МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ 2019 год, том 31, номер 1, стр. 27-43

МОДЕЛИРОВАНИЕ КВАНТОВОГО ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

© *2019 г.* ***С.А. Некрасов, Д.Н. Черноиван***

Южно-Российский государственный политехнический университет (Новочеркасский политехнический институт), Новочеркасск, Ростовская обл.
nekrasoff_novoch@mail.ru

DOI:10.1134/S0234087919010027

Исследуются вопросы расчета как стационарного, так и динамического диффузного двойного электрического слоя с учетом квантового фактора. Моделирование самосогласованного поля квантовомеханического двойного электрического слоя осуществляется на основе уравнения Шредингера и его модификации в форме Маделунга. Приближенное решение уравнений квантовой механики и электрического поля осуществляется методом конечных разностей. Рассмотрен пример моделирования диффузного двойного электрического слоя для плазмы газа и криогенного раствора квантовых частиц. Исследовано влияние форм-фактора начального распределения плотности плазмы, температуры, микроскопических сил трения и параметров вычислительного метода.

Ключевые слова: двойной электрический слой, квантовая механика, уравнение Шредингера, потенциал Бома, математическое моделирование.

QUANTUM MODELING OF THE ELECTRICAL DOUBLE LAYER

S.A. Nekrasov, D.N. Chernoivan

Southern Russian State Polytechnic University (Novocherkassk Polytechnic Institute), Novocherkassk, Rostov region

The article studies the problems of calculating both stationary and dynamic diffuse double electric layer taking into account the quantum factor. The simulation of the self-consistent field of the quantum mechanical double electric layer is carried out on the basis of the Schrödinger equation and its modification in the form of Madelung. The approximate solution of the equations of quantum mechanics and electric field is carried out by the finite difference method. An example of modeling a diffuse double electric layer for a gas plasma and a cryogenic solution of quantum particles is considered. The influence of the form factor of the initial distribution of plasma density, temperature, microscopic friction forces and the parameters of the computational method is studied.

Key words: electrical double layer, quantum mechanics, Schrodinger equation, potential of Bohm, mathematical modeling.

Введение

Существуют три классических модели двойного электрического слоя (ДЭС): Гельмгольца, Гуи-Чапмена и Штерна [1-12]. Первая из них предполагает, что весь избыточный заряд равномерно распределен на фиксированном расстоянии (порядка радиуса молекулы воды) от границы раствора, так что ДЭС оказывается аналогичным обычному конденсатору. Данная теория не объясняет зависимость емкости от концентрации раствора и температуры. Этот недостаток устранен в модели Гуи-Чапмена, в которой рассматривается диффузный ДЭС, в котором распределены ионы раствора в соответствии с формулой Больцмана. Эта теория смогла объяснить уменьшение емкости при разбавлении раствора, но оказалась хуже более простой модели Гельмгольца при расчете емкости ДЭС. Современная теория ДЭС основана на модели Штерна, являющейся обобщением двух первых моделей. В модели Штерна учтено явление специфической адсорбции ионов и предполагается, что ДЭС состоит из 2 частей: плотной и диффузной, условно разделенных внутренней и внешней плоскостями Гельмгольца (ВнПГ и ВшПГ, см. рис.1).

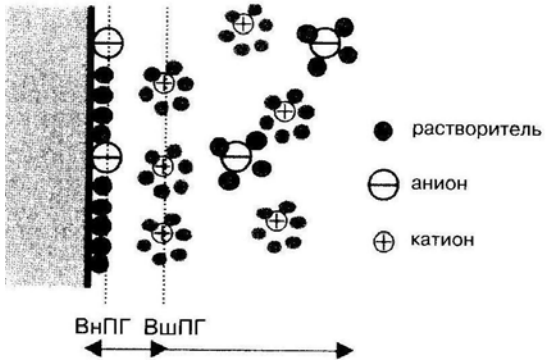

Рис.1. Строение ДЭС по Штерну.

Толщина плотного слоя, примыкающего к электроду, равна радиусу гидратированных ионов (3–4 Å), а его диэлектрическая проницаемость ε ниже ε раствора из-за ориентации диполей растворителя под действием электрического поля. Толщина диффузного слоя теоретически бесконечна.

Наряду с рассмотренными в классических моделях существует также множество прочих факторов, потенциально определяющих свойства ДЭС, например, квантовомеханические свойства носителей заряда. Интерес к данному фактору повышается в связи с интенсивными исследованиями в области квантовой гидродинамики [2], теорией сверхтекучести, криогенных свойств растворов изотопов гелия [3] и т.д. В [4] разработана нелинейная самосогласованная одномерная теория стационарного заряженного приэлектродного слоя в бесстолкновительной плазме, в которой одна из компо-

нент (электронная) – квантово вырождена. Теория основана на газодинамическом двухжидкостном описании плазмы, причем вырожденная компонента удовлетворяет уравнению состояния холодного ферми-газа (в приближении Томаса–Ферми), а классическая компонента – уравнению состояния идеального классического газа (в изотермическом приближении). Для данной модели плазмы выведены обобщенный критерий Бома существования стационарного слоя, а также критерий формирования в слое структуры типа „двойной слой“. Рассмотрена аналогия теории стационарного слоя с нелинейной теорией ионно-звуковых волн в плазме того же состава.

В [1,4,5,11,12] рассмотрены классические ДЭС для конечного и бесконечного объемов раствора, а также ДЭС в потоке раствора при действии силы Лоренца. Одним из новшеств современной электротехники являются суперконденсаторы, принцип работы которых основан на использовании ДЭС [10]. В [6] введено понятие квантовой емкости. Во многих работах, например, [7], рассматривается влияние квантовых факторов на величину емкости ДЭС электролитов суперконденсаторов. Для моделирования используется метод функционала электронной плотности Кона-Шэма.

В данной статье рассматривается диффузный квантовый ДЭС, в котором одна или обе компоненты плазмы могут быть как вырожденными, так и нет и описываются уравнениями Шредингера, Шредингера-Ланжевена или их гидродинамическими эквивалентами в форме Маделунга. Особенностью исследования является детальный учет таких факторов, как температура и силы трения частиц квантовой плазмы, динамика формирования ДЭС. Получены соотношения для емкости диффузной части квантового ДЭС.

1. Математическая формулировка задачи и основные соотношения

Толщина ДЭС обычно много меньше его поперечных размеров, поэтому электрическое поле в нем предполагается плоскопараллельным. Рассмотрим ДЭС с двухкомпонентной плазмой раствора (квантового газа). Характеристики диффузной области ДЭС описываются одномерной краевой задачей (КЗ) для электрического потенциала и волновой функции частиц плазмы раствора или квантового газа (данная функция требуется для расчета концентраций ионов в плазме):

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} = -\frac{q^+C^+ + q^-C^-}{\varepsilon}, \quad 0 < x < L; \quad \varphi(0) = u, \ \ \varphi(L) = 0, \tag{1}$$

$$i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{n=1}^{N^-+N^+}\frac{1}{m_n}\nabla_n^2\psi + V\psi, \quad 0 < x < L, \quad \psi(0,t) = 0, \quad \psi(L,t) = 0, \tag{2}$$

где x – абсцисса (расстояние от границы раствора), t – время, φ – потенциал электрического поля, L – ширина слоя раствора, ε – диэлектрическая постоянная раствора, $C^{\pm}$– концентрации положительных (индекс “+”) и отрицательных (индекс “–”) свободных зарядов в растворе, q^{+}– заряд катионов, q^{-}– заряд анионов (в дальнейшем предполагаем, что ионы однозарядные, поэтому $q^{+}= e$, где e – абсолютная величина заряда электрона), m^{+} и m^{-}– массы катионов и анионов, $\psi = \psi\left(r_1,\ldots,\boldsymbol{r}_N,t\right)$ – волновая функция системы в точке с координатами $r=(r_1,\ldots,r_N)$ в определенный момент времени t, $\hbar$ – постоянная Планка, m_n – масса n-й частицы, $V\left(r_1,\ldots,r_N,t\right)$ – внешняя по отношению к частицам потенциальная энергия системы в точке $r=(r_1,\ldots,r_N)$ в момент времени t, ∇_n^2 – квадрат оператора набла:

$$\nabla_n^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_n^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_n^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_n^2}, \quad r_n = (x_n, y_n, z_n).$$

Если плазма раствора (квантового газа) идеальная, то многочастичное уравнение Шредингера (2) приводится к системе двух одночастичных уравнений относительно волновых функций электронов и ионов:

$$i\hbar\frac{\partial\psi^{\pm}}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m^{\pm}}\nabla^2\psi^{\pm} + V^{\pm}\psi^{\pm}, \;\; V^{\pm} = q^{\pm}\varphi, \;\; 0 < x < L, \tag{3}$$

$$q^{\pm} = \pm e, \qquad C^{\pm} = N^{\pm}\psi^{\pm}(x)[\psi^{\pm}(x)]^{*} \tag{4}$$

– количество частиц в объеме плазмы, знак * означает комплексное сопряжение. Начальные условия для уравнений (3)

$$\psi^{\pm}(x,0) = \psi_0^{\pm}(x), \tag{5}$$

Краевые условия для волнового уравнения: как правило, условие непроницаемости для потока частиц квантовой плазмы на границе области формулируется в виде

$$\psi^{\pm}(0,t) = 0, \;\; \psi^{\pm}(L,t) = 0. \tag{6}$$

Соответствующее выражение находится при помощи анализа решения уравнения Шредингера, когда непроницаемая стенка моделируется бесконечным силовым барьером.

2. Формулировка КЗ в терминах квантовой гидродинамики

Уравнения Шредингера (2), (3) приводятся к форме Маделунга (к системе уравнений квантовой гидродинамики) [2]:

$$m^{\pm}C^{\pm}\left(\frac{\partial v^{\pm}}{\partial t}+v^{\pm}\frac{\partial v^{\pm}}{\partial x}\right)=\frac{\partial}{\partial x}(-p^{\pm}+\sigma^{\pm})-\gamma^{\pm}m^{\pm}C^{\pm}v^{\pm}-C^{\pm}q^{\pm}\frac{\partial\varphi}{\partial x}, \tag{7}$$

$$0<x<L, \quad t>0,$$

$$\frac{\partial C^{\pm}}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x}(C^{\pm}v^{\pm})=0, \quad 0<x<L, \quad t>0; \tag{8}$$

v^{+} и v^{-} – среднемассовые скорости перемещения ионов, p^{+} и p^{-} – газокинетическое давление в плазме ионов: $p^{\pm}=C^{\pm}k_BT$, k_B – постоянная Больцмана, T – температура ионов, γ^{+} и γ^{-} – коэффициенты трения ионов с молекулами раствора или прочей среды, σ^{+} и σ^{-} – квантовые потенциалы Бома идеальной плазмы ионов раствора [2]:

$$\sigma^{\pm}=\frac{\hbar^2}{4m^{\pm}}C^{\pm}\frac{d^2}{dx^2}\ln(C^{\pm}).$$

При высокой концентрации ионов их плазма становится неидеальной, что потребует видоизменения квантового уравнения состояния. Соответствующие коррективы требуется внести и при температурах вблизи абсолютного нуля (ниже температуры Ферми $T=\varepsilon_F/k_B$), для которых имеют место известные соотношения для давления вырожденного ферми-газа:

$$p^{\pm}=A^{\pm}\varepsilon_F^{5/2}\left(0.4+\pi^{2/3}\left(\frac{k_{\text{B}}T}{\varepsilon_F}\right)^2\right), \quad A^{\pm}=\frac{2^{7/2}\pi(m^{\pm})^{3/2}g^{\pm}}{3h^3},$$

$$g^{\pm}=2s^{\pm}+1, \quad h=6.62...10^{-34}\text{Дж}\cdot\text{с}, \quad \varepsilon_F=\frac{2\pi^2\hbar^2}{m^{\pm}}\left(\frac{3C^{\pm}}{4\pi(2s^{\pm}+1)}\right)^{2/3},$$

$g^{\pm}$ – вырождение по спину, $s^{\pm}$ – спины частиц.

На границах раствора заданы условия непроницаемости: $v^{+}=0$, $v^{-}=0$.

Начальное распределение величин

$$C^{\pm}=C_0, v^{\pm}=v_0^{\pm}.$$

Для стационарного ДЭС $\partial C^{\pm}/\partial t=0$, $\partial v^{\pm}/\partial t=0$. В этом случае из уравнения (2) следует

$$\frac{\partial}{\partial x}(C^{\pm}v^{\pm})=0, \quad 0<x<L,$$

среднемассовая скорость ионов удовлетворяет соотношению

$$v^{\pm}=\frac{1}{m^{\pm}\gamma^{\pm}}\frac{\partial}{\partial x}\left(-k_{\mathrm{B}}T\ln(C^{\pm})+\frac{\hbar^2}{4m^{\pm}}\left(\frac{1}{2}\left(\frac{d}{dx}\ln(C^{\pm})\right)^2+\frac{d^2}{dx^2}\ln(C^{\pm})\right)-\right.$$
$$\left.-q^{\pm}\varphi-\frac{m^{\pm}(v^{\pm})^2}{2}\right). \qquad (9)$$

Для статического ДЭС $v^{+}=0$, $v^{-}=0$. Предполагая, что на правой границе раствора значения концентраций равновесные, получаем соотношение

$$-k_{\mathrm{B}}T\ln\left(\frac{C^{\pm}}{C_0}\right)+\frac{\hbar^2}{4m^{\pm}}\left(\frac{1}{2}\left(\frac{d}{dx}\ln\left(\frac{C^{\pm}}{C_0}\right)\right)^2+\frac{d^2}{dx^2}\ln\left(\frac{C^{\pm}}{C_0}\right)\right)-q^{\pm}\varphi=0. \qquad (10)$$

С учетом обозначения $w^{\pm}=\ln(C^{\pm}/C_0)$, соотношения (1) и (10) перепишутся в виде, более удобном для численного решения:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2}=-\frac{eC_0}{\varepsilon}\left(\exp(w^{+})-\exp(w^{-})\right),\quad 0<x<L;\quad \varphi(0)=u,\quad \varphi(L)=0, \qquad (11)$$

$$\frac{d^2w^{\pm}}{dx^2}+\frac{1}{2}\left(\frac{dw^{\pm}}{dx}\right)^2=\frac{4m^{\pm}k_{\mathrm{B}}T}{\hbar^2}w^{\pm}+\frac{4m^{\pm}q^{\pm}}{\hbar^2}\varphi,\quad 0<x<L;\quad w^{\pm}(L)=0, \qquad (12)$$

(11) определяют КЗ для электрического потенциала. В (12) для нахождения концентраций не определено краевое условие, о котором см. в п. 5.

3. Соотношения ДЭС при наличии тока

Предполагается, что заданы плотности токов эмиссии ионов с электрода (j^{+}, j^{-}) и из уравнения неразрывности следует соотношение: $j^{\pm}=q^{\pm}C^{\pm}v^{\pm}$, с учетом которого при условии $\frac{dw^{\pm}}{dx}(L)=0$ уравнения (10), (12) запишутся в виде

$$-k_{\mathrm{B}}Tw^{\pm}+\frac{\hbar^2}{4m^{\pm}}\left(\frac{1}{2}\left(\frac{dw^{\pm}}{dx}\right)^2+\frac{d^2w^{\pm}}{dx^2}\right)-q^{\pm}\varphi-\frac{m^{\pm}(v^{\pm})^2}{2}=$$
$$=-\frac{m^{\pm}\gamma^{\pm}j^{\pm}}{q^{\pm}C_0}\int_x^L\exp(-w^{\pm}(z))dz,$$

$$\frac{d^2w^{\pm}}{dx^2}+\frac{1}{2}\left(\frac{dw^{\pm}}{dx}\right)^2=\frac{4m^{\pm}k_{\mathrm{B}}T}{\hbar^2}w^{\pm}+\frac{4m^{\pm}q^{\pm}}{\hbar^2}\varphi+2\left(\frac{m^{\pm}j^{\pm}}{\hbar C_0}\exp(-w^{\pm})\right)^2-$$
$$-\frac{4(m^{\pm})^2\gamma^{\pm}j^{\pm}}{\hbar^2q^{\pm}C_0}\int_x^L\exp\left(-w^{\pm}(z)\right)dz,\quad 0<x<L;\quad w^{\pm}(L)=0. \tag{13}$$

Возможны другие варианты краевых условий (см. п.5), для которых вид (13) претерпит соответствующие непринципиальные изменения.

Если скорости дрейфа и трение относительно велики, то следует использовать потенциал Бома для уравнения Шредингера-Ланжевена.

4. Характерные размеры и емкость диффузной части квантового ДЭС

Дебаевский радиус $d=\sqrt{\dfrac{\varepsilon\, k_{\mathrm{B}}T}{2e^2C_0}}$ является характерным размером классического ДЭС. Вычислим значение квантового аналога дебаевского радиуса. Для этого линеаризуем систему (11),(12) и положим температуру ионов равной нулю, в результате получим систему

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2}=-\frac{eC_0}{\varepsilon}w,\quad x>0;\quad \varphi(0)=u,\quad \varphi(\infty)=0;\quad w=w^{+}-w^{-}, \tag{14}$$

$$\frac{d^2w^{\pm}}{dx^2}=\frac{4m^{\pm}q^{\pm}}{\hbar^2}\varphi,\quad x>0;\quad w^{\pm}(\infty)=0,\quad \frac{dw^{\pm}}{dx}(\infty)=0. \tag{15}$$

После элементарных преобразований система двух связанных уравнений (14), (15) сводится к независимым уравнениям четвертого порядка:

$$\frac{d^4\varphi}{dx^4}=-\frac{\varphi}{d_0^4},\quad x>0;\quad \varphi(0)=u,\quad \varphi(\infty)=0;$$

$$\frac{d^4w}{dx^4}=-\frac{w}{d_0^4},\quad x>0;\quad w(\infty)=0,\quad \frac{dw}{dx}(\infty)=0,$$

где d_0 – квантовый аналог радиуса Дебая:

$$d_0=\left(\frac{\hbar^2\varepsilon}{4e^2(m^{+}+m^{-})C_0}\right)^{1/4},$$

последние два дифференциальных уравнения имеют ограниченные на бесконечности решения вида

$$\varphi(x) = A \cdot \exp\left(-\frac{x}{d_0\sqrt{2}}\right)\sin\left(\frac{x}{d_0\sqrt{2}} + \theta\right),$$

где A, θ – константы. При увеличении температуры масштабы ДЭС определяют радиус Дебая и волновые параметры квантового газа

$$d_1^{\pm} = \hbar \Big/ 2\sqrt{m^{\pm} k_{\text{B}} T}\,.$$

Примечательное отличие квантового ДЭС – зависимость его характеристик от массы ионов. При равновесной концентрации C_0=10^{15} м$^{-3}$ среднее расстояние между ионами равно около 10 мкм, а при наибольших значениях C^+ порядка 10^{20} м$^{-3}$ – около 0.2 мкм, что по порядку величины соответствует дебаевскому радиусу и в несколько раз больше квантового радиуса ДЭС.

Емкость диффузной части квантового ДЭС. Рассмотрим случай, когда плотность распределения катионов приблизительно постоянная (равновесная). Соответствующие условия выполняются, например, если рассматривается ионная решетка твердого или жидкого проводника или полупроводника. Также данный случай имеет место для динамического ДЭС квантовой плазмы, когда катионы по причине большей массы много инерционней по сравнению с анионами (электронами). Тогда для произвольных значений температуры квантовой плазмы решение методом линеаризации системы (11)-(12) для анионов имеет вид

$$w(x) \approx \frac{4m^- q^- u}{\hbar^2} \cdot \frac{e^{-z_1 x} - e^{-z_2 x}}{z_1^2 - z_2^2}, \quad x > 0;$$

$$z_{1,2}^2 = \frac{1 \mp \sqrt{D}}{2a^2}, \quad D = 1 - 4a^2 b^2, \quad z_1 z_2 = b / a,$$

$$z_1 + z_1 = \frac{\sqrt{1-\sqrt{D}} + \sqrt{1+\sqrt{D}}}{a\sqrt{2}}, \quad a^2 = \frac{\hbar^2}{4m^- k_{\text{B}} T}, \quad b^2 = \frac{e^2 C_0}{\varepsilon k_{\text{B}} T}, \quad \operatorname{Re} z_{1,2} \geq 0.$$

Удельная емкость ДЭС находится согласно определению и равна $C = 4C_0 m^- e^2 / (\hbar^2 z_1 z_2 (z_1 + z_2))$. При температурах, выше критических $ab < 0.5$, $z_1 \approx 1/d\sqrt{2}$, $z_2 \approx 1/d_1^-$,

$$C \approx \frac{C_{\text{кл}}}{1 + \dfrac{\hbar e}{2k_{\text{B}} T}\sqrt{\dfrac{C_0}{\varepsilon m^-}}}, \quad C_{\text{кл}} \approx \sqrt{\frac{\varepsilon C_0 e^2}{k_{\text{B}} T}},$$

$C_{\text{кл}}$ – классическая емкость (для линеаризованной модели $C_{\text{кл}} = \varepsilon / d\sqrt{2}$). При уменьшении температуры дискриминант становится отрицательным, решение приобретает характер затухающих колебаний. Удельная емкость диффузной части квантового ДЭС для линеаризованной модели равна

$$C = C_{\max}\vartheta^{-1}, \quad C_{\max} = \left(\frac{C_0 m^- e^2}{\hbar^2}\right)^{1/4}, \quad \vartheta = \sqrt{2}\cos\left(0.5\cdot \operatorname{arctg}\sqrt{4a^2b^2-1}\right) \in [1, \sqrt{2}].$$

Если температура ниже температуры Ферми, то электронный газ становится вырожденным. Последние соотношения остаются без изменений, но параметры a и b принимают другие значения в соответствии с соотношениями для давления вырожденного ферми-газа:

$$a^2 = \left(\frac{4}{81\pi^4}\right)^{1/3}\cdot C_0^{-2/3}, \quad b^2 = \left(\frac{256}{81\pi^4}\right)^{1/3}\cdot C_0^{1/3}\frac{me^2}{\varepsilon\hbar^2},$$

$$a^2b^2 = \left(\frac{1024}{6561\pi^8}\right)^{1/3}\cdot C_0^{-1/3}\frac{me^2}{\varepsilon\hbar^2} >> \frac{1}{4}.$$

Емкость диффузной части квантового ДЭС достигает наибольшего значения $C_{\max}$ при нулевой температуре (в отличие от классической емкости ДЭС, неограниченно возрастающей с уменьшением температуры). Вместе с тем в полученной формуле значение $C_{\max}$ теоретически неограниченно при увеличении концентрации электронного газа, в то время как согласно известной теории значение квантовой емкости $C_{\max}$ не должно зависеть от C_0 [6]. Здесь надо отметить, что в расчете не накладывались ограничения на плотность энергетических состояний двумерного электронного газа.

5. КЗ квантового ДЭС с учетом газокинетической диффузии и трения

Сделаем замену $w^{\pm} = \ln(y^{\pm})^2$, тогда $C^{\pm}(x) = C_0[y^{\pm}(x)]^2$ и (11), (12) приводятся к системе, включающей стационарное уравнение Шредингера:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{eC_0}{\varepsilon}((y^+)^2 - (y^-)^2), \quad 0 < x < L; \quad \varphi(0) = u, \quad \varphi(L) = 0, \tag{16}$$

$$\frac{d^2y^{\pm}}{dx^2} = \frac{2m^{\pm}}{\hbar^2}(k_{\text{B}}T\ln(y^{\pm})^2 + q^{\pm}\varphi)y^{\pm}, \quad 0 < x < L; \tag{17}$$

при краевых условиях:

$$y^{\pm}(L) = 1, \quad y^{\pm}(0) = 0. \tag{18}$$

В (17) выражение в скобках соответствует газокинетической энергии (первое слагаемое) и энергии электрического поля. Для вырожденного ферми-газа (17) принимает вид

$$\frac{d^2 y^{\pm}}{dx^2} = \frac{2m^{\pm}}{\hbar^2}\left(\frac{3^{7/3} C_0^{2/3} h^2 ((y^{\pm})^{2/3} - 1)}{16\pi^{2/3} m^{\pm} (g^{\pm})^{2/3}} + q^{\pm}\varphi\right) y^{\pm}, \quad 0 < x < L. \tag{19}$$

Соответствующая нестационарная КЗ для нелинейного уравнения Шредингера-Ланжевена с учетом сил трения в плазме ионов

$$i\hbar \frac{\partial \psi^{\pm}}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m^{\pm}} \nabla^2 \psi^{\pm} + \left(k_B T \ln\left|\psi^{\pm}\right|^2 + q^{\pm}\varphi - \frac{i\gamma^{\pm}\hbar}{2} \ln \frac{\psi^{\pm}}{[\psi^{\pm}]^*}\right)\psi^{\pm}, \tag{20}$$

$$0 < x < L, \;\; \psi^{\pm}(0,t) = 0, \;\; \psi^{\pm}(L,t) = 0, \tag{21}$$

$$\psi^{\pm}(x,0) = \psi_0^{\pm}(x), \quad 0 < x < L, \tag{22}$$

где $\gamma^{\pm}$ – коэффициенты трения ионов с частицами окружающей среды.

Масса ионов относительно велика, поэтому их квантовые (волновые) свойства проявляются много меньше, чем у электронов. Поэтому в ряде случаев можно считать, что распределение концентраций ионов подчиняется статистике Больцмана и определяется по известной формуле: $y^{\pm} = \exp(-q^{\pm}\varphi/2k_{\mathrm{B}}T)$. Это же выражение является классическим пределом решения КЗ (16)-(18).

6. Численный метод моделирования

Для решения системы уравнений квантового ДЭС применялся метод конечных разностей на основе разбиения области ДЭС на участки узлами сетки и замены искомых функций их сеточными аналогами:

$$0 = x_0 < x_1 < \ldots < x_{n-1} < x_n = L,$$

$$x_j - x_{j-1} = h_x; \quad \varphi(x_j) \approx \varphi_j, \;\; y^{\pm}(x_j) \approx y_j^{\pm}, \;\; j = 0,1,\ldots,n.$$

Соответствующие (16)-(18) конечно-разностные соотношения имеют вид

$$\frac{\varphi_{j+1} - 2\varphi_j + \varphi_{j-1}}{h_x^2} = -\frac{eC_0}{\varepsilon}\left((y_j^+)^2 - (y_j^-)^2\right), \quad j = 1,\ldots,n-1; \;\; \varphi_0 = u, \;\; \varphi_n = 0; \tag{23}$$

$$\frac{y_{j+1}^{\pm} - 2y_j^{\pm} + y_{j-1}^{\pm}}{h_x^2} = \frac{2m^{\pm}}{\hbar^2}\left(k_{\mathrm{B}} T \ln(y_j^{\pm})^2 + q^{\pm}\varphi_j\right) y_j^{\pm}, \tag{24}$$

$$j = 1,\ldots,n-1; \;\; y_n^{\pm} = 1, \;\; y_0^{\pm} = 0.$$

Система (23)-(24) решается итерационно. На первом этапе методом Зейделя делается несколько итераций для системы (23). Эффективным также является метод Гаусса. На втором этапе при помощи рекуррентных соотношений в (24) вычисляется приближение к решению конечно-разностной задачи для концентраций. Итерации повторяются, пока два последующих приближения не совпадут с заданной точностью. Сходимость, как правило, улучшается в результате применения метода релаксации.

КЗ для уравнения Шредингера-Ланжевена решалась явным конечно-разностным методом первого порядка точности по времени и второго порядка по пространственной координате:

$$i\hbar\frac{\psi_l^{\pm,j}-\psi_l^{\pm,j-1}}{\tau}=-\frac{\hbar^2}{2m^{\pm}}\frac{\psi_{l+1}^{\pm,j}-2\psi_l^{\pm,j}+\psi_{l-1}^{\pm,j}}{h_x^2}+$$

$$+\left(k_BT\ln\left|\psi_l^{\pm,j}\right|^2+q^{\pm}\varphi_l^{\pm,j}-\frac{i\gamma\hbar}{2}\ln\frac{\psi_l^{\pm,j}}{[\psi_l^{\pm,j}]^*}\right)\psi_l^{\pm,j},$$

$$l=1,\ldots,n-1;\quad \psi_0^{\pm,j}=0,\quad \psi_n^{\pm,j}=0,\quad j=1,2,\ldots$$

При вычислениях с учетом газокинетических факторов часто эффективен переход к квантовому уравнению Гамильтона-Якоби.

7. Результаты моделирования

7.1. Стационарный квантовый ДЭС. Рассматривается идеальная плазма ионов вблизи абсолютного нуля температур ($5\cdot10^{-5}$ К). Падение напряжения в ДЭС принято равным $u=10^{-7}$ В. Равновесная концентрация ионов равна $C_0=10^{15}$ м$^{-3}$ (температура Ферми $T_F=6\cdot10^{-5}$ К). Ширина ДЭС равна $10d_0$ (около 2 мкм). ДЭС разбивается по ширине на n=100 равных участков. При итерациях в качестве начального приближения принимается равновесное распределение ионов и линейное изменение потенциала в пределах ДЭС. Давление плазмы определяется по формуле вырожденного ферми-газа (см. п.2). Концентрация для катионов вычисляется согласно классической, а для анионов – квантовой теории. На рис.2 (слева) представлены графики в относительных координатах для концентраций ионов C^+, C^- (графики номер 1 и 2 соответственно) и потенциала (график номер 3) по ширине ДЭС. Здесь и далее на рисунках используются только относительные единицы.

Наибольшая концентрация катионов $C^K_{\max}\sim10C_0$, а для анионов – $C^A_{\max}\sim1.15C_0$. Напряженность электрического поля на левой границе ДЭС E_0=–3.12 В/м. При $x=4d_0$ суммарная энергия электронов составляет 79% от

их энергии в электрическом поле, а при $x=d_0$ – 99%. Решение отличается от классического в 10-100 раз.

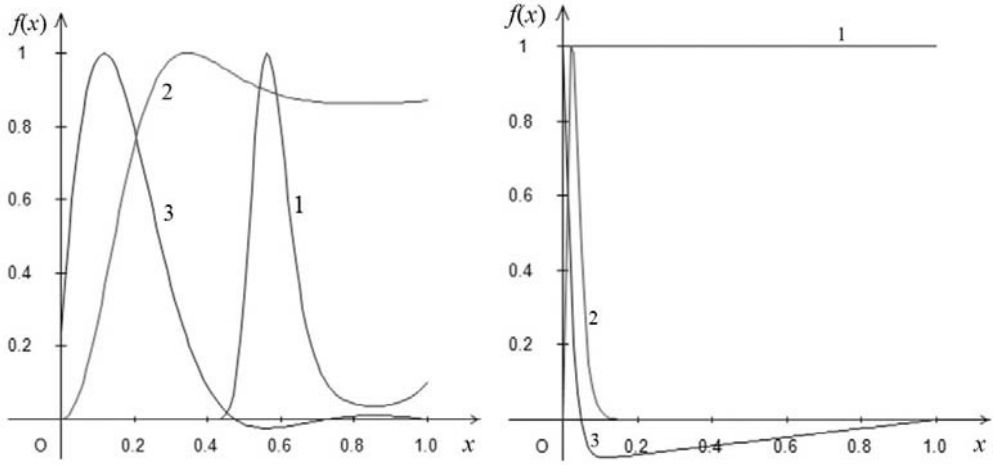

Рис.2. Графики потенциала и концентраций ионов в ДЭС при $T<T_F$.

На рис.2 (справа) даны аналогичные графики при ширине ДЭС, равной d_0, n=100, $u=10^{-2}$ В и постоянной равновесной концентрации катионов. Этот вариант соответствует, например, случаю квантового электронного газа внутри металлической или ионной решетки. Наибольшая концентрация анионов $C^A_{\max}\sim10^7C_0$. Напряженность электрического поля на левой границе ДЭС E_0=1.7 МВ/м. При x=0 суммарная энергия электронов составляет практически 100% от их энергии в электрическом поле, а при $x=0.05d_0$ – 406%. Решение отличается от классического на два порядка.

При увеличении температуры решение меньше отличается от классического. На рис.3 даны графики потенциала и концентраций ионов при ширине ДЭС, равной $d_0\sim0.18$мкм, n=100, $u=10^{-2}$В, $C_0=10^{15}$м$^{-3}$, T=5K ($T_F<$ <0.001K). Этот вариант соответствует, например, случаю межзвездной плазмы. Результаты расчета: $C^A_{\max}\sim10^7$C$_0$, $C^K_{\max}\sim C_0$, $E_0\sim0.4$ МВ/м. При $x=0.1d_0$ суммарная энергия электронов составляет практически 8% от его энергии в электрическом поле, а при $x=0.5d_0$ отрицательна и равна около –3%. Решение отличается от классического на 5-10%.

7.2. Динамический квантовый ДЭС. Пример 1. Динамика формирования стационарного ДЭС отражена на рис.4. Предполагается, что в начальный момент электронно-позитронная плазма в объеме ДЭС электронейтральна, а ее температура близка к нулю. Результаты на рис.4 получены при ширине ДЭС, равной $10d_0\sim1.8$мкм, количество интервалов разбиения промежутка ДЭС n=25, напряжение $u=10^{-5}$В, равновесная концентрация $C_0=10^{15}$м$^{-3}$, шаг интегрирования по времени $\tau=5\cdot10^{-14}$с, коэффициент трения частиц плазмы

$\gamma=4.77\cdot10^{10}$. Графики потенциала и плотности заряда в ДЭС выводились с шагом по времени 10^{-9}с. Тот же характер динамики ДЭС имеет место для любой двухкомпонентной квантовой плазмы с катионами и анионами одинаковой массы (масштаб по времени изменится пропорционально массе ионов). Рассмотренный вариант, в принципе, соответствует одной из форм межзвездной плазмы, плазме ионов в криогенных растворах изотопов гелия и т.п.

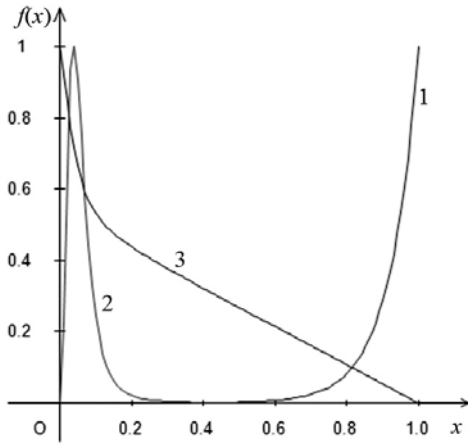

Рис.3. Графики концентраций ионов (1), (2) и потенциала (3) в ДЭС при $T>T_F$.

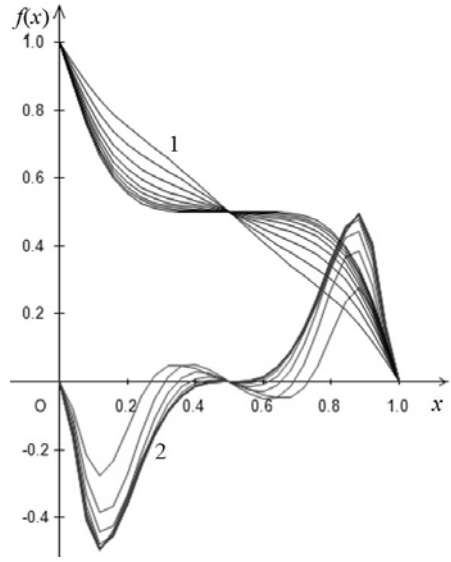

Рис.4. Графики потенциала (1) и плотности заряда (2) в ДЭС при T=0 K.

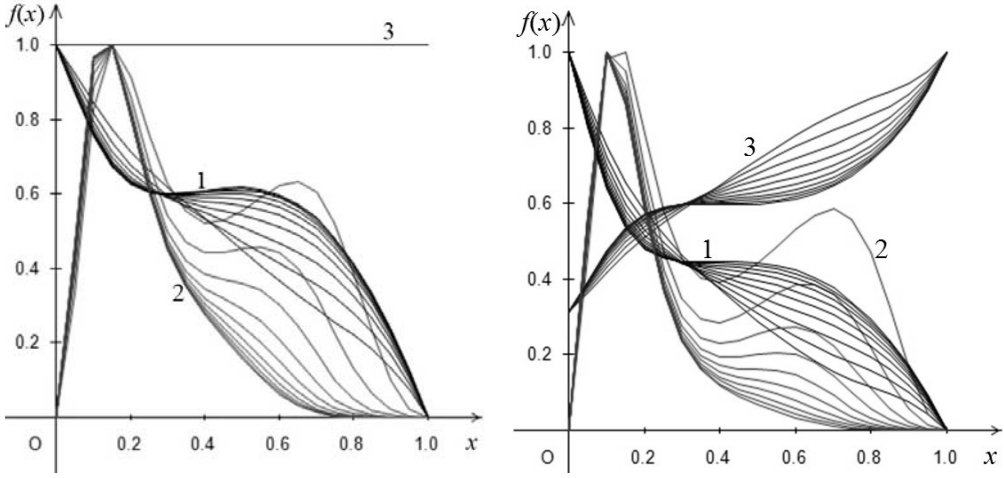

Рис.5. Графики потенциала (1) и концентраций ионов (2), (3) (слева T=0K, справа T=0.1K).

Пример 2. Рассматривается формирование стационарного ДЭС из электронного газа в среде с равномерно распределенной концентрацией однозарядных ионов произвольной природы (металл или т.п.). Условия в основном те же, что и в примере 1. Параметры метода и результаты: n=20, $\tau=10^{-12}$с, $C^{A}_{\max}\sim 3.5C_0$, $C^{K}_{\max}\sim C_0$, $E_0 \sim$ 14 В/м. Шаг вывода графиков на рис.5 (слева) равен 10^{-8} с.

Пример 3. Условия в основном те же, что и в примере 2, но ионная компонента распределена согласно классической статистике Максвелла-Больцмана (рис.5, справа); T=0.1К, $C^{A}_{\max}\sim 4.8C_0$, $C^{K}_{\max}\sim C_0$, $E_0 \sim$ 22 В/м.

Пример 4. Условия в основном те же, что и в примере 3. Отличия: T=0.01 К, $C^{A}_{\max}\sim 6.3C_0$, $C^{K}_{\max}\sim C_0$, $E_0 \sim$ 32 В/м (рис.6, слева).

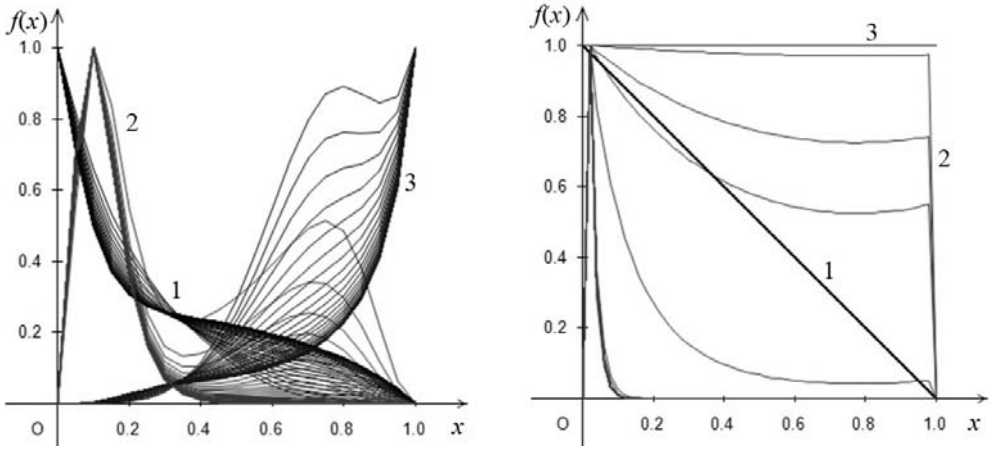

Рис.6. Графики потенциала и (1) концентраций ионов (2), (3) в ДЭС (слева T=0.01 К, справа T=10 К).

Пример 5. А) Формирование стационарного ДЭС из электронного газа в среде с равномерно распределенной концентрацией однозарядных ионов (рис.6, справа) с температурой T=10 К. Результаты получены при ширине ДЭС, равной 2 мкм (d_0 ~0.03 мкм, d_1 ~0.15 мкм). Прочие параметры и результаты: n=50, $u=5\cdot 10^{-2}$ В, $C_0=10^{18}$ м$^{-3}$, $\tau=10^{-15}$ с; трением в расчете пренебрегается; шаг вывода графиков 10^{-11} с; $C^{A}_{\max}\sim 34C_0$, $C^{K}_{\max}\sim C_0$, E_0 ~25 кВ/м. Данный вариант соответствует межзвездной плазме или плазме криогенных растворов.

Б) Условия в основном те же, что и в п.5А. Отличие: тяжелая ионная компонента распределена согласно классической статистике Максвелла-Больцмана (температура 10 К). Графики даны на рис.7 слева.

В) Условия в основном те же, что и в п.5Б, но результаты на рис.7 справа получены при ширине ДЭС, равной 2мкм (d_0 ~0.03мкм, d_1~0.15 мкм),

трением в расчете пренебрегается. Прочие параметры и результаты: n=50, u=5·10^{-2}В, C_0=1.5·10^{18}м$^{-3}$, τ=10^{-15}с, $C^A_{\max}$ ~ 39C_0, $C^K_{\max}$~ C_0, E_0 ~ 78 кВ/м.

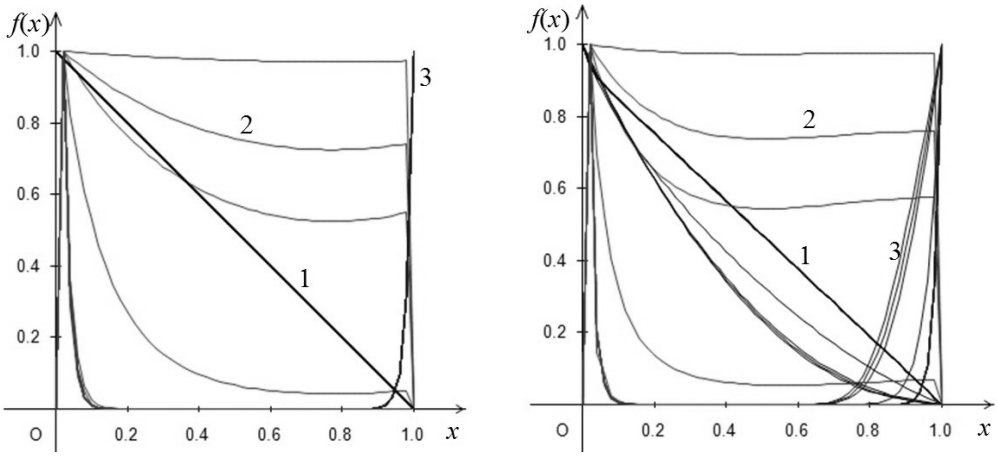

Рис.7. Графики потенциала (1) и концентраций ионов (2), (3) в ДЭС при T=10К.

Г) Условия в основном те же, что и в п.5В. Отличия: результаты на рис.8 получены при ширине ДЭС, равной 2мкм (d_0~0.03мкм, d_1 ~ 0.11мкм), C_0=2·10^{18} м$^{-3}$, $C^A_{\max}$ ~ 40C_0, $C^K_{\max}$ ~ C_0, E_0 ~ 100 кВ/м.

Пример 6. А) Плазма из протонов и электронов без учета газокинетического давления. Результаты на рис.9 (слева) получены при ширине ДЭС 2 мкм (d_0~0.18 мкм), n=25, u=10^{-5} В, C_0=10^{15}м$^{-3}$, τ=5·10^{-14} с, γ=4.77·10^{10}. Шаг вывода графиков 2.5·10^{-8} с. $C^A_{\max}$~3.7C_0, $C^K_{\max}$~1.09C_0, E_0 ~ 14 кВ/м.

Б) Плазма из электронов и позитронов с учетом газокинетического давления (T=50К). Параметры метода: n=100, u=10^{-5}В, C_0=10^{18}м$^{-3}$, τ=5·10^{-17}с, γ=4.77·10^{10}. Ширина ДЭС равна 1мкм. Шаг вывода графиков на рис.9 (справа) равен 10^{-11}с.

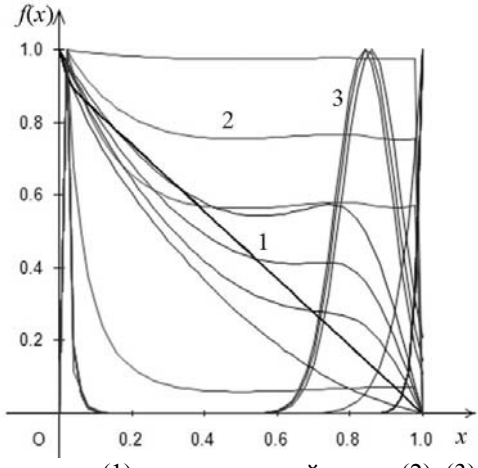

Рис.8. Графики потенциала (1) и концентраций ионов (2), (3) в ДЭС при T=10К.

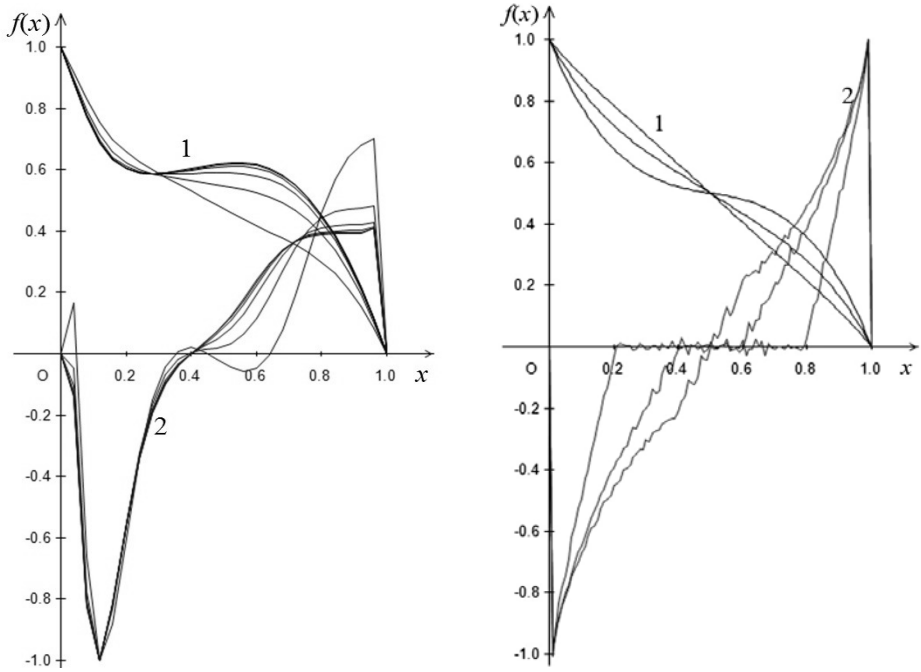

Рис.9. Графики потенциала (1) и плотности заряда (2) в ДЭС для плазмы из электронов, протонов (слева) и позитронов (справа).

Заключение

Осуществлено исследование модели квантового диффузного ДЭС. Его характеристики аналогичны классическому ДЭС, но имеют некоторые особенности (зависимость от массы ионов, несколько масштабов).

Для совершенствования и развития модели ДЭС целесообразно дополнительно учесть ряд факторов, в частности, межчастичные, в том числе спиновые взаимодействия и флуктуации полей в ДЭС, действие сил Лоренца, ограничения на плотность состояний квантового газа.

Представляет интерес совершенствование конечно-разностных методов решения уравнения Шредингера с учетом температурного и газодинамического факторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Б.В. Дамаскин, О.А. Петрий*. Электрохимия. – М.: Высшая школа, 1987, 295 с.; *B.V. Damaskin, O.A. Petrii*. Elektrokhimiia. – M.: Vysshaia shkola, 1987, 295 s.
2. *С.Г. Максимов*. Проблемы микроскопической нерелятивистской квантовой гидродинамики. – М.: Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова. Каф. теоретической физики, 2000, автореферат диссерт. канд. физ.-мат. наук.

S.G. Maksimov. Problemy mikroskopicheskoi nereliativistskoi kvantovoi gidrodinamiki. – M.: Mosk. gos. un-t im. M.V. Lomonosova. Kaf. teoreticheskoi fiziki, 2000, avtoreferat dissert. kand. fiz.-mat. nauk.

3. *Э. Коэн.* Квантовая статистика и жидкие растворы 3He в 4He* // УФН, 1979, т.129, в.1, с.139-150;
E.G.D. Cohen. Quantum Statistics and Liquid Helium-3 – Helium-4 Mixtures. - Science, 1977, v.197, No. 4298, p.11-26.
4. *А.Е. Дубинов, Л.А. Сенилов*. О структуре заряженного приэлектродного слоя в плазме с вырожденными электронами // Журнал технической физики, 2010, т.80, в.6, с.46-52.
A.E. Dubinov, L.A. Senilov. On the structure of the charged near-electrode sheath in a plasma with degenerate electrons // Technical Physics. The Russian Journal of Applied Physics, 2010, v.55, №6, p.799-806.
5. *Ю.А. Лебедев.* Электрические зонды в плазме пониженного давления. http://plasma.karelia.ru/pub/fntp/Lebedev.pdf
Iu.A. Lebedev. Elektricheskie zondy v plazme ponizhennogo davleniia. http://plasma. karelia.ru/pub/fntp/Lebedev.pdf
6. *Serge Luryi*. Quantum capacitance device // Appl. Phys. Lett., 1988, v.52, №6, p.501-503.
7. *М.Е. Компан, В.Г. Малышкин*. Предельные емкостные параметры графеновых электродов суперконденсаторов. Квантовые ограничения // Письма в ЖТФ, 2015, т.41, в.8, с.1-8;
M.E. Kompan, V.G. Malyshkin. Predelnye emkostnye parametry grafenovykh elektrodov superkondensatorov. Kvantovye ogranicheniia // Pisma v ZhTF, 2015, t.41, v.8, s.1-8.
8. *Н.Л. Глинка*. Общая химия. – Л.: Химия, 1986, 704 с.;
N.L. Glinka. Obshchaia khimiia. – L.: Khimiia, 1986, 704 s.
9. *Н.П. Богородицкий, В.В. Пасынков, Б.М. Тареев*. Электротехнические материалы. – Л.: Энергоатомиздат, Ленингр. отд., 1985, 304 с.;
N.P. Bogoroditskii, V.V. Pasynkov, B.M. Tareev. Elektrotekhnicheskie materialy. – L.: Energoatomizdat, Leningr. otd., 1985, 304 s.
10. *В.П. Кузнецов.* Пути и перспективы развития и применения конденсаторов с двойным электрическим слоем (ионисторов) // Электронная техника, сер.5. Радиодетали и компоненты, 1991, в.4(85);
V.P. Kuznetsov. Puti i perspektivy razvitiia i primeneniia kondensatorov s dvoinym elektricheskim sloem (ionistorov) // Elektron. tekhn., ser.5, Radiodetali i kompon., 1991, v.4(85).
11. *С.А. Некрасов*. Ионный перенос в потоке электролита при воздействии магнитного поля // Электрохимия, 2013, т.49, №4, с.348;
S.A. Nekrasov. Ion Transport in Electrolyte flux under Magnetic Field // Russ. J. Electrochem., 2013, v.49, №4, p.307-312.
12. *S.A. Nekrasov.* Calculating the Electrostatic Field in the Bulk of an Aqueous Solution // Russian Journal of Physical Chemistry A, 2012, v.86, №11, p.1730-1733.

Поступила в редакцию 28.08.17
После доработки 14.02.18
Принята к публикации 12.03.18