

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА КУЛОНОВСКОЙ СИСТЕМЫ И АДИАБАТИЧЕСКОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ

© 2022 г. В. Б. Бобров*

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: vic5907@mail.ru

Поступила в редакцию 24.08.2021 г.

После доработки 24.08.2021 г.

Принята к публикации 23.11.2021 г.

Показано, что термодинамический потенциал Гиббса для системы электронов и тождественных ядер одного сорта в адиабатическом приближении для подсистемы ядер определяется термодинамическими характеристиками однородной электронной жидкости на компенсирующем положительном фоне и подсистемы ядер, взаимодействующих между собой посредством эффективного потенциала. Установлено, что этот потенциал, помимо кулоновского взаимодействия ядер между собой, определяется равновесной неоднородной плотностью электронов, находящихся в кулоновском поле тождественных ядер.

DOI: 10.31857/S0040364422010276

ВВЕДЕНИЕ

Хотя теоретическое исследование равновесных свойств систем заряженных частиц проводится уже значительное время, для решения этой задачи до настоящего момента используются два различных подхода: химическая и физическая модели, отличающиеся выбором “исходных частиц” для статистического описания [1]. Применение химической модели основано на использовании закона действующих масс (см., например, [2]), так что в качестве исходных частиц в этой модели могут выступать “свободные” электроны, атомы, ионы, молекулы [3, 4], в то время как в физической модели в нерелятивистском приближении в качестве исходных частиц выступают электроны и ядра [5–7]. При этом в физической модели атомы, ионы, молекулы рассматриваются как связанные состояния электронов и ядер, которые образуются в результате их сильного взаимодействия.

Если такие связанные состояния преобладают, из физических соображений в рамках химической модели вещество рассматривается как система взаимодействующих атомов или молекул (нейтральные газ или жидкость) при условии, что энергия их взаимодействия мала по сравнению с энергией связи составных частиц [1]. С ростом температуры возникает необходимость учета несвязанных состояний электронов (“свободные” электроны) и ионов, что означает переход нейтрального газа в плазменное состояние.

Другими словами, *a priori* полагается, что при определенных термодинамических параметрах атомы, ионы, молекулы, являющиеся исходными частицами в химической модели, могут служить под-

ходящей основой для описания свойств вещества, например, для нейтральных газов (жидкостей) или низкотемпературной газовой плазмы. Однако при других условиях, которые характеризуются высокой температурой или большой плотностью вещества, такие исходные частицы практически не играют роли, как, например, в газовой высокотемпературной полностью ионизованной плазме или в сильно сжатом плотном веществе [8].

Таким образом, пределы применимости химической модели вещества могут быть определены только на основе физической модели, в рамках которой вещество рассматривается как совокупность нерелятивистских электронов и ядер, взаимодействующих по закону Кулона – кулоновская система (КС). Тем не менее наибольшее распространение для расчета термодинамических свойств газов и жидкостей получила химическая модель. Помимо исторического аспекта развития представлений о структуре вещества, причиной такой ситуации является чрезвычайная сложность теоретического исследования свойств КС. Такая сложность обусловлена необходимостью учета эффектов экранирования кулоновского взаимодействия, квантовых эффектов, приводящих к образованию связанных состояний, а также обусловленных тождественностью частиц (см. подробнее [9–17] и цитируемую там литературу).

При этом фактически единственным малым параметром в статистической термодинамике КС является отношение масс электрона m_e и ядра m_c – $m_e/m_c \ll 1$, что позволяет применить приближение Борна–Оппенгеймера (адиабатическое приближение) для описания подсистемы ядер. Korrekt-

ность применения адиабатического приближения для описания КС подтверждается расчетами квантовым методом Монте-Карло [18, 19].

Приближение Борна–Оппенгеймера является основой для использования теории функционала плотности (ТФП) [20, 21], активно применяемой не только для исследования электронной структуры атомов и молекул [22], но и для описания термодинамических свойств вещества (см. работы [23, 24] и цитируемую в них литературу). Однако в ТФП имеется ряд нерешенных проблем, связанных с отсутствием регулярной процедуры построения функционала плотности для потенциала внешнего поля (или так называемого универсального функционала плотности) [25–28].

В подобной ситуации существенное значение имеет получение общих соотношений в рамках принятых допущений. В настоящей работе представлены соответствующие результаты рассмотрения термодинамических свойств КС электронов и ядер в рамках адиабатического приближения для подсистемы тождественных ядер на основе большого канонического распределения Гиббса.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ КС И ЭФФЕКТИВНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТОЖДЕСТВЕННЫХ ЯДЕР

Рассмотрим нерелятивистскую равновесную однородную и изотропную КС, состоящую из электронов (индекс e) и тождественных ядер одного сорта (индекс c) и находящуюся в объеме V при температуре T (в энергетических единицах). Термодинамический потенциал Гиббса $\Omega(T, V, \mu_e, \mu_c)$ такой системы определяется общим выражением (см., например, [8])

$$\Omega(T, V, \mu_e, \mu_c) = -T \ln Z(T, V, \mu_e, \mu_c), \quad (1)$$

$$Z(T, V, \mu_e, \mu_c) = \text{Tr} \exp(-(\hat{H} - \mu_e \hat{N}_e - \mu_c \hat{N}_c)/T),$$

где Tr обозначает операцию взятия следа соответствующего оператора, \hat{H} – гамильтониан рассматриваемой системы в представлении вторичного квантования

$$\hat{H} = \hat{H}_{ee} + \hat{H}_{cc} + \hat{V}_{ec},$$

$$\hat{H}_{aa} = -\frac{\hbar^2}{2m_a} \int d^3r \hat{\Psi}_a^+(\mathbf{r}) \Delta_r \hat{\Psi}_a(\mathbf{r}) + \hat{V}_{aa}, \quad (2)$$

$$\hat{V}_{ab} = \frac{1}{2} \int d^3r_1 \int d^3r_2 v_{ab}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \times$$

$$\times \hat{\Psi}_a^+(\mathbf{r}_1) \hat{\Psi}_b^+(\mathbf{r}_2) \hat{\Psi}_b(\mathbf{r}_2) \hat{\Psi}_a(\mathbf{r}_1).$$

Здесь $v_{ab}(r) = z_a z_b e^2 / r$ – потенциал кулоновского взаимодействия между частицами сортов a и b ($a, b = e, c$); $\hat{\Psi}_a^+(\mathbf{r})$ и $\hat{\Psi}_a(\mathbf{r})$ – соответственно полевые операторы рождения и уничтожения для

частиц сорта a , которые характеризуются зарядом $z_a e$, массой m_a и химическим потенциалом μ_a ; $\hat{N}_a = \int_V d^3r \hat{n}_a(\mathbf{r})$ – оператор полного числа частиц сорта a , $\hat{n}_a(\mathbf{r}) = \hat{\Psi}_a^+(\mathbf{r}) \hat{\Psi}_a(\mathbf{r})$ – оператор неоднородной локальной концентрации частиц сорта a .

Определение (1) имеет физический смысл только после перехода к так называемому термодинамическому пределу $\lim_T: \langle \hat{N}_a \rangle \rightarrow \infty, V \rightarrow \infty, \bar{n}_a = \langle \hat{N}_a \rangle / V$ [29]. Кроме того, в равновесной КС должно выполняться условие квазинейтральности [8]: $z_c \bar{n}_c = \bar{n}_e$. Здесь и далее \bar{n}_a – средняя концентрация частиц сорта a . Угловые скобки $\langle \hat{A} \rangle$ обозначают усреднение с большим каноническим распределением Гиббса для произвольного оператора \hat{A} : $\langle \hat{A} \rangle \equiv Z^{-1} \text{Tr} \{ \hat{A} \exp(-(\hat{H} - \mu_e \hat{N}_e - \mu_c \hat{N}_c)/T) \}$.

В силу того что масса ядра m_c значительно больше массы электрона m_e ($m_c \gg m_e$), далее при рассмотрении КС используется адиабатическое приближение (приближение Борна–Оппенгеймера), см. подробнее [30]. В этом случае большая статистическая сумма $Z(T, V, \mu_e, \mu_c)$ (1) принимает вид

$$Z(T, V, \mu_e, \mu_c) \equiv \text{Tr}_c \exp(-(\hat{H}_{cc} - \mu_c \hat{N}_c)/T) \times$$

$$\times Z_e(T, V, \mu_e; \{ \hat{n}_c \}), \quad (3)$$

$$Z_e(T, V, \mu_e; \{ \hat{n}_c \}) =$$

$$= \text{Tr}_e \exp(-(\hat{H}_{ee} + \hat{V}_{ec} - \mu_e \hat{N}_e)/T).$$

Здесь учтено, что оператор кулоновского взаимодействия электронов и ядер в соответствии с (2) имеет вид $\hat{V}_{ec} = \int_V d^3r_1 \int_V d^3r_2 v_{ec}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \hat{n}_e(\mathbf{r}_1) \hat{n}_c(\mathbf{r}_2)$.

Таким образом, первоначальной задачей при исследовании термодинамического потенциала КС $\Omega(T, V, \mu_e, \mu_c)$ (1) с использованием адиабатического приближения для подсистемы ядер является вычисление большой статистической суммы $Z_e(T, V, \mu_e; \{ \hat{n}_c \})$ (3) для электронной подсистемы, находящейся в статическом поле тождественных ядер.

В то же время статистическую сумму $Z_e(T, V, \mu_e; \{ \hat{n}_c \})$ можно рассматривать так же, как функцию заряда ядра z_c , формально считая эту величину непрерывной переменной. Действительно, согласно (2), (3):

$$Z_e(z_c) \equiv \text{Tr}_e \exp\left\{-\left(\hat{H}_{ee}^{(*)} - \mu_e \hat{N}_e\right)/T\right\},$$

$$\hat{H}_{ee}^{(*)} = \hat{H}_{ee} + z_c \hat{W},$$

$$\hat{W} = \int_V d^3 r_1 \int_V d^3 r_2 w(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \hat{n}_e(\mathbf{r}_1) \hat{n}_e(\mathbf{r}_2),$$

$$w(r) = -e^2/r.$$

Следовательно,

$$d\Omega_e/dz_c = -TZ_e^{-1}dZ_e/dz_c = \left\langle d\hat{H}_{ee}^{(*)}/dz_c \right\rangle_e = \langle \hat{W} \rangle_e, \quad (4)$$

$$\langle \hat{A} \rangle_e \equiv \text{Tr}_e \left\{ \hat{A} \exp\left(-(\hat{H}_{ee} + z_c \hat{W} - \mu_e \hat{N}_e)/T\right) \right\} / Z_e.$$

Аналогичное рассмотрение для термодинамической системы с гамильтонианом, зависящим от параметра, проведено в [31].

Интегрируя дифференциальное уравнение в (4), находим, включая случай $z_c = 1$,

$$\Omega_e(T, V, \mu_e; \{\hat{n}_e\}, z_c) = \Omega_e^{(0)}(T, V, \mu_e) + \int_0^{z_c} dz \langle \hat{W} \rangle_e,$$

где $\Omega_e^{(0)}(T, V, \mu_e) \equiv -T \ln Z_e^{(0)}(T, V, \mu_e)$ и $Z_e^{(0)}(T, V, \mu_e)$ — соответственно термодинамический потенциал и большая статистическая сумма для однородной электронной системы, находящейся в компенсирующем положительном фоне.

Таким образом, для термодинамического потенциала КС в адиабатическом приближении для подсистемы тождественных ядер получается

$$\Omega(T, V, \mu_e, \mu_c) \cong \Omega_e^{(0)}(T, V, \mu_e) + \Omega_c^{(\text{eff})}(T, V, \mu_e, \mu_c),$$

$$\Omega_c^{(\text{eff})}(T, V, \mu_e, \mu_c) \equiv -T \ln Z_c^{(\text{eff})}(T, V, \mu_e, \mu_c; z_c),$$

$$Z_c^{(\text{eff})}(T, V, \mu_e, \mu_c; z_c) =$$

$$= \text{Tr}_c \exp\left(-(\hat{H}_{cc}^{(\text{eff})} - \mu_c \hat{N}_c)/T\right), \quad (5)$$

$$\hat{H}_{cc}^{(\text{eff})} = -\frac{\hbar^2}{2m_c} \int d^3 r \hat{\Psi}_c^+(\mathbf{r}) \Delta_r \hat{\Psi}_c(\mathbf{r}) + \hat{V}_{cc}^{(\text{eff})},$$

$$\hat{V}_{cc}^{(\text{eff})} = \hat{V}_{ec} + \int_0^{z_c} dz \langle \hat{W} \rangle_e.$$

В результате при определении термодинамических свойств КС в адиабатическом приближении для тождественных ядер можно рассматривать исходную КС как совокупность двух “независимых” подсистем: однородной электронной жидкости в компенсирующем положительном фоне и подсистемы тождественных ядер, взаимодействующих между собой посредством эффективного потенциала $\hat{V}_{cc}^{(\text{eff})}$ (5). Этот потенциал включает в себя не только прямое кулоновское взаимодействие между ядрами, но и косвенное взаимодействие через электроны. При этом косвенное взаимодействие между тождественными ядрами полностью определяется средней неоднородной плотностью электронов $\langle \hat{n}_e(\mathbf{r}_1) \rangle_e$ в статическом поле тождественных ядер:

$$\langle \hat{W} \rangle_e = \int_V d^3 r_1 \int_V d^3 r_2 w(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \langle \hat{n}_e(\mathbf{r}_1) \rangle_e \hat{n}_e(\mathbf{r}_2).$$

При квазиклассическом описании подсистемы ядер, которое широко применяется для численных исследований КС, оператор локальной плотности ядер $\hat{n}_c(\mathbf{r})$ удобней записывать в координатном представлении: $\hat{n}_c(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_c} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$, где \mathbf{R}_i — i -я пространственная переменная в конфигурационном пространстве для подсистемы тождественных ядер.

Таким образом, задача сводится к вычислению термодинамических потенциалов Гиббса однородной электронной жидкости (см. работы [32, 33] и цитируемую в них литературу) и системы тождественных ядер, эффективный потенциал взаимодействия между которыми не является чисто кулоновским.

Следует отметить, что аналогичный результат имеет место в теории жидкометаллической плазмы, где эффективный потенциал взаимодействия между ионами определяется в рамках теории возмущений по слабому псевдопотенциалу электронного взаимодействия, а также в теории разреженных газов [16, 34] (и цитируемая там литература). В этой связи важно подчеркнуть, что представленный выше результат не содержит никаких предположений относительно интенсивности взаимодействия между исходными заряженными частицами. С этой точки зрения полученный результат может быть использован для исследования термодинамических свойств КС в широкой области термодинамических параметров, ограниченной применимостью нерелятивистского приближения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показывает, что для определения термодинамических свойств КС электронов и тождественных ядер одного сорта в рамках адиабатического приближения для подсистемы ядер достаточно рассмотреть термодинамику однородной электронной системы и термодинамику системы ядер, которые взаимодействуют между собой с эффективным потенциалом взаимодействия. Этот эффективный потенциал не является парным. При этом косвенное взаимодействие тождественных ядер через электроны полностью определяется неоднородной плотностью электронной подсистемы, для корректного вычисления которой следует применять метод температурных функций Грина, аналогичный используемому для однородных систем [35]. В этой связи необходимо отметить работу [36], в которой квантовая модель среднего атома, широко применяемая в ТФП, была переформулирована с использованием температурных функций Грина.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение с ОИВТ РАН № 075-15-2020-785 от 23 сентября 2020 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ebeling W., Kraeft W.D., Kremp D.* Theory of Bound States and Ionization Equilibrium in Plasmas and Solids. Berlin: Akademie, 1976. 260 p.
2. *Kudryavtsev A.B., Jameson R.F., Linert W.* The Law of Mass Action. Berlin: Springer, 2001. 328 p.
3. *Gryaznov V.K., Josilevskiy I.L., Fortov V.E., Starostin A.N., Roerich V.K., Baturin V.A., Ayukov S.V.* SAHA-S Thermodynamic Model of Solar Plasma // *Contrib. Plasma Phys.* 2013. V. 53. № 4–5. P. 392.
4. *Хомкин А.Л., Шумихин А.С.* Особенности учета атом-атомного и ион-атомного взаимодействия в газах при наличии процессов диссоциации // *ТВТ.* 2019. Т. 57. № 1. С. 4.
5. *Веденов А.А., Ларкин А.И.* Уравнение состояния плазмы // *ЖЭТФ.* 1959. Т. 36. № 4. С. 1133.
6. *Норман Г.Э., Старостин А.Н.* Несостоятельность классического описания невырожденной плотной плазмы // *ТВТ.* 1968. Т. 6. № 3. С. 410.
7. *Норман Г.Э., Старостин А.Н.* Термодинамика сильно неидеальной плазмы // *ТВТ.* 1970. Т. 8. № 2. С. 413.
8. *Kraeft W.D., Ebeling W., Kremp D., Röpke G.* Quantum Statistics of Charged Particle Systems. N.Y.: Plenum Press, 1986. 298 p.
9. *Старостин А.Н., Перух В.К.* Сходящееся уравнение состояния слабонеидеальной плазмы водорода без таинств // *ЖЭТФ.* 2005. Т. 127. № 1. С. 186.
10. *Alastuey A., Ballenegger V., Cornu F., Martin Ph.A.* Exact Results for Thermodynamics of the Hydrogen Plasma: Low-Temperature Expansions Beyond Saha Theory // *J. Stat. Phys.* 2008. V. 130. № 6. P. 1119.
11. *Alastuey A., Ballenegger V.* Pressure of a Partially Ionized Hydrogen Gas: Numerical Results from Exact Low Temperature Expansions // *Contrib. Plasma Phys.* 2010. V. 50. № 1. P. 46.
12. *Omarbakiyeva Y.A., Fortmann C., Ramazanov T.S., Röpke G.* Cluster Virial Expansion for the Equation of State of Partially Ionized Hydrogen Plasma // *Phys. Rev. E.* 2010. V. 82. № 2. 026407.
13. *Bobrov V.B., Trigger S.A., Ebeling W.* Identity of Electrons and Ionization Equilibrium // *EPL (Europhys. Lett.).* 2011. V. 95. № 2. 25001.
14. *Ebeling W., Kraeft W.D., Röpke G.* Bound States in Coulomb Systems – Old Problems and New Solutions // *Contrib. Plasma Phys.* 2012. V. 52. № 1. P. 7.
15. *Alastuey A., Ballenegger V.* Atomic Ionization and Molecular Dissociation in a Hydrogen Gas within the Physical Picture // *Contrib. Plasma Phys.* 2012. V. 52. № 1. P. 95.
16. *Бобров В.Б.* О статистической теории разреженного газа в кулоновской модели вещества. Тождественность частиц и эффективный потенциал взаимодействия исходных атомов // *ТВТ.* 2017. Т. 55. № 2. С. 179.
17. *Бобров В.Б.* Об условиях самосогласования в статистической термодинамике кулоновской системы // *ТВТ.* 2020. Т. 58. № 5. С. 758.
18. *McMahon J.M., Morales M.A., Pierleoni C., Ceperley D.M.* The Properties of Hydrogen and Helium under Extreme Conditions // *Rev. Mod. Phys.* 2012. V. 84. № 4. P. 1607.
19. *Morales M.A., McMahon J.M., Pierleoni C., Ceperley D.M.* Nuclear Quantum Effects and Nonlocal Exchange-Correlation Functionals Applied to Liquid Hydrogen at High Pressure // *Phys. Rev. Lett.* 2013. V. 110. № 6. 065702.
20. *Hohenberg P., Kohn W.* Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev. B.* 1964. V. 136. № 3. P. 864.
21. *Mermin N.D.* Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev. A.* 1965. V. 137. № 5. P. 1441.
22. *Parr R.G., Yang W.* Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. N.Y.: Oxford Univ. Press, 1989. 333 p.
23. *Dharma-Wardana M.W.C., Perrot F.* Density-functional Theory of Hydrogen Plasmas // *Phys. Rev. A.* 1982. V. 26. № 4. P. 2096.
24. *Dharma-Wardana M.W.C.* Quantum Corrections and Bound-State Effects in the Energy Relaxation of Hot Dense Hydrogen // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 101. № 3. 035002.
25. *Van Leeuwen R.* Density Functional Approach to the Many-Body Problem: Key Concepts and Exact Functionals // *Adv. Quantum Chem.* 2003. V. 43. P. 25.
26. *Kotliar G., Savrasov S.Y., Haule K., Oudovenko V.S., Parcollet O., Marianetti C.A.* Electronic Structure Calculations with Dynamical Mean-field Theory // *Rev. Mod. Phys.* 2006. V. 78. № 3. P. 865.
27. *Bobrov V.B., Trigger S.A.* The Problem of the Universal Density Functional and the Density Matrix Functional Theory // *ЖЭТФ.* 2013. Т. 143. № 4. С. 729.
28. *Бобров В.Б., Триггер С.А.* К теории неоднородного электронного газа // *ЖТФ.* 2018. Т. 88. № 8. С. 1128.
29. *Зубарев Д.Н.* Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971. 416 с.
30. *Бобров В.Б.* О статистической теории разреженного газа в кулоновской модели вещества. Адиабатическое приближение и исходные атомы // *ТМФ.* 2014. Т. 178. № 3. С. 433.
31. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Ч. 1. М.: Наука, 1976. 584 с.
32. *Ichimaru S.* Strongly Coupled Plasmas: High-density Classical Plasmas and Degenerate Electron Liquids // *Rev. Mod. Phys.* 1982. V. 54. № 4. P. 1017.
33. *Giuliani G., Vignale G.* Quantum Theory of the Electron Liquid. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2005. 777 p.
34. *Бобров В.Б.* О свободной энергии жидкометаллической плазмы // *ТВТ.* 2016. Т. 54. № 3. С. 475.
35. *Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е.* Методы квантовой теории поля в статистической физике. М.: Физматгиз, 1962. 444 с.
36. *Starrett C.E.* A Green's Function Quantum Average Atom Model // *High Energy Density Phys.* 2015. V. 16. P. 18.