при $r = r_0$. Функция $R_{n\ell}(r)$ на промежутке (r_1, r_2) имеет $n_r = n - \ell - 1$ нулей. Для $\rho_1(\vec{r})$ получаем выражение

$$\rho_1(\vec{r}) = \sum_{\substack{n\ell m \\ (\varepsilon_{n\ell} < \varepsilon_0)}} \frac{2}{1 + \exp \frac{\varepsilon_{n\ell} - \mu}{\theta}} \left(\frac{R_{n\ell}(r)}{r} \right)^2 |Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)|^2.$$

По теореме сложения для сферических гармоник

$$\sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell m}^*(\vartheta, \varphi) Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) = \frac{2\ell + 1}{4\pi}.$$

Поэтому для плотности электронов дискретного спектра в *среднем атоме* получим

$$\rho_1(\vec{r}) = \rho_1(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \sum_{\varepsilon_{n\ell} < \varepsilon_0} N_{n\ell} R_{n\ell}^2(r), \quad N_{n\ell} = \frac{2(2\ell + 1)}{1 + \exp \frac{\varepsilon_{n\ell} - \mu}{\theta}} \quad (4)$$

(сравни с выводом формулы (11) из § 1 гл. II).

Как и в модели Томаса–Ферми, будем полагать, что потенциал $V(r)$ удовлетворяет уравнению Пуассона

$$\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2}(rV) = 4\pi[\rho_1(r) + \rho_2(r)] \quad (5)$$

с граничными условиями $rV(r)|_{r=0} = Z$, $V(r_0) = 0$. Химический потенциал μ определяется из условия электронейтральности атомной ячейки

$$4\pi \int_0^{r_0} \rho(r)r^2 dr = Z. \quad (6)$$

2. Вычислительный алгоритм. Уравнения (1)–(6) являются достаточно сложной, нелинейной системой относительно функций $R_{n\ell}(r)$, энергий $\varepsilon_{n\ell}$, чисел заполнения $N_{n\ell}$, потенциала $V(r)$ и химического потенциала μ . Поэтому она решалась методом итераций. В отличие от модели Томаса–Ферми модель (1)–(6) передает оболочечную структуру атома. Как и следовало ожидать, при высоких температурах плотность электронов $\rho(r)$ и потенциал $V(r)$ оказались слабо чувствительными к изменению эффективной границы непрерывного спектра ε_0 . На практике величину ε_0 следует выбирать таким образом, чтобы числа заполнения $N_{n\ell}$ были малы для уровней с энергией $\varepsilon_{n\ell} > \varepsilon_0$ (вопрос о выборе ε_0 более подробно исследован в § 3).

Очевидно, что рассмотренная модель среднего атома для вещества с заданной температурой и плотностью является модификацией модели Хартри. Модель (1)–(6) позволяет единообразно проводить расчеты для любой температуры, причем, чем выше температура, тем быстрее сходятся итерации и тем меньше времени занимает расчет. Для тяжелых веществ, когда существенны релятивистские поправки, от уравнения Шрёдингера следует переходить к уравнению Дирака (см. п. 4 этого параграфа, а также дополнение, § 2).

Вычисления можно проводить по следующей схеме. В качестве начального приближения для потенциала естественно использовать потенциал Томаса–Ферми для заданной температуры и плотности вещества и соответствующий ему приведенный химический потенциал $\eta = -\mu/\theta$. Затем решается уравнение Шрёдингера для связанных состояний (например фазовым методом, см. дополнение, § 5), в результате чего определяются уровни энергии $\varepsilon_{n\ell}$ и радиальные функции $R_{n\ell}(r)$.

Для уточнения химического потенциала η используем условие электронейтральности атомной ячейки (6), записанное в виде

$$F(\eta) = \sum_{\substack{n\ell \\ (\varepsilon_{n\ell} < \varepsilon_0)}} \frac{2(2\ell + 1)}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_{n\ell}}{\theta} + \eta\right)} + 4\pi \int_0^{r_0} r^2 \rho_2(r) dr = Z, \quad (7)$$

где

$$\begin{aligned} \rho_2(r) &= \frac{(2\theta)^{3/2}}{2\pi^2} \int_{y_0}^{\infty} \frac{y^{1/2} dy}{1 + \exp\left(y - \frac{V(r)}{\theta} + \eta\right)} = \\ &= \frac{(2\theta)^{3/2}}{2\pi^2} I_{1/2}\left(\frac{V(r)}{\theta} - \eta\right) - \frac{(2\theta)^{3/2}}{2\pi^2} \int_0^{y_0} \frac{y^{1/2} dy}{1 + \exp\left(y - \frac{V(r)}{\theta} + \eta\right)}, \quad (8) \end{aligned}$$

$$y_0 = y_0(r) = \max\left\{0; \frac{V(r) + \varepsilon_0}{\theta}\right\}.$$

В результате, используя найденное значение η , с помощью (4) и (8) получаем числа заполнения $N_{n\ell}$, а также $\rho_1(r)$ и $\rho_2(r)$.

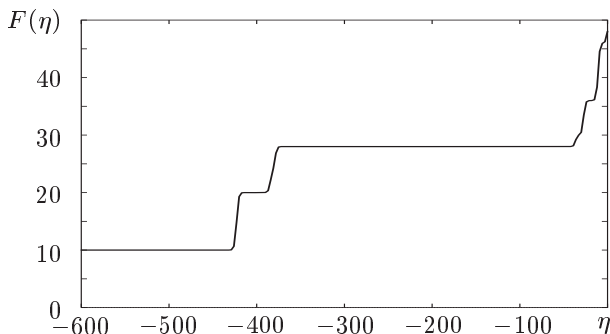


Рис. 3.1. Функция $F(\eta)$ (см. уравнение (7))

Уравнение (7) решается с помощью метода Ньютона. Заметим, что итерации по Ньютону при низких температурах могут расходиться, так как функция $F(\eta)$, стоящая в левой части уравнения, имеет при этих условиях участки типа ступеньки (см. например, рис. 3.1, где функция $F(\eta)$ вычислена для железа при $T = 1$ эВ, $\rho = 0,1$ г/см³). В этом случае наряду с методом Ньютона применяется метод деления пополам: это делается тогда, когда очередная итерация по Ньютону дает значение η , лежащее вне определенного ранее интервала нахождения корня. Как показывает практика, метод деления пополам, примененный таким способом, эффективнее метода секущих.

Знание уточненной плотности $\rho(r) = \rho_1(r) + \rho_2(r)$ позволяет вычислить новый потенциал с помощью уравнения Пуассона (5). В случае среднего атома потенциал $V(\vec{r})$ является сферически симметричным и обыкновенное дифференциальное уравнение (5) легко решается.

Однако, выражение для $V(r)$ лучше получать, исходя из известного решения уравнения Пуассона в трехмерном случае

$$V(\vec{r}) = \frac{Z}{r} - \int \frac{\rho(r') r'^2 dr' d\Omega'}{|\vec{r} - \vec{r}'|}.$$

Для этого воспользуемся разложением

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \sum_{s=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2s+1} \sum_{m=-s}^s \frac{r_{<}^s}{r_{>}^{s+1}} Y_{sm}^*(\vartheta, \varphi) Y_{sm}(\vartheta', \varphi'),$$

где $r_{<} = \min(r, r')$, $r_{>} = \max(r, r')$. Интегрирование по углам ϑ', φ' дает

$$\int Y_{sm}(\vartheta', \varphi') d\Omega' = \delta_{m0} \delta_{s0} \int Y_{00}(\vartheta', \varphi') d\Omega'.$$

Это приводит к тому, что в исходной сумме по s и m для $V(r)$ остается лишь одно слагаемое, соответствующее $s = 0$. Поэтому

$$V(r) = \frac{Z}{r} - 4\pi \int_0^{r_0} \frac{r'^2 \rho(r') dr'}{r_{>}} = \frac{Z}{r} - 4\pi \left[\frac{1}{r} \int_0^r r'^2 \rho(r') dr' + \int_r^{r_0} r' \rho(r') dr' \right]. \quad (9)$$

После получения нового потенциала $V(r)$ по формуле (9) итерации повторяются необходимое число раз.

Мы описали простой итерационный процесс $V^{(s+1)}(r) = AV^{(s)}(r)$, где A — некоторый нелинейный оператор. При высоких температурах, когда основной вклад в самосогласованный потенциал дает центральное поле ядра (например, для $Z = 79$ при $T > 0,1$ кэВ), простые итерации быстро сходятся. Однако при низких температурах такие итерации, как правило, расходятся. Для улучшения сходимости воспользуемся линейной комбинацией полученного потенциала с потенциалом, вычисленным в предыдущей итерации:

$$V^{(s+1)}(r) = (1 - \alpha)V^{(s)}(r) + \alpha AV^{(s)}(r) \equiv V_{\alpha}(r). \quad (10)$$

В расчетах Д. Хартри использовалось значение $\alpha = 0,3 \div 0,5$ [110, гл. 5, § 3]. В наших расчетах параметр α выбирался из следующих соображений. Назовем рассогласованностью $\Delta = \Delta(\alpha)$ величину

$$\Delta(\alpha) = [V_{\alpha}(r) - AV_{\alpha}(r)] \Big|_{r=\tilde{r}}, \quad (11)$$

где $r = \tilde{r}$ — точка, в которой значение разности $V_{\alpha}(r) - AV_{\alpha}(r)$ максимально по абсолютной величине.

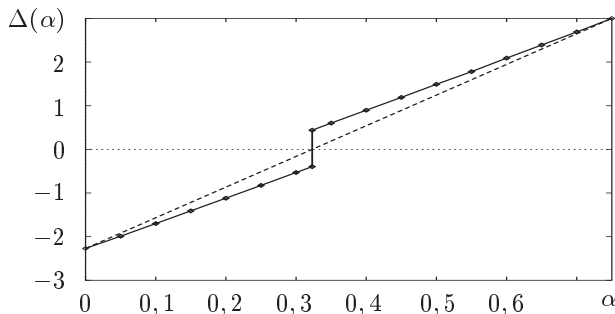


Рис. 3.2. Рассогласованность потенциала $\Delta(\alpha)$ в зависимости от параметра α для золота при температуре $T = 0,01$ кэВ и $\rho = 1$ г/см³ (звездочки). Минимальная рассогласованность достигается при $\alpha' = 0,320$. Путем проведения прямой через точки (штриховая линия), соответствующие значениям Δ при $\alpha = 0$ и $\alpha = 0,75$, получаем $\alpha = \alpha^* = 0,323$

Расчеты показали, что зависимость $\Delta(\alpha)$ имеет кусочно-линейный характер (рис. 3.2). При некотором значении $\alpha = \alpha'$ наблюдается скачок $\Delta(\alpha)$, причем именно при этом α имеет место наименьшая рассогласованность.

Вычисление точного значения α' требует проведения многочисленных дополнительных расчетов, поэтому на практике вместо α' удобнее использовать близкое к нему значение α^* , полученное путем проведения прямой через значения $\Delta(\alpha)$ при $\alpha = 0$ и некотором $\alpha = \bar{\alpha}$:

$$\frac{\alpha^*}{\Delta(0)} = \frac{\bar{\alpha}}{\Delta(0) - \Delta(\bar{\alpha})}. \quad (12)$$

Так как величина $\Delta(0)$ нам известна по предыдущей итерации, то необходим лишь один дополнительный расчет при $\alpha = \bar{\alpha}$. Значение $\bar{\alpha}$ подбирается опытным путем (в расчетах было выбрано $\bar{\alpha} = 0,75$). Если значение α^* , полученное по формуле (12), слишком мало или слишком велико (находится вне интервала $[0,1;1]$), то α^* полагается равным 0,1 или 1 соответственно.

В итоге получаем итерационную схему

$$V^{(s+1)}(r) = (1 - \alpha^*)V^{(s)}(r) + \alpha^*AV^{(s)}(r), \quad (0,1 \leq \alpha^* \leq 1).$$

Сходимость итераций определяется малостью величины рассогласованности $|\Delta^{(s)}| = |\Delta(\alpha^*)| < \varepsilon$. Как правило, требуется не более 10 итераций для получения невязки меньшей, чем 10^{-6} , причем при повышении температуры число итераций быстро падает, а значение параметра α^* приближается к единице.

3. Анализ результатов расчетов для железа. Рассмотрим графики, построенные в результате вычислений для железа ($Z = 26$)

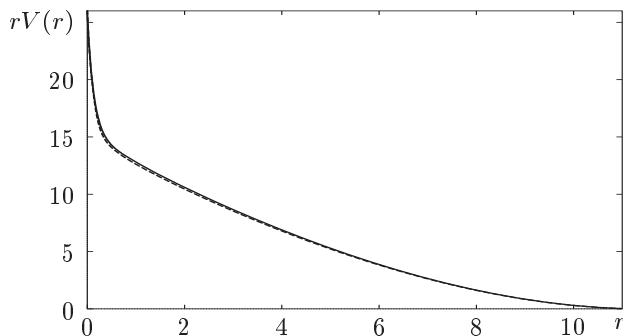


Рис. 3.3. Потенциал $rV(r)$ в моделях Хартри (сплошная линия) и Томаса–Ферми (штриховая линия) для железа $Z = 26$, $T = 0,1$ кэВ, $\rho = 0,1$ г/см³

Таблица 3.1. Уровни энергии $\varepsilon_{n\ell}$ в эВ и числа заполнения $N_{n\ell}$ для железа при $T = 0,1$ кэВ, $\rho = 0,1$ г/см³ и трех значениях эффективной границы непрерывного спектра: $\varepsilon_0 = -5,5$ эВ ($\eta = 6,06538$), $\varepsilon_0 = -25$ эВ ($\eta = 6,06537$) и $\varepsilon_0 = -50$ эВ ($\eta = 6,06253$)

		$\varepsilon_0 = -5,5$		$\varepsilon_0 = -25$		$\varepsilon_0 = -50$	
n	ℓ	$\varepsilon_{n\ell}$	$N_{n\ell}$	$\varepsilon_{n\ell}$	$N_{n\ell}$	$\varepsilon_{n\ell}$	$N_{n\ell}$
1	0	-7120,4	2,000	-7120,3	2,000	-7120,2	2,000
2	0	-1126,8	1,989	-1126,6	1,989	-1126,6	1,989
2	1	-1018,4	5,903	-1018,2	5,903	-1018,2	5,903
3	0	-376,92	0,182	-376,74	0,182	-376,73	0,183
3	1	-344,33	0,405	-344,15	0,405	-344,14	0,406
3	2	-296,34	0,429	-296,16	0,429	-296,14	0,430
4	0	-167,25	0,024	-167,07	0,024	-167,11	0,024
4	1	-154,39	0,064	-154,21	0,064	-154,25	0,065
4	2	-136,48	0,090	-136,30	0,090	-136,34	0,090
4	3	-129,01	0,117	-128,83	0,117	-128,86	0,117
5	0	-80,914	0,010	-80,758	0,010	-80,839	0,010
5	1	-74,684	0,029	-74,530	0,029	-74,612	0,029
5	2	-66,114	0,045	-65,961	0,045	-66,043	0,045
5	3	-62,266	0,060	-62,107	0,060	-62,185	0,060
5	4	-60,520	0,076	-60,348	0,076	-60,420	0,076
6	0	-38,114	0,007	-38,007	0,007		
6	1	-34,717	0,020	-34,613	0,020		
6	2	-30,036	0,031	-29,936	0,031		
6	3	-27,756	0,043	-27,651	0,043		
6	4	-26,527	0,054	-26,409	0,054		
6	5	-25,474	0,066	-25,336	0,066		
7	0	-14,918	0,005				
7	1	-12,967	0,016				
7	2	-10,261	0,026				
7	3	-8,786	0,035				
7	4	-7,804	0,045				
7	5	-6,834	0,055				
7	6	-5,754	0,064				

при $T = 0,1$ кэВ, $\rho = 0,1$ г/см³. При этом $r_0 = 11,9$, $\eta = 6,058$ ($\eta_{TF} = 6,039$). На рис. 3.3 проведено сравнение функций $rV(r)$, вычисленных по потенциалу Хартри и по потенциалу Томаса–Ферми. Из сравнения графиков видно, что потенциал Томаса–Ферми может с успехом применяться в области высоких температур и, кроме того, является хорошим начальным приближением для квантовомеханических расчетов.

Для анализа влияния выбора границы непрерывного спектра ε_0 на уровни энергии и числа заполнения были проведены расчеты с учетом связанных состояний для $\varepsilon_0 = -5,5$ эВ (при этом учитываются оболочки с главными квантовыми числами $n \leq 7$), а также для $\varepsilon_0 = -25$ эВ, $n \leq 6$ и $\varepsilon_0 = -50$ эВ, $n \leq 5$ (см. табл. 3.1).

Из табл. 3.1 видна слабая зависимость потенциала $V(r)$ от параметра ε_0 , что подтверждается совпадением чисел заполнения N_{nl} и близостью уровней энергии ε_{nl} (отличия в ε_{nl} определяются, в

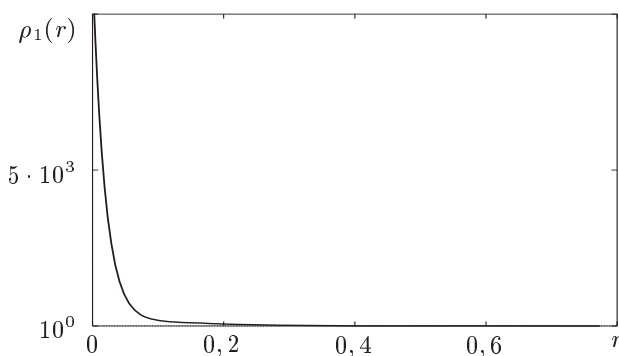


Рис. 3.4. Плотность связанных электронов $\rho_1(r)$ в модели Хартри для железа ($Z = 26$, $T = 0,1$ кэВ, $\rho = 0,1$ г/см³; $r_0 = 11,9$)

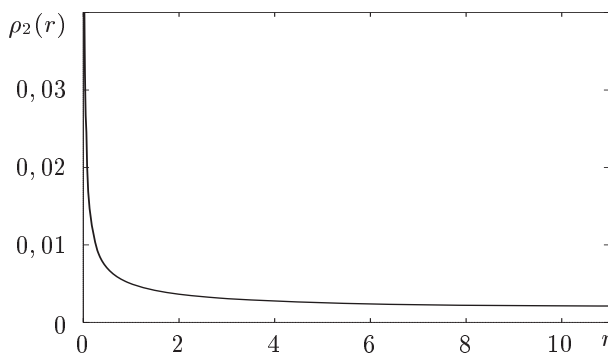


Рис. 3.5. Плотность свободных электронов $\rho_2(r)$ в модели Хартри для железа ($Z = 26$, $T = 0,1$ кэВ, $\rho = 0,1$ г/см³; $r_0 = 11,9$, $Z_0 \approx 15$)

основном, постоянным сдвигом). Графики функций $rV(r)$ для трех указанных случаев фактически неразличимы. Это связано с тем, что при $n \geq 4$, что соответствует $\varepsilon_0 > -100$, средние числа заполнения $N_{n\ell}$ очень малы из-за сильной ионизации.

На рис. 3.4 и 3.5 приведена плотность связанных электронов $\rho_1(r)$ и плотность свободных электронов $\rho_2(r)$. Видно, что оставшиеся на оболочках электроны расположены достаточно близко к ядру (см. рис. 3.4). В то же время электроны непрерывного спектра равномерно распределены в пространстве от границы атомной ячейки $r_0 = 11,9$ вплоть до значений $r \sim 2$ с гораздо меньшей плотностью (см. рис. 3.5), что допускает использование модели постоянной плотности электронов для $\rho_2(r)$ при высоких температурах. Распределение $\rho_2(r)$ (рис. 3.5),

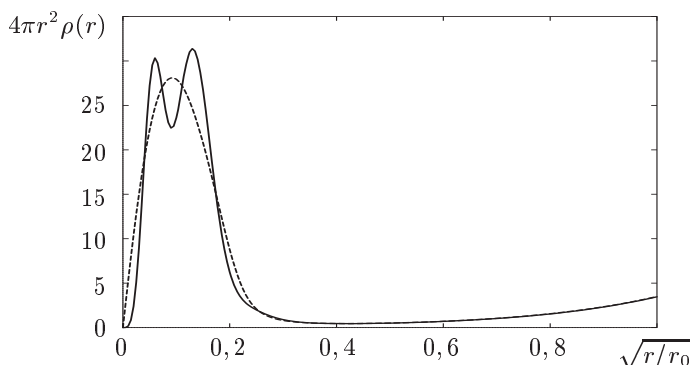


Рис. 3.6. Радиальная плотность электронов $4\pi r^2 \rho(r)$ в зависимости от $x = \sqrt{r/r_0}$ в моделях Хартри (сплошная линия) и Томаса-Ферми (штриховая линия), вычисленная по самосогласованным потенциалам, $Z = 26$, $T = 0,1$ кэВ, $\rho = 0,1$ г/см³ (сравни с рис. 3.3)

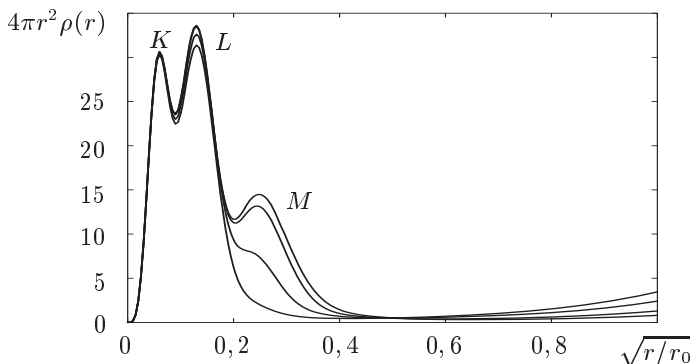


Рис. 3.7. Радиальная плотность электронов $4\pi r^2 \rho(r)$ в зависимости от $x = \sqrt{r/r_0}$ по модели Хартри для железа при плотности $\rho = 0,1$ г/см³ и различных температурах: $T = 10, 20, 50$ и 100 эВ. Видно, как с ростом температуры ионизуется M-оболочка и одновременно увеличивается плотность свободных электронов

вычисленное по формуле (8), имеет вблизи нуля интегрируемую особенность в соответствии с моделью Томаса–Ферми (см. § 1 гл. II). Заметим, что эта особенность практически не влияет на результаты вычислений.

На рис. 3.6 приведена радиальная плотность электронов $4\pi r^2 \rho(r)$ как функция $x = \sqrt{r/r_0}$. Видно, что модель Хартри по сравнению с моделью Томаса–Ферми имеет качественное отличие: она передает осцилляции радиальной плотности электронов. График показывает, что оболочка с главным квантовым числом $n = 3$ при $T = 0,1$ кЭВ практически не заполнена (см. средние числа заполнения $N_{n\ell}$ в табл. 3.1). Два резких максимума соответствуют полностью заполненным K - и L -оболочкам. С понижением температуры степень заполнения M -оболочки увеличивается, что видно из графиков электронной плотности на рис. 3.7.

4. Релятивистская модель Хартри. При больших значениях Z в модели Хартри вместо уравнения Шрёдингера следует использовать уравнение Дирака. При этом 4-компонентную волновую функцию электрона, полный момент которого равен j , а проекция на ось z равна m , можно представить в виде (см. дополнение, § 2):

$$\psi_{n\ell jm}(\vec{r}) = (-1)^{m+1/2} i^\ell \begin{pmatrix} -C_{j\mp\frac{1}{2}, m-\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^{jm} \frac{F_{n\ell j}(r)}{r} Y_{\ell, m-\frac{1}{2}}(\vartheta, \varphi) \\ C_{j\mp\frac{1}{2}, m+\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^{jm} \frac{F_{n\ell j}(r)}{r} Y_{\ell, m+\frac{1}{2}}(\vartheta, \varphi) \\ \mp i C_{j\pm\frac{1}{2}, m-\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}}^{jm} \frac{G_{n\ell j}(r)}{r} Y_{\ell\pm 1, m-\frac{1}{2}}(\vartheta, \varphi) \\ \pm i C_{j\pm\frac{1}{2}, m+\frac{1}{2}; \frac{1}{2}, -\frac{1}{2}}^{jm} \frac{G_{n\ell j}(r)}{r} Y_{\ell\pm 1, m+\frac{1}{2}}(\vartheta, \varphi) \end{pmatrix}.$$

Здесь верхний знак выбирается для $\ell = j-1/2$ и нижний для $\ell = j+1/2$. Значения коэффициентов Клебша–Гордана $C_{\ell, m-m_s; \frac{1}{2}, m_s}^{jm}$ приведены в дополнении, табл. Д.1.

Радиальные функции $F_{n\ell j}(r) = F(r)$ и $G_{n\ell j}(r) = G(r)$ являются решениями уравнения Дирака с потенциалом $V(r)$:

$$\begin{cases} \frac{d}{dr}F(r) + \frac{\kappa}{r}F(r) = \alpha \left[\varepsilon_{n\ell j} + V(r) + \frac{2}{\alpha^2} \right] G(r), \\ \frac{d}{dr}G(r) - \frac{\kappa}{r}G(r) = -\alpha [\varepsilon_{n\ell j} + V(r)] F(r), \end{cases} \quad (13)$$

$$\kappa = -2(j-l)(j+1/2).$$

Для связанных состояний должны быть выполнены граничные условия

$$F(0) = 0, \quad G(0) = 0, \quad F(r_0) = 0, \quad G(r_0) = 0.$$

Для плотности электронов дискретного спектра при $\varepsilon_{n\ell j} < \varepsilon_0$ имеем

$$\begin{aligned} \rho_1(\vec{r}) &= \sum_{n\ell jm} \frac{1}{1 + \exp \frac{\varepsilon_{n\ell j} - \mu}{\theta}} |\psi_{n\ell jm}(\vec{r})|^2 = \\ &= \sum_{n\ell j} \frac{1}{1 + \exp \frac{\varepsilon_{n\ell j} - \mu}{\theta}} \sum_m |\psi_{n\ell jm}(\vec{r})|^2. \end{aligned}$$

Рассмотрим вклад в $\rho_1(\vec{r})$ при фиксированных квантовых числах n, j и $\ell = j - 1/2$:

$$\begin{aligned} \sum_m |\psi_{n\ell jm}(\vec{r})|^2 &= \frac{F_{n\ell j}^2(r)}{r^2} \left[\sum_{m=-j}^j \frac{j+m}{2j} \left| Y_{\ell, m-\frac{1}{2}}(\vartheta, \varphi) \right|^2 + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{m=-j}^j \frac{j-m}{2j} \left| Y_{\ell, m+\frac{1}{2}}(\vartheta, \varphi) \right|^2 \right] + \\ &+ \frac{G_{n\ell j}^2(r)}{r^2} \left[\sum_{m=-j}^j \frac{j-m+1}{2j+2} \left| Y_{\ell+1, m-\frac{1}{2}}(\vartheta, \varphi) \right|^2 + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{m=-j}^j \frac{j+m+1}{2j+2} \left| Y_{\ell+1, m+\frac{1}{2}}(\vartheta, \varphi) \right|^2 \right]. \end{aligned}$$

Изменим индекс суммирования m на $m+1$ в двух первых суммах в каждой из квадратных скобок:

$$\begin{aligned} \sum_m |\psi_{n\ell jm}(\vec{r})|^2 &= \frac{F_{n\ell j}^2(r)}{r^2} \left[\sum_{m=-j-1}^{j-1} \frac{j+m+1}{2j} \left| Y_{\ell, m+\frac{1}{2}}(\vartheta, \varphi) \right|^2 + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{m=-j}^j \frac{j-m}{2j} \left| Y_{\ell, m+\frac{1}{2}}(\vartheta, \varphi) \right|^2 \right] + \\ &+ \frac{G_{n\ell j}^2(r)}{r^2} \left[\sum_{m=-j-1}^{j-1} \frac{j-m}{2j+2} \left| Y_{\ell+1, m+\frac{1}{2}}(\vartheta, \varphi) \right|^2 + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{m=-j}^j \frac{j+m+1}{2j+2} \left| Y_{\ell+1, m+\frac{1}{2}}(\vartheta, \varphi) \right|^2 \right]. \end{aligned}$$

Приведем пределы суммирования по m в соответствие с параметрами

сферических гармоник — для этого в первой скобке опустим равные нулю слагаемые, а во второй скобке добавим:

$$\begin{aligned} \sum_m |\psi_{n\ell jm}(\vec{r})|^2 &= \frac{F_{n\ell j}^2(r)}{r^2} \left[\sum_{m=-j}^{j-1} \frac{j+m+1}{2j} \left| Y_{\ell, m+\frac{1}{2}}(\vartheta, \varphi) \right|^2 + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{m=-j}^{j-1} \frac{j-m}{2j} \left| Y_{\ell, m+\frac{1}{2}}(\vartheta, \varphi) \right|^2 \right] + \\ &+ \frac{G_{n\ell j}^2(r)}{r^2} \left[\sum_{m=-j-1}^j \frac{j-m}{2j+2} \left| Y_{\ell+1, m+\frac{1}{2}}(\vartheta, \varphi) \right|^2 + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{m=-j-1}^j \frac{j+m+1}{2j+2} \left| Y_{\ell+1, m+\frac{1}{2}}(\vartheta, \varphi) \right|^2 \right]. \end{aligned}$$

Объединяя члены в каждой из квадратных скобок, получим

$$\begin{aligned} \sum_m |\psi_{n\ell jm}(\vec{r})|^2 &= \frac{F_{n\ell j}^2(r)}{r^2} \frac{2j+1}{2j} \sum_{m_\ell=-\ell}^{\ell} |Y_{\ell, m_\ell}(\vartheta, \varphi)|^2 + \\ &+ \frac{G_{n\ell j}^2(r)}{r^2} \frac{2j+1}{2j+2} \sum_{m_\ell=-\ell-1}^{\ell+1} |Y_{\ell+1, m_\ell}(\vartheta, \varphi)|^2. \end{aligned}$$

Как и в нерелятивистском случае, используем теорему сложения, что при $\ell = j - 1/2$ дает

$$\sum_m |\psi_{n\ell jm}(\vec{r})|^2 = \frac{2j+1}{4\pi r^2} [F_{n\ell j}^2(r) + G_{n\ell j}^2(r)]. \quad (14)$$

Аналогично доказывается, что равенство (14) справедливо также в случае $\ell = j + 1/2$. Окончательно получаем

$$\rho_1(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \sum_{n\ell j} N_{n\ell j} [F_{n\ell j}^2(r) + G_{n\ell j}^2(r)], \quad (15)$$

где

$$N_{n\ell j} = \frac{2j+1}{1 + \exp \frac{\varepsilon_{n\ell j} - \mu}{\theta}}$$

и суммирование проводится по состояниям с энергией $\varepsilon_{n\ell j} < \varepsilon_0$.

Формулу для $\rho_2(r)$ в релятивистской модели Хартри можно оставить прежней, так как релятивистские поправки для электронов непрерывного спектра обычно малы. Вычисление потенциала $V(r)$ проводится

Таблица 3.2. Уровни энергии в эВ и числа заполнения для золота при $T = 0,1$ кэВ, $\rho = 0,1$ г/см³, вычисленные в релятивистском и нерелятивистском вариантах модели Хартри. В релятивистском подходе $\eta = 6,830$, $Z_0 = 22,99$; в нерелятивистском — $\eta = 6,822$, $Z_0 = 23,11$

			Релятивистский расчет			Нерелятивистский расчет	
n	ℓ	j	$ \varepsilon_{n\ell j} $	$N_{n\ell j}$	$\sum_j N_{n\ell j}$	$ \varepsilon_{n\ell} $	$N_{n\ell}$
1	0	1/2	80523	2,000	2,000	73022	2,000
2	0	1/2	14661	2,000	2,000	12639	2,000
2	1	1/2	14054	2,000	6,000	12151	6,000
2	1	3/2	12261	4,000			
3	0	1/2	3953,5	2,000	2,000	3435,8	2,000
3	1	1/2	3687,7	2,000	6,000	3211,1	6,000
3	1	3/2	3293,8	4,000			
3	2	3/2	2858,4	4,000	10,000	2794,9	10,000
3	2	5/2	2774,5	6,000			
4	0	1/2	1279,0	1,995	1,995	1175,4	1,986
4	1	1/2	1163,7	1,984	5,923	1079,3	5,888
4	1	3/2	1100,9	3,939			
4	2	3/2	918,77	3,653	9,062	904,68	9,018
4	2	5/2	904,82	5,409			
4	3	5/2	677,93	2,920	6,733	675,74	6,756
4	3	7/2	673,85	3,813			
5	0	1/2	564,95	0,469	0,469	543,42	0,398
5	1	1/2	519,05	0,325	0,903	503,02	0,854
5	1	3/2	505,31	0,578			
5	2	3/2	431,70	0,300	0,738	431,57	0,752
5	2	5/2	428,83	0,438			
5	3	5/2	341,74	0,191	0,445	344,04	0,459
5	3	7/2	341,03	0,254			
5	4	7/2	265,62	0,121	0,272	268,24	0,282
5	4	9/2	265,46	0,151			
6	0	1/2	307,02	0,046	0,046	301,58	0,043
6	1	1/2	285,31	0,037	0,108	281,62	0,107
6	1	3/2	280,91	0,071			
6	2	3/2	245,07	0,050	0,124	246,35	0,126
6	2	5/2	244,11	0,074			
6	3	5/2	201,36	0,048	0,112	203,20	0,115
6	3	7/2	201,10	0,064			
6	4	7/2	163,89	0,044	0,099	165,58	0,102
6	4	9/2	163,81	0,055			
6	5	9/2	152,88	0,050	0,110	154,82	0,112
6	5	11/2	152,84	0,060			

как и в нерелятивистской модели по формуле (9), где вклад в $\rho(r)$ от электронов дискретного спектра вычисляется по формуле (15) с использованием уравнения Дирака. На рис. 3.8 приведены графики полной электронной плотности для золота при температуре $T = 0,1$ кэВ и плотности $\rho = 0,1$ г/см³, вычисленные по релятивистской и нерелятивистской модели Хартри. Как видно из графика, влияние релятивистских эффектов для элементов с большим Z может быть

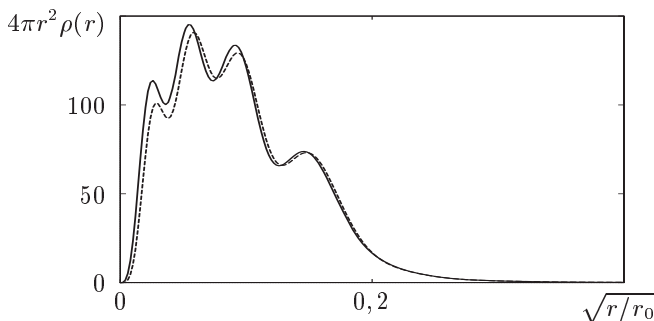


Рис. 3.8. Радиальная электронная плотность $4\pi r^2 \rho(r)$ в зависимости от $x = \sqrt{r/r_0}$ по модели Хартри для золота ($Z = 79$, $T = 0,1$ кэВ, $\rho = 0,1$ г/см³), вычисленная по релятивистским (сплошная линия) и нерелятивистским радиальным функциям (штриховая линия)

существенным для первых трех оболочек (см. также табл. 3.2 для чисел заполнения N_{nl} и N_{nlj}).

Релятивистская модель Хартри, полученная нами путем простейших рассуждений, конечно, не является достаточно строгой, однако эта модель позволяет учесть основные релятивистские эффекты (см. [202], [77]). Остались неучтенными обменные и корреляционные эффекты, брейтовские и некоторые другие релятивистские поправки. Заметим, что в отличие от среднего атома при рассмотрении индивидуальных состояний ионов необходимо учесть нецентрально-симметричную часть потенциала и уточнить эффекты спин-орбитального взаимодействия. Более строгий подход при получении квантово-статистических моделей самосогласованного поля может быть реализован с помощью вариационных принципов.

§ 2. Метод самосогласованного поля Хартри–Фока для вещества с заданной температурой и плотностью

1. Вариационный принцип, основанный на требовании минимума большого термодинамического потенциала. Как и ранее, будем предполагать, что вещество находится в условиях локального термодинамического равновесия, причем температура достаточно высока, так что вещество представляет собой плазму, состоящую из электронов и ионов различной кратности. В главе I для получения уравнений модели Томаса–Ферми мы воспользовались наиболее простым вариационным принципом для замкнутой системы — требованием максимума энтропии. Более общее квантово-статистическое описание состояния вещества требует введения аппарата матрицы плотности и применения различных статистических приближений; так, например, очень часто используется приближение большого канонического

ансамбля [11]. На основе выбранного приближения формулируется вариационная задача.

Среднее значение физической величины F при заданной матрице плотности W можно представить в виде [34, 68]

$$\langle \hat{F} \rangle = Sp(\widehat{W}\hat{F}), \quad (1)$$

где $\widehat{W}$ — соответствующий статистический оператор состояния.

Наиболее общим вариационным принципом, который обычно применяется в условиях равновесия для большого канонического ансамбля, является требование минимума большого термодинамического потенциала $\Omega = E - \mu N - \theta S$. Последовательное проведение этого принципа для плазмы со значительным взаимодействием между частицами практически невозможно, поэтому используются различные приближенные подходы. Одним из наиболее результативных оказался метод функционала плотности [162, 175, 192, 193, 187]. В этом методе строится некоторый приближенный *функционал электронной плотности*, имеющий смысл большого термодинамического потенциала электронов. Затем решается вариационная задача на минимум для этого функционала, в результате чего можно получать различные модели для описания состояния вещества.

Мы будем опираться на несколько более общий вариационный принцип, не требуя, в частности, чтобы минимизируемый функционал зависел только от электронной плотности. Основанием для применения предлагаемого метода является то, что с его помощью легко получаются известные уравнения, например, уравнения обобщенной модели Томаса–Ферми, уравнения Хартри–Фока для среднего атома и уравнения Хартри–Фока–Слэтера.

Совместное квантовомеханическое рассмотрение системы взаимодействующих ионов и электронов приводит к не преодоленным до сих пор трудностям, в том числе и на основе вариационных методов. Поэтому обычно используется более простой подход, основанный на применении адиабатического приближения. В адиабатическом приближении ионы рассматриваются как классические частицы, движущиеся гораздо медленнее электронов, так что можно предполагать, что при каждом новом положении ионов электроны успевают придти в термодинамическое равновесие.

Будем предполагать, что в равновесии достигается минимум функционала Ω , имеющего смысл большого термодинамического потенциала электронов и определенного в соответствии с (1) следующим образом:

$$\Omega = \langle \hat{\Omega} \rangle = Sp \left[\widehat{W}(\hat{H} - \mu \hat{N} + \theta \ln \widehat{W}) \right]. \quad (2)$$

Здесь $\hat{H}$ — гамильтониан системы электронов, $\hat{N}$ — оператор числа частиц, θ — температура, μ — химический потенциал, $\widehat{W}$ — статистический

оператор, соответствующий матрице плотности (распределение Гиббса):

$$\widehat{W} = \frac{\exp\left(-\frac{\widehat{H} - \mu\widehat{N}}{\theta}\right)}{Sp \exp\left(-\frac{\widehat{H} - \mu\widehat{N}}{\theta}\right)}. \quad (3)$$

Если система состоит из N взаимодействующих частиц, то при учете конечной скорости распространения взаимодействия уже классическая энергия этого взаимодействия зависит от всей предистории движения частиц, а не определяется положением частиц в данный момент. Однако, если относительные скорости частиц в системе малы по сравнению со скоростью света, то распределение частиц в пространстве мало изменяется за время, необходимое для передачи взаимодействия между частицами. В этом случае с точностью до величин порядка $(v/c)^2$ можно определить классическую функцию Гамильтона как функцию только координат и импульсов всех частиц системы. Оператор Гамильтона при этом можно записать в виде

$$\widehat{H} = \sum_i \frac{\widehat{p}_i^2}{2m_i} + U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) + \widehat{H}_1,$$

где U — потенциальная энергия взаимодействия между частицами, зависящая от их взаимного расположения; $\widehat{H}_1$ — оператор, характеризующий спин-орбитальное взаимодействие, взаимодействие между спинами частиц и часть потенциальной энергии, зависящей от импульсов частиц и частично учитывающей эффект запаздывания. Взаимодействия, учитываемые оператором $\widehat{H}_1$, имеют порядок $(v/c)^2$ и в нерелятивистской теории могут учитываться по теории возмущений.

Если пренебречь всеми спиновыми взаимодействиями электронов и всеми ядерными эффектами (например, конечностью размеров и массы ядра), то в нерелятивистском приближении гамильтониан системы электронов запишется в виде (в атомных единицах)

$$\widehat{H} = \sum_i \left[-\frac{1}{2} \Delta_i + U_a(\vec{r}_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (4)$$

где $U_a(\vec{r}_i)$ — потенциальная энергия i -го электрона с координатами $\vec{r}_i$ в заданном потенциале атомных ядер $V_a(\vec{r})$, т.е. $U_a(\vec{r}_i) = -V_a(\vec{r}_i)$. В выбранном представлении для заданной матрицы плотности $\widehat{W}$ среднее значение оператора $\widehat{\Omega} = \widehat{H} - \mu\widehat{N} + \theta \ln \widehat{W}$ вычисляется по формуле

$$\langle \widehat{\Omega} \rangle = Sp(\widehat{W}\widehat{\Omega}) = \sum_n w_n \int \Psi_n^*(Q) \widehat{\Omega} \Psi_n(Q) dQ, \quad (5)$$

где $w_n = w(E_n, N_n)$ — статистическая вероятность состояния системы электронов с заданной энергией $E = E_n$ и числом частиц $N = N_n$, $\Psi_n(Q)$ — волновая функция такого состояния; Q — набор координат электронов q_i , где q_i включает в себя пространственную $\vec{r}_i$ и спиновую σ_i переменные электрона с номером i . Интегрирование по всему конфигурационному пространству $Q \equiv \{q_i\}$ означает интегрирование по всем пространственным координатам $\vec{r}_i$ и суммирование по всем спиновым переменным σ_i . Среднее значение любой величины при таком подходе вычисляется в два приема: сначала вычисляется среднее значение рассматриваемой величины в состоянии с волновой функцией $\Psi_n(Q)$ при заданных энергии E_n и числе частиц N_n , а затем полученные значения усредняются по различным состояниям с весом, равным вероятности w_n этих состояний. Заметим, что результат не изменится, если вместо $\Psi_n(Q)$ будет использована любая другая полная система функций.

Электронная плотность $\rho(q)$ при этом определяется по формуле

$$\rho(q) = Sp \left(\widehat{W} \sum_i \delta(q_i - q) \right) = \sum_n w_n \sum_{i=1}^{N_n} \int \left| \Psi_n(q_1, q_2, \dots, q_{i-1}, q, q_{i+1}, \dots, q_{N_n}) \right|^2 dq_1 dq_2 \dots dq_{i-1} dq_{i+1} \dots dq_{N_n}. \quad (6)$$

Дельта-функция Дирака $\delta(q_i - q) = \delta_{\sigma_i \sigma} \delta(\vec{r}_i - \vec{r})$ используется здесь для того, чтобы упростить запись. При этом суммирование и интегрирование проводится по всем переменным q_i (суммирование по $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N$ и интегрирование по $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$).

2. Уравнения самосогласованного поля в приближении Хартри–Фока. Используем в дальнейшем одночастичное приближение, предполагая, что при заданной энергии и числе частиц волновая функция системы $\Psi(Q)$ представляется в виде антисимметризованной суммы произведений одночастичных волновых функций по заполненным состояниям ν_i (детерминант Слэтера в приближении Хартри–Фока):

$$\Psi(Q) \simeq \tilde{\Psi}(Q) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\nu_1}(q_1) & \psi_{\nu_1}(q_2) & \psi_{\nu_1}(q_3) & \dots & \psi_{\nu_1}(q_N) \\ \psi_{\nu_2}(q_1) & \psi_{\nu_2}(q_2) & \psi_{\nu_2}(q_3) & \dots & \psi_{\nu_2}(q_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_{\nu_N}(q_1) & \psi_{\nu_N}(q_2) & \psi_{\nu_N}(q_3) & \dots & \psi_{\nu_N}(q_N) \end{vmatrix}. \quad (7)$$

Система функций $\psi_\nu(q)$ предполагается ортонормированной. Воспользовавшись ортогональностью функций $\psi_\nu(q)$, можно выразить среднее по координатам значение исходного гамильтониана $\hat{H}$ следующим образом (см. далее п.3, а также [110, 107]):

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle &= \sum_\nu \int \psi_\nu^*(q) \left[-\frac{1}{2} \Delta - V_a(\vec{r}) \right] \psi_\nu(q) dq + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\nu\lambda} \iint \frac{|\psi_\nu(q)|^2 |\psi_\lambda(q')|^2 dq dq'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \\ &- \frac{1}{2} \sum_{\nu\lambda} \iint \frac{\psi_\nu^*(q) \psi_\nu(q') \psi_\lambda^*(q') \psi_\lambda(q) dq dq'}{|\vec{r} - \vec{r}'|}, \quad (8) \end{aligned}$$

где суммирование проводится по таким состояниям ν и λ , которые содержатся в выражении (7) для функции $\tilde{\Psi}(Q)$.

Предположим далее, что при не равной нулю температуре одночастичные состояния ν заполнены с некоторыми вероятностями n_ν ($0 \leq n_\nu \leq 1$), которые вблизи равновесного состояния можно приближенно считать независимыми [54]. Тогда полная вероятность заданного состояния будет равна произведению вероятностей соответствующих одночастичных состояний. Например, вероятность w_n состояния n , при котором первые N_n состояний заполнены, а остальные не заполнены, определяется выражением:

$$w_n = n_{\nu_1} n_{\nu_2} \dots n_{\nu_{N_n}} [1 - n_{\nu_{N_n+1}}] [1 - n_{\nu_{N_n+2}}] \dots \quad (9)$$

Заметим, что по смыслу определения значения n_ν являются средними числами заполнения одночастичных состояний ν .

В указанном приближении можно вычислить необходимые нам средние значения операторов. Так, воспользовавшись методом индукции, можно показать, что в формуле (2)

$$Sp(\hat{W} \ln \hat{W}) = \sum_n w_n \ln w_n = \sum_\nu [n_\nu \ln n_\nu + (1 - n_\nu) \ln (1 - n_\nu)]. \quad (10)$$

Действительно, для одного одночастичного состояния ($\nu = 1$) имеем две возможности: $w_1 = n_1$ для заполненного состояния и $w_2 = 1 - n_1$ для незаполненного. При этом формула (10), очевидно, верна.

Пусть она будет верна для k состояний ($\nu = 1, 2, \dots, k$), т.е.

$$\sum_n w_n \ln w_n = \sum_{\nu=1}^k [n_\nu \ln n_\nu + (1 - n_\nu) \ln (1 - n_\nu)].$$

Добавим $(k+1)$ -ое состояние. Число возможных состояний системы удваивается, причем вероятности новых состояний следующим образом выражаются через w_n :

$$w_n^{(1)} = n_{k+1} w_n, \quad w_n^{(2)} = (1 - n_{k+1}) w_n.$$

Имеем

$$\begin{aligned} \sum_n w_n^{(1)} \ln w_n^{(1)} + \sum_n w_n^{(2)} \ln w_n^{(2)} &= \\ &= \sum_n n_{k+1} w_n (\ln n_{k+1} + \ln w_n) + \sum_n (1 - n_{k+1}) w_n [\ln(1 - n_{k+1}) + \ln w_n] = \\ &= n_{k+1} \ln n_{k+1} + (1 - n_{k+1}) \ln(1 - n_{k+1}) + \sum_n w_n \ln w_n = \\ &= \sum_{\nu=1}^{k+1} [n_\nu \ln n_\nu + (1 - n_\nu) \ln(1 - n_\nu)] \end{aligned}$$

(мы воспользовались тем, что $\sum w_n = 1$). Таким образом, в соответствии с методом индукции, формула (10) верна при произвольном k .

Заметим, что формула (10) совпадает с формулой для энтропии в приближении Томаса–Ферми с обратным знаком (см. § 1, п. 1 из гл. I). Из ортогональности функций $\psi_\nu(q)$ и формул (6) и (9) следует, что

$$\rho(q) = \sum_\nu n_\nu |\psi_\nu(q)|^2. \quad (11)$$

Используя формулы (2), (8), (10), получаем выражение для термодинамического потенциала Ω в одночастичном приближении в указанном выше смысле (обозначим его Ω^{HF}):

$$\begin{aligned} \Omega^{HF} &= \sum_\nu n_\nu \int \psi_\nu^*(q) \left[-\frac{1}{2} \Delta - V_a(\vec{r}) \right] \psi_\nu(q) dq + \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{\nu\lambda} n_\nu n_\lambda \iint \frac{|\psi_\nu(q)|^2 |\psi_\lambda(q')|^2 dq dq'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{\nu\lambda} n_\nu n_\lambda \iint \frac{\psi_\nu^*(q) \psi_\nu(q') \psi_\lambda^*(q') \psi_\lambda(q) dq dq'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \\ &\quad + \theta \sum_\nu [n_\nu \ln n_\nu + (1 - n_\nu) \ln(1 - n_\nu)] - \mu \sum_\nu n_\nu. \quad (12) \end{aligned}$$

Найдем условия минимума Ω^{HF} при произвольных n_ν ($0 \leq n_\nu \leq 1$) и произвольных ортонормированных функциях $\psi_\nu(q)$. Условия норми-

ровки $\int |\psi_\nu(q)|^2 dq = 1$ и ортогональности $\int \psi_\nu^*(q) \psi_\lambda(q) dq = 0$ при $\lambda \neq \nu$ учтем с помощью множителей Лагранжа $\Lambda_{\nu\lambda}$. Тогда условие минимума Ω^{HF} примет вид

$$\delta\Omega^{HF} + \delta \left[\sum_{\nu\lambda} \Lambda_{\nu\lambda} \int \psi_\nu^*(q) \psi_\lambda(q) dq \right] = 0.$$

Подставляя сюда выражение (12) для Ω^{HF} и проводя варьирование, получим

$$\begin{aligned} \delta\Omega^{HF} + \delta \left[\sum_{\nu\lambda} \Lambda_{\nu\lambda} \int \psi_\nu^*(q) \psi_\lambda(q) dq \right] = & \sum_{\nu} \delta n_{\nu} \int \psi_\nu^*(q) \hat{H}_0 \psi_\nu(q) dq + \\ & + \sum_{\nu} n_{\nu} \int \psi_\nu^*(q) \hat{H}_0 \delta \psi_\nu(q) dq + \sum_{\nu} n_{\nu} \int \delta \psi_\nu^*(q) \hat{H}_0 \psi_\nu(q) dq + \\ & + \theta \sum_{\nu} \delta n_{\nu} \ln \frac{n_{\nu}}{1 - n_{\nu}} - \mu \sum \delta n_{\nu} + \\ & + \sum_{\nu\lambda} \Lambda_{\nu\lambda} \left[\int \delta \psi_\nu^*(q) \psi_\lambda(q) dq + \int \psi_\nu^*(q) \delta \psi_\lambda(q) dq \right] = 0, \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 \psi_\nu(q) = & \left[-\frac{1}{2} \Delta - V_a(\vec{r}) + \sum_{\lambda} n_{\lambda} \int \frac{|\psi_{\lambda}(q')|^2 dq'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right] \psi_{\nu}(q) - \\ & - \sum_{\lambda} n_{\lambda} \int \frac{\psi_{\lambda}^*(q') \psi_{\nu}(q') dq'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_{\lambda}(q) \quad (13) \end{aligned}$$

(при получении (13) в двойных суммах и двойных интегралах в процессе вычислений производились замены λ на ν , q на q' и т.п.).

Так как вариации $\delta\psi_\nu$, $\delta\psi_\nu^*$, а также δn_ν независимы, получаем следующие условия минимума Ω^{HF} :

$$\hat{H}_0 \psi_\nu(q) + \frac{1}{n_\nu} \sum_{\lambda \neq \nu} \Lambda_{\nu\lambda} \psi_\lambda(q) = -\frac{\Lambda_{\nu\nu}}{n_\nu} \psi_\nu(q) \equiv \varepsilon_\nu \psi_\nu(q), \quad (14)$$

$$n_\nu = n(\varepsilon_\nu) = \frac{1}{1 + \exp \frac{\varepsilon_\nu - \mu}{\theta}}. \quad (15)$$

Уравнения (13)–(15) являются известными уравнениями Хартри–Фока (ХФ) для вещества с заданной температурой и плотностью, полученными Мацубарой [171] (см. также [54]).

Таким образом, для получения уравнений Хартри–Фока (13)–(15) достаточно потребовать минимума термодинамического потенциала $\Omega = \Omega^{HF}$ в одночастичном приближении. Заметим, что Ω^{HF} записывается в терминах одночастичных волновых функций и чисел заполнения и, вообще говоря, функционалом электронной плотности $\rho(q)$ не является.

3. Уравнения Хартри–Фока для свободного иона.*) При температуре равной нулю средние числа заполнения n_ν могут принимать значения 0 или 1 в зависимости от знака $\varepsilon_\nu - \mu$. Если при этом имеет место вырождение уровней (энергии ε_ν совпадают для различных значений ν), то необходимо уточнять значения n_ν для того, чтобы количество электронов на один атом не превышало Z . Прежде, чем конкретизировать конфигурацию, т.е. набор чисел заполнения n_ν и одночастичные волновые функции $\psi_\nu(q)$, покажем, как вычислить среднее значение гамильтониана (4) с одностермодетерминантными волновыми функциями (7) и выведем формулу, аналогичную (8).

Для вычисления вклада в среднее значение гамильтониана, зависящего от координат одного электрона, например, для

$$V_1 = -\frac{1}{2}\Delta_1 - V_a(\vec{r}_1),$$

представим $\Psi(Q)$ в виде разложения по первому столбцу детерминанта (7):

$$\Psi(Q) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\alpha} \psi_{\alpha}(q_1) \tilde{\Psi}_{\alpha}(q_2, q_3, \dots, q_N),$$

где $\tilde{\Psi}_{\alpha}$ — некоторые детерминанты порядка $N - 1$, составленные из одночастичных функций, не зависящих от q_1 и не содержащих ψ_{α} .

Учитывая, что в силу ортогональности одночастичных функций выполняется условие

$$\int \tilde{\Psi}_{\alpha}^*(q_2, \dots, q_N) \tilde{\Psi}_{\beta}(q_2, \dots, q_N) dq_2 \dots dq_N = (N - 1)! \delta_{\alpha\beta}, \quad (16)$$

для матричного элемента $\langle \Psi | V_1 | \Psi \rangle$ имеем

$$\langle \Psi | V_1 | \Psi \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \int \psi_{\alpha}^*(q_1) V_1 \psi_{\alpha}(q_1) dq_1. \quad (17)$$

В силу независимости (17) от выбора электрона получаем

$$\langle \Psi \left| \sum_{i=1}^N V_i \right| \Psi \rangle = \sum_{\alpha} \int \psi_{\alpha}^*(q) \left[-\frac{1}{2} \Delta - V_a(\vec{r}) \right] \psi_{\alpha}(q) dq. \quad (18)$$

*) Содержание п.3 важно для понимания §3 из гл. V. При первом чтении его можно пропустить.

Для вычисления вклада двухэлектронных взаимодействий рассмотрим вычисление матричного элемента для оператора

$$V_{12} = \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}.$$

С помощью теоремы Лапласа представим N -частичную волновую функцию Ψ в виде разложения по детерминантам 2-го порядка, составленным из элементов первых двух столбцов (7) с одночастичными волновыми функциями, зависящими от q_1 и q_2 :

$$\Psi(Q) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\alpha < \beta} \begin{vmatrix} \psi_\alpha(q_1) & \psi_\alpha(q_2) \\ \psi_\beta(q_1) & \psi_\beta(q_2) \end{vmatrix} \tilde{\Psi}_{\alpha\beta}(q_3, q_4, \dots, q_N),$$

где α и β пробегают все заполненные состояния ($\alpha \neq \beta$), а функции $\tilde{\Psi}_{\alpha\beta}$ представляют собой детерминанты порядка $N-2$, не содержащие одночастичных функций ψ_α и ψ_β .

Для $\tilde{\Psi}_{\alpha\beta}$ имеем соотношение ортогональности, аналогичное (16):

$$\int \tilde{\Psi}_{\alpha\beta}^*(q_3, q_4, \dots, q_N) \int \tilde{\Psi}_{\gamma\delta}(q_3, q_4, \dots, q_N) dq_3 dq_4 \dots dq_N = \\ = (N-2)! \delta_{\alpha\gamma} \delta_{\beta\delta}. \quad (19)$$

Учитывая (19), для среднего значения от оператора V_{12} получаем

$$\langle \Psi | V_{12} | \Psi \rangle = \\ = \frac{1}{N(N-1)} \sum_{\alpha < \beta} \iint \begin{vmatrix} \psi_\alpha(q_1) & \psi_\alpha(q_2) \\ \psi_\beta(q_1) & \psi_\beta(q_2) \end{vmatrix}^* \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \begin{vmatrix} \psi_\alpha(q_1) & \psi_\alpha(q_2) \\ \psi_\beta(q_1) & \psi_\beta(q_2) \end{vmatrix} dq_1 dq_2 = \\ = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{\alpha < \beta} \left[\iint \frac{|\psi_\alpha(q_1)|^2 |\psi_\beta(q_2)|^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} dq_1 dq_2 - \right. \\ \left. - \iint \frac{\psi_\alpha^*(q_1) \psi_\beta(q_1) \psi_\beta^*(q_2) \psi_\alpha(q_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} dq_1 dq_2 \right]. \quad (20)$$

Суммирование по различным парам с учетом того, что (20) не зависит от выбора пары, дает

$$\langle \Psi | \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} | \Psi \rangle = \\ = \sum_{\alpha < \beta} \iint \frac{|\psi_\alpha(q)|^2 |\psi_\beta(q')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dq dq' - \sum_{\alpha < \beta} \iint \frac{\psi_\alpha^*(q) \psi_\beta(q') \psi_\beta^*(q) \psi_\alpha(q')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dq dq'. \quad (21)$$

Полученные для одночастичных и двухчастичных операторов выражения (18) и (21) доказывают справедливость формулы (8).

Перейдем теперь к рассмотрению некоторых вариантов модели Хартри–Фока. Для иона с замкнутыми оболочками, когда $N_{n\ell} = 2(2\ell+1)$, числа заполнения $n_\nu = 1$ для всех присутствующих уровней ν . В приближении центрально-симметричного поля

$$\psi_\nu(q) = \frac{R_{n\ell}(r)}{r} (-1)^m Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) \chi_{\frac{1}{2}m_s}(\sigma), \quad (22)$$

где $\chi_{\frac{1}{2}m_s}(\sigma)$ — двухкомпонентный спинор. Каждому ν ставится в соответствие набор квантовых чисел n, ℓ, m и m_s , полностью определяющих состояние электрона, а $q \equiv \{r, \vartheta, \varphi, \sigma\}$ определяет набор пространственных и спиновых координат. В этом случае уровни энергии ε_ν не зависят от проекции орбитального момента m и проекции спина m_s (кратность вырождения g_ν каждого уровня ν равна $2(2\ell+1)$).

Из (13), (14) с учетом (22) можно получить уравнения Хартри–Фока для свободного иона в одностермическом приближении центрально-симметричного поля, полагая $V_a(\vec{r}) = Z/r$. Для этого достаточно провести интегрирование по q' в (13), т.е. интегрирование по r', ϑ', φ' и суммирование по спиновой переменной σ' с учетом свойства ортогональности одночастичных функций ψ_ν .

Рассмотрим сначала член в квадратных скобках из (13), отвечающий за кулоновское взаимодействие (см. также дополнение, § 1, пример 3):

$$\begin{aligned} Y(r) &= \sum_\lambda n_\lambda \int \frac{|\psi_\lambda(q')|^2 dq'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \\ &= \sum_{n'\ell'm'm'_s} n_{n'\ell'm'm'_s} \sum_{\sigma'} \int \sum_{s\tilde{m}} \frac{4\pi}{2s+1} \frac{r_{\leq}^s}{r_{>}^{s+1}} R_{n'\ell'}^2(r') dr' \times \\ &\times \int \left[Y_{\ell'm'}^*(\vartheta', \varphi') Y_{\ell'm'}(\vartheta', \varphi') Y_{s\tilde{m}}^*(\vartheta, \varphi) Y_{s\tilde{m}}(\vartheta', \varphi') \chi_{\frac{1}{2}m'_s}^+(\sigma') \chi_{\frac{1}{2}m_s}(\sigma') \right] d\Omega', \end{aligned}$$

где знак $+$ подразумевает операцию транспонирования и комплексного сопряжения. Учитывая, что $n_{n'\ell'm'm'_s} = 1$ для замкнутых оболочек, и принимая во внимание равенства

$$\chi_{\frac{1}{2}m_s}^+(\sigma) \chi_{\frac{1}{2}m'_s}(\sigma) = \delta_{m_s m'_s},$$

$$\begin{aligned} \int Y_{\ell_1 m_1}(\vartheta, \varphi) Y_{\ell_2 m_2}(\vartheta, \varphi) Y_{\ell_3 m_3}^*(\vartheta, \varphi) d\Omega = \\ = \sqrt{\frac{(2\ell_1+1)(2\ell_2+1)}{4\pi(2\ell_3+1)}} C_{\ell_1 0 \ell_2 0}^{\ell_3 0} C_{\ell_1 m_1 \ell_2 m_2}^{\ell_3 m_3}, \end{aligned}$$

где $C_{\ell_1 m_1 \ell_2 m_2}^{\ell_3 m_3}$ — коэффициенты Клебша–Гордана, получим

$$Y(r) = \sum_{n' \ell' m' m'_s} \sum_{s \tilde{m}} \sqrt{\frac{4\pi}{2s+1}} X_{n' \ell', n' \ell'}^s(r) C_{\ell' 0 s 0}^{\ell' 0} C_{\ell' m' s \tilde{m}}^{\ell' m'} Y_{s \tilde{m}}^*(\vartheta, \varphi).$$

Мы ввели обозначение

$$X_{n \ell, n' \ell'}^s(r) = \int_0^\infty \frac{r_{<}^s}{r_{>}^{s+1}} R_{n \ell}(r') R_{n' \ell'}(r') dr',$$

$$r_{<} = \min(r, r'), \quad r_{>} = \max(r, r').$$

Коэффициенты $C_{\ell' m' s \tilde{m}}^{\ell' m'}$ отличны от нуля лишь при $\tilde{m} = 0$. Используя равенства $Y_{00}(\vartheta, \varphi) = 1/\sqrt{4\pi}$, $C_{\ell' 0 0 0}^{\ell' 0} = 1$ и условие ортогональности

$$\sum_{m'} C_{\ell' m' s 0}^{\ell' m'} = (2\ell' + 1) \delta_{s0},$$

получаем

$$Y(r) = \sum_{n' \ell'} N_{n' \ell'} X_{n' \ell', n' \ell'}^0(r), \quad \text{где} \quad N_{n' \ell'} = 2(2\ell' + 1).$$

Для обменного члена

$$X_{n \ell}(r) = \sum_{\lambda} n_{\lambda} \int \frac{\psi_{\lambda}^*(q') \psi_{\nu}(q') dq'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_{\lambda}(q)$$

имеем

$$\begin{aligned} X_{n \ell}(r) &= (-1)^m \sum_{n' \ell' m' m'_s} n_{n' \ell' m' m'_s} \times \\ &\times \sum_{\sigma'} \int dr' \int d\Omega' R_{n' \ell'}(r') R_{n \ell}(r') Y_{\ell' m'}^*(\vartheta', \varphi') Y_{\ell m}(\vartheta', \varphi') \chi_{\frac{1}{2} m'_s}^+(\sigma') \chi_{\frac{1}{2} m'_s}(\sigma') \times \\ &\times \sum_{s \tilde{m}} \frac{4\pi}{2s+1} \frac{r_{<}^s}{r_{>}^{s+1}} Y_{s \tilde{m}}^*(\vartheta, \varphi) Y_{s \tilde{m}}(\vartheta', \varphi') \frac{R_{n' \ell'}(r)}{r} Y_{\ell' m'}(\vartheta, \varphi) \chi_{\frac{1}{2} m'_s}(\sigma) = \\ &= (-1)^m \sum_{n' \ell' m' m'_s s \tilde{m}} \sqrt{\frac{4\pi}{2s+1}} X_{n \ell, n' \ell'}^s(r) \frac{R_{n' \ell'}(r)}{r} \sqrt{\frac{2\ell'+1}{2\ell'+1}} C_{\ell 0 s 0}^{\ell' 0} C_{\ell m s \tilde{m}}^{\ell' m'} \times \\ &\times Y_{\ell' m'}(\vartheta, \varphi) Y_{s \tilde{m}}(\vartheta, \varphi) \delta_{m_s m'_s} \chi_{\frac{1}{2} m_s}(\sigma). \end{aligned}$$

Для произведения двух гармоник имеет место разложение [24]

$$Y_{\ell' m'}(\vartheta, \varphi) Y_{s \tilde{m}}^*(\vartheta, \varphi) = \\ = (-1)^{\tilde{m}} \sum_{\tilde{\ell} \tilde{m}} \sqrt{\frac{(2\ell' + 1)(2s + 1)}{4\pi(2\tilde{\ell} + 1)}} C_{\ell' 0 s 0}^{\tilde{\ell} 0} C_{\ell' m' s - \tilde{m}}^{\tilde{\ell} \tilde{m}} Y_{\tilde{\ell} \tilde{m}}(\vartheta, \varphi).$$

Используя свойство ортогональности

$$\sum_{m' \tilde{m}} (-1)^{\tilde{m}} C_{\ell' m' s - \tilde{m}}^{\tilde{\ell} \tilde{m}} C_{\ell m s \tilde{m}}^{\ell' m'} = (-1)^{\ell - \ell'} \sqrt{\frac{2\ell' + 1}{2\ell + 1}} \delta_{\ell \tilde{\ell}} \delta_{m \tilde{m}},$$

переставляя индексы $\ell' 0$ и $\ell 0$ сверху вниз у одного из коэффициентов $\left(C_{\ell' 0 s 0}^{\ell' 0} = (-1)^s \sqrt{\frac{2\ell + 1}{2\ell' + 1}} C_{\ell' 0 s 0}^{\ell 0} \right)$, и учитывая, что величина $\ell - \ell' + s$ должна быть четной, получаем

$$X_{n\ell}(r) = (-1)^m \sum_{n' \ell'} \frac{N_{n' \ell'}}{4\ell + 2} \sum_{s=|\ell - \ell'|}^{\ell + \ell'} (C_{\ell' 0 s 0}^{\ell 0})^2 X_{n\ell, n' \ell'}^s(r) \frac{R_{n' \ell'}(r)}{r}.$$

В результате уравнения Хартри–Фока для замкнутых оболочек принимают вид

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell + 1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + \sum_{n' \ell'} N_{n' \ell'} X_{n' \ell', n' \ell'}^0(r) \right] R_{n\ell}(r) - \\ - \sum_{n' \ell'} \frac{N_{n' \ell'}}{4\ell + 2} \sum_{s=|\ell - \ell'|}^{\ell + \ell'} (C_{\ell' 0 s 0}^{\ell 0})^2 X_{n\ell, n' \ell'}^s(r) R_{n' \ell'}(r) = \\ = \varepsilon_{n\ell} R_{n\ell}(r) + \sum_{n' \neq n} \varepsilon_{n' \ell, n\ell} R_{n' \ell}(r). \quad (23)$$

Заметим, что при выборе одночастичных функций в виде (22) достаточно потребовать ортогональности радиальных частей с разными n , так как по другим квантовым числам условие ортогональности выполняется автоматически. Это означает, что недиагональные множители Лагранжа отличны от нуля лишь при $\ell' = \ell$.

Для ионов с незамкнутыми оболочками вместо (7) обычно применяют представление волновой функции в виде линейной комбинации детерминантов, отвечающей определенной схеме сложения моментов. Сложение моментов можно приближенно заменить специальным выбором нецелых чисел заполнения n_ν , таких что $\sum_{m, m_s} n_\nu = N_{n\ell}$. В

наиболее простом приближении средней конфигурации, согласующейся с понятием среднего атома, полагаем

$$n_\nu = \frac{N_{n\ell}}{2(2\ell + 1)}.$$

В этом приближении остаются справедливыми уравнения Хартри–Фока (23) для замкнутых оболочек, а полная энергия иона определяется по формуле [110, 141]

$$E = \sum_{n\ell} N_{n\ell} I_{n\ell} + \frac{1}{2} \sum_{n\ell} N_{n\ell} (N_{n\ell} - 1) H_{n\ell, n\ell} + \sum_{n\ell} \sum_{n'\ell' > n\ell} N_{n\ell} N_{n'\ell'} H_{n\ell, n'\ell'}, \quad (24)$$

где

$$I_{n\ell} = \int R_{n\ell}(r) \left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} \right) R_{n\ell}(r) dr,$$

$$H_{n\ell, n\ell} = F_{n\ell, n\ell}^0 - \frac{1}{4\ell + 1} \sum_{s=0}^{2\ell} (C_{\ell 0 s 0}^{\ell 0})^2 F_{n\ell, n\ell}^s,$$

$$H_{n\ell, n'\ell'} = F_{n\ell, n'\ell'}^0 - \frac{1}{4\ell + 2} \sum_{s=|\ell-\ell'|}^{\ell+\ell'} (C_{\ell' 0 s 0}^{\ell 0})^2 G_{n\ell, n'\ell'}^s.$$

Интегралы Слэтера $F_{n\ell, n'\ell'}^s$ и $G_{n\ell, n'\ell'}^s$ вычисляются по формулам

$$\begin{aligned} F_{n\ell, n'\ell'}^s &= \iint \frac{r_{<}^s}{r_{>}^{s+1}} R_{n\ell}^2(r_1) R_{n'\ell'}^2(r_2) dr_1 dr_2, \\ G_{n\ell, n'\ell'}^s &= \iint \frac{r_{<}^s}{r_{>}^{s+1}} R_{n\ell}(r_1) R_{n'\ell'}(r_1) R_{n\ell}(r_2) R_{n'\ell'}(r_2) dr_1 dr_2. \end{aligned} \quad (25)$$

§ 3. Модифицированная модель Хартри–Фока–Слэтера

1. Квазиклассическое приближение для обменного взаимодействия. При численном решении системы уравнений Хартри–Фока (13)–(15) из § 2 возникают определенные трудности, связанные с интегральным членом — последним в правой части (13), который обусловлен обменными эффектами. Если в (13) пренебречь обменным членом, то из (14) получим уравнение Шрёдингера для функции $\psi_\nu(q)$, описывающее движение электрона в поле ядер и самосогласованном кулоновском поле электронов (модель Хартри, см. § 1). Являясь решениями уравнения с заданным потенциалом и соответствующими

граничными условиями, волновые функции в этой модели получают взаимно ортогональными, однако при этом оказывается, что в самосогласованное поле Хартри включен лишний кулоновский вклад от рассматриваемого электрона, так называемое самодействие. Самодействие можно легко устранить, если вычесть из самосогласованного потенциала Хартри вклад данного электрона в состоянии с волновой функцией $\psi_\nu(q)$, но волновые функции при этом уже не будут взаимно ортогональными.

Опираясь на квазиклассическое приближение, можно провести приближенный учет обменных эффектов и тем самым уточнить уравнения модели Хартри. Так как в результате получается единый эффективный потенциал для всех электронов, то соответствующая система волновых функций будет ортогональной. Впервые учет обменных эффектов в локальном приближении для свободного атома при температуре $T = 0$ провел Слэтер [209]. Позднее результаты Слэтера были уточнены в работе [162] (см. также [146]), а в работах [77] и [147] распространены на произвольные температуры.

Чтобы получить с помощью вариационного принципа приближенное выражение для обменного члена, будем в качестве пробных функций $\psi_\nu(q)$ использовать нормированные решения уравнения Шрёдингера

$$\hat{H}_{\text{ef}} \psi_\nu(q) = \varepsilon_\nu \psi_\nu(q), \quad \hat{H}_{\text{ef}} = -\frac{1}{2}\Delta - V(\vec{r}), \quad (1)$$

описывающие движение электрона в поле с некоторым эффективным потенциалом $V(\vec{r})$, учитывающим обмен локальным образом. Так как в данном случае оператор $\hat{H}_{\text{ef}}$ предполагается эрмитовым, то получаемая в результате решения задачи (1) система функций $\psi_\nu(q)$ будет ортогональной.

Вариационный принцип позволяет выбрать наилучший вид потенциала $V(\vec{r})$, для которого решения уравнения (1) будут наиболее близки к решениям уравнений Хартри–Фока (13)–(15) из § 2 [78]. При этом имеет смысл сохранить выражение (15) из § 2 для определения чисел заполнения, так как эта формула не зависит явно от вида приближения для обменных эффектов.

Для вычисления обменной энергии (см. последний член в формуле (8) из § 2)

$$E_{\text{ex}} = -\frac{1}{2} \sum_{\nu\lambda} n_\nu n_\lambda \iint \frac{\psi_\nu^*(q) \psi_\nu(q') \psi_\lambda^*(q') \psi_\lambda(q)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dq dq'$$

предварительно проведем следующие преобразования:

$$E_{\text{ex}} = -\frac{1}{2} \iint \frac{|\rho(q, q')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dq dq', \quad (2)$$

где

$$\rho(q, q') = \sum_{\nu} n_{\nu} \psi_{\nu}(q) \psi_{\nu}^*(q') = n(\hat{H}_{\text{ef}}) \sum_{\nu} \psi_{\nu}(q) \psi_{\nu}^*(q').$$

Здесь введен так называемый оператор чисел заполнения $n(\hat{H}_{\text{ef}})$, собственные значения которого равны n_{ν} , а собственные функции совпадают с собственными функциями оператора $\hat{H}_{\text{ef}}$, который действует только на функции переменной $\vec{r}$ (см. выражение (1) для $\hat{H}_{\text{ef}}$). Заметим, что согласно (11) из § 2 имеем $\rho(q) = \rho(q, q') \Big|_{q'=q}$.

Система функций $\psi_{\nu}(q)$ является полной, поэтому

$$\sum_{\nu} \psi_{\nu}(q) \psi_{\nu}^*(q') = \delta(q - q') = \delta_{\sigma\sigma'} \delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

и, следовательно, предполагая, что оператор $\hat{H}$ не действует на спин-овые переменные, получаем

$$\rho(q, q') = \delta_{\sigma\sigma'} n(\hat{H}_{\text{ef}}) \delta(\vec{r} - \vec{r}').$$

Воспользуемся представлением δ -функции в виде интеграла Фурье:

$$\delta(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{r}')} d\vec{k}.$$

Представление δ -функции в виде разложения по плоским волнам $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ позволяет значительно упростить выкладки. Важно отметить, что здесь используется лишь свойство полноты системы плоских волн, причем не предполагается, что плоские волны рассматриваются в качестве приближенных волновых функций электронов.

Оператор чисел заполнения $n(\hat{H}_{\text{ef}})$ является функцией суммы двух некоммутирующих операторов $(1/2) \Delta$ и $V(\vec{r})$. Действие первого оператора на $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ сводится к умножению $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ на $-k^2/2$, действие второго — к умножению на $V(\vec{r})$. В квазиклассическом приближении можно пренебречь некоммутативностью операторов $(1/2) \Delta$ и $V(\vec{r})$ [143]. Тогда в соответствии с формулой (15) из § 2 получим

$$n(\hat{H}_{\text{ef}}) e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{r}')} = f(k^2, \vec{r}) e^{i\vec{k}(\vec{r}-\vec{r}')},$$

где

$$f(k^2, \vec{r}) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{k^2}{2\theta} - \frac{V(\vec{r}) + \mu}{\theta}\right)}.$$

Подставляя полученные выражения в (2), имеем

$$E_{\text{ex}} \approx -\frac{1}{2} \sum_{\sigma\sigma'} \delta_{\sigma\sigma'}^2 \frac{1}{(2\pi)^6} \iiint \frac{f(k^2, \vec{r}) f(k'^2, \vec{r}) e^{i(\vec{k}-\vec{k}')(\vec{r}-\vec{r}')} d\vec{k} d\vec{k}' d\vec{r} d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|}.$$

Интегрирование по $\vec{r}'$ можно выполнить в аналитическом виде ввиду того, что объем, занимаемый системой электронов, предполагается достаточно большим. Направляя ось z' вдоль вектора $\vec{k}-\vec{k}'$, получим

$$\begin{aligned} \int \frac{e^{i(\vec{k}-\vec{k}')(\vec{r}-\vec{r}')}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' &= \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int \frac{e^{-\alpha R + i(\vec{k}-\vec{k}')\vec{R}}}{R} d\vec{R} = \\ &= \lim_{\alpha \rightarrow 0} 2\pi \int_0^\infty e^{-\alpha R} R dR \int_0^\pi e^{i|\vec{k}-\vec{k}'|R \cos \vartheta} \sin \vartheta d\vartheta = \\ &= \frac{4\pi}{|\vec{k}-\vec{k}'|} \lim_{\alpha \rightarrow 0} \int_0^\infty e^{-\alpha R} \sin(|\vec{k}-\vec{k}'|R) dR = \frac{4\pi}{|\vec{k}-\vec{k}'|^2}. \end{aligned}$$

Так как

$$\sum_{\sigma\sigma'} \delta_{\sigma\sigma'}^2 = 2,$$

то использование сферических координат при интегрировании по $\vec{k}$ и $\vec{k}'$ дает

$$\begin{aligned} E_{\text{ex}} &= -\frac{2}{(2\pi)^3} \times \\ &\times \int d\vec{r} \int_0^\infty \int_0^\infty f(k^2, \vec{r}) f(k'^2, \vec{r}) k^2 dk k'^2 dk' \int_0^\pi \int_0^\pi \frac{\sin \vartheta d\vartheta \sin \vartheta' d\vartheta'}{k^2 - 2kk' \cos \vartheta + k'^2} = \\ &= -\frac{1}{2\pi^3} \int d\vec{r} \int_0^\infty \int_0^\infty f(k^2, \vec{r}) f(k'^2, \vec{r}) \ln \left| \frac{k+k'}{k-k'} \right| k dk k' dk'. \end{aligned}$$

Введем новые переменные интегрирования

$$\alpha = \frac{k^2}{2\theta}, \quad \beta = \frac{k'^2}{2\theta}$$

и обозначим

$$\xi = \xi(\vec{r}) = \frac{V(\vec{r}) + \mu}{\theta},$$

$$F(\xi) = \int_0^\infty d\alpha \int_0^\infty d\beta \left[\frac{1}{1 + \exp(\alpha - \xi)} \cdot \frac{1}{1 + \exp(\beta - \xi)} \ln \frac{\sqrt{\alpha} + \sqrt{\beta}}{|\sqrt{\alpha} - \sqrt{\beta}|} \right].$$

Тогда получаем

$$E_{\text{ex}} = -\frac{\theta^2}{2\pi^3} \int F(\xi) d\vec{r}.$$

Очевидно,

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\xi} F(\xi) = & \int_0^\infty \int_0^\infty d\alpha d\beta \ln \frac{\sqrt{\alpha} + \sqrt{\beta}}{|\sqrt{\alpha} - \sqrt{\beta}|} \times \\ & \times \left\{ -\frac{d}{d\alpha} \left(\frac{1}{1 + \exp(\alpha - \xi)} \right) \frac{1}{1 + \exp(\beta - \xi)} - \right. \\ & \left. -\frac{d}{d\beta} \left(\frac{1}{1 + \exp(\beta - \xi)} \right) \frac{1}{1 + \exp(\alpha - \xi)} \right\}. \end{aligned}$$

В результате интегрирования по частям имеем

$$\int_0^\infty d\alpha \ln \frac{\sqrt{\alpha} + \sqrt{\beta}}{|\sqrt{\alpha} - \sqrt{\beta}|} \frac{d}{d\alpha} \left(\frac{1}{1 + \exp(\alpha - \xi)} \right) = \int_0^\infty \frac{\sqrt{\beta/\alpha}/(\alpha - \beta) d\alpha}{1 + \exp(\alpha - \xi)},$$

откуда

$$\begin{aligned} F'(\xi) = & -\int_0^\infty \frac{d\alpha}{1 + \exp(\alpha - \xi)} \int_0^\infty \frac{d\beta}{1 + \exp(\beta - \xi)} \left[\frac{1}{\alpha - \beta} \sqrt{\frac{\beta}{\alpha}} + \frac{1}{\beta - \alpha} \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} \right] = \\ = & \int_0^\infty \frac{\alpha^{-1/2} d\alpha}{1 + \exp(\alpha - \xi)} \int_0^\infty \frac{\beta^{-1/2} d\beta}{1 + \exp(\beta - \xi)} = I_{-1/2}^2(\xi). \end{aligned}$$

Поэтому

$$E_{\text{ex}} = -\frac{\theta^2}{2\pi^3} \int d\vec{r} \int_{-\infty}^{(V(\vec{r})+\mu)/\theta} [I_{-1/2}(t)]^2 dt.$$

Здесь $I_k(t)$ — функция Ферми-Дирака.

В квазиклассическом приближении можно выразить E_{ex} через плотность электронов $\rho(q)$. Для этого установим связь между $\rho(q)$ и $V(\vec{r})$, воспользовавшись квазиклассическим приближением и интегралом

Фурье аналогично тому, как это было сделано выше. Имеем

$$\begin{aligned}\rho(q) &= \rho(q, q')|_{q'=q} = \delta_{\sigma\sigma'} n(\hat{H}_{\text{ef}}) \delta(\vec{r} - \vec{r}')|_{q'=q} = \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{-i\vec{k}\vec{r}} n(\hat{H}_{\text{ef}}) e^{i\vec{k}\vec{r}} d\vec{k} \approx \frac{1}{(2\pi)^3} \int f(k^2, \vec{r}) d\vec{k} = \\ &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^\infty \frac{4\pi k^2 dk}{1 + \exp\left(\frac{k^2}{2\theta} - \frac{V(\vec{r}) + \mu}{\theta}\right)} = \frac{(2\theta)^{3/2}}{4\pi^2} I_{1/2} \left[\frac{V(\vec{r}) + \mu}{\theta} \right],\end{aligned}$$

что, очевидно, совпадает с формулой (7) из § 1 гл. I, так как $\rho(\vec{r}) = 2\rho(q)$. Поэтому можно написать

$$E_{\text{ex}} = - \int \varphi[\rho(\vec{r}), \theta] d\vec{r}, \quad (3)$$

где

$$\varphi[\rho(\vec{r}), \theta] \equiv \varphi[\rho, \theta] = \frac{\theta^2}{2\pi^3} \int_{-\infty}^{\xi} [I_{-1/2}(t)]^2 dt,$$

$\xi = \frac{V(\vec{r}) + \mu}{\theta}$ — корень уравнения $\rho(\vec{r}) = \frac{(2\theta)^{3/2}}{2\pi^2} I_{1/2}(\xi)$, и тем самым величина ξ является функцией $\rho(\vec{r})/\theta^{3/2}$.

2. Уравнения модели Хартри–Фока–Слэтера. Таким образом, для термодинамического потенциала Ω , который в указанном приближении обозначим Ω^{HFS} , имеем

$$\begin{aligned}\Omega^{HFS} &= \sum_{\nu} n_{\nu} \int \psi_{\nu}^*(q) \left[-\frac{1}{2} \Delta - V_a(\vec{r}) \right] \psi_{\nu}(q) dq + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\nu\lambda} n_{\nu} n_{\lambda} \iint \frac{|\psi_{\nu}(q)|^2 |\psi_{\lambda}(q')|^2 dq dq'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \int \varphi[\rho(\vec{r}), \theta] d\vec{r} + \\ &+ \theta \sum_{\nu} [n_{\nu} \ln n_{\nu} + (1 - n_{\nu}) \ln(1 - n_{\nu})] - \mu \sum_{\nu} n_{\nu},\end{aligned}$$

где

$$\rho(q) = \sum_{\nu} n_{\nu} |\psi_{\nu}(q)|^2.$$

Аналогично тому, как были получены уравнения Хартри–Фока, потребуем выполнения условия

$$\delta\Omega^{HFS} + \delta \left[\sum_{\nu} \Lambda_{\nu} \int \psi_{\nu}^*(q) \psi_{\nu}(q) dq \right] = 0,$$

где множители Лагранжа Λ_ν введены для учета условий нормировки. Они соответствуют диагональным множителям Лагранжа $\Lambda_{\nu\nu}$ в уравнениях (14) из § 2. Заметим, что в данном случае *нет необходимости требовать выполнения условий ортогональности*, так как решения уравнения (1) взаимно ортогональны. После варьирования получаем уравнения модели Хартри–Фока–Слэтера (ХФС)

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta - V_a(\vec{r}) + \sum_\lambda n_\lambda \int \frac{|\psi_\lambda(q')|^2 dq'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \frac{\partial\varphi}{\partial\rho} \right] \psi_\nu(q) = \varepsilon_\nu \psi_\nu, \quad (4)$$

$$n_\nu = \frac{1}{1 + \exp \frac{\varepsilon_\nu - \mu}{\theta}}, \quad (5)$$

где собственные значения $\varepsilon_\nu = -\Lambda_\nu/n_\nu$.

Отсюда видно, что в соответствии с (1) эффективный потенциал равен

$$V(\vec{r}) = V_c(\vec{r}) + V_{\text{ex}}(\vec{r}).$$

Кулоновская часть потенциала $V_c(\vec{r})$ вычисляется так же, как и в модели Хартри:

$$V_c(\vec{r}) = V_a(\vec{r}) - \sum_\lambda n_\lambda \int \frac{|\psi_\lambda(q')|^2 dq'}{|\vec{r} - \vec{r}'|}. \quad (6)$$

Для обменной поправки $V_{\text{ex}}(\vec{r})$ в силу (4), (5) имеем

$$V_{\text{ex}}(\vec{r}) = \frac{\partial\varphi}{\partial\rho} = \frac{\frac{\partial\varphi}{\partial\xi}}{\frac{\partial\xi}{\partial\rho}} = \frac{\theta^{1/2}}{\pi\sqrt{2}} I_{-1/2}(\xi), \quad (7)$$

где ξ — корень уравнения

$$I_{1/2}(\xi) = \frac{2\pi^2}{(2\theta)^{3/2}} \rho(\vec{r}). \quad (8)$$

Вычисление обменных поправок можно упростить с помощью интерполяционных формул. В частности, обменная энергия E_{ex} определяется интегралом $\int_{-\infty}^{\xi(\rho, \theta)} [I_{-1/2}(t)]^2 dt$, который удобно с помощью (8) представить как функцию одной переменной

$$\zeta = \frac{\rho}{\theta^{3/2}} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} I_{1/2}(\xi). \quad (9)$$

Для интеграла, определяющего обменную энергию E_{ex} , можно построить формулу со свободным параметром a , передающую асимптотики при $\zeta \rightarrow 0$ и $\zeta \rightarrow \infty$:

$$\int_{-\infty}^{\xi} [I_{-1/2}(t)]^2 dt \simeq \frac{\pi^4 \zeta^2}{[1 + a\zeta + (8\pi^4/81)\zeta^2]^{1/3}}. \quad (10)$$

Коэффициент a легко найти из условия минимума погрешности. В результате для $\varphi[\rho, \theta]$ получаем

$$\varphi[\rho, \theta] \approx \frac{\pi \rho^2}{2\theta} \left[1 + 4,9 \frac{\rho}{\theta^{3/2}} + \frac{8\pi^4}{81} \cdot \frac{\rho^2}{\theta^3} \right]^{-1/3}, \quad (11)$$

где $\rho = \rho(\vec{r})$ — плотность электронов. Погрешность формулы (11) не превышает 1%.

Аналогично тому, как было получено выражение (10), можно получить приближенную формулу

$$I_{-1/2}(\xi) \simeq \frac{\sqrt{2} \pi^2 \zeta}{[1 + 5,7\zeta + (\pi^4/3)\zeta^2]^{1/3}},$$

где ζ определяется по формуле (9). Это дает удобную интерполяционную формулу для $\partial\varphi/\partial\rho$ с погрешностью приблизительно 1,5% [77]. Окончательно имеем

$$V_{\text{ex}}(\vec{r}) = \frac{\pi \rho(\vec{r})}{\theta} \left[1 + 5,7 \frac{\rho(\vec{r})}{\theta^{3/2}} + \frac{\pi^4}{3} \cdot \frac{\rho^2(\vec{r})}{\theta^3} \right]^{-1/3}, \quad (12)$$

где $\rho(\vec{r})$ — плотность электронов. Так как $V_{\text{ex}}(\vec{r}) > 0$, то обменные эффекты приводят к уменьшению кулоновского отталкивания в потенциале.

Поведение обменной поправки (12) в зависимости от плотности электронов $\rho = \rho(\vec{r})$ при различных значениях температуры приведено на рис. 3.9. Там же для сравнения приведены результаты использования интерполяционной формулы из [202]

$$V_{\text{ex}}^R(\vec{r}) = [1 - \lambda^2(r)] \frac{3}{2} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3} + \lambda^2(r) \frac{\pi \rho(r)}{\theta}, \quad (13)$$

где $\lambda(r) = \frac{2\theta}{(3\pi^2 \rho(r))^{2/3}}$. Формула (13) при $T = 0$ дает выражение V_{ex}^S , полученное Слэтером [209]:

$$V_{\text{ex}}^S = \frac{3}{2} \left(\frac{3\rho}{\pi} \right)^{1/3}.$$

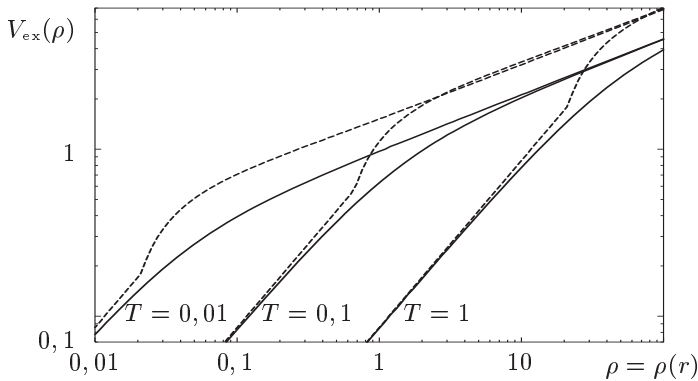


Рис. 3.9. Обменная поправка $V_{\text{ex}}(\rho)$ к потенциалу в зависимости от электронной плотности $\rho = \rho(r)$ при различных температурах $T = 0,01; 0,1; 1$ кэВ. Сплошная линия — выражение (12), штриховая линия — формула (13)

При $T = 0$ по формуле (12) имеем $V_{\text{ex}} = (3\rho/\pi)^{1/3}$, что находится в соответствии с результатами [153, 162] и отличается от выражения Слэтера коэффициентом $3/2$. Это является следствием применения вариационного принципа при получении V_{ex} в отличие от работы [209], где аппроксимировался обменный член непосредственно в уравнениях Хартри–Фока. Анализ различных приближений для обменной поправки при $T = 0$ содержится в книгах Слэтера [100], а также Кауэна [134, гл. 8]. При $T \neq 0$, как видно из рис. 3.9, формула (12) дает более плавную зависимость V_{ex} от $\rho(r)$, чем интерполяция (13), причем при высоких температурах в обоих случаях $V_{\text{ex}} \simeq \frac{\pi\rho}{\theta}$.

Как будет показано, вариационный принцип дает более близкие к решениям уравнений Хартри–Фока волновые функции, чем использование других приближенных методов. Заметим, что для одночастичных уровней энергии результат может быть иным, однако использование полученных по модели Хартри–Фока–Слэтера волновых функций и приближения Хартри–Фока для уровней энергии ионов позволяет значительно уточнить результаты.

3. Уравнения модели Хартри–Фока–Слэтера с использованием квазиклассического приближения для электронов непрерывного спектра. При решении системы уравнений (4)–(8) требуется, вообще говоря, вычислять волновые функции всех возможных состояний, в том числе и для непрерывного спектра. Количество таких функций может быть очень велико. Так как для электронов с большими квантовыми числами хорошие результаты дает квазиклассическое приближение, то для упрощения расчетов естественно использовать квазиклассическое приближение для состояний электронов, энергия которых больше некоторой величины ε_0 , как это уже было сделано

для модели Хартри в §1. Величину ε_0 можно считать эффективной границей непрерывного спектра.

При высоких температурах в связи с ионизацией средние числа заполнения для для высоковозбужденных состояний очень малы, и если при этом радиус среднего ионного остова много меньше размеров атомной ячейки, т.е. $r^* \ll r_0$, то вопрос о выборе ε_0 в практических расчетах решается достаточно просто после вычисления средних чисел заполнения $N_{n\ell}$ (например так, как это было сделано для модели Хартри в §1).

При использовании рассмотренного в §2 вариационного принципа достаточно предусмотреть, чтобы при выборе ε_0 число состояний, не принадлежащих непрерывному спектру, не изменялось при варьировании, в результате которого получаются уравнения (4)–(8), т.е. чтобы связанные состояния не переходили через фиксированную границу ε_0 при малых изменениях чисел заполнения и волновых функций, или, другими словами, чтобы не появлялись дополнительные дискретные состояния при $\varepsilon < \varepsilon_0$.

Рассмотрим этот вопрос более подробно [86]. Выражение для одночастичной энергии ε_ν в модели Хартри-Фока-Слэтера имеет вид

$$\varepsilon_\nu = \int \psi_\nu^*(q) \left[-\frac{1}{2}\Delta - V(\vec{r}) \right] \psi_\nu(q) dq,$$

где согласно (6), (7)

$$V(\vec{r}) = V_a(\vec{r}) - \int \frac{\rho(q') dq'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\partial \varphi}{\partial \rho}. \quad (14)$$

В квазиклассическом приближении энергия электрона определяется по формуле $\varepsilon_\nu \cong \varepsilon(q, \vec{p}) \equiv \varepsilon = p^2/2 - V(\vec{r})$ ($\vec{p}$ — импульс электрона).

Воспользуемся указанным приближением при вычислении термодинамического потенциала Ω^{HFS} , считая, что квазиклассические состояния с энергией $\varepsilon > \varepsilon_0$ заполнены с неизвестной пока функцией распределения $n(q, \vec{p})$, $0 \leq n(q, \vec{p}) \leq 1$. В связи с этим в последующих формулах суммирование по дискретным уровням будем проводить для состояний с энергией $\varepsilon_\nu < \varepsilon_0$, а интегрирование по q и $\vec{p}$ — для состояний с энергией $\varepsilon = \varepsilon(q, \vec{p}) > \varepsilon_0$. Заметим, что в дальнейшем при проведении варьирования, хотя ε_0 фиксировано, могут добавляться или исчезать члены в суммах по ν , так как условие $\varepsilon_\nu < \varepsilon_0$ меняется на $\varepsilon_\nu + \delta\varepsilon_\nu < \varepsilon_0$. Вариация $\delta\varepsilon_\nu$ определяется при этом независимыми вариациями $\psi_\nu(q)$, n_ν и $n(q, \vec{p})$. Чтобы можно было формально проводить суммирование и интегрирование по всем состояниям, введем для

упрощения записи ступенчатую функцию

$$\beta(x) = \begin{cases} 1 & (x > 0), \\ 0 & (x \leq 0). \end{cases}$$

Обозначим соответствующий термодинамический потенциал через $\Omega^{HFS}(\varepsilon_0)$. Используя формулу (12) из § 2 и применяя квазиклассическое приближение при $\varepsilon > \varepsilon_0$, получим

$$\begin{aligned} \Omega^{HFS}(\varepsilon_0) = & \sum_{\nu} \beta(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\nu}) n_{\nu} \int \psi_{\nu}^*(q) \left(-\frac{1}{2} \Delta \right) \psi_{\nu}(q) dq + \\ & + \iint [1 - \beta(\varepsilon_0 - \varepsilon)] n(q, \vec{p}) \frac{p^2}{2} \frac{d\vec{p}}{(2\pi)^3} dq - \int \rho(q) V_a(\vec{r}) dq + \\ & + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(q) \rho(q') dq dq'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \int \varphi[\rho(\vec{r}), \theta] d\vec{r} + \\ & + \theta \sum_{\nu} \beta(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\nu}) [n_{\nu} \ln n_{\nu} + (1 - n_{\nu}) \ln(1 - n_{\nu})] + \\ & + \theta \iint [1 - \beta(\varepsilon_0 - \varepsilon)] [n \ln n + (1 - n) \ln(1 - n)] \frac{d\vec{p}}{(2\pi)^3} dq - \mu \int \rho(q) dq. \end{aligned}$$

Здесь $\psi_{\nu}(q)$, n_{ν} , $n = n(q, \vec{p})$ — неизвестные функции, подлежащие определению,

$$\rho(q) = \sum_{\nu} \beta(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\nu}) n_{\nu} |\psi_{\nu}(q)|^2 + \int [1 - \beta(\varepsilon_0 - \varepsilon)] n(q, \vec{p}) \frac{d\vec{p}}{(2\pi)^3}. \quad (15)$$

Проводя варьирование $\Omega^{HFS}(\varepsilon_0)$ при условии $\int |\psi_{\nu}(q)|^2 dq = 1$ и используя для вычисления $\delta\rho(q)$ формулу (15), получим

$$\begin{aligned} \delta\Omega^{HFS}(\varepsilon_0) + \delta \sum_{\nu} \Lambda_{\nu} \int \psi_{\nu}^*(q) \psi_{\nu}(q) dq = \\ = \sum_{\nu} n_{\nu} \beta(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\nu}) \int \delta\psi_{\nu}^*(q) \left[-\frac{1}{2} \Delta - V(\vec{r}) + \frac{\Lambda_{\nu}}{n_{\nu}} - \mu \right] \psi_{\nu}(q) dq + \\ + \sum_{\nu} n_{\nu} \beta(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\nu}) \int \psi_{\nu}^*(q) \left[-\frac{1}{2} \Delta - V(\vec{r}) + \frac{\Lambda_{\nu}}{n_{\nu}} - \mu \right] \delta\psi_{\nu}(q) dq + \\ + \sum_{\nu} \delta n_{\nu} \beta(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\nu}) \left[\int \psi_{\nu}^*(q) \left(-\frac{1}{2} \Delta - V(\vec{r}) \right) \psi_{\nu}(q) dq + \theta \ln \frac{n_{\nu}}{1 - n_{\nu}} - \mu \right] + \\ + \iint \delta n [1 - \beta(\varepsilon_0 - \varepsilon)] \left[\frac{p^2}{2} - V(\vec{r}) + \theta \ln \frac{n}{1 - n} - \mu \right] \frac{d\vec{p}}{(2\pi)^3} dq + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{\nu} \delta\beta(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\nu}) [\theta n_{\nu} \ln n_{\nu} + \theta(1 - n_{\nu}) \ln(1 - n_{\nu}) - \mu n_{\nu}] + \\
& + \sum_{\nu} \delta\beta(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\nu}) n_{\nu} \int \psi_{\nu}^*(q) \left(-\frac{1}{2}\Delta - V(\vec{r}) \right) \psi_{\nu}(q) dq - \\
& - \iint \delta\beta(\varepsilon_0 - \varepsilon) [\theta n \ln n + \theta(1 - n) \ln(1 - n) - \mu n] \frac{d\vec{p}}{(2\pi)^3} dq - \\
& - \iint \delta\beta(\varepsilon_0 - \varepsilon) \left(\frac{p^2}{2} - V(\vec{r}) \right) n(q, \vec{p}) \frac{d\vec{p}}{(2\pi)^3} dq = 0. \quad (16)
\end{aligned}$$

Величина $\delta\beta(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\nu})$ может отличаться от нуля в интервале $\varepsilon_0 - \delta\varepsilon_{\nu} < \varepsilon_{\nu} < \varepsilon_0$ (при этом $\delta\beta = 1$ или $\delta\beta = -1$), что соответствует дополнительным членам в сумме по ν , которые появляются из-за изменения энергий ε_{ν} при варьировании. Соответственно величина $\delta\beta(\varepsilon_0 - \varepsilon)$ отлична от нуля в интервале $\varepsilon_0 - \delta\varepsilon < \varepsilon$.

Для выполнения условия минимума $\Omega^{HFS}(\varepsilon_0)$ потребуем равенства нулю множителей при вариациях $\delta\psi^*$, δn_{ν} , δn и равенства нулю выражения, содержащего $\delta\beta$. Приравнивая нулю множитель при $\delta\psi_{\nu}^*(q)$ (или при $\delta\psi_{\nu}(q)$), получим уравнения модели Хартри-Фока-Слэтера с квазиклассическим приближением

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta - V(\vec{r}) \right] \psi_{\nu}(q) = \varepsilon_{\nu} \psi_{\nu}(q), \quad (17)$$

где $\varepsilon_{\nu} = -\Lambda_{\nu}/n_{\nu} + \mu$, а потенциал $V(\vec{r})$ определяется по формуле (14).

Требование равенства нулю множителей при δn_{ν} и $\delta n(q, \vec{p})$ приводит к соотношениям

$$n_{\nu} = \frac{1}{1 + \exp \frac{\varepsilon_{\nu} - \mu}{\theta}}, \quad (18)$$

$$n(q, \vec{p}) = \frac{1}{1 + \exp \frac{\varepsilon - \mu}{\theta}}, \quad \varepsilon = \frac{p^2}{2} - V(\vec{r}). \quad (19)$$

Воспользовавшись равенствами (17)–(19), а также являющимися следствиями (18)–(19) соотношениями

$$n_{\nu} \ln n_{\nu} + (1 - n_{\nu}) \ln(1 - n_{\nu}) = (1 - n_{\nu}) \frac{\varepsilon_{\nu} - \mu}{\theta} + \ln n_{\nu},$$

$$n \ln n + (1 - n) \ln(1 - n) = (1 - n) \frac{\varepsilon - \mu}{\theta} + \ln n,$$

из (16) получим

$$\sum_{\nu} \delta\beta(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\nu})(\varepsilon_{\nu} - \mu + \theta \ln n_{\nu}) - \iint \delta\beta(\varepsilon_0 - \varepsilon) [\varepsilon - \mu + \theta \ln n(q, \vec{p})] \frac{d\vec{p}}{(2\pi)^3} dq = 0. \quad (20)$$

Так как вариации $\delta\beta(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\nu})$ и $\delta\beta(\varepsilon_0 - \varepsilon)$ могут быть отличны от нуля лишь при $\varepsilon_{\nu} = \varepsilon_0$ и $\varepsilon = \varepsilon_0$ соответственно, то в (20) можно вынести общий множитель

$$A(\varepsilon_0) = \varepsilon_0 - \mu + \theta \ln \frac{1}{1 + \exp \frac{\varepsilon_0 - \mu}{\theta}}.$$

В результате получим

$$A(\varepsilon_0) \delta \left[\sum_{\nu} \beta(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\nu}) - \iint \beta(\varepsilon_0 - \varepsilon) \frac{d\vec{p}}{(2\pi)^3} dq \right] = 0. \quad (21)$$

4. Условие термодинамической согласованности. Первый член в квадратных скобках (21) определяет квантовомеханическое выражение для количества одноэлектронных состояний с энергиями $\varepsilon_{\nu} < \varepsilon_0$:

$$f_1(\varepsilon_0) = \sum_{\nu} \beta(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\nu}).$$

Второй член — соответствующее выражение для количества состояний в квазиклассическом приближении:

$$f_2(\varepsilon_0) = \iint \beta(\varepsilon_0 - \varepsilon) \frac{d\vec{p}}{(2\pi)^3} dq.$$

Физический смысл условия (21) заключается в том, что при использовании различных приближений для описания электронов число учитываемых состояний не должно меняться с изменением ε_0 , т.е. при увеличении числа дискретных состояний на такое же количество должно уменьшиться число состояний, учитываемых в квазиклассическом приближении, и наоборот.

В соответствии с (21) имеем

$$f_1(\varepsilon_0) - f_2(\varepsilon_0) = C_0, \quad (22)$$

где C_0 — некоторая постоянная, которую можно определить, анализируя асимптотики при $\varepsilon_0 \rightarrow \infty$ и при $\varepsilon_0 \rightarrow -\infty$. Действительно,

$f_1(-\infty) = f_2(-\infty) = 0$, а при $\varepsilon_0 \rightarrow \infty$ имеет место приближенное равенство $f_1(\varepsilon_0) \cong f_2(\varepsilon_0)$, так как квазиклассическое приближение при больших энергиях электронов становится точным. Отсюда следует, что $C_0 = 0$.

Таким образом, дополнительно к уравнениям (17)–(19) модели ХФС с квазиклассическим приближением имеем уравнение для определения ε_0 :

$$\sum_{\nu} \beta(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\nu}) - \iint \beta(\varepsilon_0 - \varepsilon) \frac{d\vec{p}}{(2\pi)^3} dq = 0. \quad (23)$$

Типичное поведение функций $f_1(\varepsilon_0)$ и $f_2(\varepsilon_0)$ приведено на рис. 3.10 ($Z = 26$, $T = 15$ эВ, $\rho = 15,64$ г/см³). Решениям (23) соответствуют

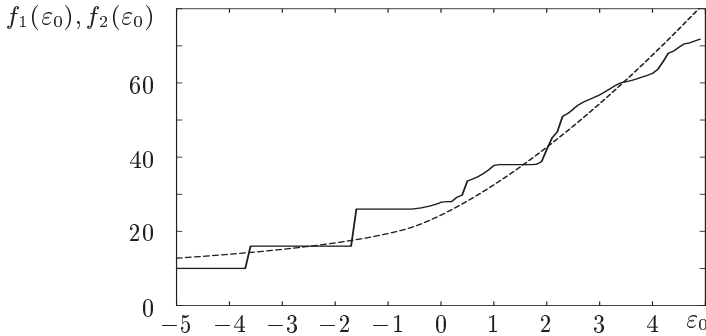


Рис. 3.10. Число состояний с энергией $\varepsilon < \varepsilon_0$: $f_1(\varepsilon_0)$ — квантовомеханический расчет (сплошная линия); $f_2(\varepsilon_0)$ — квазиклассическое приближение (штриховая линия)

точки пересечения функций f_1 и f_2 . Таких решений может быть много, однако всегда существуют два основных. Первое решение $\varepsilon_0 = \infty$ соответствует чисто квантовомеханическому расчету, когда для всех электронных состояний решается уравнение Шрёдингера (17) и вычисляются волновые функции. На практике достаточно учитывать состояния с энергией $\varepsilon_{\nu} < \varepsilon_0$, где ε_0 определяется с помощью (21) из условия $A(\varepsilon_0) \simeq 0$, т.е. $\exp((\varepsilon_0 - \mu)/\theta) \gg 1$. При этом для средних чисел заполнения уровней с энергией $\varepsilon_{\nu} \geq \varepsilon_0$ имеем по формуле (18) $n_{\nu} \ll 1$. Второе решение $\varepsilon_0 = -\infty$ соответствует приближению Томаса–Ферми (с учетом обмена по формуле (7)), когда для всех электронных состояний используется квазиклассическое приближение. Если при этом пренебречь обменом, то из (14), (15) и (19) получим уравнения модели Томаса–Ферми.

Практическое значение условия (21) проявляется при проведении расчетов в достаточно широкой области температур T и плотностей ρ [82].

В этом случае, если не требовать выполнения (21), то при некоторых значениях T и ρ может происходить переход дискретных уровней через $\varepsilon = \varepsilon_0$, что приводит к резкому изменению термодинамических функций. Особенно сильно это проявляется для давления, которое является производной от свободной энергии. Такое неплавное поведение термодинамических функций не имеет физической интерпретации и обусловлено лишь применением различных приближений в модели при $\varepsilon > \varepsilon_0$ и $\varepsilon < \varepsilon_0$. При выполнении условия (21) такого рода некорректности устраняются и поведение термодинамических функций становится плавным. Влияние выбора ε_0 на результаты расчетов рассмотрено более подробно в гл. VI, посвященной уравнениям состояния.

На основе вариационного принципа, использованного в настоящей главе, нам удалось уточнить и обобщить модель Хартри из § 1. Полученная в результате модель самосогласованного поля Хартри–Фока–Слэтера для среднего атома имеет гораздо более широкую область применимости, чем модель Томаса–Ферми. Заметим, что на основе модели Хартри–Фока–Слэтера, используя одноэлектронные волновые функции при построении базиса для волновых функций ионов, можно проводить дальнейшее уточнение модели при рассмотрении различных процессов в плазме.

Глава IV

МОДЕЛЬ ХАРТРИ–ФОКА–СЛЭТЕРА ДЛЯ СРЕДНЕГО АТОМА

§ 1. Система уравнений Хартри–Фока–Слэтера в сферической атомной ячейке

1. Самосогласованное поле Хартри–Фока–Слэтера. Система уравнений (14)–(19) из § 3 гл. III позволяет в принципе получать волновые функции $\psi_\alpha(q)$ при заданном положении ядер и заданном значении химического потенциала μ , который определяется из условия электронейтральности системы электронов и ионов в веществе. Однако реально провести вычисления для исходной системы уравнений, очевидно, невозможно. Поэтому, как и в моделях Томаса–Ферми и Хартри, вместо потенциала $V(\vec{r})$ при заданном положении ядер будем находить средний потенциал вблизи рассматриваемого ядра, усредняя $V(\vec{r})$ по различным положениям других ядер. При отсутствии выделенного направления средний потенциал естественно считать сферически симметричным. Полагая, что в приближении среднего атома одноэлектронные состояния со спином вверх и вниз заполнены одинаково, можно провести суммирование по σ в формулах гл. III, что приводит к замене q на $\vec{r}$, dq на $2d\vec{r}$, $\rho(q)$ на $\rho(\vec{r})/2$.

Частные решения уравнения Шрёдингера в центрально-симметричном потенциале $V(r)$ при заданном значении энергии $\varepsilon_\alpha = \varepsilon$ имеют вид

$$\Psi_{\varepsilon\ell m}(\vec{r}) = \frac{1}{r} R_{\varepsilon\ell}(r) (-1)^m Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi), \quad (1)$$

где радиальная функция $R_{\varepsilon\ell}(r)$ удовлетворяет уравнению

$$-\frac{1}{2}R''_{\varepsilon\ell}(r) + \left[-V(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} \right] R_{\varepsilon\ell}(r) = \varepsilon R_{\varepsilon\ell}(r). \quad (2)$$

При $r = 0$ для радиальной функции должно быть выполнено граничное условие $R_{\varepsilon\ell}(0) = 0$. При постановке условий на границе ячейки возможны различные подходы. Рассмотрим сначала случай высоких температур и сравнительно малых плотностей, когда ионный остов составляет малую часть объема атомной ячейки и состояния для электронов так называемой промежуточной группы фактически не заполнены. В этом случае граничные условия при $r = r_0$ ставятся для связанных и свободных состояний так же, как это делалось в § 2, 3 гл. II. Такой подход дает возможность проведения расчетов росселан-довых пробегов, спектральных коэффициентов поглощения фотонов и

уравнений состояния в широкой области температур и плотностей по модели Хартри–Фока–Слэтера, используя вычислительный алгоритм модели Хартри из § 1 гл. III. Для этого достаточно добавить обменную поправку $V_{\text{ex}}(r)$ в формулу (9) для потенциала $V(r)$.

Уравнения модели Хартри–Фока–Слэтера для среднего атома в этом приближении имеют следующий вид. В электронной плотности $\rho(r)$ вклад наиболее существенных связанных состояний при $\varepsilon < \varepsilon_0$ вычисляется по волновым функциям, а для остальных состояний используется квазиклассическое приближение:

$$\rho(r) = \rho_1(r) + \rho_2(r), \quad (3)$$

где

$$\rho_1(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \sum_{\varepsilon_{n\ell} < \varepsilon_0} N_{n\ell} R_{n\ell}^2(r), \quad N_{n\ell} = \frac{2(2\ell + 1)}{1 + \exp \frac{\varepsilon_{n\ell} - \mu}{\theta}}, \quad (4)$$

$$\rho_2(r) = \frac{(2\theta)^{3/2}}{2\pi^2} \int_{y_0}^{\infty} \frac{y^{1/2} dy}{1 + \exp \left(y - \frac{V(r) + \mu}{\theta} \right)}, \quad (5)$$

$$y_0 = y_0(r) = \max \left\{ 0; \frac{V(r) + \varepsilon_0}{\theta} \right\}.$$

Химический потенциал μ определяется из условия электронейтральности атомной ячейки:

$$4\pi \int_0^{r_0} \rho(r) r^2 dr = Z. \quad (6)$$

В потенциале $V(r)$ в дополнение к кулоновской части $V_c(r)$ учтена обменная поправка $V_{\text{ex}}(r)$:

$$V(r) = V_c(r) + V_{\text{ex}}(r), \quad (7)$$

где

$$V_c(r) = \frac{Z}{r} - 4\pi \left[\frac{1}{r} \int_0^r r'^2 \rho(r') dr' + \int_r^{r_0} r' \rho(r') dr' \right], \quad (8)$$

$$V_{\text{ex}}(r) = \frac{\pi \rho(r)}{\theta} \left[1 + 5,7 \frac{\rho(r)}{\theta^{3/2}} + \frac{\pi^4}{3} \frac{\rho^2(r)}{\theta^3} \right]^{-1/3}. \quad (9)$$

Эффективная граница непрерывного спектра ε_0 определяется из уравнения

$$\frac{8\sqrt{2}}{3\pi} \int_0^{r_0} \left[\max \{0, \varepsilon_0 + V(r)\} \right]^{3/2} r^2 dr = \sum_{n\ell} 2(2\ell + 1) \quad (\varepsilon_{n\ell} < \varepsilon_0). \quad (10)$$

По сравнению с рассмотренной в § 1 гл. III моделью Хартри в модели Хартри–Фока–Слэтера, во-первых, учтены обменные эффекты, и во-вторых, дополнительное условие (10) дает возможность выбрать оптимальное с точки зрения объема вычислений и получаемой точности

Таблица 4.1. Уровни энергии $\varepsilon_{n\ell j}$ в эВ и средние числа заполнения $N_{n\ell j}$ по релятивистским моделям Хартри и Хартри–Фока–Слэтера для плазмы железа при температуре $T = 100$ эВ и плотности $\rho = 0,1$ г/см³. По модели Хартри средний заряд иона $Z_0 = 14,06$, по модели ХФС — $Z_0 = 13,85$

			$ \varepsilon_{n\ell j} $		$N_{n\ell j}$	
n	ℓ	j	Хартри	ХФС	Хартри	ХФС
1	0	1/2	7194	7534	2,000	2,000
2	0	1/2	1142	1247	1,991	1,997
2	1	1/2	1031	1144	1,972	1,991
2	1	3/2	1020	1132	3,937	3,979
3	0	1/2	379,6	395,9	0,188	0,215
3	1	1/2	346,3	363,1	0,139	0,160
3	1	3/2	344,7	361,0	0,273	0,313
3	2	3/2	296,3	313,6	0,173	0,201
3	2	5/2	296,0	313,1	0,259	0,300
4	0	1/2	168,1	171,7	0,025	0,025
4	1	1/2	155,0	158,8	0,022	0,022
4	1	3/2	154,5	158,2	0,043	0,044
4	2	3/2	136,5	140,5	0,036	0,037
4	2	5/2	136,4	140,4	0,054	0,056
4	3	5/2	128,9	127,0	0,050	0,049
4	3	7/2	128,8	126,9	0,067	0,065
5	0	1/2	81,31	82,37	0,010	0,010
5	1	1/2	75,01	76,24	0,010	0,010
5	1	3/2	74,79	76,00	0,020	0,020
5	2	3/2	66,18	67,57	0,018	0,018
5	2	5/2	66,12	67,51	0,027	0,027
5	3	5/2	62,26	61,17	0,026	0,025
5	3	7/2	62,24	61,14	0,035	0,034
5	4	7/2	60,49	58,29	0,034	0,033
5	4	9/2	60,47	58,28	0,043	0,041

значение ε_0 , так как с уменьшением ε_0 объем вычислений сокращается, хотя при этом может уменьшиться точность (см. § 3 из гл. III, п. 4).

В рассматриваемом приближении малых плотностей условия термодинамической согласованности (10) будут выполнены, если величини

на ε_0 будет удовлетворять неравенству

$$\varepsilon_{n\ell} < \varepsilon_0 < \varepsilon_{n+1,\ell}$$

при всех ℓ для некоторого значения $n = n_{\max}$. Это следует из того, что левая часть уравнения (10) является плавной функцией ε_0 , в то время как зависимость от ε_0 в правой части имеет ступенчатый характер (см. рис. 3.10). Выбранное значение $n = n_{\max}$ в процессе вычислений остается неизменным.

В табл. 4.1 приведены уровни энергии и средние числа заполнения, вычисленные по модели Хартри и по модели Хартри–Фока–Слэтера для плазмы железа при температуре $T = 100$ эВ и плотности $\rho = 0,1$ г/см³. В расчетах использовался релятивистский вариант моделей Хартри и Хартри–Фока–Слэтера (см. п. 4 из § 1 гл. III). Из таблицы видно, что средние числа заполнения за счет обмена могут измениться на $\sim 10\%$.

2. Периодические граничные условия в приближении усредненных сферических ячеек. При увеличении плотности вещества в состояниях промежуточной группы (см. § 1 гл. II) может оказаться некоторое количество электронов, поэтому в общем случае необходим учет зонной структуры энергетического спектра электронов. В частности, приближенный учет зон в модели среднего атома был проведен в работе [202] с помощью двух граничных условий, определяющих ширину зоны:

$$\left\{ \begin{array}{ll} R_{n\ell}^{(1)}(r_0) & = 0 \quad \text{для нижнего края зоны,} \\ \left. \frac{d}{dr} \left(\frac{R_{n\ell}^{(2)}(r)}{r} \right) \right|_{r=r_0} & = 0 \quad \text{для верхнего края зоны.} \end{array} \right. \quad (11)$$

Кроме условий (11), необходимо знать распределение электронов по энергиям в пределах зоны, т.е. плотность состояний, которую обозначим через $w(\varepsilon)$ (см. § 3 из гл. II). В [202] в дополнение к (11) предполагается

$$w(\varepsilon) = \frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon} \sim \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_1}, \quad (12)$$

где ε_1 — нижний край зоны разрешенных энергий.

Приближение (11), (12) справедливо лишь для достаточно узких зон, когда их ширина гораздо меньше расстояния между соседними уровнями. Для широких зон это приближение может приводить к неверным результатам как для расположения полос, так и для их заполнения (см. [77]).

Более точные результаты при постановке граничных условий при $r = r_0$ с учетом зон может дать подход, основанный на известном в физике твердого тела методе ячеек Вигнера–Зейтца [43, 59]. Использование этого метода оправдано лишь при достаточно больших плотностях вещества. Заметим, что при малых плотностях результаты практически не зависят от полученных таким путем граничных условий, и поэтому их можно использовать при всех значениях температуры и плотности, учитывая при этом, что если ширина зоны много меньше расстояния между уровнями, то такие состояния можно рассматривать как дискретные.

Так как физические условия при переходе из одной ячейки в другую в среднем не меняются, то при формулировке граничных условий, соответствующих среднему потенциалу $V(r)$, естественно исходить из предположения о периодической структуре по любому выделенному направлению и в качестве граничных условий для функции $\Psi_\alpha(\vec{r})$ использовать условия, вытекающие из трансляционной симметрии. При $r = r_0$ имеем

$$|\Psi_\alpha(\vec{r})|^2 = |\Psi_\alpha(-\vec{r})|^2.$$

Отсюда следует, что

$$\Psi_\alpha(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \Phi_{\alpha\vec{k}}(\vec{r}),$$

где $\vec{k}$ — произвольный вещественный постоянный вектор (квазиимпульс), $\Phi_{\alpha\vec{k}}(\vec{r})$ — периодическая функция. Из условия периодичности функции $\Phi_{\alpha\vec{k}}(\vec{r})$ и непрерывности ее производной получаем граничные условия при $r = r_0$ для функции $\Psi_\alpha(\vec{r})$ (см. также [186, 26]):

$$\begin{cases} e^{-i\vec{k}\vec{r}} \Psi_\alpha(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \Psi_\alpha(-\vec{r}) & (|\vec{r}| = r_0), \\ e^{-i\vec{k}\vec{r}} \frac{\partial}{\partial r} \Psi_\alpha(\vec{r}) = -e^{i\vec{k}\vec{r}} \frac{\partial}{\partial r} \Psi_\alpha(-\vec{r}) & (|\vec{r}| = r_0). \end{cases} \quad (13)$$

Эффективная обратная ячейка в $\vec{k}$ -пространстве будет в этом приближении также сферической, а ее объем равен $(2\pi)^3 / ((4/3)\pi r_0^3)$, откуда следует, что величина $|\vec{k}| \cdot r_0$, в дальнейшем обозначаемая через k , может принимать значения

$$0 \leq k \leq k_0 = \left(\frac{9\pi}{2} \right)^{1/3} \approx 2,418.$$

Волновую функцию $\Psi_\alpha(\vec{r})$ будем искать в виде суперпозиции частных решений вида (1), учитывая, что $\varepsilon = \varepsilon(k)$ и при заданном значении квазиимпульса k сохраняется проекция m орбитального момента ℓ на

ось z (при решении поставленной задачи в сферических координатах удобно направить полярную ось вдоль вектора квазиимпульса $\vec{k}$):

$$\Psi_\alpha(\vec{r}) = \sum_{\ell' \geq m} i^{\ell'} A_{n\ell m, \ell'}(k) \Psi_{\varepsilon \ell' m}(\vec{r}). \quad (14)$$

Здесь $\alpha = n\ell m$ обозначает совокупность квантовых чисел, определяющих состояние электрона при заданном значении k (числа $n\ell$ определяют уровень, в который переходит зона при уменьшении плотности вещества, см. ниже), множитель $i^{\ell'}$ введен для того, чтобы коэффициенты $A_{n\ell m, \ell'}(k)$ были вещественными.

Таблица 4.2. Коэффициенты $A_{n\ell m, \ell'}(k)$ в зависимости от ℓ' при различных значениях k . Расчет проведен для железа в потенциале ТФ при $T = 0$, $\rho = 7,85$ г/см³ ($m = 0$, $n = 4$, $\ell = 2$)

ℓ'	k	0,000	0,500	1,000	1,500	2,000	2,418
0	0,000	0,000	−0,081	−0,270	0,490	0,720	0,900
1	0,000	0,000	0,390	0,620	−0,660	−0,530	−0,084
2	1,000	−0,890	−0,660	0,400	0,170	0,170	0,170
3	0,000	−0,190	−0,330	0,380	0,360	0,330	0,330
4	0,000	0,017	0,065	−0,130	−0,190	−0,210	−0,210
5	0,000	−0,001	−0,008	0,030	0,067	0,092	0,092
6	0,000	0,000	0,000	−0,005	−0,017	−0,028	−0,028
7	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004	0,009	0,009
8	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001	0,001

Как показывают расчеты, коэффициенты $A_{n\ell m, \ell'}(k)$ быстро убывают с ростом ℓ' (см., например, табл. 4.2). На практике нет необходимости учитывать состояния электронов с орбитальными моментами ℓ' , для которых отсутствует классическая область движения в пределах атомной ячейки. Поэтому далее будем полагать $\ell' \leq \ell_{\max}$.

Волновые функции $\Psi_\alpha(\vec{r})$ будем нормировать обычным образом

$$\int_{(|\vec{r}| < r_0)} |\Psi_\alpha(\vec{r})|^2 d\vec{r} = 1.$$

Этому условию можно удовлетворить, если потребовать выполнения равенств

$$\int_0^{r_0} R_{\varepsilon \ell'}^2(r) dr = 1, \quad \sum_{\ell'=m}^{\ell_{\max}} A_{n\ell m, \ell'}^2 = 1.$$

Коэффициенты $A_{n\ell m, \ell'}(k)$ можно найти, воспользовавшись граничны-

ми условиями (13). В дальнейших преобразованиях учтем, что

$$\Psi_{\varepsilon\ell'm}(-\vec{r}) = \frac{(-1)^m}{r} R_{\varepsilon\ell'}(r) Y_{\ell'm}(\pi - \vartheta, \pi + \varphi) = \frac{(-1)^{\ell'+m}}{r} R_{\varepsilon\ell'}(r) Y_{\ell'm}(\vartheta, \varphi).$$

Подставляя разложение (14) в условия (13), умножая (13) на $i^{-\ell''} Y_{\ell''m}^*(\vartheta, \varphi)$ и интегрируя по угловым переменным, получим

$$\sum_{\ell''=m}^{\ell_{\max}} A_{n\ell m, \ell''}(k) a_{m\ell'\ell''}(k) g_{\ell'\ell''}(\varepsilon) = 0 \quad (\ell' = m, m+1, \dots, \ell_{\max}), \quad (15)$$

где

$$g_{\ell'\ell''}(\varepsilon) = \begin{cases} R_{\varepsilon\ell''}(r_0), & \text{если } \ell' \text{ нечетно;} \\ \left. \frac{d}{dr} \left(\frac{R_{\varepsilon\ell''}(r)}{r} \right) \right|_{r=r_0}, & \text{если } \ell' \text{ четно.} \end{cases} \quad (16)$$

Коэффициенты

$$a_{m\ell'\ell''}(k) = i^{\ell''-\ell'} \int Y_{\ell'm}^*(\vartheta, \varphi) Y_{\ell''m}(\vartheta, \varphi) e^{-ik \cos \vartheta} d\Omega \quad (17)$$

могут быть выражены через коэффициенты Клебша–Гордана с помощью разложения $e^{-ik \cos \vartheta}$ по сферическим гармоникам.

Система (15) имеет нетривиальные решения, если определитель системы равен нулю. Из этого условия мы получаем возможные значения энергии $\varepsilon_{n\ell m}(k)$. Так как при $k=0$

$$a_{m\ell'\ell''}(0) = \delta_{\ell'\ell''},$$

то уравнения (15) при $k=0$ будут удовлетворены, если $R_{\varepsilon\ell'}(r_0) = 0$ ($\ell' -$ нечетно) или $\left. \frac{d}{dr} (R_{\varepsilon\ell'}(r)/r) \right|_{r=r_0} = 0$ ($\ell' -$ четно) при некотором $\ell' = \ell$ (при этом $A_{n\ell m, \ell''}(0) = \delta_{\ell\ell''}$). Значения ε , удовлетворяющие этим условиям, обозначим через $\varepsilon_{n\ell}$, где n — главное квантовое число, соответствующее тому, что функция $R_{\varepsilon\ell}(r)$ имеет $n - \ell - 1$ нулей на интервале $(0, r_0)$. В связи с этим квантовые числа n и ℓ определяют энергию $\varepsilon_{n\ell}$, которая соответствует краю полосы $k = 0$ энергий $\varepsilon = \varepsilon(k)$. Именно эти квантовые числа будут определять дискретный уровень, в который переходит зона при уменьшении плотности вещества.

3. Электронная плотность и атомный потенциал в модели Хартри–Фока–Слэтера с учетом зон. При заданных значениях n , ℓ и m число электронов $N(\varepsilon, k)$, находящихся в состояниях от k до

$k + dk$, с точностью до нормировочного множителя равно $N(\varepsilon)4\pi k^2 dk$, где

$$N(\varepsilon) = \frac{2}{1 + \exp \frac{\varepsilon - \mu}{\theta}}, \quad \varepsilon = \varepsilon_{nlm}(k).$$

Так как $\varepsilon_{nlm} = \varepsilon_{n\ell, -m}$, $A_{nlm, \ell'} = A_{n\ell - m, \ell'}$, то в дальнейшем можно считать $m \geq 0$, вводя в формулу для $N(\varepsilon, k)$ дополнительный множитель δ_m :

$$\delta_m = \begin{cases} 1, & m = 0, \\ 2, & m > 0. \end{cases}$$

Учитывая нормировку в фазовом пространстве $\vec{k}$, окончательно получаем

$$N(\varepsilon, k) = \delta_m N(\varepsilon) \frac{4\pi k^2 dk}{(4/3)\pi k_0^3}.$$

Расчет энергетического спектра и волновых функций по формулам (14), (15) проводится для значений энергий электронов $\varepsilon < \varepsilon_0$. При вычислении электронной плотности $\rho_1(r)$ суммирование по связанным состояниям выполняется по формуле (4). Суммирование по состояниям промежуточной группы необходимо заменить суммированием по квантовым числам n, ℓ, m, ℓ' и интегрированием по квазиимпульсу $\vec{k}$. Формула для $\rho_1(r)$ принимает вид

$$\rho_1(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \left[\sum_{n\ell} R_{n\ell}^2(r) + \sum_{n\ell m, \ell'} \delta_m \int_0^{k_0} N(\varepsilon) A_{nlm, \ell'}^2(k) R_{\varepsilon\ell}^2(r) \frac{3k^2 dk}{k_0^3} \right]. \quad (18)$$

Здесь в первом члене в квадратных скобках суммирование по $n\ell$ проводится для связанных состояний с энергией $\varepsilon_{n\ell} < \varepsilon_0$, а суммирование по $n\ell m, \ell'$ и интегрирование по k во втором члене проводится по состояниям промежуточной группы с учетом того, что $\varepsilon_{nlm}(k) < \varepsilon_0$.

Формулы для $\rho_2(r)$ и $V(r)$ остаются прежними (см. формулы (5)–(9)), а уравнение (10) для определения ε_0 несколько усложняется:

$$\frac{8\sqrt{2}}{3\pi} \int_0^{r_0} \left[\max \{0, \varepsilon_0 + V(r)\} \right]^{3/2} r^2 dr = \sum_{n\ell} 2(2\ell + 1) + \sum_{n\ell m} \int_0^{k_0} \frac{3\delta_m k^2 dk}{k_0^3}. \quad (19)$$

Здесь, как и в (18), суммирование по квантовым числам $n\ell, n\ell m$ и интегрирование по квазиимпульсу k проводится для состояний с энергией $\varepsilon < \varepsilon_0$.

4. Релятивистская модель Хартри–Фока–Слэтера. Для учета релятивистских эффектов вместо гамильтониана системы электронов (3) из §2 гл. III в соответствии с [145] следует рассматривать гамильтониан

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_i^D + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left[\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \hat{B}_{ij} \right] + \hat{H}_{\text{em}} + \hat{H}_{\text{int}}, \quad (20)$$

где

$$\begin{aligned} \hat{H}_i^D &= c \hat{\vec{\alpha}} \hat{\vec{p}} + c^2 \hat{\beta} - V_a(\vec{r}_i), \\ \hat{B}_{ij} &= -\frac{1}{2|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \left[\vec{\sigma}_i \vec{\sigma}_j + \frac{(\vec{\sigma}_i \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)) (\vec{\sigma}_j \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j))}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right]. \end{aligned}$$

Поправки $\hat{H}_{\text{em}}$, $\hat{H}_{\text{int}}$ связаны с эффектами поляризации вакуума и взаимодействием с радиационными полями; $\hat{\vec{p}} = -i\vec{\nabla}$, операторы $\hat{\vec{\alpha}}$ и $\hat{\beta}$ выражаются через матрицы Паули $\vec{\sigma}$ (см. дополнение, §2).

Использование одночастичного приближения в релятивистской квантовой теории вызывает серьезные методологические трудности, так как понятие одной частицы в релятивистской системе с взаимодействием, строго говоря, не может быть введено. Тем не менее, вводя дополнительные приближения, можно использовать одночастичное представление, аналогичное рассмотренному в §2 гл. III. При этом полные волновые функции представляются в виде разложения по одноэлектронным состояниям с определенными значениями полного момента электрона j и его проекции m на ось z .

Для получения уравнений Хартри–Фока–Слэтера с учетом релятивистских эффектов необходимо проделать выкладки, аналогичные тем, что были проделаны в гл. III, заменяя оператор $-(1/2)\Delta$ в соответствии с (20) на $-ic\hat{\vec{\alpha}}\vec{\nabla} + c^2\hat{\beta}$. Учитывать при этом поправки, связанные с магнитным взаимодействием (брейтовские поправки $\hat{B}_{ij}$), а также поляризационные $\hat{H}_{\text{int}}$ и радиационные поправки $\hat{H}_{\text{em}}$ в достаточно грубом приближении среднего атома не имеет смысла. При необходимости их можно учесть в рамках теории возмущений при проведении расчетов детальных характеристик атома, например, при вычислении положения спектральных линий индивидуальных состояний ионов в плазме.

В результате уравнения релятивистской модели Хартри–Фока–Слэтера получаются из уравнений (15)–(19) из §3 гл. III при замене уравнения Шрёдингера на уравнение Дирака

$$\left[-ic\hat{\vec{\alpha}}\vec{\nabla} + c^2\hat{\beta} - V(\vec{r}) \right] \psi_\nu(q) = \varepsilon_\nu \psi_\nu(q), \quad (21)$$

где под ν понимается совокупность квантовых чисел n, ℓ, j, m , а $\psi_\nu(q)$ представляет собой четырехкомпонентный спинор. Для n_ν остается справедливой формула (18), при этом дискретная часть электронной плотности (18) вычисляется с учетом тонкой структуры уровней.

Функция распределения электронов непрерывного спектра $n(q, \vec{p})$ также становится релятивистской, однако в ней, как и в обменном члене, мы будем пренебрегать релятивистскими эффектами, так как их влияние на эти величины мало.

В сферической ячейке в соответствии с § 2 дополнения имеем

$$\psi_{n\ell jm}(q) = \frac{1}{r} \begin{cases} F_{n\ell j}(r) \sum_{m_\ell m_s} C_{\ell m_\ell \frac{1}{2} m_s}^{jm} i^\ell (-1)^{m_\ell} Y_{\ell m_\ell}(\vartheta, \varphi) \chi_{sm_s}(\sigma), \\ (-1)^k G_{n\ell j}(r) \sum_{m_{\ell'} m_s} C_{\ell' m_{\ell'} \frac{1}{2} m_s}^{jm} i^{\ell'} (-1)^{m_{\ell'}} Y_{\ell' m_{\ell'}}(\vartheta, \varphi) \chi_{sm_s}(\sigma), \end{cases} \quad (22)$$

где $F_{n\ell j}(r)$, $G_{n\ell j}(r)$ — большая и малая радиальные части волновой функции, j — квантовое число момента электрона, m — проекция j на ось z ($\ell = j \pm 1/2$, $\ell' = 2j - \ell$, $k = (\ell - \ell' + 1)/2$).

При расчете свойств вещества, как правило, можно решать уравнение Дирака лишь для внутренних оболочек тяжелых элементов, где релятивистские эффекты наиболее велики, а в остальных случаях удобно воспользоваться приближением Паули [134]. Это позволяет оставить без изменений рассмотренный в п. 2 метод постановки периодических граничных условий, так как в приближении Паули для радиальных частей волновых функций, как и в нерелятивистском случае, решается уравнение Шрёдингера с учетом релятивистских поправок к потенциалу $V(r)$. При рассмотрении внутренних электронов, где используется уравнение Дирака, можно считать, что релятивистские одноэлектронные уровни энергии являются дискретными и не учитывать зонную структуру спектра этих уровней.

Такой подход приводит к тому, что вместо уравнения Шрёдингера (2) для внутренних оболочек используется уравнение Дирака

$$\begin{cases} \frac{dF_{n\ell j}(r)}{dr} = -\frac{\kappa}{r} F_{n\ell j}(r) + \alpha \left[\frac{2}{\alpha^2} + \varepsilon_{n\ell j} + V(r) \right] G_{n\ell j}(r), \\ \frac{dG_{n\ell j}(r)}{dr} = \frac{\kappa}{r} G_{n\ell j}(r) - \alpha [\varepsilon_{n\ell j} + V(r)] F_{n\ell j}(r), \end{cases} \quad (23)$$

где $\kappa = -2(j - \ell)(j + 1/2)$. Для более высоких уровней, в том числе и для состояний промежуточной группы, применяется приближение

Паули:

$$-\frac{1}{2}R_{\varepsilon\ell}(r) + \left[-V(r) - V_P(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} \right] R_{\varepsilon\ell}(r) = \varepsilon R_{\varepsilon\ell}(r), \quad (24)$$

$$V_P(r) = -\frac{\alpha^2}{4} \left\{ [\varepsilon + V(r)]^2 - \frac{\delta_{\ell 0} V'(r) [R'_{\varepsilon\ell}(r)/R_{\varepsilon\ell}(r) - 1/r]}{1 + \alpha^2 [\varepsilon + V(r)]/4} \right\}. \quad (25)$$

§ 2. Итерационный метод решения системы уравнений Хартри–Фока–Слэтера

1. Основы алгоритма. На практике требуется проведение расчетов уравнений состояния и коэффициентов поглощения фотонов в веществе в широкой области температур и плотностей (около 500–1000 точек на плоскости T , ρ для каждого вещества). Поэтому большое значение имеет построение эффективного алгоритма решения системы уравнений для модели Хартри–Фока–Слэтера и ее модификаций, рассмотренных в § 1.

Итерационный процесс вычисления последовательных значений $V^{(s)}(r)$ при решении системы уравнений Хартри–Фока–Слэтера аналогичен итерационному процессу решения системы уравнений Хартри, описанному в § 1 гл. III. Отметим некоторые особенности вычислений.

Расчеты без учета зон не представляют затруднений, причем эффективность вычислительных алгоритмов не уступает алгоритмам для модели Хартри. При очень малых плотностях вещества требуется определенное внимание к выбору сеток, однако можно значительно упростить вычисления, воспользовавшись приближением постоянной плотности для электронов непрерывного спектра (см. далее, п. 4). Наиболее трудоемким является расчет зонной структуры энергетического спектра и волновых функций для электронов промежуточной группы состояний. Соответствующие алгоритмы подробно описаны в п. 2.

Важное значение для сходимости итераций по потенциалу как для модели Хартри, так и для системы уравнений Хартри–Фока–Слэтера, имеет условие сохранения электронейтральности атомной ячейки в процессе итераций. Аналогичную роль в сходимости итераций играет дополнительное условие (10) из § 1 для определения параметра ε_0 (или условие (19) для варианта модели с учетом зон). Роль этих условий для сходимости итераций проявляется в случае малых плотностей вещества. При этом оказывается, в частности, что число учитываемых в формуле (4) из § 1 дискретных уровней не должно меняться в процессе итераций.

2. Расчет зонной структуры спектра электронов. Зонная структура спектра электронов в веществе, т.е. зависимость допустимых

значений энергии электронов ε от квазиимпульса k , в принятом приближении при заданных n , ℓ и m определяется из условия существования нетривиального решения $A_{n\ell m, \ell'}$ системы уравнений

$$\sum_{\ell''=m}^{\ell_{\max}} A_{n\ell m, \ell''} a_{m\ell' \ell''}(k) g_{\ell' \ell''}(\varepsilon) = 0 \quad (\ell' = m, m+1, \dots, \ell_{\max}). \quad (1)$$

Таким условием является условие равенства нулю определителя этой системы:

$$D(k, \varepsilon(k)) = \det \|a_{m\ell' \ell''}(k) g_{\ell' \ell''}(\varepsilon)\| = 0. \quad (2)$$

Прежде чем рассматривать методику расчета $\varepsilon(k)$, опишем процесс вычисления величин $a_{m\ell' \ell''}(k)$ и $g_{\ell' \ell''}(\varepsilon)$. Для расчета коэффициентов $a_{m\ell' \ell''}(k)$ по формуле (17) из § 1 воспользуемся разложением плоской волны по полиномам Лежандра, что дает

$$e^{-ik \cos \vartheta} = \sqrt{\frac{\pi}{2k}} \sum_{L=0}^{\infty} (-i)^L (2L+1) P_L(\cos \vartheta) J_{L+1/2}(k), \quad (3)$$

где $P_L(x)$ — полином Лежандра, $J_{L+1/2}(k)$ — функция Бесселя.

Подставляя (3) в формулу (17) из § 1, получим

$$a_{m\ell' \ell''}(k) = \sqrt{\frac{\pi}{2k}} \sum_L (-i)^{L+\ell'+\ell''} (2L+1) J_{L+1/2}(k) D_{m\ell' \ell'' L}, \quad (4)$$

где

$$\begin{aligned} D_{m\ell' \ell'' L} &= \int P_L(\cos \vartheta) Y_{\ell' m}^*(\vartheta, \varphi) Y_{\ell'' m}(\vartheta, \varphi) d\Omega = \\ &= \sqrt{\frac{(2L+1)(2\ell''+1)}{(2\ell'+1)}} C_{L0 \ell'' 0}^{\ell' 0} C_{L0 \ell' m}^{\ell' m}. \end{aligned}$$

Формулы для $C_{L0 \ell' m}^{\ell' m}$ приведены, например, в [24]. При вычислении $D_{m\ell' \ell'' L}$ вместо $n!$ используются заранее вычисленные значения величин $n!/10^n$, что ускоряет счет и позволяет избавиться от слишком больших чисел в процессе вычислений.

Суммирование по L в (4) лучше проводить в сторону уменьшения значений L , начиная с $L = \ell' + \ell''$. Такой порядок суммирования уменьшает ошибки при вычислениях, так как члены ряда (4) убывают с ростом L . В связи с этим для вычисления функций Бесселя $J_{L+1/2}(k)$ удобно применить рекуррентное соотношение

$$J_{n-1/2}(k) = \frac{2n+1}{k} J_{n+1/2}(k) - J_{n+3/2}(k) \quad (n = \ell' + \ell'' - 1, \ell' + \ell'' - 2, \dots). \quad (5)$$

Счет по формуле (5) устойчив к ошибкам округления. Для применения рекуррентного соотношения (5) необходимо иметь значения $J_{L+1/2}(k)$ при $L = \ell' + \ell''$ и $L = \ell' + \ell'' - 1$. Их можно вычислить с помощью рядов для функции Бесселя. Заметим, что при больших L и $k \ll 1$ величина $J_{L+1/2}(k)$ может быть пренебрежимо малой, так как при малых k

$$J_{L+1/2}(k) \cong \left(\frac{k}{2}\right)^{L+1/2} \frac{(L+1)!}{\sqrt{\pi} (2L+2)!}.$$

В этом случае формула (5) применяется при $L \leq L_{\max} < \ell' + \ell''$, а значения $J_{L+1/2}(k)$ при $L > L_{\max}$ полагаются равными нулю (величина $L = L_{\max}$ определяется, например, условием $J_{L+1/2}(k) < 10^{-20}$).

При решении системы уравнений Хартри–Фока–Слэтера необходимо уметь вычислять волновые функции $R_{\varepsilon\ell}(r)$ и их производные $R'_{\varepsilon\ell}(r)$ в широкой области значений параметров ε и ℓ . Для вычисления функций $R_{\varepsilon\ell}(r)$ используется квадратичная интерполяция по энергии на основе вычисленных заранее волновых функций на некоторой сетке по ε . Для выбора сетки воспользуемся результатами расчетов $\varepsilon(k)$ в предыдущей итерации. Так, если вычисленные ранее значения энергий $\varepsilon^{(s)}(k)$ s -й итерации по потенциалу удовлетворяют неравенству

$$\varepsilon_a^{(s)} \leq \varepsilon^{(s)}(k) \leq \varepsilon_b^{(s)},$$

то для проведения $(s+1)$ -й итерации значения сетки ε_i выбираем таким образом, чтобы обеспечить достаточную точность в интервале $(\varepsilon_a^{(s)} - \Delta\varepsilon, \varepsilon_b^{(s)} + \Delta\varepsilon)$, где $\Delta\varepsilon = 0, 1 |\varepsilon_b^{(s)} - \varepsilon_a^{(s)}|$.

При проведении первой итерации для определения величин $\varepsilon_a^{(0)}$ и $\varepsilon_b^{(0)}$ используются граничные условия в приближении (11) из §1 и фазовый метод для решения уравнения Шрёдингера (см. §5 дополнения). При этом одно из значений ($\varepsilon_a^{(0)}$ или $\varepsilon_b^{(0)}$, в зависимости от орбитального числа ℓ) совпадает с значением $\varepsilon_{n\ell m}^{(0)}(0)$.

С ростом ℓ зависимость волновых функций $R_{\varepsilon\ell}(r)$ от энергии ε становится более простой, поэтому при больших ℓ имеет смысл воспользоваться более простыми формулами. Как оказалось, достаточную точность в этом случае дает применение линейной интерполяции по энергии.

Для вычисления разрешенных значений энергии $\varepsilon_{n\ell m}(k)$, т.е. для решения уравнения (2), наиболее эффективным оказался метод секущих, причем детерминант $D(k, \varepsilon)$ вычислялся методом исключения Гаусса с выбором главного элемента. Высокая эффективность метода была достигнута за счет простоты вычисления детерминанта $D(k, \varepsilon)$, обусловленной использованием заранее вычисленных коэффициентов $a_{m\ell'\ell''}(k)$ и простых интерполяционных формул для $R_{\varepsilon\ell}(r)$.

3. Некоторые результаты расчетов. В табл. 4.3 приведены значения рассогласованностей при вычислении потенциала Хартри–Фока–Слэтера для алюминия при плотности $\rho = 0,271$ г/см³ и различных значениях температуры. Рассогласованность вычислялась по формуле $\Delta^s = \max_r |V^{(s+1)}(r) - V^{(s)}(r)|$ (ср. с (11) из §1 гл. III).

Для температуры $T = 1$ эВ и той же плотности ($\rho = 0,271$ г/см³) на рис. 4.1 приведены графики потенциала $V^{(s)}(r)$, умноженного на радиус. Фактически, уже третья итерация дает величины потенциала, близкие к решению. Высокая точность ($\Delta^s < 10^{-5}$) требуется лишь

Таблица 4.3. Рассогласованность (по модулю) в потенциале Хартри–Фока–Слэтера при проведении итераций ($\Delta^s = \max_r |V^{(s+1)}(r) - V^{(s)}(r)|$) для алюминия при плотности $\rho = 0,271$ г/см³ и различных температурах $T = 0, 1, 10, 100, 1000$ эВ

s	$T = 0$	$T = 1$ эВ	$T = 10$ эВ	$T = 100$ эВ	$T = 1000$ эВ
0	$7,996 \cdot 10^{-1}$	$8,391 \cdot 10^{-1}$	$1,108 \cdot 10^0$	$3,229 \cdot 10^{-1}$	$1,099 \cdot 10^{-1}$
1	$2,337 \cdot 10^{-1}$	$2,229 \cdot 10^{-1}$	$3,438 \cdot 10^{-1}$	$3,005 \cdot 10^{-2}$	$1,916 \cdot 10^{-2}$
2	$5,506 \cdot 10^{-2}$	$4,537 \cdot 10^{-2}$	$8,002 \cdot 10^{-2}$	$6,754 \cdot 10^{-3}$	$1,022 \cdot 10^{-4}$
3	$2,403 \cdot 10^{-2}$	$2,409 \cdot 10^{-2}$	$2,850 \cdot 10^{-2}$	$2,429 \cdot 10^{-3}$	$1,372 \cdot 10^{-5}$
4	$1,030 \cdot 10^{-2}$	$9,990 \cdot 10^{-3}$	$1,449 \cdot 10^{-2}$	$1,728 \cdot 10^{-4}$	$6,851 \cdot 10^{-7}$
5	$5,548 \cdot 10^{-3}$	$5,032 \cdot 10^{-3}$	$7,691 \cdot 10^{-3}$	$4,129 \cdot 10^{-5}$	
6	$2,281 \cdot 10^{-3}$	$2,220 \cdot 10^{-3}$	$3,967 \cdot 10^{-3}$	$1,175 \cdot 10^{-6}$	
7	$9,943 \cdot 10^{-4}$	$1,087 \cdot 10^{-3}$	$2,015 \cdot 10^{-3}$		
8	$5,050 \cdot 10^{-4}$	$4,865 \cdot 10^{-4}$	$1,016 \cdot 10^{-3}$		
9	$2,425 \cdot 10^{-4}$	$2,516 \cdot 10^{-4}$	$5,093 \cdot 10^{-4}$		
10	$1,176 \cdot 10^{-4}$	$1,116 \cdot 10^{-4}$	$2,547 \cdot 10^{-4}$		
11	$5,127 \cdot 10^{-5}$	$5,300 \cdot 10^{-5}$	$1,272 \cdot 10^{-4}$		
12	$2,572 \cdot 10^{-5}$	$2,429 \cdot 10^{-5}$	$6,350 \cdot 10^{-5}$		
13	$1,210 \cdot 10^{-5}$	$1,268 \cdot 10^{-5}$	$3,171 \cdot 10^{-5}$		
14	$6,434 \cdot 10^{-6}$	$6,124 \cdot 10^{-6}$	$4,524 \cdot 10^{-6}$		

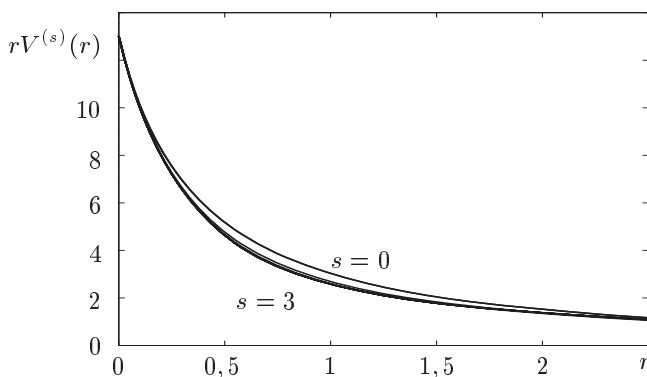


Рис. 4.1. Последовательные итерации потенциала ($rV^{(s)}(r)$) для алюминия при температуре $T = 1$ эВ и плотности $\rho = 0,271$ г/см³

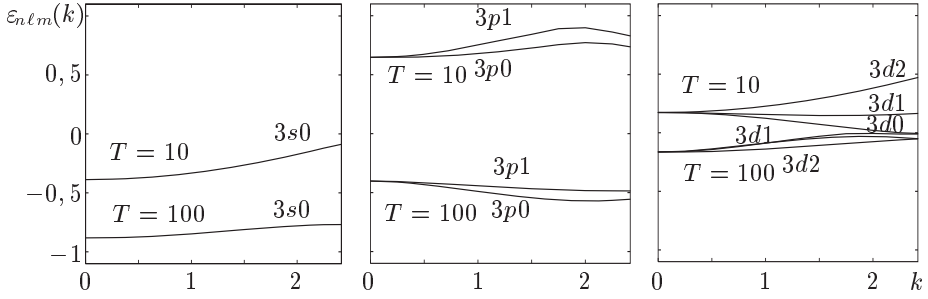


Рис. 4.2. Зависимость разрешенных энергий $\varepsilon_{nlm}(k)$ в атомных единицах от квазиимпульса k для алюминия при плотности $\rho = 2,71$ г/см³ и температурах $T = 10$ эВ и $T = 100$ эВ

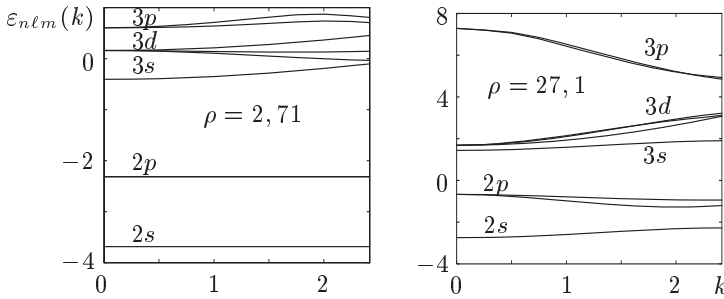


Рис. 4.3. Зависимость разрешенных энергий $\varepsilon_{nlm}(k)$ от квазиимпульса k для алюминия при температуре $T = 1$ эВ и плотностях $\rho = 2,71$ г/см³ и $\rho = 27,1$ г/см³

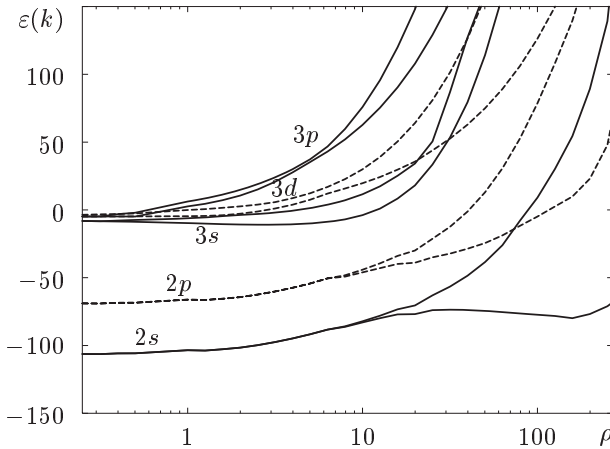


Рис. 4.4. Верхний и нижний края полос разрешенных энергий для алюминия ($\min_{m,k} \varepsilon_{nlm}(k)$ и $\max_{m,k} \varepsilon_{nlm}(k)$ в атомных единицах) в зависимости от плотности ρ в г/см³ при температуре $T = 0$

при низких температурах при вычислении внутренней энергии вещества, которая в этом случае определяется разностью больших величин.

На рис. 4.2, 4.3 представлены результаты расчета разрешенных энергий $\varepsilon_{n\ell m}(k)$ для алюминия при различных температурах и плотностях. Как видно из рисунков, расчет зонной структуры необходимо проводить лишь при высоких плотностях и низких температурах.

Особенно хорошо это видно из рис. 4.4, где приведены верхний и нижний края полос разрешенных энергий для алюминия, т.е. $\min_{m,k} \varepsilon_{n\ell m}(k)$ и $\max_{m,k} \varepsilon_{n\ell m}(k)$, в зависимости от плотности ρ в г/см³. Расчеты проведе-

ны при температуре $T = 0$, при увеличении температуры полосы быстро сужаются, а соответствующие уровни становятся дискретными.

4. Приближение постоянной плотности для свободных электронов в случае разреженной плазмы. При малых плотностях вещества практически вся атомная ячейка заполнена однородным электронным газом и при вычислении самосогласованных внутриатомных потенциалов требуется использовать специальные сетки, достаточно подробные вблизи ядра при $r < \tilde{r}$, где $\tilde{r}$ — размер ионного остова, и менее подробные в остальной области $\tilde{r} < r < r_0$ (r_0 — радиус атомной ячейки). Применение специальных сеток усложняет схему расчета и требует постоянного контроля за точностью, что затрудняет проведение массовых расчетов. Кроме того, ограничение по плотности при этом не снимается. Поэтому имеет смысл воспользоваться приближенными аналитическими решениями, которые имеют место в этом случае.

Считая, что в плазме малой плотности свободные электроны вдали от ядра распределены равномерно, положим плотность электронов при $r > \tilde{r}$ равной постоянной величине $\rho(r) = \tilde{\rho} = \rho(\tilde{r})$, где $\rho(r)$ — плотность электронов.

Величина $\tilde{r}$ определяется степенью ионизации плазмы и заполнением оболочек иона. Можно приближенно положить

$$\tilde{r} = \frac{2n_{\max}^2}{Z_0},$$

где $n_{\max}$ — главное квантовое число последней частично заполненной оболочки, Z_0 — эффективный заряд ионного остова (средняя степень ионизации).

Вблизи ионного остова, т.е. при $r < \tilde{r}$, распределение электронов и самосогласованный потенциал будем вычислять по формулам (3)–(9) из § 1. В области $r > \tilde{r}$, воспользовавшись постоянством электронной плотности, имеем

$$V(r) = V_c(r) + V_{\text{ex}}(r) \quad (\tilde{r} < r < r_0), \quad (6)$$

где

$$V_c(r) = \frac{Z}{r} - \frac{1}{r} \int_r^{\tilde{r}} 4\pi r^2 \rho(r) dr + \frac{4\pi}{3} \frac{\tilde{\rho}^3}{r} \left[1 - \frac{3}{2} \frac{r}{r_0} + \frac{1}{2} \left(\frac{r}{r_0} \right)^3 \right]. \quad (7)$$

Обменная поправка V_{ex} вычисляется по формуле (9) из § 1 при $\rho(r) = \tilde{\rho}$.

Таким образом, требуется найти решение системы уравнений Хартри–Фока–Слэтера лишь при $r < \tilde{r}$, учитывая, что в этой области

$$\int_0^{\tilde{r}} 4\pi r^2 \tilde{\rho} dr = Z - \tilde{Z},$$

где $\tilde{Z} = 4\pi(r_0^3 - \tilde{r}^3)\tilde{\rho}/3$.

Выражения (6), (7) используются в дальнейшем при расчетах матричных элементов, когда необходимо знание электронной плотности и атомного потенциала во всей атомной ячейке.

§ 3. Решение системы уравнений Хартри–Фока–Слэтера для смеси веществ

1. Постановка задачи. Для смеси из N компонент с массовыми долями m_i ($i = 1, 2, \dots, N$) при заданной температуре θ и средней плотности ρ радиус атомной ячейки i -й компоненты вещества определяется по формуле (см. § 3 п.1 из гл. I):

$$r_{0i} = 1,388 \left(\frac{A_i}{\rho_i} \right)^{1/3},$$

где ρ_i — парциальная плотность, A_i — атомный вес.

В соответствии с формулой (3) из § 3 гл. I

$$\sum_{i=1}^N \frac{m_i}{\rho_i} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i}{\rho}, \quad \text{или} \quad \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{A_i} r_{0i}^3 = (1,388)^3 \frac{\sum_{i=1}^N m_i}{\rho}. \quad (1)$$

Кроме того, необходимо потребовать равенства химических потенциалов или электронных давлений каждой из компонент смеси. Заметим, что при достаточно высоких температурах и не слишком больших плотностях достаточно потребовать равенства химических потенциалов, при этом будут совпадать и другие равновесные характеристики,

а именно, электронные давления и электронные плотности на границах атомных ячеек.

В результате вычисление потенциалов $V_i(r)$ для каждого из атомов смеси проводится с использованием электронных плотностей

$$\rho_i(r) = \rho_{1i}(r) + \rho_{2i}(r), \quad (2)$$

$$\rho_{1i}(r) = \sum_{n\ell j} \frac{1}{4\pi r^2} N_{n\ell j, i} [F_{n\ell j, i}^2(r) + G_{n\ell j, i}^2(r)] \quad (\varepsilon_{n\ell j, i} < \varepsilon_{0i}),$$

$$\rho_{2i}(r) = \frac{(2\theta)^{3/2}}{2\pi^2} \int_{y_{0i}}^{\infty} \frac{y^{1/2} dy}{1 + \exp\left(y - \frac{V_i(r) + \mu_i}{\theta}\right)},$$

$$N_{n\ell j, i} = \frac{2j+1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_{n\ell j, i} - \mu_i}{\theta}\right)}, \quad y_{0i} = \max\left\{0; \frac{V_i(r) + \varepsilon_{0i}}{\theta}\right\}.$$

Волновые функции $F_{n\ell j, i}(r)$ и $G_{n\ell j, i}(r)$, значения энергии $\varepsilon_{n\ell j, i}$ получаются в результате решения уравнений Дирака (21) из § 1 с потенциалами $V_i(r)$, которые определяются по формулам (7)–(9) с использованием электронной плотности $\rho_i(r)$ и заряда ядра Z_i , соответствующих i -му элементу смеси (см. § 1).

Кроме того, каждая атомная ячейка должна быть электронейтральной:

$$Z_i - Z_{0i}(\mu_i) = \sum_{n\ell j} N_{n\ell j, i}(\mu_i) \quad (\varepsilon_{n\ell j, i} < \varepsilon_{0i}), \quad (3)$$

где

$$Z_{0i}(\mu_i) = 4\pi \int_0^{r_{0i}} \rho_{2i}(r) r^2 dr.$$

Условия термодинамического равновесия имеют вид

$$\mu_i = \mu_j = \mu \quad (i \neq j).$$

Чтобы не усложнять изложение, мы рассмотрим уравнения для смеси и вычислительный алгоритм для случая сравнительно малых плотностей вещества, когда нет необходимости постановки периодических условий (13) из § 1. В то же время должны быть выполнены условия применимости ячейечного приближения, т.е. ионизация вещества должна быть достаточно высокой.

В рассматриваемом приближении малых плотностей условие термодинамической согласованности (10) будет выполнено, если величины ε_{0i} будут удовлетворять при некотором $n = n_{\max,i}$ неравенствам

$$\varepsilon_{n,i} < \varepsilon_{0,i} < \varepsilon_{n+1,i},$$

где $\varepsilon_{n,i} = \sum_{\ell j} N_{n\ell j,i} \varepsilon_{n\ell j,i} / \sum_{\ell j} N_{n\ell j,i}$, причем n такое, что $N_{n,i} = \sum_{\ell j} N_{n\ell j,i} \ll 1$ для всех элементов смеси ($i = 1, 2, \dots, N$). Выбранные значения $n_{\max,i}$ в процессе вычислений остаются неизменными (см. п. 1 § 1).

2. Итерационная схема. Неизвестными в системе уравнений Хартри–Фока–Слэтера для смеси веществ (1)–(3) кроме $V_i(r)$, $\rho_i(r)$, $\varepsilon_{n\ell j,i}$, $\mu_i = \mu$, как и в случае вещества, состоящего из атомов одного и того же элемента, являются также радиусы атомных ячеек r_{0i} , что значительно усложняет задачу.

Систему уравнений ХФС для смеси веществ можно решать, вычисляя самосогласованные потенциалы для каждого элемента смеси, а затем проводить согласование химических потенциалов. Такая схема недостаточно экономична, так как трудоемкость расчетов быстро растет с ростом числа компонент смеси.

Более экономичную схему можно получить, если на каждой итерации вычисления самосогласованных атомных потенциалов одновременно подправлять значения радиусов атомных ячеек r_{0i} так, чтобы при получении самосогласованных потенциалов для элементов смеси одновременно были бы выравнены и их химические потенциалы [90].

При построении итерационной схемы будем исходить из требования выполнения условий электронейтральности (3) в процессе итераций. Исходя из заданных значений $r_{0i}^{(s)}$ и $V_i^{(s)}(r)$, мы можем вычислить соответствующие им уровни энергии $\varepsilon_{n\ell j,i}^{(s)}$. Прежде чем вычислять новые электронные плотности и новые атомные потенциалы $V_i^{(s+1)}(r)$, найдем такие новые значения $r_{0i}^{(s+1)}$, которые были бы более близки к искомому решению, как это делалось в модели Томаса–Ферми (см. § 3 гл. I).

Пусть $x_i = r_{0i}^3$, тогда для любых выбранных нами значений x_i должны выполняться условия электронейтральности (3) и условия (1), т.е.

$$B_i(\mu_i, x_i) + Z_{0i}(\mu_i, x_i) - Z_i = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, N), \quad (4)$$

$$\sum_{i=1}^N \frac{m_i}{A_i} x_i - \frac{(1,388)^3 \sum m_i}{\rho} = 0, \quad (5)$$

где

$$Z_{0i}(\mu_i, x_i) = \frac{2(2\theta)^{3/2}}{\pi} \int_0^{\sqrt[3]{\bar{x}_i}} r^2 dr \int_{y_{0i}^{(s)}}^{\infty} \frac{y^{1/2} dy}{1 + \exp\left(y - \frac{V_i^{(s)}(r) + \mu_i}{\theta}\right)}, \quad (6)$$

$$y_{0i}^{(s)} = \max\left\{0; \frac{V_i^{(s)}(r) + \varepsilon_{0i}^{(s)}}{\theta}\right\},$$

$$B_i(\mu_i, x_i) = \sum_{n\ell j} N_{n\ell j, i}(\varepsilon_{n\ell j, i}^{(s)}, \mu_i) \quad (\varepsilon_{n\ell j, i}^{(s)} < \varepsilon_{0i}^{(s)}), \quad (7)$$

$$N_{n\ell j, i}(\varepsilon, \mu) = \frac{2j+1}{1 + \exp\frac{\varepsilon - \mu}{\theta}}.$$

Так как потенциалы $V_i^{(s)}(r)$ вычисляются при $r \leq r_{0i}^{(s)}$, то для того, чтобы выражение (6) было определено при всех x_i , положим $V_i^{(s)}(r) = V_i^{(s)}(r_{0i}^{(s)})$ при $r > r_{0i}^{(s)}$.

Будем решать систему (4)–(5) в линейном приближении, разлагая B_i и Z_{0i} вблизи $x_i = \bar{x}_i = (r_{0i}^{(s)})^3$ и $\mu_i = \bar{\mu}_i$. Величины $\bar{x}_i$, $\bar{\mu}_i$ удовлетворяют уравнениям (4), (5) для заданных $V_i^{(s)}(r)$, $\varepsilon_{n\ell j, i}^{(s)}$, $\varepsilon_{0i}^{(s)}$. Имеем

$$B_i(\mu_i, x_i) \cong B_i(\bar{\mu}_i, \bar{x}_i) + \frac{\partial B_i}{\partial \mu_i}(\mu_i - \bar{\mu}_i) + \frac{\partial B_i}{\partial x_i}(x_i - \bar{x}_i), \quad (8)$$

$$Z_{0i}(\mu_i, x_i) \cong Z_{0i}(\bar{\mu}_i, \bar{x}_i) + \frac{\partial Z_{0i}}{\partial \mu_i}(\mu_i - \bar{\mu}_i) + \frac{\partial Z_{0i}}{\partial x_i}(x_i - \bar{x}_i),$$

где производные берутся при $\mu_i = \bar{\mu}_i$ и $x_i = \bar{x}_i$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z_{0i}}{\partial \mu_i} &= \frac{2(2\theta)^{3/2}}{\pi\theta} \int_0^{\sqrt[3]{\bar{x}_i}} r^2 dr \times \\ &\times \left\{ \frac{1}{2} \int_{y_{0i}^{(s)}}^{\infty} \frac{y^{-1/2} dy}{1 + \exp\left(y - \frac{V_i^{(s)}(r) + \bar{\mu}_i}{\theta}\right)} + \frac{(y_{0i}^{(s)})^{1/2}}{1 + \exp\left(y_{0i}^{(s)} - \frac{V_i^{(s)}(r) + \bar{\mu}_i}{\theta}\right)} \right\}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial Z_{0i}}{\partial x_i} &= \frac{2(2\theta)^{3/2}}{3\pi} \int_{y_{0i}^{(s)}}^{\infty} \frac{y^{1/2} dy}{1 + \exp\left(y - \frac{V_i^{(s)}(r) + \bar{\mu}_i}{\theta}\right)}, \\ \frac{\partial B_i}{\partial \mu_i} &= \frac{1}{\theta} \sum_{nlj} N_{nlj,i} \left[1 - \frac{N_{nlj,i}}{2j+1}\right] \quad (\varepsilon_{nlj,i}^{(s)} < \varepsilon_{0i}^{(s)}), \\ \frac{\partial B_i}{\partial x_i} &= -\frac{\partial B_i}{\partial \mu_i} \sum_{nlj} \frac{\partial \varepsilon_{nlj,i}^{(s)}}{\partial x_i} \quad (\varepsilon_{nlj,i}^{(s)} < \varepsilon_{0i}^{(s)}).\end{aligned}$$

Для вычисления $\partial \varepsilon_{nlj,i}^{(s)} / \partial x_i$ будем приближенно полагать, что собственные значения энергии электронов $\varepsilon_{nlj,i}^{(s)}$ при изменении x_i изменяются только за счет внешней экранировки, обусловленной свободными электронами. В этом приближении

$$\varepsilon_{nlj,i}^{(s)} \cong \bar{\varepsilon}_{nlj,i}^{(s)} + \frac{3}{2} \frac{Z_{0i}}{r_{0i}}, \quad (9)$$

где $\bar{\varepsilon}_{nlj,i}^{(s)}$ не зависят от r_{0i} . С учетом (6)

$$\frac{\partial B_i}{\partial x_i} = -\frac{1}{2} \frac{\partial B_i}{\partial \mu_i} \frac{1}{\sqrt[3]{x_i}} \left(\frac{Z_{0i}}{x_i} - 3 \frac{\partial Z_{0i}}{\partial x_i} \right) \bigg|_{\mu=\bar{\mu}_i, x=\bar{x}_i}.$$

Подставляя разложения (8) в (4), получим

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial B_i}{\partial x_i} + \frac{\partial Z_{0i}}{\partial x_i} \right) (x_i - \bar{x}_i) &= Z_i - B_i(\bar{\mu}_i, \bar{x}_i) - Z_{0i}(\bar{\mu}_i, \bar{x}_i) - \\ &- \left(\frac{\partial B_i}{\partial \mu_i} + \frac{\partial Z_{0i}}{\partial \mu_i} \right) (\mu_i - \bar{\mu}_i) = - \left(\frac{\partial B_i}{\partial \mu_i} + \frac{\partial Z_{0i}}{\partial \mu_i} \right) (\mu_i - \bar{\mu}_i), \quad (10)\end{aligned}$$

так как $B_i(\bar{\mu}_i, \bar{x}_i) + Z_{0i}(\bar{\mu}_i, \bar{x}_i) = Z_i$ в соответствии с выбором $\bar{\mu}_i, \bar{x}_i$. Будем искать решения (10), удовлетворяющие условию самосогласованной задачи, т.е. такие, чтобы $\mu_i = \bar{\mu}_i$. Тогда для x_i получим

$$x_i = \bar{x}_i \left\{ 1 - \frac{(\partial B_i / \partial \mu_i + \partial Z_{0i} / \partial \mu_i) (\mu - \bar{\mu}_i)}{(\partial B_i / \partial x_i + \partial Z_{0i} / \partial x_i) \bar{x}_i} \right\}. \quad (11)$$

Умножим (11) на m_i / A_i и просуммируем по i , учитывая, что

$$\sum_{i=1}^N \frac{m_i}{A_i} x_i = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{A_i} \bar{x}_i.$$

Имеем

$$\mu = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{A_i} \left(\frac{\partial B_i / \partial \mu_i + \partial Z_{0i} / \partial \mu_i}{\partial B_i / \partial x_i + \partial Z_{0i} / \partial x_i} \right) \bar{\mu}_i / \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{A_i} \left(\frac{\partial B_i / \partial \mu_i + \partial Z_{0i} / \partial \mu_i}{\partial B_i / \partial x_i + \partial Z_{0i} / \partial x_i} \right). \quad (12)$$

Как показали расчеты, вычисление новых значений μ и x_i по формулам (11), (12) при температурах $T \geq 10$ эВ приводит к достаточно быстро сходящемуся итерационному процессу. Однако при более низких температурах итерации могут расходиться, так как начальное приближение, полученное по модели Томаса–Ферми, оказывается в этом случае достаточно грубым.

Для сходимости итераций применим способ, аналогичный изложенному в § 1 гл. III для простого вещества. Учитывая лишь направление изменения x_i , положим

$$x_i^{(s+1)} = \bar{x}_i + \xi^{(s)}(x_i - \bar{x}_i), \quad (13)$$

где x_i вычисляется по формуле (11), а параметр итераций $\xi^{(s)}$ ($0 < \xi^{(s)} < 1$) определяется условиями сходимости итераций. Увеличение или уменьшение $\xi^{(s)}$ в процессе итераций поставим в зависимость от величины

$$\Delta^{(s)} = |\mu^{(s+1)} - \mu^{(s)}| + \sum_i \left(|x_i - \bar{x}_i| + |\Delta V_i^{(s)}| \right),$$

где $\mu^{(s)}$, $\mu^{(s+1)}$ — значения μ , вычисленные по формуле (12) на $(s+1)$ -й и s -й итерациях, $\Delta V_i^{(s)}$ — рассогласованность в потенциале i -го элемента на s -й итерации (см. формулу (11) из § 1 гл. III).

В начале итераций полагаем $\xi^{(0)} = 0,5$. Дальнейшее изменение $\xi^{(s)}$ зависит от изменения $\Delta^{(s)}$. Если $\Delta^{(s)} < \Delta_{\min}$ (в расчетах полагалось $\Delta_{\min} = 0,1N$) и $\Delta^{(s)} < \Delta^{(s-1)}$, то $\xi^{(s+1)} = 1,2 \xi^{(s)}$. Если $\Delta^{(s)} > \Delta^{(s-1)}$, то $\xi^{(s+1)} = 0,8 \xi^{(s)}$. Кроме того, значение $\xi^{(s)}$ следует ограничить некоторым интервалом (обычно полагалось $0,1 < \xi^{(s)} < 0,75$).

Итерации проводятся следующим образом. Вычисляя $x_i^{(s+1)}$ по формуле (13), найдем соответствующие значения химических потенциалов $\mu_i^{(s+1)}$, удовлетворяющее условиям электронейтральности (4). С полученными значениями $\mu_i^{(s+1)}$, $x_i^{(s+1)}$ вычислим электронную плотность (2) для каждого из элементов смеси и соответствующие атомные потенциалы $V_i^{(s+1)}(r)$. Далее итерации повторяются до тех пор, пока не выполнится условие $\Delta^{(s)} < \varepsilon$, где ε — заданная точность ($\varepsilon = 10^{-6}$).

Полученная схема легко модифицируется, если вместо равенства химических потенциалов потребовать выполнения других условий равновесия, например, условий равенства электронных давлений [89]. Так как электронное давление i -й компоненты P_{ei} при заданной температуре является однозначной функцией μ_i и x_i , то для того, чтобы получить новые итерационные формулы, достаточно в (11), (12) заменить μ, μ_i на P_e, P_{ei} , а для вычисления производных $\partial B_i / \partial P_{ei}, \partial Z_{0i} / \partial P_{ei}$ воспользоваться представлением $\frac{\partial B_i}{\partial P_{ei}} = \frac{\partial B_i}{\partial \mu_i} \bigg/ \frac{\partial P_{ei}}{\partial \mu_i}$ и аналогичным представлением для производной от Z_{0i} .

3. Примеры расчетов. Для иллюстрации сходимости схемы были проведены расчеты для смеси из 5 элементов с атомными номерами $Z_i = 20 \cdot i - 10$, массовыми долями $m_i = A_i$ для средней плотности вещества $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ и при температурах $T = 1, 10, 100, 1000 \text{ эВ}$. Последовательные значения $\mu^{(s)}$ приведены в табл. 4.4, где приведено также значение химического потенциала $\bar{\mu}$, полученное без учета релятивистских поправок. Из табл. 4.4 видно, что химический потенциал

Таблица 4.4. Последовательные итерации химического потенциала μ для смеси из 5 элементов $Z_i = 20 \cdot i - 10$, $m_i = A_i$ при различных температурах и плотности $\rho = 1 \text{ г/см}^3$, s — номер итерации. Приведено также значение химического потенциала $\mu = \bar{\mu}$, полученное без учета релятивистских эффектов

s	$T = 1 \text{ эВ}$	$T = 10 \text{ эВ}$	$T = 100 \text{ эВ}$	$T = 1000 \text{ эВ}$
0	0,009527	-0,89123	-16,5737	-253,798
1	-0,452196	-1,06334	-16,7666	-254,312
2	-0,435761	-1,08857	-16,7659	-254,306
3	-0,380846	-1,07340	-16,7660	-254,308
4	-0,276685	-1,07994	-16,7662	-254,308
5	-0,229350	-1,07795	-16,7663	
6	-0,224280	-1,07864	-16,7663	
7	-0,211847	-1,07813		
8	-0,203926	-1,07837		
9	-0,190126	-1,07823		
10	-0,182146	-1,07835		
11	-0,181542	-1,07829		
12	-0,181299	-1,07829		
13	-0,181475			
14	-0,181249			
15	-0,181299			
16	-0,181093			
17	-0,180894			
18	-0,180739			
19	-0,180614			
20	-0,180649			
21	-0,180632			
22	-0,180633			
$\bar{\mu}$	-0,177880	-1,09428	-16,7732	-254,121

Таблица 4.5. Последовательные итерации для $C_{190}H_{190}O_{20}Br_1$ при температуре $T=10$ эВ и плотности $\rho=0,1$ г/см³ (s — номер итерации).

s		H	C	O	Br
0	r_{0i}	4,679940	6,486292	6,717963	7,676817
	Z_{0i}	0,728529	2,097298	1,425806	1,377438
	μ_i	-1,174687	-1,121720	-1,304069	-1,465673
1	r_{0i}	4,515875	6,584268	6,155903	7,407173
	Z_{0i}	0,728529	2,053058	1,817736	2,946070
	μ_i	-1,174687	-1,129704	-1,211395	-1,178415
2	r_{0i}	4,487279	6,575564	6,388097	7,367198
	Z_{0i}	0,711451	2,067104	1,893517	2,904261
	μ_i	-1,146903	-1,142695	-1,105721	-1,146844
3	r_{0i}	4,483484	6,572734	6,433727	7,367306
	Z_{0i}	0,708375	2,065190	1,941147	2,904244
	μ_i	-1,142000	-1,141674	-1,134700	-1,141254
4	r_{0i}	4,483516	6,573425	6,426683	7,368448
	Z_{0i}	0,707964	2,065036	1,939742	2,904784
	μ_i	-1,141348	-1,141255	-1,142349	-1,141198
5	r_{0i}	4,483258	6,573039	6,431701	7,368129
	Z_{0i}	0,707968	2,065064	1,942909	2,904869
	μ_i	-1,141353	-1,141359	-1,140592	-1,141347
6	r_{0i}	4,483762	6,573742	6,422386	7,368866
	Z_{0i}	0,707940	2,065023	1,936132	2,904849
	μ_i	-1,141309	-1,141305	-1,142718	-1,141305
7	r_{0i}	4,483489	6,573333	6,427720	7,368478
	Z_{0i}	0,707994	2,065095	1,940392	2,904945
	μ_i	-1,141396	-1,141403	-1,140385	-1,141396
8	r_{0i}	4,483417	6,573249	6,428882	7,368382
	Z_{0i}	0,707965	2,065052	1,940996	2,904901
	μ_i	-1,141349	-1,141346	-1,141126	-1,141348
9	r_{0i}	4,483433	6,573284	6,428465	7,368403
	Z_{0i}	0,707957	2,065048	1,940477	2,904885
	μ_i	-1,141336	-1,141334	-1,141414	-1,141336
10	r_{0i}	4,483399	6,573229	6,429167	7,368345
	Z_{0i}	0,707959	2,065042	1,941081	2,904876
	μ_i	-1,141339	-1,141340	-1,141229	-1,141341
11	r_{0i}	4,483399	6,573229	6,429167	7,368345
	Z_{0i}	0,707955	2,065041	1,940948	2,904896
	μ_i	-1,141333	-1,141332	-1,141331	-1,141330

μ и, тем самым, средние числа заполнения электронных состояний, значительно уточняются по сравнению с моделью ТФ при низких температурах ($\mu_{TF} = \mu^{(0)}$).

В табл. 4.5 приведены более подробные результаты при вычислении самосогласованных потенциалов для смеси брома с агар-агаром ($C_{190}H_{190}O_{20}Br$), которая используется в лазерных мишенях [140]. Из таблицы видно, как меняются радиусы атомных ячеек r_{0i} , средние за-

ряды ионов Z_{0i} и химические потенциалы μ_i в процессе итераций. Расчеты проведены при температуре $T=10$ эВ и плотности $\rho=0,1$ г/см³.

§ 4. Учет индивидуальных состояний ионов

Модель среднего атома, рассмотренная в § 1–3, дает эффективное описание атомной ячейки в плазме для иона со средними числами заполнения. В реальной плазме присутствуют разнообразные состояния ионов. При рассмотрении таких состояний модель Хартри–Фока–Слэтера для среднего атома является хорошим начальным приближением. Для учета индивидуальных состояний ионов в практических расчетах обычно используется теория возмущений, причем считается, что возмущение потенциала связано с изменением электронной плотности, которое обусловлено изменением чисел заполнения электронных оболочек [75, 130].

Основная неточность при использовании методов теории возмущений и модели среднего атома связана с тем, что волновые функции в отдельных ионах при больших флуктуациях чисел заполнения не являются согласованными с внутриатомными потенциалами. Эту неточность можно устранить, вычисляя характеристики отдельных ионов с числами заполнения, соответствующими заданной конфигурации иона.

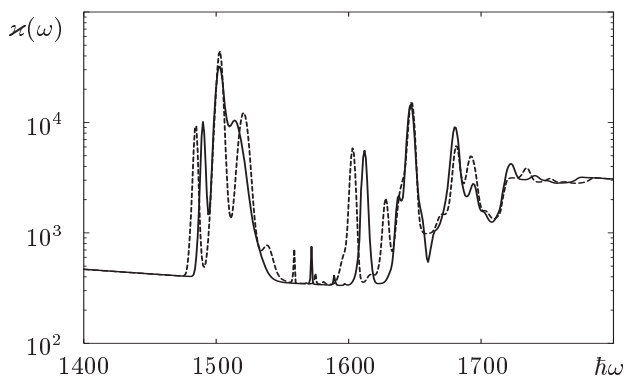


Рис. 4.5. Коэффициент поглощения (см²/г) в алюминии при температуре $T = 22$ эВ и плотности $\rho = 0,01$ г/см³ в зависимости от энергии фотонов (эВ). Сплошная линия — расчет по волновым функциям среднего атома, штриховая — с использованием волновых функций ионов

В качестве примера на рис. 4.5 проведено сравнение спектров поглощения алюминия, вычисленных как по волновым функциям среднего атома, так и с использованием волновых функций ионов. Как мож-

но видеть из рисунка, уточнение положения линий может оказаться весьма существенным при описании деталей спектра.

1. Функционал плотности системы электронов с учетом индивидуальных состояний ионов. В высокотемпературной плазме, особенно при наличии элементов с большими Z , реализуется очень большое количество различных состояний ионов, и перебор всех возможных состояний требует больших вычислительных затрат. Такой перебор можно осуществить, используя детальное описание лишь для наиболее существенной части состояний ионов и применяя приближение среднего атома для учета остальных состояний. Выбор состояний для детального описания определяется постановкой исходной задачи. Наименее трудоемким является метод, при котором для группы состояний с близкими степенями ионизации выбирается лишь один представитель.

Мы рассмотрим более простой для изложения случай, когда такие состояния определяются заполнением первой из частично заполненных оболочек (или нескольких таких оболочек). В соответствии с этим разделим все состояния электронов на две части. В первую включим состояния $\overline{\nu}$, которые определяют выделенные нами основные конфигурации ионов. Значок $\overline{\nu}$ описывает набор квантовых чисел, определяющих такие состояния электронов, числа заполнения которых являются фиксированными (заданными). Остальные состояния ν , принадлежащие непрерывному и дискретному спектру, включим во вторую часть и будем описывать их в приближении средних чисел заполнения. Такую эффективную конфигурацию, соответствующую заданным числам заполнения электронных состояний $\overline{\nu}$ и некоторым средним числам заполнения состояний ν , обозначим через Q .

Пусть при температуре не равной нулю, как и в § 2 из гл. III, одночастичные состояния ν заполнены с некоторыми вероятностями n_ν (значения n_ν совпадают со средними числами заполнения состояний ν и удовлетворяют условию $0 \leq n_\nu \leq 1$), а каждый набор чисел n_ν^Q ($n_\nu^Q = 1$ или $n_\nu^Q = 0$), определяющих эффективную конфигурацию Q , осуществляется с вероятностью W_Q ($\sum_Q W_Q = 1$). Считая вероятности заполнения оболочек вблизи равновесного состояния независимыми (см. вывод формулы (4) из § 2 гл. III), получим, что вероятность заданного состояния определяется произведением W_Q и чисел n_ν или $(1 - n_\nu)$ в зависимости от того, заполнено или не заполнено состояние ν . Например, для заданных чисел заполнения состояний $\overline{\nu}$ конфигурации Q (она реализуется с вероятностью W_Q), заполненных состояний с номерами $1 \div \overline{N}_n$ и незаполненных оставшихся состояний с номерами $\overline{N}_n + 1, \overline{N}_n + 2, \dots$ имеем

$$W_n = W_Q n_{\nu_1} n_{\nu_2} \dots n_{\nu_{\overline{N}_n}} (1 - n_{\nu_{\overline{N}_n+1}}) \dots, \quad (1)$$

причем $\sum_{\overline{\nu}} n_{\overline{\nu}}^Q + \overline{N}_n = N_n$, где N_n — число электронов в системе. В

указанном приближении вместо формул (5), (6) из § 2 гл. III имеем

$$\begin{aligned}
 Sp(\widehat{W} \ln \widehat{W}) &= \sum_n W_n \ln W_n = \\
 &= \sum_Q W_Q \left\{ \ln W_Q + \sum_\nu [n_\nu \ln n_\nu + (1 - n_\nu) \ln(1 - n_\nu)] \right\}, \\
 \rho(q) &= \sum_Q W_Q \left(\sum_{\bar{\nu}} n_{\bar{\nu}}^Q \left| \psi_{\bar{\nu}}^Q(q) \right|^2 + \sum_\nu n_\nu |\psi_\nu(q)|^2 \right). \quad (2)
 \end{aligned}$$

Используя формулы (1)–(3) из § 2 можно получить выражение для термодинамического потенциала Ω в одночастичном приближении в указанном выше смысле:

$$\begin{aligned}
 \Omega &= \sum_Q W_Q E_Q + \theta \sum_Q W_Q \ln W_Q + \\
 &+ \theta \sum_Q W_Q \sum_\nu [n_\nu \ln n_\nu + (1 - n_\nu) \ln(1 - n_\nu)] - \mu \sum_Q W_Q \left[\sum_{\bar{\nu}} n_{\bar{\nu}}^Q + \sum_\nu n_\nu \right], \quad (3)
 \end{aligned}$$

где E_Q — энергия состояния Q в атомной ячейке, $V_a(\vec{r})$ — потенциал, создаваемый ядрами.

Необходимо найти минимум Ω при произвольных n_ν , W_Q ($0 \leq n_\nu \leq 1$, $\sum_Q W_Q = 1$), а также $\psi_{\bar{\nu}}^Q(q)$, $\psi_\nu(q)$, удовлетворяющих условиям ортогональности и нормировки. Применяя вариационный принцип аналогично тому, как это было сделано в § 2, получим уравнения типа Хартри–Фока для каждой конфигурации Q и отдельное уравнение для среднего иона. Заметим, что атомный потенциал среднего иона получается здесь, как мы увидим ниже, путем явного усреднения по конфигурациям Q .

На практике обычно используется приближенное описание обменных эффектов типа Слэтера для заданной температуры и плотности вещества (см. § 3 гл. III). Это приводит к упрощению функционала Ω и получаемых путем его минимизации соответствующих уравнений. Выражение для E_Q в приближении Хартри–Фока–Слэтера принимает вид

$$\begin{aligned}
 E_Q &= \sum_{\bar{\nu}} n_{\bar{\nu}}^Q \int (\psi_{\bar{\nu}}^Q(q))^* \left[-\frac{1}{2} \Delta + V_a(\vec{r}) \right] \psi_{\bar{\nu}}^Q(q) dq + \\
 &+ \sum_\nu n_\nu \int \psi_\nu^*(q) \left[-\frac{1}{2} \Delta + V_a(\vec{r}) \right] \psi_\nu(q) dq + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho^Q(q) \rho^Q(q')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dq dq' + \\
 &+ \int \varphi[\rho^Q(q), \theta] dq, \quad (4)
 \end{aligned}$$

где

$$\rho^Q(q) = \sum_{\overline{\nu}} n_{\overline{\nu}}^Q \left| \psi_{\overline{\nu}}^Q(q) \right|^2 + \sum_{\nu} n_{\nu} |\psi_{\nu}(q)|^2, \quad (5)$$

а для $\varphi[\rho, \theta]$ справедлива формула (16) из § 3 гл. III.

2. Уравнения ионного метода Хартри–Фока–Слэтера в ячеечном и плазменном приближениях. Дальнейшие упрощения связаны с переходом к плазменной или ячейечной моделям. Рассмотрим вначале ячейечную модель вещества для плотной высокотемпературной плазмы. При описании вещества в целом в уравнения для E_Q и для волновых функций должен входить потенциал ядер $V_a(\vec{r})$, соответствующий их некоторому положению. Решение такой задачи не представляется возможным, поэтому обычно рассматривают средний потенциал вблизи некоторого ядра, усредняя его по положениям других ядер. Если проводить такое усреднение непосредственно в уравнениях ХФС, то задача усложняется необходимостью учета в явном виде взаимодействия ионов, соответствующих различным конфигурациям и различным зарядам атомного остова.

Процедуру усреднения удобно проделать до применения вариационного принципа. Так как в плазме нет выделенного направления, то получаемые средние атомные потенциалы будут сферически симметричными. Соответствующие ядра можно окружить сферой такого размера, чтобы атомные ячейки с выбранными ионными конфигурациями Q были электронейтральными. Итак, будем предполагать, что индивидуальные состояния ионов Q в указанном выше смысле можно описать, задавая различные по размеру электронейтральные сферические атомные ячейки объема V_Q . Тогда интегрирование в (4) можно проводить только в соответствующих ячейках Q .

Из условия сохранения среднего объема имеем

$$\sum_Q W_Q V_Q = V = \frac{4}{3} \pi (1,388)^3 \frac{A}{\rho}, \quad (6)$$

где A — атомный вес, ρ — плотность вещества в г/см³. Требование электронейтральности ячеек

$$\sum_{\overline{\nu}} n_{\overline{\nu}}^Q + \sum_{\nu} n_{\nu} = Z, \quad (7)$$

где Z — заряд ядра, позволяет не учитывать их взаимодействие и вместо потенциала всех ядер задавать потенциал одного выбранного ядра, т.е. $V_a(\vec{r}) = Z/r$, полагая, что полный функционал Ω можно представить в виде суммы по ячейкам.

Используя выражение (3) для функционала Ω и учитывая дополнительные условия ($\sum_Q W_Q = 1$, $\sum_{\bar{\nu}} n_{\bar{\nu}}^Q + \sum_{\nu} n_{\nu} = Z$, $\int |\psi_{\bar{\nu}}^Q(q)|^2 dq = 1$, $\int |\psi_{\nu}(q)|^2 dq = 1$ и $\sum_Q W_Q V_Q = V$) с помощью множителей Лагранжа $\mathcal{A}$, $\mathcal{B}_Q$, $\Lambda_{\bar{\nu}}^Q$, Λ_{ν} и $\mathcal{P}$, получаем в соответствии с используемым вариационным принципом:

$$\begin{aligned} \delta \left\{ \sum_Q W_Q E_Q + \theta \sum_Q W_Q \ln W_Q + \right. \\ + \theta \sum_Q W_Q \sum_{\nu} [n_{\nu} \ln n_{\nu} + (1 - n_{\nu}) \ln (1 - n_{\nu})] - \mu \sum_Q W_Q \left[\sum_{\bar{\nu}} n_{\bar{\nu}}^Q + \sum_{\nu} n_{\nu} \right] + \\ + \mathcal{A} \left[\sum_Q W_Q - 1 \right] + \sum_Q \mathcal{B}_Q \left[\sum_{\bar{\nu}} n_{\bar{\nu}}^Q + \sum_{\nu} n_{\nu} - Z \right] + \\ + \sum_Q \sum_{\bar{\nu}} \Lambda_{\bar{\nu}}^Q \left[\int |\psi_{\bar{\nu}}^Q(q)|^2 dq - 1 \right] + \sum_{\nu} \Lambda_{\nu} \left[\int |\psi_{\nu}(q)|^2 dq - 1 \right] + \\ \left. + \mathcal{P} \left[\sum_Q W_Q V_Q - V \right] \right\} = 0. \end{aligned}$$

Подставляя сюда выражение (4) для E_Q и проводя варьирование, получим

$$\begin{aligned} \sum_Q \delta W_Q \left\{ E_Q + \theta \ln W_Q + \theta \sum_{\nu} [n_{\nu} \ln n_{\nu} + (1 - n_{\nu}) \ln (1 - n_{\nu})] + \right. \\ \left. + \theta + \mathcal{A} + \mathcal{P} V_Q - \mu \left[\sum_{\bar{\nu}} n_{\bar{\nu}}^Q + \sum_{\nu} n_{\nu} \right] \right\} + \\ + \sum_Q W_Q \left\{ \sum_{\nu} \delta n_{\nu} \int \psi_{\nu}^*(q) \hat{H}_Q \psi_{\nu}(q) dq + \theta \sum_{\nu} \delta n_{\nu} \ln \frac{n_{\nu}}{1 - n_{\nu}} - \right. \\ - \left(\mu + \frac{\mathcal{B}_Q}{W_Q} \right) \sum_{\nu} \delta n_{\nu} + \sum_{\nu} n_{\nu} \int \delta \psi_{\nu}^*(q) \hat{H}_Q \psi_{\nu}(q) dq + \\ + \sum_{\bar{\nu}} n_{\bar{\nu}}^Q \int \delta \left(\psi_{\bar{\nu}}^Q(q) \right)^* \hat{H}_Q \psi_{\bar{\nu}}^Q(q) dq + \\ + \sum_{\nu} n_{\nu} \int \psi_{\nu}^*(q) \hat{H}_Q \delta \psi_{\nu}(q) dq + \\ \left. + \sum_{\bar{\nu}} n_{\bar{\nu}}^Q \int \left(\psi_{\bar{\nu}}^Q(q) \right)^* \hat{H}_Q \delta \psi_{\bar{\nu}}^Q(q) dq \right\} + \\ + \sum_Q W_Q \left\{ \frac{\partial}{\partial V_Q} \left[E_Q + \theta \sum_{\nu} (n_{\nu} \ln n_{\nu} + (1 - n_{\nu}) \ln (1 - n_{\nu})) \right] \delta V_Q + \mathcal{A} \delta V_Q \right\} + \end{aligned}$$

$$+ \sum_{\bar{\nu}} \frac{\Lambda_{\bar{\nu}}^Q}{W_Q} \left[\int \delta \left(\psi_{\bar{\nu}}^Q(q) \right)^* \psi_{\bar{\nu}}^Q(q) dq + \int \left(\psi_{\bar{\nu}}^Q(q) \right)^* \delta \psi_{\bar{\nu}}^Q(q) dq \right] + \\ + \sum_{\nu} \Lambda_{\nu} \left[\int \delta \psi_{\nu}^*(q) \psi(q) dq + \int \psi_{\nu}^*(q) \delta \psi(q) dq \right] = 0,$$

где

$$\hat{H}_Q = -\frac{1}{2}\Delta + V_a(r) + \sum_{\bar{\nu}} n_{\bar{\nu}}^Q \int \frac{|\psi_{\bar{\nu}}^Q(q')|^2 dq'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \\ + \sum_{\nu} n_{\nu} \int \frac{|\psi_{\nu}(q')|^2 dq'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - \frac{\partial \varphi(\rho^Q)}{\partial \rho^Q}. \quad (8)$$

Считая вариации δn_{ν} , $\delta \psi_{\nu}$, $\delta \psi_{\nu}^*$, $\delta \psi_{\bar{\nu}}^Q$, $\delta \left(\psi_{\bar{\nu}}^Q \right)^*$, δW_Q и δV_Q независимыми, получаем следующие условия минимума:

$$\hat{H}_Q \psi_{\bar{\nu}}^Q(q) = -\frac{\Lambda_{\bar{\nu}}^Q}{W_Q n_{\bar{\nu}}^Q} \psi_{\bar{\nu}}^Q(q) \equiv \varepsilon_{\bar{\nu}}^Q \psi_{\bar{\nu}}^Q(q), \quad (9)$$

$$\hat{H}_0 \psi_{\nu}(q) = -\frac{\Lambda_{\nu}}{n_{\nu}} \psi_{\nu}(q) \equiv \varepsilon_{\nu} \psi_{\nu}(q), \quad (10)$$

$$n_{\nu} = \frac{1}{1 + \exp \frac{\varepsilon_{\nu} - \tilde{\mu}}{\theta}}, \quad (11)$$

$$W_Q = \exp \left(-\frac{E_Q - \mu \left(\sum_{\bar{\nu}} n_{\bar{\nu}}^Q + \sum_{\nu} n_{\nu} \right) + \theta + \mathcal{A} + \mathcal{P} V_Q}{\theta} \right), \quad (12)$$

$$\frac{\partial}{\partial V_Q} \left(E_Q + \theta \sum_{\nu} [n_{\nu} \ln n_{\nu} + (1 - n_{\nu}) \ln(1 - n_{\nu})] \right) + \mathcal{P} = 0, \quad (13)$$

где введены обозначения

$$\tilde{\mu} = \mu + \sum_Q \mathcal{B}_Q, \quad \hat{H}_0 = \sum_Q W_Q \hat{H}_Q.$$

Так как $\sum_{\bar{\nu}} n_{\bar{\nu}}^Q + \sum_{\nu} n_{\nu} = Z$, то из (12) получаем

$$W_Q = C \exp \left(-\frac{E_Q + \mathcal{P} V_Q}{\theta} \right), \quad (14)$$

где постоянная C выбирается из условия нормировки. Из равенств (13) следует, что

$$\mathcal{P}_e^Q \equiv -\frac{\partial}{\partial V_Q} \left[E_Q + \theta \sum_{\nu} (n_{\nu} \ln n_{\nu} + (1 - n_{\nu}) \ln(1 - n_{\nu})) \right] = \mathcal{P}. \quad (15)$$

Величина $\mathcal{P}_e^Q$ есть производная от свободной энергии по объему (с обратным знаком) и в соответствии с [11] является по определению электронным давлением в атомной ячейке Q . Таким образом, условие (15) означает, что электронные давления во всех атомных ячейках Q должны быть равны.

Ячеечное приближение предполагает достаточно высокую плотность вещества, когда нарушение электронейтральности атомной ячейки приводит плазму в сильно неравновесное состояние с быстрой релаксацией к равновесному состоянию, в котором каждая атомная ячейка является электрически нейтральной.

В противоположном случае малых плотностей для идеальной или слабонеидеальной плазмы требование электронейтральности атомных ячеек может быть слишком жестким и не выполняться на практике (например, при наличии отрицательных ионов). При таких условиях, как правило, можно пренебречь взаимодействием атомных ячеек, размеры которых достаточно велики, считая, что свободные электроны равномерно распределены в пространстве. Размеры ячеек для индивидуальных состояний ионов в этом случае удобно взять одинаковыми. Заметим, что условие электронейтральности для каждой из ячеек в этом случае может не выполняться, хотя должно выполняться условие электронейтральности плазмы в целом

$$\sum_Q W_Q \left(\sum_{\bar{\nu}} n_{\bar{\nu}}^Q + \sum_{\nu} n_{\nu} \right) = Z. \quad (16)$$

В результате применения вариационного принципа (аналогично тому, как это было сделано выше) получим следующую систему уравнений для ионного метода Хартри–Фока–Слэтера в плазменном приближении

$$\hat{H}_Q \psi_{\bar{\nu}}^Q(q) = -\frac{\Lambda_{\bar{\nu}}^Q}{W_Q n_{\bar{\nu}}^Q} \psi_{\bar{\nu}}^Q(q) \equiv \varepsilon_{\bar{\nu}}^Q \psi_{\bar{\nu}}^Q(q), \quad (17)$$

$$\hat{H}_0 \psi_{\nu}(q) = -\frac{\Lambda_{\nu}}{n_{\nu}} \psi_{\nu}(q) \equiv \varepsilon_{\nu} \psi_{\nu}(q), \quad (18)$$

$$n_{\nu} = \frac{1}{1 + \exp \frac{\varepsilon_{\nu} - \mu}{\theta}}, \quad (19)$$

$$W_Q = C \exp \left(- \frac{E_Q - \mu \left(\sum_{\bar{\nu}} n_{\bar{\nu}}^Q + \sum_{\nu} n_{\nu} \right)}{\theta} \right), \quad (20)$$

где коэффициент C определяется из условия нормировки $\sum_Q W_Q = 1$, а химический потенциал μ из условия электронейтральности

$$\sum_Q W_Q \left[\sum_{\bar{\nu}} n_{\bar{\nu}}^Q + \sum_{\nu} n_{\nu} \right] = Z. \quad (21)$$

Итак, ячеечное и плазменное приближения соответствуют двум предельным случаям больших и малых плотностей вещества. Заметим, что при высоких температурах существует достаточно большой диапазон промежуточных плотностей, где результаты расчетов в плазменном и ячеечном приближениях практически совпадают. Это означает, что при высоких температурах имеет место плавный переход от модели (9)-(15) к модели (17)-(21) при уменьшении плотности. При очень малых плотностях плазменное приближение (17)-(21) может оказаться неприменимым из-за нарушения условий локального термодинамического равновесия (см. §7, гл. V).

3. Волновые функции и уровни энергии ионов в плазме.

Рассмотрим применение моделей среднего атома для расчета волновых функций и уровней энергии ионов в плазме. Как правило, в таких расчетах используются одноэлектронные волновые функции, полученные для свободных ионов в приближении Хартри–Фока. Однако, имея в виду необходимость учета огромного числа состояний ионов в плазме при расчетах росселандовых пробегов, можно значительно упростить вычисления, воспользовавшись одноэлектронными волновыми функциями по модели Хартри–Фока–Слэтера. Как показывают расчеты, физическая точность при этом оказывается примерно той же, что и при использовании одноэлектронных функций по модели Хартри–Фока.

На рис. 4.6 проведено сравнение волновых функций, полученных по модели Хартри–Фока–Слэтера, с волновыми функциями, вычисленными по модели Хартри–Фока. Расчеты проведены для плазмы железа при температуре $T = 20$ эВ и плотности $\rho = 10^{-4}$ г/см³. При этих условиях средние числа заполнения определяют среднюю конфигурацию $1s^2 2s^2 2p^6 3s^{1,85} 3p^{4,12} 3d^{1,24}$, которая получается в результате решения системы уравнений Хартри–Фока–Слэтера для среднего атома.

В таблицах 4.6–4.8 приведены энергии термов, вычисленные в приближении связи промежуточного типа с волновыми функциями, полученными по моделям Хартри–Фока и Хартри–Фока–Слэтера. Для удобства взята разность энергии терма и минимальной энергии E_0 по соответствующей конфигурации Q . Расчеты проведены для железа

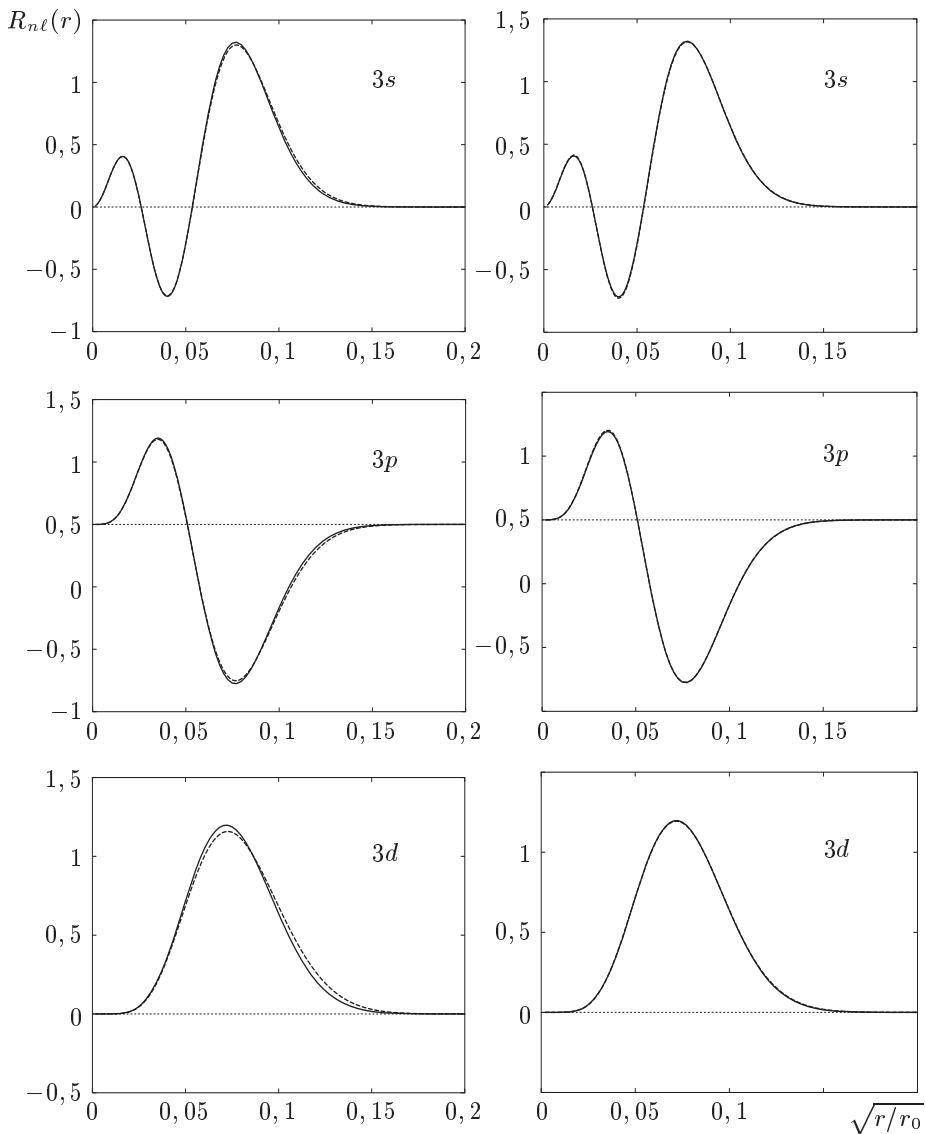


Рис. 4.6. Сравнение волновых функций для иона железа ($Z = 26$), полученных по моделям Хартри–Фока для конфигурации $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 3d^1$ (сплошная линия) и Хартри–Фока–Слэтера (штриховая линия) для той же конфигурации (слева). Справа — сравнение волновых функций по модели Хартри–Фока для конфигурации $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 3d^1$ (сплошная линия) и по модели Хартри–Фока–Слэтера для средней конфигурации $1s^2 2s^2 2p^6 3s^{1,85} 3p^{4,12} 3d^{1,24}$ (штриховая линия). Радиальные функции здесь практически совпадают

Таблица 4.6. Энергии термов конфигурации $Q = 3s^2 3p^6 3d^2$ железа ($Z = 26$) в атомных единицах. Приведена разность энергий рассматриваемого терма и терма с минимальной для данной конфигурации энергией. Буквами $S, P, D, \dots$ с цифрой впереди указана доминирующая компонента терма (цифра соответствует мультиплетности).

Терм	J	эксп.	ХФ	ХФС
			$E_0 = -1250,436$	$E_0 = -1250,214$
$3F$	2	0,000	0,000	0,000
	3	0,005	0,005	0,005
	4	0,010	0,011	0,011
$1D$	2	0,080	0,097	0,088
$3P$	0	0,091	0,111	0,101
	1	0,093	0,113	0,103
	2	0,097	0,117	0,108
$1G$	4	0,132	0,148	0,134
$1S$	0	—	0,358	0,323

Таблица 4.7. Энергии термов конфигурации $Q_3 = 3s^2 3p^6 3d 4f$ железа ($Z = 26$)

Терм	J	эксп.	ХФ	ХФС
			$E_0 = -1247,402$	$E_0 = -1247,218$
$1G$	4	0,000	0,000	0,000
$3F$	2	0,000	0,008	0,007
	3	0,002	0,009	0,008
	4	0,006	0,008	0,007
$3G$	3	0,014	0,024	0,022
	4	0,029	0,027	0,026
	5	0,039	0,030	0,028
$1D$	2	0,018	0,022	0,021
$1F$	3	0,025	0,039	0,037
$3D$	1	0,027	0,035	0,032
	2	0,027	0,035	0,032
	3	0,031	0,034	0,032
$3P$	2	0,036	0,046	0,042
	1	0,038	0,048	0,044
	0	0,039	0,049	0,046
$1H$	5	0,046	0,066	0,061
$1P$	1	0,053	0,066	0,060
$3H$	4	—	0,012	0,012
	5	—	0,011	0,010
	6	—	0,016	0,015

($Z = 26$), а также для хрома ($Z = 24$). Экспериментальные данные взяты из библиотеки атомных спектроскопических данных Национального института стандартов и технологий США (<http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData>).

Таблица 4.8. Энергии термов конфигурации $Q = 3s^23p^63d^4$ хрома ($Z = 24$)

Терм	J	эксп.	ХФ	ХФС
			$E_0 = -1041,056$	$E_0 = -1040,525$
$5D$	0	0,0000	0,0000	0,0000
	1	0,0003	0,0003	0,0002
	2	0,0008	0,0009	0,0007
	3	0,0016	0,0017	0,0015
	4	0,0026	0,0028	0,0025
$3P$	0	0,076	0,098	0,069
	1	0,078	0,100	0,070
	2	0,081	0,103	0,073
$3H$	4	0,079	0,090	0,064
	5	0,079	0,091	0,064
	6	0,080	0,092	0,065
$3F$	2	0,084	0,104	0,073
	3	0,084	0,104	0,074
	4	0,085	0,105	0,074
$3G$	3	0,094	0,114	0,082
	4	0,095	0,115	0,083
	5	0,096	0,116	0,083
$3D$	3	0,117	0,143	0,106
	2	0,117	0,148	0,106
	1	0,118	0,148	0,107
$1F$	3	0,187	0,207	0,148
$3F$	2	0,197	0,245	0,176
	3	0,197	0,245	0,175
	4	0,197	0,245	0,175
$3P$	0	0,222	0,247	0,177
	1	0,223	0,249	0,179
	2	0,225	0,250	0,180
$1I$	6	—	0,136	0,096
$1G$	4	—	0,143	0,101
$1D$	2	—	0,179	0,127
$1G$	4	—	0,277	0,198
$1S$	0	—	0,167	0,118
$1D$	2	—	0,374	0,269
$1S$	0	—	0,484	0,347

Как видно из таблиц и рисунков, рассмотренное приближение, естественно, не дает точности, необходимой для спектроскопических исследований, однако является вполне удовлетворительным при проведении расчетов спектральных коэффициентов поглощения фотонов и росселандовых пробегах в плазме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абрамов В.А., Коган В.И., Лисица В.С.* Перенос излучения в линиях // Проблемы теории плазмы. Т.12 / Под ред. М.А. Леонтовича и Б.Б. Кадомцева. — М.: Энергоатомиздат, 1982.
2. *Аврорин Е.Н., Водолага Б.К., Волошин Н.П. и др.* Экспериментальное изучение оболочечных эффектов на ударных адиабатах конденсированных веществ // ЖЭТФ. — 1987. — Т. 93, вып. 2(8). — С. 613–626.
3. *Аврорин Е.Н., Водолага В.К., Симоненко В.А., Фортвов В.Е.* Мощные ударные волны и экстремальные состояния вещества. — М.: ИВТАН, 1990.
4. *Альтшулер Л.В., Крупников К.К., Леденев В.Н. и др.* Динамическая сжимаемость и уравнения состояния железа при высоких давлениях // ЖЭТФ. — 1958. — Т. 34. — С. 874–885.
5. *Альтшулер Л.В., Крупников К.К., Бражник М.И.* Динамическая сжимаемость металлов при давлениях от четырех тысяч до четырех миллионов атмосфер // ЖЭТФ. — 1958. — Т. 34. — С. 886–893.
6. *Альтшулер Л.В., Кормер С.Б., Баканова А.А. и др.* Уравнение состояния алюминия, меди и свинца для области высоких давлений // ЖЭТФ. — 1960. — Т. 38, Вып. 3. — С. 790–798.
7. *Альтшулер Л.В., Баканова А.А., Трунин Р.Ф.* Ударные адиабаты и нулевые изотермы семи металлов при высоких давлениях // ЖЭТФ. — 1962. — Т. 42. — С. 91–104.
8. *Альтшулер Л.В.* Применение ударных волн в физике высоких давлений // УФН. — 1965. — Т. 85. — С. 197–258.
9. *Альтшулер Л.В., Баканова А.А., Дудолов И.П. и др.* Ударные адиабаты металлов. Новые данные, статистический анализ и общие закономерности // Прикл. мех. и тех. физика. — 1981. — Вып. 2. — С. 3–34.
10. *Баканова А.А., Дудолов И.П., Трунин Р.Ф.* Сжатие щелочных металлов сильными ударными волнами // Физика твердого тела. — 1965. — Т. 7, Вып. 6. — С. 1615–1622.
11. *Балеску Р.* Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т. 1. — М.: Мир, 1978.
12. *Бахвалов Н.С.* Численные методы. Т.1. — М.: Наука, 1975.
13. *Баско М.М.* Уравнение состояния металлов в приближении среднего иона // ТВТ. — 1985. — Т. 23, вып. 3. — С. 483–491.
14. *Бейтмен Г., Эрдейи А.* Высшие трансцендентные функции. Т. 1 – 3. — М.: Наука, 1965 – 1967.
15. *Бете Г.А., Солпитер Э.* Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. — М.: Физматгиз, 1960.
16. *Бете Г.А.* Квантовая механика. — М.: Мир, 1965.
17. *Биберман Л.М., Воробьев В.С., Якубов И.Т.* Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. — М.: Наука, 1982.
18. *Борн М.* Лекции по атомной механике. — М.–Л.: ОНТИ, 1934.

19. Буреева Л.А., Лисица В.С. Возмущенный атом. — М.: ИздАТ, 1997.
20. Бушман А.В. и др. Термодинамические свойства материалов при высоких давлениях и температурах / РИО ИХФ АН СССР. — Препринт. — Черногловка, 1983.
21. Бушман А.В., Фортвов В.Е. Модели уравнения состояния вещества // УФН. — 1983. — Т. 140. — С. 177–232.
22. Бушман А.В., Ломоносов И.В., Фортвов В.Е. Уравнения состояния металлов при высоких плотностях энергии. — Черногловка: ИХФЧ РАН, 1992.
23. Вайнштейн В.А., Собельман И.И., Юков Е.А. Возбуждение атомов и уширение спектральных линий — М.: Наука, 1979.
24. Варшавович Д.А., Москалев А.Н., Херсонский В.К. Квантовая теория углового момента. — Л.: Наука, 1975.
25. Веселов М.Г., Лабзовский Л.Н. Теория атома. Строение электронных оболочек. — М.: Наука, 1986.
26. Воропинов А.И., Гандельман Г.М., Подвальный В.Г. Электронные энергетические спектры и уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах // УФН. — 1970. — Т. 100, вып. 2. — С. 193–224.
27. Воропинов А.И., Гандельман Г.М., Дмитриев Н.А., Подвальный В.Г. и др. Давление в металлах в приближении Хартри-Фока // ФТТ. — 1977. — Т. 19, вып. 11. — С. 3332–3338.
28. Гайтлер В. Квантовая теория излучения. — М.: ИЛ, 1956.
29. Годунов С.К., Рябенский В.С. Разностные схемы. — М.: Наука, 1977.
30. Гомбаш П. Статистическая теория атома и ее применение. — М.: ИЛ, 1951.
31. Грим Г. Уширение спектральных линий в плазме. — М.: Мир, 1978.
32. Грязнов В.К. и др. Теплофизические свойства рабочих сред газозафазного ядерного реактора. — М.: Атомиздат, 1980.
33. Грязнов В.К., Иосилевский И.Л., Фортвов В.Е. Термодинамика сильно сжатой плазмы мегабарного диапазона давлений // Письма в ЖТФ. — 1982. — Т. 8, вып. 22. — С. 1378–1380.
34. Давыдов А.С. Квантовая механика. — М.: Физматгиз, 1963.
35. Демков Ю.Н., Монозон Б.С., Островский В.Н. Уровни энергии атома водорода в скрещенных электрическом и магнитном полях // ЖЭТФ. — 1969. — Т. 57. — С. 1431.
36. Драгалов В.В., Новиков В.Г. Распределение спектральных линий в плазме по флуктуациям чисел заполнения // ТВТ. — 1987. — Т. 24, вып. 6. — С. 1057–1061.
37. Драгалов В.В., Новиков В.Г. Приближенный учет конфигураций ионов в расчетах сечений фотоионизации плотной высокотемпературной плазмы // ТВТ. — 1989. — Т. 27, вып. 2. — С. 214–219.
38. Драгалов В.В., Никифоров А.Ф., Новиков В.Г., Уваров В.Б. и др. Статистический метод расчета поглощения фотонов в плотной высокотемпературной плазме // Физика плазмы. — 1990. — Т. 16, вып. 1. — С. 77–85.
39. Жерноклетов М.В., Зубарев В.Н., Трунин М.Ф., Фортвов В.Е. и др. Экспериментальные данные по ударной сжимаемости и адиабатическому расширению конденсированных веществ при высоких плотностях энергии. — Черногловка: ВНИИЭФ, 1996.
40. Завьялов Ю.С., Квасов Б.И., Мирошниченко В.Л. Методы сплайн-функций. — М.: Наука, 1980.
41. Загонов В.П., Новиков В.Г. Локальная аппроксимация двумерных таблиц теплофизических данных / ИПМ им. М.В. Келдыша РАН. — Препринт. — М., 1996. — 18с.
42. Загонов В.П., Новиков В.Г. Локальная аппроксимация двумерных таблиц на неравномерных сетках / ИПМ им. М.В. Келдыша РАН. — Препринт. — М., 1997. — 21с.

43. *Займан Д.* Вычисление блоховских функций. — М.: Мир, 1973.
44. *Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П.* Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. — М.: Наука, 1966.
45. *Земцов Ю.К., Старостин А.Н.* Зависит ли вероятность спонтанного излучения от плотности и температуры? // ЖЭТФ. — 1993. — Т. 103, вып. 2. — С. 345–373.
46. *Ишимару С.* Основные принципы физики плазмы. — М.: Атомиздат, 1975.
47. *Калиткин Н.Н., Кузьмина Л.В.* Таблицы термодинамических функций вещества при высокой концентрации энергии / ИПМ им. М.В. Келдыша АН СССР. — Препринт. — М., 1975. — 73с.
48. *Калиткин Н.Н., Кузьмина Л.В.* Квантостатистическое уравнение состояния // Физика плазмы. — 1976. — Т. 2, вып. 5. — С. 858–868.
49. *Калиткин Н.Н., Кузьмина Л.В.* Сравнение моделей атома в плазменной области / ИПМ им. М.В. Келдыша АН СССР. — Препринт. — М., 1988. — 13с.
50. *Калиткин Н.Н.* Квазизонное уравнение состояния // Математическое моделирование. — 1989. — Т. 1, вып. 2. — С. 64–108.
51. *Калиткин Н.Н., Кузьмина Л.В.* Квантово-статистические ударные адиабаты пористых веществ // Математическое моделирование. — 1998. — Т. 10, вып. 7 — С. 109.
52. *Киржниц Д.А.* Квантовые поправки к уравнению Томаса–Ферми // ЖЭТФ. — 1957. — Т. 32, вып. 1. — С. 115–123.
53. *Киржниц Д.А.* О границах применимости квазиклассического уравнения состояния вещества // ЖЭТФ. — 1958. — Т. 35, вып. 6. — С. 1545–1557.
54. *Киржниц Д.А.* Полевые методы теории многих частиц. — М.: Госатомиздат, 1963.
55. *Киржниц Д.А., Шпатаковская Г.В.* Осцилляционные эффекты атомной структуры // ЖЭТФ. — 1972. — Т. 62, вып. 6. — С. 2082–2086.
56. *Киржниц Д.А., Шпатаковская Г.В.* Осцилляции упругих параметров вещества // ЖЭТФ. — 1974. — Т. 66, вып. 5. — С. 1828–1843.
57. *Киржниц Д.А., Шпатаковская Г.В.* Широкодиапазонное уравнение состояния вещества на основе усовершенствованной статистической модели / ФИАН им. П.Н.Лебедева РАН. — Препринт. — М., 1998. — 46 с.
58. *Киттель Ч.* Элементарная статистическая физика. — М.: Наука, 1960.
59. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела. — М.: Наука, 1975.
60. *Коган В.И., Лисица В.С., Шолин Г.В.* Уширение спектральных линий в плазме // Вопросы теории плазмы. Вып. 13 / Под ред. Кадомцева Б.Б. — М.: Энергоатомиздат, 1984.
61. *Компанеев А.С.* Курс теоретической физики. Т.2. — М.: Просвещение, 1975.
62. *Кондон Е., Шортли Г.* Теория атомных спектров. — М.: ИИЛ, 1949.
63. *Копышев В.П.* О термодинамике ядер одноатомного вещества / ИПМ им. М.В. Келдыша АН СССР. — Препринт. — М., 1984. — 18с.
64. *Кормер С.Б., Фунтиков А.И., Урлин В.Д., Колесникова А.Н.* Динамическое сжатие пористых металлов и уравнение состояния с переменной теплоемкостью при высоких температурах // ЖЭТФ. — 1962. — Т. 42, вып. 3. — С. 686–702.
65. *Корнейчук Н.П.* Сплайны в теории приближений. — М.: Наука, 1984.
66. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Квантовая механика. Т. 3. — М.: Наука, 1989.
67. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Релятивистская квантовая теория. Часть I. Т. 4. — М.: Наука, 1990.
68. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Т. 5. Часть I. — М.: Наука, 1990.

69. Леонас В.Б., Родионов И.Д. Перспективы микроскопического подхода в исследованиях экстремальных состояний вещества / ИПМ им. М.В.Келдыша АН СССР. — Препринт. — М., 1984. — 21 с.
70. Малкин О.А. Релаксационные процессы в газе. — М.: Атомиздат, 1971.
71. Никитин А.А., Рудзикас З.Б. Основы теории спектров атомов и ионов. — М., 1983.
72. Никифоров А.Ф., Уваров В.Б. Теплопроводность тяжелых веществ в области высоких температур // Отчет Отделения прикладной математики математического института им. В.А. Стеклова — М., 1965.
73. Никифоров А.Ф., Уваров В.Б. Вычисление потенциала Томаса–Ферми для смеси веществ // ЖВМиМФ. — 1969. — Т. 9, вып. 3. — С. 715–720.
74. Никифоров А.Ф., Уваров В.Б. Коэффициенты поглощения света в плазме / ИПМ им. М.В.Келдыша АН СССР. — Препринт. — М. — 1969. — 26 с.
75. Никифоров А.Ф., Уваров В.Б. Вычисление непрозрачности звезд с учетом поглощения света в спектральных линиях // Доклады АН СССР. — 1970. — Т. 191, вып. 1. — С. 47–49.
76. Никифоров А.Ф., Уваров В.Б. Описание состояния вещества в области высоких температур на основе уравнений самосогласованного поля // Численные методы механики сплошной среды. Т. 4. — М., 1973.
77. Никифоров А.Ф., Новиков В.Г., Уваров В.Б. Модифицированная модель Хартри–Фока–Слэтера для веществ с заданной температурой и плотностью // Вопр. атомной науки и техники. Методики и программы числ. решения задач мат. физики. — 1979. — вып. 4(6). — С. 16–26.
78. Никифоров А.Ф. Численные методы решения некоторых задач квантовой механики. — М.: МГУ., 1981.
79. Никифоров А.Ф., Новиков В.Г., Уваров В.Б. Решение уравнений Томаса–Ферми для смеси веществ методом прогонки с итерациями // Вопр. атомной науки и техники. Методики и программы числ. решения задач математической физики. — 1982. — вып. 1(9). — С. 12–17.
80. Никифоров А.Ф., Уваров В.Б. Специальные функции математической физики. — М.: Наука, 1984.
81. Никифоров А.Ф., Суслов С.К., Уваров В.Б. Классические ортогональные полиномы дискретной переменной. — М.: Наука, 1985. 213 с.
82. Никифоров А.Ф., Новиков В.Г., Уваров В.Б. Модифицированная модель Хартри–Фока–Слэтера и ее применение для получения уравнений состояния вещества в области высоких температур // Математическое моделирование. Физико-химические свойства вещества / Под ред. Самарского А.А. и Калиткина Н.Н. — М.: Наука. — 1989.
83. Никифоров А.Ф., Новиков В.Г., Труханов С.К., Уваров В.Б. Расчеты уравнений состояния алюминия в области высоких температур на основе модифицированной модели Хартри–Фока–Слэтера // Вопр. атомной науки и техники. Методики и программы числ. решения задач мат. физики. — 1990. — вып. 3. — С. 62–74.
84. Никифоров А.Ф., Новиков В.Г., Соломьянная А.Д. Самосогласованная водородоподобная модель среднего атома для вещества с заданной температурой и плотностью // ТВТ. — 1996. — Т. 34, вып. 2. — С. 220–233.
85. Никифоров А.Ф., Новиков В.Г. Применение фазового метода для определения собственных значений энергии // Математическое моделирование. — 1998. — Т. 10, вып. 10. — С. 64–78.
86. Новиков В.Г. Модели самосогласованного поля с квазиклассическим приближением / ИПМ им.М.В.Келдыша АН СССР. — Препринт. — М. — 1984. — 19 с.
87. Новиков В.Г. Ударное сжатие лития, алюминия и железа по модели МФХС / ИПМ им.М.В.Келдыша АН СССР. — Препринт. — М. — 1985. — 27 с.

88. Новиков В.Г., Никифоров А.Ф., Уваров В.Б., Драгалов В.В., Поглощение фотонов в высокотемпературной плазме / ИПМ им.М.В.Келдыша РАН. — Препринт. — М. — 1992. — 22с.
89. Новиков В.Г. Учет индивидуальных состояний ионов в модифицированной модели Хартри-Фока-Слэтера // ТВТ. — 1993. — Т. 30, вып. 4. — С. 701–708.
90. Новиков В.Г. Метод расчета самосогласованных атомных потенциалов для смеси веществ в релятивистском приближении Хартри-Фока-Слэтера // ЖВМиМФ. — 1997. — Т. 37, вып. 1. — С. 107–116.
91. Новиков В.Г., Соломанная А.Д. Спектральные характеристики плазмы, согласованные с излучением // ТВТ. — 1998. — Т. 36, вып. 6. — С. 858–864.
92. Олвер Ф. Введение в асимптотические методы и специальные функции. — М.: Наука, 1978.
93. Романов Г.С., Станчиц Л.К. О расчете термодинамических параметров по полной системе уравнений Саха // Доклады АН БССР. — 1971. — Т. 15, вып. 3.
94. Рудзикас З.Б., Никитин А.А., Холтыгин А.Ф. Теоретическая атомная спектроскопия. Руководство для астрономов и физиков. — Л.: ЛГУ, 1990.
95. Самарский А.А. Введение в численные методы. — М.: Наука, 1987.
96. Самарский А.А., Гулин А.В. Численные методы. — М.: Наука, 1989.
97. Сапожников А.Т., Першина А.В. Полуэмпирическое уравнение состояния металлов в широком диапазоне плотностей и температур // ВАНТ. Сер. Методики и программы числ. решения задач мат. физики. — 1979. — вып. 4(6). — С. 47–56.
98. Свиридов Д.Т., Смирнов Ю.Ф. Теория оптических спектров ионов переходных металлов. — М.: Наука, 1977.
99. Синько Г.В. Использование метода самосогласованного поля для расчета термодинамических функций электронов в простых веществах // ТВТ. — 1983. — Т. 2, вып. 6. — С. 1041–1052.
100. Слэтер Д. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. — М.: Мир, 1978.
101. Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров. — М.: Наука, 1977.
102. Стеклов В.А. Об асимптотическом поведении решений линейных дифференциальных уравнений. — Харьков: Изд-во ХГУ, 1956.
103. Уваров В.Б., Никифоров А.Ф. Об одном приближенном методе решения уравнения Шрёдингера // ЖВМиМФ. — 1961. — Т. 1, вып. 1. — С. 177–179.
104. Уваров В.Б., Алдонясов В.И. Фазовый метод определения собственных значений энергий для уравнения Шрёдингера // ЖВМиМФ. — 1967. — Т. 7, вып. 2. — С. 436–439.
105. Уилкинсон Дж.Х. Алгебраическая проблема собственных значений. — М.: Наука, 1970.
106. Флюгге З. Задачи по квантовой механике. Т.1. — М.: Мир, 1974.
107. Фок В.А. Начала квантовой механики. — М.: Наука, 1976.
108. Фортнов В.Е., Якубов И.Т. Неидеальная плазма. — М.: Атомэнергоиздат, 1994.
109. Франк-Каменецкий Д.А. Физические процессы внутри звезд. — М.: Физматгиз, 1959.
110. Хартри Д.Р. Расчеты атомных структур. — М.: ИЛ, 1960.
111. Юцис А.П., Левинсон И.Б., Ванагас В.В. Математический аппарат теории момента количества движения. — Вильнюс: Госиздат политической и научной литературы Литовской ССР, 1960.
112. Abdallah Jr. J., Clark R.E. X-ray transmission calculations for an aluminium plasma // J. Appl. Phys. — 1991. — V. 69, N 1. — P. 23–26.
113. Aurorin E.N., Vodolaga B.K., Simonenko V.A., Fortov V.E. et al., Report on the International Conference on High Pressure Science and Technology. — University — Paderborn (W.Germany), 1989.

114. *Baranger M.* Spectral line broadening in plasmas in atomic and molecular processes / by Bates D.R. (Ed.) — New York: Academic Press, 1962.
115. *Bar-Shalom A. et al.* Super-transition-arrays: a model for the spectral analysis of hot, dense plasma // *Phys. Rev. A.* — 1989. — V. 40, N 6. — P. 3183–3193.
116. *Bar-Shalom A., Oreg J., Klapisch M.* Collisional radiative model for heavy atoms in hot non-local-thermodynamical-equilibrium plasmas // *Phys. Rev. E.* — 1997. — V. 56, N 1. — P. R70–R73.
117. *Bateman H., Erdelyi A.* Higher transcendental functions. V.1–3. — New York – Toronto – London: McGraw – Hill, 1953.
118. *Bauche-Arnoult C., Bauche J., Klapisch M.* Variance of the distributions of energy levels and of the transitions arrays in atomic spectra. Part I // *Phys. Rev. A.* — 1979. — V. 20, N 6. — P. 2424.
119. *Bauche-Arnoult C., Bauche J., Klapisch M.* Variance of the distributions of energy levels and of the transitions arrays in atomic spectra. II. Configurations with more than two open subshells // *Phys. Rev. A.* — 1982. — V. 25, N 5. — P. 2641–2646.
120. *Bauche-Arnoult C., Bauche J., Klapisch M.* Variance of the distributions of energy levels and of the transitions arrays in atomic spectra. III. Case of the spin-orbit-split arrays // *Phys. Rev. A.* — 1985. — V. 31, N 4. — P. 2248–2259.
121. *Bauche J., Bauche-Arnoult C., Klapisch M.* // *Adv. At. and Mol. Phys.* — 1988. — V. 23 — P. 131.
122. *Bauche J., Bauche-Arnoult C., Wyart J.F. et al.* Simulation of atomic transition arrays for opacity calculations // *Phys. Rev. A.* — 1991. — V. 44, N 12. — P. 5707–5714.
123. *Benattar R., Zakharov S.V., Nikiforov A.F. et al.* Influence of magnetohydrodynamic Rayleigh–Taylor instability on radiation of imploded heavy ion plasmas // *Phys. Plasmas.* — 1999. — V. 6, N 1. — P. 175–187.
124. *Bethe H.A., Jackiw R.W.* Intermediate quantum mechanics. — New York–Amsterdam: W.A. Benjamin, Inc., 1968.
125. *Blenski T., Ligou J.* Average atom calculations of radiation opacities for gold at high density and temperature // *Jour.de Physique, Colloque C7, suppl. au N 12.* — 1988. — V. 49. — P. 259–265.
126. *Blenski T., Ligou J.* Radiation opacities for high Z elements, in "Laser Interaction with Matter", ed. by G.Velarde, E.Minguez and J.M.Perlado. — Singapore: World Scientific, 1989.
127. *Blenski T., Cichocki B.* Density-functional approach to the absorption bands in a dense, partially ionized plasma // *Phys. Rev. A.* — 1990. — V. 41, N 12. — pp. 6973–6981.
128. *Broyles A.A.* Stark fields from ions in a plasma // *Phys. Rev.* — 1955. — V. 100, N 4. — P. 1181–1187.
129. *Bruneau J., Decoster A., Desenne D. et al.* Time-resolved study of hot dense germanium by L-shell absorption spectroscopy // *Phys. Rev. A.* — 1991. — V. 44, N 2. — P. R832–R835.
130. *Carson T.R., Mayers D.F., Stibbs D.W.N.* The calculation of stellar radiative opacity // *Month. Not. Roy. Astron. Soc.* — 1968. — V. 140, N 4. — P. 483–536.
131. *Cody W.J., Thacher H.C.* Rational Tschebyshev approximation for Fermi–Dirac integrals of orders $-1/2$, $1/2$ and $3/2$ // *Math. of Computations.* — 1967. — V. 21, N 97. — P. 30–40.
132. *Colombant D., Klapisch M., Bar-Shalom A.* Increase in Rosseland mean opacity for inertial fusion hohlraum walls // *Phys. Rev. E.* — 1998. — V. 57, N 3. — P. 3411–3416.
133. *Cox A.N.* Stellar absorption coefficients and opacities // *Stars and Stellar Systems.* V. 8 / ed. by L.H. Allen and D.B. McLaughlin. — Chicago: University of Chicago, 1965.

134. *Cowan R.D.* The theory of atomic structure and spectra. — Berkeley: Berkeley University of California press, 1981.
135. *Crowley B.J.* Average-atom quantum-statistical cell model for hot plasma in local thermodynamic equilibrium over a wide range of densities // *Phys. Rev. A.* — 1990. — V. 41, N 4. — P. 2179–2191.
136. *Dirac P.A.M.* *Proc. Cambridge. Phil. Soc.* — 1930. — V. 26. — P. 376.
137. *Fermi E.* A statistical method for the determination of some atomic properties and the application of this method to the theory of the periodic system of elements // *Z. für Phys.* — 1928. — V. 48. — P. 73–79.
138. *Feynman R., Metropolis N., Teller E.* Equations of state of elements based on the generalized Fermi–Thomas theory // *Phys. Rev.* — 1949. — V. 75, N 10. — P. 1561–1573.
139. Final Report of the Third International Opacity Workshop & Code Comparison Study. — Garshing: Max-Planck Institut für Quantenoptik. — 1995.
140. Final Report of the Fourth International Opacity Workshop & Code Comparison Study. — Madrid: Institute of Nuclear Fusion, 1998 (in press).
141. *Froese Fischer C.* The Hartree–Fock method for atoms. — New York–London–Sydney–Toronto: A Wiley Interscience Publication, 1977.
142. *Foster J.M., Hoarty D.J., Smith C.C. et al* L-shell absorption spectrum of an open-M-shell germanium plasma: comparison of experimental data with a detailed configuration-accounting calculation // *Phys. Rev. Lett.* — 1991. — V. 67, N 23. — P. 3255–3258.
143. *Glauber R.J.* // *Phys. Rev.* — 1951. — V. 84. — P. 395.
144. *Goldberg A., Rozsnyai B.F., Thompson P.* Intermediate-coupling calculation of atomic spectra from hot plasma // *Phys. Rev. A.* — 1986. — V. 34, N 1. — P. 421–427.
145. *Grant I.P.* Relativistic calculation of atomic structures // *Advances in Physics.* — 1970. — V. 19. — P. 747–811.
146. *Gunnarsson O., Johnson M., Lundqvist B.I.* Descriptions of exchange and correlation effects in inhomogeneous electron systems // *Phys. Rev. B.* — 1979. — V. 20, N 8. — P. 3136–3164.
147. *Gupta U., Rajagopal A.K.* Inhomogeneous electron gas at nonzero temperatures: Exchange effects // *Phys. Rev. A.* — 1980. — V. 21, N 6. — P. 2064–2066.
148. Handbook of optical constants of solids. — N.Y.: Academic Press, 1985.
149. *Hansen J.P.* Statistical mechanics of dense ionized matter. I. Equilibrium properties of the classical one-component plasma // *Phys. Rev. A.* — 1973. — V. 8, N 6. — P. 3096–3109.
150. *Hartree D.R.* The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part II. Some results and discussion // *Proc. Camb. Phil. Soc.* — 1927. — V. 24. — P. 111–132.
151. *Heitler W., Ma S.T.* Proceedings of the Royal Irish Academy. — 1949. — V. 52 — P. 109.
152. *Hogelstein P.L., Jung R.K.* Atomic Data Nucl. Data Tables. — 1987. — V. 37. — P. 121.
153. *Hohenberg P., Kohn W.* Inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev.* — 1964. — V. 136, N 3B. — P. 864–870.
154. *Huebner W.F. et al.*, Astrophysical opacity library, Los Alamos Scientific Laboratory Manual LA – 6760 – M / New Mexico: LASL, 1977.
155. *Huebner W.F.* Physics of the Sun // ed. by Sturrock P.A. et al. (dordrecht: Reidel), 1986. — V. 1.
156. *Iglesias C.A., Hooper C.F., DeWitt H.E.* Some approximate microfield distributions for multiply ionized plasmas: A critique // *Phys. Rev. A.* — 1983. — V. 28, N 1. — P. 361–369.

157. *Iglesias C.A., Rogers F.J., Wilson B.G.* Spin-orbit interaction effects on the Rosseland mean opacity // *Astrophys. J.* — 1992. — V. 397. — P. 717.
158. *Iglesias C.A., Rogers F.J.* // *Astrophys. J.* — 1996. — V. 464. — P. 943.
159. *Jones A.H., Isbell W.H., Maiden C.J.* Measurements of the very-high-pressure properties of materials using a light-gas gun // *J. Appl. Phys.* — 1966. — V. 37 — P. 3493-3499.
160. *Kittel C., Kroemer H.* Thermal physics. — N.Y.: John Wiley, 1980.
161. *Kivel B., Bloom S., Margenau H.* Electron impact broadening of spectral lines // *Phys. Rev.* — 1949. — V. 98, N 2. — P. 495-513.
162. *Kohn W., Sham L.J.* Selfconsistent equations including exchange and correlation effects // *Phys. Rev. A.* — 1965. — V. 140, N 4. — P. 1133-1141.
163. *Latter R.* Temperature behavior of the Thomas-Fermi statistical model for atoms // *Phys. Rev.* — 1955. — V. 99, N 6. — P. 1854-1870.
164. *LASL Shock Hugoniot Data* // ed. by Marsh S.P. — Berkeley: University of California Press, 1980.
165. *Los Alamos Nat. Lab. Report SESAME'83: Report on the Los Alamos equation-of-state Library.T4-Group, Los Alamos LANL - 83 - 4* / New Mexico: LANL, 1983.
166. *Los Alamos Nat. Lab. Report SESAME: The Los Alamos National Laboratory Equation of State Database LA - UR - 92 - 3407* / New Mexico: LANL, 1992.
167. *Lotz W.* Electron-impact ionization cross-sections for atoms up to $Z = 108$ // *Ztschr. Phys.* — 1970. — V. 232. — P. 101-107.
168. *Mancini R.C., Hooper Jr. C.F., Coldwell R.L.* Modeling of absorption spectra in dense argon plasma // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* — 1994. — V. 51, N 1/2. — P. 201-210.
169. *March N.H.* Self-consistent Fields in Atoms (Hartree and Thomas-Fermi atoms). — Oxford: Pergamon Press, 1975.
170. *Mathews J., Walker R.L.* Mathematical methods of Physics. — New York-Amsterdam: W.A.Benjamin, Inc., 1964.
171. *Matzubara T.* A new approach to quantum-statistical mechanics // *Prog. of Theoret. Phys.* — 1955. — V. 14, N 4. — P. 351-378.
172. *Mayer H.L.* Methods of opacity calculations // *Los Alamos Scientific Lab. Rep. LA - 647(AECD - 1870)* / New Mexico: LASL, 1947.
173. *McQueen R.G., Marsh S.P.* Equation of state for nineteen metallic elements // *J. Appl. Phys.* — 1960. — V. 31 — P. 1253-1269.
174. *Merdji H., Mißalla, Blenski T. et al.* Absorption spectroscopy of a radiatively heated samarium plasma // *Phys. Rev. E.* — 1998. — V. 57, N 1. — P. 1042-1046.
175. *Mermm N.D.* Thermal properties of the inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev. A.* — 1965. — V. 137, N 5. — P. 1441-1443.
176. *More R.M.* Electronic energy levels in dense plasmas // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* — 1982. — V. 27, N 3. — P. 345-357.
177. *More R.M., Warren K.H., Young D.A., Zimmerman G.B.* A new quotidian equation of state (QEOS) for hot dense Wmatter // *Phys. Fluids.* — 1988. — V. 31, N 10. — P. 3059-3078.
178. *Morse P.M., Feshbach H.* Methods of Theoretical Physics. — New York-Toronto-London: McGraw-Hill, 1953.
179. *Moszkowski S.A.* On the energy distribution of terms and line arrays in the atomic spectra // *Progr. Theor. Phys.* — 1962. — V. 28. — P. 1-23.
180. *Nardi E., Zinamon Z.* Radiative opacity of high-temperature and high-density gold // *Phys. Rev. A.* — 1979. — V. 20, N 3. — P. 1197-1200.
181. *Nguen-Hoe, Drawin W.A., Herman L.* Effet d'un champ magnetique uniforme sur les profils des raies de l'hydrogene // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* — 1967. — V.7. — P. 429-474.

182. *Nikiforov A.F., Uvarov V.B.* Special functions of mathematical physics. — Basel-Boston: Birkhauser, 1988.
183. *Nikiforov A.F., Suslov S.K., Uvarov V.B.* Classical orthogonal polynomials of a discrete variable. — Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1991.
184. *Nikiforov A.F., Novikov V.G., Solomyannaya A.D.* Analytical wave functions in self-consistent field models for high-temperature plasma // *Laser and Particle Beams*. — 1996. — V. 14, N 4. — P. 765–779.
185. *Palmer R.G., Weeks J.D.* Exact solution of the mean spherical model for charged hard spheres in a uniform neutralizing background // *J. Chem. Phys.* — 1973. — V. 58, N 10. — P. 4171–4174.
186. *Perrot F.* HF study of the ground-state energy and band structure of metallic copper // *Phys. Rev. B*. — 1975. — V. 11, N 12. — P. 4872–4884.
187. *Perrot F., Dharma-wardana M.W.C.* Hydrogen plasmas beyond density-functional theory: dynamic correlations and onset of localization // *Phys. Rev. A*. — 1984. — V. 29, N 3. — P. 1378–1390.
188. *Pigarov A.Yu., Terry J.L., Lipschultz B.* Study of the discrete-to-continuum transition in a Balmer spectrum from Alcator C-Mod divertor plasmas // *Plasma Phys. Control. Fusion* — 1998. — V. 40. — P. 1–18.
189. *Perry T.S., Springer P.T., Fields D.F. et al.* Absorption experiments on X-ray-heated mid-Z constrained samples // *Phys. Rev. E*. — 1996. — V. 54, N 5. — P. 5617–5631.
190. *Post D.E., Jensen R.V., Tarter C.B. et al.* Steady state radiative cooling rates for low density high temperature plasmas // *Atomic Data Nucl. Data Tables*. — 1977. — V. 20. — P. 397–439.
191. Proceedings of the 3-d International Conference on Radiative properties of hot dense matter // by ed. Rozsnyai B. — Williamsburg, Virginia — Oct. 14–19, 1985.
192. *Rajagopal A.K.* Theory inhomogeneous electron systems: spin-density-functional formalism // *Advances in Chemical Physics*. — 1980. — V. 41. — P. 76–136.
193. *Rarr R.G., Yang W.* Density-functional theory of atoms and molecules. — N.Y.: Oxford University Press, 1989.
194. *Rickert A.* Review of the third international opacity workshop and code comparison study // *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* — 1995. — V. 54, N 1/2. — P. 325–332.
195. *Rogers F.J., Wilson B.G., Iglesias C.A.* Parametric potential method for generating atomic data // *Phys. Rev. A*. — 1988. — V. 38, N 10. — P. 5007–5020.
196. *Rogers F.G., Iglesias C.A.* Rosseland mean opacities for variable compositions // *Astrophys. J.* — 1992. — V. 401. — P. 361R.
197. *Rogers F.J., Iglesias C.A.* The Opal opacity code: new results, UCRL-JC-119032 // *Proceedings of the Astron. Soc. of the Pacific Conf. Ser.* — Hague, The Netherlands, 1994.
198. *Romanov G.S., Stankevich Yu.A., Stanchits L.K., Stepanov K.L.* Thermodynamic and optical properties of gases in a wide range of parameters // *Int. J. Heat Mass Transfer*. — 1995. — V. 38, N 3. — P. 545–556.
199. *Rose S.J.* Calculations of the radiative opacity // *J. Phys.B*. — V. 25. — 1992. — P. 1667.
200. *Ross M.* Matter under extreme conditions of temperature and pressure // *Rep. Prog. Phys.* — 1985. — V. 48. — P. 1–52.
201. *Ross M., Young D.A.* Theory of the equation of state at high pressure // *Ann. Rev. Phys. Chem.* — 1993. — V. 44. — P. 61–87.
202. *Rozsnyai B.F.* Relativistic Hartree-Fock-Slater calculations for arbitrary temperature and matter density // *Phys. Rev. A*. — 1972. — V. 5, N 3. — P. 1137–1149.

203. *Rozsnyai B.F.* Spectral lines in hot dense matter // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.— 1977.— V. 17.— P. 77–88.
204. *Rozsnyai B.F.* Quantum-statistical models for multicomponent plasmas. II.// Phys. Rev. A. — 1977.— V. 16, N 4. — P. 1687–1691.
205. *Rozsnyai B.F.*, An overview of the problems connected with theoretical calculations for hot plasmas // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. — 1982.— V. 27, N 3. — P. 211–217.
206. *Rozsnyai B.F.* Bracketing the astrophysical opacities for the King IVa mixture // Astrophys. J. — 1989. — V. 341. — P. 414–420.
207. *Sampson D.H., Parks A.D.* // Astrophys. J. Suppl. — 1974. — V. 28, N 263.— P.323.
208. *Seaton M.J.* Atomic data for opacity calculations: XIII. Line profiles for transitions in hydrogenic ions. // J. Phys. B: At.Mol.Opt.Phys. — 1990. — V. 23. — P. 3256–3295.
209. *Slater J.C.* A simplification of the Hartree–Fock method // Phys. Rev. A. — 1951. — V. 81, N 3. — P. 385–390.
210. *Spielman R.B., Deeney C., Chandler G.A. et al* // Phys. Plasmas. — 1998. — V. 5. — P. 2105.
211. *Springer P.T., Fields D.J., Wilson B.G. et al.* Spectroscopic absorption measurements of an iron plasma // Phys. Rev. Let. — 1992. — V. 69, N 26. — P. 3735–3738.
212. *Springer P.T., Fields D.F., Wilson B.G. et al.* Spectroscopic measurements of Rosseland mean opacity // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. — 1994.— V. 52. — P. 371S.
213. *Springer P.T., Wong K.L., Iglesias C.A. et al.* Laboratory measurements of opacity for stellar envelopes // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. — 1997. — V. 58, N 927.
214. *Stein J., Shalitin D., Ron A.* Average-atom models of line broadening in hot dense plasmas // Phys. Rev. A.— 1985. — V. 31, N 1. — P. 446–450.
215. *Thomas L.H.* The calculation of atomic fields // Proc. Camb. Phil. Soc. — 1926. — V. 23. — P. 542–548.
216. *Trainor K.S.* Construction of a wide-range tabular equation of state for copper // J. Appl. Phys. — 1983. — V. 54, N 5. — P. 2372.
217. *Tsakiris G.D., Eidmann K.*, An approximate method for calculating Planck and Rosseland mean opacities in hot dense plasmas // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. — 1987. — V. 38, N 5, P. 353–368.
218. *Weizsäcker C.F.* // Z. Phys. — 1935. — V. 96. — P. 431.
219. *Winhart G., Eidmann K., Iglesias C.A. et al.* XUV opacity measurements and comparison with models // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. — 1995. — V. 54, N 1/2. — P. 437–446.
220. *Winhart G., Eidmann K., Iglesias C.A., Bar-Shalom A.* Measurements of extreme uv opacities in hot dense Al, Fe and Ho // Phys. Rev. E. — 1996. — V. 53, N 2. — P. R1332–R1335.
221. *Yan Yu., Seaton M.J.* Atomic data for opacity calculations: IV.Photoionisation cross sections for C II // J. Phys. B. — 1987. — V. 20. — P. 6409–6429.
222. *Zhang H.L., Sampson D.H., Mohanty A.K.* Fully relativistic and quasirelativistic distorted-wave methods for calculating collision strengths for highly charged ions // Phys. Rev. A. — V. 40, N 2. — P. 616–632.
223. *Zink J.W.* Shell structure and the Thomas–Fermi equation of state // Phys. Rev. — 1968.— V. 176. — P. 279–284.

ЧАСТЬ II

РАДИАЦИОННЫЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛОТНОЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

Глава V

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ С ВЕЩЕСТВОМ

Чем выше температура вещества, тем большую роль в процессах переноса энергии играет излучение. При очень высоких температурах (порядка нескольких миллионов градусов) основным механизмом перераспределения энергии является ее перенос, осуществляемый фотонами, так как поток энергии, переносимой фотонами, гораздо больше потока энергии, переносимой другими частицами. Если при этом длина пробега фотонов мала по сравнению с характерными размерами плазмы, то справедливо диффузионное приближение, которое приводит к *уравнению лучистой теплопроводности*. Коэффициент теплопроводности в этом уравнении имеет сложную нелинейную зависимость от температуры и плотности вещества, от спектральных коэффициентов поглощения фотонов. Уравнение лучистой теплопроводности нашло широкое применение при описании различных процессов в плотной высокотемпературной плазме [44, 72, 172, 155].

Если пробеги фотонов сравнимы с размерами плазмы, то диффузионное приближение неприменимо, и для описания процессов переноса энергии необходимо решать уравнение переноса излучения с учетом спектральной зависимости коэффициентов поглощения фотонов [133].

§ 1. Лучистая теплопроводность плазмы

1. Уравнение переноса излучения в веществе. При изучении процессов прохождения излучения через вещество будем исходить из *функции распределения* фотонов $f(\vec{r}, \vec{\Omega}, \nu, t)$. Функция $f(\vec{r}, \vec{\Omega}, \nu, t)$ определяет концентрацию фотонов, которые имеют направление $\vec{\Omega}$ и

частоту ν в данной точке пространства $\vec{r}$ в момент времени t . Таким образом, число квантов света в элементе объема dV , содержащем точку $\vec{r}$, в интервале частоты $d\nu$ и распространяющихся в элементе телесного угла $d\Omega$ (будем считать, что $\vec{\Omega}$ — единичный вектор) в момент времени t равно

$$f(\vec{r}, \vec{\Omega}, \nu, t) dV d\Omega d\nu.$$

Считая, что в каждой точке пространства задана определенная концентрация фотонов, мы описываем электромагнитное поле классическим образом. При квантовом описании поля фотонам определенной частоты нельзя приписывать определенное положение в пространстве. Поле должно рассматриваться как совокупность радиационных осцилляторов, каждому из которых принадлежит определенное число квантов n_ν , характеризующих степень возбуждения каждого осциллятора. Однако квантовые свойства поля излучения проявляются существенным образом только в элементарных процессах взаимодействия излучения с веществом.

Функция $f(\vec{r}, \vec{\Omega}, \nu, t)$, зависящая от семи скалярных переменных, удовлетворяет интегро-дифференциальному уравнению, которое называют *уравнением переноса излучения*. Это уравнение имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} + c(\vec{\Omega} \text{ grad})f = N^* A_\nu^* - c(N_a \sigma_a + n \sigma_s) f + \\ + cn \sigma_s \iint K[(\vec{\Omega}, \vec{\Omega}'), \nu, \nu'] f(\vec{\Omega}', \nu') d\Omega' d\nu' \quad (1) \end{aligned}$$

(под знаком интеграла мы указываем лишь те аргументы функции f , по которым производится интегрирование). Левая часть уравнения (1) представляет субстанциональную (лагранжеву) производную функции f . Если бы фотоны не взаимодействовали с частицами вещества, то эта производная равнялась бы нулю. Правая часть представляет собой изменение потока фотонов в результате испускания излучения веществом и под действием столкновений с частицами вещества. При столкновениях возможно либо поглощение фотона, либо его рассеяние.

В первом слагаемом справа N^* есть концентрация частиц вещества, способных испустить фотон частоты ν , A_ν^* есть вероятность испускания фотона частоты ν в направлении $\vec{\Omega}$. Второе слагаемое выражает уменьшение числа фотонов, движущихся в направлении $\vec{\Omega}$, за счет упругих и неупругих взаимодействий. Частицы вещества, с которыми фотоны взаимодействуют при столкновениях, характеризуются эффективным сечением рассеяния σ_s и сечением поглощения σ_a , зависящими от частоты ν . В уравнении (1) N_a есть концентрация частиц

вещества, способных поглощать фотоны; n — концентрация частиц, способных рассеивать. Во всех процессах взаимодействия излучения с веществом основную роль играет взаимодействие с электронами, так как сечения взаимодействия обратно пропорциональны квадрату массы частицы. Заметим также, что если элементарные сечения зависят от энергии частиц, то соответствующие члены в (1) должны быть проинтегрированы по функции распределения частиц.

Последний интегральный член в правой части характеризует приращение числа фотонов, движущихся в направлении $\vec{\Omega}$, за счет фотонов, двигавшихся ранее в других направлениях $\vec{\Omega}'$ и имевших частоту ν' , но претерпевших рассеяние на угол $(\vec{\Omega}, \vec{\Omega}')$, т.е. угол между направлениями $\vec{\Omega}$ и $\vec{\Omega}'$, в результате которого они приняли направление движения $\vec{\Omega}$ и частоту ν . Ядро интеграла $K[(\vec{\Omega}, \vec{\Omega}'), \nu, \nu']$ есть вероятность рассеяния на угол $(\vec{\Omega}, \vec{\Omega}')$, определяемая механизмом взаимодействия. Рассеяние света электронами, принадлежащими непрерывному спектру энергий (комpton-эффект), сопровождается изменением частоты при энергиях фотона, сравнимых с собственной энергией электрона mc^2 , которая равна 0,51 МэВ. Если же энергия фотона мала по сравнению с mc^2 , то изменение частоты при рассеянии также мало, а сечение стремится к *томсоновскому сечению* $\sigma_0 = (8/3)\pi r_0^2$, $r_0 = e^2/(mc^2)$ — классический радиус электрона. Более детально эффект рассеяния исследован в [207]. В дальнейшем мы будем, как правило, считать, что имеем дело с чисто томсоновским рассеянием, для которого ядро интеграла $K[(\vec{\Omega}, \vec{\Omega}'), \nu, \nu']$ вырождается в $K[(\vec{\Omega}, \vec{\Omega}')]$ и представляет собой вероятность рассеяния на угол $(\vec{\Omega}, \vec{\Omega}')$. Что же касается вычисления сечения рассеяния на связанных электронах, принадлежащих дискретному спектру энергий, то здесь сечение рассеяния намного меньше соответствующего сечения поглощения. Поэтому в дальнейшем под обозначением n в (1) будем понимать концентрацию свободных электронов и учитывать эффект рассеяния в нерелятивистском приближении.

Прежде, чем рассматривать эффективное сечение поглощения σ_a на связанных и свободных электронах и переписывать уравнение (1) с учетом принятых приближений, необходимо обсудить первое слагаемое $N^* A_\nu^*$ в правой части (1). Если бы фотоны подчинялись классической статистике, то испускание было бы изотропным и его вероятность A_ν^* не зависела бы от функции распределения f . Так как фотоны подчиняются статистике Бозе, то вероятность испускания фотонов с частотой ν зависит от числа фотонов, уже находящихся в соответствующей ячейке фазового пространства. Если обозначить через f функцию распределения, отнесенную к единице безразмерного фазового объема $dV d\vec{p}/h^3$ ($p = h\nu/c$, $d\vec{p} = dp_x dp_y dp_z$), то вероятность

испускания будет пропорциональна $1 + f$, где f — число фотонов с данным направлением поляризации, уже находящихся в этой ячейке фазового пространства, так что $A_\nu^* = A_\nu(1 + f)$, где A_ν не зависит от f , а функции распределения f и $\bar{f}$ связаны следующим образом:

$$f dV d\Omega d\nu = 2\bar{f} \frac{dV d\vec{p}}{h^3}. \quad (2)$$

Так как для фотонов с абсолютным значением импульса p и направлениями движения, лежащими в интервале телесного угла $d\Omega$, имеем $d\vec{p} = p^2 dp d\Omega$, то из (2) следует, что

$$f = \frac{h^3}{2p^2} \frac{d\nu}{dp} \bar{f} = \frac{c^3}{2\nu^2} \bar{f}. \quad (3)$$

Вероятность рассеяния фотонов в некоторую ячейку фазового пространства будет также пропорциональна $1 + f$, но для рассеяния без изменения энергии этот эффект выпадает из уравнения переноса и его учитывать не нужно (см., например, [109]).

Подставляя (3) в (1), получаем уравнение переноса для фотонов с учетом *индуцированного испускания*, когда рассеяние происходит без изменения частоты:

$$\begin{aligned} \frac{1}{c} \frac{\partial f}{\partial t} + (\vec{\Omega} \text{ grad}) f = & \frac{N^*}{c} A_\nu \left(1 + \frac{c^3}{2\nu^2} f \right) - N_a \sigma_a f - \\ & - n \sigma_s f + n \sigma_s \int K[(\vec{\Omega}, \vec{\Omega}')] f(\vec{\Omega}') d\Omega'. \end{aligned} \quad (4)$$

Членом $\frac{1}{c} \frac{\partial f}{\partial t}$ в (4) в практических расчетах обычно можно пренебречь (квазистационарный случай). Поэтому для *нерелятивистского квазистационарного* случая получаем уравнение переноса в виде

$$\begin{aligned} (\vec{\Omega} \text{ grad}) f = & -N_a \sigma_a \left(1 - \frac{c^2}{2\nu^2} \frac{N^*}{N_a} \frac{A_\nu}{\sigma_a} \right) f + \frac{N^*}{c} A_\nu - \\ & - n \sigma_s f + n \sigma_s \int K[(\vec{\Omega}, \vec{\Omega}')] f(\vec{\Omega}') d\Omega'. \end{aligned} \quad (5)$$

Величина $\frac{c^2}{2\nu^2} \frac{N^* A_\nu}{N_a \sigma_a}$ представляет собой поправку на индуцированное испускание. Форма записи (5) удобна потому, что вероятность испускания и сечение поглощения связаны *принципом детального равновесия* (см. некоторые особенности для сильно уширенных линий

в [45]). В том случае, когда веществу можно приписать определенную температуру (т.е. когда между частицами вещества устанавливается термодинамическое равновесие), эту связь можно легко найти. Для этого достаточно рассмотреть случай, когда излучение оказалось в равновесии с веществом, так что $f = [f]$, где $[f]$ обозначает функцию распределения фотонов в состоянии полного термодинамического равновесия. Тогда из уравнения (5) в силу того, что

$$\int K[(\vec{\Omega}, \vec{\Omega}')] d\vec{\Omega}' = 1,$$

получаем

$$[f] = \frac{2\nu^2}{c^3} \frac{1}{\frac{2\nu^2}{c^2} \frac{N_a \sigma_a}{N^* A_\nu} - 1}.$$

Согласно статистике Больцмана $\frac{N_a}{N^*} = \exp\left(\frac{h\nu}{\theta}\right)$, где θ — температура вещества. Поэтому формула для $[f]$ принимает вид

$$[f] = \frac{2\nu^2}{c^3} \frac{1}{\frac{2\nu^2}{c^2} \frac{\sigma_a}{A_\nu} \exp\left(\frac{h\nu}{\theta}\right) - 1}.$$

С другой стороны, по формуле Планка функция распределения фотонов в состоянии термодинамического равновесия

$$[f] = f_p(\nu) = \frac{2\nu^2}{c^3} \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{\theta}\right) - 1}, \quad (6)$$

откуда следует, что

$$\frac{2\nu^2}{c^2} \frac{\sigma_a}{A_\nu} = 1. \quad (7)$$

В случае частичного *локального термодинамического равновесия*, когда вещество характеризуется определенной температурой θ , а функция распределения фотонов не является планковской, уравнение переноса с учетом (6) и (7) принимает вид

$$(\vec{\Omega} \text{ grad})f = - \left[N_a \sigma_a \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{\theta}} \right) + n \sigma_s \right] f + \frac{N^*}{c} A_\nu + n \sigma_s \int K[(\vec{\Omega}, \vec{\Omega}')] f(\mu') d\Omega' \quad (8)$$

где

$$\frac{N^*}{c} A_\nu = N_a \sigma_a \frac{2\nu^2}{c^3} e^{-h\nu/\theta} = N_a \sigma_a \left(1 - e^{-h\nu/\theta}\right) [f]. \quad (9)$$

Если условия локального термодинамического равновесия не выполнены, в частности, когда излучение делает неравновесным распределение ионов по возбужденным состояниям, уравнение (5) необходимо решать совместно с системой уравнений поуровневой кинетики, связывающей населенности состояний N_a и N^* через скорости столкновительных и радиационных процессов. Важным обстоятельством является тот факт, что скорости радиационных процессов зависят от локальной интенсивности излучения (функции распределения фотонов f , см. (2)). Таким образом, при вычислении населенностей в неравновесной плазме и распределения ее излучения в общем случае требуется проведение определенного согласования этих величин. Так как скорости радиационных процессов, как правило, намного больше столкновительных, то в ряде случаев можно ограничиться различными квазистационарными приближениями, что существенно упрощает задачу [17, 91]. В дальнейшем, как правило, будем предполагать, что условия частичного локального термодинамического равновесия выполнены и, кроме того, излучение является близким к изотропному.

2. Диффузионное приближение. Если угловое распределение фотонов мало отличается от изотропного и пробег излучения можно считать малым по сравнению с характерными длинами, то при решении задач радиационной газовой динамики для уравнения переноса (8) используется диффузионное приближение. Для этого достаточно разложить функцию распределения f по сферическим гармоникам и сохранить только члены, содержащие первые степени косинусов.

Для вывода диффузионного приближения рассмотрим сначала одномерный случай, когда функция распределения не зависит от y и z и уравнение (5) можно записать в виде

$$\mu \frac{\partial f}{\partial x} = - \left[N_a \sigma_a \left(1 - e^{-h\nu/\theta}\right) + n \sigma_s \right] f + \frac{N^*}{c} A_\nu + n \sigma_s \int K[(\vec{\Omega}, \vec{\Omega}')] f(\mu') d\Omega', \quad (10)$$

где $\mu = \cos \vartheta$, ϑ — угол между направлением импульса фотонов и осью x . В рассматриваемом случае $d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$. Введем *угловые моменты* функции распределения

$$f_k = \int \mu^k f(\mu) d\Omega = 2\pi \int_{-1}^1 f(\mu) \mu^k d\mu.$$

Нулевой момент f_0 есть просто концентрация фотонов частоты ν в точке с координатой x . Первый угловой момент с точностью до множителя равен *потoku* фотонов частоты ν в направлении оси x :

$$j_x(\nu) = \int v_x f(\mu) d\Omega = \int c\mu f(\mu) d\Omega = cf_1. \quad (11)$$

Второй угловой момент дает поток импульса в направлении x , т.е. с точностью до постоянного множителя давление P , производимое фотонами на поверхность, перпендикулярную оси x :

$$P = \int p_x v_x f(\mu) d\Omega = \int \frac{h\nu}{c} \mu c\mu f(\mu) d\Omega = h\nu f_2 \quad (12)$$

(p_x — проекция импульса, v_x — проекция скорости).

Умножая уравнение (10) на различные степени μ и интегрируя по μ , можно получить уравнения, связывающие угловые моменты разных порядков. После умножения (10) на первую степень μ и интегрирования получим

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_2}{\partial x} = & - \left[N_a \sigma_a \left(1 - e^{-h\nu/\theta} \right) + n\sigma_s \right] f_1 + \\ & + n\sigma_s \iint K[(\vec{\Omega}, \vec{\Omega}')] \mu f(\mu') d\Omega d\Omega'. \end{aligned} \quad (13)$$

В интеграле в правой части (13) следует производить интегрирование по всем возможным направлениям $\vec{\Omega}$ и $\vec{\Omega}'$. При интегрировании можно воспользоваться тем, что вероятность рассеяния $K[(\vec{\Omega}, \vec{\Omega}')]$ зависит только от угла $(\vec{\Omega}, \vec{\Omega}')$ между направлениями $\vec{\Omega}$ и $\vec{\Omega}'$. Пусть $\mu^* = \cos(\vec{\Omega}, \vec{\Omega}')$. Очевидно, что результат интегрирования не изменится, если в интегральном члене в (13) произвести замену переменных интегрирования и при фиксированном направлении $\vec{\Omega}'$ вместо интегрирования по направлениям $\vec{\Omega}$ произвести интегрирование по всем возможным μ^* и соответствующим φ , учитывая при этом, что входящая в подинтегральное выражение величина μ (косинус угла между направлениями $\vec{\Omega}$ и оси x) должна быть выражена через μ^* и μ' . После этого следует произвести интегрирование по направлениям $\vec{\Omega}'$. Имеем

$$\iint K(\mu^*) \mu f(\mu') d\Omega d\Omega' = \int f(\mu') \left[\int \mu K(\mu^*) d\Omega^* \right] d\Omega'. \quad (14)$$

При интегрировании по Ω^* удобно выбрать новую систему координат (x', y', z') , в которой ось z' будет направлена вдоль фиксированного

направления $\vec{\Omega}'$. При этом μ , т.е. косинус угла между направлением $\vec{\Omega}$ и осью x , можно записать в виде скалярного произведения соответствующих единичных векторов $\vec{\Omega}$ и $\vec{\Omega}_0$:

$$\vec{\Omega} = (\sin \vartheta \cos \varphi, \sin \vartheta \sin \varphi, \cos \vartheta),$$

$$\vec{\Omega}_0 = (\sin \vartheta_0 \cos \varphi_0, \sin \vartheta_0 \sin \varphi_0, \cos \vartheta_0).$$

Здесь углы ϑ , φ характеризуют направление $\vec{\Omega}$ ($\cos \vartheta = \mu^*$); ось x

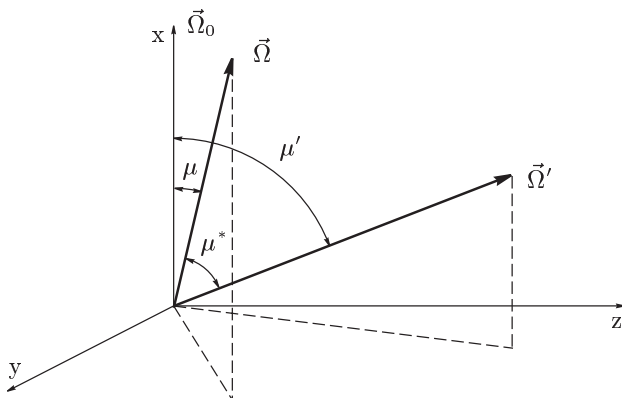


Рис. 5.1.

направлена вдоль направления $\vec{\Omega}_0$ ($\cos \vartheta_0 = \mu'$, см. рис. 5.1).

Поэтому

$$\mu = (\vec{\Omega} \cdot \vec{\Omega}_0) = \cos \vartheta \cos \vartheta_0 + \sin \vartheta \sin \vartheta_0 \cos(\varphi - \varphi_0). \quad (15)$$

В результате интегрирования по φ во внутреннем интеграле в (14) второе слагаемое из (15) для величины μ дает ноль, так как ни $K(\mu^*)$, ни $f(\mu')$ от угла φ не зависят. В силу того, что $\cos \vartheta \cos \vartheta_0 = \mu^* \mu'$, интеграл в правой части (13) можно записать как произведение двойных интегралов:

$$\int f(\mu') \left[\int \mu K(\mu^*) d\Omega^* \right] d\Omega' = \int \mu' f(\mu') d\Omega' \int \mu^* K(\mu^*) d\Omega^*. \quad (16)$$

Первый из интегралов есть первый угловой момент $f_1 = j_x(\nu)/c$. Второй интеграл есть косинус угла рассеяния μ^* , усредненный по

индикатрисе рассеяния $K(\mu^*)$, т.е. средний косинус угла отклонения ϑ частицы при рассеянии, характеризующий анизотропию рассеяния:

$$\int \mu^* K(\mu^*) d\Omega^* = \overline{\cos \vartheta}. \quad (17)$$

Подставляя (16) в (13), получаем важное соотношение, связывающее первый и второй угловые моменты функции распределения, т.е. поток энергии и давление:

$$\frac{\partial f_2}{\partial x} = - \left[N_a \sigma_a \left(1 - e^{-h\nu/\theta} \right) + n \sigma_s (1 - \overline{\cos \vartheta}) \right] f_1. \quad (18)$$

Из (18) видно, что роль рассеяния характеризуется величиной

$$\sigma_{tr} = \sigma_s (1 - \overline{\cos \vartheta}), \quad (19)$$

которая называется *транспортным сечением*. При изотропном рассеянии, как видно из (17), $\cos \vartheta = 0$ и $\sigma_{tr} = \sigma_s$. Если рассеяние анизотропно, но симметрично, т.е. индикатриса рассеяния является четной функцией от μ^* , то из (17) и (19) видно, что $\sigma_{tr} = \sigma_s$, как и в изотропном случае.

Используя (11) и (18), получаем следующее выражение для потока:

$$j_x(\nu) = -\ell(\nu)c \frac{\partial f_2}{\partial x}, \quad (20)$$

где

$$\ell(\nu) = \frac{1}{N_a \sigma_a \left(1 - e^{-h\nu/\theta} \right) + n \sigma_s (1 - \overline{\cos \vartheta})} \quad (21)$$

— эффективный пробег фотонов с частотой ν , который определяется сечением рассеяния, исправленным на анизотропию, и сечением поглощения, исправленным на индуцированное испускание. В нерелятивистской области дифференциальное сечение рассеяния пропорционально $1 + \cos^2 \vartheta$, поэтому согласно (17) в дальнейшем при учете рассеяния будем полагать $\overline{\cos \vartheta} = 0$.

Из (20) и (12) видно, что поток пропорционален градиенту производимого фотонами давления. Формула (20) напоминает элементарную формулу для диффузии частиц в одномерном случае

$$j = -\frac{\ell v}{3} \frac{df_0}{dx} \quad (22)$$

(ℓ — средний пробег, v — скорость, f_0 — концентрация частиц).

Действительно, в случае, когда функция распределения

$$f = \frac{1}{4\pi} f_0 + a\mu \quad (a - \text{постоянная}), \quad (23)$$

выражения (20) и (22) совпадают при $\ell(\nu) = \ell$, так как

$$f_2 = 2\pi \int_{-1}^1 \left(\frac{f_0}{4\pi} + a\mu \right) \mu^2 d\mu = \frac{1}{3} f_0.$$

При этом естественно вместо уравнения переноса использовать *уравнение диффузии* (аналогичное уравнению теплопроводности) и рассматривать процесс переноса энергии фотонов как *лучистую теплопроводность*.

Если функция распределения неизвестна, но можно предположить, что

$$f = \frac{1}{4\pi} f_0 + \delta, \quad (24)$$

причем функция распределения почти изотропна ($|\delta| \ll f_0$), то в этом простейшем случае также имеем

$$f_2 = 2\pi \int_{-1}^1 \left(\frac{f_0}{4\pi} + \delta \right) \mu^2 d\mu \approx \frac{f_0}{2} \int_{-1}^1 \mu^2 d\mu = \frac{1}{3} f_0,$$

т.е. в соответствии с (20)

$$j_x(\nu) = -\frac{1}{3} \ell(\nu) c \frac{\partial f_0}{\partial x}. \quad (25)$$

Формула (25) выражает *диффузионное приближение* для одномерного случая. Она легко обобщается на трехмерный случай. Для этого достаточно заменить $\partial f_0 / \partial x$ на $\text{grad } f_0$:

$$\vec{j}(\nu) = -\frac{1}{3} \ell(\nu) c \text{grad } f_0. \quad (26)$$

Можно сказать, что диффузионное приближение применимо всегда, когда в разложении угловой части функции распределения по сферическим гармоникам можно пренебречь всеми членами, кроме первых двух. В дальнейшем наряду с обозначениями h и ν мы будем использовать также $\hbar = h/(2\pi)$ и $\omega = 2\pi\nu$.

3. Интеграл Росселанда и коэффициенты непрозрачности.

В случае полного локального термодинамического равновесия, когда вещество и излучение в каждой точке пространства характеризуются одной и той же температурой, для концентрации фотонов $f_0(\omega)$ согласно (6) имеем

$$f_0(\omega) = 4\pi f_p(\omega) = 2f_p(\nu) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/\theta} - 1}.$$

В диффузионном приближении в соответствии с (26) *поток энергии*, переносимой фотонами с частотой ω , равен

$$\vec{F}(\omega) = -\frac{1}{3} \ell(\omega) c \operatorname{grad} u(\omega), \quad (27)$$

$$\ell(\omega) = \ell(\nu) = \frac{1}{N_a \sigma_a \left(1 - e^{-\hbar\omega/\theta}\right) + n\sigma_s}, \quad (28)$$

$$u(\omega) = \hbar\omega f_0(\omega) = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{1}{e^{\hbar\omega/\theta} - 1}. \quad (29)$$

Заметим, что функция распределения *плотности энергии* излучения $u(\omega)$ нормирована по шкале ω и, в соответствии с законом Стефана–Больцмана, записывается следующим образом:

$$u = \int_0^\infty u(\omega) d\omega = a\theta^4, \quad a = \frac{\pi^2}{15c^3\hbar^3}. \quad (30)$$

Суммарный поток лучистой энергии

$$\vec{F} = \int_0^\infty \vec{F}(\omega) d\omega \quad (31)$$

в диффузионном приближении будет определяться выражением вида

$$\vec{F} = -\frac{\ell c}{3} \operatorname{grad} u. \quad (32)$$

Сопоставление формул (27), (31) и (32) дает среднюю по Росселанду длину свободного пробега фотонов (*росселандов пробег*)

$$\ell = \frac{15}{4\pi^4} \int_0^\infty \ell(\omega) \frac{x^4 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2} dx \quad \left(x = \frac{\hbar\omega}{\theta}\right). \quad (33)$$

В астрофизической литературе для характеристики свойств вещества по отношению к лучистому переносу наряду с Росселандовым пробегом ℓ используют величину

$$\kappa_R = \frac{1}{\rho\ell},$$

которую называют *непрозрачностью* (ρ — плотность вещества). Величину κ_R называют также коэффициентом поглощения фотонов, усредненным по Росселанду.

Хотя полный поток лучистой энергии (32), записанный в виде (см. (30))

$$\vec{F} = -k \operatorname{grad} \theta,$$

совпадает по форме с обычным законом теплопроводности Фурье, уравнения, описывающие перенос энергии в высокотемпературной плотной среде, становятся существенно нелинейными, так как $k = (4/3) \ell c a \theta^3$, $\ell = \ell(\rho, \theta)$.

4. Среднее по Планку. Излучение оптически тонкого слоя.

Рассмотрим противоположный предельный случай, когда длина пробега фотонов сравнима с характерными размерами плазмы и приближение лучистой теплопроводности становится неприменимым. Обычно в этом случае можно пренебречь эффектами рассеяния.

Для плоского слоя плазмы в случае локального термодинамического равновесия в соответствии с (8) имеем

$$\mu \frac{\partial f}{\partial x} = -\rho \kappa(\omega) (f - f_P(\omega)), \quad (34)$$

где спектральный коэффициент поглощения с учетом вынужденного испускания

$$\kappa(\omega) = \frac{N_a \sigma_a(\omega)}{\rho} (1 - e^{-\hbar\omega/\theta}).$$

Решение уравнения (34) для однородного слоя плазмы толщиной L в отсутствии каких-либо внешних источников имеет при $0 \leq x \leq L$ следующий вид (ось x направлена перпендикулярно слою):

$$f(x, \mu, \omega) = \begin{cases} f_P(\omega) (1 - e^{-\kappa(\omega)\rho x/\mu}), & 0 \leq \mu \leq 1, \\ f_P(\omega) (1 - e^{\kappa(\omega)\rho(L-x)/\mu}), & -1 \leq \mu \leq 0. \end{cases} \quad (35)$$

Выходящее из слоя плазмы излучение (в единицу времени с единицы площади) при $x = L$ в положительном направлении оси x ($\mu > 0$)

определяется двойным интегралом

$$F^+ = c\hbar\omega \int d\omega \int_{\mu>0} d\Omega \mu f = 2\pi c\hbar\omega \int_0^\infty d\omega \int_0^1 \mu f d\mu.$$

В соответствии с предположением о малости коэффициента поглощения $\kappa(\omega)$ заменим в (35) экспоненту ее разложением в ряд, сохранив два первых слагаемых. В результате для выходящего из слоя плазмы излучения получаем

$$F^+ = 2\pi\kappa_p \rho L \frac{cu}{4} = 2\pi\kappa_p \rho L \frac{ca\theta^4}{4},$$

где

$$\kappa_p = \frac{\int \kappa(\omega) u(\omega) d\omega}{\int u(\omega) d\omega} = \frac{15}{\pi^4} \int_0^\infty \kappa(\omega) \frac{x^3 e^{-x}}{1 - e^{-x}} dx \quad (36)$$

называется коэффициентом поглощения фотонов, усредненным по Планку. Заметим, что выражение для потока F^+ может быть записано в виде

$$F^+ = 2\pi\kappa_p \rho L \sigma \theta^4,$$

где $\sigma = ca/4$ — постоянная Стефана–Больцмана.

§ 2. Квантовомеханические выражения для эффективных сечений поглощения фотонов

1. Поглощение в спектральных линиях. Взаимодействие излучения с веществом при высоких температурах определяется поведением электронов в электромагнитном поле излучения. Для описания такого поведения обычно применяют нестационарную теорию возмущений к системе — электрон в поле излучения. При этом предполагается, что электрон в отсутствии поля находится в некотором стационарном состоянии, принадлежащем дискретному или непрерывному спектру.

В нерелятивистском приближении поправка к гамильтониану равна разности кинетической энергии электрона в присутствии поля излучения и без него

$$H' = \frac{1}{2m} \left(\hat{\vec{p}} - \frac{e}{c} \vec{A} \right)^2 - \frac{1}{2m} \hat{\vec{p}}^2,$$

или

$$H' = -\frac{e}{mc} \hat{\vec{p}} \cdot \vec{A} + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2, \quad (1)$$

где $\hat{\vec{p}} = -i\hbar\nabla$ — оператор импульса электрона, $\vec{A}$ — векторный потенциал электромагнитного поля.

Второй член в (1) существенен лишь при очень больших плотностях излучения, когда становятся важными многофотонные процессы. В результате взаимодействие иона с полем излучения приближенно описывается оператором

$$H' = -\frac{e}{mc} \sum_j \hat{\vec{p}}_j \cdot \vec{A}_j,$$

где сумма берется по всем электронам рассматриваемого иона, $\vec{A}_j$ — векторный потенциал поля излучения, действующий на j -й электрон.

В первом приближении теории возмущений полную вероятность поглощения фотона в единицу времени при переходе иона из состояния a в состояние b можно найти по формуле (см. [109]):

$$W_{ab} = \frac{1}{2} \sum_s \frac{\pi e^2}{\hbar \omega_{ba}^2 m^2} u(\omega_{ba}) \int d\Omega_k \left| \left\langle b \left| \sum_j e^{i\vec{k}\vec{r}_j} (\vec{u}^{(s)} \cdot \hat{\vec{p}}_j) \right| a \right\rangle \right|^2.$$

Здесь $u(\omega) d\omega$ — плотность энергии излучения в интервале $(\omega, \omega + d\omega)$; $\omega_{ba} = \varepsilon_b - \varepsilon_a$, где $\varepsilon_a, \varepsilon_b$ — энергии иона в начальном и конечном состоянии; $k = \omega_{ba}/c$ — волновое число фотона; $d\Omega_k$ — элемент телесного угла в направлении волнового вектора фотона $\vec{k}$; $\vec{u}^{(s)}$ — единичный вектор поляризации фотона ($s = 1, 2$); $\vec{r}_j$ — радиус-вектор j -го электрона иона.

Вероятность поглощения фотона в единицу времени с частотой в интервале $(\omega, \omega + d\omega)$ при переходе иона из состояния a в состояние b определяется выражением

$$W(\omega) d\omega = W_{ab} J_{ab}(\omega) d\omega,$$

где $J_{ab}(\omega)$ — форма линии поглощения ($\int J_{ab}(\omega) d\omega = 1$). Вопросам уширения спектральных линий посвящен § 4.

Для практических целей удобно от вероятностей переходов перейти к эффективным сечениям

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) &= \frac{W(\omega)}{cu(\omega)/(\hbar\omega_{ba})} = \\ &= J_{ab}(\omega) \frac{3}{16} \frac{c^3}{e^2} \frac{\sigma_0}{\hbar\omega_{ba}} \sum_s d\Omega_k \left| \left\langle b \left| \sum_j e^{i\vec{k}\vec{r}_j} (\vec{u}^{(s)} \cdot \hat{\vec{p}}_j) \right| a \right\rangle \right|^2 \end{aligned} \quad (2)$$

($\sigma_0 = (8/3) \pi r_0^2 = 0,665 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ — сечение томсоновского рассеяния, $r_0 = e^2/(mc^2)$ — классический радиус электрона).

В большинстве случаев выражение (2) можно значительно упростить, используя электрическое дипольное приближение. Для расстояния r_j электрона в связанном состоянии с главным квантовым числом n справедлива оценка $r_j \sim n^2/Z$. Поэтому показатель экспоненты $\vec{k} \cdot \vec{r}_j \sim \omega r_j/c$ в формуле (2) обычно мал и при $\omega < Zc/n^2$ экспоненту можно заменить единицей.

Переходя в (2) к дипольному приближению и учитывая связь матричного элемента оператора импульса электрона с матричным элементом радиус-вектора, получим для сечения поглощения при переходе иона из состояния a в состояние b следующее выражение (в атомных единицах):

$$\sigma(\omega) = \frac{3\pi}{4} c^3 \sigma_0 f_{ab} J_{ab}(\omega), \quad (3)$$

где f_{ab} — сила осциллятора:

$$f_{ab} = \frac{2}{3} \omega_{ba} \left| \langle a | \sum_j \vec{r}_j | b \rangle \right|^2. \quad (4)$$

Сила осциллятора является безразмерной величиной, ее численные значения меньше единицы (см. теорему о сумме сил осцилляторов в [15]).

При получении выражения (4) для силы осцилляторов была использована следующая связь между матричными элементами импульса и радиус-вектора:

$$\langle b | \hat{p} | a \rangle = i m \omega_{ba} \langle b | \vec{r} | a \rangle.$$

Как показано в [15], справедливо также соотношение

$$\langle b | \hat{p} | a \rangle = i \frac{Ze^2}{\omega_{ba}} \langle b | \frac{\vec{r}}{r^3} | a \rangle.$$

Таким образом, кроме (4), для сил осцилляторов можно получить еще два выражения, заменяя оператор $\vec{r}_j$ на $\vec{p}_j/\omega_{ba}$, или на $Z\vec{r}_j/(\omega_{ba}^2 r_j^3)$. Если бы использовались точные волновые функции состояний a и b , то все три выражения должны были бы совпадать. Так как при вычислениях используются приближенные волновые функции, то три различных формы записи для сил осцилляторов могут давать различные результаты. Обычно операторы $\vec{r}$ и $\vec{p}/\omega_{ba}$ приводят к одинаковым результатам, что же касается оператора $Z\vec{r}/(\omega_{ba}^2 r^3)$, то вычисление сил осцилляторов с его помощью требует высокой точности волновых функций при малых r .

Перейдем в (4) к одноконфигурационному приближению. Пусть для заданной конфигурации электронов Q определен набор чисел заполнения $\{N_{n\ell}^Q\}$ и волновые функции для состояний $|a\rangle$, $|b\rangle$ имеют вид линейной комбинации детерминантов (7) из § 2 гл. III (мы используем теорию возмущений для учета нецентрально-симметричной части электростатического взаимодействия электронов и их спин-орбитального взаимодействия). В отсутствии внешних полей (и пренебрегая внутренним электрическим микрополем) можно считать, что состояния $|a\rangle$ и $|b\rangle$ характеризуются некоторой величиной момента J и его проекцией на ось z , равной M . Так как для заданной конфигурации иона при фиксированных J и M может быть несколько состояний с различной энергией, то введем дополнительный индекс γ , однозначно определяющий состояние иона в принятом приближении. Мы пока что не фиксируем тип векторной связи, допуская возможность LS -, jj -или связи промежуточного типа (см. далее § 3). Имеем

$$|a\rangle \equiv |\gamma JM\rangle = \sum_q C_{qM}^a \Psi_{qM}^a, \quad |b\rangle \equiv |\gamma' J' M'\rangle = \sum_{q'} C_{q'M'}^b \Psi_{q'M'}^b,$$

где Ψ_{qM}^a , $\Psi_{q'M'}^b$ — однодетерминантные волновые функции, построенные, например, из одноэлектронных функций вида

$$\psi_\nu(q) = \psi_{n\ell m_\ell m_s}(\vec{r}, \sigma) = \frac{1}{r} R_{n\ell}(r) (-1)^{m_\ell} Y_{\ell m_\ell}(\vartheta, \varphi) \chi_{\frac{1}{2}m_s}(\sigma).$$

Так как оператор $\sum_j \vec{r}_j$ является суммой операторов, каждый из которых действует на координаты лишь одного электрона, то сила осциллятора f_{ab} будет отлична от нуля лишь в случае, когда конечное состояние иона отличается от начального изменением положения только одного электрона (для описания состояний a и b используются одни и те же одноэлектронные функции), т.е.

$$f_{ab} = \frac{2}{3} \omega_{ba} \sum_{qq'} (C_{q'M'}^b)^* C_{qM}^a |\vec{r}_{\alpha\beta}|^2, \\ \vec{r}_{\alpha\beta} = \int \psi_\alpha^*(q) \vec{r} \psi_\beta(q) dq, \quad (5)$$

где $\psi_\alpha(q)$, $\psi_\beta(q)$ — волновые функции электрона до и после перехода. В зависимости от начального и конечного состояния электрона процессы поглощения фотона удобно разделить на три группы:

- 1) поглощение в спектральных линиях, или связанно-связанные (bound-bound) переходы;

- 2) фотоионизация, или связанно–свободные (bound–free) переходы;
- 3) тормозное поглощение, или свободно–свободные (free–free) переходы.

Полное сечение поглощения в линиях, которое мы обозначим через $\sigma_{\text{бб}}(\omega)$, получается усреднением (3) по начальному состоянию $a = |Q\gamma JM\rangle$ и суммированием по конечным состояниям $b = |Q'\gamma' J'M'\rangle$:

$$\sigma_{\text{бб}}(\omega) = \frac{3\pi}{4} c^3 \sigma_0 \sum_{ab} P_a f_{ab} J_{ab}(\omega), \quad (6)$$

где P_a — вероятность начального состояния иона.

При вычислении сил осцилляторов (в отличие от положения линий, см. § 3) неточность в вычислении ω_{ba} слабо влияет на результаты расчетов, поэтому эту величину можно заменить разностью средних энергий по конфигурациям Q и Q' , отличающихся изменением состояния одного электрона (электрон переходит из состояния α в состояние β). В этом приближении $\omega_{ba} \approx E_{Q'} - E_Q$, где средние по конфигурациям энергии E_Q и $E_{Q'}$ определяются набором чисел заполнения $\{N_{nl}^Q\}$ и $\{N_{nl}^{Q'}\}$. Вероятность состояния $P_a \approx g_a P_Q / g_Q$, где g_a — статистический вес состояния a , P_Q — вероятность реализации конфигурации Q , g_Q — ее статистический вес ($\sum_{a \in Q} g_a = g_Q$).

Поскольку дипольные переходы возможны только между конфигурациями, отличающимися состоянием одного (переходящего) электрона, изменяющего свой орбитальный момент на единицу, вместо суммирования по конечным конфигурациям Q' можно перейти к суммированию по одноэлектронным переходам $nl \rightarrow n'\ell'$. Если на уровне nl было в начальном состоянии $N = N_{nl}^Q$ электронов, а на уровне $n'\ell'$, соответственно, $N' = N_{n'\ell'}^Q$, то

$$g_Q = g_0 C_{4\ell+2}^N C_{4\ell'+2}^{N'}$$

где g_0 — статистический вес не участвующих в переходе оболочек.

Форму линии $J_{ab}(\omega)$ при этом обычно считают зависящей лишь от конфигурации $\{N_{nl}^Q\}$ и квантовых чисел nl и $n'\ell'$ начального и конечного состояний электрона. Это соответствует тому, что группу линий заменяют одной линией с интенсивностью, равной суммарной интенсивности всей группы (мультиплета). Мы также воспользуемся здесь этим приближением, однако в § 5 будет показано, как можно учесть мультиплетную структуру спектра с помощью некоторого эффективного профиля.

Так как (см. [101])

$$\sum_{\gamma JM \gamma' J' M'} \left| \langle Q \gamma JM | \sum_j \vec{r}_j | Q' \gamma' J' M' \rangle \right|^2 = g_0 C_{4\ell+1}^{N-1} C_{4\ell'+1}^{N'} \sum_{mm_s m' m'_s} |\langle n \ell m m_s | \vec{r} | n' \ell' m' m'_s \rangle|^2,$$

то для сечения поглощения в линиях получаем следующее выражение [134, 205, 72]:

$$\sigma_{\text{bb}}(\omega) = \frac{3\pi}{4} c^3 \sigma_0 \sum_Q P_Q \sum_{n\ell, n'\ell'} N_{n\ell}^Q \left[1 - \frac{N_{n'\ell'}^Q}{2(2\ell'+1)} \right] f_{n\ell, n'\ell'}^Q J_{n\ell, n'\ell'}^Q(\omega). \quad (7)$$

Здесь $J_{n\ell, n'\ell'}^Q(\omega)$ — форма линии поглощения при переходе $n\ell \rightarrow n'\ell'$, усредненная по конфигурациям Q и Q' ; $f_{n\ell, n'\ell'}^Q$ — сила осциллятора, усредненная по квантовым числам m, m_s начальных состояний и просуммированная по квантовым числам m', m'_s конечных состояний:

$$f_{n\ell, n'\ell'}^Q = \frac{1}{2(2\ell+1)} \sum_{mm_s} \sum_{m'm'_s} \frac{2}{3} (E_{Q'} - E_Q) |\vec{r}_{n\ell m m_s, n'\ell' m' m'_s}|^2, \quad (8)$$

$$\vec{r}_{n\ell m m_s, n'\ell' m' m'_s} = \int \psi_{n\ell m m_s}^*(q) \vec{r} \psi_{n'\ell' m' m'_s}(q) dq. \quad (9)$$

Сумма по m, m_s и m', m'_s в (8) вычисляется с помощью соотношения (см. [15]):

$$\sum_{m'm'_s} |\vec{r}_{n\ell m m_s, n'\ell' m' m'_s}|^2 = \begin{cases} \frac{\ell + \ell' + 1}{2(2\ell+1)} (r_{n\ell, n'\ell'})^2 & \text{при } \ell' = \ell \pm 1, \\ 0 & \text{при } \ell' \neq \ell \pm 1, \end{cases}$$

где

$$r_{n\ell, n'\ell'} = \int_0^{r_0} R_{n\ell}(r) r R_{n'\ell'}(r) dr. \quad (10)$$

Разность средних энергий конфигураций в (8) можно заменить соответствующей разностью в приближении среднего атома по модели Хартри–Фока–Слэтера, что дает [100]

$$E_{Q'} - E_Q \approx \varepsilon_{n'\ell'} - \varepsilon_{n\ell}.$$

Таким образом,

$$f_{n\ell, n'\ell'}^Q = \begin{cases} \frac{2}{3} (\varepsilon_{n'\ell'} - \varepsilon_{n\ell}) \frac{\ell + \ell' + 1}{2(2\ell + 1)} (r_{n\ell, n'\ell'})^2 & \text{при } \ell' = \ell \pm 1, \\ 0 & \text{при } \ell' \neq \ell \pm 1. \end{cases} \quad (11)$$

Для веществ с большим Z могут оказаться существенными релятивистские поправки. В первом приближении заменим одноэлектронные функции $\psi_{n\ell m_\ell m_s}$ на функции $\psi_{n\ell jm}$, где j — квантовое число, характеризующее полный момент электрона (т.е. сумму орбитального и спинного моментов). Так как для вычисления $\sigma_{\text{bb}}(\omega)$ особенно важно учесть положение спектральной линии, то релятивистские поправки к энергии будем вычислять с помощью решения уравнения Дирака, а при вычислении сил осцилляторов для волновых функций $\psi_{n\ell jm}$ будем исходить из нерелятивистского приближения, в котором

$$\psi_{n\ell jm}(q) = \sum_{m_\ell m_s} C_{\ell m_\ell \frac{1}{2} m_s}^{jm} \psi_{n\ell m_\ell m_s}(q), \quad (12)$$

где $C_{\ell m_\ell \frac{1}{2} m_s}^{jm}$ — коэффициенты Клебша–Гордана.

Таким образом, для веществ с большим Z в (7) величины

$$\varepsilon_{n\ell}, \quad N_{n\ell}^Q, \quad J_{n\ell, n'\ell'}^Q(\omega), \quad \frac{N_{n'\ell'}^Q}{2(2\ell' + 1)}, \quad f_{n\ell, n'\ell'}^Q$$

следует заменить на

$$\varepsilon_{n\ell j}, \quad N_{n\ell j}^Q, \quad J_{n\ell j, n'\ell' j'}^Q(\omega), \quad \frac{N_{n'\ell' j'}^Q}{2j' + 1}, \quad f_{n\ell j, n'\ell' j'}^Q.$$

Для сил осцилляторов в релятивистском случае получим

$$f_{n\ell j, n'\ell' j'}^Q = \frac{2}{3} (\varepsilon_{n'\ell' j'} - \varepsilon_{n\ell j}) \frac{1}{2j + 1} \sum_{mm'} |\vec{r}_{n\ell jm, n'\ell' j' m'}|^2, \quad (13)$$

$$\vec{r}_{n\ell jm, n'\ell' j' m'} = \int \psi_{n\ell jm}^* \vec{r} \psi_{n'\ell' j' m'} dq. \quad (14)$$

Дипольные матричные элементы (14) выражаются через коэффициенты Клебша–Гордана и суммирование в (13) по m, m' выполняется с помощью графических методов, разработанных в [111]. Окончательно получаем:

$$f_{n\ell j, n'\ell' j'}^Q = \frac{1}{3} (\varepsilon_{n'\ell' j'} - \varepsilon_{n\ell j}) (2j' + 1)(\ell + \ell' + 1) W^2 \left(\ell' j' \ell j; \frac{1}{2} 1 \right) (r_{n\ell, n'\ell'})^2,$$

где $W(\ell' j' \ell j; \frac{1}{2}1)$ — коэффициент Рака.

В результате сечение поглощения в линиях для веществ с большим Z можно записать в виде (ср. с (7))

$$\sigma_{\text{bb}}(\omega) = \frac{3\pi}{4} c^3 \sigma_0 \sum_Q P_Q \times \\ \times \sum_{n\ell j, n'\ell' j'} N_{n\ell j}^Q \left(1 - \frac{N_{n'\ell' j'}^Q}{2j' + 1} \right) f_{n\ell j, n'\ell' j'}^Q J_{n\ell j, n'\ell' j'}^Q(\omega). \quad (15)$$

Использование водородоподобных функций, если это допустимо, значительно упрощает вычисление дипольных матричных элементов (10). При подстановке функций $R_{n\ell}(r)$ в виде (2) из § 2 гл. II (см. также дополнение, § 3, пп.2, 3) имеем

$$r_{n\ell, n'\ell'} = \int_0^{x_0} e^{-x} P_N(x) dx \approx \int_0^{\infty} e^{-x} P_N(x) dx, \quad (16)$$

где $x = \left(\frac{Z_{n\ell}}{n} + \frac{Z_{n'\ell'}}{n'} \right) r$, $x_0 = \left(\frac{Z_{n\ell}}{n} + \frac{Z_{n'\ell'}}{n'} \right) r_0$, $P_N(x)$ — некоторый полином степени N .

Квадратурная формула Гаусса с использованием полиномов Лагерра позволяет вычислять интегралы вида (16) точно вплоть до степеней $N = 2s_{\text{max}} - 1$, где s_{max} — число узлов в квадратурной формуле (при $n \leq 10$ можно положить $s_{\text{max}} = 12$). В результате была получена формула

$$(r_{n\ell, n'\ell'})^2 = Z_{n\ell} Z_{n'\ell'} (\xi_{n\ell, n'\ell'})^2, \quad (17)$$

$$\xi_{n\ell, n'\ell'} = \frac{n' \sum_{s=1}^{s_{\text{max}}} a_s x_s M_{n\ell}(x_{1s}) M_{n'\ell'}(x_{2s})}{(n' Z_{n\ell} + n Z_{n'\ell'})^2},$$

$$x_{1s} = \frac{2n' Z_{n\ell}}{n' Z_{n\ell} + n Z_{n'\ell'}} x_s, \quad x_{2s} = 2x_s - x_{1s},$$

$$M_{n\ell}(x) = \sqrt{\frac{(n - \ell - 1)!}{(n + \ell)!}} x^{\ell+1} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(x).$$

Здесь x_s , a_s — узлы и веса в квадратурной формуле Гаусса для интеграла (16) с использованием полиномов Лагерра $L_n^0(x)$.

В таблице 5.1 приведены дипольные матричные элементы $r_{n\ell, n'\ell'}$ для золота при температуре $T = 0,5$ кэВ и плотности $\rho = 1,93$ г/см³, полученные с использованием численных волновых функций (ХФС),

Таблица 5.1. Дипольные матричные элементы $r_{n\ell, n'\ell'}$ для золота при температуре $T = 0,5$ кэВ и плотности $\rho = 1,93$ г/см³

$n\ell$	$n'\ell'$	формула (17)	ВКБ	ХФС
1 0	2 1	0,016	0,016	0,016
1 0	3 1	0,006	0,006	0,006
2 0	3 1	0,029	0,037	0,037
2 0	4 1	0,012	0,016	0,016
2 1	3 0	0,009	0,013	0,015
2 1	3 2	0,058	0,059	0,060
2 1	4 0	0,001	0,005	0,006
2 1	4 2	0,026	0,023	0,024
3 0	4 1	0,037	0,068	0,068
3 1	4 0	0,021	0,045	0,047
3 1	4 2	0,066	0,093	0,093
3 2	4 1	0,019	0,031	0,035
3 2	4 3	0,146	0,149	0,151

квазиклассических волновых функций (7) из §2 гл. II (ВКБ), а также формулы (17). Расчеты проводились в потенциале Хартри–Фока–Слэтера. Из таблицы видно, что водородоподобное приближение (17) дает для основных переходов вполне приемлемые результаты, не описывая, однако, некоторые переходы с малыми значениями $r_{n\ell, n'\ell'}$ (см. $r_{21,40}$). Заметим, что квазиклассические волновые функции дают более точный результат, чем водородоподобное приближение, для всех матричных элементов.

Таким образом, водородоподобное приближение (17) может оказаться грубым при описании деталей спектра поглощения, если в нем важны слабые линии (см. [184]).

2. Фотоионизация. Мы рассмотрели переходы, для которых начальное и конечное состояние электрона относятся к дискретному спектру. Рассмотрим теперь случай, когда конечное состояние (а также как конечное состояние, так и начальное) принадлежат непрерывному спектру. Процессы поглощения фотонов при таких переходах называются соответственно фотопоглощением (фотоионизацией) и тормозным поглощением. Сечения для таких переходов можно получить из формул для $\sigma_{\text{бв}}(\omega)$ заменой волновых функций $R_{n'\ell'}(r)$ на волновые функции непрерывного спектра $R_{\varepsilon'\ell'}(r)$, нормированные в соответствии с условиями § 3 гл. II (более аккуратное рассмотрение процессов фотоионизации см. например, в [221]). Сумму по квантовым числам n' при этом следует заменить на интеграл по энергии ε' . Кроме того, если при рассмотрении процессов фотоионизации пренебречь эффектами уширения уровней и отклонением заполнения электронных состояний от среднего в непрерывном спектре, то выражение для сечения фотопоглощения в нерелятивистском дипольном приближении принимает

вид

$$\sigma_{\text{bf}}(\omega) = \frac{3\pi}{4} c^3 \sigma_0 \sum_Q P_Q \sum_{n\ell, \ell'} N_{n\ell}^Q \int_{\varepsilon_0}^{\infty} [1 - f(\varepsilon')] \delta(\omega - \varepsilon' + \varepsilon_{n\ell}^Q) f_{n\ell, \varepsilon' \ell'}^Q d\varepsilon', \quad (18)$$

$$f_{n\ell, \varepsilon' \ell'}^Q = \begin{cases} \frac{2}{3} (\varepsilon' - \varepsilon_{n\ell}) \frac{(\ell + \ell' + 1)}{2(2\ell + 1)} (r_{n\ell, \varepsilon' \ell'})^2 & \text{при } \ell' = \ell \pm 1, \\ 0 & \text{при } \ell' \neq \ell \pm 1. \end{cases} \quad (19)$$

В релятивистском приближении имеем

$$\sigma_{\text{bf}}(\omega) = \frac{3\pi}{4} c^3 \sigma_0 \sum_Q P_Q \sum_{n\ell j, \ell' j'} N_{n\ell j}^Q \int_{\varepsilon_0}^{\infty} [1 - f(\varepsilon')] \delta(\omega - \varepsilon' + \varepsilon_{n\ell j}) f_{n\ell j, \varepsilon' \ell' j'}^Q d\varepsilon', \quad (20)$$

$$f_{n\ell j, \varepsilon' \ell' j'}^Q = \frac{1}{3} (\varepsilon' - \varepsilon_{n\ell j}) (2j' + 1) (\ell + \ell' + 1) W^2 \left(\ell' j' \ell j; \frac{1}{2} 1 \right) (r_{n\ell, \varepsilon' \ell'})^2. \quad (21)$$

Здесь ε_0 — граница непрерывного спектра, $f(\varepsilon') = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon' - \mu}{\theta}\right)}$ — функция распределения электронов непрерывного спектра (она соответствует выражению $\frac{N_{n' \ell'}}{2(2\ell' + 1)}$ в формуле (7)),

$$r_{n\ell, \varepsilon' \ell'} = \int_0^{r_0} R_{n\ell}(r) r R_{\varepsilon' \ell'}(r) dr. \quad (22)$$

Рассмотрим метод вычисления радиальных интегралов (22) для случая, когда используются кулоновские волновые функции. Очевидно, что основной вклад в значение интеграла $r_{n\ell, \varepsilon' \ell'}$ дает область значений r в районе максимума функции $R_{n\ell}(r)$. В соответствии с идеей метода пробного потенциала вычисления кулоновских функций $R_{n\ell}(r)$, потенциал $V(r)$ в области, где функция $R_{n\ell}(r)$ заметно отлична от нуля, можно заменить на кулоновский потенциал с внешней экранировкой

$$\tilde{V}(r) = \frac{Z_{n\ell}}{r} - A_{n\ell}.$$

В соответствии с этим при вычислении интегралов $r_{n\ell, \varepsilon' \ell'}$ в существенной для интегрирования области $r_1 \leq r \leq r_2$ в качестве функций

$R_{\varepsilon'\ell'}(r)$ естественно использовать радиальные функции, являющиеся решением уравнения Шрёдингера для потенциала $\tilde{V}(r)$:

$$R_{\varepsilon'\ell'}(r) = C_{\varepsilon'\ell'} F_{\varepsilon'\ell'}(r) + D_{\varepsilon'\ell'} G_{\varepsilon'\ell'}(r) \quad (r_1 \leq r \leq r_2). \quad (23)$$

Здесь $F_{\varepsilon'\ell'}(r)$ — частное решение уравнения Шрёдингера с потенциалом $\tilde{V}(r)$, которое при $r \rightarrow 0$ ведет себя как $r^{\ell'+1}$, а $G_{\varepsilon'\ell'}(r)$ — другое линейно независимое решение того же уравнения. Постоянные $C_{\varepsilon'\ell'}$ и $D_{\varepsilon'\ell'}$ следовало бы находить из условий сопряжения при $r = r_1$ функции $R_{\varepsilon'\ell'}(r)$, определяемой формулой (23), с решением уравнения Шрёдингера с потенциалом $V(r)$ в области $0 \leq r \leq r_1$. Если решение (23) использовать начиная со значений $r = 0$, то следует положить $D_{\varepsilon'\ell'} = 0$. Можно ожидать, что при небольших значениях r_1 второе слагаемое в (23) даст малый вклад в интеграл $r_{n\ell,\varepsilon'\ell'}$, особенно при небольших значениях главного квантового числа n . Справедливость этого предположения была проверена путем сравнения значений $r_{n\ell,\varepsilon'\ell'}$, получаемых непосредственно с помощью решений уравнения Шрёдингера $R_{n\ell}(r)$ и $R_{\varepsilon'\ell'}(r)$, со значениями, полученными рассматриваемым методом.

Если не учитывать отклонения потенциала $V(r)$ от $\tilde{V}(r)$ при $r \leq r_1$ и принять $D_{\varepsilon'\ell'} = 0$, тогда вместо (23) имеем

$$R_{\varepsilon'\ell'}(r) = C_{\varepsilon'\ell'} F_{\varepsilon'\ell'}(r), \quad (24)$$

где при $\varepsilon' \geq A_{n\ell}$

$$F_{\varepsilon'\ell'}(r) = r^{\ell'+1} e^{-ikr} F\left(\frac{i Z_{n\ell}}{k} + \ell' + 1, 2\ell' + 2, 2ikr\right). \quad (25)$$

Используя водородоподобные волновые функции для дискретного и непрерывного спектра, получаем [72]

$$\begin{aligned} f_{n\ell,\varepsilon'\ell'} = f_{n\ell,\varepsilon'\ell'+1} &= \frac{2^{4\ell'+5}}{3(n-\ell-1)!(n+\ell)!} \left(\frac{n}{Z_{n\ell}}\right)^4 \frac{\ell_{>}}{2\ell+1} f_n(\lambda) \lambda^{\ell'+4} \times \\ &\times [(n \pm \ell_{>})(n-1 \pm \ell_{>}) \varphi_{n-\ell'-2,\ell'}(\lambda) - \varphi_{n-\ell',\ell'}(\lambda)]^2 \prod_{s=1}^{\ell'} [(n^2 - s^2)\lambda + s^2], \end{aligned} \quad (26)$$

$$\lambda \equiv \lambda_{n\ell} = \frac{1}{\varepsilon' - \varepsilon_{n\ell}} \frac{Z_{n\ell}^2}{2n^2}, \quad \ell_{>} = \max(\ell, \ell');$$

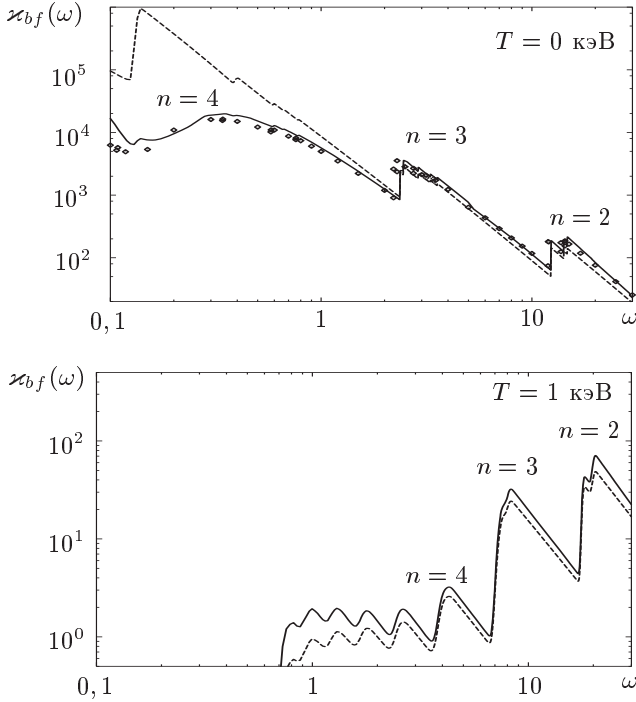


Рис. 5.2. Сечение фотоионизации в золоте ($\text{см}^2/\text{г}$) в зависимости от энергии фотонов в кэВ. Сплошная линия — расчеты по программе THERMOS с использованием численных волновых функций, пунктирная линия — водородоподобное приближение (26). На верхнем рисунке точками нанесены экспериментальные данные [148]

$$f_n(\lambda) = \begin{cases} \frac{\exp\left(-4n\sqrt{\frac{\lambda}{1-\lambda}} \arctg\sqrt{\frac{1-\lambda}{\lambda}}\right)}{1 - \exp\left(-2\pi n\sqrt{\frac{\lambda}{1-\lambda}}\right)}, & \lambda < 1; \\ \exp(-4n), & \lambda = 1; \\ \exp\left(-4n\sqrt{\frac{\lambda}{\lambda-1}} \operatorname{arcth}\sqrt{\frac{\lambda-1}{\lambda}}\right), & \lambda > 1. \end{cases}$$

Для случая $\ell = 1, \ell' = 0$ произведение $\prod_{s=1}^{\ell'} [(n^2 - s^2)\lambda + s^2]$ необходимо заменить на единицу. Функции $\varphi_{m\ell}(\lambda)$ вычисляются по рекуррент-

НЫМ СООТНОШЕНИЯМ

$$\varphi_{m\ell}(\lambda) = -(m-1)(m+2\ell)\varphi_{m-2,\ell}(\lambda) + 2[2\lambda(m+\ell-n) - m-\ell]\varphi_{m-1,\ell}(\lambda),$$

где $m = 0, 1, 2, \dots$, $\varphi_{0\ell}(\lambda) = 1$, $\varphi_{-1,\ell}(\lambda) = 0$.

На рис. 5.2 ($T = 0$) проведено сравнение экспериментальных значений сечения фотоионизации в золоте [148], полученных при нормальных условиях, с результатами расчетов в различных приближениях. Расчеты проводились для температуры $T = 1$ эВ и плотности $\rho = 0,1$ г/см³, так как сечения фотоионизации практически не зависят от температуры вещества в рассматриваемом диапазоне энергий фотонов $\hbar\omega > 0,1$ кэВ (здесь и в дальнейшем на графиках для краткости вместо $\hbar\omega$ указано ω). Зависимости от плотности при $T \sim 0$ также нет, так как сечения выражены в см²/г. В расчетах пороги фотоионизации и эффективные заряды вычислялись по модели Хартри–Фока–Слэтера с учетом релятивистских поправок по программе THERMOS.

Как можно видеть из графика, результаты, полученные с использованием численных волновых функций, хорошо согласуются с экспериментом во всем диапазоне энергий фотонов. Водородоподобное приближение, как и следовало ожидать, при $T = 0$ дает хорошие результаты для всех внутренних оболочек ($n \leq 3$), что позволяет значительно упростить вычисления при больших энергиях фотонов. При температуре $T = 1$ кэВ водородоподобное приближение согласуется с численным расчетом для всех учтенных оболочек ($n \leq 9$).

3. Тормозное поглощение. Для тормозного поглощения можно пренебречь отклонением чисел заполнения начального состояния от среднего, т.е. заменить P_Q , $\varepsilon_{n\ell}^Q$, $N_{n\ell}^Q$ на 1, ε и $2(2\ell+1)f(\varepsilon)$ соответственно, а также не учитывать релятивистские эффекты. В этом приближении сечение тормозного поглощения принимает вид

$$\sigma_{\text{т}}(\omega) = \frac{3\pi}{4} c^3 \sigma_0 \sum_{\ell} \sum_{\ell'=\ell\pm 1} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} 2(2\ell+1)f(\varepsilon)[1-f(\varepsilon')]\delta(\omega+\varepsilon-\varepsilon')f_{\varepsilon\ell,\varepsilon'\ell'}d\varepsilon d\varepsilon'. \quad (27)$$

Суммирование производится от $\ell = 0$ до $\ell = \ell_{\text{max}}$ (при $\ell > \ell_{\text{max}}$ область классического движения электрона оказывается за пределами атомной ячейки). При суммировании можно применить квадратурные формулы Гаусса, основанные на использовании полиномов Чебышева дискретной переменной [72, 80].

Для вычисления сил осцилляторов удобно воспользоваться матричным элементом ускорения:

$$f_{\varepsilon\ell,\varepsilon'\ell'} = \frac{2}{3} \frac{1}{(\varepsilon' - \varepsilon)^3} \left[\int_0^{r_0} R_{\varepsilon\ell}(r) \frac{dV(r)}{dr} R_{\varepsilon'\ell'}(r) dr \right]^2. \quad (28)$$

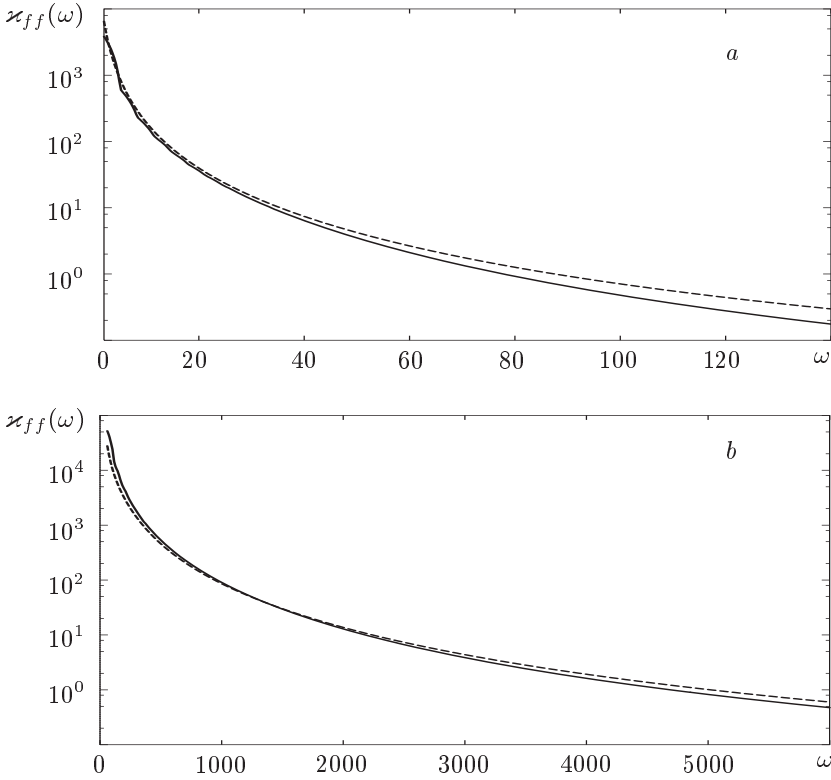


Рис. 5.3. Сечение тормозного поглощения в железе ($\text{см}^2/\text{г}$) в зависимости от энергии фотонов в эВ. Сплошная линия — расчеты по формуле (29), пунктирная линия — по программе STA [140]. Расчеты проведены при температуре $T = 20$ эВ и плотности $\rho = 10^{-4}$ г/см³ (а), а также при температуре $T = 600$ эВ и плотности $\rho = 8$ г/см³ (б)

В приближении Борна–Эльверта [101] с учетом вырождения сечение тормозного поглощения можно записать в виде

$$\sigma_{\text{ff}}(\omega) = 2,384 \cdot 10^6 \frac{\rho Z_0^2}{A x^3 \theta^2} \int_0^\infty f(\varepsilon) [1 - f(\varepsilon')] g(\varepsilon', \varepsilon) d\varepsilon, \quad (29)$$

где Z_0 — среднее число электронов непрерывного спектра,

$$g(\varepsilon', \varepsilon) = \frac{\sqrt{3}}{\pi} \sqrt{\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}} \ln \left(\frac{\sqrt{\varepsilon'} + \sqrt{\varepsilon}}{\sqrt{\varepsilon'} - \sqrt{\varepsilon}} \right) \frac{1 - \exp \left[-2\pi Z_0 / \sqrt{2\varepsilon'} \right]}{1 - \exp \left[-2\pi Z_0 / \sqrt{2\varepsilon} \right]}. \quad (30)$$

Расчеты сечений тормозного поглощения по формуле (29) для

плазмы железа в существенно разных областях по температуре и плотности приведены на рис. 5.3. Там же для сравнения приведены результаты расчетов с использованием численных волновых функций по программе STA [140]. При температуре $T = 20$ эВ и плотности $\rho = 10^{-4}$ г/см³ (разреженная низкотемпературная плазма, см. рис. 5.3а)) при вычислении сечений по волновым функциям используются специальные методы суммирования по квантовому числу ℓ , так как число слагаемых в (27) очень велико. При температуре $T = 600$ эВ и плотности $\rho = 8$ г/см³ (плотная высокотемпературная плазма, см. рис. 5.3б)), основная сложность заключается в численном интегрировании по энергии ε , так как при больших ε подинтегральные функции сильно осциллируют.

Как видно из рисунков, в области не слишком больших энергий фотонов ($\omega/\theta < 5$) результаты расчетов по волновым функциям и в приближении (29), (30) (типа Борна-Эльверта) дают практически совпадающие результаты.

4. Комптоновское рассеяние. Для сечения комптоновского рассеяния с учетом формулы Клейна-Нишины [67] и результатов [207] получена следующая интерполяционная формула [72]:

$$\sigma_s(\omega) = \sigma_0 Z_0 f(E, T), \quad (31)$$

где E — энергия фотона, T — температура вещества (E и T выражены в кэВ),

$$f(E, T) = \begin{cases} 1, & \text{при } T < 2 \text{ или } E < 0,25; \\ a(E)(T - 2) + b(E), & \text{при } T \geq 2 \text{ и } E \geq 0,25; \end{cases}$$

$$a(E) = \begin{cases} 2,04 \cdot 10^{-5} E - 6,44 \cdot 10^{-4} \sqrt{E} + 5,13 \cdot 10^{-3}, & E < 215; \\ 3,04 \cdot 10^{-5} E - 1,455 \cdot 10^{-4} \sqrt{E} + 1,53 \cdot 10^{-3}, & E \geq 215; \end{cases}$$

$$b(E) = \begin{cases} 6,622 \cdot 10^{-4} E - 5,365 \cdot 10^{-2} \sqrt{E} + 1,1116, & E < 215; \\ 8,455 \cdot 10^{-4} E - 5,157 \cdot 10^{-2} \sqrt{E} + 1,0273, & E \geq 215. \end{cases}$$

Полное сечение поглощения фотонов с учетом вынужденного излучения и процессов рассеяния определяется суммой

$$\sigma(\omega) = (1 - e^{-x}) [\sigma_{\text{бв}}(\omega) + \sigma_{\text{бг}}(\omega) + \sigma_{\text{н}}(\omega)] + \sigma_s(\omega), \quad x = \frac{\omega}{\theta}. \quad (32)$$

Для смеси элементов Z_i ($i=1, \dots, N$) с массовыми долями m_i ($\sum m_i = 1$) коэффициент поглощения в см²/г (непрозрачность) имеет вид

$$\kappa(\omega) = N_A \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{A_i} \sigma_i(\omega), \quad (33)$$

где N_A — постоянная Авогадро, A_i — атомный вес, $\sigma_i(\omega)$ — сечение поглощения для i -того элемента смеси (см. также [204, 196]).

Вклад различных процессов в росселандово среднее проиллюстрирован в табл. 5.2 на примере железа. Как видно из таблицы, линии

Таблица 5.2. Степень влияния различных процессов поглощения на росселандово среднее в плазме железа при температуре $T = 100$ эВ и различных плотностях. Приведены средние по Росселанду коэффициенты поглощения в $\text{см}^2/\text{г}$: κ_R — учтены все процессы; κ_R^{con} — расчет без учета линий; κ_R^{ff} — учтено только тормозное поглощение

$\rho, \text{г}/\text{см}^3$	κ_R	κ_R^{con}	κ_R^{ff}
0,0001	9,19	1,57	0,0094
0,001	38,6	11,4	0,0773
0,01	261	89,4	0,641
0,1	1240	551	4,48
1	2820	1760	27,5
7,86	4130	3190	171
50	8500	8400	785
1000	21600	21600	20900
10000	29700	29600	28400

определяют росселандов пробег при малых плотностях; при больших плотностях основным становится тормозное поглощение.

§ 3. Особенности поглощения фотонов в спектральных линиях

Из перечисленных в §2 процессов поглощения фотонов электронами наиболее сложным как с точки зрения теории, так и с точки зрения объема вычислений является процесс поглощения фотонов в спектральных линиях. Дело в том, что для учета линий необходимо, во-первых, детально описать структуру уровней (термов) огромного количества индивидуальных состояний ионов в плазме и найти вероятности реализации таких состояний. Во-вторых, структура термов дает лишь положение спектральных линий, а для определения их интенсивностей (сил осцилляторов) необходимо построить волновые функции всех состояний ионов в плазме. Наконец, сложнейшую задачу представляет собой вычисление формы (профиля) линий поглощения, которую определяют эффекты взаимодействия иона со свободными электронами и другими ионами плазмы, с полем излучения и эффект Доплера. Этим вопросам посвящено большое количество литературы, в том числе широко известные монографии и учебные пособия (см. например, [31]). Свою задачу авторы видят в построении таких

алгоритмов, которые позволили бы доводить вычисления до удовлетворительного результата даже при наличии сотен тысяч спектральных линий. В настоящем параграфе будет рассмотрено распределение вероятностей различных состояний ионов и положение спектральных линий. Вычислению профиля линий посвящен следующий параграф.

1. Распределение вероятностей возбужденных состояний ионов. Распределение вероятностей P_Q возбужденных состояний ионов для конфигурации Q с числами заполнения N_ν^Q (ν — набор квантовых чисел, определяющий одноэлектронный уровень) можно вычислить исходя из распределения Гиббса

$$P_Q = \frac{1}{\Omega} g_Q \exp \left(-\frac{E_Q - \mu N_Q}{\theta} \right),$$

где E_Q — энергия иона, μ — химический потенциал, $N_Q = \sum_\nu N_\nu^Q$, g_Q — статистический вес конфигурации Q :

$$g_Q = \prod_\nu C_{g_\nu}^{N_\nu^Q} = \prod_\nu \frac{g_\nu!}{N_\nu^Q! (g_\nu - N_\nu^Q)!};$$

Ω — статистическая сумма по всем конфигурациям ионов:

$$\Omega = \sum_Q g_Q \exp \left(-\frac{E_Q - \mu N_Q}{\theta} \right).$$

Для предварительной оценки наиболее вероятных конфигураций можно использовать биномиальное распределение [130]. В этом приближении вероятности заполнения уровней

$$p_\nu = \frac{1}{1 + \exp \left(\frac{\varepsilon_\nu - \mu}{\theta} \right)}$$

считаются независимыми, и полная вероятность реализации конфигурации Q с заданными числами заполнения N_ν^Q определяется биномиальным распределением

$$P_Q^{bin} = \prod_\nu C_{g_\nu}^{N_\nu^Q} p_\nu^{N_\nu^Q} (1 - p_\nu)^{g_\nu - N_\nu^Q}. \quad (1)$$

При использовании распределения Гиббса удобно вместо P_Q ввести обозначение

$$P_{ks} = \frac{P_k}{\Omega_k} g_{ks} \exp \left(-\frac{E_{ks} - E_{k_0s_0}}{\theta} \right), \quad (2)$$

где k — кратность ионизации конфигурации Q ($k = 0, 1, \dots, k_{\max} = Z$); s — номер возбужденного состояния ($s = 0, 1, 2, \dots$); k_0, s_0 — кратность ионизации и номер состояния наиболее вероятного иона (иона с числами заполнения наиболее близкими к средним значениям); P_{ks} — вероятность нахождения иона в состоянии s с кратностью ионизации k ($P_k = \sum_s P_{ks}$), Ω_k — соответствующая статистическая сумма:

$$\Omega_k = \sum_s g_{ks} \exp \left(-\frac{E_{ks} - E_{k_0 s_0}}{\theta} \right).$$

Вероятности P_{ks} и P_k удовлетворяют условиям нормировки

$$\sum_{ks} P_{ks} = 1, \quad \sum_k P_k = 1.$$

В расчетах обычно учитываются лишь те конфигурации Q , для которых P_Q больше некоторого заданного значения. Из этого условия определяются границы изменения чисел заполнения N_ν^Q .

Для определения вероятностей P_{ks} необходимо установить связь между ионизацией и химическим потенциалом. Предположим, что модель среднего атома дает правильное значение ионизации, тогда должно выполняться условие $\sum_k k P_k = Z_0$. Для определения P_k получаем следующую систему уравнений

$$\begin{cases} \frac{P_{k+1}}{P_k} = \exp(\tilde{\eta}) \frac{\Omega_{k+1}}{\Omega_k}, \\ \sum_k P_k = 1, \\ \sum_k k P_k = Z_0, \end{cases} \quad (3)$$

где $\tilde{\eta}$ — новое значение приведенного химического потенциала.

Чтобы найти величину $\zeta = e^{\tilde{\eta}}$, был использован метод Ньютона для уравнения

$$\zeta \frac{d \ln F}{d \zeta} = Z_0,$$

где

$$F = F(\zeta) = \zeta^{k_0} f_0(\zeta), \quad f_m(\zeta) = \sum_{k=0}^{k_{\max}} \zeta^{k-k_0} k^m \Omega_k$$

(суммирование по k удобно проводить начиная с $k = k_0$, увеличивая и уменьшая k до тех пор, пока соответствующие состояния не становятся маловероятными).

Схема итераций имеет вид

$$\zeta^{(p+1)} = \zeta^{(p)} \frac{f_0 f_2 + f_0^2 Z_0 - f_1^2}{f_0 f_2 + f_0 f_1 - f_1^2} \bigg|_{\zeta = \zeta^{(p)}}, \quad (4)$$

где начальное значение $\zeta^{(0)}$ вычисляется с помощью $\tilde{\eta}^{(0)} = \eta$, полученного по модели среднего атома. Итерационная схема (4) получена по аналогии со схемой для нахождения концентраций ионов в модели Саха (см. формулу (19) из §2 гл. VI).

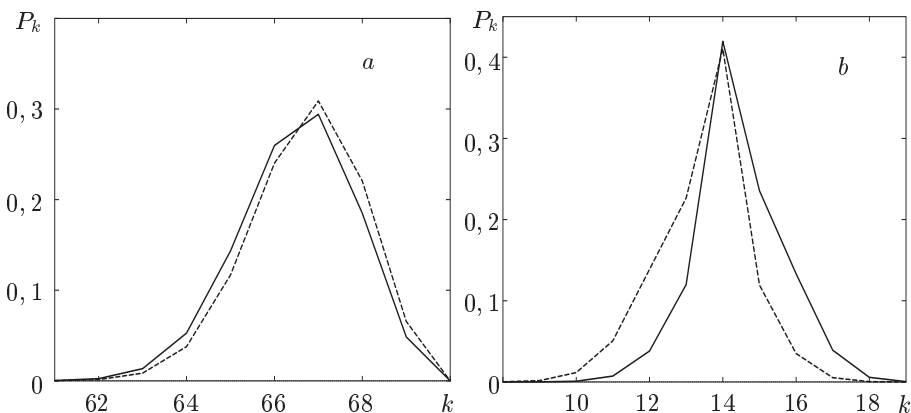


Рис. 5.4. Распределение вероятностей возбужденных состояний ионов в зависимости от кратности ионизации k для плазмы золота при плотности $\rho = 0,1$ г/см³ и температурах: (а) $T = 1$ кэВ, (б) $T = 50$ эВ. Сплошной линией обозначено распределение вероятностей, полученное по распределению Гиббса (2); штрихами нанесено биномиальное распределение (1)

В качестве примера рассмотрим распределение вероятностей возбужденных состояний ионов в золоте, вычисленное при различных температурах (см. рис. 5.4). Как можно видеть из рисунка, при температуре $T = 1$ кэВ биномиальное распределение и распределение Гиббса мало отличаются друг от друга, в то время как при температуре $T = 50$ эВ отличие существенно.

2. Положение спектральных линий. Для вычисления центра группы спектральных линий поглощения, соответствующих конфигурации $Q = \{N_\nu^Q\}$, рассмотрим конфигурацию $Q' = \{N_\nu^{Q'}\}$, отличаю-

щуюся от Q положением одного электрона:

$$N_\nu^{Q'} = \begin{cases} N_\nu^Q, & \nu \neq \alpha, \beta; \\ N_\nu^Q - 1, & \nu = \alpha; \\ N_\nu^Q + 1, & \nu = \beta. \end{cases}$$

В нерелятивистском приближении центр группы линий определяется разностью энергий конфигураций Q и Q' (см. формулу (24) из § 2 гл. III):

$$E_{Q'} - E_Q = I_\alpha - I_\beta + \sum_\nu N_\nu^Q (H_{\nu\beta} - H_{\nu\alpha}) + (H_{\alpha\alpha} - H_{\alpha\beta}). \quad (5)$$

Вычисляя E_Q по волновым функциям среднего атома, полученным, например, по модели Хартри–Фока–Слэтера, в наиболее простом приближении можно положить

$$\omega_{\alpha\beta} = E_{Q'} - E_Q. \quad (6)$$

В случае водородоподобных волновых функций, полагая $\nu = n\ell$, $\lambda = \bar{n}\bar{\ell}$ и сохраняя лишь первые члены в разложении E_Q по интегралам Слэтера, получаем простые выражения (см. гл. III, § 2, п. 3):

$$I_{n\ell} = \int_0^\infty R_{n\ell}(r) \left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} \right) R_{n\ell}(r) dr \approx \frac{Z_{n\ell}(Z_{n\ell} - 2Z)}{2n^2},$$

$$\begin{aligned} H_{n\ell, \bar{n}\bar{\ell}} &\approx F_{n\ell, \bar{n}\bar{\ell}}^{(0)} = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{1}{r_{>}} R_{n\ell}^2(r_1) R_{\bar{n}\bar{\ell}}^2(r_2) dr_1 dr_2 \approx \\ &\approx \frac{Z_{n\ell}}{n^2} - \frac{Z_{n\ell}}{2n^2\bar{n}} \sum_{s=1}^{s_{\max}} a_s \frac{M_{n\ell}^2(u_s)}{u_s} \sum_{s'=1}^{s_{\max}} a_{s'} u_{s'} \frac{M_{\bar{n}\bar{\ell}}^2(v_{ss'})}{v_{ss'}}, \end{aligned}$$

где

$$u_s = \frac{\bar{n}Z_{n\ell}}{\bar{n}Z_{n\ell} + nZ_{\bar{n}\bar{\ell}}} x_s, \quad v_{ss'} = x_{s'} + \frac{nZ_{\bar{n}\bar{\ell}}}{\bar{n}Z_{n\ell} + nZ_{\bar{n}\bar{\ell}}} x_s,$$

$$M_{n\ell}(x) = \sqrt{\frac{(n-\ell-1)!}{(n+\ell)!}} x^{\ell+1} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(x).$$

Релятивистские поправки можно учесть, полагая

$$\omega_{n\ell j, n'\ell' j'} = \omega_{n\ell, n'\ell'} + \varepsilon_{n'\ell' j'} - \varepsilon_{n'\ell'} - \varepsilon_{n\ell j} + \varepsilon_{n\ell}. \quad (7)$$

Для сил осцилляторов остаются справедливыми формулы (19), (21) из § 2.

3. Волновые функции атома и сложение моментов. В приближении центрального поля каждой электронной конфигурации Q соответствует набор состояний, отличающихся взаимной ориентацией орбитальных и спиновых моментов электронов. Отнесение всех этих состояний к одному и тому же энергетическому уровню иона (атома) возможно до тех пор, пока мы пренебрегаем спин-орбитальным взаимодействием, а также той частью электростатического взаимодействия между электронами, которая не учитывается в приближении центрально-симметричного поля.

Совместное рассмотрение таких взаимодействий представляет собой весьма сложную задачу, поэтому обычно используют теорию возмущений, причем считается, что одно из взаимодействий намного меньше другого. В таком приближении волновую функцию иона можно построить путем выбора определенной схемы сложения моментов на основе некоторого типа их векторной связи. Говоря о различных типах связи, подразумевают, по существу, только тот факт, что неучтенные в самосогласованном потенциале электростатическое и спин-орбитальное взаимодействия можно интерпретировать как связи разных типов между векторами орбитального $\vec{\ell}$ и спинового $\vec{s}$ моментов электрона.

Основная часть энергии спин-орбитального взаимодействия описывается выражением

$$V_{so} = -\frac{\alpha^2}{2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\vec{\ell} \cdot \vec{s}), \quad (8)$$

где $V(r)$ — потенциал, в котором движется электрон. Для большинства атомов спин-орбитальное взаимодействие, как правило, значительно меньше электростатического, поэтому им пренебрегают из-за наличия в (8) малого параметра α^2 . В таких случаях используют приближение LS -связи, при этом орбитальные и спиновые моменты связываются (складываются) независимо, а затем получают полный момент иона $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.

С ростом Z относительная роль спин-орбитального взаимодействия быстро возрастает, и понятия орбитального и спинового момента электрона в отдельности теряют смысл. Можно говорить лишь о полном моменте каждого электрона $\vec{j} = \vec{\ell} + \vec{s}$. В этом случае обычно используют приближение jj -связи, в котором сначала связывают моменты $\vec{\ell}_i$ и $\vec{s}_i$ в полный момент $\vec{j}_i$, а затем все эти индивидуальные моменты связываются в суммарный момент иона $\vec{J} = \sum \vec{j}_i$. Подробное описание соответствующих методов приведено в книгах [71, 25, 94].

Для многозарядных многоэлектронных ионов, находящихся в сильно возбужденном состоянии (возбуждены два и более электронов), приближение LS - или jj -связи, как правило, неприменимо, так как

спин-орбитальное взаимодействие и неучтенное в самосогласованном потенциале электростатическое взаимодействие — величины одного порядка (особенно для $p-d$ или $d-f$ переходов внутри оболочки). Во многих случаях необходимо также учитывать взаимодействие конфигураций и использовать многоконфигурационное приближение [94].

Мы рассмотрим некоторый сравнительно трудоемкий по вычислениям способ построения волновых функций ионов, который, тем не менее, является достаточно наглядным. Применяемый нами метод прямой диагонализации позволяет в одной манере получать различные приближения: LS -связь, jj -связь, а также связь промежуточного типа, выбирая различные представления для исходных функций.

Рассмотрим, например, связь промежуточного типа с использованием одноэлектронных функций в представлении $n\ell jm$. Для заданной конфигурации $Q = \{N_{n\ell}\}$ будем учитывать все ее подконфигурации $q = \{N_{n\ell jm}\}$ ($N_{n\ell jm} = 0$ или $N_{n\ell jm} = 1$) такие, что $\sum_{jm} N_{n\ell jm} = N_{n\ell}$.

Для каждой подконфигурации q можно построить однодетерминантную функцию

$$\Psi_{qM} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det ||\psi_i(\vec{r}_k, \sigma_k)||, \quad (9)$$

где $k = 1, 2, \dots, N$ (N — число электронов: $N = \sum N_{n\ell}$), а каждому i поставлены в соответствие квантовые числа $n\ell jm$, определяющие состояние электрона с волновой функцией

$$\psi_{n\ell jm}(\vec{r}, \sigma) = \frac{1}{r} R_{n\ell}(r) \sum_{m_\ell m_s} C_{\ell m_\ell \frac{1}{2} m_s}^{jm} (-1)^{m_\ell} Y_{\ell m_\ell}(\vartheta, \varphi) \chi_{\frac{1}{2} m_s}(\sigma). \quad (10)$$

Функции $\psi_{n\ell jm}$ могут быть получены путем решения уравнений Хартри–Фока–Слэтера и в этом случае являются собственными функциями гамильтониана

$$\hat{H}_0(\vec{r}) = -\frac{1}{2}\Delta - V(r), \quad (11)$$

где $V(r)$ — самосогласованный потенциал Хартри–Фока–Слэтера. Для многоэлектронного иона гамильтониан $\hat{H}$ не есть сумма гамильтонианов (11) по всем электронам, так как в (11) учтена лишь главная часть взаимодействия, которая может быть описана центрально-симметричным самосогласованным потенциалом. Оставшаяся нецентрально-симметричная часть, а также другие взаимодействия (в частности, спин-орбитальное) представляют собой поправки к $\hat{H}_0 = \sum_i \hat{H}_0(\vec{r}_i)$ и могут быть учтены по теории возмущений. Для определенности будем учитывать лишь основные поправки и положим [71]

$$\hat{H} = \sum_i \left[-\frac{1}{2}\Delta_i - \frac{Z}{r_i} \right] + \sum_{i < j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{\alpha^2}{2} \sum_i \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} (\vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i), \quad (12)$$

где, кроме электростатического взаимодействия электронов с ядром и между собой, учтено спин-орбитальное взаимодействие.

Однодетерминантная функция Ψ_{qM} будет собственной функцией оператора проекции полного момента на ось z , величина которой определяется по формуле

$$M = \sum_{n\ell jm} m N_{n\ell jm}.$$

Будем искать волновую функцию иона, которая будет собственной функцией для операторов $\hat{J}_z$, $\hat{J}^2$ и $\hat{H}$ в первом порядке теории возмущений. Как известно, в нашем случае достаточно, чтобы исконая функция $\Psi_{\gamma JM}$ была собственной функцией гамильтониана $\hat{H}$, тогда она будет собственной функцией для $\hat{J}^2$ и для $\hat{J}_z$ (см. [101]; дополнительный индекс γ введен для того, чтобы отличать решения с одними и теми же J и M). Представим функцию $\Psi_{\gamma JM}$ в виде линейной комбинации функций (9):

$$\Psi_{\gamma JM} = \sum_q C_{qM}^{\gamma J} \Psi_{qM}. \quad (13)$$

Коэффициенты разложения находим путем решения секулярного уравнения

$$\sum_{q'} C_{q'M}^{\gamma J} \left(\langle q | \hat{H} | q' \rangle - E \right) = 0, \quad (14)$$

где каждое собственное значение $E = E_{\gamma JM}$ и каждый собственный вектор $\{C_{qM}^{\gamma J}\}$ отвечают определенным значениям γ , J и M . Из условия независимости энергии E от M можно провести классификацию состояний и определить величины J и M для каждого решения. Если для определенных J и M таких векторов несколько, то для их отличия используем индекс γ .

Матрица $\langle q | \hat{H} | q' \rangle$ вычисляется следующим образом (см. [62, с. 171]). Если подконфигурации q и q' совпадают (диагональные элементы), то

$$\langle q | \hat{H} | q \rangle = \sum_{\alpha} N_{\alpha} (I_{\alpha} + \Delta E_{\alpha}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} N_{\alpha} N_{\beta} H_{\alpha\beta}, \quad (15)$$

где

$$\alpha = \{n\ell jm\}, \quad \beta = \{n'\ell'j'm'\},$$

$$\Delta E_{\alpha} = \frac{\zeta_{n_{\alpha}\ell_{\alpha}}}{2} \left[j_{\alpha}(j_{\alpha} + 1) - \ell_{\alpha}(\ell_{\alpha} + 1) - \frac{3}{4} \right],$$

$$\zeta_{n\ell} = -\frac{\alpha^2}{2} \int_0^{r_0} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} R_{n\ell}^2(r) dr.$$

Двухэлектронный матричный элемент определяется выражением

$$H_{\alpha\beta} = \langle \alpha\beta \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \alpha\beta \rangle - \langle \alpha\beta \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \beta\alpha \rangle,$$

где

$$\langle \alpha\beta \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \alpha\beta \rangle = \sum_{\sigma\sigma'} \iint \frac{\psi_{\alpha}^*(\vec{r}_1, \sigma) \psi_{\beta}^*(\vec{r}_2, \sigma') \psi_{\alpha}(\vec{r}_1, \sigma) \psi_{\beta}(\vec{r}_2, \sigma')}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2,$$

$$\langle \alpha\beta \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \beta\alpha \rangle = \sum_{\sigma\sigma'} \iint \frac{\psi_{\alpha}^*(\vec{r}_1, \sigma) \psi_{\beta}^*(\vec{r}_2, \sigma') \psi_{\alpha}(\vec{r}_2, \sigma') \psi_{\beta}(\vec{r}_1, \sigma)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

(в последнем выражении ненулевые члены соответствуют состояниям α и β с одинаковым направлением спина). Если подконфигурация q' получена из q изменением состояния только одного электрона (пусть в подконфигурации q он занимает состояние α , а в подконфигурации q' — состояние γ), тогда

$$\langle q' | \hat{H} | q \rangle = (-1)^P \sum_{\beta} N_{\beta} \left(\langle \alpha\beta \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \gamma\beta \rangle - \langle \alpha\beta \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \beta\gamma \rangle \right),$$

где P — число соответствующих перестановок для получения из подконфигурации q подконфигурации q' (см. [62]). Если выбрать некоторую нумерацию всех возможных состояний электронов, в которой $\alpha < \beta$, $\gamma < \delta$, то величина P будет равна сумме всех занятых состояний, находящихся как между α и β , так и между γ и δ .

В случае, когда изменено состояние двух электронов ($\alpha \rightarrow \gamma$, $\beta \rightarrow \delta$)

$$\langle q' | \hat{H} | q \rangle = (-1)^P \left(\langle \alpha\beta \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \gamma\delta \rangle - \langle \alpha\beta \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \delta\gamma \rangle \right).$$

В остальных случаях, при изменении состояний более чем двух электронов, $\langle q' | \hat{H} | q \rangle = 0$.

При вычислении матричных элементов $\langle \alpha\beta \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \gamma\delta \rangle$ с использованием одноэлектронных волновых функций (10) можно провести

интегрирование по угловым переменным и суммирование по спиновой переменной σ . В результате получаем

$$\begin{aligned} \langle \alpha\beta \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \gamma\delta \rangle &= \sum_{m_s m'_s} \sum_{\tilde{m}_\alpha \tilde{m}_\beta \tilde{m}_\gamma \tilde{m}_\delta} \delta_{m_\alpha - m_\gamma, m_\delta - m_\beta} (-1)^{m_\alpha + m_\delta - m_s - m'_s} \times \\ &\times C_{\ell_\alpha \tilde{m}_\alpha}^{j_\alpha m_\alpha} C_{\ell_\beta \tilde{m}_\beta}^{j_\beta m_\beta} C_{\ell_\gamma \tilde{m}_\gamma}^{j_\gamma m_\gamma} C_{\ell_\delta \tilde{m}_\delta}^{j_\delta m_\delta} C_{\ell_\alpha \tilde{m}_\alpha}^{j_\alpha m_\alpha} C_{\ell_\beta \tilde{m}_\beta}^{j_\beta m_\beta} C_{\ell_\gamma \tilde{m}_\gamma}^{j_\gamma m_\gamma} C_{\ell_\delta \tilde{m}_\delta}^{j_\delta m_\delta} \times \\ &\times \sum_k D_{\ell_\alpha, m_\alpha - m_s; \ell_\gamma, m_\gamma - m_s}^k D_{\ell_\beta, m_\beta - m'_s; \ell_\delta, m_\delta - m'_s}^k R_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(k)}, \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} D_{\ell\tilde{m}, \ell'\tilde{m}'}^k &= (-1)^{\tilde{m} - \tilde{m}'} \sqrt{(2\ell + 1)(2\ell' + 1)} \times \\ &\times \begin{pmatrix} \ell & k & \ell' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & k & \ell' \\ -\tilde{m} & \tilde{m} - \tilde{m}' & \tilde{m}' \end{pmatrix}, \\ R_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(k)} &= \iint \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} R_{n_\alpha \ell_\alpha}(r_1) R_{n_\beta \ell_\beta}(r_2) R_{n_\gamma \ell_\gamma}(r_1) R_{n_\delta \ell_\delta}(r_2) dr_1 dr_2. \quad (16) \end{aligned}$$

Вычисление собственных значений и собственных векторов можно проводить на основе стандартных процедур, например, методом Якоби.

ПРИМЕР. Рассмотрим более подробно случай двух p -электронов в одноконфигурационном приближении, предполагая промежуточный тип связи, т.е. считая, что поправки за счет спин-орбитального взаимодействия и нецентрально-симметричной части электростатического взаимодействия — одного порядка. Два p -электрона могут занимать 6 различных состояний с разными квантовыми числами j, m ($j = 1/2, m = \pm 1/2$; $j = 3/2, m = \pm 1/2, \pm 3/2$). Одноэлектронные волновые функции этих состояний определяются по формуле (10), а однодетерминантные функции подконфигурации q , где заняты состояния $\nu_1 = j_1 m_1$ и $\nu_2 = j_2 m_2$, имеют вид

$$\Psi_{qM} = \Psi_{00} \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{\nu_1}(\vec{r}_1, \sigma_1) & \psi_{\nu_1}(\vec{r}_2, \sigma_2) \\ \psi_{\nu_2}(\vec{r}_1, \sigma_1) & \psi_{\nu_2}(\vec{r}_2, \sigma_2) \end{vmatrix},$$

где Ψ_{00} — волновая функция ионного остова, состоящая из полностью заполненных оболочек (взаимодействием конфигураций пренебрегаем).

Так как $M = m_1 + m_2$, то, например, для $M = 2$ имеют место две различных однодетерминантных функции с $j_1 = 3/2, m_1 = 3/2$; $j_2 = 3/2, m_2 = 1/2$ и $j_1 = 3/2, m_1 = 3/2$; $j_2 = 1/2, m_2 = 1/2$. Матрица

$\langle q|H|q' \rangle$ при $M = 2$ имеет вид

q q'	$\frac{3}{2} + \frac{3}{2}; \frac{3}{2} + \frac{1}{2}$	$\frac{3}{2} + \frac{3}{2}; \frac{1}{2} + \frac{1}{2}$
$\frac{3}{2} + \frac{3}{2}; \frac{3}{2} + \frac{1}{2}$	$F_0 - 3F_2 + \zeta$	$-\sqrt{8}F_2$
$\frac{3}{2} + \frac{3}{2}; \frac{1}{2} + \frac{1}{2}$	$-\sqrt{8}F_2$	$F_0 - F_2 - \zeta/2$

Здесь

$$\zeta = -\frac{\alpha^2}{2} \int \frac{V'(r)}{r} R_{n\ell}^2(r) dr, \quad F_0 = R_{n\ell n\ell, n\ell n\ell}^{(0)}, \quad F_2 = \frac{1}{25} R_{n\ell n\ell, n\ell n\ell}^{(2)},$$

где $R_{n\ell n\ell, n\ell n\ell}^{(k)}$ — слэтеровские интегралы (16) для оболочки с главным квантовым числом n и орбитальным числом $\ell = 1$. Заметим, что вычисляется энергия только двух p -электронов. Диагонализация этой матрицы дает два терма

$$\left. \begin{matrix} {}^1D'_2 \\ {}^3P'_2 \end{matrix} \right\} = F_0 - 2F_2 + \zeta/4 \pm \sqrt{9F_2^2 - \frac{3}{2}F_2\zeta + \frac{9}{16}\zeta^2}$$

(используются традиционные обозначения с указанием доминирующего терма).

Для $M = 1$ имеем

q q'	$\frac{3}{2} + \frac{3}{2}; \frac{3}{2} - \frac{1}{2}$	$\frac{3}{2} + \frac{3}{2}; \frac{1}{2} - \frac{1}{2}$	$\frac{3}{2} + \frac{1}{2}; \frac{1}{2} + \frac{1}{2}$
$\frac{3}{2} + \frac{3}{2}; \frac{3}{2} - \frac{1}{2}$	$F_0 - 3F_2 + \zeta$	$-\sqrt{2}F_2$	$-\sqrt{6}F_2$
$\frac{3}{2} + \frac{3}{2}; \frac{1}{2} - \frac{1}{2}$	$-\sqrt{2}F_2$	$F_0 - 4F_2 - \zeta/2$	$\sqrt{3}F_2$
$\frac{3}{2} + \frac{1}{2}; \frac{1}{2} + \frac{1}{2}$	$-\sqrt{6}F_2$	$\sqrt{3}F_2$	$F_0 - 2F_2 - \zeta/2$

Диагонализация дает, кроме уже полученных двух решений, дополнительный терм

$${}^3P'_1 = F_0 - 5F_2 + \zeta/2.$$

И, наконец, для $M = 0$ имеем

$\begin{smallmatrix} q \\ q' \end{smallmatrix}$	$\frac{3}{2} + \frac{3}{2}; \frac{3}{2} - \frac{3}{2}$	$\frac{3}{2} + \frac{1}{2}; \frac{3}{2} - \frac{1}{2}$	$\frac{3}{2} + \frac{1}{2}; \frac{1}{2} - \frac{1}{2}$	$\frac{3}{2} - \frac{1}{2}; \frac{1}{2} + \frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} + \frac{1}{2}; \frac{1}{2} - \frac{1}{2}$
$\frac{3}{2} + \frac{3}{2}; \frac{3}{2} - \frac{3}{2}$	$F_0 + F_2 + \zeta$	$-4F_2$	$-\sqrt{2}F_2$	$-\sqrt{2}F_2$	$5F_2$
$\frac{3}{2} + \frac{1}{2}; \frac{3}{2} - \frac{1}{2}$	$-4F_2$	$F_0 + F_2 + \zeta$	$-\sqrt{2}F_2$	$-\sqrt{2}F_2$	$-5F_2$
$\frac{3}{2} + \frac{1}{2}; \frac{1}{2} - \frac{1}{2}$	$-\sqrt{2}F_2$	$-\sqrt{2}F_2$	$F_0 - 3F_2 + \zeta/2$	$2F_2$	0
$\frac{3}{2} - \frac{1}{2}; \frac{1}{2} + \frac{1}{2}$	$-\sqrt{2}F_2$	$-\sqrt{2}F_2$	$2F_2$	$F_0 - 3F_2 + \zeta/2$	0
$\frac{1}{2} + \frac{1}{2}; \frac{1}{2} - \frac{1}{2}$	$5F_2$	$-5F_2$	0	0	$F_0 - 2\zeta$

Диагонализация этой матрицы дает, дополнительно к полученным, следующие термы

$$\left. \begin{smallmatrix} 1S'_0 \\ 3P'_0 \end{smallmatrix} \right\} = F_0 + \frac{5}{2}F_2 - \zeta/2 \pm \sqrt{\frac{225}{4}F_2^2 + \frac{15}{2}F_2\zeta + \frac{9}{4}\zeta^2}.$$

Численные результаты для различных конфигураций np^2 ионов алюминия, железа, молибдена и золота, полученные путем прямой диагонализации рассматриваемых матриц (они совпадают с расчетами по аналитическим формулам), приведены в таблице 5.3. Энергии термов

Таблица 5.3. Энергии термов в атомных единицах для различных конфигураций np^2 ионов алюминия, железа, молибдена и золота

терм	J	Al	Fe	Mo	Au
$3P'$	0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
	1	0,0084	0,0410	0,0695	0,5300
	2	0,0230	0,0849	0,1153	0,6037
$1D'$	2	0,2183	0,2324	0,2411	1,1892
$1S'$	0	0,5212	0,4640	0,3974	1,3566

выражены в атомных единицах и отсчитаны от минимальной энергии по конфигурации. Значения интегралов Слэтера и параметров ζ , вычисленных по модели Хартри–Фока–Слэтера для соответствующих конфигураций, приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4. Интегралы Слэтера и параметры ζ в атомных единицах для конфигураций np^2 ионов алюминия, железа, молибдена и золота (см. табл. 5.3)

Элемент	n	Конфигурация (нижние оболочки полностью запол- нены)	$R_{n1n1,n1n1}^0$	$R_{n1n1,n1n1}^2$	ζ
Al	2	$2s^2 2p^2$	1,79271	0,84045	0,00151
Fe	3	$3s^2 3p^2$	1,25282	0,63666	0,00551
Mo	4	$4s^2 4p^2$	0,80900	0,43070	0,07596
Au	5	$5s^2 5p^2$	0,90334	0,49448	0,40953

Из таблиц видно, что величина мультиплетного расщепления достигает 35 эВ для золота, что гораздо больше ширины спектральной линии (см. далее § 4). Эффекты мультиплетного расщепления особенно важны, когда основной вклад в росселандов пробег дают $p - d$ и $d - f$ переходы многоэлектронных ионов (см. § 5). В этом случае число компонент мультиплета достигает нескольких сотен.

§ 4. Форма спектральных линий

В силу того, что ион в возбужденном состоянии может существовать только в течение некоторого конечного промежутка времени τ , энергия иона в этом состоянии согласно известному соотношению неопределенностей для энергии определена с точностью до $\Delta E \sim \hbar/\tau$. Поэтому спектральная линия не может быть монохроматической, а представляет собой набор монохроматических линий, т.е. имеет некоторую форму. Вероятность поглощения фотона в единицу времени с частотой в интервале $\omega, \omega + d\omega$ при переходе иона из состояния a в состояние b будет равна

$$W(\omega) d\omega = W_{ab} J(\omega) d\omega, \quad (1)$$

где W_{ab} — полная вероятность перехода (в единицу времени) из состояния a в состояние b , т.е.

$$\int W(\omega) d\omega = W_{ab},$$

что эквивалентно нормировке $\int J(\omega) d\omega = 1$. Выражение для вероятности перехода W_{ab} приведено в § 2. Здесь же мы будем интересоваться лишь относительным распределением интенсивности $J(\omega)$.

В рамках классической электродинамики распределение интенсивности спектральной линии описывается дисперсионной формулой Лоренца

$$J(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma/2}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma/2)^2} \quad (2)$$

(ω_0 — положение центра спектральной линии, величина γ называется шириной линии). Квантово-механическое рассмотрение взаимодействия свободного атома с электромагнитным полем также приводит к формуле (2). Величина γ в этом случае называется *естественной (или радиационной) шириной* линии. В общем случае, когда профиль линии не является лоренцевским, шириной линии называют расстояние между точками контура, в которых интенсивность равна половине максимального значения.

Естественная ширина линии γ для перехода атома из состояния a в состояние b согласно квантовой теории равна сумме ширин начального и конечного состояний: $\gamma = \gamma_a + \gamma_b$, где $\gamma_a = 1/\tau_a$, τ_a — среднее время жизни атома в состоянии a ; $\gamma_b = 1/\tau_b$, τ_b — среднее время жизни атома в состоянии b . Существуют также и другие причины, приводящие к уширению спектральных линий. Перечислим основные из них.

Во-первых, столкновения электронов (а также ионов) с рассматриваемым ионом уменьшают время жизни иона в данном возбужденном состоянии.

Во-вторых, электрические поля в плазме расщепляют и смещают энергетические уровни. Поэтому вместо одной линии с определенной частотой появляется много линий с близкими частотами, испускаемых разными ионами. Такой эффект называют *штарковским уширением* линий.

Далее, в результате хаотического теплового движения излучающих ионов возникает смещение частоты спектральной линии, испускаемой движущимся ионом. Это так называемое *доплеровское уширение* линий.

Кроме того, некоторый вклад в уширение линий может дать конкурирующий с испусканием фотонов процесс автоионизации (эффект Оже). В рассматриваемой области температур и плотностей этот эффект, как правило, можно не учитывать.

При термодинамическом равновесии форма линий поглощения совпадает с формой линий испускания. Благодаря тому, что спектральные линии не строго монохроматичны, а занимают некоторую полосу частот, дискретно-дискретные переходы могут оказывать значительное влияние на величину среднего по Росселанду пробега фотонов, так как количество спектральных линий для элементов с большим Z может быть огромным.

1. Эффект Доплера. Наиболее простым из эффектов, приводящих к уширению спектральных линий, является эффект Доплера.

Пусть $J(\omega) d\omega$ — распределение интенсивности без учета эффекта Доплера. Если ион испускает спектральную линию с частотой ω' и движется со скоростью v в направлении луча зрения к наблюдателю, то в неподвижной системе координат будет наблюдаться спектральная линия с частотой $\omega = \omega'(1 + v/c)$. Это означает, что распределение интенсивности спектральной линии при заданных значениях ω' и v будет равно $\delta(\omega - \omega'(1 + v/c)) d\omega$.

Если $W(v)$ — нормированная на единицу функция распределения ионов по проекциям скоростей на выделенное направление, то вероятность того, что ион, скорость которого в направлении луча зрения лежит в интервале $(v, v+dv)$, испустит спектральную линию с частотой в интервале $(\omega', \omega' + d\omega')$, будет равна произведению $J(\omega') d\omega' W(v) dv$. Поэтому распределение интенсивности в неподвижной системе координат с учетом эффекта Доплера имеет вид

$$J_1(\omega) d\omega = d\omega \int \delta\left(\omega - \omega' \left(1 + \frac{v}{c}\right)\right) J(\omega') W(v) d\omega' dv.$$

После интегрирования по ω' , полагая $1/(1 + \frac{v}{c}) \approx 1 - \frac{v}{c}$, получим

$$J_1(\omega) \approx \int J\left(\omega - \omega \frac{v}{c}\right) W(v) dv.$$

В случае максвелловского распределения скоростей ионов

$$W(v) dv = \sqrt{\frac{M}{2\pi\theta}} \exp\left(-\frac{Mv^2}{2\theta}\right) dv, \quad (3)$$

где $M = 1836 A$ — масса иона, A — атомный вес, имеем

$$J_1(\omega) = \frac{1}{\sqrt{\pi}D} \int_0^\infty J(\omega - s) e^{-s^2/D^2} ds, \quad (4)$$

где

$$D = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{2\theta}{M}}.$$

2. Электронное уширение в ударном приближении. Учету влияния на форму линии взаимодействия излучающего иона с другими ионами и с электронами посвящено большое количество работ (см. [114, 161, 151, 31, 60]). Мы ограничимся рассмотрением двух предельных случаев, первый из которых соответствует взаимодействию

медленных частиц с излучающим атомом (статистическая теория), а второй — взаимодействию быстрых частиц (ударная теория).

В первом случае взаимодействие мало меняется за время, характерное для рассматриваемого процесса поглощения фотонов, т.е. оно является квазистатическим и приводит в основном к сдвигу линий. Распределение интенсивности линии $J(\omega) d\omega$ в этом случае равно вероятности того, что положение линии с учетом взаимодействия с возмущающими частицами будет заключено в интервале $\omega, \omega + d\omega$. В нашей области температур и плотностей статистическая теория хорошо описывает взаимодействие с ионами, так как среднее время жизни возбужденных состояний иона гораздо меньше времени, за которое ион пролетает расстояние порядка среднего расстояния между ионами.

Элементарное изложение ударной теории впервые было дано Лоренцем. Согласно Лоренцу возмущающие частицы при столкновении с излучающим атомом полностью прекращают процесс излучения, что и приводит к нарушению монохроматичности излучения.

Предположим, что атом испускает излучение частоты ω_0 в промежутке времени от 0 до T . Тогда распределение амплитуд, которое можно получить с помощью разложения в интеграл Фурье,

$$J(\omega, T) \sim \int_0^T e^{i(\omega - \omega_0)t} dt = \left. \frac{e^{i(\omega - \omega_0)t} - 1}{i(\omega - \omega_0)} \right|_{t=0}^{t=T}.$$

Если бы наблюдался единичный акт излучения, то распределение интенсивности по частотам было бы пропорционально $|J(\omega, T)|^2 d\omega$. Однако наблюдаемая линия представляет собой смесь излучений от многих атомов, излучающих в течение различных промежутков времени, в среднем равных τ — величине, обратно пропорциональной частоте столкновений ν_c . Вероятность того, что данный атом излучает в течение T , есть $(1/\tau) e^{-T/\tau}$. Поэтому распределение интенсивности наблюдаемой линии будет равно

$$J(\omega) = \frac{1}{\tau} \int_0^\infty |J(\omega, T)|^2 e^{-T/\tau} dT \sim \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \nu_c^2}.$$

Мы получили дисперсионную кривую Лоренца, полная ширина которой на половине максимума интенсивности равна $2\nu_c$.

Мы не будем здесь излагать строгую теорию уширения спектральных линий в плазме — этому вопросу посвящено достаточно много работ (см., например, [101, 31]). Для того, чтобы пояснить, как можно получить распределение интенсивности спектральной линии с учетом

взаимодействия излучающего иона с электронами, ионами и полем излучения, будем следовать идеям Вайскопфа и Вигнера, изучавших форму линий при спонтанных переходах.

Рассмотрим квантовомеханическую систему, состоящую из иона (находящегося в электрическом поле напряженности $\vec{F}$), свободных электронов и поля излучения. Полный гамильтониан системы

$$H = H_i + H_e + H_r + H_{ie} + H_{ir} + H_{er}, \quad (5)$$

где H_i — гамильтониан рассматриваемого иона в поле $\vec{F}$, создаваемом другими ионами, H_e — гамильтониан свободных электронов, H_r — гамильтониан поля излучения; H_{ie} , H_{ir} , H_{er} описывают взаимодействие иона со свободными электронами, иона с полем излучения и свободных электронов с полем излучения соответственно. Член H_{er} слабо влияет на форму линий, и в дальнейшем будем им пренебрегать, как это обычно делают при изучении уширения линий.

Обозначим через $\psi_n^{(i)}$ и ε_n собственные функции и собственные значения энергии гамильтониана иона H_i . Пусть в начальный момент времени $t = 0$ ион находился в одном из стационарных состояний $\psi_{n_1}^{(i)}$. Будем изучать поглощение фотонов с частотами ω_r , близкими к некоторой резонансной частоте $\omega_0 = (\varepsilon_{n_2} - \varepsilon_{n_1})/\hbar$. При этом будем предполагать, что имеются частоты $\omega_{\ell m} = (\varepsilon_\ell - \varepsilon_m)/\hbar$, близкие к рассматриваемой частоте ω_0 . Такой случай может встретиться, когда верхний или нижний уровень состоят из ряда близко отстоящих уровней.

Для выяснения влияния вырождения на форму линий рассмотрим простейшую характерную задачу: нижний уровень иона n_1 не вырожден, а верхний уровень состоит из ряда близко отстоящих уровней $\varepsilon_{n_2 s}$ ($s = 1, 2, \dots$), причем частоты других переходов $\omega_{\ell m} = \varepsilon_\ell - \varepsilon_m$ сильно отличаются от частот $\omega_{0s} = \varepsilon_{n_2 s} - \varepsilon_{n_1}$ при $\ell \neq n_2$, $m \neq n_1$.

Для решения уравнения Шрёдингера

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H \Psi$$

(Ψ — волновая функция системы) воспользуемся теорией возмущений. Для этого удобно представить гамильтониан (5) в виде

$$H = H_0 + H',$$

где

$$\left. \begin{aligned} H_0 &= H_i + H_e + H_r + \langle n_1 | H_{ie} | n_1 \rangle, \\ H' &= H_{ir} + H_{ie} - \langle n_1 | H_{ie} | n_1 \rangle \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

(n_1 соответствует начальному состоянию иона). Мы будем считать возмущающий гамильтониан H' малым по сравнению с H_0 .

Собственные функции гамильтониана H_0 имеют вид

$$\psi_{n\lambda\nu}^{(0)} = \psi_n^{(i)} \psi_\lambda^{(e)} \psi_\nu^{(r)}.$$

Здесь $\psi_n^{(i)}$, $\psi_\lambda^{(e)}$, $\psi_\nu^{(r)}$ — собственные функции гамильтонианов H_i , $H_e + \langle n_1 | H_{ie} | n_1 \rangle$ и H_r соответственно:

$$H_i \psi_n^{(i)} = \varepsilon_n \psi_n^{(i)}, \quad (7)$$

$$[H_e + \langle n_1 | H_{ie} | n_1 \rangle] \psi_\lambda^{(e)} = \varepsilon_\lambda \psi_\lambda^{(e)}, \quad (8)$$

$$H_r \psi_\nu^{(r)} = \varepsilon_\nu \psi_\nu^{(r)}. \quad (9)$$

Таким образом,

$$H_0 \psi_{n\lambda\nu}^{(0)} = \varepsilon_{n\lambda\nu} \psi_{n\lambda\nu}^{(0)}, \quad \varepsilon_{n\lambda\nu} = \varepsilon_n + \varepsilon_\lambda + \varepsilon_\nu.$$

Разложим теперь волновую функцию системы $\Psi(t)$ по функциям $\psi_{n\lambda\nu} = \psi_{n\lambda\nu}^{(0)} \exp(-\frac{i}{\hbar} \varepsilon_{n\lambda\nu} t)$:

$$\Psi(t) = \sum_{n\lambda\nu} a_{n\lambda\nu}(t) \psi_{n\lambda\nu}(t).$$

Здесь коэффициенты разложения $a_{n\lambda\nu}(t)$ удовлетворяют уравнениям

$$i\hbar \dot{a}_{n\lambda\nu} = \sum_{n'\lambda'\nu'} \langle n\lambda\nu | H' | n'\lambda'\nu' \rangle \exp\left[\frac{i}{\hbar} (\varepsilon_{n\lambda\nu} - \varepsilon_{n'\lambda'\nu'}) t\right] a_{n'\lambda'\nu'}(t). \quad (10)$$

Матричные элементы $\langle n\lambda\nu | H' | n'\lambda'\nu' \rangle$ имеют вид

$$\begin{aligned} \langle n\lambda\nu | H' | n'\lambda'\nu' \rangle &= \langle n\nu | H_{ir} | n'\nu' \rangle \cdot \delta_{\lambda\lambda'} + \\ &+ \langle n\lambda | H_{ie} | n'\lambda' \rangle \cdot \delta_{\nu\nu'} - \langle n_1\lambda | H_{ie} | n_1\lambda' \rangle \cdot \delta_{nn'} \delta_{\nu\nu'} \end{aligned} \quad (11)$$

(мы воспользовались ортонормированностью системы функций $\psi_n^{(i)}$, $\psi_\lambda^{(e)}$, $\psi_\nu^{(r)}$ в некотором достаточно большом объеме). Будем решать систему уравнений (10) с начальными условиями

$$a_{p\lambda\nu}(0) = \begin{cases} 1, & \text{если } (n\lambda\nu) = (n_1\lambda_1\nu_1), \\ 0, & \text{если } (n\lambda\nu) \neq (n_1\lambda_1\nu_1). \end{cases}$$

Так как решить уравнения (10) в общем случае невозможно, мы будем решать их приближенно, пренебрегая рядом членов в правых

частях уравнений. При этом будем исходить из следующего качественного описания поведения функций $a_{n\lambda\nu}(t)$. При не слишком больших значениях t до тех пор, пока $|a_{n_1\lambda_1\nu_1}| \gg |a_{n\lambda\nu}|$, функции $|a_{n_1\lambda_1\nu_1}(t)|$ падают, а функции $|a_{n\lambda\nu}(t)|$ при $(n\lambda\nu) \neq (n_1\lambda_1\nu_1)$ растут за счет переходов из начального состояния $(n_1\lambda_1\nu_1)$.

Обычно вероятность перехода за счет взаимодействия со свободными электронами велика лишь в том случае, когда энергия иона в результате взаимодействия меняется незначительно — неупругие столкновения с большой передачей энергии маловероятны. В силу того, что начальный уровень с энергией ε_{n_1} невырожден, наиболее существенными будут переходы, соответствующие матричным элементам $\langle n_1\lambda|H_{ie}|n_1\lambda_1\rangle$. Но в выражении для матричного элемента $\langle n\lambda\nu|H'|n_1\lambda_1\nu_1\rangle$ согласно (11) матричные элементы вида $\langle n_1\lambda|H_{ie}|n_1\lambda_1\rangle$ сокращаются. Поэтому для не слишком больших значений t вероятность перехода из начального состояния определяется, в основном, взаимодействием с излучением, и из всех функций $a_{n\lambda\nu}(t)$ быстрее всего будут расти функции $a_{n_{2s}\lambda_2\nu_2}(t)$, соответствующие резонансному поглощению фотонов с частотой $\omega_r = (\varepsilon_{n_{2s}} - \varepsilon_{n_1})/\hbar$.

Таким образом, в течение достаточно большого промежутка времени наибольшими из функций будут функции $|a_{n_1\lambda_1\nu_1}(t)|$ и $|a_{n_{2s}\lambda_1\nu_2}(t)|$. Будем приближенно решать систему уравнений (10) для таких промежутков времени, в течение которых функции $|a_{n_1\lambda_1\nu_1}(t)|$ и $|a_{n_{2s}\lambda_1\nu_2}(t)|$ будут в среднем больше остальных. Следовательно, в течение рассматриваемого промежутка времени можно пренебречь переходами между состояниями, не включающими состояний $(n_1\lambda_1\nu_1)$ и $(n_{2s}\lambda_1\nu_2)$. В результате приходим к следующей системе уравнений:

$$\left\{ \begin{aligned} i\hbar\dot{a}_{n_1\lambda_1\nu_1}(t) &= \sum_{n\lambda\nu} \langle n_1\lambda_1\nu_1|H|n\lambda\nu\rangle \exp\left[\frac{it}{\hbar}(\varepsilon_{n_1\lambda_1\nu_1} - \varepsilon_{n\lambda\nu})\right] a_{n\lambda\nu}, \\ i\hbar\dot{a}_{n_{2s}\lambda_1\nu_2}(t) &= \sum_{n\lambda\nu} \langle n_{2s}\lambda_1\nu_2|H'|n\lambda\nu\rangle \exp\left[\frac{it}{\hbar}(\varepsilon_{n_{2s}\lambda_1\nu_2} - \varepsilon_{n\lambda\nu})\right] a_{n\lambda\nu}, \\ i\hbar\dot{a}_{n\lambda\nu}(t) &= \langle n\lambda\nu|H'|n_1\lambda_1\nu_1\rangle \exp\left[\frac{it}{\hbar}(\varepsilon_{n\lambda\nu} - \varepsilon_{n_1\lambda_1\nu_1})\right] + \\ &+ \sum_s \langle n\lambda\nu|H'|n_{2s}\lambda_1\nu_2\rangle \exp\left[\frac{it}{\hbar}(\varepsilon_{n\lambda\nu} - \varepsilon_{n_{2s}\lambda_1\nu_2})\right]. \end{aligned} \right. \quad (12)$$

В последнем из уравнений $(n\lambda\nu) \neq (n_1\lambda_1\nu_1)$, $(n\lambda\nu) \neq (n_{2s}\lambda_1\nu_2)$ и нет суммы по различным значениям ν_2 в силу того, что мы пренебрегаем матричными элементами, в которых грубо нарушается закон сохранения

ния энергии, то есть разность $\varepsilon_{n\lambda\nu} - \varepsilon_{n_{2s}\lambda_1\nu_1}$ велика (мы пренебрегаем матричными элементами $\langle n\nu_1|H_{ir}|n_2\nu_2\rangle$ и $\langle n_1\lambda_1|H_{ie}|n\lambda_1\rangle$ при $n \neq n_1$, а также $\langle n_2\lambda_1|H_{ie}|n\lambda_1\rangle$ и $\langle n_1\nu_1|H_{ir}|n\nu_2\rangle$ при $n \neq n_2$). Для удобства введем обозначения:

$$a_{n_1\lambda_1\nu_1} = a_0, \quad \varepsilon_{n_1\lambda_1\nu_1} = \varepsilon_0; \quad a_{n_{2s}\lambda_1\nu_2} = a_{\alpha s}, \quad \varepsilon_{n_{2s}\lambda_1\nu_2} = \varepsilon_{\alpha s};$$

$$a_{n\lambda\nu} = a_k, \quad \varepsilon_{n\lambda\nu} = \varepsilon_k, \quad \langle n\lambda\nu|H'|n'\lambda'\nu'\rangle = H_{kk'}.$$

При проведении вычислений удобно использовать метод, изложенный в книге Гайтлера [28], гл.IV, § 16 и статье [151]. Переходя, согласно этому методу, от функций $a_k(t)$, $a_0(t)$, $a_{\alpha s}(t)$ к функциям $u_k(\varepsilon)$, $u_{\alpha s}(\varepsilon)$, из системы уравнений (12) при $t \rightarrow \infty$ получим:

$$\begin{cases} a_0(\infty) = 0 \\ a_{\alpha s}(\infty) = \frac{u_{\alpha s}(\varepsilon_{\alpha s})}{\varepsilon_{\alpha s} - \varepsilon_0 + i\hbar\Gamma(\varepsilon_{\alpha s})/2} \\ a_k(\infty) = \frac{u_k(\varepsilon_k)}{\varepsilon_k - \varepsilon_0 + i\hbar\Gamma(\varepsilon_k)/2} \quad (k \neq 0, \alpha s). \end{cases}$$

Функции $u_{\alpha s}(\varepsilon)$, $u_k(\varepsilon)$ и $\Gamma(\varepsilon)$ удовлетворяют следующей системе уравнений:

$$\begin{cases} u_{\alpha s}(\varepsilon) = H_{\alpha s,0} + \sum_{s'} H_{\alpha s',\alpha s'} \zeta(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha s'}) u_{\alpha s'}(\varepsilon) + \sum_k H_{\alpha s,k} \zeta(\varepsilon - \varepsilon_k) u_k, \\ u_k(\varepsilon) = H_{k0} + \sum_s H_{k,\alpha s} \zeta(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha s}) u_{\alpha s}, \\ \frac{\hbar}{2} \Gamma(\varepsilon) = i \sum_{\alpha s} H_{0,\alpha s} \zeta(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha s}) u_{\alpha s}(\varepsilon) + i \sum_k H_{0k} \zeta(\varepsilon - \varepsilon_k) u_k(\varepsilon). \end{cases} \quad (13)$$

В уравнение для $u_k(\varepsilon)$ входит то значение α , для которого $H_{k,\alpha s} \neq 0$. Здесь $\zeta(x)$ — сингулярная функция:

$$\zeta(x) = \mathcal{P} \frac{1}{x} - i\pi\delta(x) = \lim_{\substack{\sigma \rightarrow 0 \\ (\sigma > 0)}} \frac{1}{x + i\sigma}.$$

Под интегралом $\mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{x} f(x) dx$ подразумевается интеграл в смысле главного значения. В дальнейшем будем пользоваться тем, что $x\zeta(x) = 1$.

Из (13) для функции $u_{\alpha s}(\varepsilon)$ получим

$$\begin{aligned} u_{\alpha s} = & H_{\alpha s,0} + \sum_{s'} H_{\alpha s,\alpha s'} \zeta(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha s'}) u_{\alpha s'} + \\ & + \sum_{k,s'} H_{\alpha s,k} H_{k,\alpha s'} \zeta(\varepsilon - \varepsilon_k) \zeta(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha s'}) u_{\alpha s'} + \sum_k H_{\alpha s,k} \zeta(\varepsilon - \varepsilon_k) H_{k0}. \end{aligned} \quad (14)$$

Так как член $H_{\alpha s,0}$ будет первого порядка малости относительно величины возмущения H' , а сумма $\sum_k H_{\alpha s,k} \zeta(\varepsilon - \varepsilon_k) H_{k0}$ — второго порядка (при суммировании по k сингулярность функции $\zeta(\varepsilon - \varepsilon_k)$ несущественна, так как суммирование по k предполагает интегрирование по непрерывному спектру энергий ε_k), то последним членом в (14) можно пренебречь. Для решения полученной системы вместо функций $u_{\alpha s}$ введем функции

$$c_{\alpha s} = \zeta(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha s}) u_{\alpha s},$$

которые при фиксированном значении α будут являться решениями следующей конечной системы уравнений:

$$(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha s}) c_{\alpha s} = H_{\alpha s,0} + \sum_{s'} c_{\alpha s'} \left[H_{\alpha s,\alpha s'} + \sum_k H_{\alpha s,k} H_{k,\alpha s'} \zeta(\varepsilon - \varepsilon_k) \right]. \quad (15)$$

Пусть $\lambda_{\alpha}^{(p)}$ и $\{b_{\alpha s}^{(p)}\}$ — собственные значения и собственные векторы соответствующего уравнению (15) однородного уравнения:

$$(\lambda_{\alpha}^{(p)} - \varepsilon_{\alpha s}) b_{\alpha s}^{(p)} = \sum_{s'} b_{\alpha s'}^{(p)} \left[H_{\alpha s,\alpha s'} + \sum_k H_{\alpha s,k} H_{k,\alpha s'} \zeta(\varepsilon - \varepsilon_k) \right]. \quad (16)$$

Нетрудно проверить, что решение системы (15) имеет вид

$$c_{\alpha s} = \sum_p \frac{b_{\alpha s}^{(p)}}{\varepsilon - \lambda_{\alpha}^{(p)}}, \quad (17)$$

где собственные векторы $\{b_{\alpha s}^{(p)}\}$ нормированы таким образом, что

$$\sum_p b_{\alpha s}^{(p)} = H_{\alpha s,0}. \quad (18)$$

Собственные значения $\lambda_{\alpha}^{(p)}$ имеют отрицательную мнимую часть. Действительно, с помощью (16) можно получить равенство:

$$(\lambda_{\alpha}^{(p)} - \bar{\lambda}_{\alpha}^{(p)}) \sum_s |b_{\alpha s}^{(p)}|^2 = \sum_{ss'} b_{\alpha s}^{(p)} \bar{b}_{\alpha s}^{(p)} \sum_k H_{\alpha s,k} H_{k,\alpha s'} [\zeta(\varepsilon - \varepsilon_k) - \bar{\zeta}(\varepsilon - \varepsilon_k)].$$

(черта означает знак комплексного сопряжения). Так как

$$\zeta(\varepsilon - \varepsilon_k) - \bar{\zeta}(\varepsilon - \varepsilon_k) = -2\pi\delta(\varepsilon - \varepsilon_k),$$

то

$$\operatorname{Im} \lambda_{\alpha}^{(p)} = -\frac{\pi}{\sum_s |b_{\alpha s}^{(p)}|^2} \sum_k \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) \left| \sum_s H_{k,\alpha s} b_{\alpha s}^{(p)} \right|^2 < 0.$$

Заметим также, что в силу малости возмущения $\operatorname{Re} \lambda_{\alpha}^{(p)} \approx \varepsilon_{\alpha p}$, и поэтому в дальнейшем вместо $\operatorname{Re} \lambda_{\alpha}^{(p)}$ мы будем использовать $\varepsilon_{\alpha p}$.

Так как сумма $\sum_{\alpha s, k} H_{k,\alpha s} \zeta(\varepsilon - \varepsilon_k)$ является медленно меняющейся функцией ε , то собственные векторы $\{b_{\alpha s}^{(p)}\}$ и собственные значения $\lambda_{\alpha}^{(p)}$ также будут слабо зависеть от ε (если ε меняется на величину порядка ширины линий, то эти величины можно считать постоянными). Используя (17), получим

$$u_k(\varepsilon) = H_{k0} + \sum_s H_{k,\alpha s} \sum_p \frac{b_{\alpha s}^{(p)}}{\varepsilon - \lambda_{\alpha}^{(p)}},$$

откуда

$$a_k(\infty) = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_0 + \frac{1}{2}i\hbar\Gamma(\varepsilon)} \left[H_{k0} + \sum_s H_{k,\alpha s} \sum_p \frac{b_{\alpha s}^{(p)}}{\varepsilon - \lambda_{\alpha}^{(p)}} \right] \Big|_{\varepsilon=\varepsilon_k}$$

$$\begin{aligned} \frac{\hbar}{2}\Gamma(\varepsilon) &= i \sum_{\alpha s} H_{0,\alpha s} \sum_p \frac{b_{\alpha s}^{(p)}}{\varepsilon - \lambda_{\alpha}^{(p)}} + \\ &+ i \sum_k H_{0k} \zeta(\varepsilon - \varepsilon_k) \left[H_{k0} + \sum_s H_{k,\alpha s} \sum_p \frac{b_{\alpha s}^{(p)}}{\varepsilon - \lambda_{\alpha}^{(p)}} \right] \approx \\ &\approx i \sum_k |H_{0k}|^2 \zeta(\varepsilon - \varepsilon_k) + i \sum_{\alpha s} H_{0,\alpha s} \sum_p \frac{b_{\alpha s}^{(p)}}{\varepsilon - \lambda_{\alpha}^{(p)}}. \end{aligned}$$

Воспользовавшись предельным соотношением $\zeta(x) = \lim_{\substack{\sigma \rightarrow 0 \\ (\sigma > 0)}} \frac{1}{x + i\sigma}$, име-

ем $\frac{1}{\varepsilon - \lambda_{\alpha}^{(p)}} \approx \zeta(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha p})$, откуда

$$\frac{\hbar}{2}\Gamma(\varepsilon) \approx i \sum_k |H_{0k}|^2 \zeta(\varepsilon - \varepsilon_k) + i \sum_p \sum_{\alpha s} H_{0,\alpha s} b_{\alpha s}^{(p)} \zeta(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha p}).$$

Второе слагаемое слабо зависит от ε и поэтому оно мало изменится, если в функции $\zeta(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha p})$ заменить ε на близкое значение $\varepsilon + (\varepsilon_{\alpha p} - \varepsilon_{\alpha s})$. Поэтому с учетом (18) получим

$$\frac{\hbar}{2}\Gamma(\varepsilon) \approx i \sum_k |H_{ok}|^2 \zeta(\varepsilon - \varepsilon_k) + i \sum_{\alpha s} |H_{o,\alpha s}|^2 \zeta(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha s}). \quad (19)$$

Можно показать, что если для некоторых значений $k = k_\alpha$ имеем $H_{k,\alpha s} \neq 0$, то при этом $H_{ok} = 0$. Следовательно, величину $|a_{k_\alpha}(\infty)|^2$ можно интерпретировать как условную вероятность того, что система после поглощения фотона с частотой ω_α , такой, что $\varepsilon_{\alpha s} = \varepsilon_0 + \hbar\omega_{0s} - \hbar\omega_\alpha$, перешла в состояние k_α .

Интересующую нас вероятность поглощения фотона с частотой в интервале $(\omega, \omega + d\omega)$ можно найти по формуле:

$$J(\omega) d\omega = \sum_{\omega < \omega_\alpha < \omega + d\omega} \sum_{k_\alpha} |a_{k_\alpha}(\infty)|^2.$$

Результаты вычислений мы приводить не будем, заметим только, что интенсивность линии $J(\omega)$ не представляется в виде суммы лоренцовских контуров, соответствующих переходам на каждый из верхних уровней n_{2s} , а содержит также интерференционные члены. Покажем, тем не менее, что интенсивность $J(\omega)$ можно приближенно представить в виде лоренцовских контуров, если воспользоваться приближенным равенством (см. (18)):

$$\sum_p \frac{b_{\alpha s}^{(p)}}{\varepsilon - \lambda_\alpha} \approx \frac{1}{\varepsilon - \lambda_\alpha} \sum_p b_{\alpha s}^{(p)} = \frac{H_{\alpha s,0}}{\varepsilon - \lambda_\alpha},$$

где λ_α — некоторое среднее из значений $\lambda_\alpha^{(p)}$. Из векового уравнения для $\lambda_\alpha^{(p)}$, соответствующего (16), получим, что среднее арифметическое из значений $\lambda_\alpha^{(p)}$ определяется формулой:

$$\lambda_\alpha = \langle \varepsilon_{\alpha s} + H_{\alpha s, \alpha s} + \sum_k |H_{\alpha s, k}|^2 \zeta(\varepsilon - \varepsilon_k) \rangle_s$$

(здесь скобки $\langle \dots \rangle_s$ обозначают взятие среднего арифметического по s). Отсюда

$$\operatorname{Re} \lambda_\alpha \approx \langle \varepsilon_{\alpha s} \rangle_s, \quad \operatorname{Im} \lambda_\alpha = -\pi \left\langle \sum_k |H_{\alpha s, k}|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_k) \right\rangle_s = -\frac{\hbar}{2} \langle \gamma_{\alpha s} \rangle_s.$$

В этом приближении

$$a_{k\alpha}(\infty) = \frac{\langle \sum_k H_{k,\alpha s} H_{\alpha s,0} \rangle_s}{[\varepsilon_k - \varepsilon_0 + i\hbar\Gamma(\varepsilon_k)/2](\varepsilon_k - \langle \varepsilon_{\alpha s} \rangle_s + i\hbar\langle \gamma_{\alpha s} \rangle_s/2)}$$

и для $J(\omega)$ получаем следующую формулу:

$$J(\omega) \sim \frac{1}{(\omega - \langle \omega_{0s} \rangle_s)^2 + (\langle \Gamma_{0s} \rangle_s/2)^2}, \quad (20)$$

где

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega_{0s} = \frac{1}{\hbar}(\varepsilon_{n_{2s}} - \varepsilon_{n_1} + 1), \\ \Gamma_{0s} = \frac{2\pi}{\hbar} \left\{ \sum_k |H_{\alpha s,k}|^2 \delta(\varepsilon_{\alpha s} - \varepsilon_k) + \right. \\ \left. + \sum_{\alpha s} |H_{0,\alpha s}|^2 \delta(\varepsilon_0 - \varepsilon_{\alpha s}) + \sum_k |H_{0k}|^2 \delta(\varepsilon_0 - \varepsilon_k) \right\}. \end{array} \right. \quad (21)$$

Величина Γ_{0s} представляет собой суммарную вероятность перехода в единицу времени под действием возмущения H' из начального состояния $(n_1\lambda_1\nu_1)$ и из конечного состояния $(n_{2s}\lambda_1\nu_2)$. Величину ω_{0s} , определяющую положение спектральной линии, согласно определению, можно представить в виде

$$\omega_{0s} = \frac{1}{\hbar}(\varepsilon'_{n_{2s}} - \varepsilon'_{n_1}),$$

где

$$\varepsilon'_{n_{2s}} = \varepsilon_{n_{2s}} + \langle n_{2s}\lambda_1 | H_{ie} | n_{2s}\lambda_1 \rangle, \quad \varepsilon'_{n_1} = \varepsilon_{n_1} + \langle n_1\lambda_1 | H_{ie} | n_1\lambda_1 \rangle$$

представляют собой энергии иона в состояниях n_{2s} и n_1 с учетом поправок за счет взаимодействия иона со свободными электронами.

Исходя из полученного результата, следует ожидать, что для переходов между группами близко расположенных уровней распределение интенсивности $J(\omega)$ будет в некотором приближении также описываться формулой Лоренца с шириной линии, равной сумме средних ширин для верхней и нижней группы уровней.

Подставляя в (21) выражения (18) для матричных элементов, получим для ширины линии (усреднение предполагается выполненным):

$$\gamma \equiv \Gamma_0 = \gamma_{n_1}^{(r)} + \gamma_{n_2}^{(r)} + \gamma_{n_1}^{(e)} + \gamma_{n_2}^{(e)} + \gamma_{n_1 n_2}^{(u)}.$$

Здесь

$$\gamma_n^{(r)} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{n'\nu} |\langle n\nu_1 | H_{ir} | n'\nu \rangle|^2 \delta(\varepsilon_n + \varepsilon_{\nu_1} - \varepsilon_{n'} - \varepsilon_{\nu}) \quad (22)$$

— естественная (радиационная) ширина энергетического уровня иона в n -ом состоянии, равная вероятности перехода в единицу времени из n -го состояния в результате взаимодействия с электромагнитным полем;

$$\gamma_n^{(e)} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{n' \neq n} \sum_{\lambda} |\langle n\lambda_1 | H_{ie} | n'\lambda \rangle|^2 \delta(\varepsilon_n + \varepsilon_{\lambda_1} - \varepsilon_{n'} - \varepsilon_{\lambda}) \quad (23)$$

— уширение за счет взаимодействия со свободными электронами;

$$\gamma_{n_1 n_2}^{(u)} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\lambda} |\langle n_2 \lambda_1 | H_{ie} | n_2 \lambda \rangle - \langle n_1 \lambda_1 | H_{ie} | n_1 \lambda \rangle|^2 \delta(\varepsilon_{\lambda_1} - \varepsilon_{\lambda}) \quad (24)$$

— по терминологии [161] это так называемое универсальное уширение, возникающее за счет упругих соударений.

3. Методы вычисления радиационного и электронного уширения. В дипольном приближении естественная ширина линии при переходе из состояния $n\ell m$ в состояние $n'\ell'm'$ в атомных единицах равна [15, 130]

$$\gamma_{n\ell m}^{(r)} = \frac{4\theta^3}{3c^3} \sum_{n'\ell'm'} F(x) \left(1 - \frac{N_{n'\ell'}}{2(2\ell' + 1)}\right) |\langle n\ell m | \vec{r}' | n'\ell'm' \rangle|^2.$$

Здесь

$$F(x) = \begin{cases} \frac{x^3}{1 - e^{-x}}, & \varepsilon_{n'\ell'} < \varepsilon_{n\ell}, \\ \frac{x^3 e^{-x}}{1 - e^{-x}}, & \varepsilon_{n'\ell'} > \varepsilon_{n\ell}, \end{cases}$$

$x = |\varepsilon_{n\ell} - \varepsilon_{n'\ell'}|/\theta$, а множитель $\left(1 - \frac{N_{n'\ell'}}{2(2\ell' + 1)}\right)$ дает вероятность того, что уровень $n'\ell'$ не заполнен.

Сумма при $\varepsilon_{n'\ell'} < \varepsilon_{n\ell}$ учитывает вынужденное и спонтанное излучение, а при $\varepsilon_{n'\ell'} > \varepsilon_{n\ell}$ — поглощение фотонов. В последнем случае должны быть, вообще говоря, учтены состояния, относящиеся к непрерывному спектру, но из-за наличия множителя $1/(e^x - 1)$ они практически не дают вклада в естественную ширину. Так как

$$\sum_{m'} |\langle n\ell m | \vec{r}' | n'\ell'm' \rangle|^2 = \frac{\ell + \ell' + 1}{2(2\ell + 1)} (r_{n\ell, n'\ell'})^2 \{\ell \ell' 1\},$$

где $\{j_1 j_2 j_3\}$ — $3j$ -символ, который равен 1, если $j_1 + j_2 + j_3$ целое и $|j_1 - j_2| \leq j_3 \leq j_1 + j_2$, и равен нулю в остальных случаях. Поэтому естественная ширина $\gamma_{n\ell m}^{(r)}$ не зависит от m , т. е.

$$\gamma_{n\ell}^{(r)} = \frac{2\theta^3}{3(2\ell + 1)c^3} \sum_{n'} \sum_{\ell'=\ell\pm 1} F(x) \left(1 - \frac{N_{n'\ell'}}{2(2\ell' + 1)}\right) (\ell + \ell' + 1) (r_{n\ell, n'\ell'})^2. \quad (25)$$

При вычислении $\gamma_{n_1}^{(e)}$, $\gamma_{n_2}^{(e)}$ и $\gamma_{n_1 n_2}^{(u)}$ воспользуемся одноэлектронным приближением, т.е. будем считать, что спектральная линия поглощения связана с изменением состояния лишь одного из электронов иона. Чтобы получить ширину линии, связанную с переходами рассматриваемого электрона, достаточно в формулах (22)–(24) при суммировании по различным состояниям иона ограничиться лишь такими состояниями, при которых меняется положение интересующего нас электрона. После получения одноэлектронных ширин необходимо усреднить их по квантовым числам электрона в пределах группы близко расположенных одноэлектронных уровней энергии.

Для вычисления ширин спектральных линий по формулам (22)–(24) необходимо знать собственные функции $\psi_n^{(i)}$, $\psi_\lambda^{(e)}$, $\psi_\nu^{(r)}$. Волновые функции фотонов хорошо известны (см. например, [28]). Вычислению волновых функций дискретного и непрерывного спектра $\psi_\lambda^{(e)}$ посвящены § 2, 3 гл. II.

При вычислении матричных элементов $\langle n\lambda_1 | H_{ie} | n'\lambda \rangle$, входящих в выражения для ширин $\gamma_n^{(e)}$ и $\gamma_{n_1 n_2}^{(u)}$, с достаточной точностью можно считать, что потенциалы V_λ и V_{λ_1} , действующие на электроны непрерывного спектра, равны. Действительно, положим $V_{\lambda_1} = V_\lambda$ и вычислим матричные элементы $\langle n\lambda_1 | H_{ie} | n'\lambda \rangle$. Очевидно, что гамильтониан H_{ie} можно представить в виде суммы гамильтонианов, каждый из которых действует лишь на координаты одного электрона, т.е. $H_{ie} = \sum_p H_p$. Так как одноэлектронные функции, соответствующие состояниям λ и λ_1 , при $V_\lambda = V_{\lambda_1}$ ортогональны, то матричные элементы $\langle n\lambda_1 | H_p | n'\lambda \rangle$ отличны от нуля лишь в случае, когда состояния λ отличается от состояний λ_1 положением только одного p -го электрона. Но для таких состояний эффективные потенциалы V_λ и V_{λ_1} действительно будут близки. Гамильтониан взаимодействия H_{ie} в атомных единицах имеет вид

$$H_{ie} = \sum_s \frac{1}{|\vec{r}_s - \vec{r}_p|},$$

где $\vec{r}_s$ — радиус-вектор s -го электрона рассматриваемого иона, а $\vec{r}_p$ — радиус-вектор возмущающего электрона. Учет ортонормированности

одноэлектронных волновых функций приводит к тому, что в одноэлектронном приближении матричный элемент $\langle n\lambda_1 | H_{ie} | n'\lambda \rangle$ будет отличен от нуля только в том случае, когда начальное состояние отличается от конечного лишь состоянием одного из электронов иона и состоянием одного из возмущающих электронов. Если волновые функции и энергии этих двух электронов в начальном состоянии ($n\lambda_1$) будут $\psi_k(\vec{r})$, ε_k для электрона иона и $\varphi_\mu(\vec{r}')$, ε_μ для возмущающего электрона, а в конечном состоянии ($n'\lambda$) соответственно $\psi_{k'}(\vec{r})$, $\varepsilon_{k'}$ и $\varphi_{\mu'}(\vec{r}')$, $\varepsilon_{\mu'}$, то матричный элемент $\langle n\lambda_1 | H_{ie} | n'\lambda \rangle$ принимает вид

$$\langle n\lambda_1 | H_{ie} | n'\lambda \rangle = \int \psi_k^*(\vec{r}) \varphi_\mu^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_{k'}(\vec{r}) \varphi_{\mu'}(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}'. \quad (26)$$

Производя в (23) суммирование по n' , λ с учетом принципа Паули, получим

$$\gamma_n^{(e)} = \sum_{k'} (1 - n_{k'}) \gamma_{kk'}^{(e)},$$

где

$$\begin{aligned} \gamma_{kk'}^{(e)} = 2\pi \sum_{\mu\mu'} n_\mu (1 - n_{\mu'}) \times \\ \times \left| \int \psi_k^*(\vec{r}) \varphi_\mu^*(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \psi_{k'}(\vec{r}) \varphi_{\mu'}(\vec{r}') d\vec{r} d\vec{r}' \right|^2 \delta(\Omega_{kk'} + \varepsilon_\mu - \varepsilon_{\mu'}), \end{aligned} \quad (27)$$

где n_k и n_μ — коэффициенты заполнения электронных состояний, равные 1 для заполненных и 0 для незаполненных состояний, $\Omega_{kk'}$ — разность между начальной и конечной энергией иона при переходе одного из электронов из состояния k в состояние k' . В дальнейшем, вместо величины $\Omega_{kk'}$ мы будем использовать ее приближенное выражение, равное $\varepsilon_k - \varepsilon_{k'}$, так как на величину $\gamma_n^{(e)}$ это практически не влияет. Заметим, что функции непрерывного спектра $\varphi_\mu(\vec{r})$ нормированы на δ - функцию по энергии.

Величина $\gamma_{kk'}^{(e)}$ по своему смыслу представляет собой вероятность перехода электрона дискретного спектра из состояния k в состояние k' в единицу времени в результате взаимодействия со свободными электронами непрерывного спектра.

Аналогично для $\gamma_{n_1 n_2}^{(u)}$ получим следующее выражение:

$$\begin{aligned} \gamma_{n_1 n_2}^{(u)} = \gamma_{kk'}^{(u)} = 2\pi \sum_{\mu, \mu'} n_\mu (1 - n_{\mu'}) \times \\ \times \left| \int [|\psi_{k'}(\vec{r})|^2 - |\psi_k(\vec{r})|^2] \frac{\varphi_\mu^*(\vec{r}') \varphi_{\mu'}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \right|^2 \delta(\varepsilon_\mu - \varepsilon_{\mu'}). \end{aligned} \quad (28)$$

При вычислении ширин линий в широком диапазоне температур достаточно хорошим является приближение, при котором $\gamma_{kk'}^{(e)}$ и $\gamma_{kk'}^{(u)}$ вычисляются для средней конфигурации без учета действия электрических полей и релятивистского расщепления уровней. В качестве волновых функций электронов дискретного спектра используются функции

$$\psi_{n\ell m}(\vec{r}) = \frac{1}{r} R_{n\ell}(r) (-1)^m Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi),$$

а в качестве волновых функций электронов непрерывного спектра — функции

$$\psi_{\varepsilon\ell m}(\vec{r}) = \frac{1}{r} R_{\varepsilon\ell}(r) (-1)^m Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi),$$

где $R_{n\ell}(r)$ и $R_{\varepsilon\ell}(r)$ являются решениями уравнения Шрёдингера с самосогласованным потенциалом Хартри–Фока–Слэтера.

Вместо чисел заполнения n_μ будем использовать среднюю степень заполнения состояний непрерывного спектра. Суммирование по состояниям непрерывного спектра μ и μ' заменим интегрированием по ε и ε' . При подсчете числа состояний электронов непрерывного спектра μ' следует иметь в виду, что спин электрона непрерывного спектра после перехода сохраняется.

В результате для $\gamma_{kk'}^{(e)}$, используя в качестве k и k' квантовые числа $n\ell m$ и $n'\ell'm'$, придем к следующему выражению:

$$\begin{aligned} \gamma_{n\ell m, n'\ell'm'}^{(e)} = & 4\pi e^{-\eta} \sum_{\bar{\ell}\bar{m}} \sum_{\bar{\ell}'\bar{m}'} \int f(\varepsilon) f(\varepsilon') e^{-\varepsilon/\theta} d\varepsilon \times \\ & \times \left| \int R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}^*(\vartheta, \varphi) R_{\varepsilon\bar{\ell}}(r') Y_{\bar{\ell}\bar{m}}^*(\vartheta', \varphi') \times \right. \\ & \times \left. \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} R_{n'\ell'}(r') Y_{\ell'm'}(\vartheta, \varphi) R_{\varepsilon'\bar{\ell}'}(r') Y_{\bar{\ell}'\bar{m}'}(\vartheta', \varphi') dr d\Omega dr' d\Omega' \right|^2, \quad (29) \end{aligned}$$

где $n\ell m \neq n'\ell'm'$, интегрирование по $\vec{r}$ и $\vec{r}'$ производится в пределах атомной ячейки при $\varepsilon' = \varepsilon + \varepsilon_{n\ell} - \varepsilon_{n'\ell'}$, $f(\varepsilon) = 1/[1 + \exp(\varepsilon/\theta + \eta)]$, η — приведенный химический потенциал.

Аналогично для $\gamma_{kk'}^{(u)}$ получаем

$$\begin{aligned} \gamma_{n\ell m, n'\ell'm'}^{(u)} = & 4\pi e^{-\eta} \sum_{\bar{\ell}\bar{m}} \sum_{\bar{\ell}'\bar{m}'} \int f^2(\varepsilon) e^{-\varepsilon/\theta} d\varepsilon \times \\ & \times \left| \int \left[|R_{n'\ell'}(r) Y_{\ell'm'}(\vartheta, \varphi)|^2 - |R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)|^2 \right] \times \right. \\ & \times \left. \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} R_{\varepsilon\bar{\ell}}(r') Y_{\bar{\ell}\bar{m}}^*(\vartheta', \varphi') R_{\varepsilon'\bar{\ell}'}(r') Y_{\bar{\ell}'\bar{m}'}(\vartheta', \varphi') dr d\Omega dr' d\Omega' \right|^2. \quad (30) \end{aligned}$$

Так как нас интересуют средние ширины линий для ряда близко отстоящих уровней, то проведем усреднение по квантовым числам m и n', ℓ', m' для $\gamma_{n\ell}^{(e)}$ и по m и m' для $\gamma_{n\ell}^{(u)}$. Вместо $(1 - n_{k'})$ в этом случае можно использовать среднее значение этой величины, равное $1 - N_{n'\ell'} / (2(2\ell' + 1))$. В результате будем иметь

$$\gamma_{n\ell}^{(e)} = \frac{1}{2\ell + 1} \sum_m \sum_{n'\ell'm'} \left(1 - \frac{N_{n'\ell'}}{2(2\ell' + 1)}\right) \gamma_{n\ell m, n'\ell'm'}^{(e)} \quad (n\ell m \neq n'\ell'm'),$$

$$\gamma_{n\ell, n'\ell'}^{(u)} = \frac{1}{(2\ell + 1)(2\ell' + 1)} \sum_m \sum_{m'} \gamma_{n\ell m, n'\ell'm'}^{(u)}.$$

Полная ширина линии для перехода $n\ell \rightarrow n'\ell'$ будет равна

$$\gamma_{n\ell, n'\ell'} = \gamma_{n\ell}^{(r)} + \gamma_{n'\ell'}^{(r)} + \gamma_{n\ell}^{(e)} + \gamma_{n'\ell'}^{(e)} + \gamma_{n\ell, n'\ell'}^{(u)}. \quad (31)$$

Для вычисления интегралов (29), (30) воспользуемся разложением $1/|\vec{r} - \vec{r}'|$ по сферическим гармоникам

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} = \sum_{s, \tilde{m}} \frac{4\pi}{2s + 1} \frac{r_{<}^s}{r_{>}^{s+1}} Y_{s\tilde{m}}(\vartheta, \varphi) Y_{s\tilde{m}}^*(\vartheta', \varphi') \quad (32)$$

и выразим интегралы по угловым переменным через $3j$ -символы Вигнера, что дает

$$\gamma_{n\ell m, n'\ell'm'}^{(e)} = 4\pi e^{-\eta} \sum_{\bar{\ell}\ell'} \sum_{\tilde{m}\tilde{m}'} (2\ell + 1)(2\ell' + 1)(2\bar{\ell} + 1)(2\bar{\ell}' + 1) \int f(\varepsilon) f(\varepsilon') e^{-\varepsilon/\theta} d\varepsilon \times$$

$$\times \left| \sum_{s\tilde{m}} \begin{pmatrix} \ell & \ell' & s \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{\ell} & \bar{\ell}' & s \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & \ell' & s \\ -m & m' & \tilde{m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{\ell} & \bar{\ell}' & s \\ -\tilde{m} & \tilde{m}' & -\tilde{m} \end{pmatrix} R_{n\ell n' \ell' \varepsilon \bar{\ell} \varepsilon' \bar{\ell}'}^{(s)} \right|^2, \quad (33)$$

$$\varepsilon' = \varepsilon + \varepsilon_{n\ell} - \varepsilon_{n'\ell'},$$

$$\gamma_{n\ell m, n'\ell'm'}^{(u)} = 4\pi e^{-\eta} \sum_{\bar{\ell}\ell'} \sum_{\tilde{m}\tilde{m}'} \int f^2(\varepsilon) e^{-\varepsilon/\theta} d\varepsilon \times$$

$$\times \left| \sum_{s\tilde{m}} \sqrt{(2\bar{\ell} + 1)(2\bar{\ell}' + 1)} \begin{pmatrix} \bar{\ell} & \bar{\ell}' & s \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{\ell} & \bar{\ell}' & s \\ -\tilde{m} & \tilde{m}' & -\tilde{m} \end{pmatrix} \times \right.$$

$$\times \left[(2\ell' + 1) R_{n'\ell' n' \ell' \varepsilon \bar{\ell} \varepsilon' \bar{\ell}'}^{(s)} (-1)^{m'} \begin{pmatrix} \ell' & \ell' & s \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell' & \ell' & s \\ -m' & m' & \tilde{m} \end{pmatrix} - \right.$$

$$\left. - (2\ell + 1) R_{n\ell n' \ell' \varepsilon \bar{\ell} \varepsilon' \bar{\ell}'}^{(s)} (-1)^m \begin{pmatrix} \ell & \ell & s \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & \ell & s \\ -m & m & \tilde{m} \end{pmatrix} \right] \Big|^2. \quad (34)$$

Здесь

$$R_{n\ell n' \ell' \varepsilon \bar{\ell} \varepsilon' \bar{\ell}'}^{(s)} = \int R_{n\ell}(r) R_{\varepsilon \bar{\ell}}(r') \frac{r_{<}^s}{r_{>}^{s+1}} R_{n'\ell'}(r) R_{\varepsilon' \bar{\ell}'}(r') dr dr'.$$

Производя суммирование по m, m' с помощью соотношения ортогональности для коэффициентов Вигнера (см. [24]), можно показать, что для произвольной функции $f(s, \tilde{m})$ имеет место соотношение

$$\begin{aligned} \sum_{m m'} \left| \sum_{s \tilde{m}} \begin{pmatrix} \ell & \ell' & s \\ -m & m' & \tilde{m} \end{pmatrix} f(s, \tilde{m}) \right|^2 = \\ = \sum_{s s'} \sum_{\tilde{m} \tilde{m}'} f(s, \tilde{m}) f(s', \tilde{m}') \sum_{m m'} \begin{pmatrix} \ell & \ell' & s \\ -m & m' & -\tilde{m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & \ell' & s' \\ -m & m' & -\tilde{m}' \end{pmatrix} = \\ = \sum_{s \tilde{m}} \frac{1}{2s+1} f^2(s, \tilde{m}) \{\ell \ell' s\}. \quad (35) \end{aligned}$$

Используя (35), получаем

$$\gamma_{n\ell m, n'\ell' m'}^{(e)} = (2\ell+1)(2\ell'+1) \sum_{s \tilde{m}} \frac{1}{2s+1} \begin{pmatrix} \ell & \ell' & s \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \begin{pmatrix} \ell & \ell' & s \\ -m & m' & \tilde{m} \end{pmatrix}^2 \gamma_{n\ell, n'\ell', s}^{(e)}, \quad (36)$$

где

$$\begin{aligned} \gamma_{n\ell, n'\ell', s}^{(e)} = 4\pi e^{-\eta} \sum_{\bar{\ell} \bar{\ell}'} (2\bar{\ell}+1)(2\bar{\ell}'+1) \begin{pmatrix} \bar{\ell} & \bar{\ell}' & s \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \times \\ \times \int f(\varepsilon) f(\varepsilon') e^{-\varepsilon/\theta} \left[R_{n\ell n' \ell' \varepsilon \bar{\ell} \varepsilon' \bar{\ell}'}^{(s)} \right]^2 \bigg|_{\varepsilon' = \varepsilon + \varepsilon_{n\ell} - \varepsilon_{n'\ell'}} d\varepsilon. \end{aligned}$$

Аналогично,

$$\begin{aligned} \gamma_{n\ell m, n'\ell' m'}^{(u)} = \gamma_{n'\ell' m', n'\ell' m'}^{(e)} + \gamma_{n\ell m, n\ell m}^{(e)} - 2(2\ell+1)(2\ell'+1) \times \\ \times \sum_{s \tilde{m}} \frac{1}{2s+1} \begin{pmatrix} \ell' & \ell' & s \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & \ell & s \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \\ \times (-1)^{m+m'} \begin{pmatrix} \ell' & \ell' & s \\ -m' & m' & \tilde{m} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \ell & \ell & s \\ -m & m & \tilde{m} \end{pmatrix} \gamma_{n\ell, n'\ell', s}^{(u)}, \quad (37) \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned} \gamma_{n\ell, n'\ell', s}^{(u)} = 4\pi e^{-\eta} \sum_{\bar{\ell} \bar{\ell}'} (2\bar{\ell}+1)(2\bar{\ell}'+1) \begin{pmatrix} \bar{\ell} & \bar{\ell}' & s \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \times \\ \times \int f^2(\varepsilon) e^{-\varepsilon/\theta} R_{n'\ell' n' \ell' \varepsilon \bar{\ell} \varepsilon' \bar{\ell}'}^{(s)} R_{n\ell n\ell \varepsilon \bar{\ell} \varepsilon' \bar{\ell}'}^{(s)} d\varepsilon. \end{aligned}$$

В таблице 5.5 приведены значения радиационных $\gamma_{n\ell}^{(r)}$, электронных $\gamma_{n\ell}^{(e)}$ и $\gamma_{n\ell, n'\ell'}^{(u)}$ ширин, а также их сумма $\gamma_{n\ell, n'\ell'}$ в плазме золота

Таблица 5.5. Радиационные $\gamma_{n\ell}^{(r)}$ и электронные $\gamma_{n\ell}^{(e)}, \gamma_{n\ell n'\ell'}^{(u)}$ ширины уровня в эВ, а также их сумма $\gamma_{n\ell, n'\ell'}$ в плазме золота при плотности $0,1 \text{ г/см}^3$ и различных температурах (запись $5,32-13$ означает $5,32 \cdot 10^{-13}$)

$T, \text{ эВ}$	$n\ell \ n'\ell'$	$\gamma_{n\ell}^{(r)}$	$\gamma_{n\ell\ell'}^{(r)}$	$\gamma_{n\ell}^{(e)}$	$\gamma_{n\ell\ell'}^{(e)}$	$\gamma_{n\ell n'\ell'}^{(u)}$	$\gamma_{n\ell n'\ell'}$
100	31 32	5,32-13	3,73-11	2,45-13	2,08-13	5,53-06	5,53-06
	31 40	5,32-13	5,22-06	2,45-13	4,65-03	8,91-04	5,54-03
	31 42	5,32-13	1,02-04	2,45-13	9,91-04	8,31-04	1,92-03
	31 50	5,32-13	1,79-04	2,45-13	4,73-02	2,98-03	5,04-02
	31 52	5,32-13	7,51-04	2,45-13	8,85-02	3,21-03	9,24-02
	31 60	5,32-13	8,34-04	2,45-13	1,02-01	5,58-03	1,09-01
	31 62	5,32-13	7,69-04	2,45-13	1,17-01	6,07-03	1,24-01
	41 42	2,02-05	1,02-04	1,14-03	9,91-04	1,76-06	2,25-03
	41 50	2,02-05	1,79-04	1,14-03	4,73-02	1,72-03	5,03-02
	41 52	2,02-05	7,51-04	1,14-03	8,85-02	2,02-03	9,24-02
	41 60	2,02-05	8,34-04	1,14-03	1,02-01	5,83-03	1,10-01
	41 62	2,02-05	7,69-04	1,14-03	1,17-01	6,71-03	1,26-01
	43 52	1,92-04	7,51-04	6,94-04	8,85-02	2,18-03	9,23-02
	43 54	1,92-04	2,97-03	6,94-04	1,83-02	3,94-03	2,61-02
	43 62	1,92-04	7,69-04	6,94-04	1,17-01	7,00-03	1,26-01
	43 64	1,92-04	1,70-03	6,94-04	1,09-01	9,67-03	1,22-01
1000	31 32	1,49-01	2,60-01	3,17-02	1,28-02	6,20-04	4,55-01
	31 40	1,49-01	7,52-01	3,17-02	8,58-02	1,61-02	1,04+00
	31 42	1,49-01	1,97+00	3,17-02	6,38-02	1,10-02	2,22+00
	31 50	1,49-01	6,75-01	3,17-02	1,45-01	4,84-02	1,05+00
	31 52	1,49-01	1,48+00	3,17-02	1,24-01	4,31-02	1,83+00
	31 60	1,49-01	4,35-01	3,17-02	3,09-01	8,41-02	1,01+00
	31 62	1,49-01	8,95-01	3,17-02	2,81-01	7,94-02	1,44+00
	41 42	1,01+00	1,97+00	8,21-02	6,38-02	5,09-04	3,12+00
	41 50	1,01+00	6,75-01	8,21-02	1,45-01	2,20-02	1,93+00
	41 52	1,01+00	1,48+00	8,21-02	1,24-01	1,71-02	2,71+00
	41 60	1,01+00	4,35-01	8,21-02	3,09-01	6,29-02	1,90+00
	41 62	1,01+00	8,95-01	8,21-02	2,81-01	5,72-02	2,32+00
	43 52	4,00+00	1,48+00	2,62-02	1,24-01	3,92-02	5,68+00
	43 54	4,00+00	1,83+00	2,62-02	3,27-02	1,95-02	5,91+00
	43 62	4,00+00	8,95-01	2,62-02	2,81-01	9,37-02	5,30+00
	43 64	4,00+00	8,99-01	2,62-02	1,49-01	7,31-02	5,15+00

при плотности $\rho=0,1 \text{ г/см}^3$ и различных температурах (см. формулы (25), (36) и (37)). Для примера выбраны переходы с уровней $n\ell = 31, 41, 43$. Из таблицы видно, что при температуре $T=100 \text{ эВ}$ электронное уширение уровней мало ($\sim 0,1 \text{ эВ}$), в то время как при $T=1000 \text{ эВ}$ уширение достигает нескольких эВ.

4. Ионное уширение. Исходное допущение статистической теории ионного уширения состоит в том, что расщепление спектральной линии на отдельные компоненты и расположение этих компонент в спектре поглощения зависит от электрического поля F , распределение вероятностей которого $W(F)$ считается известным. Суммарный про-

филь спектральной линии получается в результате усреднения совокупности профилей компонент с функцией распределения их сдвигов в зависимости от поля.

Таким образом надо определить функцию распределения ионного микрополя $W(F)$ и штарковский сдвиг частоты $\Delta\omega = \Delta\omega(F)$ для каждой компоненты спектральной линии в каждом из ионов.

Мы будем рассматривать такие температуры и плотности, при которых эффективный радиус ионного остова много меньше радиуса атомной ячейки. В таких условиях с достаточной степенью точности электрическое поле, создаваемое ионами, можно считать однородным в пределах рассматриваемого иона. Рассмотрим систему N ионов с зарядом Z_0 , положение которых характеризуется радиус-векторами $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$. Напряженность поля, создаваемого этими ионами в начале координат, где находится данный ион, будет равна (в атомных единицах)

$$\vec{F} = -Z_0 \sum_{i=1}^N \frac{\vec{r}_i}{r_i^3}.$$

Для заданного положения ионов вероятность того, что напряженность поля находится в интервале $(\vec{F}, \vec{F} + d\vec{F})$, будет определяться выражением

$$Q(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{F}) d\vec{F} = \delta \left(\vec{F} + Z_0 \sum_{i=1}^N \frac{\vec{r}_i}{r_i^3} \right) d\vec{F}.$$

Здесь $\delta(\vec{x})$ — дельта-функция Дирака. Вероятность заданного положения ионов $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ согласно статистическому распределению Больцмана пропорциональна

$$\exp \left[-\frac{1}{\theta} U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N,$$

где $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ — потенциальная энергия системы N ионов. Поэтому вероятность того, что напряженность поля лежит в интервале $(\vec{F}, \vec{F} + d\vec{F})$ при всех возможных положениях ионов можно найти по формуле [128]

$$p(\vec{F}) d\vec{F} = \frac{\int \exp \left[-\frac{1}{\theta} U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \right] \cdot \delta \left(\vec{F} + Z_0 \sum_{i=1}^N \frac{\vec{r}_i}{r_i^3} \right) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N}{\int \exp \left[-\frac{1}{\theta} U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N}.$$

Для упрощения вычислений разложим дельта-функцию по плоским

волнам:

$$\delta \left(\vec{F} + Z_0 \sum_{i=1}^N \frac{\vec{r}_i}{r_i^3} \right) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \exp \left[i \left(\vec{F} + Z_0 \sum_{i=1}^N \frac{\vec{r}_i}{r_i^3} \right) \vec{\ell} \right] d\vec{\ell}.$$

Тогда

$$p(\vec{F}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int T(\vec{\ell}) \exp(i\vec{F}\vec{\ell}) d\vec{\ell}, \quad (38)$$

где

$$T(\vec{\ell}) = \frac{\int \exp \left[-\frac{1}{\theta} U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) + i\vec{\ell} Z_0 \sum_{i=1}^N \frac{\vec{r}_i}{r_i^3} \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N}{\int \exp \left[-\frac{1}{\theta} U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \right] d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N}. \quad (39)$$

Так как функция $U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ не зависит от выбора системы координат, а зависит только от взаимных расстояний между ионами, то $T(\vec{\ell})$ является функцией лишь $\ell = |\vec{\ell}|$. В силу этого $p(\vec{F}) = p(F)$, где $F = |\vec{F}|$.

Пусть $W(F) dF$ — вероятность того, что абсолютная величина электрического поля лежит в интервале $(F, F + dF)$. Тогда согласно (38)

$$W(F) = 4\pi F^2 p(F) = \frac{2F}{\pi} \int_0^\infty \ell \sin(\ell F) \cdot T(\ell) d\ell. \quad (40)$$

Исходя из (38), (39) и применяя метод Пайнса–Бома разделения электростатических взаимодействий на далекие и близкие, можно получить различные приближенные выражения для $W(F)$. Для разреженной плазмы множитель Больцмана $\exp \left[-\frac{1}{\theta} U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \right]$, учитывающий неравномерность распределения ионов, можно заменить единицей, предполагая, что в этом случае распределение ионов по пространству равномерно. В результате приходим к распределению Хольцмарка для $W(F)$. Очевидно, это распределение является предельным случаем, соответствующим $\theta \rightarrow \infty$ при $\rho = \text{const}$, либо случаю $\rho \rightarrow 0$ при фиксированной температуре. Получим распределение Хольцмарка с использованием формул (38), (39), заменяя

большмановский множитель на единицу:

$$T(\ell) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\int \exp(i\vec{\ell} Z_0 \sum_{i=1}^N \frac{\vec{r}_i}{r_i^3}) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N}{\int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N} =$$

$$= \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{V} \int \exp\left(i\vec{\ell} Z_0 \frac{\vec{r}}{r^3}\right) d\vec{r} \right]^N,$$

где $N = nV$, V — объем системы ионов, n — концентрация ионов в атомных единицах ($n = 1/v$, $v = \frac{4}{3}\pi r_0^3$ — объем атомной ячейки). При фиксированном значении n рассматриваемый предел легко вычисляется, если учесть, что интеграл $\int \left[1 - \frac{1}{V} \exp\left(i\vec{\ell} \frac{\vec{r}}{r^3} Z_0\right)\right] d\vec{r}$ по бесконечному объему сходится. Действительно,

$$T(\ell) = \lim_{V \rightarrow \infty} \left[1 - \frac{1}{V} \int_V \left(1 - \exp\left(i\vec{\ell} \frac{\vec{r}}{r^3} Z_0\right) \right) d\vec{r} \right]^{nV} =$$

$$= \exp \left[-n \int_{-1}^1 \int_0^\infty 2\pi r^2 \left(1 - \exp\left(\frac{i\ell\mu}{r^2} Z_0\right) \right) d\mu dr \right] =$$

$$= \exp \left[-4\pi n \int_0^\infty \left(1 - \frac{\sin(\ell Z_0/r^2)}{(\ell Z_0/r^2)} \right) r^2 dr \right] =$$

$$= \exp \left[-2\pi n (\ell Z_0)^{3/2} \int_0^\infty \left(1 - \frac{\sin x}{x} \right) \frac{dx}{x^{5/2}} \right].$$

Интеграл в показателе экспоненты интегрированием по частям сводится к интегралу Френеля. В результате для $T(\ell)$ получаем

$$T(\ell) = \exp \left[-\frac{4}{15} (2\pi \ell Z_0)^{3/2} n \right]. \quad (41)$$

Подставляя (41) в выражение (40) для $W(F)$, приходим к *распределению Хольцмарка*

$$W(F) = \frac{2}{\pi F} \int_0^\infty x \sin x \exp \left[-\frac{4}{15} (2\pi x Z_0)^{3/2} n \right] dx. \quad (42)$$

В случае больших плотностей, при малых значениях амплитуды гармонических колебаний центрального иона вблизи положения равновесия (амплитуда много меньше радиуса ионной сферы), справедливо приближение *простых гармонических осцилляторов*. Чтобы получить соответствующее распределение, найдем силу, возникающую при отклонении иона от положения равновесия на расстояние r . Внешние по отношению к рассматриваемому иону заряды на него не действуют, а действует сила притяжения заряда

$$q = -Z_0 \left(\frac{r}{r_0} \right)^3.$$

Поэтому модуль напряженности поля, действующего на ион, будет равен

$$F = \frac{|q|}{r^2} = \frac{Z_0}{r_0^3} r,$$

а потенциальная энергия иона

$$U(r) = Z_0 \int_0^r F(r) dr = \frac{1}{2} F^2 r_0^3.$$

По статистике Больцмана вероятность того, что ион находится в области $r, r + dr$, пропорциональна

$$\exp \left[-\frac{1}{\theta} U(r) \right] r^2 dr \sim \exp \left[-\frac{F^2 r_0^3}{2\theta} \right] F^2 dF.$$

Следовательно, в рассматриваемом приближении

$$W(F) \sim \exp \left[-\frac{F^2 r_0^3}{2\theta} \right] F^2. \quad (43)$$

Более точное распределение ионного микрополя, справедливое в широкой области температур и плотностей, можно получить, используя модель возмущающих независимых частиц и результаты компьютерного моделирования [156]. Эти результаты аппроксимированы простой зависимостью

$$W(F) = \frac{H(u)}{F_0}, \quad H(u) = \frac{2u}{\pi} \int_0^\infty x \sin(ux) \exp \left(-\frac{x^{3/2}}{\left(1 + \frac{\Gamma}{\sqrt{x}}\right)^{1,2876}} \right) dx, \quad (44)$$

где $u = F/F_0$, $F_0 = 2\pi(4Z_0n/15)^{2/3}$ — нормальная хольцмарковская напряженность поля, Γ — параметр неидеальности. В качестве параметра неидеальности можно взять соответствующий параметр для взаимодействия ионов между собой в приближении среднего атома: $\Gamma = Z_0^2/(\theta r_0)$. Распределение (44) переходит в распределение Хольцмарка при $\Gamma \rightarrow 0$ и в приближение простых гармонических осцилляторов в противоположном случае $\Gamma \rightarrow \infty$.

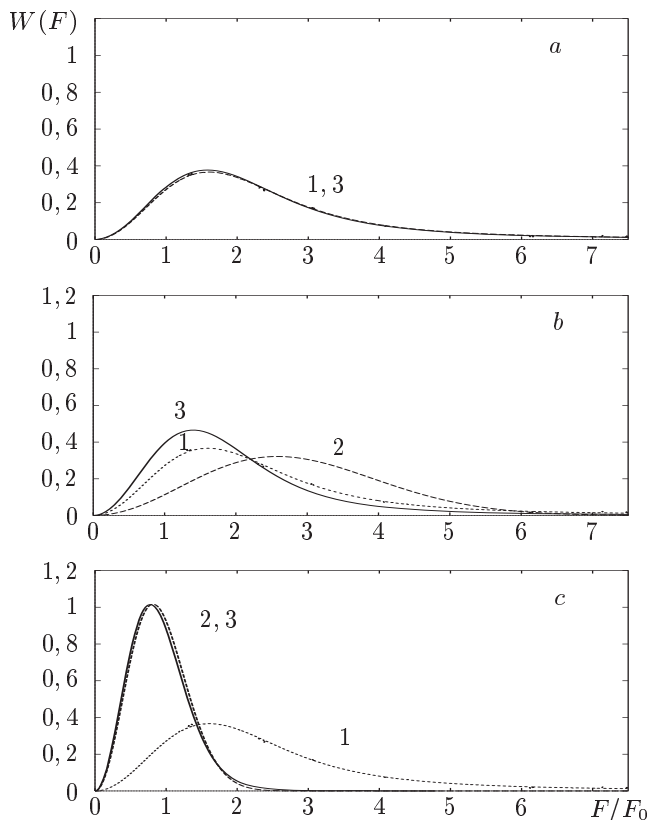


Рис. 5.5. Распределение ионного микрополя $W(F)$ в зависимости от $u = F/F_0$ при $\Gamma = 0,03$ (a), $\Gamma = 0,3$ (b) и $\Gamma = 3$ (c): (1) — распределение Хольцмарка (42), (2) — приближение простых гармонических осцилляторов (43), (3) — формула (44), сплошная линия

На рис. 5.5 приведены полученные в разных приближениях функции распределения ионного микрополя $W(F)$ в зависимости от $u = F/F_0$ при различных значениях безразмерного параметра Γ . Этот параметр может меняться в широких пределах, например, для золота при $T = 1$ кэВ, $\rho = 1$ г/см³ параметр $\Gamma \sim 7$; для железа при $T = 20$ эВ, $\rho = 10^{-4}$ г/см³ — $\Gamma \sim 0,7$, для водорода при $T = 1$ эВ, $\rho = 10^{-9}$ г/см³ —

$\Gamma \sim 0,02$. Из рис. 5.5 видно, что приближение (44) дает хорошие результаты во всей области параметров, практически совпадая с (42) при $\Gamma < 0,03$ и с (43) при $\Gamma > 3$.

В заданном постоянном электрическом поле $\vec{F}$ одноэлектронные уровни энергии и волновые функции электронов можно найти, используя теорию возмущений. В качестве невозмущенного гамильтониана возьмем $H_0 = -\frac{1}{2}\Delta - V(r)$, где эффективный центрально-симметричный потенциал $V(r)$ есть самосогласованный потенциал релятивистской модели Хартри–Фока–Слэтера, отвечающий наиболее вероятному состоянию иона и свободных электронов. Возмущение имеет вид

$$H' = \vec{F} \cdot \vec{r}.$$

Выберем в качестве невозмущенных волновые функции, отвечающие полному моменту количества движения электрона $\vec{j} = \vec{\ell} + \vec{s}$

$$\psi_{n\ell jm} = \sum_{m_\ell, m_s} C_{\ell m_\ell \frac{1}{2} m_s}^{jm} \psi_{n\ell m_\ell m_s},$$

тогда матричные элементы оператора H_0 в этом представлении диагональны и не зависят от m :

$$\langle n\ell jm | H_0 | n\ell jm \rangle = \varepsilon_{n\ell j}.$$

Найдем матричные элементы оператора $\vec{F} \cdot \vec{r}$, полагая, что ось z направлена вдоль поля, т.е. $\vec{F} \cdot \vec{r} = Fz$. Поскольку $Fz = \sqrt{4\pi/3} FrY_{10}(\theta, \varphi)$ является неприводимым тензорным оператором 1-го ранга, коммутирующим со спиновым оператором, то по теореме Вигнера–Эккарта

$$\begin{aligned} \langle n\ell jm | Fz | n'\ell' j' m' \rangle &= (-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j & 1 & j' \\ -m & 0 & m' \end{pmatrix} (-1)^{\frac{3}{2}-\ell'+j} \times \\ &\times \sqrt{(2j+1)(2j'+1)} W(\ell j \ell' j'; \frac{1}{2} 1) \cdot (n\ell \| Fz \| n'\ell'), \end{aligned}$$

где приведенный матричный элемент

$$(n\ell \| Fz \| n'\ell') = (-1)^{(\ell-\ell'+1)/2} \sqrt{\frac{\ell'+\ell+1}{2}} Fr_{n\ell, n'\ell'} \quad (\ell' = \ell \pm 1).$$

Так как $3j$ -символ Вигнера $\begin{pmatrix} j & 1 & j' \\ -m & 0 & m' \end{pmatrix} \neq 0$ только при $m' = m$, то отсюда следует, что кроме главного квантового числа n уровни энергии характеризуются квантовым числом m . Собственные функции

гамильтониана $H = H_0 + H'$ представим в виде линейных комбинаций функций $\psi_{n\ell jm}$ с фиксированными значениями n и m

$$\psi_{nm}^{(s)} = \sum_{\ell j} c_{n\ell jm}^{(s)} \psi_{n\ell jm},$$

где s — номер собственного значения $\varepsilon_{nm}^{(s)}$. Коэффициенты $c_{n\ell jm}^{(s)}$ являются решениями секулярного уравнения:

$$(\varepsilon_{nm}^{(s)} - \varepsilon_{n\ell j}) c_{n\ell jm}^{(s)} = \sum_{\ell' j'} \langle n \ell j m | Fz | n \ell' j' m \rangle c_{n\ell' j' m}^{(s)}.$$

При вычислении сечения поглощения в линиях вместо переходов $n\ell j \rightarrow n'\ell'j'$ в формуле (15) из § 2 следует учитывать переходы $nms \rightarrow n'm's'$ ($m' = m, m \pm 1$), полагая

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{bb}}(\omega) = & \frac{3\pi}{4} c^3 \sigma_0 \int_0^\infty dF W(F) \times \\ & \times \sum_Q P_Q \sum_{nms} \sum_{n'm's'} N_{nms}^Q (1 - N_{n'm's'}^Q) f_{nms, n'm's'} J_{nms, n'm's'}(\omega), \end{aligned} \quad (45)$$

где

$$f_{nms, n'm's'} = \frac{2}{3} \left(\varepsilon_{n'm'}^{(s')} - \varepsilon_{nm}^{(s)} \right) \left| \int (\psi_{n'm'}^{(s')})^* \vec{r} \psi_{nm}^{(s)} d\vec{r} \right|^2.$$

Расчеты по формуле (45) достаточно сложны, хотя влияние штарковского уширения ионов на росселандовы пробеги во многих случаях составляет $\sim 1\%$ [72]. При расчетах таблиц ионное уширение обычно учитывают более простым способом [203]. Предположим, что только два уровня расположены настолько близко, что возникает необходимость учета их расщепления — это приводит к задаче на собственные значения для матрицы второго порядка. Так как эффект Штарка наиболее существенен для верхних уровней, где влияние релятивистских поправок мало, то при вычислении штарковского расщепления можно ограничиться классификацией уровней по квантовым числам $n\ell$, считая, что сдвиги $\varepsilon_{n\ell j}$ при $j = \ell \pm 1/2$ равны.

Рассмотрим уровни $\varepsilon_{n\ell}$ и $\varepsilon_{n'\ell'}$, например для $n' = n$ и $\ell' = \ell - 1$. Пусть $\varepsilon_{n\ell} = \varepsilon_0 + \Delta/2$, $\varepsilon_{n, \ell-1} = \varepsilon_0 - \Delta/2$, где $\varepsilon_0 = (\varepsilon_{n\ell} + \varepsilon_{n, \ell-1})/2$, $\Delta = \varepsilon_{n\ell} - \varepsilon_{n, \ell-1}$. Тогда для энергии уровней ε относительно ε_0 имеем уравнение

$$\begin{vmatrix} \frac{\Delta}{2} - \varepsilon & V_{12} \\ V_{21} & -\frac{\Delta}{2} - \varepsilon \end{vmatrix} = 0,$$

откуда $\varepsilon = \sqrt{(\Delta/2)^2 + V_{12}V_{21}}$, и для величины смещения уровня $\varepsilon_{n\ell}$ в электрическом поле F получаем

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon - \frac{\Delta}{2} = \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_{n\ell} - \varepsilon_{n,\ell-1}}{2}\right)^2 + V_{12}^2} - \frac{\varepsilon_{n\ell} - \varepsilon_{n,\ell-1}}{2}. \quad (46)$$

Здесь $V_{12} = V_{21} = \langle n\ell m | Fz | n'\ell' m' \rangle$ — матричный элемент взаимодействия электрона с электрическим полем $\vec{F}$:

$$\langle n\ell m | Fz | n'\ell' m \rangle = \begin{cases} \sqrt{\frac{(\ell+1)^2 - m^2}{(2\ell+3)(2\ell+1)}} F r_{n\ell, n'\ell'} & (\ell' = \ell+1), \\ \sqrt{\frac{\ell^2 - m^2}{(2\ell+1)(2\ell-1)}} F r_{n\ell, n'\ell'} & (\ell' = \ell-1) \end{cases}$$

(матричный элемент отличен от нуля при $\ell' = \ell \pm 1$).

Величину $\Delta\varepsilon$ усредним по направлению поля $\vec{F}$, что эквивалентно усреднению по проекции орбитального момента m на направление поля. Предполагая, в основном, квадратичную зависимость от поля $((\Delta/2)^2 \gg V_{12}^2)$, среднее значение можно получить, подставляя в (46) вместо V_{12}^2 величину

$$\langle V_{12}^2 \rangle \equiv v_{n\ell, n'\ell'}^2 = \frac{1}{2\ell_{<}} \sum_{m=-\ell_{<}}^{\ell_{<}} |\langle n\ell m | Fz | n'\ell' m \rangle|^2 = \frac{\ell_{>} F^2 r_{n\ell, n'\ell'}^2}{3(2\ell_{<} + 1)}$$

$$(\ell_{<} = \min\{\ell, \ell'\}, \quad \ell_{>} = \max\{\ell, \ell'\}).$$

Учитывая два ближайших уровня (в случае, если $\ell = 0$ или $\ell = n-1$, то один ближайший уровень), для средней величины сдвига в поле F получаем

$$d_{n\ell} = \Delta_{n\ell}^{n, \ell-1} + \Delta_{n\ell}^{n, \ell+1},$$

где

$$\Delta_{n\ell}^{n'\ell'} = \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_{>} - \varepsilon_{<}}{2}\right)^2 + v_{n\ell, n'\ell'}^2} - \frac{\varepsilon_{>} - \varepsilon_{<}}{2}$$

$$(\varepsilon_{<} = \min\{\varepsilon_{n\ell}, \varepsilon_{n'\ell'}\}, \quad \varepsilon_{>} = \max\{\varepsilon_{n\ell}, \varepsilon_{n'\ell'}\}).$$

При вычислении коэффициентов поглощения в линиях учтем влияние ионов как дополнительное лоренцовское уширение (см. [203]):

$$\gamma_{n\ell, n'\ell'}^{(\text{st})} = d_{n\ell} + d_{n'\ell'},$$

где средние штарковские сдвиги уровней $d_{n\ell}$, $d_{n'\ell'}$ вычисляются в поле F , которое имеет максимальную вероятность в соответствии с распределением (44) (см. рис. 5.5).

5. Профиль Фойгта. Учет эффекта Доплера для лоренцовского профиля спектральной линии по формуле (4) дает профиль Фойгта [101]:

$$J_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{\pi}D} K\left(\frac{\omega - \omega_{\alpha\beta}}{D}, \frac{\gamma}{D}\right), \quad (47)$$

где $\omega_{\alpha\beta}$ — положение центра линии для перехода $\alpha \rightarrow \beta$ ($\varepsilon_\alpha < \varepsilon_\beta$), $\gamma = \gamma_{\alpha\beta}$ — лоренцовская ширина линии, $D = \frac{\omega_{\alpha\beta}}{c} \sqrt{\frac{2\theta}{1836A}}$ — параметр доплеровского уширения,

$$K(x, y) = \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-s^2)}{(x-s)^2 + y^2} ds. \quad (48)$$

Лоренцовская ширина вычисляется по формуле (см. (31))

$$\gamma_{\alpha\beta} = \gamma_{n\ell, n'\ell'} = \gamma_{n\ell}^{(r)} + \gamma_{n'\ell'}^{(r)} + \gamma_{n\ell}^{(e)} + \gamma_{n'\ell'}^{(e)} + \gamma_{n\ell, n'\ell'}^{(u)} + \gamma_{n\ell, n'\ell'}^{(st)}.$$

При вычислении интеграла Фойгта можно использовать методику, описанную в [80]. Существенная для интегрирования область значений s в (48) за счет множителя $\exp(-s^2)$ соответствует $|s| < 1$. В этой области функция $\frac{y}{(x-s)^2 + y^2}$ при заданном значении x будет достаточно плавной функцией переменной s , если y сравнительно велико. Поэтому при $y > 1$ для вычисления функции $K(x, y)$ можно использовать квадратурные формулы типа Гаусса, основанные на применении полиномов Эрмита:

$$K(x, y) \approx \frac{1}{\pi} \sum_{j=1}^n \lambda_j \frac{y}{(x - s_j)^2 + y^2}. \quad (49)$$

При малых значениях y функция $y/[(x-s)^2 + y^2]$ будет иметь резкий максимум в точке $x = s$ и квадратурная формула (49) при небольших значениях x будет давать неудовлетворительные результаты. Чтобы избежать этого, желательно преобразовать выражение для $K(x, y)$ к виду, более удобному для применения квадратурных формул типа Гаусса. Имеем

$$K(x, y) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-s^2}}{x - s - iy} ds.$$

Если с помощью теоремы Коши от интегрирования вдоль вещественной оси перейти к интегрированию вдоль прямой, параллельной вещественной оси, полагая $s = ai + t$ ($a > 0, -\infty < t < \infty$), то получим

$$\begin{aligned} K(x, y) &= \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-(ai+t)^2}}{(x-t) - i(a+y)} dt = \\ &= \frac{1}{\pi} e^{a^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2} [(a+y) \cos 2at - (x-t) \sin 2at]}{(x-t)^2 + (a+y)^2} dt. \quad (50) \end{aligned}$$

Благодаря такому преобразованию мы вместо функции $1/[(x-s)^2 + y^2]$ с резким максимумом получили в подинтегральном выражении более плавную функцию $1/[(x-t)^2 + (a+y)^2]$, которая в существенной для интегрирования области может быть достаточно точно аппроксимирована полиномом сравнительно небольшой степени. При этом, однако, в подинтегральном выражении возникает дополнительный осциллирующий множитель. Если выбрать $a = 1$, то в существенной для интегрирования области функция $(a+y) \cos 2at - (x-t) \sin 2at$ будет также достаточно плавной. Вместо (49) теперь получаем

$$K(x, y) \approx \frac{e^{a^2}}{\pi} \sum_{j=1}^n \lambda_j \frac{(a+y) \cos 2as_j - (x-s_j) \sin 2as_j}{(x-s_j)^2 + (a+y)^2}. \quad (51)$$

Формула (51) даже при небольшом количестве квадратурных точек дает хорошие результаты при любых значениях x и y [80, 183].

6. Профили линий плазмы водорода в сильном магнитном поле. Внешнее магнитное поле, в дополнение к электрическим полям ионов и электронов плазмы, оказывает сильное влияние на форму спектральных линий. Рассмотрим влияние магнитного поля на примере плазмы водорода (дейтерия) [181, 35]. Практическая необходимость в постановке подобных задач возникает, в частности, при исследовании процессов переноса излучения в низкотемпературных пристеночных областях токамака. Так, в дейтериевой плазме дивертора токамака Alcator C-Mod при температуре $T \sim 1$ эВ, плотности электронов $n_e \sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$ и магнитном поле $B \sim 8$ Тл излучение в спектральных линиях играет определяющую роль в процессе переноса энергии, причем этот перенос существенным образом зависит от формы линий [188].

В электрическом и магнитном полях снимается вырождение и спектральные линии, соответствующие переходам между уровнями с главными квантовыми числами $\bar{n}$ и n , расщепляются на отдельные компоненты. Сдвиг каждой компоненты и ее интенсивность зависят от

величины магнитного поля $\vec{B}$, величины квазистатического ионного микрополя $\vec{F}$ и угла между векторами $\vec{F}$ и $\vec{B}$. Кроме того, интенсивность компоненты зависит от направления распространения излучения, точнее, от углов между волновым вектором $\vec{k}$ и векторами $\vec{F}$ и $\vec{B}$. Суммарный профиль линии для перехода $\bar{n} \rightarrow n$ можно вычислить путем усреднения по величине и направлению квазистатического ионного микрополя (в дальнейшем зависимость от магнитного поля $\vec{B}$ не указывается, хотя подразумевается):

$$\Phi_{\bar{n}n}(\omega) = \frac{1}{4\pi} \int W(F) \sum_{\bar{\nu}\nu} G_{\bar{\nu}\nu}(\vec{F}) \phi_{\bar{\nu}\nu}(\omega, \vec{F}) d\vec{F}. \quad (52)$$

Здесь $W(F)$ — функция распределения вероятностей электрического ионного микрополя, $G_{\bar{\nu}\nu}(\vec{F})$, $\phi_{\bar{\nu}\nu}(\omega, \vec{F})$ — относительная интенсивность и контур компоненты $\bar{\nu} \rightarrow \nu$ перехода $\bar{n} \rightarrow n$ (через $\bar{\nu}$, ν обозначены наборы квантовых чисел, определяющих начальное и конечное состояния для каждой компоненты).

Профиль каждой компоненты определяется эффектом Доплера и взаимодействием атома со свободными электронами (естественное уширение здесь пренебрежимо мало):

$$\phi_{\bar{\nu}\nu}(\omega, \vec{F}) = \frac{1}{\sqrt{\pi} D_{\bar{\nu}\nu}} \int \varphi_{\bar{\nu}\nu}(\omega - \omega_{\bar{\nu}\nu} - s, \vec{F}) e^{-(s/D_{\bar{\nu}\nu})^2} ds,$$

где $D_{\bar{\nu}\nu} = (\omega_{\bar{\nu}\nu}/c)(2T/M)^{1/2}$ — доплеровский параметр уширения, M — масса атома, $\omega_{\bar{\nu}\nu}$ — положение центра компоненты $\bar{\nu} \rightarrow \nu$. Для профиля $\varphi_{\bar{\nu}\nu}$ используется приближение, предложенное Ситоном для расчета уширения штарковских компонент водородной плазмы электронами [208]. В данном случае расщепление линий обусловлено не только эффектом Штарка, но и эффектом Зеемана, что накладывает определенную специфику на методику расчета профилей компонент и требует некоторой модификации теории [208].

Относительные интенсивности компонент $\bar{\nu} \rightarrow \nu$ в дипольном приближении определяются выражением

$$G_{\bar{\nu}\nu} = \frac{|\vec{u}^{(s)} \langle \nu | \vec{r} | \bar{\nu} \rangle|^2}{\sum_{\bar{\nu}\nu} |\vec{u}^{(s)} \langle \nu | \vec{r} | \bar{\nu} \rangle|^2}, \quad (53)$$

где $\vec{u}^{(s)}$ — единичный вектор поляризации фотона. Для неполяризованного света

$$G_{\bar{\nu}\nu} = \frac{\omega_{\bar{n}n}}{n^2 f_{n\bar{n}}} \sum_{s=1,2} |\vec{u}^{(s)} \langle \nu | \vec{r} | \bar{\nu} \rangle|^2, \quad (54)$$

где $f_{n\bar{n}}$ — полная сила осциллятора перехода $n - \bar{n}$.

Линии $\bar{n} \rightarrow n$ будем считать изолированными, для этого их характерная ширина должна быть меньше расстояния между ближайшими уровнями, что накладывает ограничения на величину магнитного поля и плотность плазмы:

$$B < c/\bar{n}^4, \quad n_e < 0,05/\bar{n}^{15/2}. \quad (55)$$

Заметим, что обычное в теории уширения атомных спектральных линий приближение прямолинейности классических траекторий возмущающих электронов не приводит к дополнительному ограничению на величину магнитного поля. Действительно, это условие требует, чтобы ларморовская частота была меньше плазменной или $B < (8\pi c^2 n_e)^{1/2}$. Но последнее неравенство, как легко проверить, всегда выполняется, если справедливы ограничения (55). Спин-орбитальным взаимодействием также можно пренебречь, так как расщепление тонкой структуры при температурах $T \sim 1$ эВ меньше доплеровской ширины уровней.

Как было показано в рамках боровской теории Эпштейном (см. [18, 19]), совместное влияние магнитного и электрического полей на орбиту электрона в состоянии с главным квантовым числом n и орбитальным числом ℓ в первом приближении по полю может быть описано как равномерная и независимая прецессия векторов $\frac{3}{2}n\vec{\ell} \mp \vec{r}_a$ с угловыми скоростями $\vec{\omega}_1$ и $\vec{\omega}_2$:

$$\vec{\omega}_{1,2} = \frac{1}{2c} \vec{B} \mp \frac{3}{2} n \vec{F}$$

($\vec{\ell}$ — момент количества движения электрона, $\vec{r}_a$ — его радиус-вектор, усредненный по орбитальному движению). В этом же приближении можно получить поправки к энергии электрона. Квантовомеханическое рассмотрение дает в первом порядке теории возмущений тот же самый результат [35]. Гамильтониан $\hat{H}$ записывается в виде суммы $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}'$ невозмущенного гамильтониана $\hat{H}_0 = -\Delta/2 - 1/r$ и возмущения $\hat{H}' = (1/2c) \vec{B} \cdot \vec{\ell} + \vec{F} \cdot \vec{r}$, которое в подпространстве состояний с заданным n можно представить в виде

$$\hat{H}' = \frac{1}{2c} \vec{B} \cdot \vec{\ell} - \frac{3}{2} n \vec{F} \cdot \vec{A} = \vec{\omega}_1 \cdot \vec{I}_1 + \vec{\omega}_2 \cdot \vec{I}_2,$$

где $\vec{I}_{1,2} = (\vec{\ell} \pm \vec{A})/2$, $\vec{A}$ — вектор Рунге–Ленца, удовлетворяющий в этом подпространстве соотношению $\vec{A} = -2\vec{r}/(3n)$ (см. например, [35]).

Операторы $\vec{I}_{1,2}$ коммутируют с $\hat{H}_0$ и подчиняются обычным перестановочным соотношениям для оператора углового момента. Отсюда следует, что $I_1^2 = I_2^2 = j(j+1)$, где j определяется числом возможных

состояний, т.е. $2(2j+1)^2 = 2n^2$ и $j = (n-1)/2$, причем проекции $\vec{I}_1$ на ось $\vec{\omega}_1$ и $\vec{I}_2$ на ось $\vec{\omega}_2$ (будем обозначать их через n' и n'' , соответственно) могут принимать $2j+1$ целых или полуцелых значений $-j, -j+1, \dots, j-1, j$.

В первом порядке теории возмущений

$$\varepsilon_{nn'n''m_s} = -\frac{1}{2n^2} + \omega_1 n' + \omega_2 n'' + \frac{1}{c} B m_s, \quad (56)$$

где $m_s = \pm \frac{1}{2}$ — проекция спина на ось, направленную вдоль магнитного поля.

Соответствующую волновую функцию $\psi_{nn'n''}$ можно записать в виде линейной комбинации волновых функций в параболических координатах с осью z , направленной вдоль электрического поля $\vec{F}$:

$$\psi_{nn'n''} = \sum_{i_1=-j}^j \sum_{i_2=-j}^j d_{n'i_1}^j(\alpha_1) d_{n''i_2}^j(\alpha_2) \psi_{ni_1i_2}, \quad (57)$$

где $d_{kk'}^j(\alpha) = D_{kk'}^j(0, \alpha, 0)$ — функция Вигнера, соответствующая повороту вокруг оси z на угол α (см. [24]), $\psi_{ni_1i_2} \equiv \psi_{n_1n_2m}$ — волновые функции в параболических координатах. В данном случае эти функции удобно характеризовать квантовыми числами i_1, i_2 , которые являются проекциями операторов $\vec{I}_1, \vec{I}_2$ на ось z и связаны с обычными параболическими квантовыми числами n_1, n_2 и магнитным квантовым числом m ($n_1 + n_2 + |m| + 1 = n$) следующими соотношениями:

$$i_1 + i_2 = m, \quad i_1 - i_2 = n_2 - n_1.$$

Углы α_1 и α_2 — это углы между осью z (т.е. вектором $\vec{F}$) и векторами $\vec{\omega}_1$ и $\vec{\omega}_2$ соответственно:

$$\cos \alpha_1 = \frac{\frac{1}{2c} B \cos \vartheta - \frac{3}{2} n F}{\omega_1}, \quad \cos \alpha_2 = \frac{\frac{1}{2c} B \cos \vartheta + \frac{3}{2} n F}{\omega_2},$$

где ϑ — угол между $\vec{F}$ и $\vec{B}$.

Сдвиг компоненты $\bar{\nu} \rightarrow \nu$ относительно центра линии (ν обозначает совокупность квантовых чисел $nn'n''$) с учетом (56) определяется выражением

$$\omega_{\bar{\nu}\nu} - \omega_{\bar{n}n} = \bar{\omega}_1 \bar{n}' + \bar{\omega}_2 \bar{n}'' - \omega_1 n' - \omega_2 n'',$$

где $\bar{\omega}_1$ и $\bar{\omega}_2$ — угловые скорости прецессии для верхнего уровня $\bar{n}$.

Дипольные матричные элементы $\langle \nu | \vec{r} | \bar{\nu} \rangle$ с волновыми функциями (57) могут быть представлены в виде линейных комбинаций матричных элементов, вычисленных в параболических координатах. Пусть $u_x^{(s)}$, $u_y^{(s)}$, $u_z^{(s)}$ — декартовы координаты единичного вектора поляризации $\vec{u}^{(s)}$ в системе координат с осью z вдоль $\vec{F}$ и осью x , лежащей в плоскости векторов $\vec{F}$ и $\vec{B}$. Тогда

$$\vec{u}^{(s)} \langle \bar{\nu} | \vec{r} | \nu \rangle = \sum_{a=x,y,z} u_a^{(s)} \langle \bar{\nu} | a | \nu \rangle.$$

Здесь

$$\begin{aligned} \langle \bar{\nu} | a | \nu \rangle &\equiv \langle \bar{n} \bar{n}' \bar{n}'' | a | n n' n'' \rangle = \\ &= \sum_{i_1, i_2 = -j}^j \sum_{\bar{i}_1, \bar{i}_2 = -\bar{j}}^{\bar{j}} d_{n' i_1}^j(\alpha_1) d_{n'' i_2}^j(\alpha_2) \times \\ &\quad \times d_{\bar{n}' \bar{i}_1}^{\bar{j}}(\bar{\alpha}_1) d_{\bar{n}'' \bar{i}_2}^{\bar{j}}(\bar{\alpha}_2) \langle \bar{n}_1 \bar{n}_2 \bar{m} | a | n_1 n_2 m \rangle, \end{aligned} \quad (58)$$

где матричные элементы $\langle \bar{n}_1 \bar{n}_2 \bar{m} | a | n_1 n_2 m \rangle$ в параболических координатах для $a = x, y, z$ вычисляются по формулам Гордона [15].

Функция Вигнера $d_{kk'}^j(\alpha)$ в (57) и (58) может быть выражена через полиномы Якоби [24]:

$$d_{kk'}^j(\alpha) = \xi_{kk'} \left[\frac{s!(s+\mu+\nu)!}{(s+\mu)!(s+\nu)!} \right]^{1/2} \left(\sin \frac{\alpha}{2} \right)^\mu \left(\cos \frac{\alpha}{2} \right)^\nu P_s^{(\mu, \nu)}(\cos \alpha),$$

где $\mu = |k - k'|$, $\nu = |k + k'|$, $s = j - (\mu + \nu)/2$, $\xi_{kk'} = 1$ при $k' \geq k$ и $\xi_{kk'} = (-1)^{k' - k}$ при $k' < k$. Полиномы Якоби $P_s^{(\mu, \nu)}$ удобно вычислять с помощью рекуррентных соотношений [80].

В случае неполяризованного света один из векторов поляризации $\vec{u}^{(1)}$ направим по нормали к плоскости векторов $\vec{k}$ и $\vec{B}$, а другой ($\vec{u}^{(2)}$) выберем лежащим в этой плоскости перпендикулярно вектору $\vec{k}$. Усреднение по направлениям $\vec{u}^{(s)}$ в (52) удобно провести в системе координат, связанной с магнитным полем. Пусть φ — угол между проекциями векторов $\vec{k}$ и $\vec{F}$ на плоскости, перпендикулярной вектору $\vec{B}$. Тогда

$$\begin{aligned} u_x^{(1)} &= \cos \vartheta \sin \varphi, \quad u_y^{(1)} = \cos \varphi, \quad u_z^{(1)} = \sin \vartheta \sin \varphi, \\ u_x^{(2)} &= -\cos \beta \cos \vartheta \cos \varphi - \sin \beta \sin \vartheta, \quad u_y^{(2)} = \cos \beta \sin \varphi, \\ u_z^{(2)} &= -\cos \beta \sin \vartheta \cos \varphi + \sin \beta \cos \vartheta, \end{aligned}$$

где β — угол между $\vec{k}$ и $\vec{B}$.

Используя (52), (53) и полагая, что профили отдельных компонент не зависят от угла φ , в итоге получаем

$$\Phi_{\bar{n}n}(\omega) = \frac{\omega_{\bar{n}n}}{4n^2 f_{n\bar{n}}} \int_0^\infty dFW(F) \sum_{\nu\bar{\nu}} \int_0^\pi d\vartheta \sin \vartheta \phi_{\nu\bar{\nu}}(\omega, \vartheta, F) \times \\ \times \left\{ 2 \sin^2 \beta (x_{\nu\bar{\nu}} \sin \vartheta - z_{\nu\bar{\nu}} \cos \vartheta)^2 + (1 + \cos^2 \beta) \times \right. \\ \left. \times [(x_{\nu\bar{\nu}} \cos \vartheta + z_{\nu\bar{\nu}} \sin \vartheta)^2 + (y_{\nu\bar{\nu}})^2] \right\}, \quad (59)$$

где матричные элементы $x_{\nu\bar{\nu}}$, $y_{\nu\bar{\nu}}$, $z_{\nu\bar{\nu}}$ определяются выражением (58).

Таблица 5.6. Параметры уширения линий (эВ) в плазме дейтерия при $T = 1$ эВ, $n_e = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $B = 8$ Тл.

Линия	Электронная ширина	Параметр Доплера	Штарковский сдвиг	Сдвиг в магнитном поле
Ly_α	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$
Ly_β	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$
Ly_γ	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$
D_α	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$

Расчеты контуров линий проведены для дейтериевой плазмы при температуре $T = 1$ эВ и плотности электронов $n_e = 3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. В этих условиях влияние магнитного поля, эффекта Штарка и эффекта Доплера для нижних линий серии Лаймана и Бальмера одного порядка (см. табл. 5.6), что требует их одновременного учета. На рис. 5.6, 5.7 приведены вычисленные по формуле (59) профили спектральных линий Ly_α ($2 \rightarrow 1$) и D_α ($3 \rightarrow 2$). Вычисления проведены без магнитного поля и в магнитном поле $B = 8$ Тл, направленном параллельно

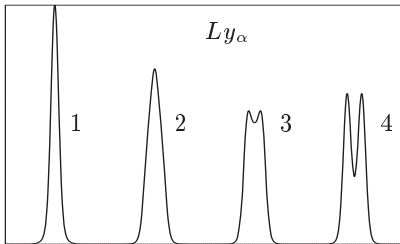


Рис. 5.6. Профили линий Ly_α дейтерия без магнитного поля (1) и в магнитном поле $B = 8$ Тл, направленном перпендикулярно (2), под углом 45° (3) и параллельно (4) волновому вектору $\vec{k}$

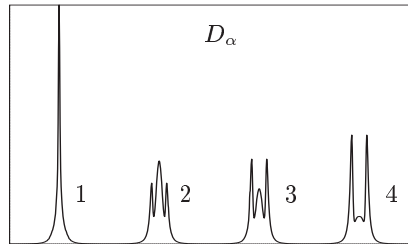


Рис. 5.7. Профили линий D_α дейтерия без магнитного поля (1) и в магнитном поле $B = 8$ Тл, направленном перпендикулярно (2), под углом 45° (3) и параллельно (4) волновому вектору $\vec{k}$

волновому вектору $\vec{k}$, перпендикулярно ему и под углом 45° . Из рисунков видно, что магнитное поле оказывает сильное влияние на форму спектральных линий.

§ 5. Статистический метод учета групп линий

Расчет сечений поглощения в линиях по формуле (6) из § 2 требует существенных затрат машинного времени. Это обусловлено, в первую очередь, наличием огромного количества спектральных линий в плотной плазме. Большое число линий связано с реализацией большого числа состояний различных ионов, которые, имея малую по величине концентрацию, могут давать вклад в коэффициент поглощения из-за большой величины сечения вблизи центра линии. Наряду с огромным количеством линий большие вычислительные трудности связаны с необходимостью учитывать различные эффекты, приводящие к расщеплению и уширению линий в плазме. Например, достаточно аккуратный учет расщепления и уширения линий за счет электрических полей соседних ионов приводит к увеличению времени счета в десятки раз.

В связи с этим возникает необходимость значительного упрощения расчетов, которое может быть основано на объединении спектральных линий в группы и описании таких групп с помощью некоторой эффективной огибающей. Ясно, что применение такого описания для группы неперекрываемых линий может приводить к значительным ошибкам и к искажению спектра поглощения. Для того, чтобы избежать этого, необходим анализ механизмов уширения и расщепления линий по степени их влияния на коэффициенты поглощения фотонов.

1. Параметры сдвига и уширения спектральных линий в плазме. Рассмотрим наиболее существенные эффекты, приводящие к расщеплению и уширению линий в высокотемпературной плотной плазме. Прежде всего, большое количество линий возникает из-за того, что одни и те же одноэлектронные переходы (например, рассматриваемые в приближении (15) из § 2) происходят в полях ионов, которые отличаются друг от друга конфигурацией $Q = \{N_{n\ell j}^Q\}$ и, в связи с этим, эффективным зарядом ионного остова, внешней экранировкой и т.п. Кроме того, для заданной конфигурации Q существенную роль играет тонкое расщепление уровней по полному моменту электронов иона.

При рассмотрении эффектов, влияющих на форму и ширину линий, кроме естественного уширения необходимо рассматривать уширение за счет взаимодействия иона со свободными электронами, с другими ионами, а также за счет эффекта Доплера и других эффектов (например, эффекта Оже). Все перечисленные эффекты расщепления

и уширения спектральных линий приводят к перекрытию линий и замазыванию деталей спектра. Для характеристики степени возможного перекрытия линий рассмотрим плазму золота ($Z = 79$) при температуре $= 1$ кэВ и различных значениях плотности: $\rho = 0,1$ г/см³, $\rho = 1$ г/см³ и $\rho = 10$ г/см³ (см. также рисунок в предисловии).

В табл. 5.7 приведены уровни энергии ε_α в эВ и средние числа заполнения электронных состояний N_α ($\alpha \equiv n\ell j$). Кроме того, на

Таблица 5.7. Уровни энергии в эВ и средние числа заполнения в плазме золота при температуре $T = 1$ кэВ и плотностях $\rho = 0,1$ г/см³ ($Z_0 = 66,4$), $\rho = 1$ г/см³ ($Z_0 = 60,9$), $\rho = 10$ г/см³ ($Z_0 = 52,1$). В расчете учитывались оболочки с $n \leq 9$

			$\rho = 0,1$ г/см ³		$\rho = 1$ г/см ³		$\rho = 10$ г/см ³	
n	ℓ	j	$ \varepsilon_{n\ell j} $	$N_{n\ell j}$	$ \varepsilon_{n\ell j} $	$N_{n\ell j}$	$ \varepsilon_{n\ell j} $	$N_{n\ell j}$
1	0	1/2	86396	2,0000	85269	2,0000	83850	2,0000
2	0	1/2	19648	2,0000	18619	2,0000	17299	2,0000
2	1	1/2	19153	2,0000	18100	2,0000	16759	2,0000
2	1	3/2	17261	3,9988	16224	3,9996	14897	3,9998
3	0	1/2	7919	0,4419	7108	1,0628	6001	1,5157
3	1	1/2	7745	0,3848	6911	0,9645	5782	1,4309
3	1	3/2	7229	0,4983	6420	1,4525	5317	2,4497
3	2	3/2	7011	0,4106	6147	1,2114	4991	2,1312
3	2	5/2	6889	0,5520	6034	1,6769	4886	3,0395
4	0	1/2	4129	0,0128	3514	0,0606	2644	0,1972
4	1	1/2	4048	0,0118	3422	0,0555	2541	0,1796
4	1	3/2	3882	0,0200	3277	0,0963	2419	0,3213
4	2	3/2	3791	0,0183	3161	0,0860	2277	0,2817
4	2	5/2	3746	0,0262	3122	0,1242	2246	0,4104
4	3	5/2	3686	0,0247	3027	0,1131	2106	0,3603
4	3	7/2	3665	0,0322	3010	0,1484	2093	0,4745
5	0	1/2	2508	0,0025	2030	0,0141	1330	0,0572
5	1	1/2	2468	0,0024	1985	0,0135	1280	0,0544
5	1	3/2	2389	0,0045	1919	0,0252	1229	0,1036
5	2	3/2	2344	0,0043	1861	0,0238	1158	0,0967
5	2	5/2	2322	0,0063	1843	0,0351	1145	0,1431
5	3	5/2	2293	0,0061	1796	0,0335	1077	0,1339
5	3	7/2	2283	0,0081	1788	0,0444	1071	0,1776
5	4	7/2	2264	0,0080	1754	0,0429	1018	0,1686
5	4	9/2	2258	0,0099	1749	0,0533	1015	0,2102
6	0	1/2	1659	0,0011	1268	0,0661	686,6	0,0345
6	1	1/2	1637	0,0011	1243	0,0064	658,8	0,0296
6	1	3/2	1593	0,0020	1207	0,0124	633,5	0,0578
6	2	3/2	1568	0,0020	1175	0,0121	694,0	0,0556
6	2	5/2	1555	0,0029	1165	0,0179	587,1	0,0828
6	3	5/2	1539	0,0029	1139	0,0174	548,7	0,0798
6	3	7/2	1533	0,0038	1134	0,0231	545,7	0,1060
6	4	7/2	1522	0,0038	1116	0,0227	515,4	0,1029
6	4	9/2	1519	0,0047	1113	0,0283	513,8	0,1284
6	5	9/2	1515	0,0047	1103	0,0280	493,0	0,1258
6	5	11/2	1513	0,0056	1102	0,0336	492,0	0,1508

рис. 5.8 приведены графики распределения вероятностей ионов P_k по степеням ионизации k .

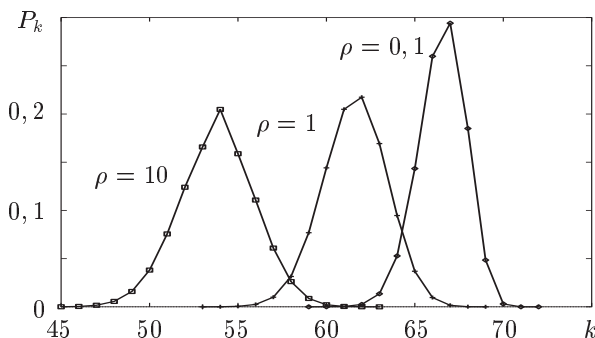


Рис. 5.8. Распределение вероятностей ионов кратности k для плазмы золота при температуре $T = 1$ кэВ и плотностях $\rho = 0, 1$ г/см³, $\rho = 1$ г/см³ и $\rho = 10$ г/см³

Знание средних чисел заполнения уровней позволяет оценить количество спектральных линий, соответствующих заданному одноэлектронному переходу $n\ell j \rightarrow n'\ell'j'$. Для оценок будем предполагать, что в плазме с достаточно заметной вероятностью реализуются конфигурации Q с числами заполнения электронных состояний N_α^Q такими, что

$$N_\alpha - \delta N_\alpha \leq N_\alpha^Q \leq N_\alpha + \delta N_\alpha. \quad (1)$$

Здесь δN_α — среднеквадратичный разброс чисел заполнения N_α^Q относительно их средних значений N_α .

Для вычисления δN_α воспользуемся биномиальным распределением (см. формулу (1) из § 3), которое дает

$$\delta N_\alpha = \left[g_\alpha N_\alpha \left(1 - \frac{N_\alpha}{g_\alpha} \right) \right]^{1/2} \quad (2)$$

(g_α — статистический вес уровня α). Так как число различных состояний ионов $\mathcal{N}$ (без учета эффектов расщепления) приблизительно соответствует числу рассматриваемых конфигураций, то для оценок положим

$$\mathcal{N} \approx \prod_{\alpha} (2 \cdot [\delta N_\alpha + 1] + 1), \quad (3)$$

где $[x]$ — целая часть x . Очевидно, что число спектральных линий, как правило, значительно превышает $\mathcal{N}$, в частности, вследствие мультиплетного расщепления уровней. Оценка (3) для случая $Z = 79$, $T = 1$ кэВ, $\rho = 1$ г/см³ дает $\mathcal{N} \sim 10^5$, а с учетом дополнительных эффектов расщепления $\mathcal{N} \sim 10^8$.

Таблица 5.8. Характерные величины сдвига и уширения линий (в эВ) для перехода $3\ 1\ 3/2 \rightarrow 4\ 2\ 5/2$ в золоте при температуре $T = 1$ кэВ

Эффект	$\rho = 0,1\ \text{г/см}^3$	$\rho = 1\ \text{г/см}^3$	$\rho = 10\ \text{г/см}^3$
1. Изменение заряда иона	50 – 200	45 – 200	40 – 150
2. Изменение заполнения внешних оболочек	0,1 – 6	0,2 – 8	0,3 – 12
3. Тонкое расщепление по полному моменту	0 – 28	0 – 28	0 – 28
4. Естественное уширение	0,06	0,04	0,03
5. Эффект Доплера	0,4	0,4	0,4
6. Уширение электронами	0,07	0,1	0,3
7. Уширение ионами	0,006	0,04	0,2

Перейдем к рассмотрению характерных сдвигов линий и параметров уширения для одного из одноэлектронных переходов $n\ell j \rightarrow n'\ell'j'$ при $n = 3$, $\ell = 1$, $j = 3/2$, $n' = 4$, $\ell' = 2$, $j' = 5/2$. Результаты расчета соответствующих величин приведены в табл. 5.8. Как видно из таблицы, изменение заряда иона на величину $\Delta Z \sim 1\text{--}5$ приводит к сдвигу линий, а также порогов фотоионизации на $\simeq 40\text{--}200$ эВ (см. п. 1 в табл. 5.8).

Величину сдвига можно оценить, используя водородоподобное приближение для уровней энергии

$$\varepsilon_{n\ell j} \approx -\frac{Z_{n\ell j}^2}{2n^2} + A_{n\ell j}.$$

Пренебрегая внешней экранировкой и полагая $Z_{n\ell j}^Q \simeq Z_{n\ell j} + \Delta Z$, где $Z_{n\ell j}^Q$ — эффективные заряды для некоторой конфигурации Q , получаем

$$\Delta E = \varepsilon_{n'\ell'j'} - \varepsilon_{n\ell j} \approx \left(\frac{Z_{n\ell j}}{n^2} - \frac{Z_{n'\ell'j'}}{n'^2} \right) \Delta Z \quad (4)$$

(см. табл. 2.3, где приведены эффективные заряды $Z_{n\ell j}$ для среднего иона).

Внешняя экранировка влияет гораздо слабее, сдвиг всего $\simeq 0,1\text{--}12$ эВ. Аналогичный сдвиг $\simeq 0\text{--}28$ эВ получен для величины тонкого расщепления уровней по полному моменту (см. п. 3). Суммарный разброс положения линий в ионах с одинаковым зарядом равен $\Delta E \simeq 20\text{--}30$ эВ (см. пп. 2, 3).

Если количество линий достаточно велико, так что выполнено условие $\mathcal{N}\gamma \gg \Delta E$, где γ — характерная ширина линий для данного перехода, то можно ожидать, что группы спектральных линий, соответствующие заданному интервалу энергий ΔE , будут перекрываться.

Для плотности $\rho = 0,1 \text{ г/см}^3$ имеем $\mathcal{N} \sim 10^3$, для плотности $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ и $\rho = 10 \text{ г/см}^3$ имеем соответственно $\mathcal{N} \sim 10^5$ и $\mathcal{N} \sim 10^7$. Как видно из табл. 5.8, условие перекрытия линий для рассматриваемого перехода практически выполняется уже при плотности $\rho = 1 \text{ г/см}^3$. При более высоких плотностях, в частности, при $\rho = 10 \text{ г/см}^3$, линии полностью перекрываются, что кардинально меняет ситуацию по сравнению с поглощением в отдельно взятой спектральной линии.

Интересно отметить, что до сравнительно недавнего времени существовало представление о том, что спектральные линии не влияют на Росселандов пробег, например, в монографии [109], с. 173, при рассмотрении влияния различных процессов на лучистую теплопроводность вещества приведено следующее рассуждение:

"Мы не включили в число рассматриваемых процессы, у которых как начальное, так и конечное состояния относятся к дискретному спектру. Это — поглощение, приводящее к возникновению спектральных линий. Вообще говоря, этим процессом не всегда можно пренебрегать, но специально для лучистой теплопроводности он практически не имеет значения в силу особых свойств Росселандова среднего. Если мы имеем дело с тонкой линией, то непрозрачность будет очень велика в весьма узком интервале частот. Но, по Росселанду, усредняется по частоте не непрозрачность, а обратная ей величина, т.е. пробег. В пределах линии пробег очень мал, но мал и интервал частот. Если даже считать пробег в пределах линии равным нулю, то это будет значить только, что из Росселандова интеграла нужно исключить участок частот, соответствующий ширине линии. В пределе, при бесконечно тонких линиях, влияние их на Росселандово среднее тождественно равно нулю, сколь бы сильным ни было поглощение в пределах линии. Естественная и доплеровская ширины линий с этой точки зрения ничтожны. Поглощение в линиях может сказаться на лучистой теплопроводности только за счет расширения линий при высоких плотностях из-за столкновений. Но количественные оценки показывают, что фактически этот эффект в звездных условиях оказывается несущественным. Если плотность столь велика, что линии сильно расширяются из-за столкновений, то тормозное поглощение оказывается существеннее, чем все переходы из состояний дискретного спектра. По изложенным соображениям при рассмотрении лучистой теплопроводности мы будем рассматривать только три процесса, перечисленные выше."

На самом деле поглощение в спектральных линиях в плотной высокотемпературной плазме во многих случаях является наиболее важным процессом при описании лучистой теплопроводности. Как можно видеть из рис. 5.9, именно группы линий определяют спектр поглощения (рис. 5.9 *a*) и излучательную способность (рис. 5.9 *b*), оказывая сильное влияние на величину Росселандова пробега фотонов

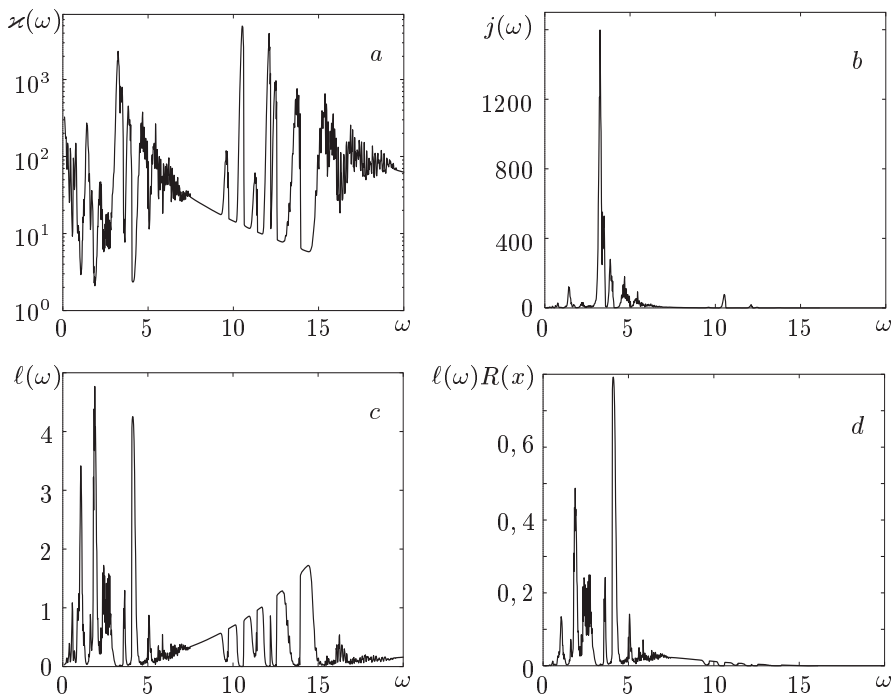


Рис. 5.9. Спектральные характеристики плазмы золота на интервале энергий фотонов $0 < \hbar\omega < 20T$ при температуре $T = 1$ кэВ и плотности $\rho = 0,1$ г/см³ в зависимости от энергии фотона в кэВ: (a) — коэффициенты поглощения в см²/г (непрозрачность); (b) — объемная излучательная способность в ТВт/(см³·эВ·стерадиан); (c) — пробег в см; (d) — пробег, умноженный на весовую функцию Росселанда

(рис. 5.9 c). Излучательная способность вычислялась в соответствии с законом Кирхгофа

$$j(\omega) = \rho \kappa(\omega) c \hbar \omega f_p(\omega) = \frac{\hbar \omega^3 \rho \kappa(\omega)}{4\pi^3 c^2} \frac{e^{-x}}{1 - e^{-x}}. \quad (5)$$

Заметим, что при вычислении среднего по Росселанду пробега наиболее существенной является область $T < \hbar\omega < 7T$ (см. рис. 5.9 d, где приведена подинтегральная кривая $\ell(\omega)R(x)$, $R(x) = \frac{15}{4\pi^4} \frac{x^4 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2}$, $x = \hbar\omega/T$).

Флуктуации чисел заполнения приводят к расширению области влияния спектральных линий, соответствующих одному и тому же одноэлектронному переходу. Этот фактор наиболее сильно проявляется при высоких плотностях (например, для золота при плотностях $\rho \geq 0,01$ г/см³). При меньших плотностях на первое место выходит мульт-

типлетная структура спектра (см. далее п.3). Для элементов с малым атомным номером при высокой ионизации, когда число возможных состояний ионов невелико, может оказаться важным учет эффекта Штарка, определяющего крылья спектральных линий [31].

2. Флуктуации чисел заполнения в плотной высокотемпературной плазме. Детальное описание структуры уровней каждого иона в плазме при высоких температурах требует огромных вычислительных затрат. На практике удобно объединять группы близких уровней, создавая таким путем массивы переходов из одной группы уровней в другую (в английском языке используется термин transition array). В частности, такие массивы в вычислительных методиках образуются естественным путем, если, например, не проводить детализацию по квантовым числам ℓ, j и полагать, что различные конфигурации ионов отличаются суммарным количеством электронов на оболочках с главным квантовым числом n : $N_n = 0, 1, 2, \dots, 2n^2$. Числа

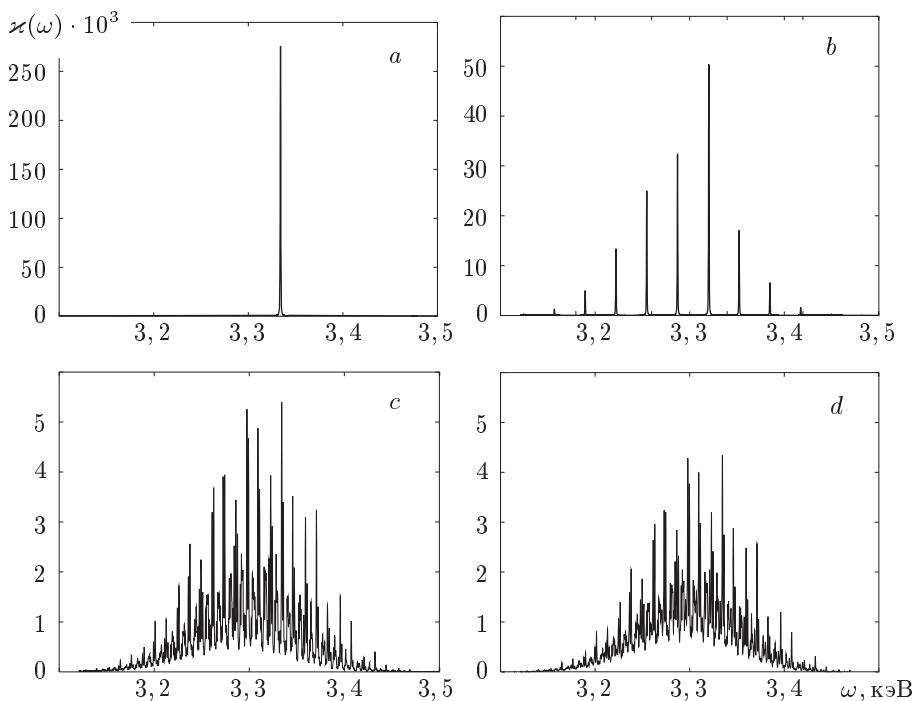


Рис. 5.10. Коэффициент поглощения в линиях для перехода $3p\frac{3}{2} \rightarrow 4d\frac{5}{2}$ в плазме золота при температуре $T = 1$ кэВ и плотности $\rho = 1$ г/см³ с различным учетом конфигураций ионов: (a) — учтена одна конфигурация, (b) — учтено 24 конфигурации, соответствующие различной степени ионизации, (c) — учтено около 6000 конфигураций, (d) — учтено более 70000 конфигураций

заполнения соответствующего представителя группы конфигураций определяются по формуле

$$N_{n\ell j} = \frac{2j+1}{2n^2} N_n. \quad (6)$$

При таком подходе удобно исходить из величин, полученных в приближении среднего атома, рассматривая различные конфигурации как флуктуации чисел заполнения относительно их средних значений.

На рис. 5.10 приведены коэффициенты поглощения для рассматриваемого перехода при $T = 1$ кэВ, $\rho = 1$ г/см³, вычисленные по формуле (15) из §2. В первом случае (рис. 5.10 а) учтена лишь одна конфигурация, соответствующая среднему иону. Вверху справа (рис. 5.10 б) учтены основные конфигурации, соответствующие различным степеням ионизации, внизу слева (рис. 5.10 в) — перебрано около 6000 конфигураций с различными числами $\{N_{n\ell}^Q\}$, и наконец, внизу справа (рис. 5.10 д) проведен учет практически всех возможных конфигураций $\{N_{n\ell j}^Q\}$ (более 70000). В результате учета все большего

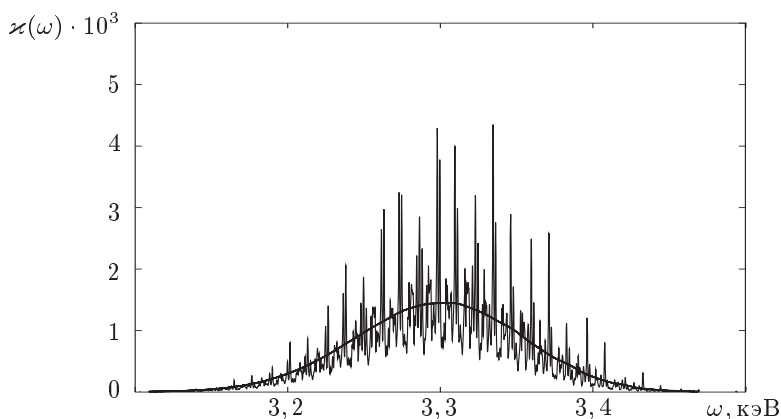


Рис. 5.11. Коэффициент поглощения в линиях для перехода $3p_{3/2} \rightarrow 4d_{5/2}$ в плазме золота при температуре $T = 1$ кэВ и плотности $\rho = 1$ г/см³ с детальным перебором конфигураций без учета мультиплетного расщепления и с учетом мультиплетного расщепления методом Мошковского (плавная линия)

количества конфигураций суммарное поглощение в крыльях линий перехода $3p_{3/2} \rightarrow 4d_{5/2}$ все более плотно заполняет участок спектра 3,1 – 3,5 кэВ, приближаясь к плавной кривой (см. рис. 5.11).

3. Статистическое описание перекрывающихся мультиплетов. Мультиплетное расщепление приводит к еще большему увеличению числа линий, что особенно существенно для элементов с боль-

шим Z . При проведении расчетов спектральных коэффициентов поглощения мультиплетную структуру спектра таких элементов следует учитывать не в приближении jj -связи, а, как правило, в приближении связи промежуточного типа [144, 157, 174], что значительно усложняет расчеты. При вычислении средних величин (росселандовых и планковских пробегов, групповых констант) эффекты мультиплетного расщепления можно рассматривать как дополнительное уширение линий, вычисляя объединенный профиль мультиплета на основе некоторого статистического распределения его компонент [121, 122, 179].

Полагая, что волновые функции иона в одноконфигурационном приближении могут быть построены в виде линейной комбинации детерминантов Слэтера (см. (10) из § 3), для средней по конфигурации Q энергии иона имеем

$$E_Q = \frac{\sum_{\gamma JM} g(\gamma JM) \langle \gamma JM | \hat{H} | \gamma JM \rangle}{\sum_{\gamma JM} g(\gamma JM)} \equiv \langle \langle \gamma JM | \hat{H} | \gamma JM \rangle \rangle_{\gamma JM}, \quad (7)$$

где $\hat{H}$ — гамильтониан системы электронов иона, $g(\gamma JM)$ — статистический вес состояния γJM , $\langle \dots \rangle_{\gamma JM}$ — обозначает усреднение по всем возможным состояниям конфигурации Q .

Для дисперсии энергии электронной конфигурации, используя известное из теории вероятностей соотношение, получаем

$$\sigma_Q^2 = \langle (E_{\gamma JM})^2 \rangle_{\gamma JM} - (\langle E_{\gamma JM} \rangle_{\gamma JM})^2, \quad (8)$$

где $E_{\gamma JM} = \langle \gamma JM | \hat{H} | \gamma JM \rangle$.

Аналогичным образом можно определить дисперсию энергии перехода между конфигурациями Q и Q' :

$$\sigma_{Q \rightarrow Q'}^2 = \langle (E_{\gamma' J' M'} - E_{\gamma JM})^2 \rangle_{\gamma JM, \gamma' J' M'} - (\langle E_{\gamma' J' M'} - E_{\gamma JM} \rangle_{\gamma JM, \gamma' J' M'})^2, \quad (9)$$

где $\langle \dots \rangle_{\gamma JM, \gamma' J' M'}$ — усреднение с весами соответствующих компонент мультиплета (с учетом правил отбора).

В явном виде вычисления по формулам (7)–(9) проведены в [118, 119, 120], где получены аналитические формулы для дисперсий (9) в приближении связи промежуточного типа. Однако для практических расчетов непрозрачности такие выражения из-за своей громоздкости представляются не совсем удобными, поэтому мы ограничимся более простым приближением.

Если пренебречь взаимодействием между электронными оболочками, то оценить дисперсию энергии перехода между произвольными

конфигурациями можно по сумме соответствующих квадратов дисперсий переходов для двухэлектронных конфигураций.

Рассмотрим одноэлектронный переход $\alpha \rightarrow \beta$ между конфигурациями $Q \rightarrow Q'$, где $Q = \alpha^N$ и $Q' = \alpha^{N-1}\beta$, полагая, что электрон в состоянии β не влияет на состояние α . Тогда, как показано в [179], дисперсия для такого перехода равна

$$\sigma_{Q \rightarrow Q'}^2 \simeq \frac{(N-1)(g_\alpha - N)}{g_\alpha - 2} \sigma_{\alpha \rightarrow \alpha\beta}^2, \quad (10)$$

где $\sigma_{\alpha \rightarrow \alpha\beta}^2$ — дисперсия для перехода $\alpha^2 \rightarrow \alpha\beta$, g_α — статистический вес состояния α . При выводе формулы (10) предполагалась квадратичная зависимость дисперсии мультиплетного расщепления от числа электронов N с учетом того, что дисперсия достигает максимума при $N \sim g_\alpha/2$, равна нулю при $N = 1$ и $N = g_\alpha$, причем если $N = 2$, то $\sigma_{Q \rightarrow Q'}^2$ должна совпадать с $\sigma_{\alpha \rightarrow \alpha\beta}^2$.

Соответственно, для перехода $\alpha^{N_1} \beta^{N_2} \rightarrow \alpha^{N_1-1} \beta^{N_2+1}$ имеем

$$\sigma_{Q \rightarrow Q'}^2 \simeq \frac{(N_1-1)(g_\alpha - N_1)}{g_\alpha - 2} \sigma_{\alpha \rightarrow \alpha\beta}^2 + \frac{N_2(g_\beta - N_2 - 1)}{g_\beta - 2} \sigma_{\alpha\beta \rightarrow \beta\beta}^2. \quad (11)$$

Суммируя выражения для дисперсий переходов $\alpha\nu^N \rightarrow \beta\nu^N$

$$\sigma_{\alpha\nu^N \rightarrow \beta\nu^N}^2 \simeq \frac{N(g_\nu - N)}{g_\nu - 1} \sigma_{\alpha\nu \rightarrow \beta\nu}^2 \quad (12)$$

с выражением (11) в общем случае для среднеквадратичного разброса компонент мультиплетта $Q \rightarrow Q'$ одноэлектронного перехода $\alpha \rightarrow \beta$ получаем

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta}^2 \simeq & \frac{(N_\alpha^Q - 1)(g_\alpha - N_\alpha^Q)}{g_\alpha - 2} \sigma_{\alpha^2 \rightarrow \alpha\beta}^2 + \\ & + \frac{N_\beta^Q(g_\beta - N_\beta^Q - 1)}{g_\beta - 2} \sigma_{\alpha\beta \rightarrow \beta^2}^2 + \sum_{\nu \neq \alpha, \beta} \frac{N_\nu^Q(g_\nu - N_\nu^Q)}{g_\nu - 1} \sigma_{\alpha\nu \rightarrow \beta\nu}^2, \end{aligned} \quad (13)$$

где двухэлектронные дисперсии $\sigma_{\alpha\nu \rightarrow \beta\nu}^2$ вычисляются в приближении jj - или LS -связи.

Выражение (13) удобно для практических расчетов тем, что вычисление дисперсии перехода $\alpha \rightarrow \beta$ для заданной конфигурации Q сводится к расчету дисперсий переходов в двухэлектронных конфигурациях, не зависящих в выбранном нами приближении от конкретных

состояний ионов. Это позволяет на основе заранее рассчитанных массивов двухэлектронных дисперсий определять дисперсию для любой многоэлектронной конфигурации с минимальным числом производимых при этом числовых операций.

Двухэлектронные дисперсии будем вычислять в приближении jj -связи:

$$\sigma_{\alpha\nu\rightarrow\beta\nu}^2 = \langle \Delta E_{\alpha\nu\rightarrow\beta\nu}^2 \rangle - \langle \Delta E_{\alpha\nu\rightarrow\beta\nu} \rangle^2,$$

где параметры $\langle \Delta E_{\alpha\nu\rightarrow\beta\nu}^m \rangle$ вычисляются на основе сдвигов энергий ионов при изменении состояния одного из электронов:

$$\langle \Delta E_{\alpha\nu\rightarrow\beta\nu}^m \rangle = \frac{\sum_{J,J'} (2J+1)(2J'+1) |\Delta E_{\alpha\nu\rightarrow\beta\nu}(J, J')|^m}{\sum_{J,J'} (2J+1)(2J'+1)}.$$

Здесь

$$\Delta E_{\alpha\nu\rightarrow\beta\nu}(J, J') = E(j_\beta, j_\nu, J') - E(j_\alpha, j_\nu, J),$$

$$J = |j_\nu - j_\alpha|, |j_\nu - j_\alpha| + 1, \dots, j_\nu + j_\alpha; \quad J' = |j_\nu - j_\beta|, |j_\nu - j_\beta| + 1, \dots, j_\nu + j_\beta.$$

При вычислении $E(j_1, j_2, J)$ предполагается, что одноэлектронные волновые функции остаются неизменными при изменении состояния электронов. В этом приближении энергия двух электронов с суммарным моментом J определяется с помощью интегралов Слэтера $F_{\alpha\nu}^s$ и $G_{\alpha\nu}^s$ (см. [71], а также аналогичные формулы (24), (25) из § 2 гл. III для нерелятивистского случая):

$$E(j_\alpha, j_\nu, J) = I_\alpha + I_\nu + \sum_{s=|j_\nu-j_\alpha|}^{j_\nu+j_\alpha} (a_s F_{\alpha\nu}^s - b_s G_{\alpha\nu}^s), \quad (14)$$

где

$$a_s = (-1)^{j_\alpha+j_\nu-J} \sqrt{(2j_\alpha+1)(2j_\nu+1)} W(j_\alpha j_\nu j_\alpha j_\nu; Js) C_{j_\alpha \frac{1}{2} s 0}^{j_\alpha \frac{1}{2}} C_{j_\nu \frac{1}{2} s 0}^{j_\nu \frac{1}{2}},$$

$$b_s = (2j_\alpha+1) W(j_\alpha j_\nu j_\nu j_\alpha; Js) \left(C_{j_\alpha \frac{1}{2} s 0}^{j_\nu \frac{1}{2}} \right)^2 \delta(l_\alpha l_\nu s),$$

$$\delta(l_\alpha l_\nu s) = [1 + (-1)^{l_\alpha+l_\nu+s}] / 2$$

(для случая $\alpha = \nu$ коэффициент $b_s = 0$).

В табл. 5.9 приведены дисперсии некоторых переходов для вольфрама, вычисленные по волновым функциям среднего иона при $T = 0,5$ кэВ, $\rho = 0,5$ г/см³ (в этом случае средний заряд иона $Z_0=46$). Там же приведены дисперсии, рассчитанные для изолированного иона W^{48} по более точной методике [120]. Если принять во внимание отличие заряда иона W^{48} от заряда среднего иона, в потенциале

Таблица 5.9. Дисперсии некоторых переходов для вольфрама. Вычисления по формуле (13) проводились по волновым функциям среднего иона при $T = 0,5$ кэВ и $\rho = 0,5$ г/см³

Переход	$\sigma_{\alpha\beta}$ по формуле (13)	$\sigma_{\alpha\beta}$ из работы [120]
$3d_{3/2}^3 d_{5/2}^6 \rightarrow 3d_{3/2}^2 d_{5/2}^6 4p_{1/2}$	6,50	8,14
$3d_{3/2}^3 d_{5/2}^6 \rightarrow 3d_{3/2}^3 d_{5/2}^5 4p_{3/2}$	6,11	5,18
$3d_{3/2}^4 d_{5/2}^5 \rightarrow 3d_{3/2}^4 d_{5/2}^4 4p_{3/2}$	6,13	6,43
$3d_{3/2}^4 d_{5/2}^5 \rightarrow 3d_{3/2}^3 d_{5/2}^5 4p_{3/2}$	6,68	6,47

которого проводились расчеты волновых функций, то можно считать, что приближение (13) дает удовлетворительную точность.

Влияние эффектов мультиплетного расщепления на коэффициенты поглощения проиллюстрировано на рис. 5.12 (см. также табл. 5.10), где приведены некоторые результаты расчетов для плазмы железа, полученные в различных приближениях по программам THERMOS, STA и OPAL. В программах OPAL и STA, в отличие от программы THERMOS, используется параметрический потенциал (см. например, [195]). Учет поглощения в спектральных линиях осуществляется либо в приближении связи промежуточного типа с детальным учетом термов (OPAL), либо в статистическом приближении [122], более точным по сравнению с методом Мошковского, однако требующим гораздо большего объема вычислений (STA).

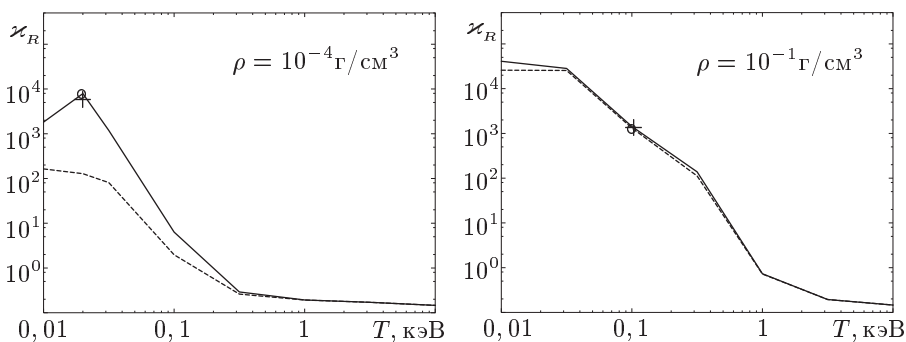


Рис. 5.12. Средний по Росселанду коэффициент поглощения κ_R для железа в зависимости от температуры T в кэВ при плотностях $\rho = 10^{-4}$ г/см³ и $\rho = 10^{-1}$ г/см³ по программе THERMOS. Пунктирная линия — значения, вычисленные без учета мультиплетной структуры урывней, сплошная линия — с учетом мультиплетной структуры в приближении Мошковского. На график нанесены также значения, полученные по программам OPAL и STA при $T = 0,02$ кэВ, $\rho = 10^{-4}$ г/см³ и при $T = 0,1$ кэВ, $\rho = 0,1$ г/см³ (см. табл. 5.10)

Таблица 5.10. Средний по Росселанду коэффициент поглощения κ_R для плазмы железа

T, эВ	ρ , г/см ³	Программа	κ_R , см ² /г
20	10^{-4}	THERMOS	$7,87 \cdot 10^3$
		STA	$7,68 \cdot 10^3$
		OPAL	$6,11 \cdot 10^3$
100	10^{-1}	THERMOS	$1,43 \cdot 10^3$
		STA	$1,38 \cdot 10^3$
		OPAL	$1,18 \cdot 10^3$

Как видно из рис. 5.12 и табл. 5.10, мультиплетное расщепление определяет лучистую теплопроводность железа при $T < 0,1$ кэВ для плотностей $\rho \sim 10^{-4}$ г/см³ (см. также рис. 5.13, 5.14, где приведены спектральные коэффициенты поглощения в плазме железа при $T = 20$ эВ, $\rho = 10^{-4}$ г/см³ для одного из переходов внутри оболочки $n = 3$ (рис. 5.13) и на интервале Росселанда (рис. 5.14)). При плотности $\rho = 0,1$ г/см³ влияние тонкой структуры менее заметно, так как при таких плотностях определяющую роль играют флуктуации чисел заполнения.

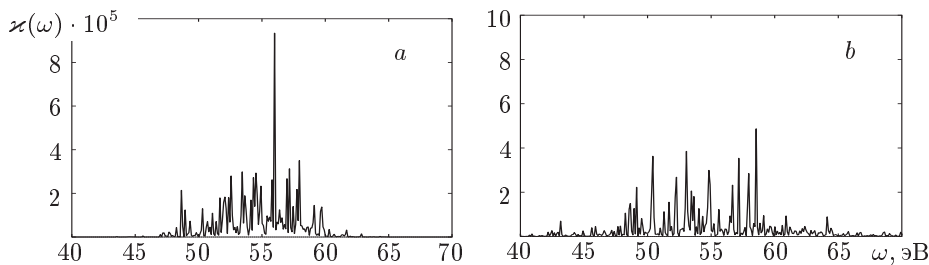


Рис. 5.13. Коэффициенты поглощения для дискретно-дискретных переходов в различных приближениях: (a) — осуществлен полный перебор конфигураций без учета мультиплетной структуры; (b) — проведен учет мультиплетной структуры уровней в приближении связи промежуточного типа (учтено более 20000 уровней). Расчет проведен для перехода $3p \frac{3}{2} \rightarrow 3d \frac{5}{2}$ в железе ($T = 20$ эВ, $\rho = 10^{-4}$ г/см³)

Практическая важность мультиплетного расщепления особенно ярко проявилась в астрофизических приложениях. Как оказалось, являясь хотя и малой, однако самой тяжелой компонентой звездных атмосфер цефеид, плазма железа определяет их непрозрачность [213]. Проведенные с высокой точностью расчеты по программе OPAL в Ливерморской национальной лаборатории США [197] и подтверждающие результаты этих расчетов эксперименты в лаборатории Сандия, позволили объяснить загадочное поведение цефеид на диаграмме Герцшпрунга–Рассела [213].

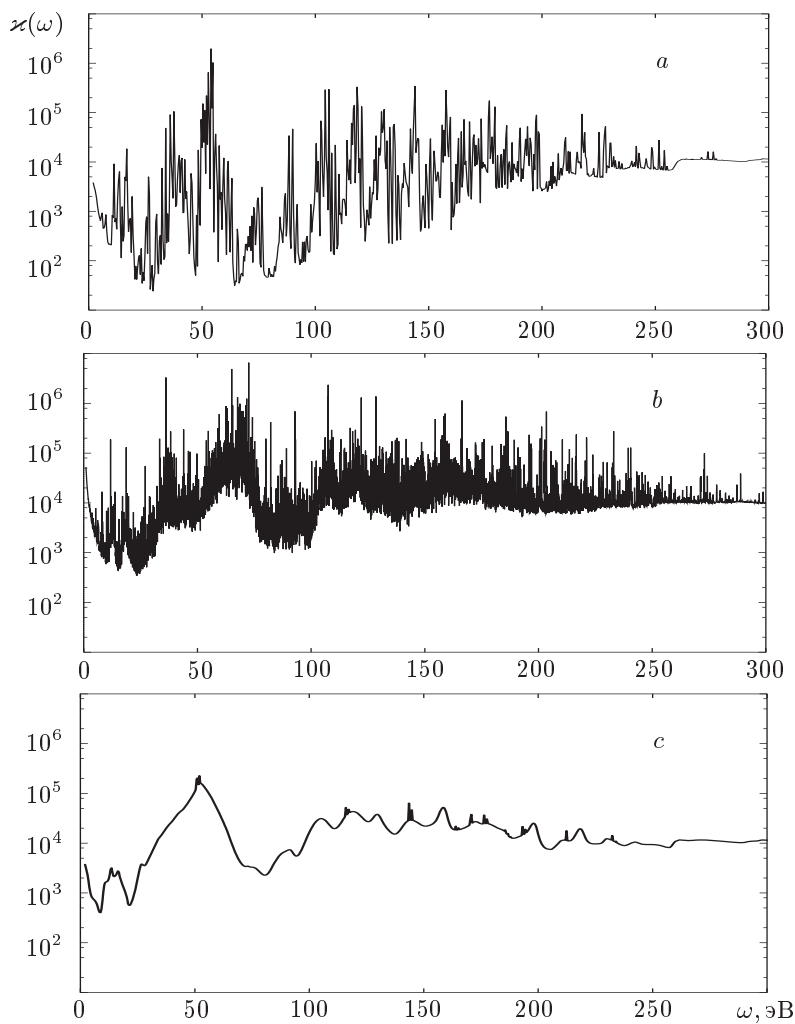


Рис. 5.14. Спектральные коэффициенты поглощения железа при температуре $T = 20$ эВ и плотности $\rho = 10^{-4}$ г/см³: (a) — значения, вычисленные без учета мультиплетной структуры уровней; (b) — с учетом мультиплетной структуры в приближении связи промежуточного типа по программе OPAL [197], (c) — с учетом мультиплетной структуры в приближении Мошковского по программе THERMOS

Таким образом, при малых плотностях вещества учет дискретно-дискретных переходов с детальным перебором конфигураций во многих случаях необходимо дополнить детальным перебором термов, причем удовлетворительные результаты дает расчет только с использованием связи промежуточного типа.

4. Эффективный профиль совокупности линий. В достаточно плотной плазме могут выполняться условия полного перекрытия линий на характерных интервалах энергии, которые определяются величиной мультиплетного расщепления и смещения линий за счет изменения чисел заполнения в различных конфигурациях Q . Если объединить вклад эффектов уширения и мультиплетного расщепления в виде некоторого профиля $\Phi_{\alpha\beta}^Q(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha\beta}^Q)$, где $\varepsilon_{\alpha\beta}^Q$ — энергия перехода $\alpha \rightarrow \beta$, усредненная по всем состояниям конфигурации Q (в том числе по полному моменту J), то сечение поглощения, соответствующее одноэлектронному переходу $\alpha \rightarrow \beta$, можно вычислять по формуле

$$\sigma_{\text{бб}}^{\alpha\beta}(\varepsilon) = \frac{3\pi}{4} c^3 \sigma_0 \sum_Q P_Q N_\alpha^Q \left(1 - \frac{N_\beta^Q}{g_\beta}\right) f_{\alpha\beta}^Q \Phi_{\alpha\beta}^Q(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha\beta}^Q), \quad (15)$$

где $f_{\alpha\beta}^Q$ — сила осциллятора, также усредненная по конфигурации Q .

В наиболее простом случае полного перекрытия линий можно осуществить перебор конфигураций Q , опираясь на приближение среднего атома и заменяя $\Phi_{\alpha\beta}^Q(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha\beta}^Q)$ некоторым суммарным профилем $J_{\alpha\beta}(\varepsilon)$:

$$\sigma_{\text{бб}}^{\alpha\beta}(\varepsilon) = \frac{3\pi}{4} c^3 \sigma_0 f_{\alpha\beta} N_\alpha \left(1 - \frac{N_\beta}{g_\beta}\right) J_{\alpha\beta}(\varepsilon), \quad (16)$$

где $f_{\alpha\beta}$ — сила осциллятора для перехода $\alpha \rightarrow \beta$ иона со средними числами заполнения N_α . Проведем вычисление функции $J_{\alpha\beta}(\varepsilon)$ для случая, когда все линии перехода $\alpha \rightarrow \beta$ сгруппированы вблизи одного максимума [214, 36], приближенно считая, что профили линий одного и того же перехода не зависят от конфигурации Q , а отличаются лишь положением центра линии. Будем также предполагать, что волновые функции рассматриваемого иона мало отличаются от волновых функций среднего иона. Тогда для энергий переходов $\varepsilon_{\alpha\beta}^Q$ и сил осцилляторов $f_{\alpha\beta}^Q$, соответствующих средним значениям по конфигурации Q , имеем

$$\varepsilon_{\alpha\beta}^Q \simeq \varepsilon_{\alpha\beta} + \Delta\varepsilon_Q = \varepsilon_{\alpha\beta} + \sum_q \delta N_q G_q^{\alpha\beta}, \quad (17)$$

$$f_{\alpha\beta}^Q \approx \frac{2}{3} \varepsilon_{\alpha\beta}^Q \left| \left(\sum_j \vec{r}_j \right)_{\alpha\beta}^Q \right|^2 \approx \frac{2}{3} \varepsilon_{\alpha\beta}^Q |\vec{r}_{\alpha\beta}|^2 = \frac{\varepsilon_{\alpha\beta}^Q}{\varepsilon_{\alpha\beta}} f_{\alpha\beta} \quad (18)$$

где $\delta N_q = N_q^Q - N_q$, $G_q^{\alpha\beta} \equiv G_q = H_{\beta q} - H_{\alpha q}$, H_{kq} — матричный элемент парного взаимодействия электронов в состояниях k и q , вычисляемый по волновым функциям среднего иона (см. (24) из §2 гл. III); $\varepsilon_{\alpha\beta}$, $f_{\alpha\beta}$ — соответствующие среднему иону энергия и сила осциллятора для перехода $\alpha \rightarrow \beta$.

Подставляя (17) и (18) в (15), имеем

$$\sigma_{\text{bb}}^{\alpha\beta}(\varepsilon) \simeq \frac{3\pi}{4} c^3 \sigma_0 \frac{f_{\alpha\beta}}{\varepsilon_{\alpha\beta}} g_{\alpha} \times \\ \times \sum_Q P_Q(\varepsilon_{\alpha\beta} + \Delta\varepsilon_Q)(n_{\alpha} + \delta n_{\alpha})(1 - n_{\beta} - \delta n_{\beta}) \Phi_{\alpha\beta}(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha\beta} - \Delta\varepsilon_Q), \quad (19)$$

где $n_{\alpha} = N_{\alpha}/g_{\alpha}$, $\delta n_{\alpha} = \delta N_{\alpha}/g_{\alpha}$.

Для дальнейших преобразований удобно представить функцию $\Phi_{\alpha\beta}$ в виде интеграла Фурье

$$\Phi_{\alpha\beta}(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha\beta} - \Delta\varepsilon_Q) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(s) \exp[is(\varepsilon_{\alpha\beta} + \Delta\varepsilon_Q - \varepsilon)] ds. \quad (20)$$

Используя (20), получаем формулу вида (16):

$$\sigma_{\text{bb}}^{\alpha\beta}(\varepsilon) = \frac{3\pi}{4} c^3 \sigma_0 f_{\alpha\beta} g_{\alpha} n_{\alpha} (1 - n_{\beta}) J_{\alpha\beta}(\varepsilon), \quad (21)$$

где

$$J_{\alpha\beta}(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(s) \exp[is(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha\beta})] \sum_Q P_Q \exp[-is\Delta\varepsilon_Q] \times \\ \times \left[1 + \frac{\Delta\varepsilon_Q}{\varepsilon_{\alpha\beta}} \right] \left[1 + \frac{\delta n_{\alpha}}{n_{\alpha}} - \frac{\delta n_{\beta}}{1 - n_{\beta}} - \frac{\delta n_{\alpha} \delta n_{\beta}}{n_{\alpha}(1 - n_{\beta})} \right] ds. \quad (22)$$

Выражение (22) описывает распределение совокупности спектральных линий, соответствующих одноэлектронному переходу $\alpha \rightarrow \beta$. Если ввести функции

$$\mathcal{F}(s) = \sum_Q P_Q \exp[-is\Delta\varepsilon_Q] \left[1 + \frac{\Delta\varepsilon_Q}{\varepsilon_{\alpha\beta}} \right] \left[1 + \frac{\delta n_{\alpha}}{n_{\alpha}} - \frac{\delta n_{\beta}}{1 - n_{\beta}} - \frac{\delta n_{\alpha} \delta n_{\beta}}{n_{\alpha}(1 - n_{\beta})} \right], \quad (23)$$

$$F(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{F}(s) \exp[-is\xi] ds, \quad (24)$$

то, в силу свойства $\int_{-\infty}^{\infty} \exp[-i\xi(s-s')] d\xi = 2\pi\delta(s-s')$, профиль (22) можно переписать в виде

$$J_{\alpha\beta}(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{\alpha\beta}(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha\beta} - \xi) F(\xi) d\xi. \quad (25)$$

Таким образом, для вычисления $J_{\alpha\beta}(\varepsilon)$ достаточно определить функцию $\mathcal{F}(s)$. Подставим в (23) выражение (17) и разложим экспоненту в ряд. С точностью до членов $(\delta n)^2$ имеем

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(s) = \sum_Q P_Q \left\{ 1 + \frac{\delta n_\alpha}{n_\alpha} - \frac{\delta n_\beta}{1 - n_\beta} + \right. \\ + \sum_q g_q \frac{\delta n_q G_q}{\varepsilon_{\alpha\beta}} \left[1 + \frac{\delta n_\alpha}{n_\alpha} - \frac{\delta n_\beta}{1 - n_\beta} - \frac{\delta n_\alpha \delta n_\beta}{n_\alpha(1 - n_\beta)} \right] + \\ + is \sum_q g_q \delta n_q G_q \left[1 + \frac{\delta n_\alpha}{n_\alpha} - \frac{\delta n_\beta}{1 - n_\beta} + \sum_p g_p \frac{\delta n_p G_p}{\varepsilon_{\alpha\beta}} \right] + \\ \left. + \frac{(is)^2}{2} \sum_{p,q} g_q g_p \delta n_q \delta n_p G_q G_p \right\}. \end{aligned}$$

В дальнейшем усреднение по биномиальному распределению (см. (1) из § 3) будем обозначать скобками $\langle \dots \rangle$. В предположении отсутствия корреляций ($\langle \delta n_p \delta n_q \rangle = 0$ при $p \neq q$) имеем

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(s) \cong 1 + \frac{\langle \delta n_\alpha^2 \rangle}{\varepsilon_{\alpha\beta} n_\alpha} g_\alpha G_\alpha - \frac{\langle \delta n_\beta^2 \rangle}{\varepsilon_{\alpha\beta} (1 - n_\beta)} g_\beta G_\beta + \\ + is \left[\frac{\langle \delta n_\alpha^2 \rangle}{n_\alpha} g_\alpha G_\alpha - \frac{\langle \delta n_\beta^2 \rangle}{(1 - n_\beta)} g_\beta G_\beta + \sum_q g_q^2 \frac{\langle \delta n_q^2 \rangle G_q^2}{\varepsilon_{\alpha\beta}} \right] + \\ + \frac{(is)^2}{2} \sum_q g_q^2 \langle \delta n_q^2 \rangle G_q^2. \quad (26) \end{aligned}$$

Используя свойство биномиального распределения

$$\langle \delta n_q^2 \rangle = \frac{n_q(1 - n_q)}{g_q}, \quad (27)$$

получим

$$\mathcal{F}(s) = \left(1 + \frac{E_1}{\varepsilon_{\alpha\beta}} \right) \left[1 + \frac{E_1 + E_2/\varepsilon_{\alpha\beta}}{1 + E_1/\varepsilon_{\alpha\beta}} is + \frac{E_2}{1 + E_1/\varepsilon_{\alpha\beta}} \frac{(is)^2}{2} \right], \quad (28)$$

где

$$E_1 = G_\alpha(1 - n_\alpha) - G_\beta n_\beta, \quad E_2 = \sum_q g_q n_q (1 - n_q) G_q^2. \quad (29)$$

Таким образом, по известным двум моментам распределения (28) функцию $F(\xi)$ можно аппроксимировать гауссовой зависимостью

$$F(\xi) \simeq \frac{1 + E_1/\varepsilon_{\alpha\beta}}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left[-\frac{(\xi - \Delta)^2}{2\sigma^2} \right], \quad (30)$$

где

$$\Delta = \frac{E_1 + E_2/\varepsilon_{\alpha\beta}}{1 + E_1/\varepsilon_{\alpha\beta}}, \quad \sigma^2 = \frac{E_2}{1 + E_1/\varepsilon_{\alpha\beta}}. \quad (31)$$

В итоге для профиля совокупности линий получаем

$$J_{\alpha\beta}(\varepsilon) = \frac{1 + E_1/\varepsilon_{\alpha\beta}}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{\alpha\beta}(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha\beta} - \xi) \exp \left[-\frac{(\xi - \Delta)^2}{2\sigma^2} \right] d\xi. \quad (32)$$

При выводе формулы (32) использовалось выражение для энергии (18) и биномиальное распределение (1) из §3. Кроме того, предполагалось, что линии существенно перекрыты, а флуктуации чисел заполнения малы по сравнению со статистическим весом уровней, т.е. $\delta n_\alpha = \delta N_\alpha / g_\alpha \ll 1$. Оба эти условия хорошо выполняются для элементов с большим номером Z при температурах, когда ионизована примерно половина электронов. Заметим, что если биномиальное распределение применимо, то, как следует из (27), условие малости флуктуаций также выполняется.

В большинстве практических задач индивидуальный профиль спектральной линии $\Phi_{\alpha\beta}(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha\beta})$ описывается функцией Фойгта (см. (47) из §4):

$$\Phi_{\alpha\beta}(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha\beta}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}D} K \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_{\alpha\beta}}{D}, \frac{\gamma}{D} \right),$$

где γ — лоренцовская ширина линии, D — параметр доплеровского уширения. Свертка функции Фойгта с гауссовским распределением (30) по формуле (32) также дает функцию Фойгта, но с другими параметрами:

$$J_{\alpha\beta}(\varepsilon) = \frac{1 + E_1/\varepsilon_{\alpha\beta}}{\sqrt{\pi}(D^2 + 2\sigma^2)} K \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_{\alpha\beta} - \Delta}{\sqrt{D^2 + 2\sigma^2}}, \frac{\gamma}{\sqrt{D^2 + 2\sigma^2}} \right). \quad (33)$$

Таким образом, суммарный профиль совокупности фойгтовских линий в принятом приближении описывается также функцией Фойгта.

В случае большой плотности линий, когда можно пренебречь шириной отдельной линии γ по сравнению с величиной их среднеквадратичного разброса σ , полагая $\Phi_{\alpha\beta}(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha\beta}) = \delta(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha\beta})$, и при выполнении условий $E_1/\varepsilon_{\alpha\beta} \ll 1$, $E_2/\varepsilon_{\alpha\beta} \ll 1$ для профиля (32) получаем гауссову кривую

$$J_{\alpha\beta}(\varepsilon) = \frac{1}{\sqrt{2\pi E_2}} \exp\left(-\frac{(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha\beta} - E_1)^2}{2E_2}\right). \quad (34)$$

Выражение (34) использовалось в работе [214], где были получены несколько другие параметры E_1 и E_2 .

Формула (16) дает одну плавную огибающую для всей совокупности линий одноэлектронного перехода $\alpha \rightarrow \beta$. Такое приближение является достаточно грубым, так как во многих случаях суммарная огибающая совокупности линий, соответствующих одному одноэлектронному переходу, как правило, имеет более сложный вид и представляет собой функцию с некоторым числом максимумов. Эти максимумы обусловлены наличием состояний групп ионов, значительно отличающихся по энергии. Для уточнения (16) представляется естественным группировать линии вблизи таких максимумов и описывать всю совокупность линий рассматриваемого одноэлектронного перехода в виде набора некоторых эффективных профилей.

Такое обобщение проведено в работах [38, 115]. В частности, в работе [38] использован тот факт, что флуктуации чисел заполнения на нижних оболочках более заметно "сдвигают" линии, чем флуктуации на верхних уровнях. Именно такие конфигурации, в которых меняется заполнение самых нижних затронутых ионизацией оболочек, будут определять основные группы линий. Поэтому целесообразно выделить небольшое число оболочек, суммирование по числам заполнения которых в (15) желательно проводить явно. Пусть, например, такой оболочкой является оболочка μ (обобщение на случай нескольких оболочек очевидно). По оболочкам $q \neq \mu$ можно провести приближенное суммирование в (15) с точностью до $(\delta n)^2$, аналогично тому, как это было сделано выше.

В результате имеем

$$\sigma_{\text{bb}}^{\alpha\beta}(\varepsilon) = \frac{3\pi}{4} c^3 \sigma_0 \frac{f_{\alpha\beta}}{\varepsilon_{\alpha\beta}} \sum_{\tilde{N}_\mu=0}^{g_\mu} P_\mu \varepsilon_{\alpha\beta}^\mu N_\alpha^\mu \left(1 - \frac{N_\beta^\mu}{g_\beta}\right) J_{\alpha\beta}^\mu(\varepsilon). \quad (35)$$

Здесь P_μ — вероятность того, что на оболочке μ находится $\tilde{N}_\mu$ электронов ($\tilde{N}_\mu = 0, 1, 2, \dots, g_\mu$), $\varepsilon_{\alpha\beta}^\mu = \varepsilon_{\alpha\beta} + (\tilde{N}_\mu - N_\mu)G_\mu^{\alpha\beta}$, N_μ — среднее

число электронов на оболочке μ ,

$$N_q^\mu = \begin{cases} \tilde{N}_\mu & (q = \mu); \\ N_q, & (q \neq \mu), \end{cases}$$

$$J_{\alpha\beta}^\mu(\varepsilon) = \frac{1 + E_1^\mu/\varepsilon_{\alpha\beta}^\mu}{\sqrt{2\pi}\sigma_\mu} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_{\alpha\beta}(\varepsilon - \varepsilon_{\alpha\beta}^\mu - \xi) \exp \left[-\frac{(\xi - \Delta_\mu)^2}{2\sigma_\mu^2} \right] d\xi, \quad (36)$$

$$E_1^\mu = \begin{cases} -G_\beta^{\alpha\beta} N_\beta/g_\beta & (\alpha = \mu, \beta \neq \mu), \\ G_\alpha^{\alpha\beta} (1 - N_\alpha/g_\alpha) & (\alpha \neq \mu, \beta = \mu), \\ G_\alpha^{\alpha\beta} (1 - N_\alpha/g_\alpha) - G_\beta^{\alpha\beta} N_\beta/g_\beta & (\alpha \neq \mu, \beta \neq \mu), \end{cases}$$

$$E_2^\mu = \sum_{q \neq \mu} N_q \left(1 - \frac{N_q}{g_q} \right) (G_q^{\alpha\beta})^2,$$

$$\Delta_\mu = \frac{E_1^\mu + E_2^\mu/\varepsilon_{\alpha\beta}^\mu}{1 + E_1^\mu/\varepsilon_{\alpha\beta}^\mu}, \quad \sigma_\mu^2 = \frac{E_2^\mu}{1 + E_1^\mu/\varepsilon_{\alpha\beta}^\mu}.$$

Для фойгтовских профилей $\Phi_{\alpha\beta}$ аналогично (16) получаем

$$J_{\alpha\beta}^\mu(\varepsilon) = \frac{1 + E_1^\mu/\varepsilon_{\alpha\beta}^\mu}{\sqrt{\pi}(D^2 + 2\sigma_\mu^2)} K \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_{\alpha\beta}^\mu - \Delta_\mu}{\sqrt{D^2 + 2\sigma_\mu^2}}, \frac{\gamma_{\alpha\beta}^\mu}{\sqrt{D^2 + 2\sigma_\mu^2}} \right), \quad (37)$$

где $\gamma_{\alpha\beta}^\mu$ — характерная лоренцовская ширина перехода $\alpha \rightarrow \beta$ для

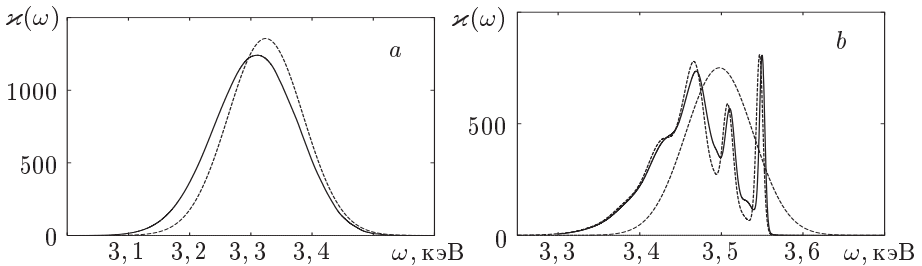


Рис. 5.15. Коэффициент поглощения в линиях для перехода $3p_{3/2} \rightarrow 4d_{5/2}$ в плазме золота с детальным перебором конфигураций с учетом мультиплетной структуры в приближении Мошковского (сплошные линии) и полученный по эффективной методике (штриховые линии): (a) — $T = 1$ кэВ, $\rho = 1$ г/см³; (b) — $T = 1$ кэВ, $\rho = 0,1$ г/см³. Пунктирные линии с одним максимумом — расчет по формуле (16); пунктирная линия с тремя максимумами — расчет по формуле (35)

группы линий, соответствующих конфигурациям $\{\tilde{N}_\mu\}$. Заметим, что вместо оболочки μ может быть выделена некоторая группа состояний.

В качестве иллюстрации на рис. 5.15 приведены результаты расчетов для одноэлектронного перехода $3p_{\frac{3}{2}} \rightarrow 4d_{\frac{5}{2}}$ в золоте ($T = 1$ кэВ, $\rho = 1$ г/см³ и $\rho = 0,1$ г/см³) по формуле (15) из § 2 с детальным перебором конфигураций (с учетом мультиплетной структуры методом Мошковского), по формуле (16) (будем называть это приближение эффективной методикой) и по формуле (35). Как видно из рисунка, при плотности $\rho = 1$ г/см³ эффективная методика (16) дает результаты, близкие к детальному расчету. При плотности $\rho = 0,1$ г/см³ формула (16) не описывает результаты детального расчета, однако уточненная формула (35) дает результат, практически совпадающий с детальным расчетом.

5. Статистическое описание процессов фотоионизации. Приближение, аналогичное приближению (16) для учета спектральных линий, можно получить и для процессов фотоионизации (см. [37]). Запишем сечение фотоионизации одноэлектронного перехода $\varepsilon_\alpha + \varepsilon \rightarrow \varepsilon'$ в виде

$$\sigma_{\text{bf}}^{\alpha\varepsilon'}(\varepsilon) = \frac{3\pi}{4} c^3 \sigma_0 \sum_Q \sum_{\ell'} P_Q N_\alpha^Q [1 - n(\varepsilon')] f_{\alpha\varepsilon'\ell'}^Q \Phi_\alpha(\varepsilon), \quad (38)$$

где функция $\Phi_\alpha(\varepsilon)$ определяет вклад различных процессов уширения, $n(\varepsilon) = 1 / \left[1 + \exp \left(\frac{\varepsilon - \mu}{\theta} \right) \right]$. Используя приближения, аналогичные (17), (18), а также биномиальное распределение, имеем

$$\sigma_{\text{bf}}^{\alpha\varepsilon'}(\varepsilon) = \frac{3\pi}{4} c^3 \sigma_0 f_{\alpha\varepsilon'\ell'} N_\alpha [1 - n(\varepsilon')] J_\alpha(\varepsilon), \quad (39)$$

где профиль всех порогов фотоионизации перехода $\alpha \rightarrow \varepsilon'\ell'$ описывается выражением, аналогичным (32)

$$J_\alpha(\varepsilon) = \frac{1 + E_1/(\varepsilon' - \varepsilon_\alpha)}{\sqrt{2\pi} \sigma} \int \Phi_\alpha(\varepsilon - \varepsilon_\alpha - \xi) \exp \left[-\frac{(\xi - \Delta)^2}{2\sigma^2} \right] d\xi, \quad (40)$$

где

$$\Delta = \frac{E_1 + E_2/\varepsilon}{1 + E_1/\varepsilon}, \quad \sigma^2 = \frac{E_2}{1 + E_1/\varepsilon}, \quad \varepsilon = \varepsilon' - \varepsilon_\alpha,$$

$$E_1 = H_{\alpha\alpha}(1 - n_\alpha) - w(\varepsilon') H_{\varepsilon'\ell',\varepsilon'\ell'} n(\varepsilon'),$$

$$E_2 = \sum_q g_q n_q (1 - n_q) \left[H_{\alpha q} - \sqrt{w(\varepsilon')} H_{\varepsilon'\ell',q} \right]^2.$$

Здесь плотность состояний электронов непрерывного спектра $w(\varepsilon)$ введена для того, чтобы сохранить при вычислении матричных элементов $H_{\alpha\beta}$ принятую в § 3 гл. II нормировку волновых функций непрерывного спектра.

Для вычисления полного сечения фотоионизации с уровня α необходимо проинтегрировать выражение (39) по всем конечным состояниям ε' (суммирование по орбитальному моменту ℓ' проводится в окончательных формулах):

$$\sigma_{\text{bf}}^{\alpha}(\varepsilon) = \int_0^{\infty} \sigma_{\text{bf}}^{\alpha\varepsilon'}(\varepsilon) d\varepsilon'. \quad (41)$$

Так как $J_{\alpha}(\varepsilon)$ имеет резкий максимум при значении $\varepsilon' = \varepsilon^* = \varepsilon + \varepsilon_{\alpha} - E_1$, а функции $f_{\alpha\varepsilon'}$ и $n(\varepsilon')$ изменяются мало в существенной для интегрирования области, то

$$\sigma_{\text{bf}}^{\alpha}(\varepsilon) \cong \frac{3\pi}{4} c^3 \sigma_0 \sum_{\ell'} f_{\alpha\varepsilon^*\ell'} N_{\alpha} [1 - n(\varepsilon^*)] \int_0^{\infty} J_{\alpha}(\varepsilon) d\varepsilon'. \quad (42)$$

Полагая, как это обычно принято, $\Phi(\varepsilon) = \delta(\varepsilon)$, и воспользовавшись условиями $E_1/(\varepsilon' - \varepsilon_{\alpha}) \ll 1$, $E_2/(\varepsilon' - \varepsilon_{\alpha}) \ll 1$, которые почти всегда выполняются, в результате интегрирования получаем

$$\sigma_{\text{bf}}^{\alpha}(\varepsilon) \cong \frac{3\pi}{8} c^3 \sigma_0 \sum_{\ell'} f_{\alpha\varepsilon^*\ell'} N_{\alpha} [1 - n(\varepsilon^*)] \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\varepsilon^*}{\sqrt{2E_2}} \right) \right], \quad (43)$$

где $\operatorname{erf}(x) = (2/\sqrt{\pi}) \int_0^x \exp(-y^2) dy$.

Статистические методы (16), (35) и (43) позволяют в ряде случаев значительно сократить время счета без большой потери точности.

§ 6. Результаты расчетов росселандовых пробегов и спектральных коэффициентов поглощения фотонов

1. Сравнение статистического метода с детальным расчетом. Спектральные коэффициенты поглощения при температуре $T = 1$ кэВ и плотности $\rho = 0,1$ г/см³ для золота, рассчитанные как по эффективной методике (формула (16) из § 5), так и путем детального перебора более 70000 конфигураций по формуле (15) из § 2, приведены на рис. 5.16. Из рисунка видно, что эффективная методика хорошо передает поведение коэффициента поглощения в среднем, огрубляя, естественно, детализацию. Гораздо точнее передаются средние характеристики (см. табл. 5.11).

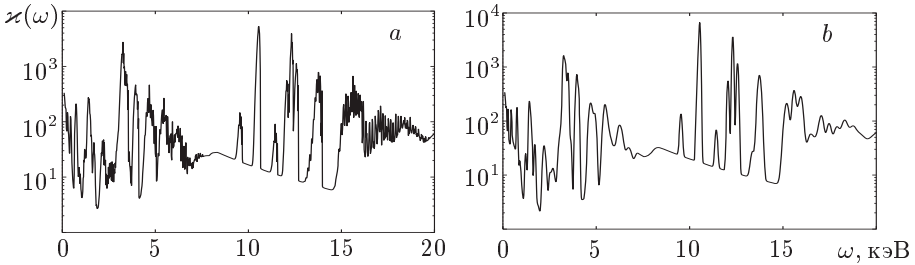


Рис. 5.16. Коэффициент поглощения в $\text{см}^2/\text{г}$ в плазме золота при температуре $T = 1$ кэВ и плотности $\rho = 0,1 \text{ г/см}^3$: (а) — с детальным перебором конфигураций ($\ell = 0,498 \text{ см}$), (б) — полученный по эффективной методике ($\ell = 0,575 \text{ см}$)

Следует особо отметить, что с увеличением плотности вещества значительно усложняется перебор конфигураций, так как увеличивается флуктуационная ширина распределения по степеням ионизации (см. рис. 5.8). Однако, как и следовало ожидать, точность описания спектра поглощения с помощью эффективной методике, как правило, повышается.

Коэффициент поглощения для $T = 1$ кэВ, $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ приведен на рис. 5.17. В детальном расчете понадобилось учесть более 10^6 конфигураций, чтобы коэффициент поглощения вышел на насыщение и приблизился к результату расчетов по эффективной методике (детальный расчет потребовал приблизительно в 1000 раз больше времени). По сравнению с точкой $T = 1$ кэВ, $\rho = 0,1 \text{ г/см}^3$ здесь линии гораздо шире и результат расчета по эффективной методике гораздо ближе к детальному расчету: $\ell_{\text{det}} = 0,0076 \text{ см}$, $\ell_{\text{eff}} = 0,0080 \text{ см}$.

Таблица 5.11. Коэффициенты поглощения в плазме золота, усредненные по Росселанду (κ_R) и по Планку (κ_P) в $\text{см}^2/\text{г}$. Расчеты проведены с детальным учетом конфигураций и по эффективной методике (16) из § 5

T	ρ	κ_B		κ_P	
		Детальный учет	Эффективный учет	Детальный учет	Эффективный учет
0,1	0,1	3523	4721	7544	7548
	1	6945	8043	11113	11597
	10	6826	5741	13498	14040
0,316	0,1	578	588	1468	1441
	1	1131	1282	23 75	2590
	10	1710	2550	3831	5590
1	0,1	20,1	17,4	151	147
	1	131	125	443	436
	10	302	317	895	926
3,16	0,1	0,33	0,32	2,59	2,44
	1	1,72	1,55	14,2	17,7
	10	14,9	11,6	67,6	67,0

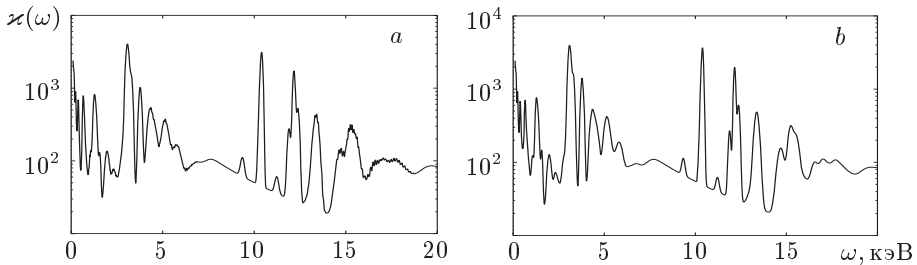


Рис. 5.17. Коэффициент поглощения в $\text{см}^2/\text{г}$ в плазме золота при температуре $T = 1$ кэВ и плотности $\rho = 1$ г/см 3 : (а) — с детальным перебором конфигураций ($\ell = 0,0076$ см), (б) — и полученный по эффективной методике ($\ell = 0,0080$ см)

Таким образом, расчет по эффективной методике дает, с одной стороны, неплохой приближенный результат (особенно для средних величин), а с другой стороны, дает предельную оценку коэффициента поглощения в линиях при очень большом влиянии эффектов расщепления и уширения (см. по этому поводу [206]).

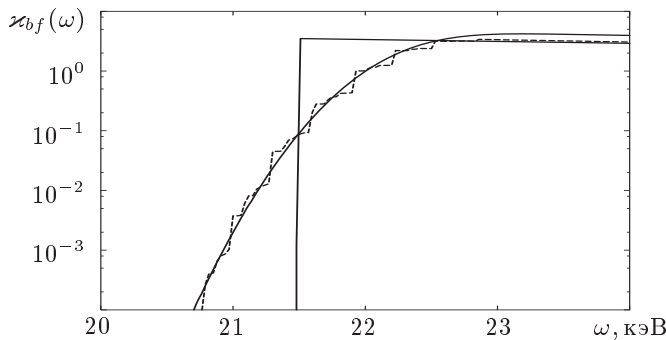


Рис. 5.18. Коэффициент поглощения при фотоионизации ($\text{см}^2/\text{г}$) уровня $2s_{1/2}$ в плазме золота при температуре $T = 3$ кэВ и плотности $\rho = 1,9$ г/см 3 с различными способами учета конфигураций: пунктирная линия с порогами — детальный перебор конфигураций; сплошная линия — эффективный учет конфигураций ионов (сплошная линия с одним порогом получена в приближении среднего атома)

Для сечений фотоионизации в качестве иллюстрации эффективной методики (см. формулу (43) из § 5) приведены результаты расчетов при $T = 3$ кэВ, $\rho = 1,9$ г/см 3 для золота и при $T = 20$ эВ, $\rho = 10^{-4}$ г/см 3 для железа. Для золота сдвиг E_1 не очень существен (несколько атомных единиц), а разброс (величина E_2 в формуле (40) из § 5) приводит к значительному сглаживанию поведения сечения фотоионизации в припороговой области. Это хорошо видно из рис. 5.18, где приведены сечения фотоионизации как с детальным учетом конфигураций (учте-

но 768 состояний ионов), так и по эффективной методике для уровня $n = 2$, $\ell = 0$, $j = 1/2$.

Как видно из рис. 5.18, расчет сечений фотоионизации без перебора конфигураций ионов дает слишком грубый результат, тогда как эффективная методика хорошо согласуется с детальным расчетом. Более того, увеличение числа рассматриваемых конфигураций в детальном расчете, а также учет мультиплетной структуры спектра и других эффектов уширения и расщепления приведут, по-видимому, к еще большему соответствию.

Из рисунков также видно, что перебор конфигураций приводит к качественным изменениям в спектре поглощения по сравнению с моделью среднего атома. Заметны и количественные изменения в средних характеристиках, в частности, учет флуктуаций порогов фотоионизации может привести к изменению росселандовых пробегов на $\sim 20\%$ (спектральные линии в расчетах не учитывались). При более низких температурах отличие результатов, полученных в приближении среднего атома от детального расчета еще более значительно.

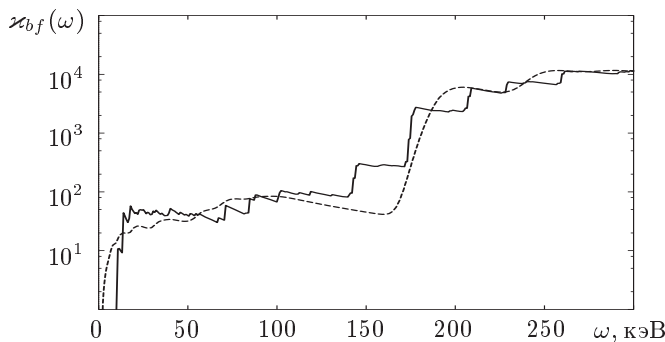


Рис. 5.19. Коэффициент поглощения при фотоионизации ($\text{см}^2/\text{г}$) в плазме железа при температуре $T = 20$ эВ и плотности $\rho = 10^{-4}$ г/см³ с различными способами учета конфигураций: сплошная линия — детальное перебор конфигураций; штриховая линия — эффективный учет

На рис. 5.19 приведены результаты расчетов сечения фотоионизации для железа при температуре $T = 20$ эВ и плотности $\rho = 10^{-4}$ г/см³, полученные как путем детального перебора конфигураций по формуле (38) из § 5, так и по эффективной методике (43). Здесь расчет по среднему атому дает результат, в 2 раза отличающийся от детального расчета, в то же время эффективная методика (43) из § 5 хорошо описывает детальный расчет.

Сравнение результатов расчета по формуле (35) из § 5 с экспериментальными данными [220] для плазмы гольмия ($Z = 67$) проведено на рис. 5.20. Приведен спектральный коэффициент прохождения (транс-

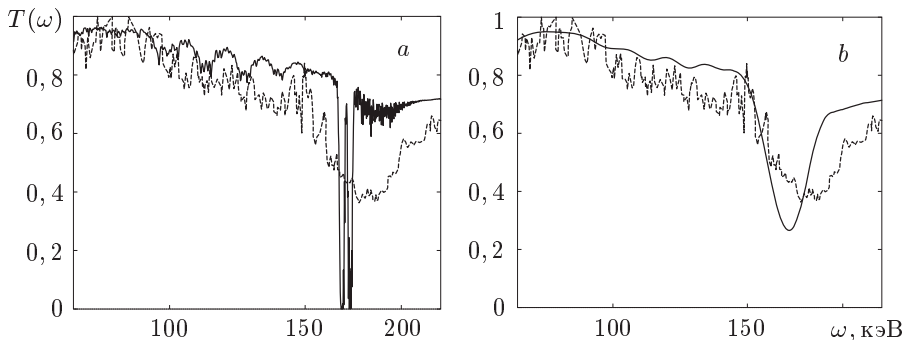


Рис. 5.20. Коэффициент прохождения (трансмиссия) в плазме гольмия при температуре $T = 20$ эВ и плотности $\rho = 0,03$ г/см³ (толщина слоя плазмы $L = 5 \cdot 10^{-4}$ см) в зависимости от энергии фотонов в эВ (сплошные линии): (а) — без учета мультиплетной структуры, (б) — с учетом мультиплетной структуры спектра в приближении Мошковского и с учетом флуктуаций чисел заполнения по формуле (35) из § 5. Для каждого из случаев (а) и (б) приведены также экспериментальные данные [220] (штриховая линия)

миссия), который вычислялся по формуле

$$T(\omega) = e^{-\kappa(\omega)\rho L}, \quad (1)$$

где $\kappa(\omega)$ — спектральный коэффициент поглощения, ρ — плотность вещества, L — толщина слоя плазмы (для плазмы гольмия $L = 5 \cdot 10^{-4}$ см). Как можно видеть из рисунков, расчет по формуле (35) дает удовлетворительное согласие с экспериментом. В то же время расчет без учета мультиплетной структуры спектра не описывает эксперимент в области сильных линий.

2. Зависимость коэффициентов поглощения от номера элемента, от температуры и плотности вещества. Расчеты таблиц коэффициентов поглощения и пробегов фотонов (спектральных, а также усредненных по Росселанду), проводятся на основе различных программ (кодов). Краткую информацию о программах и принятых в них приближениях можно найти в статьях и отчетах международных семинаров по расчетам *непрозрачности* (*opacity*) [139,140]. Там же приведены результаты расчетов для ряда элементов и их смесей, проведено сопоставление программ и сравнение с экспериментальными данными (см. [194,219]). Отметим, что достигнутые в настоящее время успехи в развитии экспериментальных методов, а также использование многопроцессорных суперкомпьютеров позволяют значительно продвинуться в теоретическом описании радиационных свойств вещества (см. целый ряд работ, опубликованных в последнее время, в частности [189, 211, 212, 220, 112, 168, 199, 135]).

На основе разработанных программ создаются библиотеки (базы данных) коэффициентов поглощения фотонов. Широко известна библиотека астрофизических данных OPAL Ливерморской национальной лаборатории, а также библиотека SESAME Лос-Аламосской национальной лаборатории США. Аналогичная библиотека данных и программа THERMOS*) разработана в Институте прикладной математики им. М. В. Келдыша. THERMOS позволяет описывать радиационные и термодинамические свойства различных веществ и смесей в широкой области температур и плотностей. Модели и алгоритмы, реализованные в программе THERMOS, читатель может найти в данной книге.

Расчеты подробных таблиц предъявляют особые требования к используемым программам — они должны быть не только точными, но и достаточно быстрыми, чтобы можно было проводить расчеты большого количества точек по температуре и плотности вещества. Для обеспечения точности необходимо достаточно аккуратно рассчитывать каждый из процессов, рассмотренных в настоящей главе, так как любой из них может оказаться определяющим в некотором диапазоне температур и плотностей. Наряду с используемыми приближениями большую роль играет выбор программных параметров — таких, как число учитываемых оболочек, количество перебираемых ионов, расчетные сетки и др.

Так как наиболее трудоемким является учет поглощения в спектральных линиях, то основным параметром, определяющим время расчета, оказывается количество учитываемых электронных оболочек. Заметим, что более сильно на время расчета влияет количество перебираемых состояний ионов (конфигураций), однако эффективные методики, рассмотренные в § 5, позволяют в наиболее сложных случаях значительно упростить такой перебор. В таблице 5.12 приведены результаты расчетов росселандовых пробегов в золоте с учетом различного числа оболочек $n \leq n_{\max}$, $n_{\max} = 6 \div 15$. Время расчета с детальным перебором конфигураций для $n_{\max} = 6$ и $n_{\max} = 15$ отличается примерно в 15 раз. Отсюда ясно, что для обеспечения высокой эффективности и точности программ необходимо предусмотреть использование различных физических моделей и методик при проведении расчетов. Универсальность программ позволяет проводить

*) Название THERMOS связано со следующими словами:

T	—	Thomas–Fermi model
H	—	Hartree, Hartree–Fock, Hartree–Fock–Slater self-consistent field models
E	—	Equation of state
R	—	Rosseland mean free path
M	—	Mixture of elements
O	—	Opacity calculations
S	—	Storage of data

Таблица 5.12. Влияние числа учитываемых оболочек $n_{\max}$ на коэффициенты поглощения в плазме золота при плотности $\rho = 0,1 \text{ г/см}^3$ и температуре $T = 1 \text{ кэВ}$ (приведен также соответствующий средний заряд иона Z_0)

$n_{\max}$	Z_0	$\kappa_R, \text{ см}^2/\text{г}$	$\kappa_P, \text{ см}^2/\text{г}$
6	66,48	9,34	146
8	66,42	18,4	150
14	66,20	22,9	152
15	66,16	23,4	152

расчеты в широкой области температур и плотностей, а сопоставление результатов, полученных разными методами, позволяет обеспечить их надежность.

Значения средних коэффициентов поглощения в состоянии локального термодинамического равновесия определяются температурой, плотностью и составом вещества. В области высоких температур и сравнительно малых плотностей, когда вещество почти полностью ионизовано, определяющими являются процессы рассеяния (см. формулу (23) из § 2). При этих условиях для росселандова пробега в см становится справедливой простая формула

$$\ell = 2,5 \frac{A}{\rho Z_0}, \quad (2)$$

где Z_0 — средний заряд иона, A — его атомный вес, ρ — плотность вещества в г/см^3 .

Если при высоких температурах увеличивать плотность вещества, то наиболее важными становятся процессы тормозного поглощения. Для полностью ионизованной плотной плазмы соответствующая формула для росселандова пробега в приближении Крамерса (см. например, [44]) имеет вид

$$\ell = 71,7 \frac{A^2 T^{7/2}}{\rho^2 Z_0^3}, \quad (3)$$

где T — температура в кэВ.

Формулы (2), (3) работают тогда, когда не важны связанные состояния электронов. Как правило, зависимость коэффициента поглощения от температуры и плотности имеет более сложный характер. Обычно значительное влияние на коэффициенты поглощения оказывают спектральные линии, весьма существенными являются процессы фотоионизации.

Сравнение сечений фотоионизации, полученных по программам THERMOS, OPAL и STA, проведено на рис. 5.21 для плазмы железа при температуре $T = 20 \text{ эВ}$ и плотности $\rho = 10^{-4} \text{ г/см}^3$. Как видно из рисунков, более подробная детализация порогов фотоионизации,

принятая в программе OPAL по сравнению с программами THERMOS и STA (в программе OPAL энергии уровней рассчитываются в приближении связи промежуточного типа), приводит к сглаживанию порогов фотоионизации.

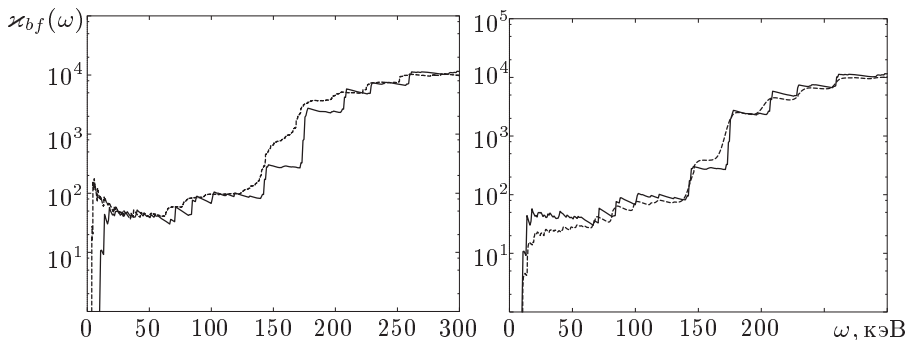


Рис. 5.21. Коэффициент поглощения при фотоионизации в $\text{см}^2/\text{г}$ в плазме железа при температуре $T = 20$ эВ и плотности $\rho = 10^{-4}$ $\text{г}/\text{см}^3$ с детальным перебором конфигураций, полученный по программе THERMOS (сплошная линия), по программе OPAL (штриховая линия — левый рисунок) и по программе STA (штриховая линия — правый рисунок)

Спектральная зависимость коэффициентов поглощения $\kappa(\omega)$ с учетом всех, рассмотренных в § 2 процессов, проиллюстрирована на рис. 5.22 на примере молибдена ($Z = 42$) при плотности $\rho = 0,1$ $\text{г}/\text{см}^3$. Как видно из рисунка, спектральная зависимость коэффициента поглощения для молибдена в указанной области определяется процессами фотоионизации и поглощением в спектральных линиях. Влияние этих процессов на расселандов пробег зависит от того, какова их роль вблизи максимума весовой функции Росселанда. Заметим, что наибольший вклад в расселандов пробег вносят области с минимальной непрозрачностью (см. рис. 5.23, где приведены соответствующие подинтегральные кривые при вычислении расселандова пробега для молибдена).

Роль спектральных линий хорошо видна на рис. 5.24, где проведено сравнение коэффициентов поглощения как с учетом, так и без учета линий для сравнительно легкого элемента алюминия ($Z = 13$) и для золота ($Z = 79$). Как показывает анализ влияния степени заполнения электронных оболочек на коэффициент поглощения, область максимального влияния линий соответствует такой ионизации, когда на первой незаполненной оболочке остается примерно половина электронов (см. также табл. 5.13). Так, например, для золота при $T = 1$ кэВ, $\rho = 1$ $\text{г}/\text{см}^3$ на оболочке с $n = 3$ находится примерно половина электронов от максимально возможного их числа.

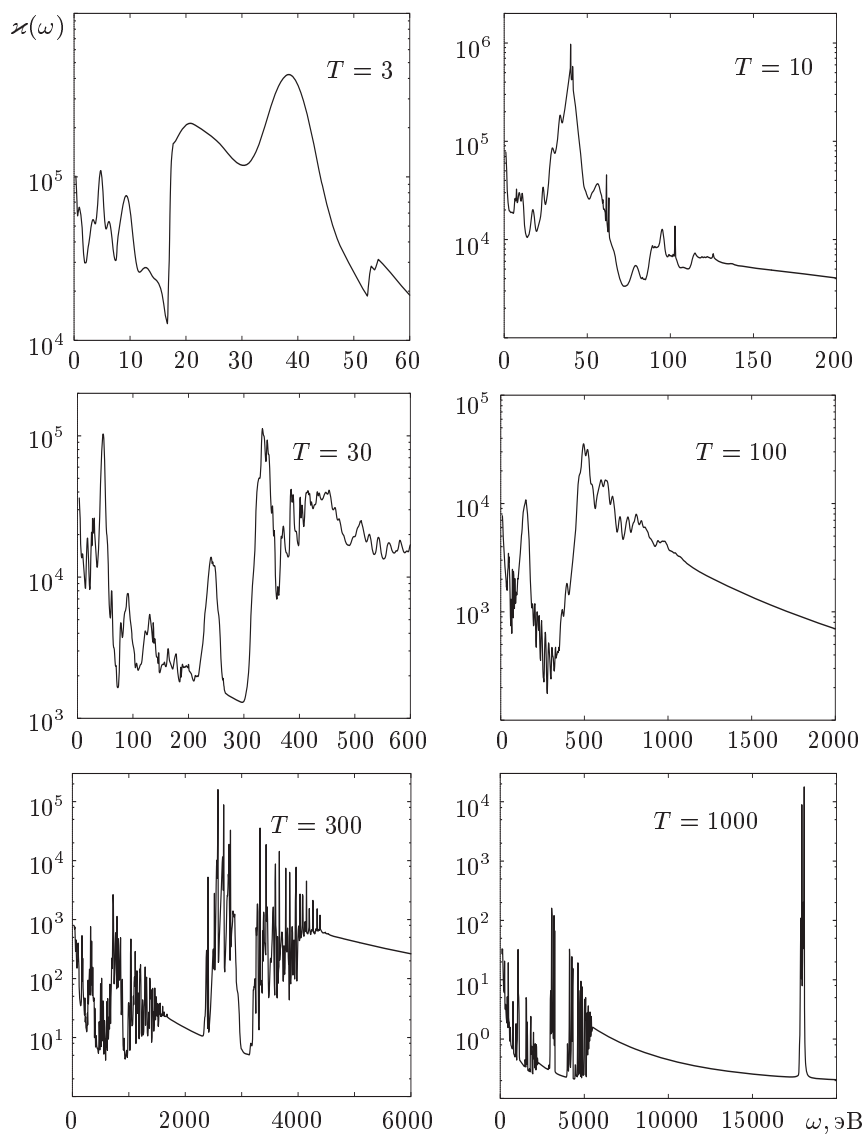


Рис. 5.22. Коэффициенты поглощения в $\text{см}^2/\text{г}$ в плазме молибдена на интервале энергий фотонов $0 < \hbar\omega < 20T$ при различных температурах T в эВ и плотности $\rho = 0,1 \text{ г/см}^3$

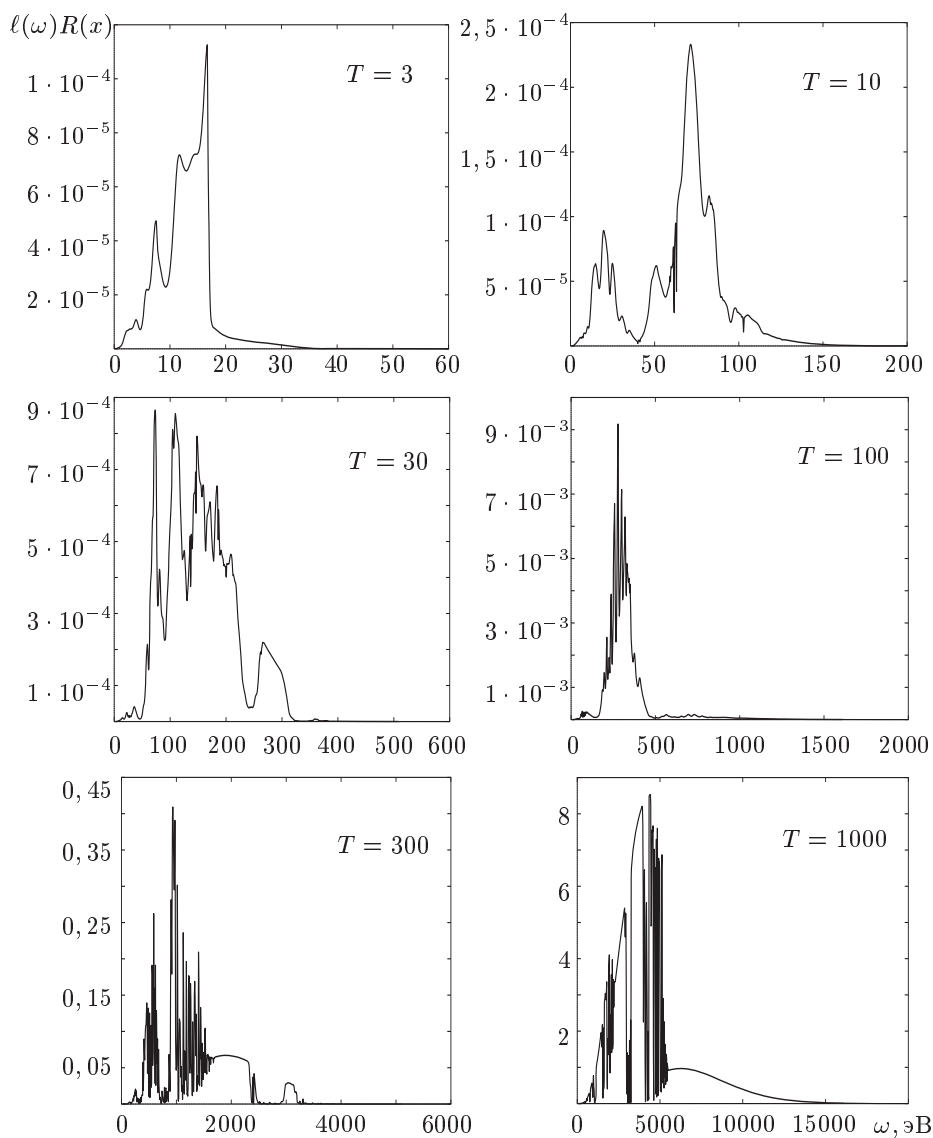


Рис. 5.23. Пробег излучения $\ell(\omega)$ в см, умноженный на весовую функцию Росселанда $R(x)$, $x = \hbar\omega/T$, в плазме молибдена на интервале энергий фотонов $0 < \hbar\omega < 20T$ при различных температурах T в эВ и плотности $\rho = 0,1 \text{ г/см}^3$ (ср. с рис. 5.22)

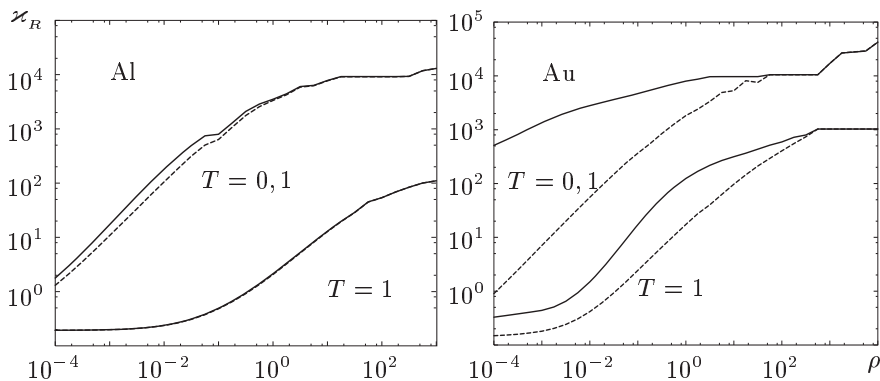


Рис. 5.24. Коэффициенты поглощения (непрозрачность $\kappa_R = 1/(\rho\ell)$) в плазме алюминия и в плазме золота с учетом спектральных линий (сплошные линии) и без учета спектральных линий (штриховые линии) в зависимости от плотности ρ в г/см³. Приведены кривые при температурах $T = 0,1$ кэВ и $T = 1$ кэВ

Заметим, что в значительной области температур и плотностей спектральные линии плотно заполняют определенные участки спектра, их профили существенно перекрываются за счет флуктуаций чисел заполнения и эффектов мультиплетного расщепления, поэтому результаты расчетов росселандовых пробегов, как правило, мало чувствительны к величине электронных ширин и методу учета ионного уширения (эффекта Штарка). В частности, увеличение электронных ширин вдвое в этой области приводит к изменению пробегов всего лишь на несколько процентов.

Таблица 5.13. Средний заряд иона Z_0 для золота при различных температурах и плотностях

ρ , г/см ³	T , кэВ			
	0,1	0,316	1,0	3,16
10^{-4}	32,655	52,906	69,522	77,000
10^{-3}	29,688	51,034	69,021	76,998
10^{-2}	26,357	48,648	68,573	76,996
10^{-1}	22,282	43,920	66,400	76,809
10^0	17,868	36,813	60,877	75,601
10^1	16,095	30,414	52,124	71,329
10^2	19,119	29,098	45,644	65,198
10^3	43,001	43,547	47,811	58,950
10^4	61,000	61,000	61,052	63,067

Зависимость коэффициентов поглощения от номера элемента проиллюстрирована на рис. 5.25, где приведены усредненные по Росселанду и Планку коэффициенты поглощения для двух точек по

температуре и плотности ($T = 1$ кэВ, $\rho = 0,1$ г/см³ и $T = 0,28$ кэВ, $\rho = 0,05$ г/см³).

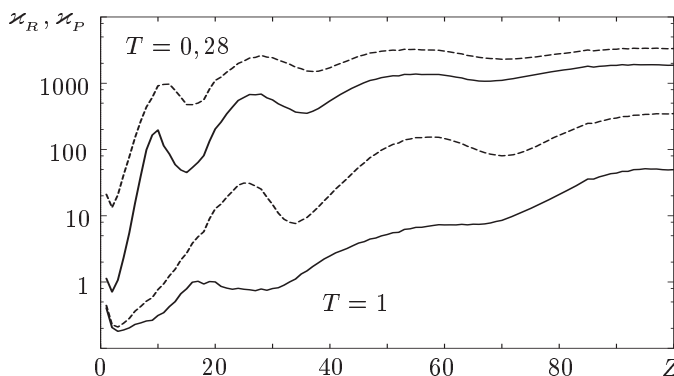


Рис. 5.25. Средние по Росселанду (сплошные линии) и по Планку (штриховые линии) коэффициенты поглощения в см²/г в зависимости от номера элемента Z для $T = 1$ кэВ, $\rho = 0,1$ г/см³ и $T = 0,28$ кэВ, $\rho = 0,05$ г/см³

На рис. 5.26 приведены средние по Росселанду коэффициенты поглощения фотонов в см²/г для алюминия ($Z = 13$), молибдена ($Z = 42$) и золота ($Z = 79$) в зависимости от температуры T в кэВ при плотностях ρ от 10^{-4} г/см³ до 10^4 г/см³ с изменением плотности на один порядок для каждой последующей кривой. Характер зависимости коэффициентов поглощения от температуры и плотности зависит от степени ионизации электронных оболочек. Начало ионизации каждой оболочки соответствует уменьшению коэффициента, но затем, когда оболочка ионизуется почти наполовину, возможно заметное увеличение коэффициента поглощения, связанное с ростом влияния спектральных линий.

Сравнение результатов расчетов росселандовых пробегов при плотности $\rho = 0,1$ г/см³ для алюминия ($Z = 13$), меди ($Z = 29$) и европия ($Z = 63$), вычисленных по программе THERMOS, с данными библиотеки SESAME [165], опубликованными в [217] (в графическом виде), проведено в работе [88]. Сравнение показало, что при температурах $T > 100$ эВ отличия между двумя представленными результатами малы (графики неразличимы). При низких температурах, где основной вклад в интеграл Росселанда дает фотоионизация, существуют некоторые отличия [88].

Экспериментальные значения коэффициентов поглощения κ_R в алюминии и железе при плотности $\rho \simeq 1$ г/см³ и температурах от 0,5 кэВ до 1,25 кэВ опубликованы в [2, 3]. В табл. 5.14, 5.15 проведено сравнение этих данных с результатами расчетов по модели Томаса–Ферми [72, 75] и по модели Хартри–Фока–Слэтера (расчеты по

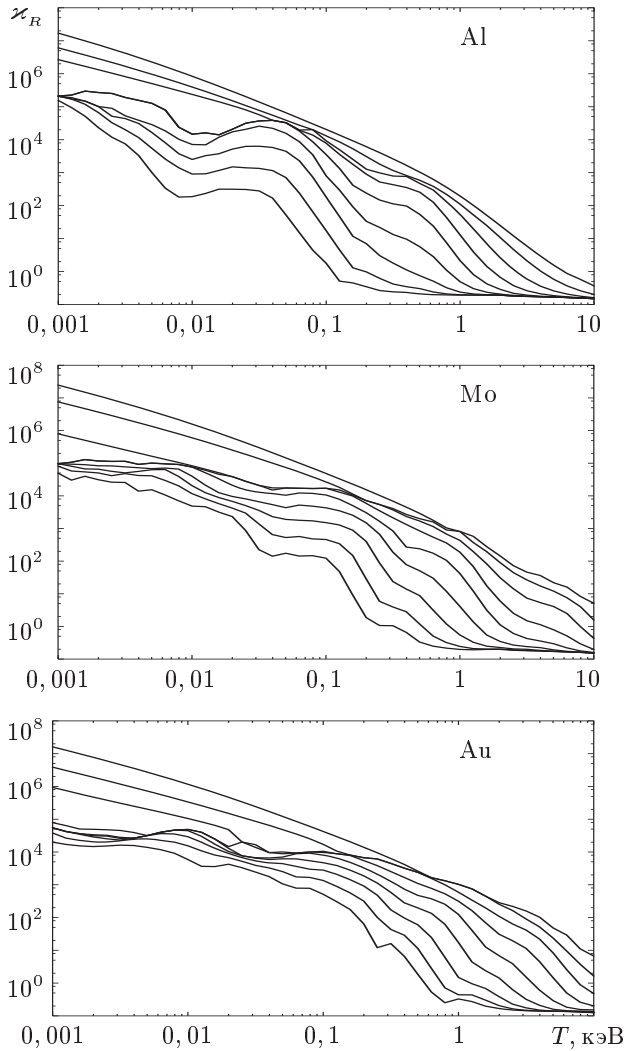


Рис. 5.26. Коэффициенты поглощения $\kappa_R = 1/(\rho\ell)$ в $\text{см}^2/\text{г}$ в плазме алюминия, молибдена и золота в зависимости от температуры T в кэВ и различных плотностях $\rho = 10^k \text{ г/см}^3$, где $k = -4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4$

программе THERMOS), а также с результатами расчетов по программам OPAL, NOPE и STA [139].

Отметим неплохое согласие с экспериментальными данными при $T \leq 0,75$ кэВ в пределах погрешности эксперимента, в то время как при температурах выше 1 кэВ имеет место заметное отличие. При этом результаты расчетов по различным программам находятся в хорошем

Таблица 5.14. Средний по Росселанду коэффициент поглощения κ_R в $\text{см}^2/\text{г}$ для алюминия

T , кэВ	0,5	0,75	1,0	1,25
ТФ	40,5	9,09	2,09	0,83
THERMOS	46,1	10,3	2,14	0,83
OPAL	59,3		2,13	
HOPE	53,1		1,92	
STA	52,5		2,08	
Эксперимент [3, 113]	51 ± 8	13 ± 2	$2,9 \pm 0,4$	$1,1 \pm 0,2$

Таблица 5.15. Средний по Росселанду коэффициент поглощения κ_R в $\text{см}^2/\text{г}$ для железа

T , кэВ	0,5	0,75	1,0	1,25
ТФ	62,5	7,81	2,70	1,59
THERMOS	79,6	8,37	3,14	2,29
OPAL	84,2		3,48	
HOPE	78,2		3,56	
STA	71,8		2,74	
Эксперимент [3, 113]	82 ± 12	$7,8 \pm 1$	$2,3 \pm 0,4$	$1,3 \pm 0,2$

соответствии друг с другом. Так как данные [3] получены в результате обработки расчетов по некоторым программам радиационной газовой динамики, то, по-видимому, требуется проведение дополнительного анализа и обработки этих данных с учетом новых результатов.

Для плотной высокотемпературной плазмы тяжелых элементов теоретические значения коэффициентов поглощения немногочисленны и редко встречаются в литературе. Наиболее полные и точные данные расчетов по непрозрачности содержатся в библиотеке SESAME Лос-Аламосской национальной лаборатории США, однако они не являются широко доступными для исследователей. Среди опубликованных результатов есть данные для золота [180, 125, 126], свинца [127] и

Таблица 5.16. Коэффициент поглощения κ_R в $\text{см}^2/\text{г}$ для золота

T	ρ	[126]	[88]	THERMOS детальный	THERMOS эффективный
0,316	19,3	1731	2116	2013	1901
0,316	1,93	1323	1433	1276	1447
0,75	19,3	526	552	545	624
0,75	1,93	260	329	312	374
1	19,3	245	308	287	326
1	1,93	104	167	145	145

европия [217, 154]. В табл. 5.16 сравниваются результаты расчетов, полученные по программе THERMOS, и данные для золота, опу-

бликованные в [126]. Кроме того, приведены данные из работы [88], полученные ранее без учета мультиплетной структуры спектра, однако с использованием варианта эффективной методики (35) из § 5. Из таблиц видно, что различные приближения дают близкие результаты (отличие $< 20\%$), за исключением случая $T = 1$ кэВ, $\rho = 1,93$ г/см³, — здесь результаты расчета по программе THERMOS в 1,5 раза больше, чем данные [126].

3. Спектральные коэффициенты поглощения. На рис. 5.27, 5.28 сравниваются вычисленные и экспериментальные значения коэффициента прохождения (трансмиссия) для плазмы германия ($Z = 32$, $T = 76$ эВ, $\rho = 0,05$ г/см³) и плазмы железа с примесью NaF ($T = 59$ эВ, $\rho = 0,013$ г/см³; примесь NaF составляет 19,8 %). Для германия

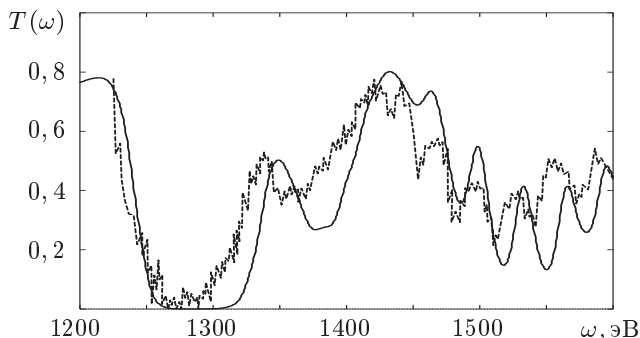


Рис. 5.27. Коэффициент прохождения в плазме германия при температуре $T = 76$ эВ и плотности $\rho = 0,05$ г/см³ в зависимости от энергии фотонов в эВ, полученный по программе THERMOS (сплошная линия), и экспериментальные данные [142] (штриховая линия)

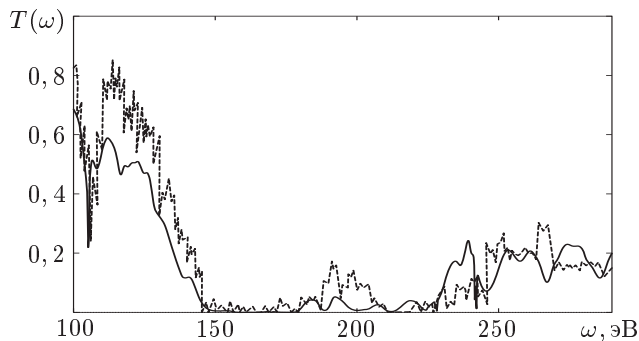


Рис. 5.28. Коэффициент прохождения в плазме железа с примесью NaF при температуре $T = 59$ эВ и плотности $\rho = 0,013$ г/см³ в зависимости от энергии фотонов в эВ, полученный по программе THERMOS (сплошная линия), и экспериментальные данные [211] (штриховая линия)

толщина слоя плазмы $L = 0,0032$ см; для железа с примесью NaF величина $L = 0,03$ см. Можно увидеть удовлетворительное согласие результатов программы THERMOS с экспериментальными данными для германия [142] и железа с примесью NaF [211].

На рис. 5.29, 5.30 проведено сравнение результатов, полученных по программе THERMOS (с детальным учетом конфигураций и учетом тонкой структуры в приближении Мошковского), с результатами программ OPAL и STA [139, 140]. Как уже указывалось (см. п. 5 из § 5), в программах THERMOS, OPAL и STA используются различные модели и приближения как для расчета уровней энергии ионов и волновых функций, так и для сечений взаимодействия излучения с веществом. Сравнение различных методик позволяет сделать выводы о степени неопределенности в данных, получаемых разными методами, и об их надежности.

Современные информационные технологии позволяют создавать и накапливать базы данных по спектральным и средним коэффициентам

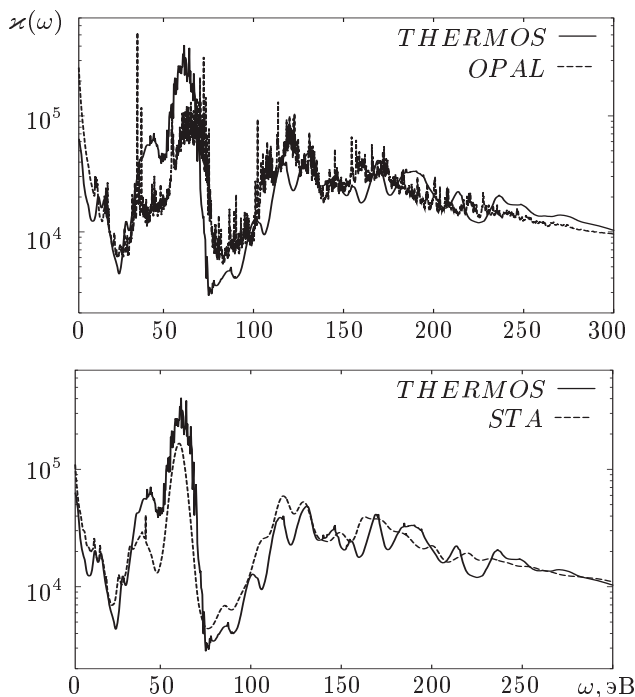


Рис. 5.29. Сравнение спектральных коэффициентов поглощения в плазме Fe при температуре $T = 31,7$ эВ и плотности $\rho = 0,01$ г/см³, полученных по программе THERMOS (сплошная линия, $\kappa_R = 1,565 \cdot 10^4$), по программам OPAL (штриховая линия, $\kappa_R = 1,734 \cdot 10^4$) и STA (штриховая линия, $\kappa_R = 1,640 \cdot 10^4$)

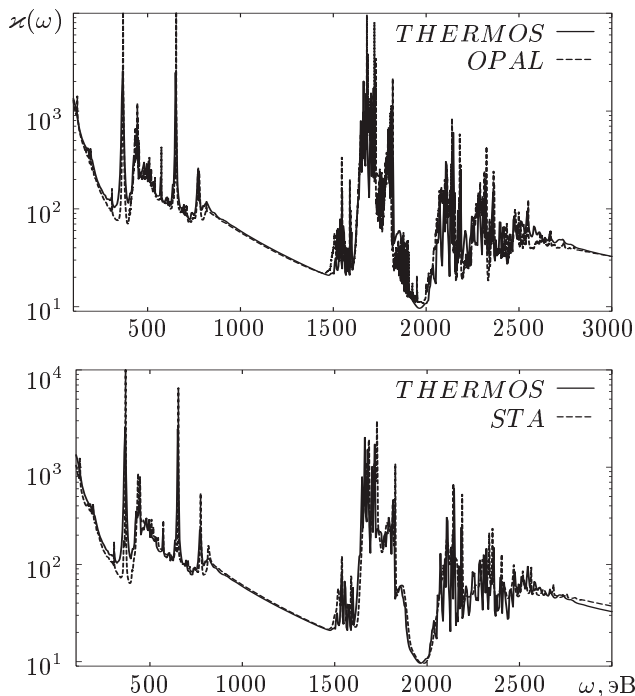


Рис. 5.30. Спектральные коэффициенты поглощения в плазме $C_{190}H_{190}O_{20}Br$ (агар-агар с примесью брома) при температуре $T = 270$ эВ и плотности $\rho = 0,2$ г/см³ по программе THERMOS (сплошная линия, $\kappa_R = 45$) и по программам OPAL (штриховая линия вверх, $\kappa_R = 45$) и STA (штриховая линия вниз, $\kappa_R = 46$)

поглощения фотонов для различных веществ и смесей. Такие базы данных необходимы для решения многих задач радиационной газовой динамики, при разработке новых технологий и устройств.

Рассмотрим в качестве примера задачу, которая имеет важное значение при получении источников рентгеновского излучения [132]. Для того, чтобы такой источник был эффективным, необходимо провести преобразование (конверсию) максимального количества вложенной энергии в излучение. Такое преобразование требует определенных свойств используемых материалов, в частности, в ряде задач критическим параметром является длина пробега фотонов. Для высокой эффективности конверсии требуется вещество, которое при заданной температуре и плотности обладает минимальным пробегом. Используя базу данных спектральных коэффициентов поглощения, можно проанализировать их поведение в зависимости от номера элемента Z (см. рис. 5.26).

Как мы видели на ряде примеров, спектр поглощения фотонов индивидуален для каждого элемента. При высоких температурах для

элементов с большим Z основную роль играет поглощение в спектральных линиях, которые расположены достаточно узкими группами с чередующимися окнами прозрачности (участками спектра с максимальным пробегом). Это приводит к тому, что перенос излучения для разных элементов происходит в различных участках спектра, хотя лучистая теплопроводность элементов с близкими Z почти одинакова. Специально выбирая элементы с определенными Z , можно закрыть окна прозрачности и получить вещество с минимальным пробегом.

Рассмотрим смесь, состоящую из произвольного числа элементов с массовыми долями m_i ($i = 1, 2, \dots, n$). Для такого вещества росселандов пробег ℓ определяется по формуле

$$\ell = \frac{1}{\rho \kappa_R} = \int_0^\infty \frac{R(x)}{\rho \sum_{i=1}^n m_i \kappa_i(x)} dx,$$

где $x = \frac{\hbar\omega}{kT}$, $R(x) = \frac{15}{4\pi^4} \frac{x^4 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2}$ — весовая функция, $\kappa_i(x)$ — спектральный коэффициент поглощения для i -го элемента смеси.

Необходимо найти такие m_i ($\sum_{i=1}^n m_i = 1$), чтобы значение ℓ было минимальным. Условия минимума имеют вид

$$\frac{\partial}{\partial m_i} \left(\frac{1}{\kappa_R} \right) = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n-1). \quad (4)$$

Используя соотношение $m_n = 1 - \sum_{i=1}^{n-1} m_i$, можно переписать (4) в виде

$$\int_0^\infty \frac{\kappa_i(x) - \kappa_n(x)}{\kappa^2(x)} R(x) dx = 0, \quad (5)$$

где $\kappa(x) = \sum m_i \kappa_i(x)$.

Умножая (5) на m_i и суммируя по i , получаем систему n нелинейных уравнений для определения m_i

$$\int_0^\infty \frac{\kappa_i(x) R(x)}{\left(\sum_k m_k \kappa_k(x) \right)^2} dx = \int_0^\infty \frac{R(x)}{\sum_k m_k \kappa_k(x)} dx \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (6)$$

Заметим, что условие $\sum m_i = 1$ будет выполнено, если справедливы уравнения (6).

Будем решать систему (6) методом итераций, полагая

$$m_i^{(s+1)} = m_i^{(s)} + \Delta m_i. \quad (7)$$

Подставляя (7) в (6), в линейном приближении получаем систему уравнений для определения Δm_i :

$$\sum_{k=1}^n A_{ik} \Delta m_k = b_i, \quad (8)$$

где

$$A_{ik} = \int_0^\infty \frac{[2\kappa_i(x) - \kappa(x)]\kappa_k(x)}{\kappa^3(x)} R(x) dx, \quad b_i = \int_0^\infty \frac{\kappa_i(x) - \kappa(x)}{\kappa^2(x)} R(x) dx.$$

Из рис. 5.25 видно, что для минимизации росселандова пробега необходимо использовать элементы $Z \geq 40$. Получаемая в результате система ~ 40 уравнений с элементами $Z = 40, 41, \dots, 83$ (исключены радиоактивные элементы), для которых известны спектральные коэффициенты поглощения $\kappa_i(x)$, требует для решения нескольких итераций по формулам (7), (8).

Таблица 5.17. Массовые доли различных элементов m_i для получения состава с минимальным росселандовым пробегом и соответствующие коэффициенты поглощения $\kappa_R = 1/(\rho\ell)$ в $\text{см}^2/\text{г}$, усредненные по Росселанду

$T = 0,28 \text{ кэВ}, \rho = 0,05 \text{ г/см}^3$			$T = 1 \text{ кэВ}, \rho = 0,1 \text{ г/см}^3$		
Элемент	m_i	κ_R	Элемент	m_i	κ_R
Ce	0,097	529,4	Ce	0,116	7,1
Nd	0,074	528,0	Eu	0,072	7,4
Eu	0,103	508,5	Gd	0,072	7,2
Ho	0,081	460,4	Ho	0,063	7,5
Yb	0,080	462,0	Lu	0,108	9,2
Hf	0,062	500,8	W	0,090	11,8
Re	0,076	614,1	Au	0,167	19,1
Au	0,115	785,6	Tl	0,083	23,0
Tl	0,096	851,0	Bi	0,228	28,5
Bi	0,216	922,0			
Смесь		1512,6	Смесь		78,1

В табл. 5.17 приведены массовые доли различных элементов m_i для получения состава с минимальным росселандовым пробегом и соответствующие коэффициенты поглощения κ_R , усредненные по Росселанду. Вычисления проведены для двух случаев: $T = 0,28 \text{ кэВ}, \rho = 0,05 \text{ г/см}^3$ и $T = 1 \text{ кэВ}, \rho = 0,1 \text{ г/см}^3$. Как видно из таблицы, величину пробега для смеси можно уменьшить в 2–3 раза по сравнению с чистым веществом.

4. Лучистая и электронная теплопроводность. При очень больших плотностях вещества поток энергии, переносимой электронами, становится сравним или даже больше потока энергии, переносимой фотонами. При сравнении потоков энергии в случае высоких температур удобно описывать электронную теплопроводность плазмы как лучистую. Запишем поток тепла $\vec{F}_e$, переносимый электронами, в форме, аналогичной приближению лучистой теплопроводности (32) из § 1:

$$\vec{F}_e = -\kappa_e \text{grad } \theta = -\ell_e \frac{4ac\theta^3}{3} \text{grad } \theta.$$

Здесь κ_e — электронная теплопроводность, ℓ_e — средний эффективный пробег тепловых электронов

$$\ell_e = \frac{3\kappa_e}{4ac\theta^3}.$$

Суммарный поток энергии можно тогда записать в виде

$$\vec{F} = -\ell_{\text{eff}} \frac{4ac\theta^3}{3} \text{grad } \theta,$$

где $\ell_{\text{eff}} = \ell + \ell_e$ — эффективный суммарный пробег.

Для среднего пробега электронов можно воспользоваться приближением [13]:

$$\ell_e = \frac{(\kappa_S^2 + \kappa_H^2)^{1/2}}{\theta^3} [\text{см}],$$

где κ_S — коэффициент теплопроводности для идеальной невырожденной плазмы, а κ_H — коэффициент для случая сильного вырождения:

$$\kappa_S = 1,17 \cdot 10^{-3} \frac{\epsilon_1 \theta^{5/2}}{Z_{ef} L_1}, \quad \kappa_H = 3,10 \cdot 10^{-4} \frac{\epsilon_2 \theta \theta_F^{3/2}}{Z_{ef} L_2}.$$

Здесь дополнительные множители $\epsilon_{1,2}$ по сравнению с известными выражениями Спитцера и Хаббарда связаны с учетом поправок на неидеальность плазмы [13]. Все числовые множители соответствуют тому, что температура вещества θ и температура Ферми θ_F выражаются в атомных единицах.

Кулоновские логарифмы электрон-ионных столкновений можно вычислять по формулам [13]

$$L_1 = 0,5 \ln \left[1 + 9 \frac{\langle Z^2 \rangle}{\Gamma^2} \left(\max \left\{ 1, \left[\frac{Z_{ef}}{3\Gamma(1+Z_0)} \right]^{1/2} \right\} \right)^2 \right],$$

$$L_2 = 0,5 \ln \left[\left(\frac{2\pi Z_{ef}}{3} \right)^{2/3} \left(1,5 + \frac{3}{\Gamma} \right)^{1/2} \right],$$

где Γ — параметр неидеальности:

$$\Gamma = \frac{\langle Z^2 \rangle}{r_0} \min \left(\frac{1}{\theta}, \frac{1}{\theta_F} \right).$$

Поправки на неидеальность для оценок можно не учитывать и полагать $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 1$. В качестве эффективного заряда $Z_{ef} \equiv \langle Z^2 \rangle / Z_0$ в соответствии с [13] использовалось приближение

$$Z_{ef} = \max\{1, Z_0 + 0,5/Z_0\},$$

где Z_0 — средний заряд иона по модели Хартри–Фока–Слэтера.

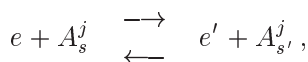
З а м е ч а н и е. При энергии фотонов $\omega \leq \omega_p$, где ω_p — плазменная частота ($\omega_p = \sqrt{4\pi n_e} = \sqrt{3Z_0/r_0^3}$), большое влияние на процессы переноса излучения оказывают неучтенные нами коллективные эффекты. Для описания переноса фотонов в этом случае надо привлекать электродинамику, описывая среду с помощью диэлектрической проницаемости $\epsilon = n + ik$, где мнимая часть определяет поглощение (безразмерная величина $k = (c/\omega) \rho \kappa$, κ — коэффициент поглощения в см²/г), а действительная — преломление. Роль процессов преломления (и отражения) может быть значительной при сравнительно низких температурах и больших плотностях.

§ 7. О поглощении фотонов в плазме с неравновесным полем излучения

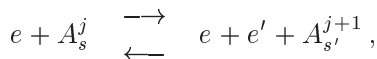
Исследования плотной высокотемпературной плазмы, получаемой в лазерных, пучковых или разрядных (z-пинч) установках [210, 123], требуют учета ее неравновесности, связанной с выходом излучения. Использование в программах радиационной газовой динамики коэффициентов непрозрачности, полученных на основе равновесных или квазиравновесных моделей вещества (например, в приближении полного выхода излучения) не всегда правомерно, так как поле излучения формируется в процессе динамики плазмы, существенным образом влияя на микросостояния ионов плазмы и, тем самым, на ее термодинамические и радиационные свойства. В свою очередь, микросостояния ионов определяют излучательную способность плазмы и ее спектральные коэффициенты поглощения. Учет неравновесности поля излучения существенным образом влияет на состав плазмы, степень ее ионизации, коэффициенты поглощения фотонов и излучательную способность при тех же термодинамических параметрах вещества, т.е. при той же внутренней энергии и давлении.

1. Основные процессы и времена релаксации. Будем рассматривать высокотемпературную плазму, состоящую из электронов e , ионов A_s^j различного заряда j , находящихся в некотором состоянии s , и фотонов $\hbar\omega$. В плазме идут процессы взаимодействия различных частиц друг с другом и с излучением, например:

- 1) упругие столкновения частиц, т.е. столкновения без изменения их внутреннего состояния;
- 2) неупругие столкновения:
 - а) возбуждение электронным ударом и обратный процесс гашения:

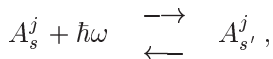


b) ионизация и обратный процесс тройной рекомбинации:

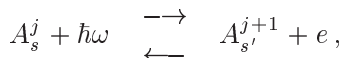


3) процессы взаимодействия ионов и электронов с фотонами:

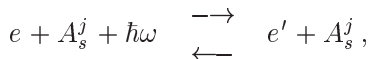
a) поглощение и излучение в спектральных линиях:



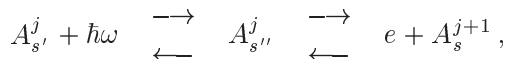
b) фотоионизация и фоторекомбинация:



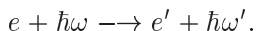
c) тормозное поглощение и излучение:



d) эффект Оже и обратный процесс диэлектронной рекомбинации:



e) комптоновское рассеяние:



Здесь e' — электрон с энергией, отличной от e , s' — возбужденное по отношению к s состояние, s'' — дважды возбужденное состояние.

Мы перечислили далеко не все процессы, которые происходят в плазме. В принципе может реализоваться любой процесс с участием нескольких фотонов, электронов и ионов, не запрещенный законами сохранения и правилами отбора. На практике обычно выделяют наиболее существенные процессы, т.е. процессы с максимальной вероятностью.

При термодинамическом равновесии имеет место статистическое равновесие между всеми компонентами системы и всеми процессами в ней. Значения термодинамических величин близки к средним, а энергия распределена по всем степеням свободы в соответствии с законом равнораспределения.

Состояние вещества и излучения при этом характеризуется определенной температурой, которая, в свою очередь, определяет:

- 1) функцию распределения частиц в зависимости от их энергии;
- 2) скорость процессов возбуждения, ионизации и т.п.;
- 3) спектральную плотность равновесного излучения.

Таким образом, в условиях термодинамического равновесия необходимо задать лишь элементный состав, температуру и плотность, чтобы можно было, в принципе, определить все свойства вещества. Если система находится в неравновесном состоянии, то со временем она должна перейти в равновесное; такой процесс перехода называют релаксацией. В ряде случаев имеет место неполное равновесие, например, когда функции распределения частиц по энергии сохраняют свой вид, однако входящая в эти функции температура становится параметром. При описании неравновесных процессов часто полагают, что распределения ионов и электронов по скоростям являются максвелловскими, но с различной температурой. Кроме того, существуют такие понятия, как вращательная температура, колебательная температура, температура возбуждения (распределения), температура заселения некоторого уровня, температура ионизации, температура излучения и т.п. [70]. Очевидно, что в случае полного равновесия все температуры совпадают.

Если равновесия нет, то знания элементного состава, температуры и плотности вещества недостаточно для определения его свойств. В этом случае система, состоящая из частиц вещества и излучения, является нестационарной, в ней идут процессы переноса, она релаксирует к равновесию. Важной характеристикой неравновесной системы являются времена релаксации различных степеней свободы. По определению время релаксации τ_p некоторого параметра p к равновесному значению p_0 определяется из соотношения

$$\frac{dp}{dt} \simeq \frac{p_0 - p(t)}{\tau_p}.$$

Оценим в качестве примера время установления равновесного распределения для примеси частиц массы m_1 в равновесном газе из частиц массы m_2 . При лобовом ударе частиц с различной массой

$$m_1, v_1 \longrightarrow \longleftarrow m_2, v_2$$

в системе координат, связанной с m_2 , из закона сохранения энергии и импульса имеем

$$\begin{cases} m_1(v_1^2 - v_1'^2) = m_2 v_2'^2, \\ m_1(v_1 + v_1') = m_2 v_2', \end{cases}$$

где $v_1 > 0$ и $v_2 = 0$ — скорости частиц до соударения, а v_1' , v_2' — скорости после соударения. Отсюда можно получить относительное изменение энергии молекул с массой m_1 :

$$\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} = \frac{m_1(v_1^2 - v_1'^2)}{m_1 v_1^2} = \frac{4m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2}.$$

Если в единицу времени происходит ν столкновений, то время релаксации τ_p можно оценить из соотношения $\Delta\varepsilon\nu\tau_p \sim \varepsilon$, или

$$\tau_p \simeq \frac{(m_1 + m_2)^2}{4m_1m_2} \frac{1}{\nu}.$$

Отсюда видно, что если $m_1 = m_2$, то время релаксации совпадает с временем свободного пробега $\tau = 1/\nu$. Однако, если $m_1 \gg m_2$ (например, для ионов и электронов $m_1/m_2 \simeq 1836 A$, где A — атомный вес), то время релаксации во много раз больше времени свободного пробега (примерно в 10^4 раз).

В реальных процессах полного равновесия практически не бывает, состояние среды, как правило, изменяется во времени. Имеют место потоки вещества и энергии. Поэтому на практике обычно используют предположение о локальном термодинамическом равновесии (ЛТР), т.е. о том, что равновесие имеет место в каждом достаточно малом объеме вещества, который можно характеризовать определенной температурой, причем считается, что изменения в системе происходят медленнее, чем подстройка к равновесию.

Условие применимости приближения ЛТР в существенной степени зависит от роли излучения, т.к. радиационные процессы являются наиболее быстрыми. При большой плотности излучения для применимости ЛТР необходимо, чтобы длина свободного пробега фотонов ℓ была гораздо меньше характерной длины изменения температуры и плотности:

$$\frac{\ell}{T} |\nabla T| \ll 1, \quad \frac{\ell}{\rho} |\nabla \rho| \ll 1. \quad (1)$$

При малой плотности вещества радиационные процессы, как правило, всегда нарушают ЛТР, поэтому приближение ЛТР в этом случае применимо тогда, когда радиационные процессы несущественны по сравнению со столкновительными, или

$$w^{(r)} \ll w^{(c)}, \quad (2)$$

где $w^{(r)}$, $w^{(c)}$ — вероятности излучательных и столкновительных процессов соответственно.

При высоких температурах и малых плотностях условие (1) почти всегда не выполняется, поэтому, если также не выполнено (2), то нельзя, в частности, предполагать равновесную заселенность уровней. В этом случае необходимо вместе с процессами переноса фотонов учитывать неравновесную кинетику заселения дискретных уровней [17].

2. Совместное рассмотрение процессов переноса фотонов и поуровневой кинетики электронов. Уравнение переноса излучения интенсивности I_ω с энергией фотонов ω без учета процессов

рассеяния имеет вид

$$(\vec{\Omega}\nabla)I_\omega = j(\omega, I_\omega) - \rho\kappa(\omega, I_\omega) \cdot I_\omega, \quad (3)$$

где $\kappa = \kappa(\omega, I_\omega)$ — коэффициент поглощения, $j = j(\omega, I_\omega)$ — объемная излучательная способность, $\vec{\Omega}$ — единичный вектор в направлении распространения излучения.

Коэффициенты поглощения и излучательная способность плазмы определяются населенностью уровней n_ν , для которых выполняются условия баланса в виде системы уравнений поуровневой кинетики:

$$\frac{dn_\nu}{dt} = \sum_{q=r,c} \sum_{\mu \neq \nu} \left(w_{\mu\nu}^{(q)} n_\mu - w_{\nu\mu}^{(q)} n_\nu \right), \quad (4)$$

где $w_{\mu\nu}^{(q)}$ — вероятность процесса q (радиационного при $q = r$ и столкновительного при $q = c$) для перехода электрона из состояния μ в состояние ν , n_ν — населенность уровня ν конфигурации Q (она связана с соответствующими числами заполнения соотношением $n_\nu = P_Q N_\nu^Q$).

Вероятности радиационных процессов существенным образом зависят от функции распределения фотонов $f(\omega) \sim I_\omega/\omega^3$. В частности, поглощение в линиях $\sim f$, а излучение $\sim (1 + f)$. Таким образом, уравнения (3) и (4) необходимо решать совместно.

В случае одной спектральной линии (двухуровневое приближение) исходя из этих уравнений, можно получить известное интегродифференциальное уравнение Бибермана–Холстейна для распределения населенности возбужденного состояния [60]. В общем случае, решение (3) и (4) не представляется возможным из-за огромного количества состояний ионов в плазме и необходимости детального описания многочисленных элементарных процессов с учетом сложной геометрии плазменных образований.

Для того, чтобы исследовать основные зависимости распределений населенностей и излучения, рассмотрим простейшее приближение, в котором вместо детального расчета коэффициентов поглощения используется эффективная методика из § 5, а вместо системы (4) — соответствующая система поуровневой кинетики в приближении средних чисел заполнения [190], в которую, в отличие от [190], включены все основные процессы, перечисленные в п.1.

В этом приближении для коэффициента поглощения $\kappa = \kappa(\omega, I_\omega)$ и излучательной способности $j = j(\omega, I_\omega)$ имеем

$$\begin{aligned} \kappa = \frac{N_A}{A} (1 - e^{-x}) \left\{ \sum_{\nu\mu} \frac{N_\nu}{g_\nu} \left(1 - \frac{N_\mu}{g_\mu} \right) \tilde{\sigma}_{\text{bb}}^{\nu\mu}(\omega) + \right. \\ \left. + \sum_{\nu} \frac{N_\nu}{g_\nu} (1 - f(\varepsilon)) \tilde{\sigma}_{\text{bf}}^{\nu}(\omega) + \tilde{\sigma}_{\text{ff}}(\omega) \right\}, \end{aligned}$$

$$j = \frac{\hbar \omega^3 \rho}{4\pi^3 c^2} \frac{N_A}{A} \left\{ \sum_{\nu\mu} \frac{N_\mu}{g_\mu} \left(1 - \frac{N_\nu}{g_\nu} \right) \tilde{\sigma}_{\text{bb}}^{\nu\mu}(\omega) + \sum_\nu f(\varepsilon) \left(1 - \frac{N_\nu}{g_\nu} \right) \tilde{\sigma}_{\text{bf}}^\nu(\omega) + \tilde{\sigma}_{\text{ff}}(\omega) e^{-x} \right\}, \quad (5)$$

где N_A — постоянная Авогадро, A — атомный вес, μ, ν — наборы квантовых чисел, определяющих состояние электрона, g_ν — статистические веса, N_ν — средние числа заполнения, ε_ν — энергии уровней ν при заданной температуре θ , плотности ρ и интенсивности излучения I_ω , $x = \omega/\theta$, ω — энергия фотона, $\varepsilon = \omega + \varepsilon_\nu$ — энергия ионизованного электрона, $f(\varepsilon)$ — функция распределения свободных электронов, $\tilde{\sigma}_{\text{bb}}(\omega)$, $\tilde{\sigma}_{\text{bf}}(\omega)$, $\tilde{\sigma}_{\text{ff}}(\omega)$ — сечения поглощения в линиях, фотоионизации и тормозного поглощения соответственно (сечения поглощения в линиях отличаются от (6) из §5 множителем g_ν , а в сечении фотоионизации кроме g_ν выделен множитель $(1 - f(\varepsilon))$ для симметрии в записи κ и j).

В приближении средних чисел заполнения система уравнений, связывающая эти числа с процессами, протекающими в плазме, имеет вид

$$\frac{dN_\nu}{dt} = \left(1 - \frac{N_\nu}{g_\nu} \right) S_\nu - N_\nu L_\nu, \quad (6)$$

где S_ν — суммарная скорость процессов в $1/c$, ведущих к увеличению числа электронов в состоянии ν , а L_ν — суммарная скорость процессов, ведущих к уменьшению числа электронов в состоянии ν (в дальнейшем под ν понимается совокупность квантовых чисел n и ℓ , где n — главное квантовое число, ℓ — орбитальное квантовое число):

$$S_\nu = \sum_{\mu < \nu} N_\mu (\alpha_{\mu\nu}^{abs} + \alpha_{\mu\nu}^{ex}) + Z_0 (\alpha_\nu^{3b} + \alpha_\nu^{phr} + \alpha_\nu^{dr}) + \sum_{\mu > \nu} N_\mu (\alpha_{\mu\nu}^{em} + \alpha_{\mu\nu}^{dex}),$$

$$L_\nu = \sum_{\mu < \nu} \left(1 - \frac{N_\mu}{g_\mu} \right) (\alpha_{\nu\mu}^{em} + \alpha_{\nu\mu}^{dex}) + \alpha_\nu^i + \alpha_\nu^{phi} + \alpha_\nu^{ai} + \sum_{\mu > \nu} \left(1 - \frac{N_\mu}{g_\mu} \right) (\alpha_{\nu\mu}^{abs} + \alpha_{\nu\mu}^{ex}).$$

Здесь для скоростей процессов (вероятностей соответствующих переходов в единицу времени) введены следующие обозначения: $\alpha_{\mu\nu}^{ex}$, $\alpha_{\nu\mu}^{dex}$ — для возбуждения и, соответственно, гашения уровня ν ; $\alpha_{\mu\nu}^i$, $\alpha_{\nu\mu}^{3b}$ — для ионизации и трехчастичной рекомбинации; $\alpha_{\mu\nu}^{abs}$, $\alpha_{\nu\mu}^{em}$ — для поглощения и излучения в линиях; α_ν^{phi} , α_ν^{phr} — для фотоионизации и фоторекомбинации; α_ν^{ai} , α_ν^{dr} — для эффекта Оже (автоионизации) и диэлектронной рекомбинации.

Для вычисления скоростей элементарных процессов используются формулы, полученные в работах [23, 167, 176]. Силы осцилляторов и

энергии уровней вычисляются на основе модели самосогласованного поля Хартри–Фока–Слэтера с заданными числами заполнения электронных состояний N_ν , удовлетворяющих системе (6).

3. Радиационные свойства плазмы с неравновесным излучением. Зависимость радиационных характеристик плазмы (коэффициентов поглощения и излучательной способности) от уровня неравновесного излучения проще всего проанализировать, используя некоторое квазистационарное приближение. Такое приближение хорошо работает, если газодинамические процессы протекают гораздо медленнее, чем столкновительные и радиационные. Тип квазистационарности определяется соотношением скоростей различных процессов, в частности, широко используется корональная модель, столкновительно-излучательная модель для прозрачной плазмы и другие [17, 116]. Имея целью исследование основных зависимостей от уровня неравновесного излучения, мы рассмотрим квазистационарные решения системы (6) с включением всех перечисленных столкновительных и излучательных процессов, предполагая, однако, произвольную спектральную функцию распределения излучения $f(\omega)$.

В квазистационарном приближении ($dN_\nu/dt = 0$) систему уравнений (6) запишем в виде, удобном для применения итерационных методов:

$$N_\nu = \frac{g_\nu}{1 + g_\nu L_\nu / S_\nu}. \quad (7)$$

Здесь скорости S_ν и L_ν зависят не только от всех средних чисел заполнения уровней N_ν , но и от энергий ε_ν и сил осцилляторов $f_{\mu\nu}$, которые, в свою очередь, определяются состоянием среднего иона (т.е. его числами заполнения N_ν).

Так как определение уровней энергии и волновых функций электронов при заданном состоянии иона — трудоемкая задача (она решалась в приближении самосогласованного поля Хартри–Фока–Слэтера), то при решении системы уравнений (7) использовалось два цикла итераций.

Сначала при заданных энергиях $\varepsilon_\nu^{(s)}$ и силах осцилляторов $f_{\mu\nu}^{(s)}$, где s — номер основных итераций, определялись средние числа заполнения N_ν в результате дополнительных итераций по формуле:

$$N_\nu^{(p+1)} = \left. \frac{g_\nu}{1 + g_\nu L_\nu / S_\nu} \right|_{N_\nu = N_\nu^{(p)}}, \quad p = 0, 1, 2, \dots \quad (8)$$

Для улучшения сходимости использовалась процедура релаксации

$$\tilde{N}_\nu = \alpha N_\nu^{(p+1)} + (1 - \alpha) N_\nu^{(p)},$$

где $\alpha = 0,3 \div 0,5$ и вместо $N_\nu^{(p+1)}$ на следующей итерации бралось $\tilde{N}_\nu$.

После того, как итерации (8) сходились, с полученными числами

заполнения определялись новые значения уровней энергии $\varepsilon_\nu^{(s+1)}$ и сил осцилляторов $f_{\mu\nu}^{(s+1)}$ путем решения системы уравнений Хартри–Фока–Слэтера с заданными числами заполнения. Затем процесс (8) повторялся снова до тех пор, пока не выполнялось условие

$$\max_\nu \left| N_\nu \left(\varepsilon_\nu^{(s+1)}, f_{\mu\nu}^{(s+1)} \right) - N_\nu \left(\varepsilon_\nu^{(s)}, f_{\mu\nu}^{(s)} \right) \right| < 10^{-6}.$$

В результате получаем согласованные с заданным полем излучения $f(\omega)$ средние числа заполнения, уровни энергий и волновые функции электронов, которые используются при вычислении коэффициентов поглощения и излучательной способности плазмы. Полученные коэффициенты позволяют уточнить поле излучения путем решения уравнения переноса (3). Затем весь цикл итераций повторяется до полного согласования излучения I_ω и населенностей N_ν .

Для примера были рассчитаны радиационные свойства неравновесной плазмы молибдена и вольфрама при плотности $\rho = 0,01$ г/см³ и различных значениях температуры T . Поле излучения задавалось функцией

$$f(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/T_r} - 1}, \quad (9)$$

где T_r — эффективная температура излучения. При $T_r = T$ имеет место локальное термодинамическое равновесие, и мы должны получить $j(\omega) = \rho \kappa(\omega) B_\omega(T)$, где $B_\omega(T) = \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^3 c^2} f_p(\omega)$, $f_p(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/T} - 1}$ — планковская функция.

Результаты расчетов для плазмы молибдена ($T = 100$ эВ, $\rho = 0,01$ г/см³) и вольфрама ($T = 200$ эВ, $\rho = 0,01$ г/см³) представлены на рисунках 5.31, 5.32. Приведена средняя степень ионизации (средний заряд иона) Z_0 , средние коэффициенты поглощения фотонов по Росселанду и Планку, а также радиационные потери (интегральная излучательная способность) плазмы $Q = 4\pi \int j(\omega) d\omega$ в зависимости от параметра ξ , характеризующего уровень излучения в плазме по отношению к равновесному:

$$\xi = \frac{\int \kappa(\omega) f(\omega) d\omega}{\int \kappa(\omega) f_p(\omega) d\omega}.$$

Величина ξ определяется не только интенсивностью неравновесного излучения в плазме, но зависит от того, насколько это излучение соответствует спектру поглощения.

Как видно из рисунков, имеются две области в зависимости от параметра ξ , где характер поведения рассматриваемых величин существенно различается. В нашем случае это происходит при $T_r \simeq T/2$, что дает для молибдена $\xi = \xi^* = 0,34$ и для вольфрама $\xi = \xi^* = 0,27$. Анализ

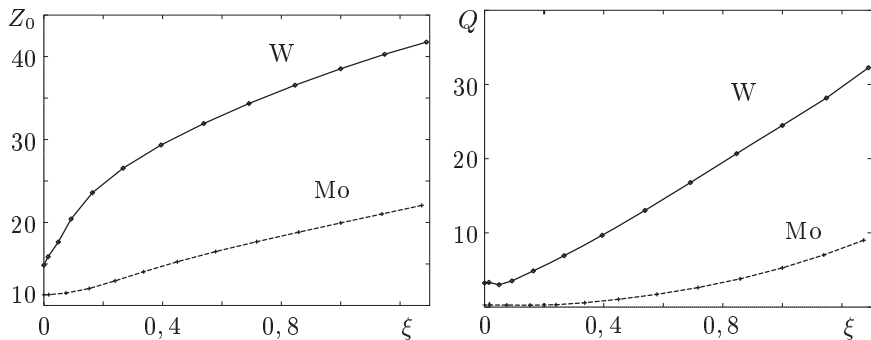


Рис. 5.31. Средний заряд иона Z_0 и радиационные потери Q в ТВт/см^3 в зависимости от параметра ξ для плазмы вольфрама ($T = 200$ эВ, $\rho = 10^{-2}$ г/см³) и молибдена ($T = 100$ эВ, $\rho = 10^{-2}$ г/см³)

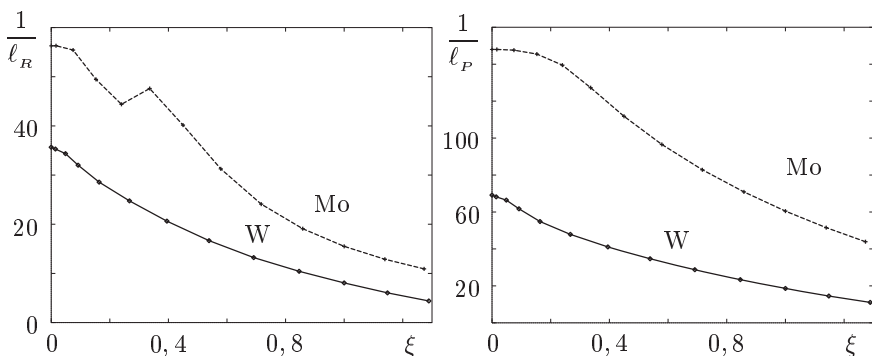


Рис. 5.32. Обратная величина росселандова $1/\ell_R$ и планковского $1/\ell_P$ пробега в $1/\text{см}$ в зависимости от параметра ξ . Обозначения те же, что и на рис. 5.31

показывает, что при $\xi < \xi^*$ основными являются столкновительные процессы, а при $\xi > \xi^*$ все определяет излучение. В связи с этим характер аппроксимаций непрозрачностей в газодинамических программах должен быть различным для областей, в которых основную роль играет излучение, и для областей, где основными являются столкновительные процессы. В частности, такие аппроксимации, описывающие приведенные на рис. 5.31, 5.32 данные, построены в работе [91].

При численном моделировании динамических процессов в плазме функция распределения фотонов $f(\omega)$, конечно, не описывается формулой (9), а должна определяться в результате решения уравнения переноса излучения (3). Совместное решение уравнений переноса фотонов и поуровневой кинетики электронов даже в приближении среднего атома представляет собой весьма сложную в вычислительном отношении задачу. В ряде случаев можно воспользоваться более простыми приближениями.

4. Теплопроводность вещества при больших градиентах температуры и плотности. Рассмотрим случай, когда температура или плотность вещества меняются существенно на расстояниях порядка пробега фотонов, что нарушает условия применимости диффузионного приближения при вычислении потока излучения [72].

Для простоты ограничимся плоской геометрией, предполагая также, что поглощение в линиях является существенным, что позволяет пренебречь рассеянием фотонов. Уравнение переноса излучения в этом случае удобно записать в виде

$$\mu \frac{\partial I_\nu}{\partial z} + \frac{1}{\ell_\nu(z)} I_\nu = \frac{1}{\ell_\nu(z)} B_\nu(T). \quad (10)$$

Здесь z — координата, $\nu = \omega/2\pi$, $\ell_\nu = \ell(\omega) = 1/(\rho\kappa(\omega))$, μ — косинус угла между осью z и направлением полета фотонов, $I_\nu(\mu, z)$ — спектральная интенсивность излучения, $B_\nu(T)$ — спектральная интенсивность равновесного излучения в веществе с температурой T , нормированная по шкале ν :

$$B_\nu(T) = ch\nu f_p(\nu) \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{e^x - 1}$$

(предполагается выполненным закон излучения Кирхгофа, $x = h\nu/(kT)$).

Так как объем, занимаемый веществом, ограничен, то для уравнения (10) будем иметь следующие граничные условия:

$$\begin{aligned} I_\nu(\mu, -\infty) &= 0 & \text{при } \mu > 0; \\ I_\nu(\mu, \infty) &= 0 & \text{при } \mu < 0. \end{aligned} \quad (11)$$

Решение уравнения (10) с граничными условиями (11) имеет вид

$$\begin{aligned} I_\nu(z, \mu) &= \int_{-\infty}^z \frac{1}{\mu\ell_\nu(z')} \exp \left[-\int_{z'}^z \frac{dz''}{\mu\ell_\nu(z'')} \right] B_\nu(T) \Big|_{T=T(z')} dz' \quad (\mu > 0); \\ I_\nu(z, \mu) &= -\int_z^\infty \frac{1}{\mu\ell_\nu(z')} \exp \left[\int_z^{z'} \frac{dz''}{\mu\ell_\nu(z'')} \right] B_\nu(T) \Big|_{T=T(z')} dz' \quad (\mu < 0). \end{aligned}$$

Поток энергии j , переносимой фотонами, при некотором значении z , которое для определенности положим равным нулю, будет равен

$$j = \int_0^\infty j_\nu d\nu, \quad (12)$$

где

$$\begin{aligned} j_\nu &= 2\pi \int_{-1}^1 \mu I_\nu(0, \mu) d\mu = \\ &= 2\pi \int_0^1 \mu d\mu \left\{ \int_{-\infty}^0 B_\nu \exp \left[-\int_z^0 \frac{dz'}{\mu\ell_\nu(z')} \right] \frac{dz}{\mu\ell_\nu(z)} - \int_0^\infty B_\nu \exp \left[-\int_0^z \frac{dz'}{\mu\ell_\nu(z')} \right] \frac{dz}{\mu\ell_\nu(z)} \right\}. \end{aligned} \quad (13)$$

Преобразуем выражение (13) с помощью интегрирования по частям по переменной z :

$$j_\nu = -2\pi \int_0^1 \mu d\mu \left\{ \int_{-\infty}^0 \exp \left[- \int_z^0 \frac{dz'}{\mu \ell_\nu(z')} \right] \frac{dB_\nu}{dz} dz + \int_0^\infty \exp \left[- \int_0^z \frac{dz'}{\mu \ell_\nu(z')} \right] \frac{dB_\nu}{dz} dz \right\}.$$

Имеем

$$\begin{aligned} \frac{dB_\nu}{dz} &= \frac{ahc}{\pi k} T^3 \frac{dT}{dz} R(x), \\ a &= \frac{8\pi^5}{15} \frac{k^4}{h^3 c^3}, \quad R(x) = \frac{15}{4\pi^4} \frac{x^4 e^{-x}}{(1 - e^{-x})^2}, \end{aligned} \quad (14)$$

где a — постоянная излучения, $R(x)$ — весовая функция Росселанда (см. (30), (33) из § 1). С другой стороны, интегрирование по μ дает

$$\int_0^1 \mu \exp \left(- \frac{u}{\mu} \right) d\mu = E_3(u), \quad (15)$$

где

$$E_n(u) = \int_1^\infty \frac{e^{-su}}{s^n} ds.$$

Используя (14) и (15), получим следующее выражение для j_ν :

$$j_\nu = -2 \frac{ahc}{k} R(x) \int_{-\infty}^\infty T^3(z) \frac{dT(z)}{dz} E_3 \left(\left| \int_0^z \frac{dz'}{\ell_\nu(z')} \right| \right) dz. \quad (16)$$

Отсюда

$$j = \int_0^\infty j_\nu d\nu = -2 \frac{ahc}{k} \int_{-\infty}^\infty T^3(z) \frac{dT(z)}{dz} \left[\int_0^\infty R(x) E_3 \left(\left| \int_0^z \frac{dz'}{\ell_\nu(z')} \right| \right) d\nu \right] dz.$$

Переходя от переменной ν к переменной $x = h\nu/(kT)$ и меняя местами интегрирование по ν и z , получим

$$j = -2ac \int_0^\infty R(x) \left[\int_{-\infty}^\infty T^3(z) \frac{dT(z)}{dz} E_3 \left(\left| \int_0^z \frac{dz'}{\ell_\nu(z')} \right| \right) dz \right] dx. \quad (17)$$

Так как функция $E_3(u)$ быстро убывает при возрастании аргумента, то в (17) существенной для интегрирования по z областью будет область порядка нескольких длин пробега фотонов. Из газодинамических расчетов известно, что поток тепла является довольно плавной функцией координаты. Поэтому в случае, когда пробег мал, в области порядка нескольких длин пробега можно считать поток постоянным. Предполагая зависимость росселандова пробега от температуры степенной ($\ell \sim T^n$) и вычисляя поток в диффузионном приближении, получим приблизительный вид зависимости температуры от координаты:

$$T^{n+3}(z) \frac{dT(z)}{dz} = \text{const} = T_0^{n+3} \frac{dT}{dz} \Big|_{z=0}, \quad (18)$$

где $T_0 = T(0)$.

Используя зависимость (18), для потока (17) получаем

$$j = -\frac{4\tilde{\ell}ca}{3} T_0^3 \frac{dT}{dz} \Big|_{z=0}, \quad (19)$$

где

$$\tilde{\ell} = \int_0^\infty \tilde{\ell}_\nu R(x) dx, \quad (14)$$

$$\tilde{\ell}_\nu(\omega) = \frac{3}{2} \int_{-\infty}^\infty \left[\frac{T_0}{T(z)} \right]^n E_3 \left(\left| \int_0^z \frac{dz'}{\ell_\nu(z')} \right| \right) dz. \quad (15)$$

Из сравнения (19) с выражением j в диффузионном приближении получаем, что величина $\tilde{\ell}$ играет роль, аналогичную роли росселандова пробега ℓ в уравнении лучистой теплопроводности (см. (33) из §1), причем если $dT/dz = d\rho/dz = 0$, то $\tilde{\ell} = \ell$.

Так как функция $E_3 \left(\left| \int_0^z \frac{dz'}{\ell_\nu(z')} \right| \right)$ является быстро меняющейся функцией переменной z даже в случае, когда $\ell_\nu(z)$ не зависит от z , то интеграл (21) для проведения вычислений удобно представить в виде

$$\tilde{\ell}_\nu = \int_{-\infty}^0 \left[\frac{T_0}{T(z)} \right]^n \ell_\nu(z) d \left\{ E_4 \left(\int_z^0 \frac{dz'}{\ell_\nu(z')} \right) \right\} - \int_0^\infty \left[\frac{T_0}{T(z)} \right]^n \ell_\nu(z) d \left\{ E_4 \left(\int_0^z \frac{dz'}{\ell_\nu(z')} \right) \right\}. \quad (22)$$

Интегрирование в (22) удобно проводить по формуле трапеций относительно переменной $y = E_4 \left(\left| \int_0^z \frac{dz'}{\ell_\nu(z')} \right| \right)$, т.е.

$$\begin{aligned} & \int_{z_1}^{z_2} \ell_\nu(z) \left[\frac{T_0}{T(z)} \right]^n d \left\{ E_4 \left(\left| \int_0^z \frac{dz'}{\ell_\nu(z')} \right| \right) \right\} = \\ & = \frac{1}{2} \left\{ \ell_\nu(z_1) \left[\frac{T_0}{T(z_1)} \right]^n + \ell_\nu(z_2) \left[\frac{T_0}{T(z_2)} \right]^n \right\} \left\{ E_4 \left(\left| \int_0^{z_2} \frac{dz'}{\ell_\nu(z')} \right| \right) - E_4 \left(\left| \int_0^{z_1} \frac{dz'}{\ell_\nu(z')} \right| \right) \right\}. \end{aligned}$$

Заметим, что при таком способе интегрирования оно становится точным, если $dT/dz = d\rho/dz = 0$.

Для пояснения полученного результата напомним, что мы рассматриваем перенос фотонов, когда на величину пробега существенно влияет поглощение в спектральных линиях. Так как положение линий зависит от температуры и плотности вещества, то большие градиенты температуры и плотности приведут к дополнительному эффективному уширению линий. Если в существенной для интеграла (20) области по $x = h\nu/(kT)$ линии уже перекрыты, то следует ожидать, что средний эффективный пробег $\tilde{\ell}$ будет мало отличаться от пробега, вычисленного без учета дополнительного уширения, т.е. от росселандова пробега ℓ . Таким образом, максимального влияния градиентов температуры и плотности можно ожидать в такой области T и ρ , где поглощение в линиях существенно влияет на пробег, но линии практически не перекрываются.

Глава VI

УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

Уравнение состояния является необходимым дополнением к термодинамическим законам, которое делает возможным их применение к реальным веществам. Под словами «уравнение состояния» обычно понимают два соотношения, которые определяют *давление* и *внутреннюю энергию* физически однородной системы в состоянии термодинамического равновесия как функцию каких-либо двух параметров, задающих состояние вещества. Этими соотношениями могут быть

$$P = P(T, \rho), \quad E = E(T, \rho),$$

где T и ρ — температура и плотность вещества, P — давление, E — удельная внутренняя энергия, т.е. энергия, приходящаяся на единицу массы.

Уравнения состояния не могут быть выведены с помощью одних только законов термодинамики, а определяются из опыта или рассчитываются теоретически на основе представлений о строении вещества методами статистической физики. В §1 этой главы будет показано, как, используя модель Томаса–Ферми для вещества с заданной температурой и плотностью, можно сравнительно легко получить формулы для давления, внутренней энергии и энтропии. В дальнейшем изложении эти соотношения проверяются и уточняются с помощью более совершенных моделей и сравниваются с экспериментом.

Заметим, что при изучении непрозрачности вещества и вычислении росселандовых пробегов, как это было показано в §5 гл.V, знания характеристик среднего атома оказалось недостаточно, так как процесс поглощения фотонов (особенно это касается поглощения в спектральных линиях) происходит не в среднем ионе, а в каждом из ионов с конкретными числами заполнения. В то же время квантово-статистические модели для ионов со средними числами заполнения позволяют получать уравнения состояния с достаточно хорошей точностью в широкой области температур и плотностей.

§ 1. Описание термодинамики вещества на основе квантово-статистических моделей

1. Формулы для давления, внутренней энергии и энтропии по модели Томаса–Ферми. Давление электронов легко найти, используя статистику Ферми–Дирака, потенциал Томаса–Ферми и вычисляя величину давления на границе атомной ячейки $r = r_0$, где

$V(r) = 0$, $dV/dr = 0$. Если установить жесткую стенку на границе атомной ячейки, то изменение плотности потока импульса электронов в единицу времени при их отражении от стенки даст давление электронов P_e . Направим ось z от центра атомной ячейки перпендикулярно стенке. Тогда для электронов с импульсом $\vec{p}$, принадлежащим элементу фазового объема $d\vec{p} = dp_x dp_y dp_z = p^2 dp \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$, скорость изменения плотности потока импульса будет равна

$$N(\vec{p}) d\vec{p} \cdot p \cos \vartheta \cdot 2p \cos \vartheta,$$

где в соответствии с формулами (2) и (6) из § 1 гл. I

$$N(\vec{p}) d\vec{p} = \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{d\vec{p}}{1 + \exp\left(\frac{p^2/2 - V(r)}{\theta} + \eta\right)} \Big|_{r=r_0} = \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{p^2 dp \sin \vartheta d\vartheta d\varphi}{1 + \exp\left(\frac{p^2}{2\theta} + \eta\right)}.$$

После интегрирования по переменным φ ($0 < \varphi < 2\pi$), ϑ ($0 < \vartheta < \pi/2$) и p ($0 < p < \infty$) получим

$$\begin{aligned} P_e &= \frac{2}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dp \int_0^{\pi/2} d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{p^2 \sin \vartheta \cdot 2p^2 \cos^2 \vartheta}{1 + \exp\left(\frac{p^2}{2\theta} + \eta\right)} = \\ &= \frac{1}{3\pi^2} \int_0^\infty \frac{p^4 dp}{1 + \exp\left(\frac{p^2}{2\theta} + \eta\right)} = \frac{(2\theta)^{5/2}}{6\pi^2} I_{3/2}(-\eta). \end{aligned}$$

К этому же выражению можно прийти, подсчитывая давление как средний импульс, переносимый электронами за единицу времени через единицу поверхности:

$$P_e = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_0^\infty dp \int_0^\pi d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \frac{p^2 \sin \vartheta \cdot p^2 \cos^2 \vartheta}{1 + \exp\left(\frac{p^2}{2\theta} + \eta\right)} = \frac{(2\theta)^{5/2}}{6\pi^2} I_{3/2}(-\eta). \quad (1)$$

Для плотности электронов на границе атомной ячейки согласно формуле (7) из § 1 гл. I имеем

$$\rho(r_0) = \rho_e = \frac{(2\theta)^{3/2}}{2\pi^2} I_{1/2}(-\eta). \quad (2)$$

Поэтому при высоких температурах, когда $\eta \gg 1$ и средняя кинетическая энергия электронов непрерывного спектра много больше потенциальной, используя асимптотику функций $I_k(x)$, получим

$$P_e = \rho_e \theta, \quad (3)$$

т.е. известную формулу для давления больцмановского идеального газа. При больших отрицательных $\eta = -\mu/\theta$, т.е. при больших плотностях и низких температурах, формулы (1) и (2) дают

$$P_e = \frac{4\sqrt{2}}{15\pi^2} \mu^{5/2}, \quad \rho_e = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} \mu^{3/2}, \quad (4)$$

откуда для вырожденного ферми-газа получаем степенную зависимость давления от плотности в виде

$$P_e = \frac{1}{5} (3\pi^2)^{2/3} \rho_e^{5/3}. \quad (5)$$

Исходя из (1) и (2), а также используя интерполяционную формулу для функции $I_{3/2}(x)$ (аналогичную формуле (7) для $I_{1/2}(x)$ из § 2 гл. I)

$$I_{3/2}(x) \approx \frac{3}{10} I_{1/2}(x) \left[125 + 60 I_{1/2}(x) + 18 I_{1/2}^2(x) \right]^{1/3},$$

получим простую аппроксимацию для давления, справедливую как для больцмановского, так и для вырожденного электронного газа [47]:

$$P_e = \rho_e \left[\theta^3 + 3,36 \rho_e \theta^{3/2} + \frac{9\pi^4}{125} \rho_e^2 \right]^{1/3}, \quad (6)$$

где $\rho_e = Z_0/v$, Z_0 — число свободных электронов на атом, $v = \frac{4}{3}\pi r_0^3$ — объем атомной ячейки.

Для нахождения полного давления необходимо учесть давление ядер (ионных остовов). При высоких температурах их обычно рассматривают как идеальный газ. Поэтому для полного давления, в частности, имеем

$$P = 2,942 \cdot 10^4 \left(P_e + \frac{\theta}{v} \right) \text{ ГПа} \quad (7)$$

(см. рис. 6.1, 6.2).

Выражение для внутренней энергии электронов, приходящейся на одну атомную ячейку, получим по формуле (3) из § 1 гл. I :

$$E_e = \frac{2}{(2\pi)^3} \int \int \left[\frac{p^2}{2} - \frac{Z}{r} - \frac{1}{2} \left(V(r) - \frac{Z}{r} \right) \right] n(r, p) d\vec{r} d\vec{p} = E_k + E_p, \quad (8)$$

$$E_k = \frac{2}{(2\pi)^3} \int \int \frac{p^2}{2} n(r, p) d\vec{r} d\vec{p} = \frac{3\sqrt{2}}{\pi^2} v \theta^{5/2} \int_0^1 x^2 I_{3/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) dx, \quad (9)$$

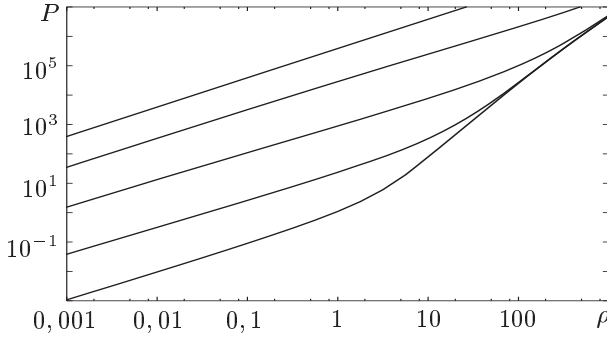


Рис. 6.1. Изотермы давления (в ГПа) в зависимости от плотности ρ в г/см³ по модели Томаса–Ферми для золота при температурах $T = 10^k$ кэВ, $k = -3, -2, -1, 0, 1$ (с ростом температуры давление растет)

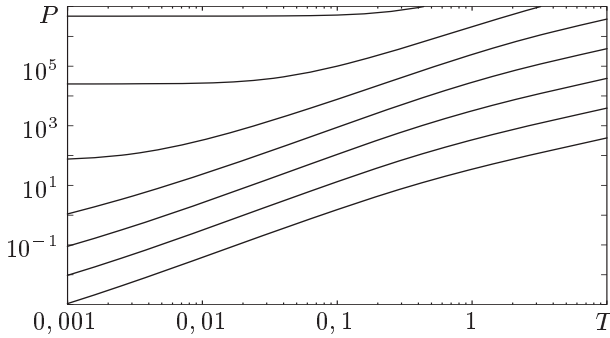


Рис. 6.2. Изохоры давления (в ГПа) в зависимости от температуры T в кэВ по модели Томаса–Ферми для золота при плотностях $\rho = 10^k$ г/см³, $k = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ (с ростом плотности давление растет)

$$\begin{aligned}
 E_p &= -\frac{1}{2} \int \rho(r) \left(V(r) + \frac{Z}{r} \right) d\vec{r} = \\
 &= -\frac{3}{\sqrt{2}\pi^2} v\theta^{5/2} \int_0^1 x^2 \left[\frac{\phi(x)}{x} + \eta + \frac{Z}{\theta r_0 x} \right] I_{1/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) dx. \quad (10)
 \end{aligned}$$

Чтобы вычислить входящие в (10) интегралы

$$\mathcal{J}_1 = \int_0^1 x\phi(x) I_{1/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) dx, \quad \mathcal{J}_2 = \eta \int_0^1 x^2 I_{1/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) dx,$$

$$\mathcal{J}_3 = \phi(0) \int_0^1 x I_{1/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) dx,$$

воспользуемся интегрированием по частям и попытаемся либо свести их к определяющему кинетическую энергию интегралу (9)

$$\int_0^1 x^2 I_{3/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) dx,$$

либо с помощью уравнения (17) и граничных условий (18) из § 1 гл. I записать в более простом виде. Так как

$$\frac{d}{dx} \left[x I_{3/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) \right] = I_{3/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) + \frac{3}{2} x I_{1/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) \frac{x\phi' - \phi}{x^2},$$

то

$$\begin{aligned} x\phi(x) I_{1/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) &= -\frac{2}{3} x^2 \frac{d}{dx} \left[x I_{3/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) \right] + \\ &+ \frac{2}{3} x^2 I_{3/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) + x^2 I_{1/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) \phi'(x) \end{aligned}$$

и, следовательно, интеграл $\mathcal{J}_1$ можно представить в виде

$$\begin{aligned} \mathcal{J}_1 &= -\frac{2}{3} x^2 \cdot x I_{3/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) \Big|_0^1 + \frac{4}{3} \int_0^1 x^2 I_{3/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) dx + \\ &+ \frac{2}{3} \int_0^1 x^2 I_{3/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) dx + \int_0^1 x^2 I_{1/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) \phi'(x) dx = \\ &= -\frac{2}{3} I_{3/2}(-\eta) + 2 \int_0^1 x^2 I_{3/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) dx + \frac{1}{a} \int_0^1 x \phi''(x) \phi'(x) dx. \end{aligned}$$

Последний из интегралов $\int_0^1 x \phi''(x) \phi'(x) dx$ может быть сведен к интегралу $\mathcal{J}_1$:

$$\begin{aligned} \int_0^1 x \phi''(x) \phi'(x) dx &= \int_0^1 \frac{x}{2} d[\phi'(x)]^2 = \frac{x}{2} [\phi'(x)]^2 \Big|_0^1 - \frac{1}{2} \int_0^1 \phi'(x) d\phi(x) = \\ &= \frac{1}{2} \eta^2 - \frac{1}{2} \phi'(x) \phi(x) \Big|_0^1 + \frac{1}{2} \int_0^1 \phi(x) \phi''(x) dx = \frac{1}{2} \phi(0) \phi'(0) + \frac{a}{2} \mathcal{J}_1. \end{aligned}$$

Таким образом, для интеграла $\mathcal{J}_1$ окончательно получаем следующее выражение:

$$\mathcal{J}_1 = -\frac{4}{3}I_{3/2}(-\eta) + \frac{1}{a}\phi(0)\phi'(0) + 4 \int_0^1 x^2 I_{3/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) dx. \quad (11)$$

После интегрирования по частям для интегралов $\mathcal{J}_2$ и $\mathcal{J}_3$ легко получаем

$$\mathcal{J}_2 = \frac{\eta}{a} \int_0^1 x \phi''(x) dx = \frac{\eta}{a} \left[x \phi'(x) \Big|_0^1 - \int_0^1 \phi'(x) dx \right] = \frac{\eta}{a} \phi(0),$$

$$\mathcal{J}_3 = \frac{\phi(0)}{a} \int_0^1 \phi''(x) dx = -\frac{\eta}{a} \phi(0) - \frac{1}{a} \phi(0) \phi'(0).$$

В результате для потенциальной энергии электронов E_p имеем

$$E_p = \frac{2\sqrt{2}}{\pi^2} v \theta^{5/2} \left[I_{3/2}(-\eta) - 3 \int_0^1 x^2 I_{3/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) dx \right]. \quad (12)$$

Из (1), (8)–(12) вытекает *теорема вириала*:

$$2E_k + E_p = 3P_e v. \quad (13)$$

Теорема вириала справедлива не только в рамках модели Томаса–Ферми, но и в более точной квантовомеханической постановке [11]. Эта теорема может использоваться для получения давления.

При расчетах удельной внутренней энергии надо иметь в виду, что сама по себе полная внутренняя энергия не представляет интереса — важен избыток этой энергии над энергией, которая соответствует веществу при нулевой температуре и давлении. Поэтому из значения, полученного по формуле (8), имеет смысл вычесть внутреннюю энергию одинокого атома $E_0 = -0,76874512 \cdot Z^{7/3}$ [30], соответствующую $T = 0$, $\rho = 0$, и, кроме того, следует учесть кинетическую энергию ядер $\frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \theta$:

$$E = \frac{2,626 \cdot 10^3}{A} \left(E_e - E_0 + \frac{3}{2} \theta \right) \quad \text{кДж/г} \quad (14)$$

(см. рис. 6.3, 6.4).

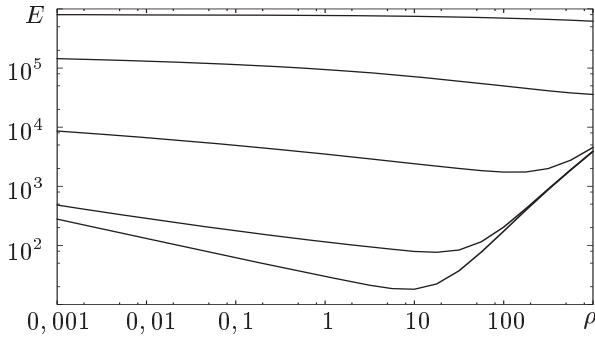


Рис. 6.3. Изотермы внутренней энергии (в кДж/г) в зависимости от плотности ρ в г/см³ по модели Томаса–Ферми для золота при температурах $T = 10^k$ кэВ, $k = -3, -2, -1, 0, 1$ (с ростом температуры энергия растет)

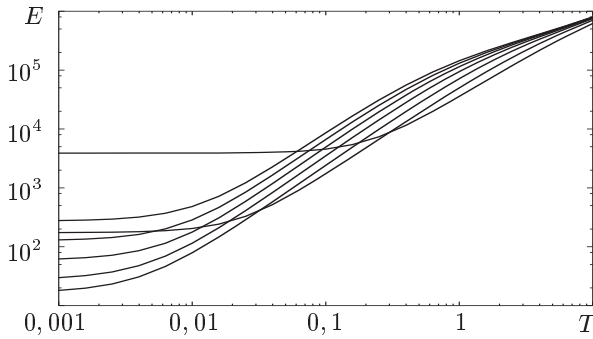


Рис. 6.4. Изохоры внутренней энергии (в кДж/г) в зависимости от температуры T в кэВ по модели Томаса–Ферми для золота при плотностях $\rho = 10^k$ г/см³, $k = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ (с ростом плотности энергия при $T = 1$ кэВ падает, а при $T = 0,001$ кэВ сначала падает, а затем, начиная с $\rho = 10$ г/см³, растет)

Для энтропии электронов имеем (см. (4) из § 1 гл. I):

$$\begin{aligned}
 S_e &= -\frac{2}{(2\pi)^3} \iint [n \ln n + (1-n) \ln (1-n)] d\vec{r} d\vec{p} = \\
 &= -\frac{4\sqrt{2}\theta^{3/2}r_0^3}{\pi} \int_0^1 \int_0^\infty [n \ln n + (1-n) \ln (1-n)] y^{1/2} dy x^2 dx,
 \end{aligned}$$

где $y = p^2/(2\theta)$, $n \equiv n(r, p) = 1 / \left[1 + \exp(y - \frac{\phi(x)}{x}) \right]$.

Интеграл по y можно вычислить, интегрируя дважды по частям и учитывая, что все подстановки при $y = 0$ и $y = \infty$ равны нулю:

$$\begin{aligned}
 \int_0^{\infty} [n \ln n + (1-n) \ln (1-n)] y^{1/2} dy &= \\
 &= -\frac{2}{3} \int_0^{\infty} y^{3/2} \ln \frac{n}{1-n} \frac{\partial n}{\partial y} dy = -\frac{2}{3} \int_0^{\infty} y^{3/2} \left(-y + \frac{\phi(x)}{x} \right) \frac{\partial n}{\partial y} dy = \\
 &= -\frac{5}{3} \int_0^{\infty} \frac{y^{3/2}}{1 + \exp \left(y - \frac{\phi(x)}{x} \right)} dy + \frac{\phi(x)}{x} \int_0^{\infty} \frac{y^{1/2}}{1 + \exp \left(y - \frac{\phi(x)}{x} \right)} dy = \\
 &= -\frac{5}{3} I_{3/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) + \frac{\phi(x)}{x} I_{1/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right).
 \end{aligned}$$

Таким образом,

$$S_e = \frac{4\sqrt{2}\theta^{3/2}r_0^3}{\pi} \int_0^1 \left[\frac{5}{3} I_{3/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) - \frac{\phi(x)}{x} I_{1/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) \right] x^2 dx,$$

что после использования (11) дает

$$S_e = \frac{4\sqrt{2}\theta^{3/2}r_0^3}{\pi} \left[\frac{4}{3} I_{3/2}(-\eta) - \frac{7}{3} \int_0^1 x^2 I_{3/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) dx \right] - Z\phi'(0). \quad (15)$$

Учитывая вклад в энтропию от ядер в приближении идеального газа (полагая, что их статистический вес равен единице), окончательно получаем

$$S = \frac{0,9648 \cdot 10^2}{A} \left[S_e + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{M\theta v^{2/3}}{2\pi} \right) + \frac{5}{2} \right] \text{ кДж/(г·эВ)}, \quad (16)$$

где $M = 1836 \cdot A$ — масса иона.

Графики давления, внутренней энергии и энтропии для золота, полученные по формулам (7), (14) и (16) приведены на рис. 6.1–6.6. Хотя графики получены для золота ($Z_1 = 79$, $A_1 = 197$), для других элементов (Z_2 , A_2) графики сохраняют свой вид, однако все величины, соответствующие вкладу электронов, домножаются на масштабные

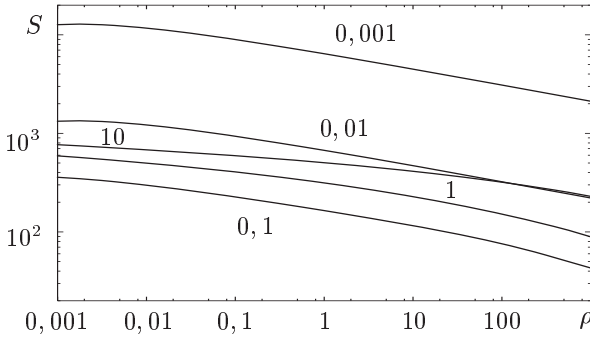


Рис. 6.5. Изотермы энтропии в кДж/(г·эВ) в зависимости от плотности ρ в г/см³ по модели Томаса–Ферми для золота при температурах $T = 0,001$ кэВ; $0,01$ кэВ; $0,1$ кэВ; 1 кэВ и 10 кэВ

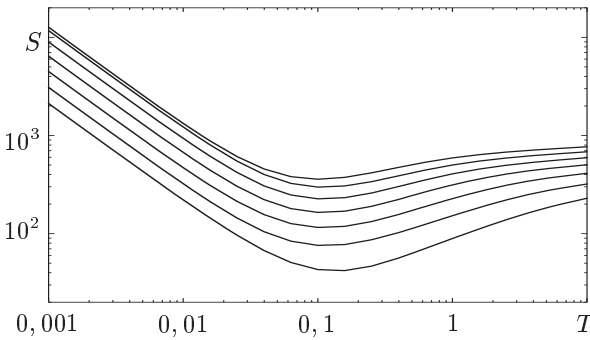


Рис. 6.6. Изохоры энтропии в кДж/(г·эВ) в зависимости от температуры T в кэВ по модели Томаса–Ферми для золота при плотностях $\rho = 10^k$ г/см³, $k = -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3$ (с ростом плотности энтропия уменьшается)

множители, зависящие от элемента

$$\rho \rightarrow \frac{A_2 Z_2}{A_1 Z_1} \cdot \rho, \quad T \rightarrow \left(\frac{Z_2}{Z_1} \right)^{4/3} \cdot T,$$

$$P \rightarrow \left(\frac{Z_2}{Z_1} \right)^{10/3} \cdot P, \quad E \rightarrow \left(\frac{Z_2}{Z_1} \right)^{7/3} \cdot E, \quad S \rightarrow \frac{Z_2}{Z_1} \cdot S \quad (17)$$

(см. свойства автомодельности потенциала ТФ в §1 гл.I).

2. Квантовые, обменные и осцилляционные поправки к модели Томаса–Ферми. Для уточнения модели Томаса–Ферми можно воспользоваться разложением электронной плотности в приближении Хартри–Фока по степеням постоянной Планка $\hbar$. Такое разложение получено в [52] с

помощью записи уравнения Хартри–Фока в виде уравнение Пуассона для самосогласованного кулоновского потенциала

$$\Delta V(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}) - 4\pi Z\delta(\vec{r}), \quad (18)$$

где Z — заряд ядра. Отличие (18) от аналогичного уравнения в модели Томаса–Ферми (см. п.2 из §1 гл. I) заключается в том, что плотность электронов $\rho(\vec{r})$ выражается здесь через оператор матрицы плотности $\hat{\rho}(\hat{H})$. Если использовать в качестве базисных функций плоские волны, то

$$\rho(\vec{r}) = \int e^{-i\vec{p}\vec{r}/\hbar} \hat{\rho}(\hat{H}) e^{i\vec{p}\vec{r}/\hbar} \frac{2d\vec{p}}{(2\pi)^3}, \quad (19)$$

где

$$\hat{\rho}(\hat{H}) = f\left(\frac{\hat{H} - \mu}{\theta}\right) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\hat{H} - \mu}{\theta}\right)}, \quad (20)$$

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\hat{p}^2 - V(\vec{r}) - \hat{A}(\vec{r}, \hat{p}),$$

$$\hat{A}(\vec{r}, \hat{p}) = \frac{1}{2} \int e^{-i\vec{p}'\vec{r}/\hbar} \frac{4\pi\hbar^2 \hat{\rho}(\hat{H}')}{|\vec{p} - \vec{p}'|^2} e^{i\vec{p}'\vec{r}/\hbar} \frac{d\vec{p}'}{(2\pi)^3}. \quad (21)$$

Здесь $\hat{p} = -i\hbar\nabla$ — оператор импульса, $\hat{A}(\vec{r}, \hat{p})$ — оператор обменного взаимодействия. Хотя в атомных единицах постоянная Планка $\hbar = 1$, она частично оставлена в формулах для удобства вычисления разложения по степеням $\hbar$. Разлагая входящие в (19) выражения по степеням постоянной Планка $\hbar$, надо иметь в виду, что такое разложение справедливо только для аналитической по $\hbar$ функции. На самом деле, как видно из (19), условия аналитичности не выполняются, и в результате разложения оказываются неучтенными так называемые осцилляционные поправки (см. далее).

При вычислении действия оператора $\hat{\rho}(\hat{H})$ на функцию $e^{i\vec{p}\vec{r}/\hbar}$ достаточно заменить в $\hat{H}$ оператор $\hat{p}$ на $\vec{p} - i\hbar\nabla$ и вместо $e^{-i\vec{p}\vec{r}/\hbar} \hat{\rho}(\hat{H}) e^{i\vec{p}\vec{r}/\hbar}$ можно написать действие оператора $f(\hat{a} + \hat{b})$ на единицу, где

$$\hat{a} = \frac{(\vec{p} - i\hbar\nabla)^2}{2\theta}, \quad \hat{b} = -\Phi(\vec{r}) = -\frac{V(\vec{r}) + \mu}{\theta}$$

(здесь мы пренебрегли обменом).

Для $f(\hat{a} + \hat{b})$ имеет место разложение по коммутаторам (см. [53]):

$$\begin{aligned} f(\hat{a} + \hat{b}) &= f(a + b) + [\hat{a}, \hat{b}] \frac{f''(a + b)}{2} + \\ &+ \left\{ [\hat{a}[\hat{a}, \hat{b}]] + [[\hat{a}, \hat{b}], \hat{b}] \right\} \frac{f'''(a + b)}{6} + ([\hat{a}, \hat{b}])^2 \frac{f^{IV}(a + b)}{8} + \dots, \end{aligned} \quad (22)$$

что дает

$$\begin{aligned} e^{-i\vec{p}\vec{r}/\hbar} f\left(\frac{\hat{p}^2}{2\theta} - \Phi\right) e^{i\vec{p}\vec{r}/\hbar} &= f(\varepsilon) + \frac{i\hbar}{2\theta} f''(\varepsilon) \vec{p} \nabla \Phi + \frac{\hbar^2}{4\theta} f''(\varepsilon) \Delta \Phi - \\ &- \frac{\hbar^2}{6\theta} f'''(\varepsilon) (\nabla \Phi)^2 + \frac{\hbar^2}{6\theta^2} f'''(\varepsilon) (\vec{p} \nabla)^2 \Phi - \frac{\hbar^2}{8\theta^2} f^{IV}(\varepsilon) (\vec{p} \nabla \Phi)^2 + \dots, \end{aligned} \quad (23)$$

где введено обозначение

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2\theta} - \frac{V(\vec{r}) + \mu}{\theta}.$$

Рассмотрим вначале первый член с нулевым порядком по $\hbar$, отбрасывая остальные члены. Это означает, что наряду с неучтенным пока обменом $\hat{A} = \hat{A}(\vec{r}, \hat{p}) \sim \hbar^2$, мы пренебрегаем также некоммутативностью операторов $\hat{p}$ и $\Phi(\vec{r})$. В этом случае получаем выражение для электронной плотности по модели Томаса–Ферми

$$\begin{aligned} \rho_{\text{TF}}(\vec{r}) &= \frac{2}{(2\pi)^3} \int \frac{d\vec{p}}{1 + \exp\left(\frac{p^2}{2\theta} - \frac{V_{\text{TF}}(\vec{r}) + \mu_{\text{TF}}}{\theta}\right)} = \\ &= \frac{\sqrt{2}\theta^{3/2}}{\pi^2} I_{1/2}\left(\frac{V_{\text{TF}}(\vec{r}) + \mu_{\text{TF}}}{\theta}\right), \end{aligned}$$

где

$$\Delta V_{\text{TF}}(\vec{r}) = 4\pi\rho_{\text{TF}}(\vec{r}) = \frac{4\sqrt{2}\theta^{3/2}}{\pi} I_{1/2}\left(\frac{V_{\text{TF}}(\vec{r}) + \mu_{\text{TF}}}{\theta}\right).$$

Для учета поправок второго порядка по $\hbar$ необходимо, кроме членов разложения (23), учесть поправки, связанные с обменом, для которых достаточно использовать линейное приближение по $\hat{A}$:

$$\begin{aligned} \delta\rho_{\text{ex}}(\vec{r}) &= \int \left[f\left(\frac{p^2}{2\theta} - \Phi - \frac{\hat{A}}{\theta}\right) - f\left(\frac{p^2}{2\theta} - \Phi\right) \right] \frac{2d\vec{p}}{(2\pi)^3} \approx \\ &\approx \frac{\partial}{\partial\Phi} \int \frac{\hat{A}}{\theta} f\left(\frac{p^2}{2\theta} - \Phi\right) \frac{2d\vec{p}}{(2\pi)^3} = \\ &= \frac{4\pi\hbar^2}{2(2\pi)^3\theta} \frac{\partial}{\partial\Phi} \iint \frac{f\left(\frac{p^2}{2\theta} - \Phi\right) f\left(\frac{p'^2}{2\theta} - \Phi\right) d\vec{p}d\vec{p}'}{|\vec{p} - \vec{p}'|^2} = \\ &= \frac{2\theta\hbar^2}{\pi^3} \frac{\partial}{\partial\Phi} \int_{-\infty}^{\Phi} \left[I'_{1/2}(t) \right]^2 dt = \frac{2\theta\hbar^2}{\pi^3} \left[I'_{1/2}(\Phi) \right]^2 \quad (24) \end{aligned}$$

(см. вычисление обменного интеграла в § 2 гл. III).

Подставляя разложение (23) в (19) и учитывая поправку (24), получим выражение для плотности электронов в модели Томаса–Ферми с поправками

$$\begin{aligned} \rho_{\text{TFП}}(\vec{r}) &= \frac{\sqrt{2}\theta^{3/2}}{\pi^2} \left\{ I_{1/2}(\Phi) + \frac{\hbar^2\sqrt{2}}{\pi\sqrt{\theta}} \left(I'_{1/2}(\Phi) \right)^2 + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\hbar^2\Delta\Phi}{12\theta} I''_{1/2}(\Phi) + \frac{\hbar^2(\nabla\Phi)^2}{24\theta} I'''_{1/2}(\Phi) \right\}. \quad (25) \end{aligned}$$

Положим $\Phi = \Phi_0 + \hbar^2\Phi_1$, где

$$\Phi_0 = \Phi_0(\vec{r}) = \frac{V_{\text{TF}}(\vec{r}) + \mu_{\text{TF}}}{\theta},$$

$$\Phi_1 = \Phi_1(\vec{r}) = \frac{\sqrt{2}}{6\pi\sqrt{\theta}} \left[I'_{1/2} \left(\frac{V_{\text{тФ}}(\vec{r}) + \mu_{\text{тФ}}}{\theta} \right) + \zeta(\vec{r}) \right],$$

и подставим Φ в уравнение $\Delta\Phi = 4\pi\rho/\theta$. Если учитывать только члены порядка $\hbar^2$, то для поправки $\zeta = \zeta(\vec{r})$ получим уравнение

$$\Delta\zeta - \frac{4\sqrt{2\theta}}{\pi} I'_{1/2}(\Phi_0) \cdot \zeta = \frac{4\sqrt{2\theta}}{\pi} Y'(\Phi_0), \quad (26)$$

где

$$Y(x) = I_{1/2}(x) I'_{1/2}(x) + 6 \int_{-\infty}^x \left[I'_{1/2}(t) \right]^2 dt. \quad (27)$$

Для вычисления функции $Y(x)$ можно воспользоваться аппроксимациями для функций Ферми–Дирака [131] и формулой (10) из §3 гл. III для интеграла $\int_{-\infty}^x \left[I'_{1/2}(t) \right]^2 dt = \frac{1}{4} \int_{-\infty}^x [I_{-1/2}(t)]^2 dt$.

Предполагая сферическую симметрию и переходя к переменной $x = r/r_0$ ($0 \leq x \leq 1$), для функции $\chi(x) = r\zeta(r)/r_0$ получим уравнение модели Томаса–Ферми с поправками (см. п. 5 из §1 гл. II)

$$\chi'' - \frac{4\sqrt{2\theta}}{\pi} r_0^2 I'_{1/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) \chi = \frac{4\sqrt{2\theta}}{\pi} r_0^2 x Y' \left(\frac{\phi(x)}{x} \right), \quad (28)$$

$$\chi(0) = 0, \quad \chi(1) = \chi'(1), \quad \frac{\phi(x)}{x} = \Phi_0(r).$$

Поправки для термодинамических функций электронов получаются аналогично тому, как были получены термодинамические функции электронов в модели Томаса–Ферми. Формулы для поправок имеют следующий вид [53, 47]:

для давления

$$\Delta P = \frac{\theta^2}{3\pi^3} [\chi(1) I_{1/2}(\phi(1)) + Y(\phi(1))]; \quad (29)$$

для энергии

$$\begin{aligned} \Delta E = \frac{2\theta^2}{3\pi^2} r_0^2 \left[\int_0^1 x \chi(x) I_{1/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) dx + 2 \int_0^1 x^2 Y \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) dx \right] + \\ + \frac{Z\sqrt{2\theta}}{6\pi} \chi'(0) - \Delta E_0, \quad (30) \end{aligned}$$

где $\Delta E_0 = -0,2690017 Z^{5/3}$;

для энтропии

$$\Delta S = \frac{2\theta}{3\pi^2} r_0^2 \left[\int_0^1 x \chi(x) I_{1/2} \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) dx + 4 \int_0^1 x^2 Y \left(\frac{\phi(x)}{x} \right) dx \right] + \frac{\sqrt{2}Z}{6\pi\sqrt{\theta}} \chi'(0). \quad (31)$$

Поправки ΔP , ΔE и ΔS обладают свойством автомодельности, как и сами величины давления, энергии и энтропии в модели Томаса–Ферми. В частности,

если известны значения для элемента (Z_1, A_1) , то для элемента (Z_2, A_2) при соответствующем масштабном изменении температуры и плотности (см. (17)) необходимо произвести замену

$$\Delta P \rightarrow \left(\frac{Z_2}{Z_1}\right)^{8/3} \cdot \Delta P, \quad \Delta E \rightarrow \left(\frac{Z_2}{Z_1}\right)^{5/3} \cdot \Delta E, \quad \Delta S \rightarrow \left(\frac{Z_2}{Z_1}\right)^{1/3} \cdot \Delta S. \quad (32)$$

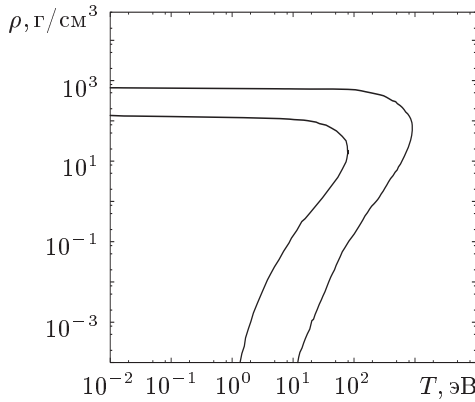


Рис. 6.7. Величина поправок к модели Томаса–Ферми для алюминия. Сплошные линии на плоскости (T, ρ) соответствуют фиксированной величине квантовой и обменной поправок к давлению (см. формулу (29)): для внешней линии поправка составляет 5%, для внутренней — 30%

Подробные таблицы термодинамических величин по моделям Томаса–Ферми и Томаса–Ферми с поправками приведены в [47]. Представление о величине поправок дает рис. 6.7, где приведены линии, соответствующие фиксированной поправке к давлению в алюминии: $\frac{\Delta P}{P_{\text{ТФ}}} = 0,3$ и $\frac{\Delta P}{P_{\text{ТФ}}} = 0,05$. По величине поправок можно было бы судить об области применимости модели Томаса–Ферми, если бы в рассмотрение были включены осцилляционные поправки.

Поясним на простом примере вычисление осцилляционной поправки к электронной плотности при $T = 0$ в одномерном случае. Будем исходить из выражения для плотности числа частиц при равной нулю температуре

$$\rho(x) = 2 \sum_{\varepsilon_n \leq \mu} |\psi_n(x)|^2. \quad (33)$$

Здесь двойка отвечает двум направлениям спина, $\psi_n(x)$ — решение стационарного уравнения Шрёдингера, μ — химический потенциал (энергия Ферми).

В квазиклассическом приближении волновая функция $\psi_n(x)$ в классически разрешенной области движения $a_n < x < b_n$ имеет вид

$$\psi_n(x) = \frac{c_n}{\sqrt{p_n(x)}} \sin[\sigma_n(x) + \frac{\pi}{4}], \quad (34)$$

где

$$\sigma_n(x) = \int_{a_n}^x p_n(x) dx, \quad p_n(x) = \sqrt{2[\varepsilon_n - U(x)]},$$

ε_n — энергия частицы, $U(x)$ — потенциальная энергия; нормировочная постоянная c_n определяется из условия $\int_{a_n}^{b_n} \psi_n^2(x) dx = 1$, которое дает $c_n^2 = 2/\tau_n^0$,

$\tau_n^0 = \tau_n(b_n) = \int_{a_n}^{b_n} [1/p_n(x)] dx$. Подставляя (34) в (33), получим

$$\rho(x) = 2 \sum_{\varepsilon_n \leq \mu} \frac{c_n^2}{p_n(x)} \sin^2 \left[\sigma_n(x) + \frac{\pi}{4} \right] = \rho_{\text{TF}}(x) + \rho_{\text{осц}}(x), \quad (35)$$

где

$$\rho_{\text{TF}}(x) = \sum_{\varepsilon_n \leq \mu} \frac{2}{\tau_n^0} \frac{1}{p_n(x)}, \quad \rho_{\text{осц}}(x) = \sum_{\varepsilon_n \leq \mu} \frac{2}{\tau_n^0} \frac{1}{p_n(x)} \sin 2\sigma_n(x).$$

Первое слагаемое в (35), которое соответствует модели Томаса–Ферми, дает усредненное распределение плотности. Оно может быть вычислено с помощью условия квантования Бора–Зоммерфельда (см. п.3 из §1 гл. II).

Второе слагаемое в (35), описывающее оболочечные эффекты, может быть вычислено в замкнутой форме, если воспользоваться формулой суммирования Пуассона и интегрированием по частям:

$$\rho_{\text{осц}}(x) = -\frac{1}{\tau^0 p(x)} \cos 2\sigma(x) \operatorname{ctg} \pi \frac{\tau(x)}{\tau^0},$$

где $p(x)$, $\sigma(x)$ и $\tau(x)$ вычисляются так же, как и $p_n(x)$, $\sigma_n(x)$ и $\tau_n(x)$, но для $\varepsilon_n = \mu$. Осцилляционные поправки носят нерегулярный характер и индивидуальны для каждого элемента [55]. Учету обменных, квантовых и осцилляционных поправок для уравнения состояния посвящена работа [57].

§ 2. Модель ионизационного равновесия

1. Распределение Гиббса для атомной ячейки. В идеальной равновесной плазме для вычисления ее состава и термодинамических функций широко используется модель ионизационного равновесия (уравнения Саха–Больцмана, см., например, [68]). Уравнения этой модели можно получить, исходя из распределения Гиббса и используя в качестве подсистемы сферическую ячейку объема $v = \frac{4}{3}\pi r_0^3$. Вероятность состояния с энергией E и числом электронов N в этом приближении определяется выражением

$$W = Cg \exp \left(\frac{E - \mu N}{\theta} \right), \quad (1)$$

где g — статистический вес состояния, μ — химический потенциал.

Поскольку мы интересуемся лишь распределением ионов при любых возможных состояниях свободных электронов, то распределение (1) надо усреднить по всем возможным состояниям свободных электронов. Приближенно можно считать, что такое усреднение эквивалентно тому, что все величины, входящие в распределение Гиббса, берутся для некоторой средней плотности свободных электронов. В частности, энергию E можно считать равной сумме энергии иона E_{js} (j — степень ионизации, s — номер состояния иона с данной степенью

ионизации j), средней энергии свободных электронов E_e и средней энергии взаимодействия рассматриваемого иона со свободными электронами E_{je} , т.е.

$$E = E_{js} + E_{je} + E_e. \quad (2)$$

Число электронов в ячейке запишем в виде

$$N = Z - j + Z_0, \quad (3)$$

где Z — заряд ядра, Z_0 — средний заряд иона (среднее число свободных электронов на один ион).

В результате для концентрации x_{js} ионов с зарядом j в состоянии s имеем

$$x_{js} = C g_{js} \exp \left(-\frac{E_{js} + E_{je} + \mu j}{\theta} \right), \quad (4)$$

где g_{js} — статистический вес соответствующего состояния иона, C — нормировочная постоянная (будем считать, что x_{js} — доля ионов с зарядом j в состоянии s).

Исходя из (4), можно получить соотношения для концентраций ионов с различной степенью ионизации

$$\frac{x_{j+1,p}}{x_{js}} = \frac{g_{j+1,p}}{g_{js}} e^{-\frac{\mu}{\theta}} e^{-\frac{E_{j+1,e} - E_{j,e}}{\theta}} e^{-\frac{E_{j+1,p} - E_{j,s}}{\theta}}. \quad (5)$$

2. Приближение Саха. Установим связь между химическим потенциалом μ и плотностью свободных электронов ρ_e . Будем предполагать, что потенциал $V(r)$, создаваемый свободными электронами и рассматриваемым ионом, является сферически симметричным. Согласно статистике Ферми–Дирака

$$\rho_e = \rho_e(r) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int \frac{4\pi p^2 dp}{1 + \exp \left[\frac{1}{\theta} \left(\frac{p^2}{2} - V(r) - \mu \right) \right]}.$$

Для невырожденного электронного газа $\exp \left(-\frac{\mu}{\theta} \right) \gg 1$, поэтому

$$\rho_e(r) \approx \frac{8\pi}{(2\pi)^3} e^{\frac{\mu}{\theta}} \int p^2 \exp \left[-\frac{1}{\theta} \left(\frac{p^2}{2} - V(r) \right) \right] dp. \quad (6)$$

В случае достаточно высоких температур потенциальной энергией электронов можно пренебречь. В этом приближении плотность электронов ρ_e будет постоянной величиной, и мы получим

$$e^{-\frac{\mu}{\theta}} = \frac{2}{\rho_e} \left(\frac{\theta}{2\pi} \right)^{3/2}.$$

Так как $\rho_e = 3Z_0/(4\pi r_0^3)$, то

$$e^{-\frac{\mu}{\theta}} = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{r_0^3 \theta^{3/2}}{Z_0}. \quad (7)$$

Используя (5), (7) и пренебрегая взаимодействием свободных электронов с ионом (при малой плотности свободных электронов $E_{je} \approx 0$), получим систему уравнений Саха–Больцмана

$$Z_0 \frac{x_{j+1,p}}{x_{js}} = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2}{\pi}} r_0^3 \theta^{3/2} \frac{g_{j+1,p}}{g_{js}} \exp\left(-\frac{E_{j+1,p} - E_{js}}{\theta}\right). \quad (8)$$

Эти уравнения дополняются условиями нормировки и электронной нейтральности

$$\sum_{js} x_{js} = 1, \quad \sum_{js} j x_{js} = Z_0. \quad (9)$$

Величины $E_{j+1,p}$ и E_{js} , входящие в эту систему уравнений, определяются на основе экспериментальных данных, а также рассчитываются в приближении Хартри–Фока (Хартри–Фока–Слэтера) или с помощью некоторых полуэмпирических моделей (см., например, [32]). Модель ионизационного равновесия применима, как следует из ее вывода, при достаточно малых плотностях вещества. Отметим два обстоятельства, ограничивающие область применимости модели. Во-первых, экспериментальные данные об уровнях энергии ионов с высокой степенью ионизации могут отсутствовать в литературе. Во-вторых, с ростом плотности вещества уровни энергии смещаются и могут не соответствовать экспериментальным данным, полученным для свободных ионов. Кроме того заметим, что в случае очень малых плотностей состояние плазмы, как правило, является неравновесным и не описывается уравнениями Саха (см. § 7, гл. V).

Систему уравнений (8)–(9) удобно переписать для концентраций ионов

$$x_j = \sum_s x_{js} \quad (10)$$

с помощью суммирования по s и p в (8), (9). Имеем

$$\begin{cases} Z_0 \frac{x_{j+1}}{x_j} = \varphi_j, & j = 0, 1, \dots, j_{\max}, \\ \sum_j x_j = 1, \\ \sum_j j x_j = Z_0, \end{cases} \quad (11)$$

где

$$x_{js} = \frac{x_j}{B_j} g_{js} \exp \left(-\frac{E_{js} - E_{j0}}{\theta} \right), \quad (12)$$

$$\varphi_j = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{2}{\pi}} r_0^3 \theta^{3/2} \frac{B_{j+1}}{B_j} \exp \left(-\frac{I_j}{\theta} \right), \quad (13)$$

$$B_j = \sum_s g_{js} \exp \left(-\frac{E_{js} - E_{j0}}{\theta} \right), \quad (14)$$

$I_j = E_{j+1,0} - E_{j0}$ — потенциал ионизации иона с зарядом j , E_{j0} — энергия основного состояния иона j (энергии E_{js} отсчитываются от основного состояния $j = 0$, $s = 0$).

Термодинамические функции вещества по модели ионизационного равновесия вычисляются по формулам идеального больцмановского газа с учетом затрат на ионизацию:

$$P = (Z_0 + 1) \frac{\theta}{v}, \quad (15)$$

$$E = \frac{3}{2} (Z_0 + 1) \theta + \sum_{js} x_{js} (E_{js} - E_{00}). \quad (16)$$

3. Итерационная схема для решения системы уравнений ионизационного равновесия. Для решения системы (11) составим уравнение для Z_0 , исключив величины x_j путем вычисления произведения с первого по $(j-1)$ -ое уравнение системы (11):

$$\frac{x_1}{x_0} \cdot \frac{x_2}{x_1} \dots \frac{x_j}{x_{j-1}} = \prod_{k=0}^{j-1} \left(\frac{\varphi_k}{Z_0} \right) = a_j, \quad (17)$$

$$j = 1, 2, \dots, j_{\max}, \quad a_0 = 1.$$

Так как $x_j = x_0 a_j$ (следствие равенства (17)), то из условия нормировки следует, что $x_0 = 1 / \sum_j a_j$. Подставляя эти выражения в последнее из уравнений (11), получаем уравнение для определения Z_0 :

$$Z_0 = \frac{\sum_j j a_j}{\sum_j a_j}. \quad (18)$$

Для решения уравнения (18) используем итерационный метод Ньютона

$$Z_0^{(s+1)} = Z_0^{(s)} - \frac{F}{\frac{\partial F}{\partial Z_0}} \bigg|_{Z_0=Z_0^{(s)}},$$

где

$$F = F(Z_0) = Z_0 - \frac{\sum_j j a_j}{\sum_j a_j}.$$

Учитывая, что $\partial a_j / \partial Z_0 = -j a_j / Z_0$, приходим к следующей итерационной схеме

$$Z_0^{(s+1)} = Z_0 \frac{\langle j^2 \rangle - \langle j \rangle^2 + \langle j \rangle}{\langle j^2 \rangle - \langle j \rangle^2 + Z_0} \Big|_{Z_0 = Z_0^{(s)}}, \quad (19)$$

где

$$\langle j^k \rangle = \frac{\sum_j j^k a_j}{\sum_j a_j}.$$

Для получения начального приближения заметим, что величины φ_j убывают с ростом j , так как энергия ионизации I_j с увеличением j растет. Поэтому значения a_j либо убывают с ростом j , если $\varphi_0 / Z_0 < 1$, либо имеют максимум при некотором значении $j = j_0$, для которого

$$\varphi_{j_0-1} / Z_0 \geq 1, \quad \varphi_{j_0} / Z_0 \leq 1. \quad (20)$$

Из уравнения (18) следует, что $Z_0 \approx j_0$, так как величина a_j имеет максимум при $j \approx j_0$. Поэтому в качестве критерия для выбора j_0 вместо (20) можно использовать условие

$$\varphi_{j_0-1} / j_0 \geq 1 \geq \varphi_{j_0} / j_0, \quad (21)$$

из чего следует, что j_0 есть наименьшее значение j , для которого $\varphi_j / j \leq 1$. Так как $x_j = x_0 a_j$, то в системе уравнений (11) для нахождения приближенного значения Z_0 можно считать все x_j , за исключением двух наибольших, пренебрежимо малыми. Если $a_{j_0+1} > a_{j_0-1}$, т.е. $\varphi_{j_0-1} \varphi_{j_0} / j_0^2 > 1$, то в качестве наибольших значений x_j следует брать x_{j_0} и x_{j_0+1} . В результате получаем простую систему

$$\begin{cases} Z_0 \frac{x_{j_0+1}}{x_{j_0}} = \varphi_{j_0}, \\ x_{j_0} + x_{j_0+1} = 1, \\ j_0 x_{j_0} + (j_0 + 1) x_{j_0+1} = Z_0, \end{cases}$$

откуда

$$Z_0 = \frac{(j_0 - \varphi_{j_0}) + \sqrt{(j_0 + \varphi_{j_0})^2 + 4\varphi_{j_0}}}{2}. \quad (22)$$

В случае $a_{j_0-1} \geq a_{j_0+1}$, т.е. $\varphi_{j_0-1}\varphi_{j_0}/j_0^2 \leq 1$, при выборе приближенного значения Z_0 следует заменить в равенстве (22) j_0 на $j_0 - 1$.

При вычислении статистических сумм B_j надо иметь в виду, что для малых плотностей, в частности, для свободного атома, такие суммы расходятся. В практических расчетах проводят обрезание статистических сумм, отбрасывая высоковозбужденные состояния или уменьшая их роль. Как показал анализ, проведенный в работах [74, 49], наиболее эффективным является способ, в котором учитываются лишь те дискретные состояния, для которых область классического движения электрона находится внутри атомной ячейки [73].

Для оценки радиуса орбиты связанного электрона в высоковозбужденном состоянии с квантовыми числами n и ℓ иона кратности j можно приближенно считать его движущимся в кулоновском поле $(j+1)/r$. Область классического движения для такого электрона определяется неравенствами

$$r_{n\ell}^{(1)} < r < r_{n\ell}^{(2)},$$

где

$$r_{n\ell}^{(1,2)} = \frac{n^2}{j+1} \left[1 \mp \sqrt{1 - \left(\frac{\ell + 1/2}{n} \right)^2} \right].$$

При вычислении статистических сумм B_j следует учитывать только такие состояния, для которых $r_{n\ell}^{(2)} < r_0$. При дальнейшем увеличении плотности необходимо учесть снижение потенциала ионизации на величину $\Delta I_j \simeq 3j/(2r_0)$, а также принять во внимание возможное исчезновение слабосвязанных дискретных уровней (их переход в непрерывный спектр). Заметим, что при таких условиях справедливость приближения Саха–Больцмана нарушается. С ростом плотности все более точными становятся так называемые ячеечные модели, и в частности, рассмотренная в гл. IV квантово-статистическая модель самосогласованного поля Хартри–Фока–Слэтера.

§ 3. Термодинамические свойства вещества по модели Хартри–Фока–Слэтера

Использование модели ионизационного равновесия позволяет получать достаточно надежные результаты при малых плотностях и сравнительно низких температурах. В случае очень высоких температур и плотностей хорошие результаты дает модель Томаса–Ферми. Более точное определение области применимости теоретических уравнений состояния является весьма сложной задачей, требующей разработки

более совершенных подходов. Так, например, модель *Томаса–Ферми с поправками* (ТФП) была построена при выяснении области применимости модели Томаса–Ферми (см. [53], а также п.2 из § 1). В дальнейшем оказалось, что учет квантовых и обменных поправок в модели ТФП недостаточен, необходимо учитывать осцилляционные поправки. В результате была сформулирована *квазиклассическая оболочечная модель* (КОМ) [55, 57]. Как следует из вывода уравнений, описывающих модели ТФП и КОМ, область применимости этих моделей определяется малостью учитываемых поправок.

Более последовательными являются подходы, основанные на методе самосогласованного поля, в которых не предполагается малость поправок. Первые расчеты по *модифицированной модели Хартри–Фока–Слэтера* [77], основы которой для вещества с заданной температурой и плотностью были первоначально сформулированы в [76], показали возможность применения этой модели как для вычисления *коэффициентов поглощения фотонов и росселандовых пробегов*, так и для описания *уравнений состояния* в широком диапазоне температур и плотностей. Тем не менее, при использовании модели Хартри–Фока–Слэтера для расчета уравнений состояния потребовалась существенная доработка некоторых деталей этой модели, состоящая, в частности, в следующем:

- 1) При вычислении вклада ионов в уравнение состояния плотной неидеальной плазмы было дополнительно учтено их сильное отталкивание на малых расстояниях, связанное с конечными размерами ионов [87].

- 2) При аппроксимации обменного потенциала для больших значений r (в случае малой плотности) следует, как показано в [134], использовать асимптотику самосогласованного потенциала $V(r) \sim 1/r$, что позволяет лучше описать энергетический спектр возбужденных состояний электронов.

- 3) Влияние эффективной границы непрерывного спектра ε_0 , т.е. величины энергии электронов, выше которой в модели ХФС применяется квазиклассическое приближение, оказалось более существенным при вычислении уравнений состояния, чем при вычислении коэффициентов поглощения фотонов. Как показано в § 3 гл. III, величина ε_0 для выполнения условий термодинамической согласованности должна выбираться в соответствии с условиями сохранения полного числа возможных состояний электронов [86].

Среди приведенных факторов, влияющих на результаты расчетов, выбор эффективной границы непрерывного спектра ε_0 оказался наиболее существенным. Для правильного выбора ε_0 при расчете таблиц уравнений состояния достаточно зафиксировать номер корня уравнения для определения ε_0 при всех значениях температуры T и плотности ρ . Нарушение этого условия может приводить к нефизическим

результатам при некоторых значениях T и ρ .

Влияние неоднозначности выбора ε_0 , т.е. номера зафиксированного корня, на результаты расчетов уравнений состояния и ударных адиабат проанализировано в [87]. Выяснилось, что результаты расчетов практически не зависят от ε_0 , если значение этого параметра достаточно велико, например, находится в районе разрешенных энергетических зон при нормальных условиях, т.е. при $T = 0$, $\rho = \rho_0$, где ρ_0 — нормальная плотность вещества.

1. Термодинамические функции электронов. Выражения для термодинамических функций электронов — давления P_e , энергии E_e и энтропии S_e — удобно получать, исходя из термодинамического потенциала $\Omega = E - \theta S - \mu N$ [11]:

$$P_e = -\frac{\Omega}{v}, \quad (1)$$

$$E_e = \Omega - \theta \frac{\partial \Omega}{\partial \theta} - \mu \frac{\partial \Omega}{\partial \mu}, \quad (2)$$

$$S_e = -\frac{\partial \Omega}{\partial \theta}. \quad (3)$$

Здесь $v = (4/3)\pi r_0^3$ — объем сферической атомной ячейки.

Для того, чтобы избежать потери точности при вычислениях, требуется проведение некоторых преобразований формул (1)–(3), которые выполнены в [77] (см. также вывод формулы для давления в [27]). В итоге формулы для электронных компонент давления, энергии и энтропии можно привести к виду

$$\begin{aligned} P_e = & \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} \theta^{5/2} \int_{y_0(r_0)}^{\infty} \frac{y^{3/2} dy}{1 + \exp \left[y - \frac{V(r_0) + \mu}{\theta} \right]} + \\ & + \int_0^{\rho(r_0)} V_{\text{ex}}(\rho') d\rho' - \rho(r_0) V_{\text{ex}}[\rho(r_0)] - \\ & - \frac{3}{8\pi r_0^4 k_0^3} \sum_{n\ell m\ell'} \int_0^{k_0} k^2 dk A_{n\ell m\ell'}^2(k) f(\varepsilon) \left[R_{\varepsilon\ell'}^2 + r^2 R_{\varepsilon\ell'} R_{\varepsilon\ell'}'' - r^2 (R_{\varepsilon\ell'}')^2 \right] \Big|_{r=r_0}. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь $y_0 = y_0(r) = \max \left\{ 0; \frac{V(r) + \varepsilon_0}{\theta} \right\}$, $f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + \exp \left(\frac{\varepsilon - \mu}{\theta} \right)}$, $\varepsilon = \varepsilon_{n\ell m}(k)$, причем суммирование по n, ℓ, m, ℓ' и интегрирование по k

проводятся для состояний с энергией $\varepsilon < \varepsilon_0$. В последующих формулах для внутренней энергии и энтропии вычисление интегралов и сумм проводится таким же образом:

$$\begin{aligned}
 E_e = & \frac{3}{k_0^3} \sum_{n\ell m} \int_0^{k_0} k^2 dk f(\varepsilon) \int_0^{r_0} [\varepsilon + V(r)] \sum_{\ell'} A_{n\ell m \ell'}^2(k) R_{\varepsilon \ell'}^2(r) dr + \\
 & + \frac{4\sqrt{2}}{\pi} \theta^{5/2} \int_0^{r_0} r^2 dr \int_{y_0}^{\infty} \frac{y^{3/2} dy}{1 + \exp \left[y - \frac{V(r) + \mu}{\theta} \right]} - \\
 & - 2\pi \int_0^{r_0} \left[\frac{Z}{r} + V(r) - V_{\text{ex}}(r) \right] \rho(r) r^2 dr - \\
 & - 4\pi \int_0^{r_0} \left[\int_0^{\rho(r)} V_{\text{ex}}(\rho') d\rho' - \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \int_0^{\rho(r)} V_{\text{ex}}(\rho') d\rho' \right] r^2 dr - E_0, \quad (5)
 \end{aligned}$$

где E_0 — энергия свободного атома, так что при $T = 0$, $\rho = 0$ величина $E_e = 0$;

$$\begin{aligned}
 S_e = & \frac{3}{k_0^3} \sum_{n\ell m} \int_0^{k_0} [f(\varepsilon) \ln f(\varepsilon) + (1 - f(\varepsilon)) \ln(1 - f(\varepsilon))] k^2 dk - \frac{Z_0 \mu}{\theta} - \\
 & - \frac{4\pi}{\theta} \int_0^{r_0} V(r) \rho(r) r^2 dr + 4\pi \int_0^{r_0} \frac{\partial}{\partial \theta} \int_0^{\rho(r)} V_{\text{ex}}(\rho') d\rho' r^2 dr + \\
 & + \frac{20\sqrt{2}}{\pi} \theta^{3/2} \int_0^{r_0} r^2 dr \int_{y_0}^{\infty} \frac{y^{3/2} dy}{1 + \exp \left[y - \frac{V(r) + \mu}{\theta} \right]} + \\
 & + \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} \theta^{3/2} \ln [f(\varepsilon_0)(1 - f(\varepsilon_0))] \int_0^{r_0} y_0^{3/2}(r) r^2 dr. \quad (6)
 \end{aligned}$$

2. Учет теплового движения ионов в приближении заряженных твердых сфер. В сильно взаимодействующей неидеальной плазме нельзя проводить разделение термодинамических функций на электронные и ионные составляющие [108]. Однако при высоких температурах, когда основной вклад в уравнение состояния дают электроны, можно учитывать вклад ионов как дополнительное слагаемое.

В основе такого разделения лежит предположение о среднем атоме, характеристики которого, в частности, внутриатомный потенциал, определяются усреднением искомой величины по всевозможным состояниям рассматриваемого иона и по положениям других ионов. В результате такого приближения электронная структура среднего иона вычисляется в электронейтральной атомной ячейке (см. гл. IV), при этом основная часть электрон-ионного взаимодействия оказывается эффективно учтенной (более аккуратное рассмотрение см. в [46]).

Влияние движения и взаимодействия ионов можно учесть, используя характеристики среднего иона и применяя теорию возмущений в адиабатическом приближении [200, 201]. Для учета межионного взаимодействия необходимо выйти за пределы приближения атомных ячеек, например, рассматривая плазму как некоторый идеализированный газ взаимодействующих частиц. Такой идеализированной моделью служит, в частности, модель положительно *заряженных твердых сфер* (ЗТС), движущихся на фоне равномерно распределенного отрицательного заряда электронов [185].

Так как параметры модели ЗТС, в частности, размеры и заряды ионов зависят от результатов внутриячеечных расчетов, то в общем случае для получения уравнений термодинамически согласованной модели необходимо потребовать минимума полного термодинамического потенциала системы ионов и электронов, что значительно усложняет задачу. В области, где основной вклад в термодинамический потенциал дают электроны, требование минимума полного термодинамического потенциала практически совпадает с требованием минимума термодинамического потенциала для электронов.

Для получения термодинамических величин представим их в виде суммы вкладов, относящихся к электронам (соответствующие компоненты имеют индекс « e ») и относящихся к ионам (индекс « i »). Тогда, если ионные и электронные компоненты выражены в атомной системе единиц, для полного давления в ГПа и полной энергии в кДж/г получаем

$$P = 2,942 \cdot 10^4 (P_e + P_i), \quad (7)$$

$$E = \frac{2,626 \cdot 10^3}{A} (E_e + E_i). \quad (8)$$

Наиболее простым приближением для учета движения ионов является приближение идеального газа (см. формулы (4), (11) и (13) из § 1). Приближение идеального газа можно применять при достаточно высокой температуре и газовых плотностях. Для плотных и конденсированных сред эта модель слишком груба. Более последовательными являются приближения, учитывающие взаимодействие ионов. Так, например, в модели *однокомпонентной плазмы* (ОКП) предполагается,

что ионы с одинаковым зарядом движутся в однородной среде с зарядом противоположного знака [149, 63]. Заряд ионов Z_0 , или среднее число свободных электронов в атомной ячейке, можно приближенно определить по формуле $Z_0 = (4\pi/3)r_0^3\rho(r_0)$, где $\rho(r_0)$ — электронная плотность на границе ячейки.

Для однокомпонентной плазмы с помощью метода Монте-Карло рассчитана функция распределения ионов, вычислена их энергия взаимодействия и построены соответствующие интерполяционные формулы. В этом приближении

$$P_i = \left[1 + \frac{\Delta E_i}{3\theta}\right] \frac{\theta}{V}, \quad E_i = \frac{3}{2}\theta + \Delta E_i,$$

где ΔE_i — поправка к внутренней энергии по модели ОКП [149].

При проведении расчетов уравнений состояния в энергии взаимодействия ионов ΔE_i по модели ОКП удобно произвести некоторую модификацию интерполяционных формул [149] для того, чтобы их можно было использовать при произвольных температурах и плотностях. Дело в том, что в модели ОКП при значениях параметра неидеальности $\Gamma \simeq 158$, где $\Gamma = Z_0^2/(\theta r_0)$ имеет место фазовый переход в твердое состояние. Аккуратное описание фазового перехода требует детального анализа термодинамических функций вблизи перехода. Учитывая, что физическая точность модели ОКП не бесспорна, в практических расчетах для простоты при вычислении вклада ионов в уравнение состояния потребуем, чтобы при больших значениях параметра неидеальности Γ энергия ионов E_i не превышала асимптотического значения 3θ :

$$\Delta E_i = \begin{cases} \Delta E_{\text{ОКП}} & (\Delta E_{\text{ОКП}} < \frac{3}{2}\theta), \\ \frac{3}{2}\theta & (\Delta E_{\text{ОКП}} \geq \frac{3}{2}\theta), \end{cases} \quad (9)$$

где

$$\Delta E_{\text{ОКП}} = \theta \Gamma^{3/2} \sum_{i=1}^4 \frac{a_i}{(b_i + \Gamma)^{i/2}} - \theta \Gamma a_1,$$

$$\begin{array}{ll} a_1 = -0,895929, & b_1 = 4,666486, \\ a_2 = 0,11340656, & b_2 = 13,675411, \\ a_3 = -0,90872827, & b_3 = 1,8905603, \\ a_4 = 0,11614773, & b_4 = 1,0277554. \end{array}$$

Предлагаемая модификация практически не влияет на окончательные результаты расчетов уравнений состояния, однако позволяет не

проводить подробного анализа фазового перехода в указанной области температур и плотностей.

В модели ОКП ионы считаются точечными и их потенциал взаимодействия предполагается равным Z_0^2/r (см. [63]). Приближение точечных ионов не работает при больших плотностях вещества, когда размеры ионных остовов сравнимы с межатомными расстояниями [33]. Например, такая ситуация реализуется при ударном сжатии $\sigma \simeq 3 \div 4$, $\sigma = \rho/\rho_0$, где ρ_0 – нормальная плотность вещества.

Для приближенного учета влияния сильного отталкивания ионов при произвольных температурах и больших плотностях можно воспользоваться моделью заряженных твердых сфер (ЗТС) [185, 87, 83] или более простым приближением, в котором к модели ОКП добавлена поправка, полученная по модели твердых сфер:

$$P_i = \left[1 + \frac{\eta(4 + 2\eta)}{(1 - \eta)^2} + \frac{\Delta E_i}{3\theta} \right] \frac{\theta}{V}, \quad E_i = \frac{3}{2}\theta + \Delta E_i, \quad (10)$$

где $\eta = (r^*/r_0)^3$, r^* – эффективный радиус иона.

3. Эффективный радиус ионов. Величину r^* можно оценить с помощью следующих соображений. Будем считать, что все электроны атомной ячейки можно разделить на так называемые свободные электроны, равномерно распределенные по ячейке с плотностью $\rho(r_0)$, равной плотности электронов на границе атомной ячейки, и на остальные электроны с плотностью $\rho(r) - \rho(r_0)$. Вне области $0 < r < r^*$ функция $\rho(r) - \rho(r_0)$ должна быстро убывать.

Взаимодействие ионных остовов становится существенным на таких расстояниях r^* , когда плотность связанных электронов $\rho(r) - \rho(r_0)$ достаточно велика. При этом некоторая часть связанных электронов, очевидно, будет находиться за пределами остова, т.е. при $r > r^*$. Если количество таких электронов положить равным числу свободных электронов, проникающих внутрь сферы $r < r^*$, то приходим к выражению:

$$4\pi \int_{r^*}^{r_0} (\rho(r) - \rho(r_0)) r^2 dr = 4\pi \int_0^{r^*} \rho(r_0) r^2 dr. \quad (11)$$

Формула (11) дает хорошие результаты при достаточно высоких температурах, когда ионизовано более одного электрона. В частности, для металлов расчеты радиусов ионных остовов по формуле (10) хорошо согласуются с известными результатами вблизи нормальных условий. Для диэлектриков и инертных газов, когда при нормальных условиях ионизация равна нулю, по формуле (11) имеем $r^* = r_0$. Поэтому в дополнение к (11) потребуем, чтобы в этих случаях величина r^*

была ограничена, например, радиусом последней оболочки, на которой имеются электроны. Приближенно можно положить $r^* < 2n^2/Z_{n\ell}$, где $n\ell$ — квантовые числа такой оболочки, $Z_{n\ell}$ — соответствующий ей эффективный заряд.

Так как $4\pi \int_0^{r_0} \rho(r)r^2 dr = Z$, то условие (11) можно переписать в виде

$$4\pi \int_0^{r^*} \rho(r)r^2 dr = Z - Z_0. \quad (12)$$

Эффективный радиус иона, определяемый по формуле (12), зависит от температуры и плотности вещества. С ростом T и ρ величина r^* быстро уменьшается. В случае экстремально высоких температур и сжатий, когда имеет место полная ионизация, по формуле (12) получаем $r^* \cong 0$. Заметим, что в некоторых случаях для мало ионизованного вещества отношение r^* к радиусу атомной ячейки r_0 может расти с ростом T и ρ .

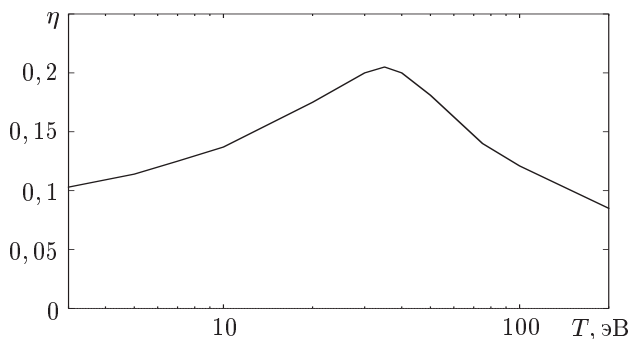


Рис. 6.8. Зависимость параметра упаковки η от температуры T на ударной адиабате алюминия

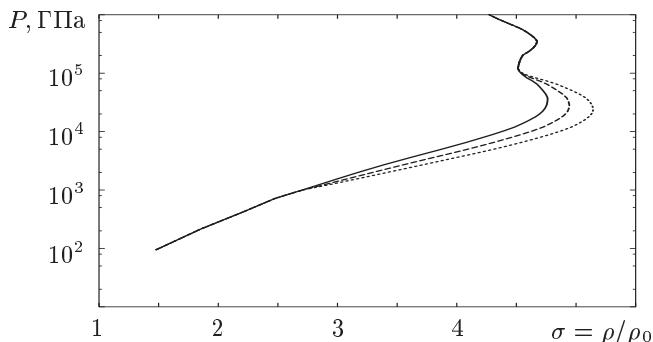


Рис. 6.9. Ударные адиабаты алюминия с различным учетом вклада ионов в уравнение состояния (сплошная линия — заряженные твердые сферы, штриховая линия — однокомпонентная плазма, пунктирная линия — идеальный газ)

На рис. 6.8 приведен график зависимости параметра упаковки $\eta = (r^*/r_0)^3$ от температуры на кривой ударного сжатия для алюминия. Как следует из результатов расчета ударной адиабаты алюминия, максимальное значение $\eta \approx 0,2$ реализуется при температуре $T \sim 35$ эВ и плотности $\rho \sim 12$ г/см³. При этой температуре можно ожидать большого влияния вклада ионов на ударную адиабату. Действительно, это хорошо видно из рис. 6.9, где приведены ударные адиабаты алюминия с учетом вклада ионов по моделям идеального газа, ОКП и ЗТС (см. различие в поведении кривых при $\sigma \sim 4, 5$, $P \sim 10^4$ ГПа).

4. О методах получения широкодиапазонных уравнений состояния. Так как область применимости уравнений состояния, построенных на основе определенной модели ограничена, то на практике для вычисления таблиц в широкой области температур и плотностей используют различные способы аппроксимации и интерполяции данных, полученных по разным моделям. Различные подходы можно разделить на три основные группы:

1) полуэмпирические модели уравнений состояния, в которых вид зависимости и постоянные коэффициенты подбираются из условия совпадения результатов расчетов с известными экспериментальными данными и асимптотиками [64, 8, 21];

2) феноменологические модели уравнений состояния, содержащие параметры, определяемые на основе экспериментальных данных, не связанных непосредственно с уравнениями состояния (например, модель ионизационного равновесия, в которую входят уровни энергий возбужденных состояний ионов) [93, 177, 32, 13];

3) расчеты на основе статистических и квантово-статистических моделей вещества без привлечения экспериментальных данных [163, 47, 77, 99, 202].

Наиболее распространенным является способ, при котором для построения широкодиапазонных уравнений состояния используется интерполяция результатов, полученных по модели ТФ (ТФП) при высоких плотностях вещества, по модели ионизационного равновесия при малых плотностях и полуэмпирические уравнения состояния вблизи нормальных условий (см., например, [177, 216, 50], а также известную библиотеку уравнений состояния SESAME [165, 166]).

Построенные таким путем уравнения состояния проверяются сопоставлением с экспериментом. Заметим, что для плотной высокотемпературной плазмы экспериментальных данных сравнительно мало и они не дают достаточно полного представления о надежности описания уравнений состояния. Оценить точность получаемых и применяемых на практике уравнений состояния в широкой области температур и плотностей возможно лишь на основе последовательных теоретических расчетов по моделям различной степени точности при условии их экспериментальной проверки.

§ 4. Сравнение результатов расчетов с экспериментом и расчетами по другим моделям

1. Общее описание. С помощью модели Хартри–Фока–Слэтера были проведены расчеты уравнений состояния различных веществ в широкой области температур и плотностей. При проведении расчетов для определения эффективной границы непрерывного спектра ε_0 при произвольной температуре и плотности вещества достаточно зафиксировать номер корня уравнения (19) из § 1 гл. IV, занумеровав корни в соответствии с ростом энергии электронов (см. рис. 3.10). Из физических соображений ясно, что значение энергии ε_0 в нормальном состоянии ($T = 0$, $\rho = \rho_0$) должно лежать в районе верхнего уровня энергии электронов (или в районе зоны проводимости для металлов). Это условие дает значение номера корня N , близкое к числу электронных оболочек $n\ell$ в атоме (в частности, для алюминия $N = 4$, для железа $N = 6$, для золота $N = 18$).

Невыполнение условий термодинамической согласованности при выборе ε_0 может приводить к физически некорректным результатам, полученным, например, в работах [56, 223]. В работе [56] было выбрано значение $\varepsilon_0 = -\sqrt{\rho(r_0)}$, где $\rho(r_0)$ — электронная плотность на границе атомной ячейки. Для дискретных состояний использовались квазиклассические волновые функции, а для состояний с энергией $\varepsilon > \varepsilon_0$ — квазиклассическое приближение (см. п. 3 из § 3 гл. III).

В расчетах по методу [56] при увеличении плотности вещества ρ происходят последовательные переходы дискретных уровней энергии $\varepsilon = \varepsilon_{n\ell}$ через заданную эффективную границу непрерывного спектра ε_0 , так как с ростом ρ энергии уровней растут, а граница $\varepsilon_0 = -\sqrt{\rho(r_0)}$ снижается. При этом получаются скачки в термодинамических функ-

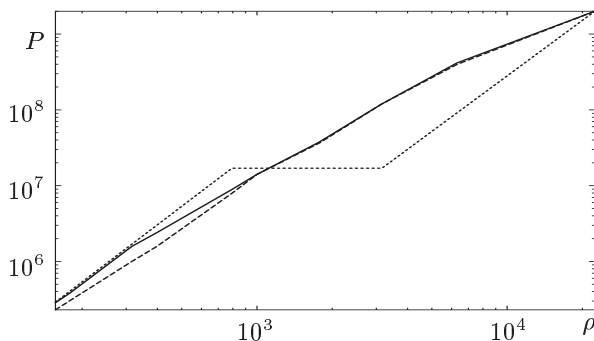


Рис. 6.10. Кривые холодного сжатия железа: зависимость давления P (ГПа) от плотности ρ (г/см³) при температуре $T = 0$ (сплошная линия — ХФС, штриховая линия, переходящая в сплошную при $\rho > 10^3$ г/см³ — ТФ, пунктирная линия с изломом — [56])

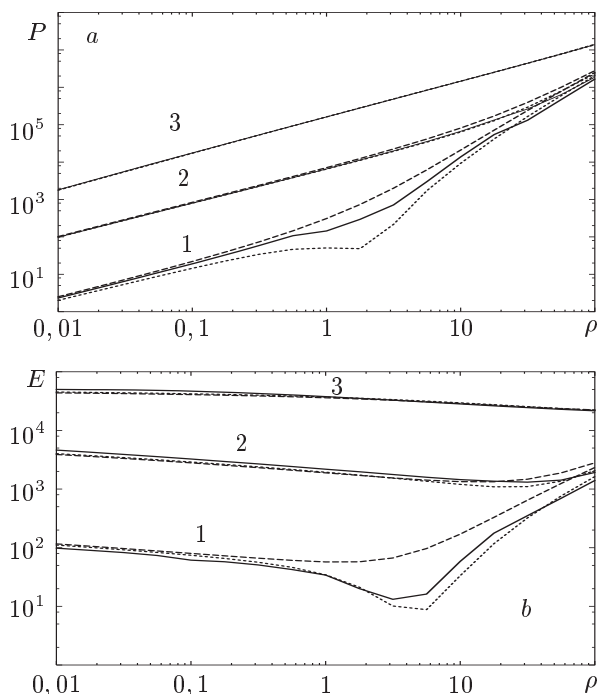


Рис. 6.11. Электронное давление P (ГПа) и энергия E (кДж/г) в алюминии по различным моделям. Приведены изотермы при температурах 1 — $T=3,98$ эВ, 2 — $T=39,8$ эВ, 3 — $T=398$ эВ в зависимости от плотности ρ в г/см³ (сплошная линия — ХФС, штриховая линия — ТФ, пунктирная линия — ТФП)

циях электронов, которые интерпретируются как фазовые переходы первого рода (см. рис. 6.10). Как видно из уравнения (19) (см. § 1, гл. IV), после того, как $\varepsilon_{n\ell}$ становится больше ε_0 , для корректного учета электронов, находившихся в состояниях с квантовыми числами $n\ell$, необходимо изменить положение эффективной границы ε_0 . Такое уточнение приводит к сглаживанию термодинамических функций и к отсутствию фазовых переходов при сверхвысоких сжатиях, хотя характер зависимости от плотности может отличаться от плавной кривой, полученной по модели Томаса–Ферми.

На рис. 6.10 проведено сравнение кривых холодного сжатия в области давлений $P \approx 10^8$ ГПа, полученных по моделям ХФС, ТФ, а также по модели [56]. Выбор параметра ε_0 в соответствии с условием (19) из § 1 гл. IV приводит к плавному поведению кривых холодного сжатия в области сверхвысоких давлений, причем этот результат получается независимо от того, учитывается или не учитывается расширение дискретных уровней в зоны.

Подробное сравнение результатов расчетов по различным моделям в широкой области температур и плотностей проведем на примере

алюминия [83]. На рис. 6.11 приведены для сравнения три изотермы электронных компонент давления и энергии при температурах $T = 3, 98; 39,8$ и 398 эВ, полученные по трем различными моделям: ХФС, ТФ и ТФП. Из этого графика видно, что наибольшие различия между моделями (в несколько раз!) имеют место при низких температурах в области нормальной плотности, при этом результаты расчетов по модели ХФС занимают промежуточное положение между результатами моделей ТФ и ТФП. Заметим, что поправки в модели ТФП к исходным данным ТФ оказываются здесь порядка основной величины, что указывает на неприменимость модели ТФП в рассматриваемой области T и ρ . С ростом температуры различия становятся менее значительными.

Следует обратить внимание на особенность поведения изотерм, рассчитанных по модели ХФС при $T = 3,98$ эВ. Эти кривые при плотностях $\rho \sim 30$ г/см³ пересекают соответствующие кривые модели ТФП перед тем, как выйти на асимптотику, соответствующую моделям ТФ и ТФП. Эта особенность связана с перестройкой энергетического спектра электронов и с изменением в связи с этим заполнения полос.

2. Кривые холодного сжатия. Учет зонной структуры энергетического спектра электронов в модели Хартри–Фока–Слэтера позволяет применять ее не только для расчета свойств разреженной и плотной газовой плазмы, но и для расчета свойств твердых веществ при сильном сжатии. Результаты экспериментального исследования уравнений состояния твердых веществ сосредоточены, в основном, вблизи нормальных условий ($P \leq 100$ ГПа). При очень высоких давлениях ($P > 10$ ТПа) становится применимой модель ТФ (или более точная модель ТФП). Так как уравнения состояния необходимы в широкой области сжатий, то на практике широкое распространение получили методы расчета уравнений состояния вещества с использо-

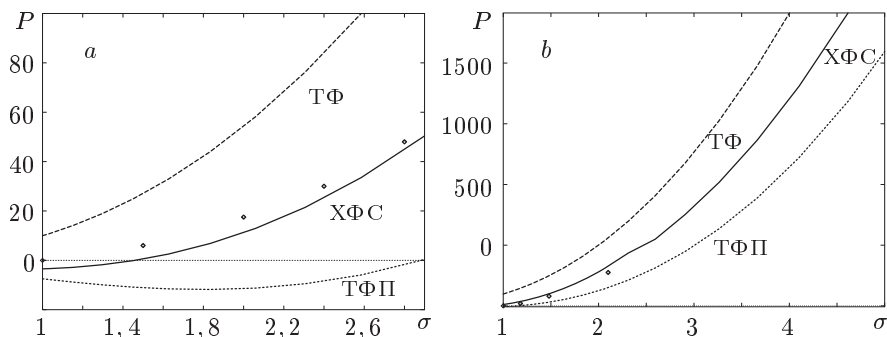


Рис. 6.12. Холодные кривые натрия и алюминия (давление в ГПа в зависимости от сжатия $\sigma = \rho/\rho_0$, сплошная линия — ХФС, штриховая линия — ТФ, пунктирная линия — ТФП, точки — эксперимент [9])

ванием имеющихся экспериментальных данных и экстраполяции на асимптотику по статистическим моделям ТФ и ТФП. Однако эти методы не всегда приводят к надежным результатам из-за того, что в переходной области, где не применима модель Томаса–Ферми и нет экспериментальных данных, большой вклад могут давать неучитываемые в статистических моделях нерегулярные оболочечные эффекты.

Остановимся сначала на результатах расчетов по различным моделям для щелочных металлов. Как известно, поверхность Ферми для них близка к сфере, поэтому приближение сферических ячеек Вигнера–Зейтца здесь, по-видимому, не должно приводить к большим ошибкам, так как в приближении сферических ячеек поверхность Ферми также является сферой. В то же время как раз для щелочных металлов из-за сильного влияния оболочечных эффектов не применимы модели ТФ и ТФП.

Сравнение полученной с помощью модели ХФС кривой холодного сжатия натрия с экспериментальными данными [10] на рис. 6.12 показывает, что модель ХФС сравнительно хорошо описывает холодное сжатие натрия. Полученное теоретическое значение нормальной плотности натрия $\rho_0 = 1,36 \text{ г/см}^3$ (т.е. такой плотности, при которой $P = 0$) ближе к экспериментальному $\rho_0 = 0,97 \text{ г/см}^3$, чем полученное по модели ТФП $\rho_0 = 2,8 \text{ г/см}^3$. Для лития теоретическая нормальная плотность по модели ХФС $\rho_0 = 0,54 \text{ г/см}^3$ всего на 2% отличается от экспериментальной $\rho_0 = 0,53 \text{ г/см}^3$.

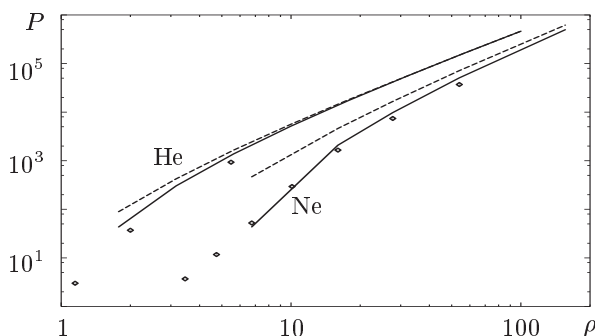


Рис. 6.13. Холодные кривые гелия и неона (давление в ГПа в зависимости от плотности ρ в г/см^3 , сплошная линия — ХФС, штриховая линия — ТФП, точки — эксперимент [69])

На рис. 6.13 проведено сравнение результатов расчетов холодного сжатия гелия и неона по модели ХФС с расчетами по модели ТФП и экспериментальными данными, полученными методом молекулярных пучков [69]. Имеет место хорошее согласие результатов расчетов по модели ХФС с экспериментальными данными при достаточно больших

сжатиях, причем, если для гелия результаты согласуются с данными по модели ТФП, то для неона модель ТФП дает результаты хуже, чем ХФС.

Для кривых холодного сжатия алюминия, железа и золота (см., например, рис. 6.12 для алюминия) имеет место заметное отличие от экспериментальных данных [9, 39] при малых сжатиях, которое составляет около 10% для алюминия и золота, и 20% — для железа.

3. Ударные адиабаты. Подробные таблицы уравнений состояния, полученные по модели Хартри–Фока–Слэтера, позволяют построить кривые ударного сжатия вещества, которые называют также ударными адиабатами или адиабатами Гюгонио. Последнее название связано с тем, что при сжатии вещества за фронтом ударной волны в соответствии с законами сохранения выполняется соотношение Гюгонио [44]:

$$2(E - E_0) = (P + P_0) \left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho} \right), \quad (1)$$

где E_0 , P_0 , ρ_0 — внутренняя энергия, давление и плотность невозмущенного вещества, а E , P , ρ — соответствующие величины за фронтом

ударной волны для сжатого вещества. При этом массовая U и волновая D скорости ударной волны связаны с P и E соотношениями

$$U = \sqrt{\frac{2(E - E_0)(P - P_0)}{P + P_0}}, \quad D = \frac{P - P_0}{\rho_0 U}. \quad (2)$$

Так как в соответствии с уравнением состояния $P = P(\rho, T)$ и $E = E(\rho, T)$, то, задавая значение плотности ρ , можно определить температуру T и давление P на ударной адиабате (1).

Ударные адиабаты алюминия и железа, рассчитанные по модели Хартри–Фока–Слэтера, приведены на рис. 6.14, 6.15. Кроме расчетов

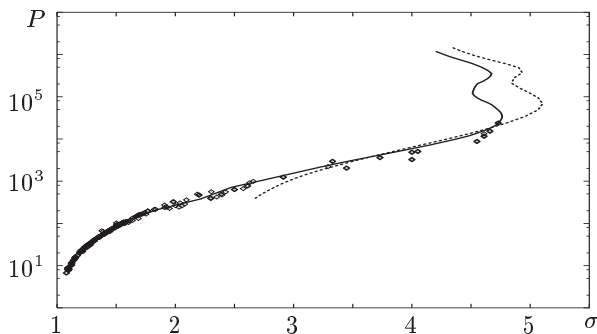


Рис. 6.14. Ударная адиабата алюминия по разным моделям (давление в ГПа в зависимости от сжатия $\sigma = \rho/\rho_0$): сплошная линия — ХФС, пунктирная линия — КЗИ, точки — экспериментальные данные

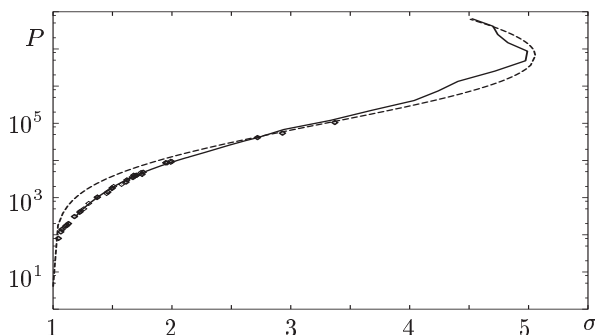


Рис. 6.15. Ударная адиабата железа (сплошная линия — ХФС, штриховая линия — ТФП [51]). Приведены также экспериментальные данные [7, 6, 5, 4]

по модели ХФС приведены также результаты, полученные по модели ТФП для железа, а также с использованием интерполяционного уравнения состояния [50] (так называемая квазизонная интерполяция — КЗИ) для алюминия. Здесь же приведены результаты экспериментов. По оси абсцисс отложено сжатие $\sigma = \rho/\rho_0$ ($\rho_0 = 2,71$ г/см³ для алюминия и $\rho_0 = 7,81$ для железа), по оси ординат — давление в ГПа.

Как видно из рисунка, оболочечные эффекты играют весьма существенную роль после того, как вещество сжато почти до предельной плотности и начинает интенсивно нагреваться. При этом температурная ионизация каждой оболочки дает на ударной адиабате плавную осцилляцию относительно расчетной кривой ТФП.

Анализ приведенных на рис. 6.14 данных показывает, что в области сжатий $\sigma \simeq 1 \div 1,8$ (давления $P \leq 200$ ГПа) положение ударной адиабаты алюминия на основе имеющихся экспериментальных данных и полуэмпирических уравнений состояния установлено достаточно надежно. В области сжатий $\sigma \simeq 1,8 - 2,8$ результаты экспериментов отчасти противоречат друг другу, поэтому необходим критический анализ полученных в разное время экспериментальных данных в этой области. При более высоких сжатиях ($\sigma > 3$) часть экспериментальных данных имеет плохо контролируемую и достаточно большую погрешность, поэтому можно считать, что результаты расчетов как по модели ХФС, так и КЗИ, не противоречат этим данным. В целом, из приводимых результатов видно, что ударная адиабата по модели ХФС при сжатиях $\sigma \geq 1,8$ хорошо согласуется с экспериментом. Ударная адиабата по КЗИ имеет в области сжатий $\sigma < 3$ тенденцию к значительному отклонению от эксперимента и приводимых расчетных данных.

В области сильных сжатий ($\sigma \simeq 5$) первая осцилляция ударной адиабаты по КЗИ сдвинута относительно первой осцилляции по модели ХФС в область более высоких сжатий. Вторые осцилляции на

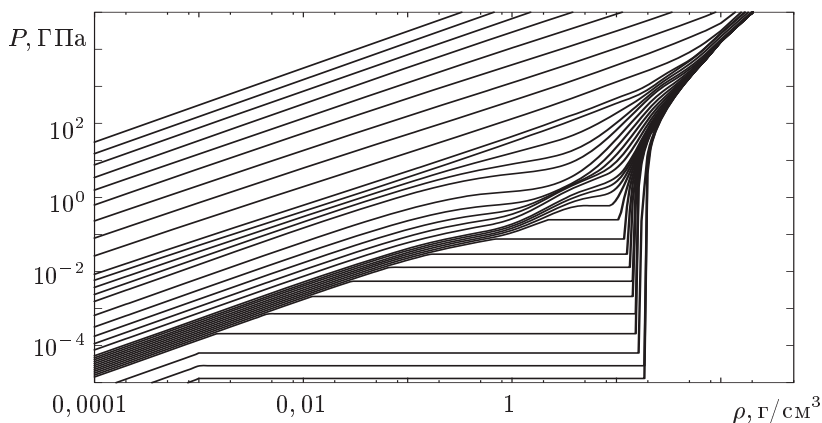


Рис. 6.16. Изотермы давления P для золота в зависимости от плотности ρ

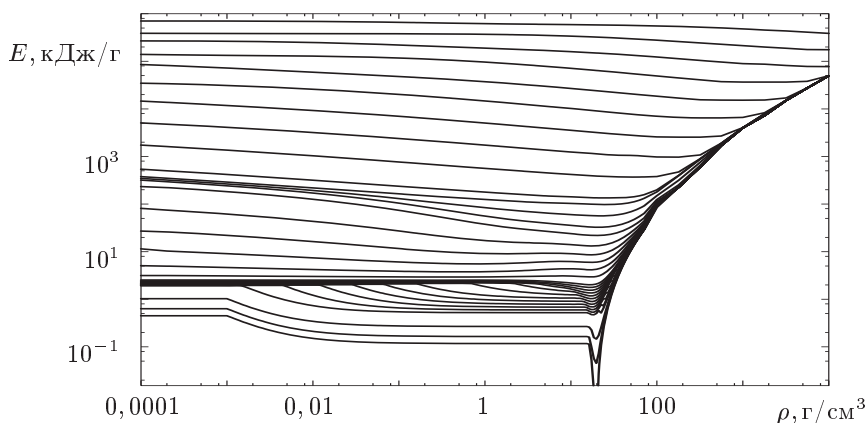


Рис. 6.17. Изотермы внутренней энергии E для золота в зависимости от плотности ρ

адиабатах, которые соответствуют ионизации K -оболочки при температурах $T \simeq 1$ кэВ, находятся существенно ближе друг к другу. Сдвиг положения осцилляций на адиабате КЗИ по отношению к осцилляциям адиабаты ХФС, по-видимому, обусловлен тем, что в КЗИ при расчетах по модели Саха используется некоторое приближение для снижения потенциалов ионизации при высоких температурах, в то время как в модели ХФС такое снижение получается без каких-либо дополнительных предположений. Надежность полученных по модели ХФС ударных адиабат в этой области подтверждается хорошим согласием результатов расчетов уравнений состояния для высокотемпе-

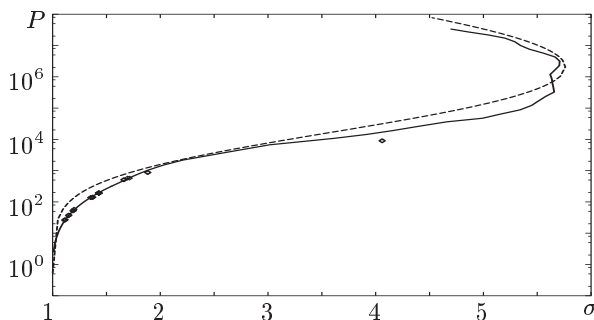


Рис. 6.18. Ударная адиабата золота (сплошная линия — модель ХФС с использованием полуэмпирического уравнения состояния; пунктирная линия — модель ТФП [51]). Приведены также экспериментальные данные [159, 164, 4, 5, 9, 173]

ратурной неплотной плазмы с расчетами по модели ионизационного равновесия с учетом неидеальности в приближении большого канонического ансамбля Дебая–Хюккеля (Саха–БДХ [32], см. ниже).

Используя результаты расчетов по модели Хартри–Фока–Слэтера и полуэмпирические модели, в частности, модель [22], можно построить уравнения состояния, пригодные в широкой области температур и плотностей. Такие уравнения состояния необходимы при численном моделировании газодинамических процессов. На рис. 6.16, 6.17 приведены изотермы давления и внутренней энергии для золота, полученные на основе построенного таким путем уравнения состояния. Эти результаты были любезно предоставлены нам В.В.Валько. Соответствующая ударная адиабата золота приведена на рис. 6.18.

4. Сравнение с моделью Саха в плазменной области. В идеальной и слабонеидеальной плазме уравнение состояния и другие характеристики вещества можно независимо вычислить по модели ионизационного равновесия, в которой используются экспериментальные значения уровней энергии ионов. То, что в модели ионизационного равновесия используется экспериментальная информация, позволяет во многих случаях получать достаточно надежные результаты. Поэтому большой интерес представляет сравнение существующих теоретических моделей с результатами расчетов по модели Саха в области, где применимость этой модели не вызывает сомнений.

В таблице 6.1 проведено сравнение средних чисел заполнения, полученных по моделям ТФ, ХФС и Саха для алюминия при температуре $T \simeq 25$ эВ и плотности $\rho \simeq 1,5 \cdot 10^{-4}$ г/см³. В моделях ТФ и ХФС эти числа для состояний с главным квантовым числом n и орбитальным числом ℓ были получены по формуле

$$N_{nl} = \frac{2(2\ell + 1)}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_{nl} - \mu}{\theta}\right)},$$

где μ — химический потенциал, $\varepsilon_{n\ell}$ — собственное значение энергии, вычисленное с помощью потенциала ТФ или ХФС, соответственно (использование потенциала ТФП дает практически тот же результат, что и ТФ). В модели Саха числа заполнения были получены с помощью усреднения населенностей уровня с данными значениями n и ℓ по всем состояниям ионов. Необходимые для усреднения вероятности возможных состояний ионов определялись из полной системы уравнений Саха–Больцмана (см. (11) из § 2). Заметим, что средние числа заполнения электронных состояний являются одной из наиболее важных характеристик вещества, определяющих среднюю степень ионизации, а значит, и уравнение состояния.

Таблица 6.1. Сравнение некоторых характеристик алюминия при $T = 24,28$ эВ, $\rho = 1,49 \cdot 10^{-4}$ г/см³, полученных по моделям ТФ, ХФС и Саха.

Модель	Средние числа заполнения электронных состояний				Число свободных электронов	Химический потенциал
	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$		
ТФ	2,000	4,870	0,040	0,010	6,048	9,177
ХФС	2,000	4,157	0,016	0,005	6,804	9,270
Саха	2,000	4,317	0,015	0,005	6,674	9,276

Из табл. 6.1 видно, что результаты расчетов по модели ХФС хорошо согласуются с расчетами по модели Саха, в то время как модель ТФ дает, например, для оболочки с главным квантовым числом $n = 3$ среднее число электронов, в 2,5 раза большее. Заметим, что при достаточно высокой температуре результаты расчетов по модели Томаса–Ферми хорошо согласуются с результатами расчетов по модели Хартри–Фока–Слэтера. С понижением температуры неточность определения чисел заполнения, а значит, и других характеристик вещества по модели ТФ быстро увеличивается.

Для характеристики возможной величины отклонений приведем в качестве примера результаты расчета внутренней энергии лития при давлении $P = 0,1$ ГПа и различных значениях температуры. На рис. 6.19 представлены результаты расчетов по моделям ТФ, ТФП,

Саха и модели ХФС. В рассматриваемой области температур и плотностей при $T \geq 1$ эВ результаты расчетов по модели Саха можно считать практически экспериментом, так как уровни энергии возбужденных состояний лития хорошо известны, а плазму при этих условиях можно считать идеальной. Как видно из рис. 6.19, результаты расчетов по модели ХФС находятся в хорошем согласии с результатами расчетов по модели Саха. В то же время наблюдается заметное отличие от результатов расчетов по моделям ТФ и ТФП, которые в данной области дают практически совпадающие результаты. Например, при

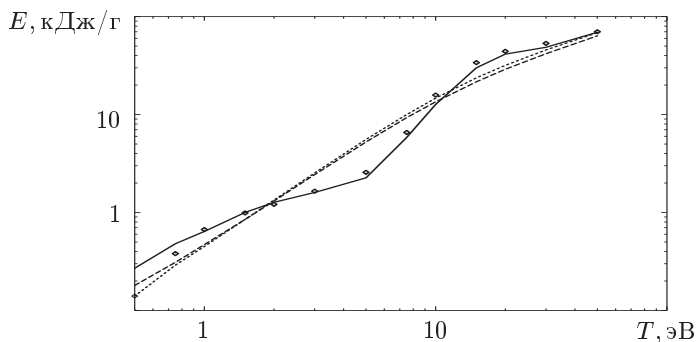


Рис. 6.19. Полная внутренняя энергия лития по различным моделям при давлении $P = 0,1$ ГПа (сплошная линия — ХФС, штриховая линия — ТФП, пунктирная линия — ТФ, точки — Саха [32])

температуре $T = 5$ эВ энергия по модели ХФС в 2,5 раза меньше энергии, полученной по модели ТФП, а при температуре $T = 15$ эВ наоборот, энергия по модели ХФС в 1,3 раза больше энергии, полученной по модели ТФП.

Различие в термодинамических функциях в указанных точках по температуре и плотности обусловлено большим вкладом оболочечных эффектов, которые значительно превышают квантовые и обменные поправки модели ТФП. Результаты расчетов по модели ХФС согласуются с расчетами по модели ТФП, начиная лишь с температур $T \geq 50$ эВ, т.е. тогда, когда литий становится полностью ионизованным. Влияние оболочечных эффектов на термодинамические функции плазмы остается существенным и для более тяжелых элементов. На рис. 6.20 проведено сравнение давления и внутренней энергии алюминия при плотности $\rho = 0,01$ г/см³ и температурах $T = 3,98 \div 700$ эВ, полученного по моделям ХФС и ТФП, с результатами расчетов по модели Саха–БДХ (точнее, по модели Саха с учетом эффектов неидеальности в приближении большого канонического ансамбля и использования потенциала Дебая–Хюккеля [32]).

Хорошее согласие данных, полученных по модели ХФС, с результатами расчетов по модели Саха неудивительно, так как потенциалы ионизации ионов высокой кратности описываются в модели ХФС весьма точно, а приближение среднего атома тем точнее, чем больше реализуется различных состояний ионов. Именно два последних обстоятельства характерны для высокоионизованной неплотной плазмы.

Анализ полученных результатов показывает, что в области жидкометаллической, плотной и разреженной плазмы при температурах $T > 5$ эВ модель ХФС дает достаточно надежные результаты, что подтверждается сравнением с экспериментальными данными в области ударного сжатия, а также с расчетами по различным полуэмпириче-

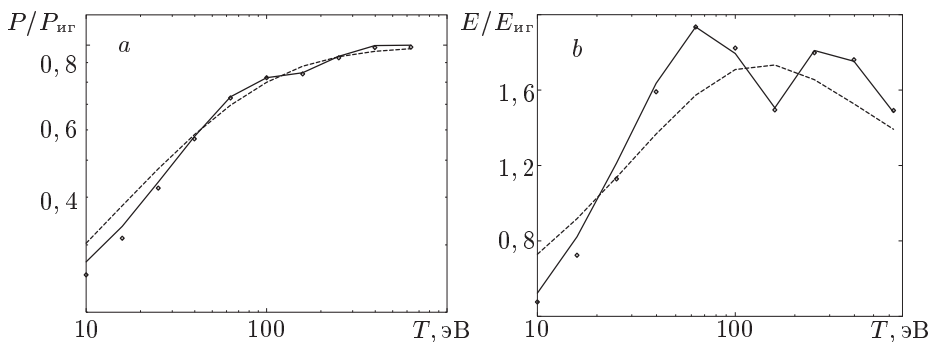


Рис. 6.20. Отношение давлений (а) и внутренних энергий (б) в алюминии при плотности $\rho=0,01$ г/см³ к соответствующим величинам для полностью ионизованного идеального газа по различным моделям (сплошная линия — ХФС, штриховая линия — ТФП, точки — Саха)

ским моделям и модели Саха. При этом отличие данных, полученных по модели ХФС, от результатов модели ТФП при низких температурах ($T \simeq 5 \div 10$ эВ) достигает $\simeq 100\%$, при высоких температурах ($T \simeq 50 \div 100$ эВ) отличие $\lesssim 15\%$. Что касается твердотельных характеристик вещества, в особенности термодинамического описания фазовых переходов, то здесь необходимо проводить более аккуратный учет зонной структуры энергетического спектра электронов, обменных и корреляционных эффектов, чем это принято в настоящее время в модели ХФС.

§ 5. Аппроксимация таблиц теплофизических данных

Рассмотрим некоторые вопросы использования уравнений состояния и пробегов фотонов в газодинамических расчетах. Необходимые теплофизические данные, как правило, хранят в виде таблиц, которые можно легко модифицировать и уточнять по мере необходимости. Подробность используемых в таблицах сеток определяется требованием передачи особенностей поведения физических величин, при этом наиболее экономичными обычно оказываются неравномерные сетки, в частности, по температуре и плотности. Полученные табличные данные используются в дальнейшем на более подробных сетках, определяемых методами численного решения задач радиационной газовой динамики. Это обуславливает необходимость многократной интерполяции таблично заданной информации.

Аппроксимация двумерных таблиц теплофизических данных должна удовлетворять определенным требованиям гладкости, в частности, аппроксимирующая исходные данные функция $F(x, y)$ должна быть

непрерывна вместе с первыми частными производными по переменным x, y (пусть, например, $x = \lg T, y = \lg \rho$). Кроме того, достаточно часто исходные физические величины удовлетворяют условию знакопостоянства, являются монотонными либо выпуклыми функциями одной из переменных в некоторых областях изменения x и y . Интерполяционные сплайны в общем случае таких свойств не сохраняют, поэтому для построения приближений с передачей геометрических свойств исходных зависимостей целесообразно использовать *локальные аппроксимирующие сплайны* [40, 65]. Применение этих сплайнов в газодинамических программах дает также определенные преимущества в связи с относительной простотой и локальным характером коэффициентов сплайна, определяемых лишь ближайшими к рассматриваемой точке значениями таблично заданной функции.

1. Построение аппроксимирующего сплайна, сохраняющего геометрические свойства исходной функции. В работе [41] на основе локальных сплайнов минимального дефекта построена аппроксимация $F(x, y)$ функции $f(x, y)$, заданной таблично на равномерной сетке в прямоугольной области. Построение аппроксимирующего сплайна $F(x, y)$ довольно естественно и наглядно проводится на основе представления смешанной производной F_{xy} искомого сплайна в виде билинейной формы в каждой ячейке двумерной сетки так, чтобы первые производные в центре ячейки совпадали с соответствующими разностными производными. Путем интегрирования смешанной производной F_{xy} относительно несложно получить частные производные F_x, F_y и аппроксимирующий сплайн $F(x, y)$ в рассматриваемой прямоугольной области.

Представление сплайна $F(x, y)$ через нормализованные B -сплайны одной переменной имеет вид

$$F(x, y) = \sum_{k=i}^{i+p} \sum_{\ell=j}^{j+q} b_{k\ell}^{pq} B_k^{(p)}(x) B_\ell^{(q)}(y). \quad (1)$$

Здесь индексы i, j , а также порядки p, q нормализованных B -сплайнов определяются положением точки (x, y) в рассматриваемой прямоугольной области задания таблицы $\{f_{k\ell}\}$ (внутри таблицы $p = q = 2$; вблизи границ одно из значений p или q равно 1; вблизи угловых точек — $p = q = 1$). Сплайн $B_i^{(1)}(x)$ задан на сетке x_i и является кусочно-линейной непрерывной функцией на интервале (x_{i-1}, x_{i+1}) , причем $B_i^{(1)}(x) = 0$ вне этого интервала. Сплайн $B_i^{(2)}(x)$ задан на сетке $x_i^* = (x_i + x_{i+1})/2$, является полиномом второй степени на каждом из отрезков (x_k^*, x_{k+1}^*) , $k = i - 2, i - 1, i$ интервала (x_{i-2}^*, x_{i+1}^*) , имеет там непрерывную первую производную и равен нулю вне этого интервала. Нормализованные B -сплайны — неотрицательные функции с макси-

мальным значением, равным единице (см. [65]). Аналогично задаются сплайны $B_i^{(1)}(y)$, $B_i^{(2)}(y)$.

Для равномерной сетки коэффициенты сплайна $b_{k\ell}^{pq} = f_{k\ell}$, где $f_{k\ell} = f(x_k, y_\ell)$ — табличные данные. При этом аппроксимирующая функция (1) является биквадратичным сплайном во «внутренней» части таблицы, представляет собой билинейную функцию вблизи «углов» таблицы и имеет смешанный порядок вблизи границ таблицы. Результаты исследований сплайна $F(x, y)$ показывают гладкий характер аппроксимации таблично заданной исходной функции $f(x, y)$ с передачей ее геометрической структуры, то есть с сохранением тех геометрических свойств (знакопостоянство, монотонность, выпуклость, наличие «плато» и пр.), которые имеются в исходной функциональной зависимости $f(x, y)$ во всей рассматриваемой прямоугольной области D либо на некоторой ее части. При этом аппроксимирующий сплайн (1) сглаживает особенности типа «изломов» (если таковые есть в исходной зависимости) на 1–2 узла, не привнося дополнительных структурных изменений: колебаний, немонотонности и т.п.

В случае неравномерных сеток в качестве коэффициентов сплайна берется линейная комбинация с соответствующими весами ближайших к (k, ℓ) -ому узлу сетки данных таблицы:

$$b_{k\ell}^{22} = (1 - \gamma_k) (1 - \delta_\ell) f_{k\ell} + \gamma_k (1 - \delta_\ell) f_{k+m, \ell} + \\ + (1 - \gamma_k) \delta_\ell f_{k, \ell+n} + \gamma_k \delta_\ell f_{k+m, \ell+n}. \quad (2)$$

Веса γ_k , δ_ℓ и сдвиги индексов m , n определяются формулами

$$\gamma_k = \frac{|h_{x,k} - h_{x,k-1}|}{4 \max\{h_{x,k}; h_{x,k-1}\}}, \quad \delta_\ell = \frac{|h_{y,\ell} - h_{y,\ell-1}|}{4 \max\{h_{y,\ell}; h_{y,\ell-1}\}}, \\ m = \text{sign}(h_{x,k} - h_{x,k-1}), \quad n = \text{sign}(h_{y,\ell} - h_{y,\ell-1}),$$

где $h_{x,k} = x_{k+1} - x_k$, $h_{y,\ell} = y_{\ell+1} - y_\ell$. Коэффициенты $b_{k\ell}^{12}$, $b_{k\ell}^{21}$ и $b_{k\ell}^{11}$, необходимые в приграничных областях, определяются из условий гладкости $F(x, y)$ (см. [42]).

Представление (1), (2) на неравномерных сетках фактически является некоторой симметризацией, основанной на кусочно-билинейной интерполяции данных таблицы $\{f_{k\ell}\}$ в двумерном случае [42]. Результаты численного исследования сплайна (1), (2) на равномерных и неравномерных сетках показали, что такая аппроксимация:

- обеспечивает требуемую гладкость $F(x, y)$, т.е. ее непрерывность вместе с первыми частными производными;
- переходит в одномерную аппроксимацию, если в таблице $\{f_{ij}\}$ нет зависимости от одной из переменных в соответствующей под-области рассматриваемой области D ;

- обеспечивает точный выход на «плато» при его наличии в исходной зависимости $f(x, y)$;
- совпадает с данными таблицы в углах прямоугольной области D ;
- позволяет передать геометрические свойства (монотонность, выпуклость, знакопостоянство), имеющиеся в исходной функциональной зависимости $f(x, y)$;
- обеспечивает точную аппроксимацию для билинейных функций.

Перечисленные свойства в определенном смысле достигаются за счет некоторой потери точности на гладких функциях. В то же время очевидно, что погрешность применяемых моделей, как правило, превышает погрешность интерполяции. Более высокую точность можно было бы получить, используя аппроксимации, точные на многочленах более высоких степеней, например, точные на квадратичных функциях. Однако уже для одномерного случая легко указать примеры функций, сеток и точных на квадратичных функциях аппроксимаций, которые не сохраняют геометрических свойств исходной функции (в частности, знакопостоянства).

2. Некоторые численные результаты. Предварительно проведем сравнение предложенной аппроксимации с хорошо известными способами аппроксимации кубическими сплайнами и интерполяционными в среднем сплайнами второй степени [40] для функции одного переменного $f(x)$ (в сплайне (1) при этом предполагается, что зависимости от переменной y нет). Расчет коэффициентов интерполяционных кубических сплайнов и интерполяционных в среднем сплайнов второй степени проводился путем решения соответствующих систем линейных алгебраических уравнений, отличающихся лишь правыми частями. В качестве дополнительных краевых условий, замыкающих систему уравнений для интерполяционного кубического сплайна, использовались точные значения второй производной $f''(a)$ и $f''(b)$ на концах отрезка $[a, b]$. Для интерполяционного в среднем сплайна задавались значения первой производной $f'(a)$ и $f'(b)$. При этом интерполяционный кубический сплайн строился по значениям $f_i = f(x_i)$ функции $f(x)$ в узлах сетки $\{x_i\}$, а интерполяционный в среднем сплайн – по точным значениям интегралов $S_i = \int_{x_i}^{x_{i+1}} f(x) dx$. Для рассматриваемого локального сплайна (1) использовались лишь значения функции $f(x_i)$. Аппроксимации строились на различных неравномерных сетках, одинаковых для всех трех сплайнов. Результаты расчетов для гладких функций показывают удовлетворительную точность приближения как функции, так и ее производной. В качестве гладкой функции, была взята функция $f(x) = \sin x$. Рассмотрена неравномерная сетка с плавно меняющимся шагом: $h_{\max} \approx 0,3$,

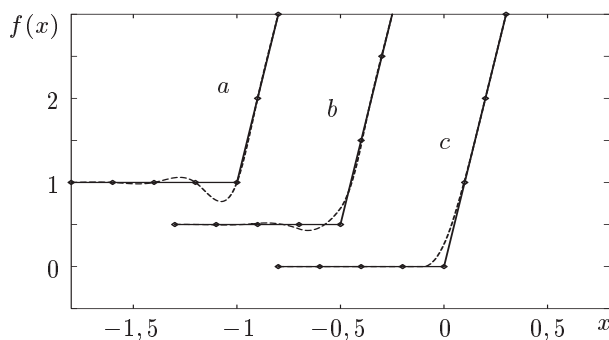


Рис. 6.21. Результаты аппроксимации «излома» (пунктирные линии): (а) — интерполяционный кубический сплайн, (б) — интерполяционный в среднем сплайн, (с) — локальный сплайн (1). Сплошной линией представлена исходная зависимость $f(x)$, ромбики соответствуют данным таблицы

$h_{\min} \approx 0,2$, коэффициенты уменьшения и увеличения шага — 0,9 и 1,1. В частности, в равномерной метрике погрешность локальной аппроксимации лежит в пределах 0,5% от максимума для функции и 1% для производной. Как и следовало ожидать, кубический сплайн дает наименьшую погрешность приближения как для функции, так и для производной. Интерполяционный в среднем сплайн дает для функции промежуточную погрешность — на порядок меньшую, чем погрешность локального сплайна (1). Для производной погрешности интерполяционного в среднем сплайна и локального сплайна практически одинаковы.

Таким образом, для случая гладких функций на сетках с относительно подробной передачей характера поведения исходной зависимости $f(x)$ различные типы аппроксимации дают вполне удовлетворительную точность и практически неразличимы на графиках. Для функций с особенностью типа «излом» (резкое изменение производной, характерное для уравнений состояния) результаты различных аппроксимаций приведены на рис. 6.21. Была взята кусочно-равномерная сетка с шагом $h = 0,2$ слева от точки излома и с шагом $h = 0,1$ справа от нее. Как и ожидалось, в отличие от интерполяционных сплайнов, локальный сплайн (1), (2) передает поведение функции $f(x)$ в окрестности особенности с сохранением знакопостоянства, монотонности и выпуклости.

Отмеченные преимущества сплайна (1) являются весьма важными на практике, особенно тогда, когда характер зависимости используемых табличных функций может резко меняться. Типичным примером является уравнение состояния с фазовым переходом. На рис. 6.22 приведена часть изотерм давления уравнения состояния железа в области двух фазовых переходов: пар–жидкость, жидкость–твердое

тело. Так как исходные величины изменяются на несколько порядков, то интерполяция проводилась в логарифмических переменных.

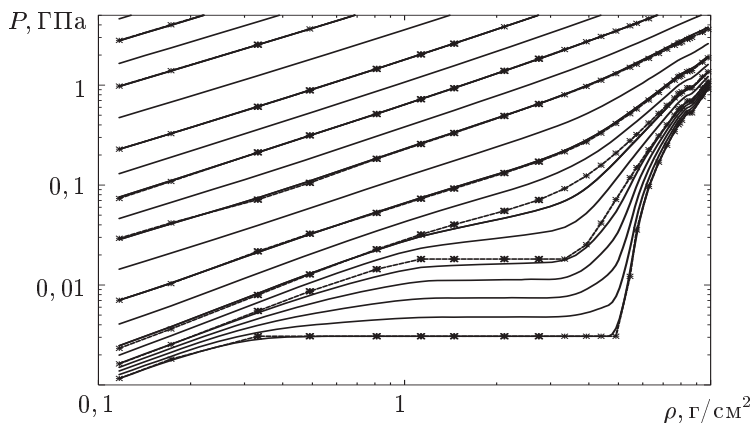


Рис. 6.22. Изотермы давления железа при температурах T от 1 эВ до 10 эВ. Сплошные линии — аппроксимация, звездочки (через них проведена пунктирная линия) — данные таблицы

Как видно из рис. 6.22, несмотря на то, что выбранная сетка в таблице является слишком грубой в области фазового перехода жидкость–пар, результаты аппроксимации с помощью локального сплайна (1) дают вполне удовлетворительную точность для практических задач.

ДОПОЛНЕНИЕ

**МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ
УРАВНЕНИЯ ШРЁДИНГЕРА
И УРАВНЕНИЯ ДИРАКА**

Д-1. АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

**§ 1. О задачах квантовой механики,
которые могут быть решены аналитически**

Многие задачи квантовой механики могут быть сведены к решению дифференциального уравнения вида

$$u'' + \frac{\tilde{\tau}(x)}{\sigma(x)}u' + \frac{\tilde{\sigma}(x)}{\sigma^2(x)}u = 0 \quad (a < x < b), \quad (1)$$

где $\sigma(x)$, $\tilde{\sigma}(x)$ — полиномы не выше второй степени, $\tilde{\tau}(x)$ — полином не выше первой степени. Уравнение (1) может быть получено из известного в аналитической теории дифференциальных уравнений и теории специальных функций уравнения Римана с тремя особыми точками после замены, переводящей одну из особых точек на бесконечность [170]. Уравнение вида (1) позволяет описать гармонический осциллятор, движение частицы в сферически симметричном поле, атом водорода или водородоподобный ион в релятивистском и нерелятивистском случаях, а также многие другие задачи атомной, молекулярной и ядерной физики. Так, например, уравнение Шрёдингера для линейного гармонического осциллятора

$$-\frac{1}{2}\psi'' + \frac{x^2}{2}\psi = \varepsilon\psi \quad (-\infty < x < \infty) \quad (2)$$

является частным случаем (1) при $\sigma(x) = 1$, $\tilde{\tau}(x) = 0$, $\tilde{\sigma}(x) = 2\varepsilon - x^2$.

При решении уравнения Шрёдингера для сферически-симметричного потенциала методом разделения переменных для угловой части волновой функции получаем уравнение

$$(1 - x^2)u'' - 2xu' + \left(\mu - \frac{m^2}{1 - x^2}\right)u = 0 \quad (3)$$

$$(x = \cos \vartheta, \quad m = 0, \pm 1, \pm 2 \dots, \quad \mu = \text{const}).$$

В данном случае $\sigma(x) = 1 - x^2$, $\tilde{\tau}(x) = -2x$, $\tilde{\sigma}(x) = \mu(1 - x^2) - m^2$.

К уравнению вида (1) сводятся многие модельные задачи, связанные, в частности, с изучением процессов рассеяния и взаимодействия нейтронов с тяжелыми ядрами, анализом вращательно-колебательного спектра молекул (см. также решения уравнения Шрёдингера с потенциалами Морза, Кратцера, Вуда–Саксона, Пешля–Теллера и др. [106]).

Все эти задачи могут быть решены с единых позиций на основе простого метода [80, 182]. Прежде всего, уравнение (1) заменой $u = \varphi(x)y$ следует привести к *уравнению гипергеометрического типа*

$$\sigma(x)y'' + \tau(x)y' + \lambda y = 0 \quad (a < x < b),$$

где λ — постоянная, $\tau(x)$ — некоторый полином первой степени. Функция $\varphi(x)$ удовлетворяет легко решаемому дифференциальному уравнению и строится таким образом, чтобы правильно передавать асимптотику волновой функции (см. ниже п.1). Для этого необходимо, чтобы полином $\tau(x)$ обращался в ноль внутри интервала (a, b) и имел отрицательную производную при $\sigma(x) \geq 0$. Эти требования вытекают из условия интегрируемости квадрата модуля волновой функции и однозначно определяют функцию $\varphi(x)$. Оказывается, что только полиномиальные решения уравнения гипергеометрического типа, для которых

$$\lambda + n\tau' + \frac{n(n-1)}{2}\sigma'' = 0 \quad (n — \text{степень полинома}, n = 0, 1, \dots), \quad (4)$$

могут быть использованы при нахождении волновых функций для связанных состояний. При этом собственные значения энергии определяются из условия (4). Изучим этот вопрос более подробно.

1. Волновые функции дискретного спектра и классические ортогональные полиномы. Рассмотрим частицу, движущуюся в некотором, не зависящем от времени силовом поле. Если при этом внешние силы удерживают частицу в ограниченной области пространства, так что она не может уйти на бесконечность, то говорят о связанных состояниях частицы. Чтобы найти волновые функции $\psi(\vec{r})$, описывающие эти состояния, и соответствующие им уровни энергии E , решают стационарное уравнение Шрёдингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta\psi + U(\vec{r})\psi = E\psi, \quad (5)$$

где $\hbar$ — постоянная Планка, m — масса частицы, $U(\vec{r})$ — ее потенциальная энергия.

При этом волновая функция $\psi(\vec{r})$ должна быть ограничена при любых конечных значениях $|\vec{r}|$ и удовлетворять условию нормировки

$$\int |\psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} = 1. \quad (6)$$

Уравнение Шрёдингера (5) для многих задач квантовой механики, которые решаются методом разделения переменных, можно записать в виде *обобщенного уравнения гипергеометрического типа* (1). Энергия E входит в коэффициенты уравнения (1) как параметр. При этом можно предполагать, что $\sigma(x) > 0$ для $x \in (a, b)$, а на концах интервала (a, b) , если они не уходят в бесконечность, полином $\sigma(x)$ равен нулю. Уравнение (1) заменой $u = \varphi(x)y$ может быть приведено к уравнению гипергеометрического типа

$$\sigma(x)y'' + \tau(x)y' + \lambda y = 0, \quad (7)$$

или эквивалентному ему уравнению

$$\frac{d}{dx} \left[\sigma(x)\rho(x) \frac{dy}{dx} \right] + \lambda \rho(x)y = 0, \quad (8)$$

где функция $\rho(x)$ удовлетворяет уравнению $[\sigma(x)\rho(x)]' = \tau(x)\rho(x)$, а функция $\tau(x)$ связана с функциями $\tilde{\tau}(x)$ и $\varphi(x)$ соотношением $\tau = \tilde{\tau} + 2(\varphi'/\varphi)\sigma$. Приведение уравнения (1) к виду (7) может быть осуществлено несколькими способами^{*}). Функция $\varphi(x)$, которая определяет асимптотическое поведение волновой функции, удовлетворяет уравнению

$$\frac{\varphi'}{\varphi} = \frac{\pi(x)}{\sigma(x)}, \quad (9)$$

где

$$\pi(x) = \frac{\sigma'(x) - \tilde{\tau}(x)}{2} \pm \sqrt{\left[\frac{\sigma'(x) - \tilde{\tau}(x)}{2} \right]^2 - \tilde{\sigma}(x) + k\sigma(x)} \quad (10)$$

— полином не выше первой степени. Постоянная k должна быть выбрана из условия, чтобы выражение, стоящее под знаком корня, являлось квадратом полинома первой степени; $\tau(x)$ и λ в уравнении (7) вычисляются по формулам

$$\tau(x) = \tilde{\tau}(x) + 2\pi(x), \quad \lambda = k + \pi'(x). \quad (11)$$

^{*}) За исключением единственного случая, когда при $\sigma(x) = const$ в подкоренном выражении формулы (10) получается полином первой степени. В этом случае решение уравнения (1) может быть выражено через функции Бесселя (см. [80, 182]).

Для большинства задач квантовой механики, допускающих аналитическое решение, среди возможных способов приведения уравнения (1) к виду (7) существует такой, при котором удовлетворяется условие $\int_a^b |y(x)|^2 \rho(x) dx < \infty$ и, тем самым, условие нормировки волновой функции. Имеет место следующая

ТЕОРЕМА. Пусть функция $y = y(x)$ — решение уравнения гипергеометрического типа (7), а функция $\rho(x)$ удовлетворяет уравнению $[\sigma(x)\rho(x)]' = \tau(x)\rho(x)$ и на некотором интервале (a, b) является ограниченной, принимает неотрицательные значения, а на концах интервала (a, b) удовлетворяет условию

$$\sigma(x)\rho(x)x^k|_{x=a,b} = 0 \quad (k = 0, 1, \dots).$$

Тогда нетривиальные решения уравнения (7), удовлетворяющие требованиям ограниченности и квадратичной интегрируемости функции $y(x)\sqrt{\rho(x)}$ на интервале (a, b) , существуют лишь при

$$\lambda = \lambda_n = -n\tau' - \frac{n(n-1)}{2}\sigma'' \quad (n = 0, 1, \dots) \quad (12)$$

и имеют вид

$$y(x, \lambda_n) = y_n(x) = \frac{B_n}{\rho(x)} \frac{d^n}{dx^n} [\sigma^n(x)\rho(x)] \quad (B_n - \text{постоянная}), \quad (13)$$

т.е. являются классическими ортогональными полиномами степени n , которые ортогональны с весом $\rho(x)$ на интервале (a, b) .

Чтобы удовлетворить условиям, налагаемым на функцию $\rho(x)$ для классических ортогональных полиномов, полином $\tau(x)$ должен равняться нулю в некоторой внутренней точке интервала (a, b) и иметь отрицательную производную, если $\sigma(x) > 0$ при $x \in (a, b)$. Действительно, из формулы Родрига (13) для полиномов $y_n(x)$ видно, что $y_1(x) = B_1\tau(x)$, и поэтому $\tau(x)$, как любой ортогональный полином, имеет нуль, принадлежащий интервалу ортогональности (a, b) . Умножая уравнение (8) на $y(x)$ и интегрируя левую часть по частям, для функции $y_1(x)$ получим соотношение

$$\int_a^b \sigma(x)\rho(x)[y_1'(x)]^2 dx = \lambda_1 \int_a^b \rho(x)y_1^2(x) dx.$$

Так как согласно (12) при $n = 1$ имеем $\lambda_1 = -\tau'$, то очевидно, что $\tau' < 0$, если $\sigma(x) > 0$ при $x \in (a, b)$. В результате, требования

ограниченности волновой функции $\psi(\vec{r})$, удовлетворяющей уравнению Шрёдингера (5) и условию нормировки (6), оказываются выполненными [80].

Применим рассмотренный метод для решения некоторых характерных задач квантовой механики.

ПРИМЕР 1. Чтобы определить спектр энергий гармонического осциллятора, найдем для уравнения Шрёдингера (2) такие значения энергии ε , при которых волновая функция $\psi(x)$ удовлетворяет условию нормировки (6).

Поставленная задача принадлежит к рассматриваемому типу задач: $\sigma(x) = 1$, $\tilde{\tau}(x) = 0$, $\tilde{\sigma}(x) = 2\varepsilon - x^2$. Для полинома $\pi(x)$, используя (10), получаем выражение

$$\pi(x) = \pm \sqrt{x^2 - 2\varepsilon + k}.$$

Постоянная k выбирается из условия, чтобы подкоренное выражение имело кратные корни, т.е. $k = 2\varepsilon$. Из двух возможных видов полинома $\pi(x) = \pm x$ следует выбрать такой, для которого функция $\tau(x) = \tilde{\tau}(x) + 2\pi(x)$ имеет отрицательную производную, т.е. выбираем $\tau(x) = -2x$, что соответствует (см. формулы (9)–(11))

$$\pi(x) = -x, \quad \varphi(x) = \exp(-x^2/2), \quad \rho(x) = \exp(-x^2), \quad \lambda = 2\varepsilon - 1.$$

Собственные значения энергии определяются из уравнения (12)

$$\lambda + n\tau' + \frac{n(n-1)}{2}\sigma'' = 0,$$

что дает

$$\varepsilon = \varepsilon_n = n + \frac{1}{2} \quad (n = 0, 1, \dots). \quad (14)$$

Собственные функции $y_n(x)$ находим по формуле (13):

$$y_n(x) = B_n \exp(x^2) \frac{d^n}{dx^n} [\exp(-x^2)]. \quad (15)$$

Если $B_n = (-1)^n$, то функции $y_n(x)$ совпадают с полиномами Эрмита $H_n(x)$. Для волновой функции $\psi(x)$ получаем выражение

$$\psi_n(x) = C_n \exp(-x^2/2) H_n(x), \quad C_n = \frac{1}{\sqrt{\pi 2^n n!}}. \quad (16)$$

В данном случае требование квадратичной интегрируемости волновой функции $\psi(x)$ и функций $y_n(x)\sqrt{\rho(x)}$ совпадают.

2. Решение уравнения Шрёдингера для центрально-симметричного поля. Основной задачей квантовой механики атома является задача о движении электрона в центральном притягивающем поле. Это связано с тем, что описание движения атомных электронов, использующее приближение центрального поля, лежит в основе расчетов различных свойств атомных структур [16, 110, 134]. Такое описание позволяет удовлетворительно понять особенности поведения атомов и найти их энергетические состояния, не решая чрезвычайно трудную квантовомеханическую задачу многих тел.

Чтобы найти волновую функцию $\psi(\vec{r})$ частицы, движущейся в некотором центрально-симметричном поле с потенциальной энергией $U(r)$, требуется решить уравнение Шрёдингера (5)

$$\Delta\psi + \frac{2m}{\hbar^2}[E - U(r)]\psi = 0. \quad (17)$$

Будем искать частные решения уравнения (17) методом разделения переменных в сферических координатах, полагая

$$\psi(\vec{r}) = F(r)W(\vartheta, \varphi).$$

Для функций $F(r)$ и $W(\vartheta, \varphi)$ получим уравнения:

$$\left[\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] W + \mu W = 0, \quad (18)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dF}{dr} \right) + \left[\frac{2m}{\hbar^2} (E - U(r)) - \frac{\mu}{r^2} \right] F(r) = 0 \quad (19)$$

(μ — некоторая постоянная).

Уравнение (18), как можно убедиться после разделения переменных ϑ, φ и использования рассмотренной в п.1 теоремы, имеет решения, удовлетворяющие условиям ограниченности и однозначности для $0 \leq \vartheta \leq \pi$, $0 \leq \varphi \leq 2\pi$, лишь при $\mu = \ell(\ell + 1)$, причем в этом случае $W(\vartheta, \varphi) = (-1)^m Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$, где $Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$ — сферические гармоники порядка ℓ ($\ell = 0, 1, \dots$; $m = 0, \pm 1, \dots, \pm \ell$):

$$Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) = \Theta_{\ell m}(x) \Phi_m(\varphi) \quad (x = \cos \vartheta),$$

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad (m = 0, \pm 1, \dots, \pm \ell),$$

$$\begin{aligned} \Theta_{\ell m}(x) &= C_{\ell m} (1 - x^2)^{m/2} P_{\ell - m}^{(m, n)}(x) = \\ &= \frac{(-1)^{\ell - m}}{2^\ell \ell!} \sqrt{\frac{2\ell + 1}{2} \frac{(\ell + m)!}{(\ell - m)!}} (1 - x^2)^{-m/2} \frac{d^{\ell - m}}{dx^{\ell - m}} (1 - x^2)^\ell \quad (m \geq 0). \end{aligned}$$

Здесь $P_n^{(\alpha, \beta)}(x)$ — полиномы Якоби. При $m < 0$ имеем по определению $\Theta_{\ell, -m}(x) = (-1)^m \Theta_{\ell m}(x)$. Нормировочная постоянная $C_{\ell m}$ для сферических гармоник выбирается простейшим образом, как это сделано, например, в известной монографии Бете и Солпитера [15]:

$$C_{\ell m} = \frac{1}{2^m \ell!} \sqrt{\frac{2\ell+1}{2} (\ell-m)! (\ell+m)!}.$$

Введение в угловую часть волновой функции $W(\vartheta, \varphi)$ фазового множителя $(-1)^m$, как это сделано в большинстве книг по квантовой механике, позволяет записать многие соотношения для операторов углового момента в более простом виде. Так, например, для повышающих и понижающих операторов $L_x \pm iL_y$ имеем (см. § 2):

$$(L_x \pm iL_y)\psi_{\ell m} = \sqrt{(\ell \mp m)(\ell \pm m + 1)} \psi_{\ell, m \pm 1}.$$

Следует также заметить, что в ряде книг по квантовой механике, для того чтобы упростить обозначения, сразу записывают решение уравнения Шрёдингера для центрально-симметричного поля в виде $\psi(\vec{r}) = \frac{1}{r} R_{\ell m}(r) Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$, подразумевая, что $Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$ уже содержит фазовый множитель $(-1)^m$. Однако при рассмотрении уравнения Дирака все равно требуется введение дополнительных фазовых множителей в угловые части каждой из четырех компонент релятивистской волновой функции (см. § 2).

Перейдем к рассмотрению радиальной части волновой функции. Уравнение (19) заменой $R(r) = rF(r)$ сводится к уравнению

$$R'' + \left[\frac{2m}{\hbar^2} (E - U(r)) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] R = 0. \quad (20)$$

Для состояний дискретного спектра волновая функция должна удовлетворять условию нормировки $\int |\psi(\vec{r})|^2 r^2 dr d\Omega = 1$. Так как

$$\int Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) Y_{\ell' m'}^*(\vartheta, \varphi) d\Omega = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'},$$

то условие нормировки для функции $R(r)$ принимает вид

$$\int_0^\infty R^2(r) dr = 1. \quad (21)$$

При этом предполагается, что функция $F(r) = R(r)/r$ должна быть ограничена при $r \rightarrow 0$.

3. Радиальная часть волновой функции в кулоновском поле. Единственным атомом, для которого уравнение Шрёдингера может быть решено точно, является самый простой из всех атомов — атом водорода. Это, однако, не уменьшает, а увеличивает значение точного решения задачи для атома водорода, поскольку аналитические решения, полученные в явном виде, часто могут быть использованы в качестве исходного пункта для проведения приближенных вычислений, относящихся к более сложным квантовомеханическим системам. Кроме того, они необходимы также как тесты для проверки качества вычислительных алгоритмов и программ.

Для квантовомеханического описания атома водорода следует рассмотреть относительное движение электрона (масса m , заряд $-e$) и ядра (масса M , заряд e). Мы решим несколько более общую задачу, считая заряд ядра равным Ze .

Рассматриваемая задача о движении электрона легко сводится к задаче одного тела — частицы с приведенной массой

$$\mu = \frac{mM}{m + M}$$

в кулоновском поле $U(r) = -Ze^2/r$, т.е. к решению уравнения

$$\Delta\psi + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0.$$

Так как $m/M \approx 1/(1836 A) \ll 1$ (A — атомный вес), то в дальнейшем мы будем полагать $\mu = m$.

После перехода к сферическим координатам для радиальной функции $R(r)$, очевидно, получаем уравнение (20). В этом уравнении удобно перейти к безразмерным переменным, используя атомную систему единиц, в которой в качестве единиц заряда, длины и энергии используются заряд электрона e и величины

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} = 0,529 \cdot 10^{-8} \text{ см}, \quad E_0 = \frac{e^2}{a_0} = 27,2 \text{ эВ}.$$

В результате уравнение (20) принимает вид

$$R'' + \left[2 \left(E + \frac{Z}{r} \right) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} \right] R = 0. \quad (22)$$

Требования ограниченности и квадратичной интегрируемости волновой функции $\psi(\vec{r})$ приводят к требованию ограниченности функции $R(r)/r$ при $r \rightarrow 0$ и условию нормировки (21).

Уравнение (22) является частным случаем обобщенного уравнения гипергеометрического типа (1), для которого

$$\sigma(r) = r, \quad \tilde{\tau}(r) = 0, \quad \tilde{\sigma}(r) = 2Er^2 + 2Zr - \ell(\ell + 1).$$

Приведем (22) к уравнению гипергеометрического типа

$$\sigma(r)y'' + \tau(r)y' + \lambda y = 0,$$

полагая $R(r) = \varphi(r)y(r)$, где $\varphi(r)$ является решением уравнения

$$\frac{\varphi'}{\varphi} = \frac{\pi(r)}{\sigma(r)}.$$

Для полинома $\pi(r)$ в данном случае получаем выражение

$$\pi(r) = \frac{1}{2} \pm \sqrt{\frac{1}{4} - 2Er^2 - 2Zr + \ell(\ell + 1) + kr}.$$

Постоянная k должна выбираться из условия, чтобы подкоренное выражение имело кратные корни. В результате получаем следующие возможные значения k :

$$k = 2Z \pm (2\ell + 1)\sqrt{-2E}$$

(из вида потенциала вытекает, что состояния дискретного спектра могут быть лишь при $E < 0$). Из всех возможных видов полинома $\pi(r)$ выбираем такой, для которого функция $\tau(r)$ имеет ноль на интервале $(0, \infty)$ и отрицательную производную. Этим условиям удовлетворяет функция $\tau(r) = 2(\ell + 1 - \sqrt{-2E}r)$, что дает

$$\begin{aligned} k &= 2Z - (2\ell + 1)\sqrt{-2E}, \quad \pi(r) = \ell + 1 - \sqrt{-2E}r, \\ \varphi(r) &= r^{\ell+1} \exp(-\sqrt{-2E}r), \quad \rho(r) = r^{2\ell+1} \exp(-\sqrt{-2E}r), \\ \lambda &= 2 \left[Z - (2\ell + 1)\sqrt{-2E} \right]. \end{aligned}$$

Собственные значения энергии E определяются с помощью (12), т.е.

$$\lambda + n\tau' + \frac{n(n-1)}{2}\sigma'' = 0 \quad (n = 0, 1, \dots),$$

где n — степень полинома $y(r)$ и соответственно число нулей радиальной части волновой функции. Используя полученные выражения для λ и τ , имеем

$$E = -\frac{Z^2}{2(n + \ell + 1)^2}. \quad (23)$$

Величина E полностью определяется числом $n + \ell + 1$, которое называют *главным квантовым числом*.

Число нулей радиальной функции $R(r)$ обычно обозначают через n_r , а главное квантовое число обозначают через n . Чтобы пользоваться этими обозначениями, следует в полученных формулах заменить n на $n - \ell - 1$. Тогда функции $y(r) = y_{n\ell}(r)$ согласно (13) и (23) принимают вид (n — главное квантовое число)

$$y_{n\ell}(r) = \frac{B_{n\ell}}{r^{2\ell+1} \exp\left(-\frac{2Z}{n}r\right)} \frac{d^{n-\ell-1}}{dr^{n-\ell-1}} \left[r^{n+\ell} \exp\left(-\frac{2Z}{n}r\right) \right]$$

и совпадают с точностью до множителя с полиномами Лагерра $L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(x)$, где $x = 2Zr/n$. Для радиальной функции $R(r) = R_{n\ell}(r)$ получаем выражение

$$R_{n\ell}(r) = C_{n\ell} e^{-x/2} x^{\ell+1} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(x). \quad (24)$$

Легко проверить, что функции $R_{n\ell}(r)$ удовлетворяют исходному требованию $\int_0^\infty R_{n\ell}^2(r) dr < \infty$. Постоянную $C_{n\ell}$ найдем из условия нормировки (21):

$$\frac{n}{2Z} C_{n\ell}^2 \int_0^\infty e^{-x} x^{2\ell+2} [L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(x)]^2 dx = 1. \quad (25)$$

Интеграл в (25) можно вычислить, используя рекуррентное соотношение для полиномов Лагерра

$$xL_n^\alpha(x) = -(n+1)L_{n+1}^\alpha(x) + (2n+\alpha+1)L_n^\alpha(x) - (n+\alpha)L_{n-1}^\alpha(x).$$

Отсюда на основании свойства ортогональности полиномов Лагерра получим

$$\int_0^\infty e^{-x} x^{2\ell+2} [L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(x)]^2 dx = 2n \int_0^\infty e^{-x} x^{2\ell+1} [L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(x)]^2 dx = 2nd_{n\ell}^2,$$

где $d_{n\ell}^2$ — квадрат нормы полинома $L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(x)$. Поэтому

$$C_{n\ell} = \sqrt{\frac{Z(n-\ell-1)!}{n^2(n+\ell)!}}. \quad (26)$$

Наиболее простая радиальная функция соответствует случаю $n_r = 0$, т.е. $\ell = n - 1$:

$$R_{n\ell}(r) = \frac{1}{\ell+1} \sqrt{\frac{Z}{(2\ell+1)!}} e^{-x/2} x^{\ell+1}.$$

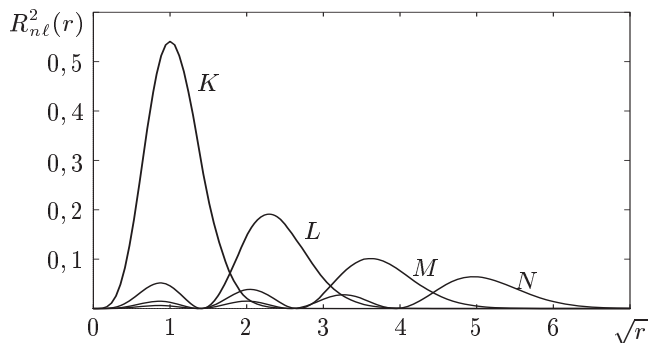


Рис. Д.1. Распределение электронного заряда в атоме водорода для K, L, M, N оболочек при $\ell = 0$ в зависимости от $x = \sqrt{r}$. Положение главного максимума соответствует среднему расстоянию между электроном и ядром

Наиболее сложный вид радиальная функция имеет при $\ell = 0$: у нее максимально возможное число нулей при заданном главном квантовом числе n . Однако зависимость волновой функции от углов ϑ , φ в этом случае будет наиболее простой: при $\ell = 0$ волновая функция будет сферически-симметричной, так как $Y_{00}(\vartheta, \varphi) = 1/\sqrt{4\pi}$. На рис. Д.1 представлено распределение электронного заряда $R_{nl}^2(r)$ для некоторых состояний атома водорода при $\ell = 0$ для оболочек с главными квантовыми числами $n = 1, 2, 3, 4$, т.е. для K, L, M, N оболочек.

ПРИМЕР 2. Зная радиальные функции $R_{nl}(r)$, можно вычислять различные характеристики водородоподобного атома, в частности, среднее расстояние между ядром и электроном в состоянии с квантовыми числами n , ℓ :

$$\langle r_{nl} \rangle = \int_0^\infty r R_{nl}^2(r) dr = C_{nl}^2 \left(\frac{n}{2Z} \right)^2 \int_0^\infty e^{-x} x^{2\ell+1} [x L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(x)]^2 dx.$$

Для вычисления интеграла достаточно воспользоваться рекуррентным соотношением для полиномов Лагерра и их ортогональностью:

$$\langle r_{nl} \rangle = \frac{1}{2Z} [3n^2 - \ell(\ell + 1)]. \quad (27)$$

Знание волновых функций позволяет получить некоторое зрительное представление об атоме водорода с электроном в различных возбужденных состояниях. На рис. Д.2 изображено распределение радиальной электронной плотности $R_{nl}^2(r) |Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)|^2$ для состояний

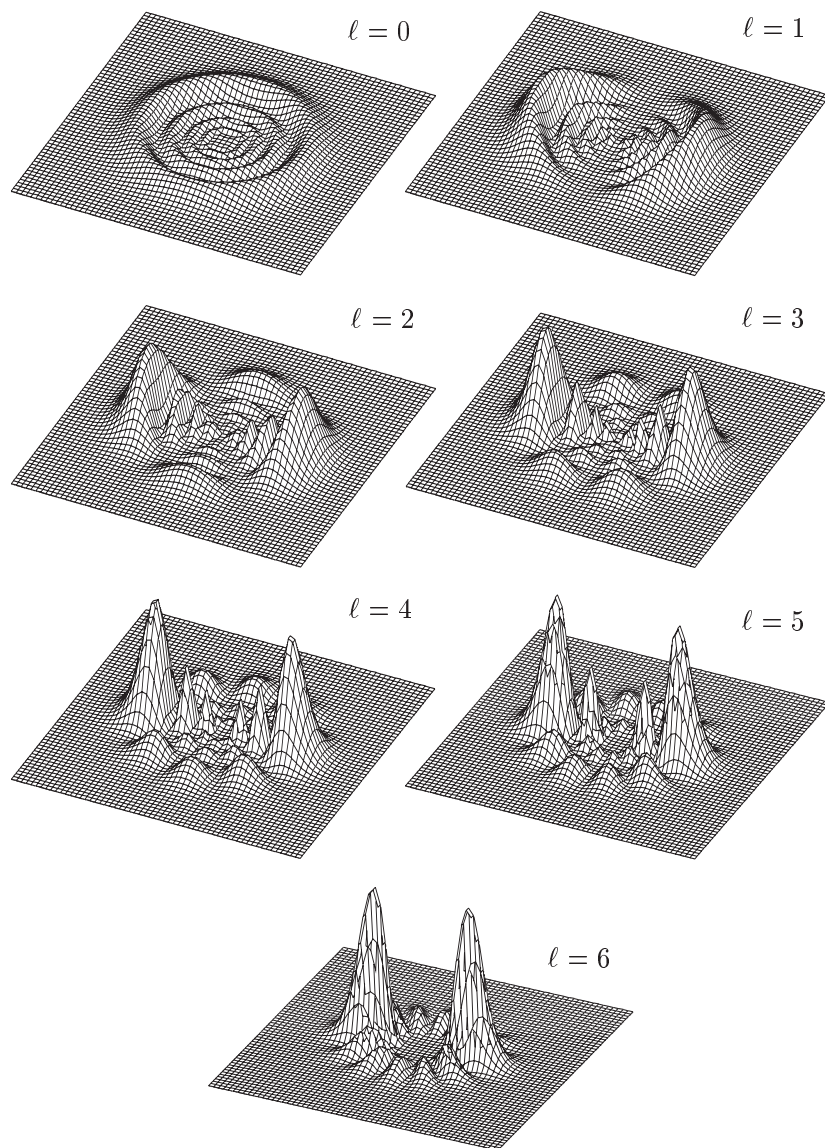


Рис. Д.2. Пространственное распределение электронного заряда в атоме водорода для состояний $n = 7$, $\ell = 0, 1, \dots, n - 1$ при $m = 0$. На графиках изображена функция $z = f(x, y)$, где $x = r \cos \vartheta$, $y = r \sin \vartheta$, $f(x, y) = R_{n\ell}^2(r) P_\ell^2(\cos \vartheta)$

атома водорода с $n = 7$, $m = 0$ при $\ell = 0, 1, \dots, 6$. На каждом из рисунков показаны значения функции $R_{n\ell}^2(r)P_\ell^2(\cos \vartheta)$ на плоскости, проходящей через ядро.

Линии, где плотность заряда равна нулю, имеют вид концентрических окружностей, центр которых совпадает с ядром, и прямых, проходящих через ядро. В трехмерном пространстве эти линии были бы сферами или конусами соответственно.

Объяснить монотонность возрастания и убывания последовательных максимумов радиальной электронной плотности вдоль прямых, проходящих через ядро по направлению ϑ , и на окружностях заданного радиуса r можно, исследуя поведение функций $R_{n\ell}^2(r)$ и $P_\ell^2(\cos \vartheta)$. Для этого рассмотрим дифференциальное уравнение вида

$$[k(x)y']' + q(x)y = 0,$$

частными решениями которого являются функции $P_\ell(x)$ ($x = \cos \vartheta$) и $R_{n\ell}(r) = C_{n\ell}x^{\ell+1}e^{-x/2}L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(x)$ ($x = 2r/n$) при соответствующих $k(x)$ и $q(x)$. Чтобы исследовать качественное поведение функции $y(x)$ на интервале, где $k(x) > 0$, $q(x) > 0$, удобно ввести функцию

$$v(x) = y^2(x) + a(x)[k(x)y'(x)]^2,$$

для которой множитель $a(x)$ подбирается специальным образом. Имеем

$$v'(x) = a'(x)[k(x)y']^2 + 2yy'[1 - a(x)k(x)q(x)].$$

Если выбрать $a(x)$ из условия $1 - a(x)k(x)q(x) = 0$, то получим

$$v(x) = y^2(x) + \frac{k(x)}{q(x)}[y'(x)]^2, \quad v'(x) = \left[\frac{1}{k(x)q(x)} \right]' [k(x)y'(x)]^2.$$

Отсюда видно, что области монотонного возрастания и убывания функции $v(x)$ будут совпадать с аналогичными областями для функции $1/(k(x)q(x))$. Заметим, что значения функций $v(x)$ и $y^2(x)$ равны друг другу в точках максимума функции $y^2(x)$ и в точках, где $k(x) = 0$. Это позволяет найти области, в которых последовательные максимумы функций $P_\ell^2(x)$ и $R_{n\ell}^2(r)$ будут возрастать или убывать. Так, например, для полиномов Лежандра $P_\ell(x)$

$$k(x) = 1 - x^2, \quad q(x) = \ell(\ell + 1), \quad v'(x) = \frac{2x}{\ell(\ell + 1)}[y'(x)]^2.$$

Поэтому при $0 \leq \vartheta < \pi/2$ величины последовательных максимумов функции $P_\ell^2(\cos \vartheta)$ убывают с ростом ϑ , а при $\pi/2 < \vartheta \leq \pi$ —

возрастают. Аналогично исследуется поведение функции $R_{n\ell}^2(r)$: при $r > \ell(\ell+1)/Z$ последовательные максимумы возрастают (см. рис. Д.1 и Д.2).

ПРИМЕР 3. Найдём электростатический потенциал, создаваемый в фиксированной точке пространства водородоподобным атомом, используя водородоподобные волновые функции.

Пусть электрон, движущийся в кулоновском поле ядра с зарядом Z , находится в стационарном состоянии с волновой функцией $\psi_{n\ell m}(\vec{r})$. Если считать ядро неподвижным и находящимся в точке $r = 0$, то потенциал ядра равен Z/r . Поэтому для среднего потенциала $V(r)$, который создается в точке r электроном и ядром, получим

$$V(r) = \frac{Z}{r} - \int \frac{|\psi_{n\ell m}(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} (r')^2 dr' d\Omega'.$$

При вычислении интеграла воспользуемся производящей функцией для полиномов Лежандра и теоремой сложения для сферических гармоник:

$$\begin{aligned} \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} &= \sum_{s=0}^{\infty} \frac{r_{<}^s}{r_{>}^{s+1}} P_s(\cos \omega) = \\ &= \sum_{s=0}^{\infty} \frac{r_{<}^s}{r_{>}^{s+1}} \left[\frac{4\pi}{2s+1} \sum_{m'=-s}^s Y_{sm'}^*(\vartheta', \varphi') Y_{sm'}(\vartheta, \varphi) \right], \end{aligned}$$

где ω — угол между векторами $\vec{r}$ и $\vec{r}'$, $r_{<} = \min(r, r')$, $r_{>} = \max(r, r')$. Так как

$$\psi_{n\ell m}(\vec{r}') = \frac{1}{r'} R_{n\ell}(r') (-1)^m Y_{\ell m}(\vartheta', \varphi'),$$

то

$$\begin{aligned} \int \frac{|\psi_{n\ell m}(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} (r')^2 dr' d\Omega' &= \sum_{s=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2s+1} \sum_{m'} Y_{sm'}(\vartheta, \varphi) \int \frac{r_{<}^s}{r_{>}^{s+1}} R_{n\ell}^2(r') dr' \times \\ &\times \int Y_{\ell m}(\vartheta', \varphi') Y_{\ell m}^*(\vartheta', \varphi') Y_{sm'}^*(\vartheta', \varphi') d\Omega'. \quad (28) \end{aligned}$$

Если использовать явный вид сферических гармоник

$$Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \Theta_{\ell m}(\cos \vartheta),$$

то интегрирование по φ' приводит к тому, что в сумме по m' остается лишь одно слагаемое, соответствующее $m' = 0$, что дает

$$V(r) = \frac{Z}{r} - \sum_{s=0}^{\infty} \frac{4\pi}{2s+1} Y_{s0}(\vartheta, \varphi) \int_0^{\infty} \frac{r_{\leq}^s}{r_{>}^{s+1}} R_{n\ell}^2(r') dr' \times \\ \times \int Y_{\ell m}(\vartheta', \varphi') Y_{\ell m}^*(\vartheta', \varphi') Y_{s0}^*(\vartheta', \varphi') d\Omega'.$$

Интеграл по dr' можно представить в виде

$$\int_0^{\infty} \frac{r_{\leq}^s}{r_{>}^{s+1}} R_{n\ell}^2(r') dr' = \frac{1}{r^{s+1}} \int_0^r (r')^s R_{n\ell}^2(r') dr' + r^s \int_r^{\infty} \frac{R_{n\ell}^2(r')}{(r')^{s+1}} dr'.$$

Интеграл от произведения трех сферических гармоник сводится к интегралу от произведения трех функций $\Theta_{\ell m}(\cos \vartheta)$:

$$\int Y_{\ell m}(\vartheta', \varphi') Y_{\ell m}^*(\vartheta', \varphi') Y_{s0}^*(\vartheta', \varphi') d\Omega' = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-1}^1 \Theta_{\ell m}^2(x) \Theta_{s0}(x) dx.$$

Последний интеграл отличен от нуля лишь при $s = 0, 2, \dots, 2\ell$, т.е. сумма по s в (28) содержит конечное число слагаемых. Это следует из связи функций $\Theta_{\ell m}(x)$ с ортогональными полиномами:

$$\Theta_{\ell m}(x) = C_{\ell m} (1-x^2)^{m/2} P_{\ell-m}^{(m,m)}(x).$$

Здесь $P_n^{(\alpha,\beta)}(x)$ — полином Якоби, который при $\alpha = \beta = 0$ совпадает с полиномом Лежандра $P_n(x)$, $C_{\ell m}$ — некоторая постоянная. Поэтому

$$\Theta_{\ell m}^2(x) \Theta_{s0}(x) = C_{\ell m}^2 (1-x^2)^m \left[P_{\ell-m}^{(m,m)}(x) \right]^2 P_s(x).$$

Известно, что ортогональный полином (и, в частности, полином Лежандра) ортогонален любому полиному меньшей степени. Отсюда видно, что при $s > 2\ell$ рассматриваемый интеграл равен нулю. Далее, так как при нечетных s подинтегральная функция является нечетной в силу свойства

$$P_s(-x) = (-1)^s P_s(x),$$

то при нечетных s интеграл будет также равен нулю.

В том случае, когда электрон находится в основном состоянии ($n = 1$, $\ell = 0$), все интегралы легко берутся. В результате получаем

$$V(r) = \frac{Z-1}{r} + \left(Z + \frac{1}{r}\right) \exp(-2Zr). \quad (29)$$

При малых r , как и следовало ожидать, $V(r) \approx Z/r$, а при $r \rightarrow \infty$ имеем $V(r) \approx (Z-1)/r$ (потенциал ядра, заэкранированного электроном).

Заметим, что интеграл от произведения трех сферических гармоник $Y_{\ell_1 m_1}(\vartheta, \varphi) Y_{\ell_2 m_2}(\vartheta, \varphi) Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)$ может быть выражен через коэффициенты Клебша–Гордана $C_{\ell_1 m_1 \ell_2 m_2}^{\ell m} = \langle \ell_1 m_1 \ell_2 m_2 | \ell m \rangle$, для которых существуют таблицы и множество различного вида формул [24]. Коэффициенты Клебша–Гордана (и родственные им коэффициенты Рака) удивительно просто связаны с классическими ортогональными полиномами дискретной переменной на линейной и квадратичной сетках [81, 183]. Эта связь позволяет, используя основные свойства ортогональных полиномов, изучить свойства коэффициентов векторного сложения и вывести необходимые формулы.

§ 2. Решение уравнения Дирака для кулоновского поля

Для атомов с большими атомными номерами Z энергии электронов становятся сравнимыми с энергией покоя mc^2 . В этих случаях при нахождении уровней энергии и волновых функций необходимо переходить к уравнению Дирака. Уравнение Дирака для электрона в центрально-симметричном поле с потенциальной энергией $U(r)$ имеет вид [15, 34]

$$\hat{H}\Psi = \left[c(\hat{\alpha}\hat{p}) + mc^2\hat{\beta} + U(r) \right] \Psi = E\Psi,$$

где Ψ — четырехкомпонентная волновая функция

$$\Psi = \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix}, \quad (\hat{\alpha}\hat{p}) = \sum_{k=1}^3 \hat{\alpha}_k \hat{p}_k \quad \left(\hat{p}_k = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x_k} \right),$$

$$\hat{\alpha}_k = \begin{pmatrix} O & \sigma_k \\ \sigma_k & O \end{pmatrix}, \quad \hat{\beta} = \begin{pmatrix} I & O \\ O & -I \end{pmatrix}, \quad I = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad O = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

В качестве σ_k обычно используют двумерные матрицы Паули

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Выпишем уравнения Дирака для каждой из компонент волновой функции:

$$\begin{aligned} -\frac{i}{\hbar c} (E - U(r) - E_0) \Psi_1 + \frac{\partial \Psi_3}{\partial z} + \left(\frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} \right) \Psi_4 &= 0, \\ -\frac{i}{\hbar c} (E - U(r) - E_0) \Psi_2 - \frac{\partial \Psi_4}{\partial z} + \left(\frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} \right) \Psi_3 &= 0, \\ -\frac{i}{\hbar c} (E - U(r) + E_0) \Psi_3 + \frac{\partial \Psi_1}{\partial z} + \left(\frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} \right) \Psi_2 &= 0, \\ -\frac{i}{\hbar c} (E - U(r) + E_0) \Psi_4 - \frac{\partial \Psi_2}{\partial z} + \left(\frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} \right) \Psi_1 &= 0 \end{aligned}$$

($E_0 = mc^2$ — энергия покоя электрона).

Если воспользоваться релятивистской системой единиц, в которой масса электрона m , постоянная Планка $\hbar$ и скорость света c равны единице, то уравнения Дирака для электрона в кулоновском поле $U(r) = -(Ze^2/r)$ примут вид

$$\begin{aligned} -i \left(E + \frac{\mu}{r} - 1 \right) \Psi_1 + \frac{\partial \Psi_3}{\partial z} + \left(\frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} \right) \Psi_4 &= 0, \\ -i \left(E + \frac{\mu}{r} - 1 \right) \Psi_2 - \frac{\partial \Psi_4}{\partial z} + \left(\frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} \right) \Psi_3 &= 0, \\ -i \left(E + \frac{\mu}{r} + 1 \right) \Psi_3 + \frac{\partial \Psi_1}{\partial z} + \left(\frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} \right) \Psi_2 &= 0, \\ -i \left(E + \frac{\mu}{r} + 1 \right) \Psi_4 - \frac{\partial \Psi_2}{\partial z} + \left(\frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} \right) \Psi_1 &= 0. \end{aligned} \tag{1}$$

Здесь $\mu = \alpha Z$, $\alpha = e^2/(\hbar c)$ — постоянная тонкой структуры, $1/\alpha = 137,036$, энергия E включает энергию покоя mc^2 ($0 < E < 1$).

1. Система уравнений для радиальных частей волновых функций. В сферических координатах (r, ϑ, φ) переменные в системе уравнений (1) можно разделить, если воспользоваться тем, что угловой момент частицы в центрально-симметричном поле сохраняется и можно построить собственные функции, соответствующие определенным собственным значениям операторов $\hat{H}$, $\hat{J}^2$ и $\hat{J}_z$ ($\hat{J}^2$ — оператор квадрата углового момента, $\hat{J}_z$ — оператор проекции углового момента на ось z ; оператор углового момента $\hat{J}$ складывается из оператора орбитального момента $\hat{L}$ и оператора спинного момента $\hat{S}$). Если частица

со спином $1/2$ находится в состоянии, где ее полный момент равен j , то ее орбитальный момент может иметь два значения $\ell = j - 1/2$ и $\ell = j + 1/2$.

В соответствии с этим волновую функцию состояния, в котором полный момент частицы равен j , а его проекция на ось z равна m , можно представить с помощью коэффициентов Клебша–Гордана в виде суммы произведений пространственной и спиновой частей волновой функции частицы, то есть в виде

$$\begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \end{pmatrix} = \sum_{m_\ell, m_s} C_{\ell m_\ell \frac{1}{2} m_s}^{jm} f_{N\ell j}(r) W_{\ell m_\ell}(\vartheta, \varphi) \chi_{sm_s}(\sigma), \quad (2)$$

$$\begin{pmatrix} \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix} = \sum_{m_{\ell'}, m_s} C_{\ell' m_{\ell'} \frac{1}{2} m_s}^{jm} (-1)^{(\ell - \ell' + 1)/2} g_{N\ell' j}(r) W_{\ell' m_{\ell'}}(\vartheta, \varphi) \chi_{sm_s}(\sigma). \quad (3)$$

Здесь спиновые волновые функции $\chi_{sm_s}(\sigma)$ представляют собой двухкомпонентные базисные спиноры, соответствующие $s = 1/2$, $m_s = \pm 1/2$ (σ — спиновая переменная):

$$\chi_{1/2, 1/2} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_{1/2, -1/2} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix};$$

$W_{\ell m_\ell}(\vartheta, \varphi) = i^\ell (-1)^{m_\ell} Y_{\ell m_\ell}(\vartheta, \varphi)$ — угловые части волновых функций; $f_{N\ell j}(r)$ и $(-1)^{(\ell - \ell' + 1)/2} g_{N\ell' j}(r)$ — радиальные части волновых функций (индекс N связан с числом нулей функции $f_{N\ell j}(r)$); $C_{\ell m_\ell \frac{1}{2} m_s}^{jm} = \langle \ell m_\ell \frac{1}{2} m_s | j m \rangle$ — коэффициенты Клебша–Гордана ($m = m_\ell + m_s$).

Угловые части волновой функции удовлетворяют соотношению

$$(\hat{L}_x \pm i\hat{L}_y) W_{\ell m_\ell}(\vartheta, \varphi) = [(\ell \mp m_\ell)(\ell \pm m_\ell + 1)]^{1/2} W_{\ell, m_\ell \pm 1}(\vartheta, \varphi).$$

Для выполнения последнего соотношения в угловую часть волновой функции $W_{\ell m_\ell}(\vartheta, \varphi)$ вводится множитель $(-1)^{m_\ell}$, если сферические гармоники $Y_{\ell m_\ell}(\vartheta, \varphi)$ нормированы простейшим образом [15, 182]. Множитель i^ℓ введен для того, чтобы функции $f(r) = f_{N\ell j}(r)$ и $g(r) = g_{N\ell' j}(r)$ удовлетворяли дифференциальным уравнениям с вещественными коэффициентами. Как будет видно из дальнейшего, введение в (3) множителя $(-1)^{(\ell - \ell' + 1)/2}$ в радиальную часть волновой функции позволяет получить систему уравнений для радиальных частей волновых функций $f(r)$ и $g(r)$ в едином виде как для $\ell = j - 1/2$, так и для $\ell = j + 1/2$. Заметим, что при заданных значениях j, m и ℓ в уравнении (3) следует полагать $\ell' = 2j - \ell$. Это связано с тем, что после подстановки выражений (2) для Ψ_1 и Ψ_2 в последние два уравнения

Дирака (1) мы получаем для Ψ_3 и Ψ_4 представление (3) при $\ell' = 2j - \ell$ (см. ниже формулы (6) и (7)). Поэтому радиальная часть волновой функции $g_{N\ell'j}(r)$ в дальнейшем обозначается $g_{N\ell j}(r)$.

Напомним, что в уравнениях (2) и (3) j — квантовое число, характеризующее полный угловой момент электрона ($j = 1/2, 3/2, \dots$). Квантовое число m принимает полуцелые значения в пределах от $-j$ до j . Очевидно, что при $\ell = j \mp 1/2$ имеем $\ell' = j \pm 1/2$. Значения коэффициентов Клебша–Гордана $C_{\ell m_\ell \frac{1}{2} m_s}^{jm}$ ($m = m_\ell + m_s$) приведены в табл. Д.1.

Если подставить в (2) и (3) выражения для спиновых и угловых частей волновых функций $\chi_{sm_s}(\sigma)$, $W_{\ell m_\ell}(\vartheta, \varphi)$, $W_{\ell' m_{\ell'}}(\vartheta, \varphi)$, а также значения коэффициентов Клебша–Гордана, то при $\ell = j - 1/2$ получим

$$\begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix} = (-1)^{m+1/2} i^\ell \begin{pmatrix} -\sqrt{\frac{j+m}{2j}} f_{N\ell j}(r) Y_{\ell, m-1/2}(\vartheta, \varphi) \\ \sqrt{\frac{j-m}{2j}} f_{N\ell j}(r) Y_{\ell, m+1/2}(\vartheta, \varphi) \\ \sqrt{\frac{j-m+1}{2j+2}} i g_{N\ell j}(r) Y_{\ell+1, m-1/2}(\vartheta, \varphi) \\ \sqrt{\frac{j+m+1}{2j+2}} i g_{N\ell j}(r) Y_{\ell+1, m+1/2}(\vartheta, \varphi) \end{pmatrix}. \quad (4)$$

Аналогично, полагая в (2) и (3) $\ell = j + 1/2$, находим

$$\begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \Psi_3 \\ \Psi_4 \end{pmatrix} = (-1)^{m+1/2} i^\ell \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{j-m+1}{2j+2}} f_{N\ell j}(r) Y_{\ell, m-1/2}(\vartheta, \varphi) \\ \sqrt{\frac{j+m+1}{2j+2}} f_{N\ell j}(r) Y_{\ell, m+1/2}(\vartheta, \varphi) \\ \sqrt{\frac{j+m}{2j}} i g_{N\ell j}(r) Y_{\ell-1, m-1/2}(\vartheta, \varphi) \\ -\sqrt{\frac{j-m}{2j}} i g_{N\ell j}(r) Y_{\ell-1, m+1/2}(\vartheta, \varphi) \end{pmatrix}. \quad (5)$$

В результате подстановки (4) и (5) в систему уравнений (1) после

Таблица Д.1. Значения коэффициентов Клебша–Гордана $C_{\ell m \ell \frac{1}{2} m_s}^{jm}$

m_s j	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
$\ell + \frac{1}{2}$	$\sqrt{\frac{j+m}{2j}}$	$\sqrt{\frac{j-m}{2j}}$
$\ell - \frac{1}{2}$	$-\sqrt{\frac{j-m+1}{2j+2}}$	$\sqrt{\frac{j+m+1}{2j+2}}$

использования приведенных в [15] следующих формул

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial z} [f(r)Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)] = & \\
 = & \sqrt{\frac{(\ell+m+1)(\ell-m+1)}{(2\ell+3)(2\ell+1)}} Y_{\ell+1,m}(\vartheta, \varphi) \left[\frac{df}{dr} - \ell \frac{f(r)}{r} \right] + \\
 & + \sqrt{\frac{(\ell+m)(\ell-m)}{(2\ell+1)(2\ell-1)}} Y_{\ell-1,m}(\vartheta, \varphi) \left[\frac{df}{dr} + (\ell+1) \frac{f(r)}{r} \right], \quad (6)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial}{\partial x} \pm i \frac{\partial}{\partial y} \right) [f(r)Y_{\ell m}(\vartheta, \varphi)] = & \\
 = & \pm \sqrt{\frac{(\ell \pm m + 2)(\ell \pm m + 1)}{(2\ell+3)(2\ell+1)}} Y_{\ell+1, m \pm 1}(\vartheta, \varphi) \left[\frac{df}{dr} - \ell \frac{f(r)}{r} \right] \mp \\
 \mp & \sqrt{\frac{(\ell \mp m)(\ell \mp m - 1)}{(2\ell+1)(2\ell-1)}} Y_{\ell-1, m \pm 1}(\vartheta, \varphi) \left[\frac{df}{dr} + (\ell+1) \frac{f(r)}{r} \right] \quad (7)
 \end{aligned}$$

получаем систему уравнений для $f(r) = f_{N\ell j}(r)$ и $g(r) = g_{N\ell j}(r)$:

$$\begin{aligned}
 f' + \frac{1+\kappa}{r} f - \left(E + 1 + \frac{\mu}{r} \right) g &= 0, \\
 g' + \frac{1-\kappa}{r} g + \left(E - 1 + \frac{\mu}{r} \right) f &= 0,
 \end{aligned} \quad (8)$$

где $\mu = \alpha Z$, постоянная $\varkappa$ зависит от ℓ :

$$\varkappa = \begin{cases} -(\ell + 1) & \text{при } \ell = j - 1/2, \\ \ell & \text{при } \ell = j + 1/2. \end{cases}$$

Очевидно, что $|\varkappa| = j + 1/2$. Заметим, что в нерелятивистском приближении $|f(r)| \gg |g(r)|$ (в дальнейшем это будет показано, см. п. 5).

Функции $f(r)$ и $g(r)$ для состояний дискретного спектра должны удовлетворять условию нормировки

$$\int_0^\infty r^2 [f^2(r) + g^2(r)] dr = 1, \quad (9)$$

вытекающему из условия нормировки четырехкомпонентной волновой функции Ψ .

2. Приведение системы уравнений для радиальных функций к уравнениям гипергеометрического типа. Запишем систему уравнений (8) в матричной форме. Пусть

$$u = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f(r) \\ g(r) \end{pmatrix}.$$

Тогда

$$u' = Au, \quad (10)$$

где

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1+\varkappa}{r} & 1+E+\frac{\mu}{r} \\ 1-E-\frac{\mu}{r} & -\frac{1-\varkappa}{r} \end{pmatrix}.$$

Для нахождения функции $u_1(r)$ исключим из системы уравнений (10) функцию $u_2(r)$. В результате для функции $u_1(r)$ получим дифференциальное уравнение второго порядка

$$u_1'' - \left(a_{11} + a_{22} + \frac{a'_{12}}{a_{12}} \right) u_1' + \left(a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} - a'_{11} - \frac{a'_{12}}{a_{12}}a_{11} \right) u_1 = 0. \quad (11)$$

Аналогично, исключая $u_1(r)$, получим уравнение для функции $u_2(r)$:

$$u_2'' - \left(a_{11} + a_{22} + \frac{a'_{21}}{a_{21}} \right) u_2' + \left(a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} - a'_{22} + \frac{a'_{21}}{a_{21}}a_{22} \right) u_2 = 0. \quad (12)$$

Коэффициенты матрицы A имеют вид

$$a_{ik} = b_{ik} + \frac{c_{ik}}{r},$$

где b_{ik} и c_{ik} — некоторые постоянные. Уравнения (11) и (12) не являются обобщенными уравнениями гипергеометрического типа (см. формулу (1) из § 1). Это связано с тем, что

$$\frac{a'_{12}}{a_{12}} = -\frac{c_{12}}{c_{12}r + b_{12}r^2},$$

в силу чего в уравнении (11) коэффициенты при $u'_1(r)$ и $u_1(r)$ имеют вид

$$a_{11} + a_{22} + \frac{a'_{12}}{a_{12}} = \frac{p_1(r)}{r} - \frac{c_{12}}{c_{12}r + b_{12}r^2} \quad (b_{12} = 1 + E \neq 0, \quad c_{12} = \mu \neq 0),$$

$$a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} - a'_{11} + \frac{a'_{12}}{a_{12}}a_{11} = \frac{p_2(r)}{r^2} - \frac{c_{12}}{c_{12}r + b_{12}r^2} \frac{c_{11} + b_{11}r}{r}$$

($p_1(r)$ и $p_2(r)$ — полиномы не выше первой и второй степени).

Уравнение (11) было бы обобщенным уравнением гипергеометрического типа, для которого $\sigma(r) = r$, если бы коэффициенты b_{12} или c_{12} равнялись нулю. В связи с этим удобно воспользоваться следующими соображениями. При линейном преобразовании

$$\begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \end{pmatrix} = T \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \end{pmatrix}$$

с невырожденной матрицей T , не зависящей от r , мы получаем систему уравнений относительно функций $v_1(r)$ и $v_2(r)$ того же вида, что и исходная. Действительно, вместо уравнения (10) мы получаем уравнение

$$v' = \tilde{A}v,$$

где

$$\tilde{A} = TAT^{-1} = \begin{pmatrix} \tilde{a}_{11} & \tilde{a}_{12} \\ \tilde{a}_{21} & \tilde{a}_{22} \end{pmatrix}.$$

Коэффициенты $\tilde{a}_{ik}$ являются, очевидно, линейными комбинациями коэффициентов a_{ik} . Поэтому они также имеют вид

$$\tilde{a}_{ik} = \tilde{b}_{ik} + \frac{\tilde{c}_{ik}}{r}$$

($\tilde{b}_{ik}$ и $\tilde{c}_{ik}$ — некоторые постоянные). Следовательно, уравнения для функций $v_1(r)$ и $v_2(r)$ будут аналогичны уравнениям (11) и (12):

$$v'_1 - \left(\tilde{a}_{11} + \tilde{a}_{22} + \frac{\tilde{a}'_{12}}{\tilde{a}_{12}} \right) v'_1 + \left(\tilde{a}_{11}\tilde{a}_{22} - \tilde{a}_{12}\tilde{a}_{21} - \tilde{a}'_{11} + \frac{\tilde{a}'_{12}}{\tilde{a}_{12}}\tilde{a}_{11} \right) v_1 = 0, \quad (14)$$

$$v'_2 - \left(\tilde{a}_{11} + \tilde{a}_{22} + \frac{\tilde{a}'_{21}}{\tilde{a}_{21}} \right) v'_2 + \left(\tilde{a}_{11}\tilde{a}_{22} - \tilde{a}_{12}\tilde{a}_{21} - \tilde{a}'_{22} + \frac{\tilde{a}'_{21}}{\tilde{a}_{21}}\tilde{a}_{22} \right) v_2 = 0. \quad (15)$$

Чтобы уравнение (14) было обобщенным уравнением гипергеометрического типа, достаточно положить $\tilde{b}_{12} = 0$, либо $\tilde{c}_{12} = 0$. Аналогично для уравнения (15) получаем условие: $\tilde{b}_{21} = 0$, либо $\tilde{c}_{21} = 0$. Эти условия накладывают определенные ограничения на выбор матрицы T . Пусть

$$T = \begin{pmatrix} \alpha & \beta \\ \gamma & \delta \end{pmatrix}.$$

Тогда

$$T^{-1} = \frac{1}{\Delta} \begin{pmatrix} \delta & -\beta \\ -\gamma & \alpha \end{pmatrix}, \quad \Delta = \alpha\delta - \beta\gamma,$$

$$\tilde{A} = \frac{1}{\Delta} \begin{pmatrix} a_{11}\alpha\delta - a_{12}\alpha\gamma + a_{21}\beta\delta - a_{22}\beta\gamma & a_{12}\alpha^2 - a_{21}\beta^2 + (a_{22} - a_{11})\alpha\beta \\ a_{21}\delta^2 - a_{12}\gamma^2 + (a_{11} - a_{22})\gamma\delta & -a_{11}\beta\gamma + a_{12}\alpha\gamma - a_{21}\beta\delta + a_{22}\alpha\delta \end{pmatrix}.$$

Существует несколько возможностей для выбора величин $\alpha, \beta, \gamma, \delta$. В книгах по квантовой механике фактически рассматривается лишь одна из возможностей, соответствующая условиям $\tilde{b}_{12} = 0$, $\tilde{b}_{21} = 0$. Мы рассмотрим случай, когда постоянные $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ выбираются из условий $\tilde{c}_{12} = 0$, $\tilde{c}_{21} = 0$, которые дают $2\kappa\alpha\beta + \mu(\alpha^2 + \beta^2) = 0$, $2\kappa\gamma\delta + \mu(\gamma^2 + \delta^2) = 0$ (впоследствии будет показано, что это требование предпочтительнее требования $\tilde{b}_{12} = 0$, $\tilde{b}_{21} = 0$). Условия $\tilde{c}_{12} = 0$, $\tilde{c}_{21} = 0$ будут удовлетворены, если выбрать матрицу T в виде

$$T = \begin{pmatrix} \mu & \nu - \kappa \\ \nu - \kappa & \mu \end{pmatrix},$$

где $\mu = \alpha Z$, $\nu = \sqrt{\kappa^2 - \mu^2}$. В результате приходим к следующей системе уравнений для функций $v_1(r)$ и $v_2(r)$:

$$v'_1 = \left(-\frac{\nu + 1}{r} + \frac{E\mu}{\nu} \right) v_1 + \left(1 + \frac{E\kappa}{\nu} \right) v_2, \quad (16)$$

$$v_2' = \left(1 - \frac{E\kappa}{\nu}\right) v_1 + \left(\frac{\nu-1}{r} - \frac{E\mu}{\nu}\right) v_2. \quad (17)$$

Если $1 + E\kappa/\nu \neq 0$, то из системы уравнений (16) и (17) можно исключить функцию $v_2(r)$ и получить дифференциальное уравнение для функции $v_1(r)$:

$$v_1'' + \frac{2}{r}v_1' + \frac{(E^2 - 1)r^2 + 2E\mu r - \nu(\nu + 1)}{r^2} v_1 = 0. \quad (18)$$

Пусть теперь $1 + E\kappa/\nu = 0$, т.е. $E = -\nu/\kappa$, что возможно лишь при $\kappa < 0$, так как $\nu > 0$ и $E > 0$, т.е. когда $\ell = j - 1/2$. В этом случае решение уравнения (16) имеет вид

$$v_1(r) = C_1 r^{-\nu-1} e^{E\mu r/\nu}.$$

Функция $v_1(r)$ удовлетворяет условию нормировки (9) лишь при $C_1 = 0$. При этом для функции $v_2(r)$ из (17) получаем выражение

$$v_2(r) = C_2 r^{\nu-1} e^{-E\mu r/\nu}. \quad (19)$$

Функция $v_2(r)$ при $C_2 \neq 0$, очевидно, удовлетворяет условиям задачи.

3. Уравнения гипергеометрического типа для состояний дискретного спектра и их решение. Рассмотрим уравнение (18). Выясним предварительно поведение функции $v_1(r)$ при малых r . Так как при $r \rightarrow 0$

$$|(E^2 - 1)r^2 + 2E\mu r| \ll \nu(\nu + 1),$$

то в окрестности точки $r = 0$ поведение функции $v_1(r)$ будет приближенно описываться уравнением Эйлера

$$r^2 v_1'' + 2r v_1' - \nu(\nu + 1) v_1 = 0,$$

решение которого имеет вид

$$v_1(r) = C_1 r^\nu + C_2 r^{-\nu-1}.$$

Из условий, налагаемых на функцию $v_1(r)$, вытекает, что $C_2 = 0$. Поэтому при $r \sim 0$ имеем $v_1(r) \approx C_1 r^\nu$.

Уравнение (18) является обобщенным уравнением гипергеометрического типа, для которого $\sigma(r) = r$, $\tilde{\tau}(r) = 2$, $\tilde{\sigma}(r) = (E^2 - 1)r^2 + 2E\mu r - \nu(\nu + 1)$. Приведем уравнение (18) к уравнению гипергеометрического типа заменой $v_1 = \varphi(r)y$, где $\varphi(r)$ удовлетворяет уравнению $\varphi'/\varphi = \pi(r)/\sigma(r)$ ($\pi(r)$ — некоторый полином не выше первой степени). Из четырех возможных видов полинома $\pi(r)$ выберем тот, для которого функция $\tau(r) = \tilde{\tau}(r) + 2\pi(r)$ имеет отрицательную производную

и ноль на интервале $(0, \infty)$. При $\pi(r) = -ar + \nu$, где $a = \sqrt{1 - E^2}$, $\nu = \sqrt{\varkappa^2 - \mu^2}$, функция $\tau(r) = 2(\nu + 1 - ar)$ удовлетворяет этим требованиям, и мы получаем

$$\varphi(r) = r^\nu e^{-ar}, \quad \rho(r) = r^{2\nu+1} e^{-2ar}, \quad \lambda = 2[\mu E - (\nu + 1)a].$$

Значения энергии $E = E_N$ определяются из уравнения

$$\lambda + N\tau' + \frac{1}{2}N(N-1)\sigma'' = 0 \quad (N = 0, 1, \dots),$$

откуда

$$\mu E - (N + \nu + 1)a = 0, \quad (20)$$

а собственные функции — по формуле Родрига

$$y_N(r) = \frac{C_N}{\rho(r)} \frac{d^N}{dr^N} [\sigma^N(r) \rho(r)] = C_N r^{-2\nu-1} e^{2ar} \frac{d^N}{dr^N} (r^{N+2\nu+1} e^{-2ar}) \quad (21)$$

(мы обозначаем степень полинома $y(r)$ через N , так как сохраняем обозначение n для главного квантового числа, которое потребуется для уравнения Дирака в дальнейшем). Функции $y_N(r)$ с точностью до коэффициента пропорциональности совпадают с полиномами Лагерра $L_N^{2\nu+1}(x)$, где $x = 2ar$.

Найденное нами ранее собственное значение энергии $E = -\nu/\varkappa$ удовлетворяет уравнению (20) при $N = -1$. В соответствии с этим естественно заменить в формулах (20) и (21) N на $N - 1$ и определять собственные значения энергии из равенства

$$\mu E - (N + \nu)a = 0 \quad (N = 0, 1, \dots). \quad (22)$$

Функции $v_1(r)$ будут иметь вид

$$v_1(r) = \begin{cases} A_N x^\nu e^{-x/2} L_{N-1}^{2\nu+1}(x) & (N = 1, 2, \dots), \\ 0 & (N = 0). \end{cases} \quad (23)$$

Легко проверить, что функции $rv_1(r)$ удовлетворяют исходному требованию квадратичной интегрируемости.

Из уравнения (16) при $E = E_N$ ($N = 1, 2, \dots$) имеем

$$v_2(r) = \frac{1}{1 + (E\varkappa)/\nu} \left[v_1'(r) + \left(\frac{\nu + 1}{r} - \frac{E\mu}{\nu} \right) v_1(r) \right].$$

Подставляя сюда выражение для функции $v_1(r)$, находим

$$v_2(r) = x^{\nu-1} e^{-x/2} y(x),$$

где $y(x)$ — полином N -й степени. Для определения полинома $y(x)$ получим предварительно уравнение для функции $v_2(r)$, исключая из системы уравнений (16) и (17) функцию $v_1(r)$:

$$v_2'' + \frac{2}{r} v_2' + \frac{(E^2 - 1)r^2 + 2E\mu r + \nu(1 - \nu)}{r^2} v_2 = 0. \quad (24)$$

Это уравнение приводит к следующему дифференциальному уравнению для полинома $y(x)$:

$$xy'' + (2\nu - x)y' + Ny = 0. \quad (25)$$

Уравнение (25) является уравнением гипергеометрического типа. Единственным полиномиальным решением этого уравнения является полином Лагерра $y(x) = B_N L_N^{2\nu-1}(x)$, откуда

$$v_2(r) = B_N x^{\nu-1} e^{-x/2} L_N^{2\nu-1}(x). \quad (26)$$

Нетрудно убедиться, что полученное ранее решение (19) при $E = -\nu/\kappa$ содержится в этой формуле при $N = 0$. Как и следовало ожидать, вид функции $v_2(r)$ в (26) можно получить из выражения (23) для $v_1(r)$ заменой ν на $\nu - 1$. Это связано с тем, что уравнение (18) переходит в уравнение (24) при замене ν на $\nu - 1$.

Чтобы найти связь между постоянными A_N и B_N в (23) и (26), сравним поведение левой и правой частей равенства (16) при $r \rightarrow 0$, используя формулу

$$L_N^\alpha(0) = \frac{\Gamma(N + \alpha + 1)}{N! \Gamma(\alpha + 1)}.$$

Имеем

$$2a\nu A_N L_{N-1}^{2\nu+1}(0) = -2a(\nu + 1) A_N L_{N-1}^{2\nu+1}(0) + \left(1 + \frac{E\kappa}{\nu}\right) B_N L_N^{2\nu-1}(0),$$

откуда

$$A_N = \frac{\nu + E\kappa}{aN(N + 2\nu)} B_N \quad (N = 1, 2, \dots).$$

Так как в силу (22)

$$N(N + 2\nu) = (N + \nu)^2 - \nu^2 = \frac{E^2 \mu^2}{a^2} - \nu^2 = \frac{E^2 \kappa^2 - \nu^2}{a^2},$$

то

$$A_N = \frac{a}{E\kappa - \nu} B_N.$$

4. Уровни энергии и радиальные функции. Зная функции $v_1(r)$ и $v_2(r)$, можно найти $f(r)$ и $g(r)$:

$$\begin{pmatrix} f \\ g \end{pmatrix} = T^{-1} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \end{pmatrix}, \quad T^{-1} = \frac{1}{2\nu(\kappa - \nu)} \begin{pmatrix} \mu & \kappa - \nu \\ \kappa - \nu & \mu \end{pmatrix}.$$

Поэтому

$$\begin{pmatrix} f(r) \\ g(r) \end{pmatrix} = \frac{B_N}{2\nu(\kappa - \nu)} x^{\nu-1} e^{-x/2} \begin{pmatrix} f_1 & f_2 \\ g_1 & g_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x L_{N-1}^{2\nu+1}(x) \\ L_N^{2\nu-1}(x) \end{pmatrix},$$

где

$$f_1 = \frac{a\mu}{E\kappa - \nu}, \quad f_2 = \kappa - \nu, \quad g_1 = \frac{a(\kappa - \nu)}{E\kappa - \nu}, \quad g_2 = \mu;$$

$$E = E_{Nj} = \frac{1}{\sqrt{1 + (\mu/(N + \nu))^2}}, \quad \nu = \sqrt{(j + 1/2)^2 - \mu^2},$$

$$x = 2ar, \quad a = \frac{\mu/(N + \nu)}{\sqrt{1 + (\mu/(N + \nu))^2}}, \quad \mu = \alpha Z.$$

В случае $N = 0$ ($\ell = j - 1/2$) формулы для $f(r)$ и $g(r)$ остаются справедливыми, если формально положить равными нулю слагаемые, содержащие $L_{-1}^{2\nu+1}(x)$. Когда $\ell = j + 1/2$, мы имеем $N = 1, 2, \dots$. Число N определяет число нулей функций $f(r)$ и $g(r)$: как будет показано ниже, число нулей функции $f(r)$ равно N при $j = \ell + 1/2$ и равно $N - 1$ при $j = \ell - 1/2$.

Вычислим нормировочный коэффициент B_N с помощью условия нормировки (9). Имеем

$$\int_0^\infty r^2 [f^2(r) + g^2(r)] dr = \frac{B_N^2}{4\nu^2(\kappa - \nu)^2(2a)^3} \int_0^\infty e^{-x} x^{2\nu} \times$$

$$\times \left\{ [f_1 x L_{N-1}^{2\nu+1}(x) + f_2 L_N^{2\nu-1}(x)]^2 + [g_1 x L_{N-1}^{2\nu+1}(x) + g_2 L_N^{2\nu-1}(x)]^2 \right\} dx = 1.$$

При вычислениях возникают два типа интегралов:

$$J_1 = \int_0^\infty e^{-x} x^{\alpha+1} [L_n^\alpha(x)]^2 dx,$$

$$J_2 = \int_0^{\infty} e^{-x} x^{\alpha} L_{n-1}^{\alpha}(x) L_n^{\alpha-2}(x) dx.$$

Интеграл J_1 можно выразить через квадрат нормы полиномов Лагерра

$$d_n^2 = \int_0^{\infty} e^{-x} x^{\alpha} [L_n^{\alpha}(x)]^2 dx = \frac{1}{n!} \Gamma(n + \alpha + 1),$$

если воспользоваться рекуррентным соотношением

$$x L_n^{\alpha}(x) = -(n+1) L_{n+1}^{\alpha}(x) + (2n + \alpha + 1) L_n^{\alpha}(x) - (n + \alpha) L_{n-1}^{\alpha}(x)$$

и свойством ортогональности

$$\int_0^{\infty} e^{-x} x^{\alpha} L_n^{\alpha}(x) L_m^{\alpha}(x) dx = 0 \quad (m \neq n).$$

Отсюда

$$J_1 = (2n + \alpha + 1) \int_0^{\infty} e^{-x} x^{\alpha} [L_n^{\alpha}(x)]^2 dx = \frac{1}{n!} (2n + \alpha + 1) \Gamma(n + \alpha + 1).$$

Для вычисления интеграла J_2 достаточно разложить полином $L_n^{\alpha-2}(x)$ по полиномам $L_k^{\alpha}(x)$:

$$L_n^{\alpha-2}(x) = C_1 L_n^{\alpha}(x) + C_2 L_{n-1}^{\alpha}(x) + \dots$$

Коэффициенты C_1 и C_2 легко найти, если сравнить коэффициенты при x^n и x^{n-1} в обеих частях этого равенства: $C_1 = 1$, $C_2 = -2$. Это дает

$$J_2 = -2 \int_0^{\infty} e^{-x} x^{\alpha} [L_{n-1}^{\alpha}(x)]^2 dx = -2 \frac{\Gamma(n + \alpha)}{(n-1)!}.$$

Поэтому

$$B_N = 2a^2 \sqrt{\frac{(\kappa - \nu)(E\kappa - \nu)N!}{\mu\Gamma(N + 2\nu)}}.$$

Окончательно получаем

$$\begin{aligned} f(r) &= \frac{B_N}{2\nu(\kappa - \nu)} x^{\nu-1} e^{-x/2} [f_1 x L_{N-1}^{2\nu+1}(x) + f_2 L_N^{2\nu-1}(x)], \\ g(r) &= \frac{B_N}{2\nu(\kappa - \nu)} x^{\nu-1} e^{-x/2} [g_1 x L_{N-1}^{2\nu+1}(x) + g_2 L_N^{2\nu-1}(x)], \end{aligned} \quad (27)$$

где

$$f_1 = \frac{a\mu}{E\kappa - \nu}, \quad f_2 = \kappa - \nu, \quad g_1 = \frac{a(\kappa - \nu)}{E\kappa - \nu}, \quad g_2 = \mu$$

(при $N = 0$ ($\ell = j - 1/2$) в соответствии с (23) и (26) величину $xL_{-1}^{2\nu+1}(x)$ следует полагать равной нулю). Заметим, что для решений уравнения Дирака с кулоновским потенциалом обычно используется другое представление (см., например, [15, с. 111]), которое можно получить из (27), используя рекуррентные соотношения для вырожденных гипергеометрических функций и их связь с полиномами Лагерра [117, 14].

Волновые функции (27) соответствуют значениям энергии

$$E = E_{Nj} = \frac{1}{\sqrt{1 + (\mu/(N + \nu))^2}}, \quad \mu = \alpha Z, \quad \nu = \sqrt{(j + 1/2)^2 - \mu^2}. \quad (28)$$

В формулах (27) и (28) $N = 0, 1, 2, \dots$ при $\ell = j - 1/2$ и $N = 1, 2, \dots$ при $\ell = j + 1/2$.

5. Связь с нерелятивистской теорией. Рассмотрим переход к нерелятивистскому пределу, т.е. перейдем от уравнения Дирака к уравнению Шрёдингера, для которого обычно используют атомные единицы ($e = 1$, $m = 1$, $\hbar = 1$). Так как в атомной системе единиц в качестве единицы энергии используется величина $me^4/\hbar^2$, а выражение для уровней энергии в (28) записано в единицах mc^2 , то в атомной системе единиц формула (28) примет вид

$$E_{Nj} = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{\alpha Z}{N + \nu}\right)^2}} \frac{mc^2}{me^4/\hbar^2} = \frac{1}{\alpha^2 \sqrt{1 + \left(\frac{\alpha Z}{N + \nu}\right)^2}}. \quad (29)$$

Если αZ является малой величиной, то $\nu = \sqrt{(j + 1/2)^2 - (\alpha Z)^2} \approx j + 1/2$. Исключая из E_{Nj} энергию покоя $E_0 = mc^2$, получим

$$\varepsilon_{n\ell j} = E_{Nj} - E_0 \approx -\frac{Z^2}{2n^2},$$

где

$$n = N + j + \frac{1}{2} = \begin{cases} N + \ell + 1 & \text{при } j = \ell + 1/2 \quad (N = 0, 1, \dots), \\ N + \ell & \text{при } j = \ell - 1/2 \quad (N = 1, 2, \dots). \end{cases}$$

Очевидно, что эта формула совпадает с формулой (23) из § 1 для уравнения Шрёдингера, дающей уровни энергии электрона в кулоновском поле, причем n играет роль главного квантового числа.

Рассмотрим теперь переход к нерелятивистскому пределу для радиальных частей волновых функций $f(r)$ и $g(r)$. Для этого перейдем в формуле (27) к атомной системе единиц, полагая $N = n - j - 1/2$. Так как в атомной системе единиц в качестве единицы длины используется величина $\hbar^2/(me^2)$, а в релятивистской системе единиц $\hbar/(mc)$, то в силу условия (9) при переходе к атомной системе единиц правую часть (27) следует умножить на

$$\left(\frac{\hbar/mc}{\hbar^2/me^2} \right)^{-3/2} = \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^{-3/2} = \alpha^{-3/2}.$$

В результате формулы для радиальных функций $F(r) = rf(r)$ и $G(r) = rg(r)$ в атомных единицах можно получить, умножая (27) на $r\alpha^{-3/2} = x/(2a\alpha^{1/2})$:

$$\begin{aligned} F(r) &\equiv F_{n\ell j}(r) = C_{n\ell j} x^\nu e^{-x/2} \left[f_1 x L_{n-j-3/2}^{2\nu+1}(x) + f_2 L_{n-j-1/2}^{2\nu-1}(x) \right], \\ G(r) &\equiv G_{n\ell j}(r) = C_{n\ell j} x^\nu e^{-x/2} \left[g_1 x L_{n-j-3/2}^{2\nu+1}(x) + g_2 L_{n-j-1/2}^{2\nu-1}(x) \right]. \end{aligned} \quad (30)$$

Здесь

$$\varkappa = \begin{cases} -(\ell + 1) & \text{при } \ell = j - 1/2 \\ \ell & \text{при } \ell = j + 1/2 \end{cases} \quad (\ell = 0, 1, \dots, n-1),$$

$$x = 2ar/\alpha, \quad a = \frac{\alpha Z}{n - j - 1/2 + \nu}, \quad \nu = \sqrt{(j + 1/2)^2 - (\alpha Z)^2},$$

$$\sqrt{1 + \left(\frac{\alpha Z}{n - j - 1/2 + \nu} \right)^2},$$

$$\begin{aligned} C_{n\ell j} &= \frac{a}{2\nu(\varkappa - \nu)Z\alpha^{3/2}} \times \\ &\times \sqrt{\frac{(\varkappa - \nu)(n - j - 1/2)! [a\varkappa(n - j - 1/2 + \nu) - \alpha Z\nu]}{\Gamma(n - j - 1/2 + 2\nu)}}, \end{aligned}$$

$$f_1 = \frac{a(\alpha Z)^2}{\varkappa a(n - j - 1/2 + \nu) - \alpha Z\nu}, \quad f_2 = \varkappa - \nu,$$

$$g_1 = \frac{\varkappa - \nu}{\alpha Z} f_1, \quad g_2 = \alpha Z$$

(при $j = n - 1/2$ следует полагать $L_{-1}^{2\nu+1}(x) = 0$).

Заметим, что число нулей функции $F_{n\ell j}(r)$ всегда равно $n_r = n - \ell - 1$, хотя при $\ell = j + 1/2$ степень полинома

$$f_1 x L_{n-j-3/2}^{2\nu+1}(x) + f_2 L_{n-j-1/2}^{2\nu-1}(x)$$

равна $n - j - 1/2 = n_r + 1$. В этом случае один из нулей рассматриваемого полинома является отрицательным, что не изменяет числа нулей радиальной функции $F_{n\ell j}(r)$ при $r > 0$.

Оценим порядок малости коэффициентов f_1, f_2 и g_1, g_2 при малых значениях αZ в формуле (30). При этом

$$a = \sqrt{1 - E^2} \approx \frac{\alpha Z}{n}, \quad \nu \approx j + \frac{1}{2}.$$

1) Пусть $\ell = j - 1/2$. Тогда $\varkappa = -(\ell + 1)$, $\varkappa - \nu = \varkappa - \sqrt{\varkappa^2 - (\alpha Z)^2} \approx 2\varkappa$, $E\varkappa - \nu \approx 2\varkappa$ и, следовательно,

$$\begin{pmatrix} f_1 & f_2 \\ g_1 & g_2 \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} -\frac{(\alpha Z)^2}{2(\ell + 1)n} & -2(\ell + 1) \\ \frac{\alpha Z}{n} & \alpha Z \end{pmatrix}.$$

2) Пусть $\ell = j + 1/2$. Тогда

$$\varkappa = \ell, \quad \varkappa - \nu \approx \frac{(\alpha Z)^2}{2\ell}, \quad E\varkappa - \nu = (E - 1)\varkappa + \varkappa - \nu \approx \frac{(\alpha Z)^2}{2\ell n^2}(n^2 - \ell^2),$$

откуда

$$\begin{pmatrix} f_1 & f_2 \\ g_1 & g_2 \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} \frac{2\ell n}{n^2 - \ell^2} & \frac{(\alpha Z)^2}{2\ell} \\ \frac{\alpha Z n}{n^2 - \ell^2} & \alpha Z \end{pmatrix}.$$

Из этих рассуждений видно, что в обоих случаях $|G(r)| \ll |F(r)|$ при $\alpha Z \ll 1$. В первом случае, когда $\ell = j - 1/2$, имеем

$$F(r) \approx \sqrt{\frac{Z(n - \ell - 1)!}{n^2(n + \ell)!}} x^{\ell+1} e^{-x/2} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(x),$$

где $x = 2ar/\alpha \approx 2Zr/n$, что совпадает с соответствующим решением уравнения Шрёдингера (24) из § 1. Очевидно, что в этом случае число нулей радиальной функции $F(r)$ равно $n_r = N = n - \ell - 1$.

Аналогично во втором случае, когда $\ell = j + 1/2$, получим также выражение (24) из § 1. При этом число нулей функции $F(r)$ будет равно $n_r = N - 1 = n - \ell - 1$.

Представление функций $F(r)$ и $G(r)$ в виде (30) удобно для перехода к нерелятивистскому пределу, так как только один из коэффициентов f_1, f_2, g_1, g_2 при $\alpha Z \rightarrow 0$ во много раз больше всех остальных. В то же время в традиционном представлении для функций $F(r)$ и $G(r)$, имеется несколько одинаковых по порядку малости коэффициентов и поэтому для установления совпадения нерелятивистского предела с решением уравнения Шрёдингера приходится дополнительно использовать рекуррентные соотношения для гипергеометрических функций.

Рассмотренный предельный переход позволяет записать формулу для $\varepsilon_{n\ell j}$ в атомных единицах в более удобном для проведения расчетов виде

$$\varepsilon_{n\ell j} = \frac{1}{\alpha^2} \left\{ \left[1 + \frac{(\alpha Z)^2}{\left(n - (j + 1/2) + \sqrt{(j + 1/2)^2 - (\alpha Z)^2} \right)^2} \right]^{-1/2} - 1 \right\} =$$

$$= - \frac{Z^2}{\left(1 + \frac{(\alpha Z)^2}{\tilde{n}^2} + \sqrt{1 + \frac{(\alpha Z)^2}{\tilde{n}^2}} \right) \tilde{n}^2}, \quad (31)$$

$$\tilde{n} = N + \nu = n - \frac{(\alpha Z)^2}{j + 1/2 + \sqrt{(j + 1/2)^2 - (\alpha Z)^2}}$$

$$(n - \text{главное квантовое число}, \quad j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots, n - \frac{1}{2}).$$

Как видно из формулы (31), при заданном j собственные значения энергии водородоподобного иона не зависят от ℓ . Таким образом, кроме вырождения по проекции момента j на ось z (уровни энергии не зависят от m) имеет место двукратное вырождение по ℓ при $j < n - 1/2$.

В табл. Д.2 для K^- , L^- , M^- , N^- оболочек приведены квантовые числа n , j и ℓ , характеризующие возможные состояния электрона в водородоподобном ионе золота и соответствующие уровни энергии.

Таблица Д.2. Уровни энергии водородоподобного иона золота ($Z = 79$) в атомных единицах. Для сравнения также приведены нерелятивистские значения энергии $\varepsilon_n = -Z^2/(2n^2)$ и их отличие Δ от релятивистских в %

n	j	ℓ	ε_n	$\varepsilon_{n\ell j}$	Δ	n	j	ℓ	ε_n	$\varepsilon_{n\ell j}$	Δ
1	1/2	0	-3121	-3435	9,1	4	1/2	0	-195	-211	7,4
						4	1/2	1		-211	7,4
2	1/2	0	-780	-879	11,3	4	3/2	1		-200	2,6
2	1/2	1		-879	11,3	4	3/2	2		-200	2,6
2	3/2	1		-797	2,1	4	5/2	2		-197	1,2
						4	5/2	3		-197	1,2
3	1/2	0	-347	-381	9,1	4	7/2	3		-196	0,5
3	1/2	1		-381	9,1						
3	3/2	1		-357	2,8						
3	3/2	2		-357	2,8						
3	5/2	2		-350	0,9						

При переборе квантовых чисел (n, ℓ, j) в указанном порядке значения энергии электрона, даваемые формулой (31), возрастают с увеличением n и j .

Д-П. ПРИБЛИЖЕННЫЕ МЕТОДЫ

Лишь незначительное число задач квантовой механики, которые относятся к простым системам, может быть решено с помощью точных аналитических методов. Для реальных физических систем, как правило, нельзя обойтись без использования подходящего приближенного метода. В ряде случаев приближенное вычисление уровней энергии и волновых функций может быть успешно проведено с помощью вариационного метода и на основе квазиклассического приближения. Приближенные методы позволяют определить относительную роль различных факторов в данной физической системе, выбрать подходящее начальное приближение и построить эффективные численные методы для дальнейшего более точного исследования рассматриваемой задачи.

§ 3. Вариационный метод и метод пробного потенциала

1. Основные черты вариационного метода. Вариационный метод вычисления энергии ε_0 основного состояния системы частиц сводится к использованию неравенства

$$\varepsilon_0 \leq \int \psi^*(\xi) \hat{H} \psi(\xi) d\xi, \quad (1)$$

где ξ — совокупность значений всех независимых координат (ξ — точка в конфигурационном пространстве), $d\xi$ — элемент объема в конфигурационном пространстве, $\psi(\xi)$ — произвольная функция, удовлетворяющая условию нормировки

$$\int \psi \psi^* d\xi = 1,$$

$\hat{H}$ — полный оператор Гамильтона системы.

Действительно, пусть $\hat{H}\varphi_n = \varepsilon_n \varphi_n$, $\int \varphi_m^*(\xi) \varphi_n(\xi) d\xi = \delta_{mn}$. Тогда

$$\psi = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \varphi_n, \quad \sum_n |a_n|^2 = 1,$$

$$\int \psi^* \hat{H} \psi d\xi = \sum_{n=0}^{\infty} |a_n|^2 \varepsilon_n \geq \varepsilon_0 \sum_{n=0}^{\infty} |a_n|^2 = \varepsilon_0.$$

Таким образом, вычисление энергии основного состояния сводится к вычислению минимума интеграла (1) при варьировании нормированной волновой функции $\psi(\xi)$. Следовательно,

$$\varepsilon_0 = \min \int \psi^* \hat{H} \psi d\xi, \quad \text{если} \quad \int \psi^* \psi d\xi = 1.$$

Практически вычисление ε_0 сводится к выбору пробной функции, содержащей некоторое число неизвестных параметров $\alpha, \beta, \dots$. Эти параметры находят в результате решения системы уравнений

$$\frac{\partial J}{\partial \alpha} = 0, \quad \frac{\partial J}{\partial \beta} = 0, \quad \dots,$$

где

$$J(\alpha, \beta, \dots) = \int \psi^*(\xi, \alpha, \beta, \dots) \hat{H} \psi(\xi, \alpha, \beta, \dots) d\xi.$$

При удачном выборе вида пробной функции получается значение ε_0 , близкое к истинному даже при малом числе параметров. Волновая функция φ_0 будет приближенно совпадать с функцией $\psi(\xi, \alpha, \beta, \dots)$.

Указанный метод отыскания энергии ε_0 основного состояния называется *вариационным методом*, или *методом Рунца*. Выбор вида пробных решений базируется на качественном анализе решений с учетом симметрии задачи.

Вычисление энергии первого возбужденного состояния ε_1 сводится к решению вариационной задачи

$$\varepsilon_1 = \min \int \psi_1^* \hat{H} \psi_1 d\xi$$

при дополнительных условиях

$$\int \psi_1^* \psi_1 d\xi = 1, \quad \int \psi_1^* \psi_0 d\xi = 0.$$

При вычислении следующих возбужденных уровней задача усложняется. В некоторых случаях требуемые условия ортогональности выполняются при подходящем выборе пробных функций просто в силу свойств симметрии. Например, при исследовании состояний движения частицы в центрально-симметричном поле ортогональность состояний, соответствующих разным ℓ , обеспечивается ортогональностью сферических гармоник $Y_{\ell m}(\theta, \varphi)$.

ПРИМЕР. Найдем энергию основного состояния двухэлектронной системы в поле ядра с зарядом Z в нерелятивистском приближении. Уравнение Шрёдингера в этом случае имеет вид

$$\hat{H}\psi = E\psi,$$

где гамильтониан

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\Delta_1 - \frac{1}{2}\Delta_2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}.$$

Так как гамильтониан не содержит спиновых переменных, то полная волновая функция представляет собой произведение функции, зависящей от пространственных переменных, на функцию, зависящую от спиновых переменных, такое, чтобы полная волновая функция была антисимметричной.

При вычислении энергии основного состояния антисимметричную спиновую часть волновой функции можно не выписывать. В качестве симметричной пробной функции, зависящей от пространственных переменных, используем произведение двух простейших водородоподобных функций с эффективным зарядом $Z' < Z$:

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \frac{C}{4\pi} e^{-Z'(r_1+r_2)}.$$

Постоянную C находим из условия нормировки:

$$\int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)|^2 d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = C^2 \left[\int_0^\infty e^{-2Z'r} r^2 dr \right]^2 = \frac{4C^2}{(2Z')^6} = 1,$$

т.е. $C = 4(Z')^3$.

Выражение для энергии E принимает вид

$$\begin{aligned} E(Z') = \int \psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \hat{H} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 &= \frac{Z'^2}{2} + \frac{Z'^2}{2} - ZZ' - \\ &- ZZ' + \int \frac{\psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = Z'^2 - 2ZZ' + J, \end{aligned}$$

где

$$J = C^2 \int_0^\infty dr_2 \left[r_2^2 e^{-2Z'r_2} \int_0^\infty \frac{r_1^2 e^{-2Z'r_1}}{r_{>}} dr_1 \right] = \frac{5}{8} Z',$$

так как

$$\int_0^{\infty} \frac{r_1^2 e^{-2Z' r_1}}{r_{>}} dr_1 = \frac{1}{4Z'^3} \left[\frac{1}{r_2} - \left(\frac{1}{r_2} + Z' \right) e^{-2Z' r_2} \right],$$

где $r_{>} = \max(r_1, r_2)$ (см. пример 3 из § 1).

Таким образом,

$$E(Z') = Z'^2 - 2ZZ' + \frac{5}{8}Z'.$$

Из условия минимума $E(Z')$ получаем

$$\frac{dE}{dZ'} = 2Z' - 2Z + \frac{5}{8} = 0,$$

что дает

$$Z' = Z - \frac{5}{16}, \quad E = -\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2.$$

Экспериментально измеряемой величиной является не полная энергия атома, а его потенциал ионизации I . Для гелиеподобного атома потенциал ионизации $I = E_0 - E$, где $E_0 = -Z^2/2$. В частности, для гелия ($Z = 2$)

$$I = -\frac{(2)^2}{2} + \left(2 - \frac{5}{16}\right)^2 = 0,848 \text{ а.е.} = 186114 \text{ см}^{-1}$$

Дальнейшие усовершенствования вариационного метода [124] дали для потенциала ионизации значение

$$I = 198317,974 \pm 0,022 \text{ см}^{-1},$$

в то время как экспериментальное значение потенциала ионизации равно

$$I_{\text{эксп.}} = 198310,82 \pm 0,15 \text{ см}^{-1}.$$

Учет движения ядра, релятивистских поправок и взаимодействия электрона с собственным полем (лэмбовский сдвиг) приводит к исправленному потенциалу ионизации

$$I_{\text{теор.}} = 198310,665 \text{ см}^{-1}.$$

2. Получение водородоподобных волновых функций. Вариационный метод можно применять и для вычисления энергий и волновых функций многоэлектронных атомов. В наиболее простом приближении предполагается, что на каждый электрон в многоэлектронном атоме действует единый (независимо от состояния рассматриваемого электрона) потенциал, создаваемый остальными электронами и ядром. Рассмотрим в связи с этим следующую задачу.

Пусть требуется решить уравнение Шрёдингера

$$-\frac{1}{2}R''_{n\ell} + \left[-V(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} \right] R_{n\ell} = \varepsilon R_{n\ell} \quad (0 < r < \infty) \quad (4)$$

с заданным потенциалом $V(r)$. В качестве пробных функций для электрона с квантовыми числами n, ℓ будем использовать радиальные функции $\tilde{R}_{n\ell}(r)$, соответствующие пробному потенциалу

$$\tilde{V}(r) = \frac{Z_{n\ell}}{r} - A_{n\ell}, \quad (5)$$

где $Z_{n\ell}$ — эффективный заряд ядра, $A_{n\ell}$ — постоянная внешней экранировки. Функция $\tilde{R}_{n\ell}(r)$ удовлетворяет уравнению

$$-\frac{1}{2}\tilde{R}_{n\ell}'' + \left[-\tilde{V}(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2}\right]\tilde{R}_{n\ell} = \tilde{\varepsilon}\tilde{R}_{n\ell}, \quad (6)$$

где

$$\tilde{\varepsilon} = \tilde{\varepsilon}_{n\ell} = -\frac{Z_{n\ell}^2}{2n^2} + A_{n\ell}, \quad \tilde{R}_{n\ell}(r) = C_{n\ell} x^{\ell+1} e^{-x/2} L_{n-\ell-1}^{2\ell+1}(x),$$

$$x = \frac{2Z_{n\ell}r}{n}, \quad C_{n\ell}^2 = \frac{Z_{n\ell}}{n^2} \frac{(n-\ell-1)!}{(n+\ell)!}, \quad \int_0^\infty \tilde{R}_{n\ell}^2(r) dr = 1.$$

Представление внутриатомного потенциала в виде (5) находится в соответствии с используемой в главе I моделью Томаса–Ферми и вытекающей из нее при высоких температурах моделью постоянной плотности свободных электронов. В самом деле, электрон дискретного спектра с квантовыми числами n и ℓ находится в основном в сферическом слое $(r, r + \Delta r)$ в окрестности главного максимума функции $R_{n\ell}(r)$. Объем такого сферического слоя составляет, как правило, малую долю от объема атомной ячейки. Внешние по отношению к рассматриваемому слою электроны создают в области главного максимума постоянный потенциал, определяемый постоянной внешней экранировки $A_{n\ell}$. Внутренние электроны уменьшают притягивающее действие ядра ($Z_{n\ell} < Z$). Параметры $Z_{n\ell}$ и родственные им экранировочные параметры Слэтера широко используются в атомных расчетах [110, 133, 176].

При использовании вариационного метода постоянную $Z_{n\ell}$, определяющую вид волновой функции $\tilde{R}_{n\ell}(r)$, можно находить непосредственно из условия

$$\varepsilon_{n\ell} = \min \int_0^\infty \tilde{R}_{n\ell}(r) \hat{H} \tilde{R}_{n\ell}(r) dr.$$

При этом дополнительные условия взаимной ортогональности радиальных функций можно не учитывать, так как

1) если значения ℓ различны, то волновые функции будут ортогональны в силу ортогональности сферических гармоник;

2) если значения ℓ совпадают, а квантовые числа n различаются, то главные максимумы функций $\tilde{R}_{n\ell}(r)$ и $\tilde{R}_{n'\ell}(r)$ находятся в существенно разных местах, что приводит к приближенному равенству $\int \tilde{R}_{n\ell}(r) \tilde{R}_{n'\ell}(r) dr \approx 0$ (см. рис. 2.5).

Имеем

$$\begin{aligned} \varepsilon_{n\ell} &= \min \int_0^\infty \tilde{R}_{n\ell} \left(-\frac{1}{2} \tilde{R}_{n\ell}'' - V(r) \tilde{R}_{n\ell} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} \tilde{R}_{n\ell} \right) dr = \\ &= \min \int_0^\infty [\tilde{\varepsilon}_{n\ell} + \tilde{V}(r) - V(r)] \tilde{R}_{n\ell}^2 dr = \min \left[\frac{Z_{n\ell}^2}{2n^2} - \int_0^\infty V(r) \tilde{R}_{n\ell}^2(r, Z_{n\ell}) dr \right]. \end{aligned}$$

Так как

$$\tilde{R}_{n\ell}^2(r, Z_{n\ell}) \frac{dr}{r} = \frac{Z_{n\ell}}{n^2} e^{-x} M_{n\ell}(x) dx \quad \left(x = \frac{2Z_{n\ell} r}{n} \right),$$

где $M_{n\ell}(x)$ — полином степени $2n-1$, то

$$\varepsilon_{n\ell} = \min \left[\frac{Z_{n\ell}^2}{2n^2} - \frac{Z_{n\ell}}{n^2} \int_0^\infty e^{-x} M_{n\ell}(x) r V(r) \Big|_{r=nx/(2Z_{n\ell})} dx \right]. \quad (7)$$

Используя условие минимума $d\varepsilon_{n\ell}/dZ_{n\ell} = 0$, получим

$$Z_{n\ell} = \int_0^\infty e^{-x} M_{n\ell}(x) \left[-r^2 \frac{dV}{dr} \right] \Big|_{r=nx/(2Z_{n\ell})} dx,$$

или

$$Z_{n\ell} = \int_0^\infty e^{-x} M_{n\ell}(x) \left[rV(r) - r \frac{d}{dr} (rV(r)) \right] \Big|_{r=nx/(2Z_{n\ell})} dx. \quad (8)$$

Чтобы найти $Z_{n\ell}$, воспользуемся простейшей итерационной схемой, вытекающей из (8):

$$Z_{n\ell}^{(s+1)} = \alpha_{n\ell}^{(s)} + \beta_{n\ell}^{(s)}, \quad (9)$$

где

$$\begin{aligned}\alpha_{n\ell}^{(s)} &= \int_0^\infty e^{-x} M_{n\ell}(x) rV(r) \Big|_{r=nx/(2Z_{n\ell}^{(s)})} dx, \\ \beta_{n\ell}^{(s)} &= \int_0^\infty e^{-x} M_{n\ell}(x) \left[-r \frac{d}{dr} (rV(r)) \right] \Big|_{r=nx/(2Z_{n\ell}^{(s)})} dx,\end{aligned}$$

s — номер итерации, $s = 0, 1, 2, \dots$. В качестве начального приближения можно использовать предыдущие значения $Z_{n\ell}$:

$$Z_{10}^{(0)} = Z, \quad Z_{20}^{(0)} = Z_{10}, \quad Z_{21}^{(0)} = Z_{20}, \quad \dots,$$

так как обычно $Z > Z_{10} > Z_{20} > Z_{21}$ и т.д.

Величины $\alpha_{n\ell}^{(s)}$ и $\beta_{n\ell}^{(s)}$ будем вычислять с помощью квадратурных формул типа Гаусса [80]

$$\int_a^b f(x) \rho(x) dx = \sum_{j=1}^N a_j f(x_j). \quad (10)$$

В нашем случае естественно выбрать $\rho(x) = e^{-x}$. Тогда x_j — нули полинома Лагерра $L_N^0(x)$, $f(x) = M_{n\ell}(x) rV(r)$ или $f(x) = -M_{n\ell}(x) r \frac{d}{dr} [rV(r)]$ ($r = nx/2Z_{n\ell}$). Интеграл (8) вычисляется точно, если $f(x)$ — полином не выше $(2N-1)$ -ой степени. Надо выбрать N таким образом, чтобы функции $rV(r)$ и $r \frac{d}{dr} [rV(r)]$ достаточно точно аппроксимировались полиномами в существенной для интегрирования области. Как правило, при $n < 10$ можно положить $N = 12$. Заметим, что числа $M_{n\ell}(x_j)$ не зависят от вида потенциала $V(r)$, что удобно при вычислениях.

После вычисления $Z_{n\ell}$ находим, используя (7), значение энергии $\varepsilon_{n\ell}$ и постоянную внешней экранировки $A_{n\ell}$:

$$\varepsilon_{n\ell} = \frac{Z_{n\ell}}{n^2} \left(\frac{Z_{n\ell}}{2} - \alpha_{n\ell} \right), \quad A_{n\ell} = \frac{Z_{n\ell}}{n^2} (Z_{n\ell} - \alpha_{n\ell}). \quad (11)$$

3. Метод пробного потенциала для уравнений Шрёдингера и Дирака. К вариационному методу, по существу, близок так называемый метод пробного потенциала [103], который основан на том, что функция $R_{n\ell}(r)$ заметно отлична от нуля в небольшом интервале значений r . Поэтому поведение потенциала $V(r)$ вне этого интервала, по-видимому, мало влияет на характер функции $R_{n\ell}(r)$.

В методе пробного потенциала эффективный заряд $Z_{n\ell}$ находится из условия минимума функционала

$$\Phi(Z_{n\ell}) = \int \left[rV(r) - r\tilde{V}(r, Z_{n\ell}, A_{n\ell}) \right]^2 \tilde{R}_{n\ell}^2(r, Z_{n\ell}) dr, \quad (14)$$

где постоянная экранирования $A_{n\ell}$ определяется из дополнительного условия близости собственного значения энергии $\tilde{\varepsilon}$ к ε . В качестве такого условия естественно положить первую поправку к энергии $\tilde{\varepsilon}$ по теории возмущений равной нулю:

$$\int [V(r) - \tilde{V}(r, Z_{n\ell}, A_{n\ell})] \tilde{R}_{n\ell}^2(r, Z_{n\ell}) dr = 0, \quad (15)$$

Таблица Д.3. Собственные значения энергии $\varepsilon_{n\ell}$, полученные с помощью метода пробного потенциала и вариационного метода, а также полученные путем численного решения уравнения Шрёдингера в потенциале ТФ для золота ($Z = 79$) при температуре $T = 1$ кэВ и плотности $\rho = 0,1$ г/см³

n	ℓ	$\varepsilon_{n\ell}$			n	ℓ	$\varepsilon_{n\ell}$		
		пробн.	вар.	Шрёд.			пробн.	вар.	Шрёд.
1	0	2848,956	2848,733	2849,178	7	0	40,349	40,353	40,209
2	0	624,644	624,667	624,434	7	1	39,791	39,792	39,795
2	1	608,827	608,869	609,049	7	2	39,166	39,167	39,177
3	0	258,848	258,950	258,662	7	3	38,794	38,795	38,799
3	1	252,887	252,906	252,937	7	4	38,683	38,678	38,677
3	2	244,108	244,120	244,180	7	5	38,648	38,645	38,645
4	0	139,554	139,587	139,432	7	6	38,631	38,630	38,628
4	1	136,949	136,951	136,992	8	0	29,502	29,507	29,247
4	2	133,562	133,565	133,623	8	1	29,004	29,004	28,947
4	3	131,390	131,392	131,395	8	2	28,543	28,544	28,560
5	0	85,948	85,956	85,855	8	3	28,307	28,308	28,309
5	1	84,586	84,586	84,609	8	4	28,225	28,225	28,225
5	2	82,917	82,919	82,953	8	5	28,204	28,206	28,201
5	3	81,868	81,871	81,873	8	6	28,190	28,188	28,187
5	4	81,568	81,569	81,569	8	7	28,179	28,176	28,176
6	0	57,328	57,333	57,252	9	0	22,118	22,120	21,788
6	1	56,521	56,521	56,534	9	1	21,617	21,617	21,578
6	2	55,578	55,579	55,597	9	2	21,285	21,286	21,308
6	3	54,984	54,986	54,988	9	3	21,133	21,133	21,132
6	4	54,802	54,802	54,802	9	4	21,071	21,071	21,071
6	5	54,760	54,757	54,757	9	5	21,057	21,057	21,052
					9	6	21,045	21,042	21,041
					9	7	21,034	21,030	21,031
					9	8	21,024	21,019	21,020

Таблица Д.4. Собственные значения энергии $\varepsilon_{n\ell}$ в потенциале ТФ для золота при температуре $T = 0,01$ кэВ и плотности $\rho = 0,1$ г/см³. При $n > 5$ рассмотренный вариационный метод не работает

n	ℓ	$\varepsilon_{n\ell}$			n	ℓ	$\varepsilon_{n\ell}$		
		пробн.	вар.	Шрёд.			пробн.	вар.	Шрёд.
1	0	2655,040	2655,019	2654,842	5	3	0,149	—	0,570
2	0	441,965	442,042	441,559	6	0	1,671	—	1,408
2	1	423,276	423,089	423,464	6	1	1,592	—	1,088
3	0	105,494	106,452	104,885	6	2	0,333	—	0,610
3	1	96,456	96,763	96,562	6	3	-0,010	—	0,164
3	2	80,303	80,549	81,159	7	0	1,012	—	0,485
4	0	25,053	27,309	24,677	7	1	0,630	—	0,364
4	1	20,933	22,284	21,159	7	2	0,014	—	0,178
4	2	13,988	14,272	14,748	8	0	0,559	—	0,140
4	3	3,136	5,393	6,235	8	1	0,232	—	0,088
5	0	5,323	7,891	5,270	8	2	0,016	—	0,010
5	1	3,819	5,421	4,095	9	0	0,360	—	0,005
5	2	2,028	2,101	2,199					

что дает

$$A_{n\ell} = \frac{Z_{n\ell}^2}{n^2} - \int V(r) \tilde{R}_{n\ell}^2(r, Z_{n\ell}) dr.$$

В табл. Д.3, Д.4 и на рис. Д.3, Д.4 приведены некоторые результаты решения уравнения Шрёдингера с потенциалом Томаса–Ферми для золота при плотности $\rho = 0,1$ г/см³ и двух температурах $T = 1$ кэВ и $T = 0,01$ кэВ. Как видно из рисунков и таблиц, результаты расчетов методом пробного потенциала несколько лучше, чем полученные с помощью вариационного метода. Даже в случае низких температур, когда волновые функции далеки от водородоподобных (см. рис. Д.4), метод пробного потенциала хорошо передает положение главного максимума волновой функции.

Простота вычислений делает метод пробного потенциала достаточно эффективным и в релятивистском случае при нахождении параметров $Z_{n\ell j}$ и $A_{n\ell j}$. Для этого в формулах (14) и (15) достаточно заменить $\tilde{R}_{n\ell}^2(r)$ на $\tilde{F}_{n\ell j}^2(r) + \tilde{G}_{n\ell j}^2(r)$ (см. формулы (30) из § 2). Укажем, что время счета предложенным методом примерно в 50–100 раз меньше, чем время, необходимое для численного интегрирования соответствующих уравнений.

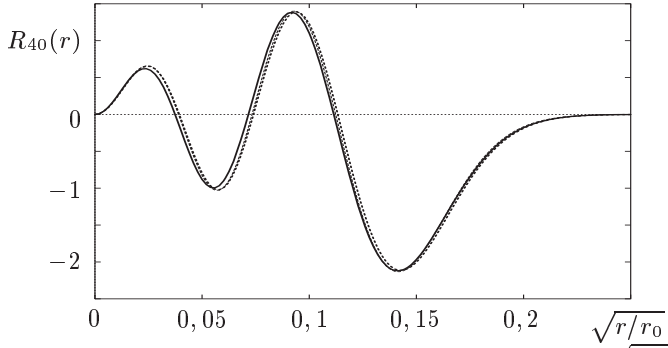


Рис. Д.3. Радиальная функция $R_{40}(r)$ в зависимости от $x = \sqrt{r/r_0}$ для золота ($Z = 79$) в потенциале ТФ при температуре $T = 1$ кэВ и плотности $\rho = 0,1$ г/см³ (сплошная линия — численное решение, штриховая линия — метод пробного потенциала, штрих-пунктирная линия — вариационный метод)

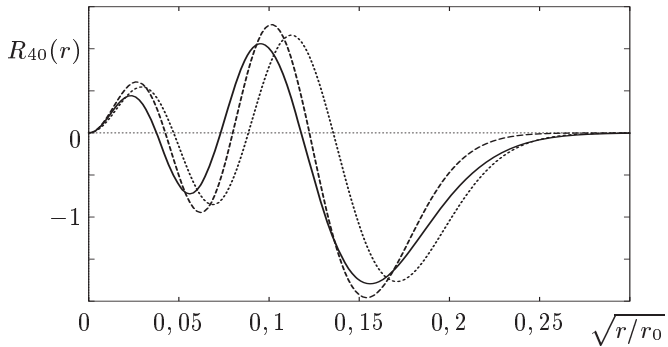


Рис. Д.4. Радиальная функция R_{40} в зависимости от $x = \sqrt{r/r_0}$ для золота ($Z = 79$) в потенциале ТФ при температуре $T = 0,01$ кэВ и плотности $\rho = 0,01$ г/см³ (сплошная линия — численное решение, штриховая линия — метод пробного потенциала, штрих-пунктирная линия — вариационный метод)

Более подробно результаты расчетов методом пробного потенциала для уравнений Шрёдингера и Дирака анализируются в гл. II, § 2.

§ 4. Квазиклассическое приближение

Квазиклассическое приближение оказалось очень эффективным при рассмотрении многих вопросов квантовой механики и математической физики. В основе квазиклассического приближения лежит задача о получении равномерной асимптотики при $\lambda \rightarrow \infty$ для решений дифференциального уравнения вида

$$[k(x)y']' + \lambda r(x)y = 0.$$

Первоначальное изучение этого вопроса было проведено Лиувиллем и Гринем в первой половине 19-го века [92, гл.6]. Дальнейшее развитие этот метод получил в работах Вентцеля, Крамерса, Бриллюэна и Джеффриса (метод ВКБ), а также многих других авторов.

1. Квазиклассическое приближение для одномерного случая. Выясним поведение решений уравнения вида

$$[k(x)y']' + \lambda r(x)y = 0 \quad (1)$$

при $\lambda \rightarrow \infty$. Как показывает простой пример уравнения (1) при $k(x)=\text{const}$ и $r(x)=\text{const}$, поведение решений существенно зависит от знака функций $k(x)$ и $r(x)$. Поэтому в дальнейшем мы будем рассматривать уравнение (1) в областях, где функции $k(x)$ и $r(x)$ знакопостоянны. Рассмотрим сначала случай, когда на некотором интервале (a, b) функции $k(x)$ и $r(x)$ имеют одинаковые знаки, например $k(x) > 0$, $r(x) > 0$, и пусть эти функции имеют непрерывные производные первого и второго порядка.

1.1. Чтобы упростить уравнение (1), воспользуемся заменой переменных

$$y(x) = \varphi(x)u(s), \quad s = s(x). \quad (2)$$

Имеем

$$y'_x = \varphi'_x u + \varphi u'_s s'_x,$$

$$(ky')' = (k\varphi'u + k\varphi u's')' = (k\varphi')'u + k\varphi'u's' + (ks')'\varphi u' + ks'(\varphi'u' + \varphi u''s').$$

После подстановки в (1) получим

$$u'' + f(s)u' + [\lambda g(s) - q(s)]u = 0,$$

где

$$f(s) = \frac{2k(x)s'(x)\varphi'(x) + [k(x)s'(x)]'\varphi(x)}{k(x)\varphi(x)[s'(x)]^2},$$

$$g(s) = \frac{r(x)}{k(x)[s'(x)]^2}, \quad q(s) = -\frac{[k(x)\varphi'(x)]'}{k(x)\varphi(x)[s'(x)]^2}.$$

Для исследования поведения $y(x)$ при $\lambda \rightarrow \infty$ удобно выбрать функции $s(x)$ и $\varphi(x)$ из условий $f(s) = 0$ и $g(s) = 1$, что дает

$$[s'(x)]^2 = \frac{r(x)}{k(x)},$$

$$\frac{\varphi'}{\varphi} = -\frac{(ks')'}{2ks'} = -\frac{1}{4}[\ln(ks')^2]' = -\frac{1}{4}(\ln kr)' = -\frac{1}{4}\left(\frac{k'}{k} + \frac{r'}{r}\right). \quad (3)$$

В результате уравнение для функции $u(s)$ принимает вид

$$u'' + [\lambda - q(s)]u = 0, \quad (4)$$

где

$$\begin{aligned} q(s) &= - \frac{[k(x)\varphi'(x)]'}{r(x)\varphi(x)} \Big|_{x=x(s)} = - \frac{k'\varphi' + k\varphi''}{r\varphi} = \\ &= - \frac{k'}{r} \frac{\varphi'}{\varphi} - \frac{k}{r} \left[\left(\frac{\varphi'}{\varphi} \right)' + \left(\frac{\varphi'}{\varphi} \right)^2 \right] = \\ &= \frac{k}{4r} \left[\left(\frac{k'}{k} + \frac{r'}{r} \right)' + \left(\frac{3}{4} \frac{k'}{k} - \frac{1}{4} \frac{r'}{r} \right) \left(\frac{k'}{k} + \frac{r'}{r} \right) \right]. \quad (5) \end{aligned}$$

В случае, когда функции $k(x)$ и $r(x)$ имеют разные знаки на (a, b) , уравнение (1) заменой $s'^2 = -r(x)/k(x)$ приводится к виду, аналогичному (4),

$$u''(s) - [\lambda + q(s)]u(s) = 0, \quad (6)$$

где $q(s)$ определяется той же формулой, что и в первом случае. Так как изучение поведения решений при $\lambda \rightarrow +\infty$ для уравнения (6) проводится, в основном, теми же методами, что и для уравнения (4), то в дальнейшем мы будем рассматривать лишь первый случай, когда уравнение (1) заменой (2) можно привести к уравнению (4).

Из равенств (3) имеем

$$s(x) = \int_{x_0}^x \sqrt{\frac{r(t)}{k(t)}} dt \quad (a \leq x_0 \leq b), \quad \varphi(x) = [k(x)r(x)]^{-1/4}.$$

Пусть $s(a) = c$ ($c \leq 0$), $s(b) = d$ ($d \geq 0$). Функция $s(x)$ непрерывна и монотонно возрастает на (a, b) . Поэтому существует обратная функция $x = x(s)$, которая также будет монотонно возрастающей непрерывной функцией на (c, d) .

1.2. Естественно ожидать, что при $\lambda \rightarrow +\infty$ решения уравнения (4) будут в пределе совпадать с решениями более простого уравнения

$$u'' + \lambda u = 0,$$

т.е. при $\lambda \rightarrow +\infty$ будет выполняться приближенное равенство

$$u(s) \approx A \cos \mu s + B \sin \mu s,$$

где $\mu = \sqrt{\lambda}$, A и B — некоторые постоянные (см. доказательство в [80]).

Возвращаясь к старым переменным, получим, что при $k(x) > 0$, $r(x) > 0$ на (a, b) решения уравнения (1) при $\lambda \rightarrow +\infty$ представляются в виде

$$y(x) = \frac{1}{\sqrt{k(x)p(x)}} [A \cos \xi(x) + B \sin \xi(x)], \quad (10)$$

где

$$p(x) = \sqrt{\lambda \frac{r(x)}{k(x)}}, \quad \xi(x) = \int_{x_0}^x p(x') dx'.$$

Замена решения уравнения (1) приближенным решением (10) лежит в основе квазиклассического метода решения уравнения (1).

В случае, когда $k(x) > 0$, $r(x) < 0$, аналогичным образом получим

$$y(x) = \frac{1}{\sqrt{k(x)p(x)}} [Ae^{\xi(x)} + Be^{-\xi(x)}], \quad (11)$$

где

$$p(x) = \sqrt{\lambda \left| \frac{r(x)}{k(x)} \right|}, \quad \xi(x) = \int_{x_0}^x p(x') dx'.$$

При замене точного решения приближенным, по существу, важно было лишь выполнение неравенства $L \ll \mu$ ($L = \int_c^d |q(s)| ds$) для уравнения (4). Поэтому приближенными решениями (10) и (11) можно пользоваться не только в тех случаях, когда велико значение λ , но и при $\lambda \sim 1$, если $L \ll 1$. Как видно из формулы (5), это имеет место, когда производные функций $k(x)$ и $r(x)$ малы, т.е. при медленном, плавном изменении коэффициентов уравнения (1). Заметим, что в правую часть формулы (5) входят логарифмические производные функций $k(x)$ и $r(x)$, а также производные от соответствующих логарифмических производных. При плавном изменении коэффициентов уравнения (1) производными от логарифмических производных функций $k(x)$ и $r(x)$ обычно пренебрегают и считают, что более существенным в правой части (5) будет второе слагаемое, для которого должно выполняться условие

$$\left| \frac{k}{4r} \left(\frac{3}{4} \frac{k'}{k} - \frac{1}{4} \frac{r'}{r} \right) \left(\frac{k'}{k} + \frac{r'}{r} \right) \right| \ll 1. \quad (12)$$

Это условие является несколько более грубым, чем условие $L \ll 1$. Однако, если мы рассматриваем уравнение Шрёдингера, записанное в виде

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + p^2(x) \psi = 0,$$

где

$$p(x) = \sqrt{2[\varepsilon - U(x)]},$$

то для него условие (12) будет совпадать с обычно используемым в квантовой механике условием применимости квазиклассического приближения

$$\left| \frac{p'}{p^2} \right| \ll 1, \quad (13)$$

если в (12) положить $k(x) = 1$, $r(x) = p^2(x)$.

1.3. Практический интерес представляет также получение приближенного решения уравнения (1) при $\lambda \rightarrow +\infty$, справедливого вплоть до концов интервала (a, b) в случаях, когда функции $r(x)$ и $k(x)$ на концах интервала (a, b) имеют особенности или равны нулю. Рассмотрим, например, вопрос о приближенном представлении решения уравнения (1) при $a \leq x < b$, когда

$$k(x) = (x - a)^\alpha k_0(x), \quad r(x) = (x - a)^\beta r_0(x),$$

где функции $k_0(x) > 0$ и $r_0(x) > 0$ имеют непрерывные вторые производные при $a \leq x < b$. Для того чтобы величина $s(a)$ была конечной, будем предполагать, что

$$\frac{1}{2}(\beta - \alpha) > -1. \quad (14)$$

Перепишем выражения для $s(x)$ и $q(x)$ при $x_0 = a$:

$$s(x) = \int_a^x \sqrt{\frac{r_0(t)}{k_0(t)}} (t - a)^{(\beta - \alpha)/2} dt, \quad (15)$$

$$\begin{aligned} q(s) = (x - a)^{\alpha - \beta - 2} \frac{k_0(x)}{4r_0(x)} & \left\{ \frac{(\alpha + \beta)(3\alpha - \beta - 4)}{4} + \right. \\ & + \frac{x - a}{2} \left[(3\alpha + \beta) \frac{k'_0}{k_0} + (\alpha - \beta) \frac{r'_0}{r_0} \right] + \\ & \left. + (x - a)^2 \left[\left(\frac{k'_0}{k_0} + \frac{r'_0}{r_0} \right)' + \left(\frac{3}{4} \frac{k'_0}{k_0} - \frac{1}{4} \frac{r'_0}{r_0} \right) \left(\frac{k'_0}{k_0} + \frac{r'_0}{r_0} \right) \right] \right\}. \end{aligned}$$

Если $x \approx a$, то

$$s(x) \approx \sqrt{\frac{r_0(a)}{k_0(a)}} \frac{(x - a)^{(\beta - \alpha + 2)/2}}{[(\beta - \alpha + 2)/2]}$$

и, следовательно, выражение для $q(s)$ можно представить в виде

$$q(s) = \frac{\nu^2 - 1/4}{s^2} + s^{\gamma-2} f(s),$$

где

$$\gamma = \frac{2}{\beta - \alpha + 2} > 0, \quad \nu = \frac{|\alpha - 1|}{\beta - \alpha + 2} > 0,$$

а функция $f(x)$ непрерывна при $0 \leq s < s(b)$. В данном случае функция $q(s)$ имеет особенность при $s \rightarrow 0$. Для применения метода Стеклова удобно выделить главную особенность функции $q(s)$, т.е. переписать уравнение (4) в виде

$$u'' + \left(\mu^2 - \frac{\nu^2 - 1/4}{s^2} \right) u = s^{\gamma-2} f(s) u \quad (\mu = \sqrt{\lambda}) \quad (16)$$

и решать это уравнение, рассматривая правую часть как известную функцию. Так как уравнение

$$u'' + \left(\mu^2 - \frac{\nu^2 - 1/4}{s^2} \right) u = 0$$

имеет решение

$$u = Av_\nu(\mu s) + Bv_{-\nu}(\mu s),$$

где $v_\nu(x) = \sqrt{x} J_\nu(x)$, A и B — постоянные, $J_\nu(x)$ — функция Бесселя 1-го рода, то в результате получаем решение уравнения (16) в виде

$$u(s) = Av_\nu(\mu s) + Bv_{-\nu}(\mu s) + R_\mu(s), \quad (17)$$

где

$$R_\mu(s) = \int_{s_0}^s K_\mu(s, s') (s')^{\gamma-2} f(s') u(s') ds',$$

$$K_\mu(s, s') = \frac{\pi}{2\mu \sin \pi \nu} [v_\nu(\mu s) v_{-\nu}(\mu s') - v_\nu(\mu s') v_{-\nu}(\mu s)].$$

Можно показать, что величиной $R_\mu(s)$ в (17) можно пренебречь при $\mu \rightarrow +\infty$. При оценке величины $R_\mu(s)$ удобно выбрать $s_0 > 0$ при $B \neq 0$ и $s_0 = 0$ при $B = 0$. Оценки величины $R_\mu(s)$ производятся по тому же плану, что и ранее, но технически они сложнее ввиду того, что при оценке функций $v_{\pm\nu}(\mu s)$, которые в данном случае возникают вместо $\cos \mu s$ и $\sin \mu s$, приходится в отдельности рассматривать малые и большие значения величины μs :

$$v_{\pm\nu}(\mu s) \leq \begin{cases} C(\mu s)^{\pm\nu+1/2}, & \mu s \leq 1, \\ C, & \mu s > 1 \end{cases}$$

(C — некоторая постоянная).

Возвращаясь к старым переменным, получаем решение уравнения (1) в квазиклассическом приближении:

$$y(x) = \sqrt{\frac{\xi(x)}{k(x)p(x)}} \left\{ AJ_\nu[\xi(x)] + BJ_{-\nu}[\xi(x)] \right\}, \quad (18)$$

$$p(x) = \sqrt{\lambda \frac{r(x)}{k(x)}}, \quad \xi(x) = \int_a^x p(x') dx'; \quad \nu \neq 0, 1, \dots$$

При целых ν в (18) следует заменить $J_{-\nu}(\xi)$ на $Y_\nu(\xi)$. Заметим, что при $\xi(x) \gg 1$ замена функций Бесселя в (18) первым членом асимптотического разложения приводит к формуле, эквивалентной (10).

Если $k_0(x) > 0$, $r_0(x) < 0$, то представление (18) следует заменить на

$$y(x) = \sqrt{\frac{\xi(x)}{k(x)p(x)}} \left\{ CI_\nu[\xi(x)] + DK_\nu[\xi(x)] \right\}, \quad (19)$$

$$p(x) = \sqrt{\lambda \left| \frac{r(x)}{k(x)} \right|}, \quad \xi(x) = \int_a^x p(x') dx',$$

где $I_\nu(z)$ и $K_\nu(z)$ — модифицированные функции Бесселя.

Аналогичные формулы можно получить для области $a < x \leq b$, если функции $k(x)$ и $r(x)$ имеют вид

$$k(x) = (b-x)^\alpha k_0(x), \quad r(x) = (b-x)^\beta r_0(x).$$

2. Применение метода ВКБ к уравнению с особенностью вида $1/x^2$. Квазиклассика для центрально-симметричного поля. При рассмотрении движения частицы в центрально-симметричном поле представляет интерес получение квазиклассического приближения для уравнения вида

$$y'' + r(x)y = 0, \quad (20)$$

где функция $x^2 r(x)$ непрерывна вместе со своими производными первого и второго порядка при $0 \leq x \leq b$. Полученное ранее приближение (18) оказывается неприменимым для уравнения (20), так как $\alpha = 0$, $\beta = -2$ и условие (14) не выполняется. Однако заменой переменных $x = e^z$, $y = e^{z/2} v(z)$ это уравнение приводится к виду [178]

$$v''(z) + r_1(z)v = 0, \quad (21)$$

где

$$r_1(z) = -\frac{1}{4} + x^2 r(x)|_{x=e^z}.$$

Функция $r_1(z)$ при $z \rightarrow -\infty$ (что соответствует $x \rightarrow 0$) мало отличается от постоянной, равной $-\frac{1}{4} + \lim_{x \rightarrow 0} x^2 r(x)$. Кроме того, можно показать, что $\lim_{z \rightarrow -\infty} r_1^{(k)}(z) = 0$ ($k = 1, 2, \dots$). Например, при $k = 1$ имеем

$$\frac{d}{dz} r_1(z) = \frac{d}{dx} [x^2 r(x)] \frac{dx}{dz} = x \frac{d}{dx} [x^2 r(x)] \rightarrow 0 \quad (x \rightarrow 0).$$

Поэтому при достаточно больших по модулю отрицательных значениях z функция $r_1(z)$ и ее производные будут медленно меняться и для уравнения (21) будет применимо квазиклассическое приближение. Если условие применимости квазиклассического приближения для уравнения (21) выполнено при всех требуемых значениях z , то, возвращаясь к старым переменным, мы получим приближенное решение уравнения (20) в рассмотренном ранее виде, но с заменой функции $r(x)$ на

$$r(x) - \frac{1}{4x^2}.$$

Так, например, при решении в сферических координатах уравнения Шрёдингера

$$-\frac{1}{2}R'' + \left[U(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} \right] R = \varepsilon R$$

для радиальной части волновой функции $R(r)$, где $U(r)$ — потенциальная энергия, ε — полная энергия частицы, $\ell = 0, 1, 2, \dots$ — орбитальное квантовое число, в квазиклассическом приближении получаем выражение

$$R(r) = \begin{cases} \sqrt{\frac{\xi}{p}} [A J_{1/3}(\xi) + B J_{-1/3}(\xi)] & (r \geq \tilde{r}), \\ \sqrt{\frac{\xi}{|p|}} [C I_{1/3}(\xi) + D K_{1/3}(\xi)] & (r \leq \tilde{r}), \end{cases} \quad (22)$$

где

$$p = p(r) = \sqrt{2[\varepsilon - U(r)] - \frac{(\ell + \frac{1}{2})^2}{r^2}}, \quad (23)$$

$$\xi = \xi(r) = \left| \int_{\tilde{r}}^r p(r') dr' \right|,$$

$\tilde{r}$ — ближайший к точке $r = 0$ корень уравнения $p(r) = 0$ (мы предполагаем, что этот корень является простым). Приближение (22) справедливо и при $\ell = 0$, если в (20) предел $x^2 r(x)$ существует при $x \rightarrow 0$.

Так как функция $R(r)$ должна быть ограниченной при $r \rightarrow 0$, т.е. $\xi \rightarrow \infty$, то следует положить $C = 0$. Из условий сопряжения при $r = \tilde{r}$ функций $R(r)$ и $R'(r)$ постоянные A и B можно выразить через постоянную D . Разлагая подкоренное выражение в формуле для $p(r)$ по степеням $(r - \tilde{r})$, нетрудно убедиться в том, что функции $p(r)/\sqrt{|r - \tilde{r}|}$, $\xi(r)/|r - \tilde{r}|^{3/2}$ и их первые производные непрерывны при $r = \tilde{r}$. Поэтому из условий сопряжения функций $R(r)$ и $R'(r)$ в точке $r = \tilde{r}$ вытекают аналогичные условия сопряжения функции $\Phi(r) = (\xi/2)^{1/3} \sqrt{p/\xi} R(r)$ и ее производной. Имеем

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{A (\xi/2)^{2/3}}{\Gamma(4/3)} + \frac{B}{\Gamma(2/3)} + O[(r - \tilde{r})^3] & (r \geq \tilde{r}), \\ \frac{D\pi}{2 \sin(\pi/3)} \left[\frac{1}{\Gamma(2/3)} - \frac{(\xi/2)^{2/3}}{\Gamma(4/3)} \right] + O[(r - \tilde{r})^3] & (r \leq \tilde{r}). \end{cases}$$

Из условия непрерывности функции $\Phi(r)$ и ее производной при $r = \tilde{r}$ с учетом того, что $\xi \sim |r - \tilde{r}|^{3/2}$ вблизи точки поворота, получаем

$$A = B = \frac{\pi}{\sqrt{3}} D.$$

3. Правило квантования Бора–Зоммерфельда. Вычислим в квазиклассическом приближении уровни энергии электрона, движущегося в одномерной потенциальной яме, характерный график ко-

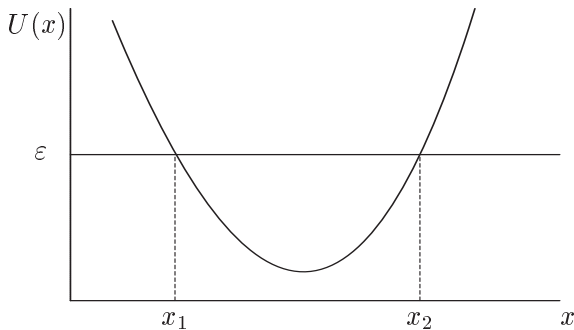


Рис. Д.5.

торой изображен на рис. Д.5. Будем считать, что при любой энергии $\varepsilon > U_{\min}$ имеются только две точки поворота x_1 и x_2 , определяемые условием $U(x_1) = U(x_2) = \varepsilon$. Как было показано, волновая функция частицы в квазиклассическом приближении в области $x_1 \leq x < x_2$ имеет вид

$$\psi_1(x) = A \sqrt{\frac{\xi_1}{p}} [J_{1/3}(\xi_1) + J_{-1/3}(\xi_1)],$$

$$\xi_1 = \int_{x_1}^x p(x') dx', \quad p(x) = \sqrt{2[\varepsilon - U(x)]}.$$

Если в качестве фиксированного предела в интеграле $\xi(x)$ взять вторую точку поворота x_2 , то из аналогичных соображений получим при $x_1 < x \leq x_2$

$$\psi_2(x) = B \sqrt{\frac{\xi_2}{p}} [J_{1/3}(\xi_2) + J_{-1/3}(\xi_2)], \quad \xi_2 = \int_x^{x_2} p(x') dx'.$$

В любой точке x , расположенной между точками поворота x_1 и x_2 , можно потребовать выполнения условий сопряжения

$$\psi_1(x) = \psi_2(x), \quad \psi'_1(x) = \psi'_2(x). \quad (24)$$

Выберем точку x таким образом, чтобы она была расположена вдали от точек поворота и чтобы выполнялись условия $\xi_1 = \xi_1(x) \gg 1$, $\xi_2 = \xi_2(x) \gg 1$. Тогда, используя асимптотику функций Бесселя

$$J_{\pm 1/3}(\xi) \approx \sqrt{\frac{2}{\pi \xi}} \cos\left(\xi \mp \frac{\pi}{6} - \frac{\pi}{4}\right),$$

из (24) получаем

$$A \cos\left(\xi_1 - \frac{\pi}{4}\right) = B \cos\left(\xi_2 - \frac{\pi}{4}\right),$$

$$A \sin\left(\xi_1 - \frac{\pi}{4}\right) = -B \sin\left(\xi_2 - \frac{\pi}{4}\right). \quad (25)$$

При дифференцировании мы воспользовались условием применимости квазиклассического приближения (13).

Так как $\xi_2 = \int_{x_1}^{x_2} p(x) dx - \xi_1$, то из (25) после деления второго равенства на первое получим

$$\operatorname{tg}\left(\xi_1 - \frac{\pi}{4}\right) = \operatorname{tg}\left(\xi_1 + \frac{\pi}{4} - \int_{x_1}^{x_2} p(x) dx\right),$$

откуда непосредственно вытекает *правило квантования Бора–Зоммерфельда*:

$$\int_{x_1(\varepsilon)}^{x_2(\varepsilon)} p(x) dx = \pi \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (n = 0, 1, 2, \dots). \quad (26)$$

Так как нули волновой функции находятся внутри интервала (x_1, x_2) , что следует из (11) и (19), то n в (26) есть число нулей волновой функции $\psi(x)$. Подставляя $\xi_2 = \pi(n + 1/2) - \xi_1$ в любое из уравнений (25), находим $B = (-1)^n A$. Таким образом, в квазиклассическом приближении уровни энергии дискретного спектра $\varepsilon = \varepsilon_n$ ($n = 0, 1, \dots$) определяются из уравнения (26).

Для частицы, движущейся в центрально-симметричном поле $U(r)$, условие Бора–Зоммерфельда в соответствии с (23) и (26) принимает вид

$$\int_{r_1(\varepsilon)}^{r_2(\varepsilon)} p(r) dr = \pi \left(n_r + \frac{1}{2} \right), \quad (27)$$

где n_r — число нулей радиальной функции.

ПРИМЕР 1. Найдем в квазиклассическом приближении уровни энергии водородоподобного атома, когда $U(r) = -Z/r$. Для этого вычислим интеграл в левой части (27), используя интегрирование по частям:

$$\begin{aligned} \int_{r_1}^{r_2} p(r) dr &= rp(r) \Big|_{r_1}^{r_2} - \int_{r_1}^{r_2} \frac{r \left(-\frac{Z}{r^2} + \frac{(\ell + 1/2)^2}{r^3} \right)}{\sqrt{2 \left[\varepsilon + \frac{Z}{r} - \frac{(\ell + 1/2)^2}{2r^2} \right]}} dr = \\ &= Z \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{\sqrt{2\varepsilon r^2 + 2Zr - (\ell + 1/2)^2}} + \\ &+ \int_{x_1}^{x_2} \frac{(\ell + 1/2)^2 dx}{\sqrt{2\varepsilon + 2Zx - (\ell + 1/2)^2 x^2}} \Big|_{x=1/r} = \\ &= \frac{Z}{\sqrt{-2\varepsilon}} \int_{-a}^a \frac{dx}{\sqrt{a^2 - x^2}} - (\ell + 1/2) \int_{-b}^b \frac{dx}{\sqrt{b^2 - x^2}} = \pi \left(\frac{Z}{\sqrt{-2\varepsilon}} - \ell - 1/2 \right). \end{aligned}$$

Сравнение с (27) дает

$$\varepsilon = \varepsilon_{n\ell} = -\frac{Z^2}{2n^2},$$

где главное квантовое число $n = n_r + \ell + 1$. Отсюда видно, что в квазиклассическом приближении уровни энергии водородоподобного иона совпадают с точными. Аналогичный факт имеет место и для линейного гармонического осциллятора.

4. Использование квазиклассики для нормировки волновых функций непрерывного спектра. Как известно, для волновых функций непрерывного спектра квазиклассические функции являются довольно хорошим приближением. При этом, однако, известную трудность представляет их нормировка. Волновые функции непрерывного спектра $R_{\varepsilon\ell}(r)$, нормированные условием (см. гл. II, § 3)

$$\int_0^\infty R_{\varepsilon\ell}(r) R_{\varepsilon'\ell}(r) dr = \delta(\varepsilon - \varepsilon'), \quad (28)$$

в квазиклассическом приближении имеют вид

$$\tilde{R}_{\varepsilon\ell}(r) = \begin{cases} \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{\xi}{p}} K_{1/3}(\xi) & (r \leq r_{\varepsilon\ell}), \\ \frac{1}{\sqrt{3}} \sqrt{\frac{\xi}{p}} [J_{-1/3}(\xi) + J_{1/3}(\xi)] & (r \geq r_{\varepsilon\ell}) \end{cases} \quad (29)$$

($r_{\varepsilon\ell}$ — точка поворота). Первый нуль $r = r^*$ функции $\tilde{R}_{\varepsilon\ell}(r)$ соответствует первому нулю $\xi = \xi^*$ уравнения

$$J_{-1/3}(\xi^*) + J_{1/3}(\xi^*) = 0.$$

В квазиклассическом приближении

$$\left. \frac{d}{dr} \tilde{R}_{\varepsilon\ell}(r) \right|_{r=r^*} = \sqrt{\frac{\xi^* p(r^*)}{3}} [J'_{-1/3}(\xi^*) + J'_{1/3}(\xi^*)].$$

Учитывая, что $\xi^* = 1,929379$, в результате получим

$$\left. \frac{d}{dr} \tilde{R}_{\varepsilon\ell}(r) \right|_{r=r^*} = -0,801952 \sqrt{p(r^*)}. \quad (30)$$

Условие (30) может быть использовано при численном интегрировании уравнения Шрёдингера для нормировки функции непрерывного

спектра. Значение $dR_{\varepsilon\ell}(r)/dr$ в первом нуле $R_{\varepsilon\ell}(r)$ полагается равным $d\tilde{R}_{\varepsilon\ell}(r)/dr$.

ПРИМЕР 2. Рассмотрим нормировку волновой функции непрерывного спектра для кулоновского поля $U(r) = -Z/r$. При $\varepsilon = 0$ уравнение Шрёдингера имеет точное решение, которое может быть выражено через функции Бесселя. В частности, для $\ell = 1$ имеем

$$R_{\varepsilon\ell}(r) = \sqrt{2r} J_3(\sqrt{8Z}r).$$

Вычисления с использованием формулы (30) в этом случае дают нормировочный коэффициент равный 0,99998 вместо 1.

Д-III. ЧИСЛЕННЫЕ МЕТОДЫ

§ 5. Фазовый метод вычисления собственных значений энергии и волновых функций

1. Уравнение для фазы и связь с квазиклассическим приближением. Для нахождения уровней энергии и волновых функций электрона, движущегося в заданном центрально-симметричном потенциале $V(r)$, рассмотрим задачу о решении уравнения Шрёдингера

$$-\frac{1}{2}R'' + \left[-V(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} \right] R = \varepsilon R \quad (0 < r < \infty) \quad (1)$$

с граничными условиями $R(0) = R(\infty) = 0$ и условием нормировки $\int_0^\infty R^2(r)dr = 1$. При этом функция $R(r)$ должна иметь заданное число нулей $n_r = n - \ell - 1$ внутри интервала $(0, \infty)$ (n — главное квантовое число).

Обычно поставленную задачу решают следующим образом. При некотором значении энергии ε производят интегрирование уравнения (1) в сторону возрастающих значений r от $r = 0$ с начальными условиями, соответствующими поведению радиальной функции $R(r)$ при $r \sim 0$, т.е. $R(r) \sim r^{\ell+1}$. Полученное решение назовем $R_0(r)$. Для определенности, как это обычно принято, будем считать $R_0(r) > 0$ при малых r . Аналогичным способом, интегрируя уравнение (1) в сторону убывающих r , можно найти решение $R_\infty(r)$, которое при $r \rightarrow \infty$ ведет себя как $\exp(-\sqrt{-2\varepsilon}r)$, если $V(r) \rightarrow 0$ при $r \rightarrow \infty$.

Собственные значения энергии $\varepsilon = \varepsilon_{n\ell}$ обычно находят из условий непрерывности функций $R_0(r)$ и $R_\infty(r)$ и их первых производных в

некоторой промежуточной точке $r = r^*$. Непосредственное использование этих условий при вычислении собственных значений энергии требует, как правило, достаточно большого числа итераций, так как функции $R(r)$ и $R'(r)$ зависят от ε довольно сложным образом. Более эффективным является метод, когда для определения ε используется функция, которая почти линейным образом зависит от ε . Для введения такой функции воспользуемся квазиклассическим приближением.

В квазиклассическом приближении решение уравнения (1) в области классического движения $r_1 < r < r_2$ имеет вид

$$R(r) = \frac{C}{\sqrt{p(r)}} \sin \left(\int_{r_1}^r p(r) dr + \frac{\pi}{4} \right), \quad (2)$$

где

$$p(r) = p_{\varepsilon\ell}(r) = \sqrt{2 \left[\varepsilon + V(r) - \frac{1}{2r^2} \left(\ell + \frac{1}{2} \right)^2 \right]}, \quad (3)$$

$$p(r_1) = p(r_2) = 0.$$

Исходя из представления (2) получают условия Бора–Зоммерфельда для определения собственных значений энергии в квазиклассическом приближении (см. вывод формулы (27) из § 4).

Найдем такое представление для функции $R(r)$, которое в квазиклассическом приближении естественным образом переходило бы в представление (2). Для этого будем искать функцию $R(r)$ в виде

$$R(r) = g(r) \sin \varphi(r). \quad (4)$$

Для производной $R'(r)$ будем исходить из выражения

$$R'(r) = a(r)g(r) \cos \varphi(r), \quad (5)$$

так как в квазиклассическом приближении

$$R'(r) = \sqrt{p(r)} \cos \left(\int_{r_1}^r p(r) dr + \frac{\pi}{4} \right).$$

Потребуем, чтобы функция $a(r)$ в квазиклассическом приближении переходила в $p(r)$. Тогда фаза $\varphi(r)$, очевидно, перейдет в

$$\int_{r_1}^r p(r') dr' + \frac{\pi}{4}$$

и мы легко сможем получить условия, аналогичные условиям Бора–Зоммерфельда.

Выведем уравнения, которым должны удовлетворять функции $g(r)$ и $\varphi(r)$, считая функцию $a(r)$ заданной. Дифференцирование выражения (4) для $R(r)$ дает

$$g' \sin \varphi + g \varphi' \cos \varphi = ag \cos \varphi. \quad (6)$$

Аналогично, дифференцируя (5) и используя уравнение Шрёдингера (1), получаем

$$ag' \cos \varphi - ag \varphi' \sin \varphi + a'g \cos \varphi = -fg \sin \varphi,$$

где

$$f(r) = 2[\varepsilon + V(r)] - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}.$$

Отсюда

$$\varphi' = a - \sin \varphi \left[\left(a - \frac{f}{a} \right) \sin \varphi - \frac{a'}{a} \cos \varphi \right], \quad (7)$$

$$\frac{g'}{g} = \cos \varphi \left[\left(a - \frac{f}{a} \right) \sin \varphi - \frac{a'}{a} \cos \varphi \right]. \quad (8)$$

Из уравнения (8) видно, что функция $g(r)$ не имеет нулей, т.е. она, действительно, носит характер амплитудного множителя в (4).

2. Построение итерационной схемы для определения собственных значений. В соответствии с квазиклассическим приближением естественно положить $a(r) = p(r)$ в области классического движения. Вне области классического движения в качестве $a(r)$ выберем ограниченную, не обращающуюся в нуль функцию, такую, чтобы при всех r выполнялось неравенство $d\varphi/dr > 0$ в соответствии со смыслом фазы φ . Для определенности положим $a(\infty) = \sqrt{-2\varepsilon}$, тогда согласно (4) и (5)

$$\operatorname{tg} \varphi = a(r) \frac{R(r)}{R'(r)}. \quad (9)$$

Из поведения функции $R(r)$ при $r \rightarrow 0$ и $r \rightarrow \infty$ можно найти, что

$$\operatorname{tg} \varphi(0) = \lim_{r \rightarrow 0} \frac{a(r)}{\ell+1} r = 0, \quad (10)$$

$$\operatorname{tg} \varphi(\infty) = - \lim_{r \rightarrow \infty} \frac{a(r)}{\sqrt{-2\varepsilon}} = -1. \quad (11)$$

Пусть $\varphi_0(r)$ и $\varphi_\infty(r)$ — решения уравнения (7), удовлетворяющие условиям (10) и (11), а именно $\varphi_0(0) = 0$, $\varphi_\infty(\infty) = -\pi/4$. Для

собственного значения энергии $\varepsilon = \varepsilon_{n\ell}$ имеем $\operatorname{tg} \varphi_0(r) = \operatorname{tg} \varphi_\infty(r)$ или $\varphi_0(r) - \varphi_\infty(r) = \pi k$, где k — целое число. Очевидно, что $k = n_r + 1 = n - \ell$, т.е. в любой промежуточной точке $r = r^*$ ($r_1 < r^* < r_2$) должно быть выполнено равенство

$$\varphi_0(r^*) - \varphi_\infty(r^*) = \pi(n - \ell). \quad (12)$$

Заметим, что значение фазы $\varphi(r)$ в узлах функции $R(r)$ равно πm (m — целое число), а в узлах функции $R'(r)$ равно $\pi(m + 1/2)$ при любом выборе функции $a(r)$. В какой-либо промежуточной точке $r = r^*$ значение фазы $\varphi(r)$ определяется значением $a(r^*)$.*)

В области классического движения вдали от точек поворота $a(r) = p(r)$. В качестве точки сшивания всегда можно выбрать такое значение $r = r^*$ ($r_1 < r^* < r_2$), для которого $p'(r^*) = 0$, т.е. (см. (3))

$$-r^3 \frac{dV}{dr} \Big|_{r=r^*} = \left(\ell + \frac{1}{2} \right)^2.$$

При $r = r^*$ условие применимости квазиклассики $|p'| \ll p^2$ всегда выполняется.

Заметим, что квазиклассическое приближение (2) можно получить непосредственно из уравнения (7), полагая $a(r) = p(r) \approx \sqrt{f(r)}$:

$$\varphi' = \frac{d\varphi}{dr} \approx p + \frac{p'}{2p} \sin 2\varphi,$$

откуда

$$\varphi \approx \int p(r) dr + \int \frac{p'}{2p^2} p(r) \sin 2\varphi(r) dr.$$

Малость второго слагаемого обеспечивается не только тем, что $|p'/p^2| \ll 1$, но и наличием под интегралом множителя $\sin 2\varphi(r)$. Из

*) Строго говоря, для вывода равенства (12) нет необходимости задавать именно условия (10), (11) при $r = 0$ и $r = \infty$ и требовать определенного поведения функций $a(r)$ и $g(r)$ вне области классического движения, так как представление (4)–(5) используется в дальнейшем фактически лишь внутри области классического движения, где функция $R(r)$ осциллирует и где содержатся все узлы функций $R(r)$ и $R'(r)$. Можно выбрать, например, следующие граничные условия для фазовых функций $\varphi_0(r)$ и $\varphi_\infty(r)$:

$$\varphi_0(\tilde{r}_1) = \frac{\pi}{4}, \quad \varphi_\infty(\tilde{r}_2) = -\frac{\pi}{4}.$$

Значение $\varphi_0(\tilde{r}_1) = \pi/4$ находится в соответствии со значением $\varphi_0(0) = 0$. Здесь точки $\tilde{r}_1$ и $\tilde{r}_2$ являются решениями уравнения $f(r) = 0$, т.е. $R''(r) = 0$, и определяют область осцилляций функции $R(r)$. Так как $p^2(r) \approx f(r)$, то область осцилляций $\tilde{r}_1 < r < \tilde{r}_2$ практически совпадает с областью классического движения $r_1 < r < r_2$.

этой формулы также следует, что в области классического движения $\varphi'(r) \approx p(r) > 0$, что предполагалось при выводе условия (12).

Уравнение (12) в квазиклассическом приближении совпадает с условием квантования Бора–Зоммерфельда. Для того, чтобы решать это уравнение численно (например, методом Ньютона), было бы хорошо привести его к виду $F(\varepsilon) = 0$, причем такому, чтобы функция $F(\varepsilon)$ была почти линейной относительно переменной ε . Ясно, что практически такое приведение осуществить трудно. Поэтому подобная процедура была проделана для характерного случая кулоновского потенциала с внешней экранировкой $V(r) = Z/r - A$ (см. пример 1 из § 4, п.4, а также § 3, п.3). Взяв в этом случае вместо уравнения (12) эквивалентное ему уравнение

$$\frac{\pi^2}{[\varphi_0(r^*) - \varphi_\infty(r^*) + \pi\ell]^2} - \frac{1}{n^2} = 0, \quad (13)$$

получим, что в квазиклассическом приближении оно принимает вид

$$\frac{2(A - \varepsilon)}{Z^2} - \frac{1}{n^2} = 0,$$

т.е. удовлетворяет требуемому условию линейности по ε . Поэтому можно ожидать, что и в общем случае левая часть уравнения (13) будет почти линейной по переменной ε , и для нахождения собственного значения энергии это уравнение будем решать методом Ньютона. В результате приходим к следующей итерационной схеме для определения собственного значения $\varepsilon = \varepsilon_{n\ell}$:

$$\varepsilon^{(s+1)} = \varepsilon^{(s)} + \frac{1}{2} \frac{\varphi_0(r^*) - \varphi_\infty(r^*) + \pi\ell}{\frac{\partial \varphi_0(r^*)}{\partial \varepsilon} - \frac{\partial \varphi_\infty(r^*)}{\partial \varepsilon}} \left\{ 1 - \left(\frac{\varphi_0(r^*) - \varphi_\infty(r^*) + \pi\ell}{\pi n} \right)^2 \right\} \Bigg|_{\varepsilon = \varepsilon^{(s)}} \quad (14)$$

(s — номер итерации).

Значения функций $\varphi_0(r)$ и $\varphi_\infty(r)$, а также $\partial \varphi_0(r)/\partial \varepsilon$ и $\partial \varphi_\infty(r)/\partial \varepsilon$ при $r = r^*$ могут быть найдены с помощью значений $R_0(r)$, $R'_0(r)$ и $R_\infty(r)$, $R'_\infty(r)$, которые получаются в результате численного интегрирования уравнения (1). Исходя из (9), построим непрерывные функции $\varphi_0(r)$ и $\varphi_\infty(r)$, используя главные значения арктангенса и полагая $a(r) = p(r)$:

$$\varphi_0(r) = \begin{cases} \operatorname{arctg} \left(p(r) \frac{R_0(r)}{R'_0(r)} \right) + \pi k_1, & \frac{R_0(r)}{R'_0(r)} > 0, \\ \operatorname{arctg} \left(p(r) \frac{R_0(r)}{R'_0(r)} \right) + \pi(k_1 + 1), & \frac{R_0(r)}{R'_0(r)} < 0, \end{cases}$$

$$\varphi_{\infty}(r) = \begin{cases} \arctg\left(p(r)\frac{R_{\infty}(r)}{R'_{\infty}(r)}\right) - \pi(k_2 + 1), & \frac{R_{\infty}(r)}{R'_{\infty}(r)} > 0, \\ \arctg\left(p(r)\frac{R_{\infty}(r)}{R'_{\infty}(r)}\right) - \pi k_2, & \frac{R_{\infty}(r)}{R'_{\infty}(r)} < 0. \end{cases}$$

Здесь k_1 — число нулей функции $R_0(r)$ на интервале $(0, r^*)$, k_2 — число нулей функции $R_{\infty}(r)$ на интервале (r^*, ∞) .

Для вычисления $\partial\varphi/\partial\varepsilon$ также воспользуемся формулой (9), полагая $a(r) = p(r)$:

$$\frac{1}{\cos^2 \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon} = \frac{1}{p(r)} \frac{R(r)}{R'(r)} + p(r) \left[\frac{1}{R'(r)} \frac{\partial R(r)}{\partial \varepsilon} - \frac{R(r)}{(R'(r))^2} \frac{\partial R'(r)}{\partial \varepsilon} \right],$$

откуда

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \varepsilon} = \frac{\frac{1}{p(r)} R'(r) R(r) + p(r) \left[R'(r) \frac{\partial R(r)}{\partial \varepsilon} - R(r) \frac{\partial R'(r)}{\partial \varepsilon} \right]}{(R'(r))^2 + p^2(r) R^2(r)}. \quad (15)$$

С помощью (1) можно получить, что

$$\frac{d}{dr} \left[R'(r) \frac{\partial R(r)}{\partial \varepsilon} - R(r) \frac{\partial R'(r)}{\partial \varepsilon} \right] = 2R^2(r). \quad (16)$$

Для этого достаточно продифференцировать уравнение (1) по ε , умножить получившееся уравнение на $R(r)$ и вычесть из него уравнение (1), умноженное на $\partial R(r)/\partial \varepsilon$. Интегрируя (16), находим:

$$R'_0(r) \frac{\partial R_0(r)}{\partial \varepsilon} - R_0(r) \frac{\partial R'_0(r)}{\partial \varepsilon} = 2 \int_0^r R_0^2(r) dr,$$

$$R'_{\infty}(r) \frac{\partial R_{\infty}(r)}{\partial \varepsilon} - R_{\infty}(r) \frac{\partial R'_{\infty}(r)}{\partial \varepsilon} = -2 \int_r^{\infty} R_{\infty}^2(r) dr.$$

Поэтому в силу (15) получим:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \varphi_0(r^*)}{\partial \varepsilon} = \frac{\frac{1}{p(r)} R'_0(r) R_0(r) + 2p(r) \int_0^r R_0^2(r) dr}{(R'_0(r))^2 + p^2(r) R_0^2(r)} \Big|_{r=r^*}, \\ \frac{\partial \varphi_\infty(r^*)}{\partial \varepsilon} = \frac{\frac{1}{p(r)} R'_\infty(r) R_\infty(r) - 2p(r) \int_r^\infty R_\infty^2(r) dr}{(R'_\infty(r))^2 + p^2(r) R_\infty^2(r)} \Big|_{r=r^*}. \end{array} \right. \quad (17)$$

Мы видим, что при использовании итерационной схемы (14) достаточно знания значений радиальной функции $R_{n\ell}(r)$ и ее производной $R'_{n\ell}(r)$. Поэтому реальные расчеты уровней энергии и волновых функций естественно проводить непосредственно с помощью разностной схемы для уравнения Шрёдингера (1) без использования дифференциального уравнения для фазы $\varphi(r)$.

З а м е ч а н и е 1. Чтобы понять роль функции $a(r)$, рассмотрим следующую модельную задачу на собственные значения:

$$y'' + k^2 y = 0 \quad (0 < x < 1).$$

Надо подобрать значения k таким образом, чтобы выполнялись граничные условия $y(0) = y(1) = 0$ (очевидно, что $k = n\pi$, $n = 1, 2, \dots$).

Перейдем к полярным координатам:

$$\begin{cases} y = g(x) \sin \varphi(x), \\ y' = g(x) \cos \varphi(x). \end{cases}$$

Для решения $y = \sin kx$, удовлетворяющего граничному условию $y(0) = 0$, имеем

$$g \sin \varphi = \sin kx, \quad g \cos \varphi = k \cos kx,$$

откуда

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{1}{k} \operatorname{tg} kx.$$

Используя граничное условие $y(1) = 0$, при $x = 1$ получим:

$$\operatorname{tg} \varphi(1) = \frac{\operatorname{tg} k}{k}; \quad \frac{\partial \varphi}{\partial k} \Big|_{x=1} = \frac{k - \sin k \cos k}{k^2 \cos^2 k + \sin^2 k}.$$

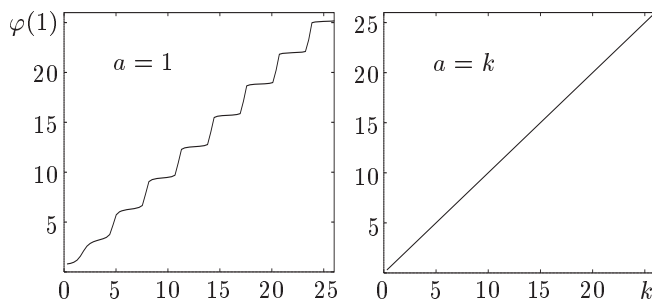


Рис. Д.6. Зависимость величины $\varphi(1)$ от k для $a = 1$ (слева) и $a = k$ (справа)

В частности,

$$\left. \frac{\partial \varphi}{\partial k} \right|_{x=1} = \begin{cases} k & \text{при } k = \frac{\pi}{2} + n\pi, \\ 1/k & \text{при } k = n\pi. \end{cases}$$

Для определения собственных значений k имеем уравнение

$$\varphi(1) = \pi n.$$

Использование метода Ньютона для решения этого уравнения оказывается неэффективным, так как величина $\varphi(x)$ при $x = 1$ зависит от k существенно нелинейным образом (см. рис. Д.6, где приведены значения $\varphi(x)|_{x=1}$ в зависимости от параметра k). Как видно из рисунка, сходимости может вообще не быть из-за ступенчатого характера функции. Однако, если положить $y' = a(x)g(x) \cos \varphi(x)$ и ввести $a(x) = k$, то произойдет выплаживание фазы и при $x = 1$ получим $\operatorname{tg} \varphi = \operatorname{tg} k$, т.е. $\varphi = k$ (см. рис. Д.6). Метод Ньютона при этом сходится за одну итерацию при любом начальном приближении.

Замечание 2. При нахождении уровней энергии в квазиклассическом приближении с помощью метода Ньютона непосредственно из условия квантования Бора–Зоммерфельда

$$\int_{r_1(\varepsilon)}^{r_2(\varepsilon)} p_{\varepsilon \ell}(r) dr = \pi \left(n_r + \frac{1}{2} \right)$$

естественно записать его в виде, аналогичном (13):

$$\frac{\pi^2}{[\varphi(\varepsilon) + \pi \ell]^2} - \frac{1}{n^2} = 0, \quad \varphi(\varepsilon) = \int_{r_1(\varepsilon)}^{r_2(\varepsilon)} p_{\varepsilon \ell}(r) dr + \frac{\pi}{2}.$$

В результате в соответствии с (14) получим итерационную схему

$$\varepsilon^{(s+1)} = \varepsilon^{(s)} + \frac{[\varphi(\varepsilon) + \pi\ell] \left\{ 1 - [(\varphi(\varepsilon) + \pi\ell)/(\pi n)]^2 \right\}}{2 \frac{\partial \varphi(\varepsilon)}{\partial \varepsilon}} \bigg|_{\varepsilon = \varepsilon^{(s)}}, \quad (18)$$

где

$$\frac{\partial \varphi(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} = \int_{r_1(\varepsilon)}^{r_2(\varepsilon)} \frac{dr}{p_{\varepsilon\ell}(r)}.$$

3. Разностные схемы для вычисления радиальной функции. Для нахождения значений функции $R(r)$, являющейся решением уравнения (1), обычно используют разностные схемы достаточно высокого порядка точности с постоянным или переменным шагом по r . Вначале рассмотрим разностную схему 4-го порядка точности для уравнения $v'' = g(x)$ на равномерной сетке $x_{i+1} = x_i + h$ ($i = 1, 2, \dots, N$). Интегрируя это уравнение, приходим к равенству

$$v(x) = \int_{x_i}^x (x-t)g(t)dt + v_i + C_i(x - x_i) \quad (v_i = v(x_i)).$$

Отсюда

$$v_{i+1} - 2v_i + v_{i-1} = \int_{x_{i-1}}^{x_i} (t - x_{i-1})g(t)dt + \int_{x_i}^{x_{i+1}} (x_{i+1} - t)g(t)dt. \quad (19)$$

При вычислении интегралов можно различными способами аппроксимировать функцию $g(x)$ при $x \in (x_{i-1}, x_{i+1})$. Используем для $g(x)$ квадратичную интерполяцию

$$g(x) = g_i + \frac{g_{i+1} - g_{i-1}}{2h}(x - x_i) + \frac{g_{i+1} - 2g_i + g_{i-1}}{2h^2}(x - x_i)^2.$$

Тогда после подстановки в (19) получим

$$\frac{v_{i+1} - 2v_i + v_{i-1}}{h^2} = g_i + \frac{1}{12}(g_{i+1} - 2g_i + g_{i-1}). \quad (20)$$

Выясним точность полученной формулы. Согласно формуле Тейлора

$$v_{i\pm 1} = v_i \pm v'_i h + v''_i \frac{h^2}{2} \pm v'''_i \frac{h^3}{6} + v_i^{(iv)} \frac{h^4}{24} + O(h^5)$$

и, следовательно,

$$\frac{v_{i+1} - 2v_i + v_{i-1}}{h^2} = v''_i + v_i^{(iv)} \frac{h^2}{12} + O(h^3) = g_i + g''_i \frac{h^2}{12} + O(h^3).$$

Так как по формуле Тейлора для $g(x)$ имеем

$$g_{i+1} - 2g_i + g_{i-1} = g_i'' h^2 + O(h^3),$$

то

$$\frac{v_{i+1} - 2v_i + v_{i-1}}{h^2} = g_i + \frac{1}{12}(g_{i+1} - 2g_i + g_{i-1}) + O(h^3).$$

Сравнение с (20) показывает, что при заданных значениях v_i и v_{i-1} мы действительно получили для v_{i+1} разностную схему 4-го порядка точности.

Применим полученные результаты для численного интегрирования уравнения вида $v'' = F(x)v$ (например, одномерного уравнения Шрёдингера). Полагая в (20) $g(x) = F(x)v$, находим

$$\frac{v_{i+1} - 2v_i + v_{i-1}}{h^2} = F_i v_i + \frac{1}{12}(F_{i+1}v_{i+1} - 2F_i v_i + F_{i-1}v_{i-1}),$$

откуда возникает схема Нумерова [110]:

$$\left(1 - \frac{h^2}{12}F_{i+1}\right)v_{i+1} - 2\left(1 + \frac{5}{12}h^2F_i\right)v_i + \left(1 - \frac{h^2}{12}F_{i-1}\right)v_{i-1} = 0. \quad (21)$$

Чтобы применить схему Нумерова для численного интегрирования уравнения (1) на равномерной по r сетке, следует положить

$$v_i = R(r_i), \quad F_i = -2[\varepsilon + V(r_i)] + \frac{\ell(\ell+1)}{r_i^2}, \quad (i = 2, 3, \dots, N-1).$$

В результате получим

$$R_{i+1} = 2\frac{1 + \frac{5}{12}h^2F_i}{1 - \frac{1}{12}h^2F_{i+1}}R_i - \frac{1 - \frac{1}{12}h^2F_{i-1}}{1 - \frac{1}{12}h^2F_{i+1}}R_{i-1}. \quad (22)$$

Если задать значения $R(r)$ при $r = r_1$ и $r = r_2 = r_1 + h$, то схема (22) позволяет вычислить значения $R_0(r)$ в заданных точках сетки. Чтобы вычислить $R_\infty(r)$, можно применить схему (21) при $r < r_N$ в виде

$$R_{i-1} = 2\frac{1 + \frac{5}{12}h^2F_i}{1 - \frac{1}{12}h^2F_{i-1}}R_i - \frac{1 - \frac{1}{12}h^2F_{i+1}}{1 - \frac{1}{12}h^2F_{i-1}}R_{i+1}. \quad (23)$$

4. Радиальные функции вблизи нуля и при больших r .

Для использования формул (22) и (23) необходимо иметь значения функции $R(r)$ в двух начальных точках r_1 , r_2 (и соответственно, в точках r_N и r_{N-1}). Рассмотрим сначала вопрос, когда численное

интегрирование уравнения (1) проводится от точки $r = 0$ в сторону возрастающих значений r .

Для определения значений $R(r)$ в окрестности $r \approx 0$ запишем уравнение (1) в виде

$$R'' - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2}R = f(r)R \quad (f(r) = -2[\varepsilon + V(r)]). \quad (24)$$

В рассматриваемых задачах $\lim_{r \rightarrow 0} rV(r) = Z$. Если считать правую часть (24) заданной функцией, то с помощью принципа Дюамеля, позволяющего найти решение неоднородного уравнения с помощью решений однородного уравнения, получим

$$R(r) = Cr^{\ell+1} + \frac{r^{\ell+1}}{2\ell+1} \int_0^r \left[1 - \left(\frac{r'}{r} \right)^{2\ell+1} \right] f(r') (r')^{-\ell} R(r') dr'.$$

Полагая

$$R(r) = Cr^{\ell+1}y(r) \quad (\lim_{r \rightarrow 0} y(r) = 1),$$

находим

$$y(r) = 1 + \frac{1}{2\ell+1} \int_0^r \left[1 - \left(\frac{r'}{r} \right)^{2\ell+1} \right] r' f(r') y(r') dr'.$$

Так как при $r \rightarrow 0$ существует предел функции $rf(r)y(r)$, то для вычисления интеграла при малых значениях r можно использовать линейную аппроксимацию функции $rf(r)y(r)$:

$$rf(r)y(r) = a + br,$$

где $a = -2Z$. В результате интегрирования получим

$$y(r) = 1 + r \left(-\frac{Z}{\ell+1} + \frac{br}{2(2\ell+3)} \right).$$

Подставляя сюда $br = 2Z + rf(r)y(r)$ и полагая $C = C_0$, окончательно находим при малых r

$$R_0(r) = C_0 r^{\ell+1} \frac{1 - \frac{\ell+2}{(\ell+1)(2\ell+3)} Zr}{1 - \frac{r^2 f(r)}{2(2\ell+3)}} \quad (C_0 > 0). \quad (25)$$

Используя (25), можно найти значения $R_0(r_1)$ и $R_0(r_2)$ и по формуле (22) вычислять $R_0(r)$.

При $r = r_N$ в соответствии с выбором знака $R(r)$ при малых r полагаем $R_\infty(r_N) = (-1)^{n-\ell-1} C_\infty$ ($C_\infty > 0$). Значение $R_\infty(r_{N-1})$ вы-

числим с помощью квазиклассического приближения. Это приближение хорошо работает, если точка r_N находится на достаточно большом расстоянии от второй точки поворота $r = \tilde{r}_2$, т.е. $\int_{\tilde{r}_2}^{r_N} |p(r)| dr \gg 1$ (здесь $\tilde{r}_1$ и $\tilde{r}_2$ — точки поворота, их не следует путать с точками сетки r_1 и r_2). С другой стороны, заметим, что слишком большие значения r_N приводят к дополнительному накоплению ошибок округления при вычислении $R_\infty(r^*)$. Поэтому в расчетах величину r_N удобно выбирать из приближенного равенства $\int_{\tilde{r}_2}^{r_N} |p(r)| dr \approx 10$.

Итак, в квазиклассическом приближении

$$R_\infty(r_{N-1}) = \sqrt{\left| \frac{p(r_N)}{p(r_{N-1})} \right|} \exp \left(\int_{r_{N-1}}^{r_N} |p(r)| dr \right) R_\infty(r_N). \quad (26)$$

При использовании итерационной схемы (14) кроме значений $R_0(r^*)$ и $R_\infty(r^*)$, которые можно получить с помощью (22) и (23), необходимо вычислить также $R'_0(r^*)$ и $R'_\infty(r^*)$. Значения производных $R'(r)$ можно найти по значениям функции $R(r)$ с помощью формулы Тэйлора, учитывая, что $R''(r) = F(r)R(r)$:

$$R(r \pm h) = R(r) \pm h R'(r) + \frac{h^2}{2} F(r) R(r) \pm \frac{h^3}{3!} [F(r) R(r)]' + \frac{h^4}{4!} [F(r) R(r)]'' + O(h^5).$$

Разрешая выражение для $R(r+h) - R(r-h)$ относительно $R'(r)$, получим с точностью $O(h^4)$ требуемую формулу:

$$R'(r) = \left[\frac{R(r+h) - R(r-h)}{2h} - \frac{h^2}{6} F'(r) R(r) \right] / \left[1 + \frac{h^2}{6 F(r)} \right].$$

После вычисления собственных значений энергии по схеме (14) радиальную функцию $R(r)$, удовлетворяющую условию нормировки $\int_0^\infty R^2(r) dr = 1$ и условию непрерывности в точке $r = r^*$, можно получить с помощью найденных ранее функций $R_0(r)$ и $R_\infty(r)$ следующим образом:

$$R(r) = D \frac{R_0(r)}{R_0(r^*)} \quad (0 < r \leq r^*), \quad R(r) = D \frac{R_\infty(r)}{R_\infty(r^*)} \quad (r \geq r^*),$$

$$D = \left[\frac{1}{R_0^2(r^*)} \int_0^{r^*} R_0^2(r) dr + \frac{1}{R_\infty^2(r^*)} \int_{r^*}^\infty R_\infty^2(r) dr \right]^{-1/2}.$$

5. Результаты расчетов. Как показали расчеты, вычисление функции $R(r)$ по разностной схеме (21) с постоянным шагом $\Delta r = h$ требует достаточно большого числа точек r_i . Это связано с тем, что в области малых r функция $U_\ell(r) = -V(r) + \ell(\ell + 1)/(2r^2)$ быстро меняется. Более надежными оказались разностные схемы с переменным шагом Δr_i , использующие при численном интегрировании, например, классический метод Рунге–Кутта с автоматическим выбором шага при заданной точности вычислений.

На практике в качестве независимой переменной удобнее вместо r использовать $x = \sqrt{r}$ или $x = \ln r$. При этом можно по-прежнему применять метод Нумерова с $\Delta x = \text{const}$. Например, в случае $x = \sqrt{r}$ уравнение (1) с помощью замены переменных $x = \sqrt{r}$, $R(r) = \sqrt{x}W(x)$ приводится к виду, не содержащему первой производной:

$$\frac{d^2 W}{dx^2} = F(x)W(x), \quad F(x) = -8r[\varepsilon + V(r)] + \frac{4\ell(\ell + 1) + \frac{3}{4}}{r} \Big|_{r=x^2}.$$

Интегрирование этих уравнений методом Нумерова проводится на интервалах $(x_1, x^* + \Delta x)$ и $(x^* - \Delta x, x_N)$ с использованием начальных значений $W(x_1)$ и $W(x_2)$, определяемых с помощью формул (25), и значений $W(x_N)$ и $W(x_{N-1})$, определяемых с помощью квазиклассического приближения (26).

Вычисления показали, что процесс итераций (14) является вычислительно эффективным [85]. Для иллюстрации точности вычислений и скорости сходимости итераций в табл. Д.5–Д.6 приведены последовательные значения энергии $\varepsilon_{n\ell}^{(s)}$ для потенциала Томаса–Ферми ($Z = 79$, $T = 1$ кэВ, $\rho = 0,1$ г/см³), полученные методом Нумерова. Приведены результаты для различного числа N точек сетки, равномерной по $\sqrt{r/r_0}$, $r_0 = 17,4$. Точное значение $\varepsilon_{n\ell}$ получено методом Рунге–Кутта с контролем точности (погрешность меньше 10^{-6}). Для сокращения таблицы результаты приведены для $n \leq 4$ и для $n = 9$. При $n > 4$ скорость сходимости, как показали расчеты, не ухудшается.

Начальное значение $\varepsilon_{n\ell}^{(0)} = \tilde{\varepsilon}_{n\ell}$ вычислено в квазиклассическом приближении по формуле (18). Влияние начального приближения на скорость сходимости итераций иллюстрирует табл. Д.6, где в первом столбце взято $\varepsilon_{n\ell}^{(0)} = 1,5\tilde{\varepsilon}_{n\ell}$, во втором $\varepsilon_{n\ell}^{(0)} = 0,5\tilde{\varepsilon}_{n\ell}$ и в третьем, для сравнения, $\varepsilon_{n\ell}^{(0)} = \tilde{\varepsilon}_{n\ell}$ (число точек сетки $N = 500$). Сравнительно большое значение N связано с тем, что одна и та же сетка использовалась для всех значений n ($n = 1, 2, \dots, 9$), что является удобным при вычислениях самосогласованных атомных потенциалов, электронной плотности и т.д. (при этом, например, функция $R_{10}(r)$ существенно отлична от нуля лишь на 20 первых точках сетки).

Таблица Д.5. Итерации $\varepsilon_{n\ell}^{(s)}$ для потенциала ТФ ($Z = 79$, $T = 1$ кэВ, $\rho = 0, 1$ г/см³)

n	ℓ	$N = 125$	$N = 250$	$N = 500$	$\varepsilon_{n\ell}$ (Р.-К.)
1	0	-2661,98638940	-2902,33409669	-2852,65239995	-2849,17788058
		-2852,68543528	-2848,54090217	-2849,04011851	
		-2858,53546993	-2848,92042311	-2849,04118595	
		-2858,95317352	-2848,92011080	-2849,04118589	
		-2858,98357033	-2848,92011107	-2849,04118589	
		-2858,98578532	-2848,92011107		
		-2858,98594674			
		-2858,98595851			
		-2858,98595936			
		-2858,98595942			
		-2858,98595943			
2	0	-595,37770290	-628,38311020	-626,10921430	-624,43437793
		-626,58135038	-624,41279501	-624,42145950	
		-625,54395006	-624,42421953	-624,42095247	
		-625,54288033	-624,42418770	-624,42095251	
		-625,54288041	-624,42418779	-624,42095251	
		-625,54288041	-624,42418779		
2	1	-599,25361751	-604,09464834	-607,58726534	-609,04915129
		-609,22795813	-609,07079676	-609,05232485	
		-609,15574781	-609,06222871	-609,05155792	
		-609,15607315	-609,06223107	-609,05155793	
		-609,15607167	-609,06223107	-609,05155793	
		-609,15607168			
3	0	-253,66806911	-258,23657499	-259,25176745	-258,66158054
		-259,18033446	-258,66602217	-258,65927606	
		-259,02899288	-258,66463146	-258,65876493	
		-259,03004624	-258,66463557	-258,65876498	
		-259,03003834	-258,66463556	-258,65876498	
		-259,03003840	-258,66463556		
		-259,03003839			
3	1	-256,83614063	-254,16789552	-252,72990557	-252,93686050
		-253,02176538	-252,94593219	-252,93777058	
		-253,00603191	-252,94287109	-252,93767461	
		-253,00611075	-252,94287199	-252,93767461	
		-253,00611035	-252,94287199		
		-253,00611036			
3	2	-242,92187909	-244,07358263	-244,48978619	-244,18008049
		-244,19337568	-244,18113102	-244,18084667	
		-244,18867280	-244,18110016	-244,18066156	
		-244,18867866	-44,18110016	-244,18066156	
		-244,18867865			
4	0	-137,81652997	-139,71655719	-139,66788434	-139,43180899
		-139,60745024	-139,43457064	-139,43126146	
		-139,61361153	-139,43518570	-139,43079378	
		-139,61357070	-139,43518385	-139,43079379	
		-139,61357098	-139,43518386	-139,43079379	
		-139,61357097			
9	0	-21,63165056	-21,79779582	-21,80696817	-21,78817276
		-21,81917858	-21,78936719	-21,78817983	
		-21,81724104	-21,78936920	-21,78819009	
		-21,81725231	-21,78936920	-21,78819009	
		-21,81725225			
		-21,81725225			

Таблица Д.6. То же, что в табл. Д.5, но для различных значений $\varepsilon_{n\ell}^{(0)}$ (число точек $N = 500$)

n	ℓ	$\varepsilon_{n\ell}^{(0)} = 1, 5\varepsilon_{n\ell}$	$\varepsilon_{n\ell}^{(0)} = 0, 5\varepsilon_{n\ell}$	$\varepsilon_{n\ell}^{(0)} = \varepsilon_{n\ell}$
1	0	-4278,97859992	-1426,32619997	-2852,65239995
		-2901,57021032	-2306,53497848	-2849,04011851
		-2848,87180002	-2811,28303029	-2849,04118595
		-2849,04119440	-2848,94523986	-2849,04118589
		-2849,04118589	-2849,04119117	-2849,04118589
		-2849,04118589	-2849,04118589	-2849,04118589
2	0	-939,16382146	-313,05460715	-626,10921430
		-716,82873046	-583,03029883	-624,42145950
		-630,81321159	-624,21186547	-624,42095247
		-624,43131044	-624,42098171	-624,42095251
		-624,42095156	-624,42095251	-624,42095251
		-624,42095251	-624,42095251	-624,42095251
2	1	-911,38089801	-303,79363267	-607,58726534
		-707,84877667	-542,48283307	-609,05232485
		-615,49440987	-609,39429220	-609,05155792
		-609,06707413	-609,05159433	-609,05155793
		-609,05155778	-609,05155793	-609,05155793
		-609,05155793	-609,05155793	-609,05155793
3	0	-388,87765117	-129,62588372	-259,25176745
		-279,42283108	-304,63958151	-258,65927606
		-260,04599856	-267,38720905	-258,65876493
		-258,66189055	-258,83742839	-258,65876498
		-258,65876469	-258,65879800	-258,65876498
		-258,65876498	-258,65876498	-258,65876498
3	1	-379,09485836	-126,36495279	-252,72990557
		-242,77148845	-261,07316148	-252,93777058
		-253,14347454	-253,08076261	-252,93767461
		-252,93776185	-252,93771602	-252,93767461
		-252,93767461	-252,93767461	-252,93767461
		-252,93767461	-252,93767461	-252,93767461
3	2	-366,73467928	-122,24489309	-244,48978619
		-329,73651407	-247,25717717	-244,18084667
		-281,47443353	-244,20017403	-244,18066156
		-248,77557031	-244,18066221	-244,18066156
		-244,22545811	-244,18066156	-244,18066156
		-244,18066524	-244,18066156	-244,18066156
4	0	-209,50182650	-69,83394217	-139,66788434
		-120,09361223	-145,24226617	-139,43126146
		-142,05794293	-139,65009864	-139,43079378
		-139,48393238	-139,43119357	-139,43079379
		-139,43081592	-139,43079378	-139,43079379
		-139,43079379	-139,43079379	-139,43079379
9	0	-32,71045225	-10,90348408	-21,80696817
		-21,72346630	-21,37967389	-21,78817983
		-21,78806957	-21,78248161	-21,78819009
		-21,78819009	-21,78818932	-21,78819009
		-21,78819009	-21,78819009	-21,78819009
		-21,78819009	-21,78819009	-21,78819009

Как следует из 3-го столбца табл. Д.5, уже первая итерация позволяет получить фактически 5 верных цифр для собственного значения энергии. Заведомо плохое начальное приближение (см. табл. Д.6) лишь незначительно увеличивает число итераций. Очевидно, что фазовый метод может применяться для решения многих других задач на собственные значения.

6. Фазовый метод для уравнения Дирака. Рассмотрим уравнение (13) из § 2 гл. II для функции $P(r)$, определяющей большую компоненту радиальной части волновой функции $F_{n\ell j}(r)$:

$$\frac{d^2 P}{dr^2} + k^2(r)P = 0, \quad (27)$$

где

$$k^2(r) = \eta\chi - \frac{3}{4} \left(\frac{\eta'}{\eta} \right)^2 + \frac{1}{2} \frac{\eta''}{\eta} - \frac{\kappa}{r} \frac{\eta'}{\eta} - \frac{\kappa(\kappa+1)}{r^2}. \quad (28)$$

Итерационная схема аналогична схеме для уравнения Шрёдингера:

$$\varepsilon^{(s+1)} = \varepsilon^{(s)} + \frac{1}{2} \frac{\varphi_0(r^*) - \varphi_\infty(r^*) + \pi\ell}{\frac{\partial \varphi_0(r^*)}{\partial \varepsilon} - \frac{\partial \varphi_\infty(r^*)}{\partial \varepsilon}} \left\{ 1 - \left(\frac{\varphi_0(r^*) - \varphi_\infty(r^*) + \pi\ell}{\pi n} \right)^2 \right\} \Bigg|_{\varepsilon = \varepsilon^{(s)}},$$

$$\varphi_0(r^*) = \begin{cases} \arctg \left[\bar{k}(r^*) \frac{P_0(r^*)}{P'_0(r^*)} \right] + \pi k_1, & \frac{P_0(r^*)}{P'_0(r^*)} > 0, \\ \arctg \left[\bar{k}(r^*) \frac{P_0(r^*)}{P'_0(r^*)} \right] + \pi(k_1 + 1), & \frac{P_0(r^*)}{P'_0(r^*)} < 0, \end{cases}$$

$$\varphi_\infty(r^*) = \begin{cases} \arctg \left[\bar{k}(r^*) \frac{P_\infty(r^*)}{P'_\infty(r^*)} \right] - \pi(k_2 + 1), & \frac{P_\infty(r^*)}{P'_\infty(r^*)} > 0, \\ \arctg \left[\bar{k}(r^*) \frac{P_\infty(r^*)}{P'_\infty(r^*)} \right] - \pi k_2, & \frac{P_\infty(r^*)}{P'_\infty(r^*)} < 0. \end{cases}$$

Здесь $\bar{k}^2(r) = k^2(r) - \frac{1}{4r^2}$, k_1 — число нулей $P_0(r)$ от $r = 0$ до $r = r^*$, k_2 — число нулей $P_\infty(r)$ от $r = r^*$ до $r = r_0$. Положение точки r^* определяется тем, что она должна находиться в области осцилляций функции $P(r)$, причем $\frac{d}{dr} \bar{k}(r)|_{r=r^*} \approx 0$. Значения производных

$\partial\varphi_0(r^*)/\partial\varepsilon$ и $\partial\varphi_\infty(r^*)/\partial\varepsilon$ вычисляются по формулам

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial\varphi_0(r^*)}{\partial\varepsilon} = \frac{\left(\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\bar{k}(r)\right)P'_0(r)P_0(r) + \bar{k}(r)\int_0^r\left(\frac{\partial}{\partial\varepsilon}k^2(r)\right)P_0^2(r)dr}{(P'_0(r))^2 + \bar{k}^2(r)P_0^2(r)} \Bigg|_{r=r^*}, \\ \frac{\partial\varphi_\infty(r^*)}{\partial\varepsilon} = \frac{\left(\frac{\partial}{\partial\varepsilon}\bar{k}(r)\right)P'_\infty(r)P_\infty(r) - \bar{k}(r)\int_r^\infty\left(\frac{\partial}{\partial\varepsilon}k^2(r)\right)P_\infty^2(r)dr}{(P'_\infty(r))^2 + \bar{k}^2(r)P_\infty^2(r)} \Bigg|_{r=r^*}. \end{array} \right.$$

Значения $P_0(r)$ в начальных точках для схемы Нумерова можно определить, выделяя главную особенность при $r \sim 0$. Записывая (27) в виде

$$\frac{d^2P_0}{dr^2} - \frac{\nu(\nu+1)}{r^2}P_0 = \mu(r)P_0, \quad \nu = -\frac{1}{2} + \sqrt{\varkappa^2 - \alpha^2Z^2},$$

и действуя аналогично случаю уравнения Шрёдингера (т.е. полагая $P_0(r) = C_0r^{\nu+1}y(r)$, $\lim_{r \rightarrow 0} y(r) = 1$), получаем

$$P_0(r) = C_0r^{\nu+1} \frac{1 + (\nu+2)ar/[(2\nu+2)(2\nu+3)]}{1 - \mu(r)r^2/(4\nu+6)},$$

где C_0 — постоянная нормировки, $a = \lim_{r \rightarrow 0} r\mu(r)y(r)$. Асимптотические значения $P_\infty(r)$ при $r \rightarrow \infty$ удобно определять с помощью квазиклассики. Заметим, что на практике целесообразен переход к неравномерной по r сетке, например, с помощью замены $r = x^2$. Тогда для функции $Z(x) = P(r)/r^{1/4}$ получим уравнение

$$\frac{d^2Z}{dx^2} = \left(\frac{3}{4r} - 4rk^2(r) \right) \Bigg|_{r=x^2} Z(x).$$

Интегрирование этого уравнения методом Нумерова проводится аналогично рассмотренному выше случаю уравнения Шрёдингера.