

Работа допущена к защите

зав. кафедрой

_____ В.Е. Фортов

«_____» _____ 2020 г.

ВЫПУСКНАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

**Тема: Программная реализация метода функционала
плотности для взаимодействующего электронного газа на
однородном компенсирующем фоне**

Направление: 03.03.01 – Прикладная математика и физика

Выполнил студент гр. 6426

_____ Кожарин Алексей Сергеевич

Научный руководитель,

к. ф.-м. н.

_____ Левашов Павел Ремирович

Оглавление

Введение	4
Глава 1. Идеальный ферми-газ	6
1.1. Химический потенциал и его производные	6
1.2. Термодинамические функции ИФГ	8
1.3. Асимптотики при низких температурах	9
1.4. Асимптотики при высоких температурах	11
1.5. Программная реализация модели ИФГ	13
1.6. Результаты расчетов	14
Глава 2. Модель взаимодействующего электронного газа на однородном компенсирующем фоне	16
2.1. Классическая модель однокомпонентной плазмы	16
2.2. Суммирование Эвальда	18
2.3. Гамильтониан модели ВЭГ	21
2.4. Усреднение по направлениям и изотропная модель ВЭГ	26
Глава 3. Программная реализация метода функционала плотности для модели ВЭГ	30
3.1. Метод функционала электронной плотности	30
3.2. Метод функционала плотности для модели ВЭГ	33
3.3. Алгоритм моделирования ВЭГ методом функционала плотности при конечной температуре	35
Заключение	37
Список литературы	38
Словарь терминов	41

Приложение А. Пример расчета**термодинамических свойств ИФГ 42**

Введение

Свойства электронного газа необходимо знать для решения широкого круга задач астрофизики, физики твердого тела, физики плазмы, химии и молекулярной биологии; кроме того, модель электронного газа играет важную роль в статистической физике. Учет квантовых свойств электронов позволил успешно объяснить такие явления, как эволюция и коллапс звезд, взрыв новых и сверхновых, проводимость полупроводников и металлов, сверхпроводимость и многие другие. Широкую известность получила модель невзаимодействующего (идеального) ферми-газа в силу своей простоты. Между тем, учет взаимодействия для системы квантовых частиц представляет собой чрезвычайно сложную задачу статистической физики, не решенную до настоящего времени. Особые сложности представляет кулоновское взаимодействие, так как в этом случае необходимо учитывать дальнедействующий характер потенциала. Поэтому особое значение приобретают модельные системы, на примере которых можно предсказывать свойства реальных веществ. Наиболее популярной моделью такого рода является модель «желе» — электронов на однородном несжимаемом компенсирующем положительном фоне. Эта модель позволяет в чистом виде вычислить обменно–корреляционную энергию, которая необходима для построения так называемых обменно–корреляционных функционалов для метода функционала плотности (МФП). В настоящее время МФП очень активно применяется для моделирования различных свойств реальных веществ и играет большое значение в квантовой химии, физике твердого тела и физике неидеальной плазмы. Модель «желе» хорошо изучена при нулевой температуре, однако исследования этой модели при конечных температурах активно продолжаются и в наше время, и на сегодняшний день далеки от завершения. Результатом изучения модели «желе» при конечной температуре должно стать создание надежных обменно–корреляционных функционалов с явной зависимостью от температуры. Большой

интерес представляют также и другие свойства модели «желе», в частности, диэлектрическая функция. Поэтому весьма актуальной является программная реализация метода функционала плотности для взаимодействующего электронного газа, позволяющая, помимо термодинамических свойств, рассчитать также транспортные и оптические свойства.

Цель работы — получение аналитических выражений для термодинамических функций и термодинамических коэффициентов модели идеального ферми-газа, а также разработка алгоритма программной реализации метода функционала плотности для взаимодействующего электронного газа на однородном компенсирующем фоне положительного заряда.

Глава 1

Идеальный ферми-газ

Идеальный Ферми-газ (ИФГ) – это система невзаимодействующих фермионов (частиц, имеющих полуцелый спин). Согласно принципу запрета Паули [1; 2], в заданном квантовом состоянии может находиться только один фермион. Это приводит к нескольким следствиям. Во-первых, полная энергия ИФГ при нулевой температуре отлична от нуля. Во-вторых, давление ИФГ не равно нулю при нулевой температуре, в отличие от идеального бoльцмановского газа.

В дальнейшей части работы, если не оговорено иное, используется атомная система единиц, в которой редуцированная постоянная Планка, масса и заряд фермиона равны единице. Помимо этого, постоянная Больцмана тоже положена равной единице.

1.1. Химический потенциал и его производные

Для системы фермионов распределение частиц по энергиям задается статистикой Ферми–Дирака [3]:

$$\text{\{eq:fd\}} \quad n_k = \frac{1}{\exp\{[(\varepsilon_k - \mu)/T]\} + 1}. \quad (1.1)$$

Здесь μ есть химический потенциал, T – температура системы, а ε_k – энергия k -ого квантового состояния. Полное число частиц получается суммированием (1.1) по всем возможным значениям энергии. Полагая $\varepsilon_k = p_k^2/(2m)$ и переходя к квазинепрерывному спектру по k , после сведения к интегрированию по энергии получим:

$$\text{\{eq:conc\}} \quad \frac{N}{V} = \frac{g}{\sqrt{2}\pi^2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\varepsilon} d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} + 1}. \quad (1.2)$$

Здесь V — объем системы, g — фактор вырождения по спину (для электрона $g = 2$). Вводя безразмерный химический потенциал $y = \mu/T$ и объем, приходящийся на одну частицу $v = V/N$, можно переписать (1.2) в следующем виде:

$$\frac{1}{v} = \frac{gT^{3/2}}{\sqrt{2\pi^2}} I_{1/2}(y). \quad (1.3)$$

Здесь введен так называемый **интеграл Ферми-Дирака**:

$$I_j(y) = \int_0^\infty \frac{t^j}{e^{t-y} + 1} dt, \quad (1.4)$$

обладающий следующим важным свойством при дифференцировании по параметру:

$$\frac{d}{dx} I_k(x) = k I_{k-1}(x) \quad (1.5)$$

Уравнение (1.3) задает химический потенциал как функцию от температуры и удельного объема: $\mu = \mu(v, T)$. В разделах 1.3, 1.4 приводится его решение в пределе низких и высоких температур.

В дальнейшем нам понадобятся первые и вторые производные $\mu(v, T)$. Для их получения продифференцируем (1.3) по соответствующим переменным с учетом свойства (1.5) и разрешим получающиеся уравнения относительно производных. Это даст следующие результаты:

$$y'_T = -\frac{3I_{1/2}(y)}{TI_{-1/2}(y)} \quad (1.6)$$

$$y'_v = -\frac{2I_{1/2}(y)}{vI_{-1/2}(y)} \quad (1.7)$$

$$y''_{vv} = \frac{4I_{1/2}(y)}{v^2 I_{-1/2}(y)} + \frac{2I_{-3/2}(y)I_{1/2}^2(y)}{v^2 I_{-1/2}^3(y)} \quad (1.8)$$

$$y''_{TT} = \frac{15I_{1/2}(y)}{2T^2 I_{-1/2}(y)} + \frac{9I_{-3/2}(y)I_{1/2}^2(y)}{2T^2 I_{-1/2}^3(y)} \quad (1.9)$$

$$y''_{vT} = y''_{Tv} = \frac{3I_{1/2}(y)}{TvI_{-1/2}(y)} + \frac{3I_{-3/2}(y)I_{1/2}^2(y)}{TvI_{-1/2}^3(y)} \quad (1.10)$$

1.2. Термодинамические функции ИФГ

Согласно [4], выражение для свободной энергии Гельмгольца ИФГ имеет вид:

$$F = \frac{g}{\sqrt{2}\pi^2} T^{5/2} v \left(y I_{1/2}(y) - \frac{2}{3} I_{3/2}(y) \right) = T \left[y - \frac{2}{3} \frac{I_{3/2}(y)}{I_{1/2}(y)} \right]. \quad (1.11)$$

Последнее равенство получается подстановкой v из (1.3). Из выражения для F можно получить остальные термодинамические величины:

$$P = -F'_v; \quad E = F - T F'_T; \quad S = -F'_T; \quad (1.12)$$

$$C_V = -T F''_{TT}; \quad C_P = -T F''_{TT} + \frac{T (F''_{vT})^2}{F''_{vv}}; \quad (1.13)$$

$$C_T^2 = v^2 F''_{vv}; \quad C_S^2 = v^2 F''_{vv} - \frac{v^2 (F''_{vT})^2}{F''_{TT}}; \quad \gamma = \frac{V F''_{vT}}{T F''_{TT}}; \quad \dots \quad (1.14)$$

Здесь P – давление, C_V и C_P – теплоемкости при постоянном объеме и давлении, соответственно, C_T и C_S – изотермическая и адиабатическая скорости звука, γ – параметр Грюнайзена.

Используя формулы (1.6) – (1.10), получим для термодинамических функций ИФГ:

$$P = \frac{g\sqrt{2}T^{5/2}I_{3/2}(y)}{3\pi^2} = \frac{2T}{3v} \frac{I_{3/2}(y)}{I_{1/2}(y)}, \quad (1.15)$$

$$E = \frac{gv}{\sqrt{2}\pi^2} T^{5/2} I_{3/2}(y) = \frac{I_{3/2}(y)}{I_{1/2}(y)} T, \quad (1.16)$$

$$S = -\frac{g\sqrt{2}T^{3/2}v (3I_{1/2}(y)y - 5I_{3/2}(y))}{6\pi^2} = -\frac{3I_{1/2}(y) - 5I_{3/2}(y)}{3I_{1/2}(y)}, \quad (1.17)$$

$$C_v = \frac{g\sqrt{2}T^{3/2}v (5I_{-1/2}(y)I_{3/2}(y) - 9I_{1/2}^2(y))}{4\pi^2 I_{-1/2}(y)} = \frac{5}{2} \frac{I_{3/2}(y)}{I_{1/2}(y)} - \frac{9}{2} \frac{I_{1/2}(y)}{I_{-1/2}(y)}, \quad (1.18)$$

$$C_P = \frac{5g\sqrt{2}T^{3/2}v \left(5I_{-1/2}(y)I_{3/2}(y) - 9I_{1/2}^2(y) \right) I_{3/2}(y)}{36\pi^2 I_{1/2}^2(y)} = \frac{25}{18} \frac{I_{3/2}^2(y)I_{-1/2}(y)}{I_{1/2}^3(y)} - \frac{5}{2} \frac{I_{3/2}(y)}{I_{1/2}(y)}, \quad (1.19)$$

$$C_T^2 = \frac{\sqrt{2}g T^{5/2}v I_{1/2}^2(y)}{\pi^2 I_{-1/2}(y)} = \frac{2TI_{1/2}(y)}{I_{-1/2}(y)}, \quad (1.20)$$

$$C_S^2 = \frac{5\sqrt{2}g}{9\pi^2} T^{5/2}v I_{3/2}(y) = \frac{10TI_{3/2}(y)}{9I_{1/2}(y)}. \quad (1.21)$$

В разделах 1.3 и 1.4 обсуждается асимптотическое поведение данных величин в пределе низких и высоких температур.

1.3. Асимптотики при низких температурах

При низких температурах выполняется условие $y = \mu/T \gg 1$. В этом пределе справедливо разложение [5]:

$$I_{1/2}(y) \approx \frac{2y^{3/2}}{3} \left[1 + \frac{\pi^2}{8y^2} + \frac{7\pi^4}{640y^4} + \dots \right], \quad (1.22)$$

$$I_{3/2}(y) \approx \frac{2y^{5/2}}{5} \left[1 + \frac{5\pi^2}{8y^2} - \frac{7\pi^4}{384y^4} + \dots \right]. \quad (1.23)$$

Если оставить только первый член в (1.22), то выражение (1.3) станет независимым от температуры. Это соответствует случаю $T = 0$, в котором химический потенциал равен энергии Ферми:

$$\mu|_{T=0} = \varepsilon_F = \left(\frac{3\pi^2}{\sqrt{2}gv} \right)^{2/3}. \quad (1.24)$$

Если же оставить первые два члена в (1.22) и подставить $y = \varepsilon_F/T$ во второй из них, то можно получить первую поправку для химического потенциала:

$$\mu \approx \varepsilon_F \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right]. \quad (1.25)$$

Подставляя (1.22), (1.23) в (1.11) и оставляя первые два члена, получим:

$$\text{{eq:Flowtemp}} \quad F \approx \frac{g}{\sqrt{2}\pi^2} T^{5/2} v \left[\frac{2}{5} y^{5/2} - \frac{\pi^2}{12} y^{1/2} \right] = \frac{3T^{5/2}}{2\varepsilon_F^{3/2}} \left[\frac{2}{5} y^{5/2} - \frac{\pi^2}{12} y^{1/2} \right]. \quad (1.26)$$

Наконец, подстановка (1.25) в (1.26) даст:

$$\text{{eq:F_lt}} \quad F \approx \frac{3}{5} \varepsilon_F \left[1 - \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right] = A v^{-2/3} - \frac{\beta}{2} T^2 v^{2/3}. \quad (1.27)$$

Здесь $\beta = (g\pi/6)^{3/2}$ — так называемый коэффициент электронной теплоемкости [3],

$$\text{{eq:A_def}} \quad A = \frac{3}{5} \left(\frac{3\pi^2}{\sqrt{2}g} \right)^{2/3}. \quad (1.28)$$

Используя формулы (1.12), (1.13), (1.14), получим в пределе низких температур:

$$\text{{eq:P_lt}} \quad P = \frac{2}{3} A v^{-5/3} + \frac{\beta}{3} T^2 v^{-1/3}, \quad (1.29)$$

$$\text{{eq:E_lt}} \quad E = A v^{-2/3} + \frac{\beta}{2} T^2 v^{2/3} = \frac{3}{5} \varepsilon_F + \frac{\beta}{2} T^2 v^{2/3}, \quad (1.30)$$

$$\text{{eq:S_lt}} \quad S = \beta T v^{2/3}, \quad (1.31)$$

$$\text{{eq:cv_lt}} \quad C_v = \beta T v^{2/3}, \quad (1.32)$$

$$\text{{eq:cp_lt}} \quad C_P = \beta T v^{2/3}, \quad (1.33)$$

$$\text{{eq:ct2_lt}} \quad C_T^2 = \frac{10A}{9} v^{-2/3} + \frac{\beta}{9} T^2 v^{2/3}, \quad (1.34)$$

$$\text{{eq:cs2_lt}} \quad C_S^2 = \frac{10A}{9} v^{-2/3} + \frac{5\beta}{9} T^2 v^{2/3}. \quad (1.35)$$

1.4. Асимптотики при высоких температурах

При высоких температурах реализуется случай $y = \mu/T \ll -1$. Поскольку на высоких температурах ИФГ переходит в идеальный бoльцмановский газ (ИБГ), обсуждаемые свойства ИФГ должны стремиться к классическому результату при $T \rightarrow \infty$. Чтобы это показать, необходимо сделать два замечания.

Во-первых, при $y \ll -1$ можно пренебречь единицей в знаменателе (1.4) и получить:

$$I_k(y) \approx \Gamma(k+1)e^y, \quad (1.36)$$

Здесь $\Gamma(x)$ – гамма-функция.

В частности,

$$I_{-1/2}(y) \approx \sqrt{\pi}e^y; \quad I_{1/2}(y) \approx \frac{\sqrt{\pi}}{2}e^y; \quad I_{3/2}(y) \approx \frac{3\sqrt{\pi}}{4}e^y.$$

Во-вторых, правая часть (1.3) должна оставаться конечной при $T \rightarrow \infty$. Поэтому $I_{1/2}(y)$ должен стремиться к нулю или, что равносильно, $\mu/T \rightarrow -\infty$. Это означает, что μ стремится к $-\infty$, причем быстрее, чем T в первой степени.

Подстановка (1.36) в (1.3) приводит к классическому результату для идеального бoльцмановского газа:

$$\mu = \mu_B = T \ln \left[\frac{1}{gv} \left(\frac{2\pi}{T} \right)^{3/2} \right] \quad (1.37)$$

что, очевидно, удовлетворяет вышеупомянутым требованиям.

Подстановка разложения (1.36) в выражения для энергии Гельмгольца (1.11), давления (1.15), энергии (1.16), энтропии (1.17), теплоемкостей (1.18), (1.19) и скоростей звука (1.20), (1.21) дает:

$$F \approx (y-1)T = \mu - T = -T \ln \left[gev \left(\frac{T}{2\pi} \right)^{3/2} \right], \quad (1.38)$$

$$P \approx \frac{T}{v}, \quad E \approx \frac{3}{2}T, \quad S \approx \frac{5}{2} - y, \quad (1.39)$$

$$C_V \approx \frac{3}{2}, \quad C_P \approx \frac{5}{2}, \quad (1.40)$$

$$C_T^2 \approx T, \quad C_S^2 \approx \frac{5}{3}T. \quad (1.41)$$

Полученные результаты соответствуют идеальному бoльцмановскому газу. Чтобы получить первую поправку к ним, необходимо более точное разложение (1.4):

$$I_j(y) \approx e^y \Gamma(j+1) - \frac{e^{2y}}{2^{j+1}} \Gamma(j+1), \quad (1.42)$$

В частности,

$$I_{1/2}(y) \approx \frac{\sqrt{\pi}e^y}{2} \left(1 - \frac{1}{2^{3/2}}e^y\right), \quad I_{3/2}(y) \approx \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \left(1 - \frac{1}{2^{5/2}}e^y\right).$$

Подставляя (1.42) в уравнение для μ (1.3) и затем заменяя y на ε_F/T во втором члене, получим:

$$\frac{1}{gv} \left(\frac{2\pi}{T}\right)^{3/2} = \exp\left(\frac{\mu_B}{T}\right) = e^y \left(1 - \frac{\pi^{3/2}}{gvT^{3/2}}\right). \quad (1.43)$$

Второй член в скобках мал по сравнению с единицей, поэтому можно записать:

$$e^y \approx e^{\mu_B/T} \left(1 + \frac{\pi^{3/2}}{gvT^{3/2}}\right), \quad (1.44)$$

С той же точностью:

$$y = \frac{\mu_B}{T} + \frac{\pi^{3/2}}{gvT^{3/2}}.$$

Подставим теперь (1.42) в общую формулу для давления (1.15), затем заменим e^y в соответствии с (1.44) и оставим только члены T и $T^{-1/2}$. Это даст:

$$P \approx \frac{T}{v} + \frac{\pi^{3/2}}{2\sqrt{T}gv^2}. \quad (1.45)$$

Заметим, что знак «+» перед вторым членом соответствует отталкиванию фермионов.

Следуя этому алгоритму, можно получить асимптотическое выражение для удельной энергии Гельмгольца (опять же, оставляя только члены с T в степени, большей или равной $-1/2$):

$$\{eq:FhighT\} \quad F = \mu - Pv = (\mu_B - T) + \frac{\pi^{3/2}}{2gvT^{1/2}}. \quad (1.46)$$

Остальные асимптотические выражения получаются дифференцированием (1.46) в соответствии с общими выражениями (1.16), (1.17), (1.18), (1.19), (1.20), (1.21):

$$\{eq:EShighT\} \quad E = \frac{3T}{2} + \frac{3\pi^{3/2}}{4\sqrt{T}gv}; \quad S = \frac{5}{2} - \ln \left[\frac{1}{gv} \left(\frac{2\pi}{T} \right)^{3/2} \right] + \frac{\pi^{3/2}}{4T^{3/2}gv}; \quad (1.47)$$

$$\{eq:CVCPhighT\} \quad C_V = \frac{3}{2} - \frac{3\pi^{3/2}}{8T^{3/2}gv}; \quad C_P = \frac{5}{2} - \frac{15\pi^{3/2}}{8T^{3/2}gv}; \quad (1.48)$$

$$\{eq:CTCShighT\} \quad C_T^2 = T + \frac{\pi^{3/2}}{\sqrt{T}gv}; \quad C_S^2 = \frac{5T}{3} + \frac{5\pi^{3/2}}{6\sqrt{T}gv}. \quad (1.49)$$

Из полученных выражений видно, что эффекты вырождения приводят к уменьшению теплоемкости и увеличению скорости звука.

1.5. Программная реализация модели ИФГ

Формулы (1.15), (1.16), (1.17), (1.18), (1.19), (1.20), (1.21) дают возможность напрямую вычислять характеристики ИФГ через интеграл Ферми-Дирака (1.4). Для языка Python существует модуль `fdint`, осуществляющий эффективный подсчет упомянутого интеграла [6].

Формулы (1.17), (1.18), (1.19) содержат операцию вычитания и поэтому их использование в пределах высоких или низких температур будет приводить к большим ошибкам в расчете. Для решения этой проблемы в упомянутом диапазоне температур применяются асимптотические формулы для расчета соответствующих величин – (1.47), (1.31) для энтропии, (1.48), (1.32), (1.33) для теплоемкостей.

Расчет свойств был реализован в виде модуля на [Python](#) и выложен на [PyPi](#) под названием `ifg` [7]. Модуль поддерживает расчет химического потенциала μ , энергии E , энтропии S , теплоемостей C_v , C_p , а также скоростей звука C_T , C_S . Возможно использование как атомной системы единиц, так и СИ. Расчеты можно выполнять в широком диапазоне температур и объемов.

Из-за упомянутых численных проблемы диапазон допустимого ввода ограничен: $T \in [10^{-49}, 10^{49}]$ для температур и $v \in [10^{-30}, 10^{20}]$ для удельных объемов. В этих диапазонах гарантируется точность $\delta = 10^{-7}$ (это было протестировано с использованием фреймворка Hypothesis [8]).

1.6. Результаты расчетов

На графике 1.1 проиллюстрированы химический потенциал (а) и давление (б) на трех изохорах, полученные численно применением полученных выше формул с параметрами $g = 2$, $m_r = 1$. Видно, что химический потенциал стремится к ε_F при $T \rightarrow 0$ и быстро убывает в сторону отрицательных значений с повышением температуры.

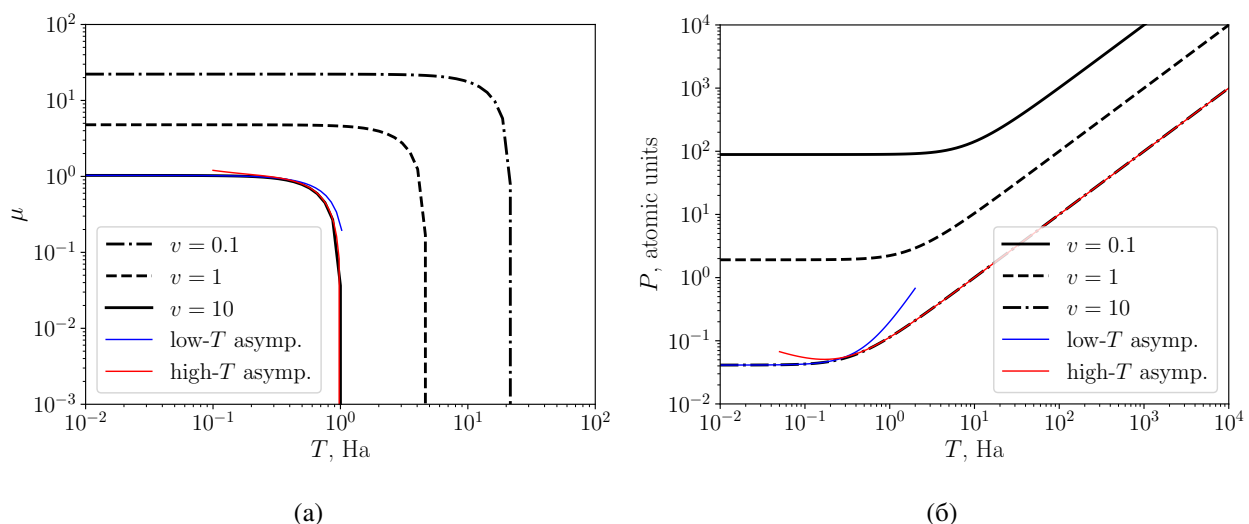


Рис. 1.1. Химический потенциал (а) и давление (б) ИФГ на трех изохорах.

Теплоемкости при постоянном объеме и давлении показаны на графике 1.2. При низких температурах оба C_V и C_P линейно зависят от температуры

— их различия проявляются только в членах, пропорциональных T^3 [3]. На высоких температурах $C_V \rightarrow 3/2$ и $C_P \rightarrow 5/2$.

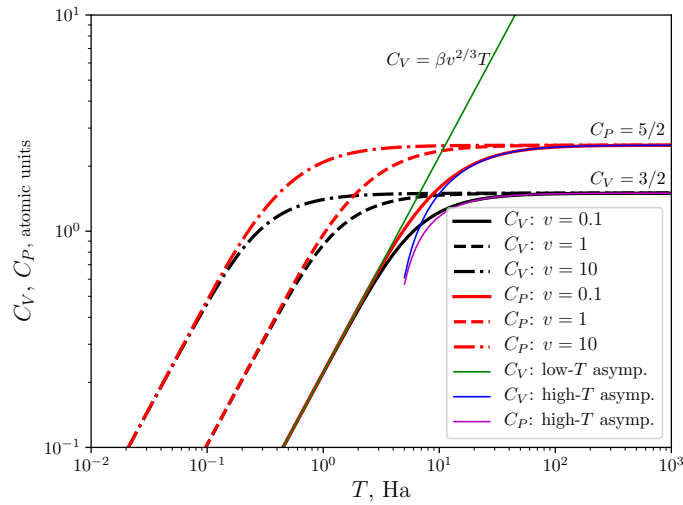


Рис. 1.2. Теплоемкости при постоянном объеме и давлении ИФГ на трех изохорах.

Отношение C_P/C_V и адиабатическую скорость звука можно найти на графике 1.3 в виде тех же трех изохор $v = 0.1, 1$ и 10 . Заметим, что C_P/C_V не является константой для ИФГ и стремится к зависящему от v значению при $T \rightarrow 0$. Адиабатическая скорость звука проявляет схожее поведение; при высоких T она стремится к независящему от объема значению $5/3T$.

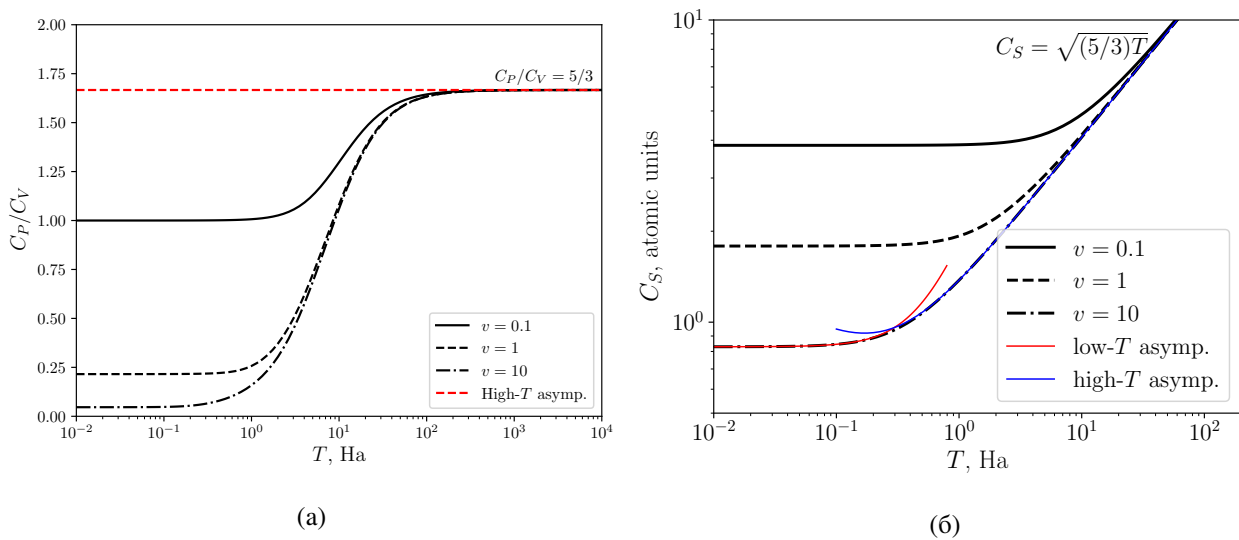


Рис. 1.3. Отношение теплоемкостей (а) и адиабатическая скорость звука (б) ИФГ на трех изохорах.

Глава 2

Модель взаимодействующего электронного газа на однородном компенсирующем фоне

2.1. Классическая модель однокомпонентной плазмы

Классическая модель однокомпонентной плазмы (ОКП) — это модель точечных ионов, помещенных для обеспечения электронейтральности в равномерно распределенную среду заряда противоположного знака. Такая модель является хорошим приближением для плазмы сверхвысоких давлений, реализующихся, например, в центре белых карликов и тяжелых планет типа Юпитера. В этих случаях под действием давления вещество полностью ионизовано, а вырожденные электроны обладают достаточной кинетической энергией $\varepsilon_k \approx \varepsilon_F$, чтобы образовать почти однородное фоновое распределение зарядовой плотности. Модель ОКП является простейшей нетривиальной моделью плазмы, так как вид потенциала взаимодействия здесь не вызывает сомнений, а отсутствие квантовых эффектов позволяет исключить из рассмотрения образование связанных состояний (молекул, атомов, ионов) и влияние вырождения и интерференции. Важным свойством модели ОКП является зависимость ее свойств только от одного параметра $\gamma = q_i^2 / (kT\bar{r})$ в силу однородности кулоновского потенциала, где q_i — заряд иона, \bar{r} — среднее расстояние между ионами, обычно определяемое соотношением $4\pi\bar{r}^3/3 = 1/n_i$, n_i — концентрация ионов. Более подробно с моделью и ее основными результатами можно ознакомиться в [9].

Большое количество результатов по ОКП получено методом Монте-Карло. Основным параметром в этих результатах является бинарная корреляционная функция $g(r)$. На ее основании возможно вычислить внутреннюю

энергию:

$$u = 3n_i kT/2 + u_{\text{кор}}, \quad (2.1)$$

$$u_{\text{кор}}/(n_i kT) = (n_i/2kT) \int d\mathbf{r} (Z^2 e^2/r) [g(r) - 1]. \quad (2.2)$$

Результаты вычислений методом Монте-Карло для $1 \leq \gamma \leq 160$ были аппроксимированы в [10] с погрешностью $3 \cdot 10^{-5}$ следующим выражением:

$$u_{\text{кор}}/(n_i kT) = a\gamma + b\gamma^{1/4} + c\gamma^{-1/4} + d \quad (2.3)$$

где $a = -0,89752$, $b = 0,94544$, $c = 0,17954$, $d = -0,80049$.

Давление можно получить по теореме вириала $pV = u/3$.

$$p = \frac{u}{3V} = \frac{n_i kT}{3V} \left(\frac{3}{2} + a\gamma + b\gamma^{1/4} + c\gamma^{-1/4} + d \right) \quad (2.4)$$

Интегрируя (2.3) по γ , можно получить свободную энергию ОКП:

$$\begin{aligned} f = F/(n_i kT) &= \\ &= a\gamma + 4 \left(b\gamma^{1/4} - c\gamma^{-1/4} \right) + (d + 3) \ln \gamma - (a + 4b - 4c + 1,135) \end{aligned} \quad (2.5)$$

Заметим, что в соответствии с (2.4) высокое значение γ приводит к отрицательному давлению компонента (поскольку $a < 0$). Это не приводит к неустойчивости ОКП: полное давление оказывается положительным за счет большого давления электронного газа.

Для ОКП возможно явление кристаллизации, впервые рассмотренное Вигнером в [11]. Было показано, что классический электронный газ с концентрацией n_e на фоне компенсирующего заряда должен при достаточно низких концентрациях образовывать упорядоченную структуру. Это вызвано тем, что стабилизирующая решетку кулоновская энергия $V_C \sim e^2 n_e^{1/3} \sim e^2/\bar{r}$ при расширении плазмы уменьшается медленнее, чем разрушающая решетку кинетическая энергия $\varepsilon_k \sim \varepsilon_F \sim \hbar^2 n_e^{2/3}/2m$. Поэтому при малых плотностях кинетическая энергия $\varepsilon_k \sim n_e^{2/3}$ становится меньше потенциальной $V_C \sim n_e^{1/3}$

и не способна разрушить упорядоченную структуру электронов, возникшую из-за отталкивания.

В работе [10] были получены результаты вычислений для кристаллической ОКП с объемно-центрированной решеткой. Избыточная энергия при $160 \lesssim \gamma \lesssim 300$ в [10] аппроксимирована выражением:

$$u_{\text{кор}}/n_i kT = a_{\text{ВСС}}\gamma + \frac{3}{2}b\gamma^{-2} = 0,895929\gamma + 1,5 + 2980/\gamma^2 \quad (2.6)$$

Из выражения (2.6) следует выражение для плотности свободной энергии решетки:

$$f(\gamma) = -0,895929 + 9\gamma/2 - 1,8856 - 1490/\gamma^2. \quad (2.7)$$

Зависимости свободных энергий газовой (2.5) и твердой (2.7) фаз пересекаются при $\gamma_m = 165$ [10]. При этом значении параметра неидеальности происходит вигнеровская кристаллизация ОКП.

2.2. Суммирование Эвальда

Для расчета энергии в системах с дальнедействующими потенциалами широко используется метод суммирования по Эвальду [12]. В данном методе потенциал взаимодействия разбивается на два слагаемых: короткодействующее и дальнедействующее. Первое слагаемое вычисляется в действительном пространстве, в то время как для расчета второго используется преобразование Фурье. По сравнению с прямым подсчетом данный метод дает быструю сходимость по энергии, что обеспечивает высокую точность и скорость расчетов.

Более подробно, в методе суммирования по Эвальду предлагается переписать потенциал взаимодействия $\varphi(\mathbf{r})$ в виде:

$$\varphi(\mathbf{r}) \stackrel{\text{def}}{=} \varphi_{sr}(\mathbf{r}) + \varphi_{lr}(\mathbf{r}), \quad (2.8)$$

где $\varphi_{sr}(\mathbf{r})$ отвечает за короткодействующую часть, энергия которой быстро

сходится, а $\varphi_{lr}(\mathbf{r})$ соответствует дальнедействующей части, энергия которой суммируется в Фурье-пространстве.

Предполагается, что энергия короткодействующей части потенциала суммируется непосредственно и основная проблема состоит в суммировании дальнедействующего вклада в потенциал. Также из-за использования Фурье-преобразования метод неявно подразумевает, что рассматриваемая система является бесконечно периодической, что является разумным предположением для кристаллических структур.

Будем называть примитивной ячейкой минимальную повторяющуюся часть периодической системы. Также для определенности выберем одну ячейку и назовем ее *центральной*, а остальные будем называть *образами*.

Энергия дальнедействующего взаимодействия есть сумма энергий взаимодействия между зарядами центральной ячейки и всех остальных зарядов решетки. Ее можно записать в виде:

energy_lr}

$$E_{lr} = \iint d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \rho_{tot}(\mathbf{r})\rho_{uc}(\mathbf{r}') \varphi_{lr}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (2.9)$$

где введена плотность заряда примитивной ячейки $\rho_{uc}(\mathbf{r})$, представляющая из себя сумму по зарядам внутри *одной* ячейки:

rho_uc_def}

$$\rho_{uc}(\mathbf{r}) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{\text{charges } k} q_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k) \quad (2.10)$$

и суммарная плотность заряда $\rho_{tot}(\mathbf{r})$, представляющая из себя ту же сумму, но с добавлением зарядов от образов:

rho_tot_def}

$$\rho_{tot}(\mathbf{r}) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{n_1, n_2, n_3} \sum_{\text{charges } k} q_k \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_k - n_1 \mathbf{a}_1 - n_2 \mathbf{a}_2 - n_3 \mathbf{a}_3). \quad (2.11)$$

Здесь $\delta(\mathbf{x})$ — дельта-функция Дирака, $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ — вектора решетки и n_1, n_2, n_3 пробегают по всем целым числам.

На (2.11) можно смотреть как на свертку (2.10) с *функцией ячейки* $L(\mathbf{r})$:

function_def}

$$L(\mathbf{r}) \stackrel{\text{def}}{=} \sum_{n_1, n_2, n_3} \delta(\mathbf{r} - n_1 \mathbf{a}_1 - n_2 \mathbf{a}_2 - n_3 \mathbf{a}_3). \quad (2.12)$$

Для полученной свертки имеем:

$$\tilde{\rho}_{tot}(\mathbf{k}) = \tilde{L}(\mathbf{k})\tilde{\rho}_{uc}(\mathbf{k}), \quad (2.13)$$

где тильдами обозначены Фурье-образы.

Для функции ячейки $L(\mathbf{r})$ Фурье-образ есть:

$$\tilde{L}(\mathbf{k}) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \sum_{m_1, m_2, m_3} \delta(\mathbf{k} - m_1\mathbf{b}_1 - m_2\mathbf{b}_2 - m_3\mathbf{b}_3), \quad (2.14)$$

где $\mathbf{b}_1 = \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\Omega}$, \mathbf{b}_2 и \mathbf{b}_3 получаются циклическими перестановками, индексы m_1, m_2, m_3 по-прежнему пробегают все целые числа и Ω есть объем центральной ячейки: $\Omega = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$. Стоит заметить, что и $L(\mathbf{r})$, и $\tilde{L}(\mathbf{r})$ являются действительными четными функциями.

Вводя эффективный одночастичный потенциал

$$v(\mathbf{r}) \stackrel{\text{def}}{=} \int d\mathbf{r}' \rho_{uc}(\mathbf{r}') \varphi_{lr}(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (2.15)$$

можно переписать (2.9) в виде:

$$E_{lr} = \int d\mathbf{r} \rho_{tot}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) \quad (2.16)$$

Заметим, что (2.15) тоже является сверткой, что позволяет записать:

$$\tilde{V}(\mathbf{k}) \stackrel{\text{def}}{=} \tilde{\rho}_{uc}(\mathbf{k})\tilde{\Phi}(\mathbf{k}), \quad (2.17)$$

где, как и в (2.13), тильдами обозначены Фурье-образы и введен Фурье-образ (2.15):

$$\tilde{V}(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.18)$$

Согласно теореме Планшереля, суммирование для получения E_{lr} можно провести в Фурье-пространстве, что дает:

$$\begin{aligned} E_{lr} &= \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \tilde{\rho}_{tot}^*(\mathbf{k}) \tilde{V}(\mathbf{k}) = \int \frac{d\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \tilde{L}^*(\mathbf{k}) |\tilde{\rho}_{uc}(\mathbf{k})|^2 \tilde{\Phi}(\mathbf{k}) = \\ &= \frac{1}{\Omega} \sum_{m_1, m_2, m_3} |\tilde{\rho}_{uc}(\mathbf{k})|^2 \tilde{\Phi}(\mathbf{k}), \end{aligned}$$

energy_final}

$$E_{lr} = \frac{1}{\Omega} \sum_{m_1, m_2, m_3} |\tilde{\rho}_{uc}(\mathbf{k})|^2 \tilde{\Phi}(\mathbf{k}), \quad (2.19)$$

где в суммировании $\mathbf{k} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3$.

Формула (2.19) есть основной результат. Фурье-образ $\tilde{\rho}_{uc}(\mathbf{k})$ можно подсчитать, к примеру, алгоритмами БПФ (англ. FFT). Если найден фурье-образ $\tilde{\rho}_{uc}(\mathbf{k})$, то суммирование (или интегрирование) по \mathbf{k} становится простым и приобретает быструю сходимость. Стоит отметить, что используемая примитивная ячейка должна быть электронейтральной во избежание бесконечных сумм.

На практике суммирование (2.19) ведется в конечном диапазоне значений m_1, m_2, m_3 . Благодаря особенностям метода отбрасывание остальных членов приводит к небольшой потере точности, однако значительно уменьшает вычислительное время. Оценку возникающих из-за отбрасывания ошибок можно найти, например, в [13].

2.3. Гамильтониан модели ВЭГ

Взаимодействующий электронный газ (ВЭГ) — это физическая модель электронного газа, в которой учитывается электростатическое взаимодействие между всеми зарядами в системе. В данной работе рассматривается важный частный случай этой модели — так называемая модель «желе», в которой электронейтральность обеспечивается компенсирующим фоном положительного заряда с постоянной полностью (так, чтобы суммарный заряд системы был равен нулю). Фон предполагается однородным и несжимаемым.

При изложении данной главы будем использовать систему единиц СГС.

Для модели «желе» из N электронов, заключенных в объеме V , имеющих концентрацию $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ при концентрации фоновых зарядов

$n(\mathbf{R}) = N/V$, гамильтониан имеет вид [14]:

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_{back} + \hat{H}_{el-back}. \quad (2.20)$$

Здесь \hat{H}_{el} — это электронный гамильтониан, состоящий из кинетической энергии и электрон-электронного отталкивания:

$$\hat{H}_{el} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j|}. \quad (2.21)$$

\hat{H}_{back} есть гамильтониан положительного фонового заряда, описывающий его взаимодействие с самим собой. Усредненное значение \hat{H}_{back} есть:

$$\langle \hat{H}_{back} \rangle = \frac{e^2}{2} \int_V d\mathbf{R} \int_V d\mathbf{R}' \frac{n(\mathbf{R})n(\mathbf{R}')}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|} = \frac{N^2}{2V} \lim_{q \rightarrow 0} v_q, \quad (2.22)$$

где введена фурье-компонента кулоновского потенциала $v_q = \frac{4\pi e^2}{q^2}$. Вклад электростатического взаимодействия электрона с фоном описывается членом $H_{el-back}$:

$$\begin{aligned} \langle \hat{H}_{el-back} \rangle &= - \int_V d\mathbf{r} \int_V d\mathbf{R} \frac{e^2 \rho(\mathbf{r})n(\mathbf{R})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|} = \\ &= - \frac{N^2}{V} \lim_{q \rightarrow 0} v_q = -2 \langle \hat{H}_{back} \rangle. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Для конечных систем результаты (2.22) и (2.23) получаются конечными, поскольку q достигает отличное от нуля минимальное значение, зависящее от объема системы.

Для систем с периодическими граничными условиями суммирование кулоновского взаимодействия можно провести упомянутым выше методом Эвальда (см. раздел 2.2). Учтем также возможное размытие заряда относительно его равновесного положения в форме функции Гаусса [15].

Введем потенциал в точке \mathbf{r} , создаваемый всей решеткой без одного

лишь заряда j , но с учетом его образов:

$$\varphi_{-j}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\varepsilon} \sum_{\mathbf{n}} \sum'_{i=1}^N \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i + \mathbf{n}L|}, \quad (2.24)$$

где штрих у суммы обозначает, что $i \neq j$ при $\mathbf{n} = 0$. Здесь q_i указан для того, чтобы получающиеся результаты не были привязаны к типам и значениям зарядов. Используя выражения для полной энергии:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N q_j \varphi_{-j}(\mathbf{r}_j) \quad (2.25)$$

и плотности заряда:

$$\rho_i(\mathbf{r}) = q_i \cdot \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (2.26)$$

получим полную энергию в виде:

$$E = \frac{1}{\varepsilon} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i=1}^N \sum'_{j=1}^N \iint \frac{\rho_i(\mathbf{r}) \cdot \rho_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}' + \mathbf{n}L|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}'. \quad (2.27)$$

Разбиваем заряды на части:

$$\begin{aligned} \rho_i(\mathbf{r}) &= \rho_i^S(\mathbf{r}) + \rho_i^L(\mathbf{r}), \\ \rho_i^S(\mathbf{r}) &= q_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) - q_i G_\sigma(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \\ \rho_i^L(\mathbf{r}) &= q_i G_\sigma(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \end{aligned} \quad (2.28)$$

где введено гауссово размытие заряда

$$G_\sigma(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{3/2}} \exp\left[-\frac{|\mathbf{r}|^2}{2\sigma^2}\right]. \quad (2.29)$$

Дисперсия здесь будет играть роль некоторого параметра.

Выражение для энергии (2.25) с учетом (2.28) переписется в виде:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \varphi_{-i}^S(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \varphi^L(\mathbf{r}_i) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \varphi_i^L(\mathbf{r}_i) = E^S + E^L - E^{self}. \quad (2.30)$$

Уравнение Пуассона для случая, когда заряд распределен по функции Гаусса, может быть решено аналитически. Само уравнение имеет вид:

$$\Delta\varphi_i(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi}{\varepsilon} G_\sigma(\mathbf{r}), \quad (2.31)$$

а его решение выражается через функцию ошибок $\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$ следующим образом:

$$\varphi_\sigma(r) = \frac{1}{\varepsilon r} \text{erf} \left(\frac{r}{\sqrt{2}\sigma} \right). \quad (2.32)$$

Таким образом,

$$\begin{aligned} \varphi_i^S(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\varepsilon} \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} \text{erfc} \left[\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|}{\sqrt{2}\sigma} \right], \\ \varphi_i^L(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\varepsilon} \frac{q_i}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} \text{erf} \left[\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|}{\sqrt{2}\sigma} \right], \end{aligned} \quad (2.33)$$

где $\text{erfc}(x) = 1 - \text{erf}(x)$. Теперь, с учетом размытия, можно переписать $\varphi_{-i}^S(\mathbf{r})$ в виде:

$$\varphi_{-i}^S(\mathbf{r}) = \frac{1}{\varepsilon} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}L|} \text{erfc} \left(\frac{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}L|}{\sqrt{2}\sigma} \right),$$

а энергию:

$$E^S = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \varphi_{-i}^S(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{2\varepsilon} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}L|} \text{erfc} \left(\frac{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}L|}{\sqrt{2}\sigma} \right).$$

Это выражение аналогично исходному лишь с той разницей, что сумма обрывается функцией erfc , что упрощает расчет.

Используя $\text{erfc}(x) \xrightarrow{x \rightarrow 0} \frac{2}{\sqrt{\pi}} x$, можно получить для E^{self} :

$$E^{self} = \frac{1}{\varepsilon} \frac{1}{\sqrt{2}\sigma} \sum_{i=1}^N q_i^2. \quad (2.34)$$

Таким образом, осталось посчитать третью, дальнедействующую, часть. Как было отмечено в разделе 2.2, дальнедействующая часть считается в обратном пространстве.

Записывая плотность заряда в виде суммы по всем зарядам системы, периодически повторяющимся в пространстве:

$$\rho^L(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n}} \sum_{j=1}^N q_j G_\sigma(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}L),$$

имеем для Фурье-образа:

$$\tilde{\rho}^L(\mathbf{k}) = \int_V \sum_{j=1}^N q_j G_\sigma(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}L) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \sum_{j=1}^N q_j e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j} e^{-\sigma^2 k^2/2} d\mathbf{r}.$$

Здесь использован тот факт, что k есть вектор обратной решетки и потому $\exp(-i\mathbf{k}\mathbf{n}L) = 1$.

Тогда для Фурье-образа потенциала имеем:

$$\tilde{\varphi}^L(\mathbf{k}) = \frac{4\pi}{\varepsilon} \sum_{j=1}^N q_j e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j} \frac{e^{-\sigma^2 k^2/2}}{k^2}, \quad (2.35)$$

а сам потенциал (через обратное преобразование):

$$\varphi^L(\mathbf{r}) = \frac{4\pi}{V\varepsilon} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{k^2} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j)} e^{-\sigma^2 k^2/2}. \quad (2.36)$$

Вклад члена с $\mathbf{k} = 0$ нулевой, так как полный заряд примитивной ячейки предполагается нулевым. Для энергии E^L получаем:

$$E^L = \frac{4\pi}{2V\varepsilon} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{k^2} e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} e^{-\sigma^2 k^2/2}. \quad (2.37)$$

Определяя структурный фактор $S(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^N q_i e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_i}$, дальнедействующую часть энергии возможно переписать в виде:

$$E^L = \frac{4\pi}{2V\varepsilon} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{e^{-\sigma^2 k^2/2}}{k^2} |S(\mathbf{k})|^2 \quad (2.38)$$

и получить окончательное выражение для полной энергии:

$$\begin{aligned} E &= E^S + E^L - E^{self} = \\ &= \frac{1}{2\varepsilon} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}L|} \operatorname{erfc} \left(\frac{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j + \mathbf{n}L|}{\sqrt{2}\sigma} \right) + \\ &+ \frac{4\pi}{2V\varepsilon} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{e^{-\sigma^2 k^2/2}}{k^2} |S(\mathbf{k})|^2 - \frac{1}{\varepsilon} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \sum_{i=1}^N q_i^2. \end{aligned} \quad (2.39)$$

Собирая результаты воедино, получим гамильтониан модели ВЭГ:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} + \frac{1}{2\varepsilon} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j + \hat{\mathbf{n}}L|} \operatorname{erfc} \left(\frac{|\hat{\mathbf{r}}_i - \hat{\mathbf{r}}_j + \hat{\mathbf{n}}L|}{\sqrt{2}\sigma} \right) + \\ + \frac{4\pi}{2V\varepsilon} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{e^{-\sigma^2 k^2/2}}{k^2} |\hat{S}(\mathbf{k})|^2 - \frac{1}{\varepsilon} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \sum_{i=1}^N q_i^2. \quad (2.40)$$

Здесь $\hat{S}(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^N q_i e^{i\mathbf{k}\hat{\mathbf{r}}_i}$, а оператор $\hat{\mathbf{n}}L$ соответствует координатному сдвигу на целое число ячеек.

2.4. Усреднение по направлениям и изотропная модель ВЭГ

Непосредственное суммирование по Эвальду в том виде, который приведен в секции 2.2, имеет два практических недостатка:

1. Вычислительная сложность (нагрузка на процессор компьютера) быстро растет с ростом числа частиц в главной ячейке (как N^2).
2. Комбинирование дальнедействующего кулоновского взаимодействия с периодическими граничными условиями может привести к появлению неизотропического электрического поля, имеющего кубическую симметрию в кристаллической решетке, составленной из главных ячеек. Поэтому любая процедура суммирования кулоновских сил в неупорядоченной системе может считаться подходящей лишь в том случае, если погрешность результата, вызванная этой искусственной симметрией, пренебрежимо мала.

В [16] предлагается новый метод суммирования, основанный на предварительном усреднении вдоль всех направлений главной ячейки. Предполагается, что ячейка имеет вид куба с объемом $V = L^3$ и на систему наложены периодические граничные условия вместе с условиями электронейтральности.

Для начала заметим, что подбором параметра размытия σ можно добиться возможности отбросить значительную часть членов суммирования в (2.39) [17]. В дальнейшем будем предполагать, что используемый параметр размытия позволяет осуществить такое упрощение.

Приведем (2.39) к виду, полученному в оригинальной работе Эвальда [12]. Для этого необходимо сделать замену $\delta = \frac{\sqrt{2}\pi}{\sigma}$, а $|S(\mathbf{k})|^2$ явно раскрыть с выделением тригонометрических функций. Члены порядка $\exp(-\delta^2 L^2)$ будут давать малый вклад в энергию, если выбрать типичное значение $\delta = 5/L$ [17]. Рассматривая энергию кулоновского взаимодействия N ионов в главной ячейке, получим:

$$E_N = \sum_{i=1}^N q_i \varphi(\mathbf{r}_i), \quad (2.41)$$

где $\varphi(\mathbf{r}_i)$ — электростатический потенциал i -го иона в точке \mathbf{r}_i . Согласно [12], φ имеет вид:

$$\varphi(\mathbf{r}_i) = \varphi_1(\mathbf{r}_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \varphi_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j), \quad (2.42)$$

где в отсутствие внешнего поля φ_1 есть константа:

$$\varphi_1 = \frac{q_i}{L} \left(\frac{1}{2\pi} \sum_{n>0} \frac{1}{n^2} e^{-\pi^2 n^2 / \delta^2} - \frac{\delta}{\sqrt{\pi}} \right), \quad (2.43)$$

а парный потенциал получается следующим:

$$\varphi_2 = q_j \left[\frac{1}{r_{ij}} \operatorname{erfc} \left(\delta \frac{r_{ij}}{L} \right) + \frac{1}{2\pi L} \sum_{\mathbf{n}>0} \frac{1}{n^2} e^{-\pi^2 n^2 / \delta^2} \cos \left(\frac{2\pi}{L} \mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_{ij} \right) \right]. \quad (2.44)$$

Здесь \mathbf{n}/L есть трехмерный взаимный вектор решетки ($n = |\mathbf{n}|$), $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$. Параметр δ/L обычно называют параметром Эвальда.

Учитывая, что все направления главной решетки в изотропической жидкости должны быть равноправны, обе части (2.44) можно усреднить вдоль

всех всех направлений вектора \mathbf{n} . Обозначая $\varphi_2(r_{ij}) \equiv \langle \varphi_2(\mathbf{r}_{ij}) \rangle$, получим:

$$\varphi_2(r_{ij}) = \frac{q_j}{r_{ij}} \left[\operatorname{erfc} \left(\delta \frac{r_{ij}}{L} \right) + \frac{1}{2\pi^2} \sum_{\mathbf{n}>0} \frac{1}{n^3} e^{-\pi^2 n^2 / \delta^2} \sin \left(\frac{2\pi}{L} n r_{ij} \right) \right]. \quad (2.45)$$

Поскольку $\operatorname{erfc}(x) - 1$ и $\sin(x)$ являются нечетными функциями, возможно следующее разложение в ряд:

$$\varphi_2(r_{ij}) = \frac{q_j}{r_{ij}} \left(1 + \sum_{k \geq 0} C_k r_{ij}^{2k+1} \right), \quad (2.46)$$

где коэффициенты C_k можно найти прямым разложением в ряд Маклорена (2.45) с использованием формулы Эйлера-Маклорена, обобщенной на случай суммирования по трехмерному пространству. Это в результате даст следующие выражения для членов ряда [16]:

$$\begin{aligned} C_0 &= \frac{1}{\pi} \sum_{\mathbf{n}>0} \frac{1}{n^2} e^{-\pi^2 n^2 / \delta^2} - \frac{2\delta}{\sqrt{\pi}}, \\ C_1 &= \frac{2\pi}{3L^3}, \\ C_k &= 0, \quad k > 1. \end{aligned} \quad (2.47)$$

Если теперь учесть условие электронейтральности, то окажется, что член в (2.46), не зависящий от расстояния (пропорциональный C_0), уничтожает вклад от φ_1 в (2.42). Это означает, что суммарная энергия кулоновского взаимодействия в главной ячейке может быть описана суммой $E_N = \sum_{i=1}^N \varphi(r_{ij})$, где

$$\varphi(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{r_{ij}}{r_m} \right)^3 \right] \quad (2.48)$$

и $r_m = (3/4\pi)^{1/3} L$ — радиус эквивалентной по объему сферы главной ячейки: $\frac{4}{3}\pi r_m^3 = L^3$.

Результат (2.48) и есть усредненный по направлениям потенциал. Он обладает следующими свойствами:

1. Он стремится к чистому кулоновскому парному потенциалу при малых межионных расстояниях;

2. Его первая производная равна нулю в r_m ;
3. Его значение в минимуме $r = r_m$ отлично от нуля и равно $\varphi(r_m) = 3q_i q_j / 2r_m$.

Значение потенциала в точке r_m можно обнулить, прибавив к нему постоянную добавку $-\varphi(r_m)$. Воспользовавшись условием электронейтральности, получаем окончательное выражение суммарной кулоновской энергии главной ячейки в следующем виде:

$$E_N = - \sum_{i=1}^N \frac{3q_i^2}{4\pi r_m} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \tilde{\varphi}(r_{ij}), \quad (2.49)$$

где

$$\tilde{\varphi}(r) = \begin{cases} \frac{q_i q_j}{r} \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{r}{r_m} \right) \left[\left(\frac{r}{r_m} \right)^2 - 3 \right] \right\}, & r < r_m \\ 0, & r \geq r_m \end{cases}, \quad (2.50)$$

есть эффективный короткодействующий потенциал межчастичного взаимодействия, который равен нулю вместе со своими производными в точке r_m и остается таковым при $r > r_m$.

Объединяя полученное выражение с кинетической энергией, получим *гамильтониан изотропной модели ВЭГ* в координатном представлении:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^N \frac{3q_i^2}{4\pi \hat{r}_m} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \tilde{\varphi}(\hat{r}_{ij}). \quad (2.51)$$

Глава 3

Программная реализация метода функционала плотности для модели ВЭГ

3.1. Метод функционала электронной плотности

Метод функционала плотности (МФП) представляет собой точную квантовомеханическую теорию для системы взаимодействующих квантовых частиц во внешнем потенциале $V_{ext}(\mathbf{r})$. Сам метод основан на двух строго доказанных теоремах [18]:

1. Для любой системы взаимодействующих частиц во внешнем потенциале $V_{ext}(\mathbf{r})$, потенциал $V_{ext}(\mathbf{r})$ с точностью до произвольной постоянной определяется электронной плотностью основного состояния $n_0(\mathbf{r})$.
2. Энергия невырожденного основного состояния системы для любого внешнего потенциала $V_{ext}(\mathbf{r})$ является функционалом электронной плотности $E[n(\mathbf{r})]$. Основное состояние системы является минимумом данного функционала, который достигается при плотности, соответствующей основному состоянию системы $n_0(\mathbf{r})$.

Из первой теоремы следует, что гамильтониан системы с точностью до аддитивной константы определяется электронной плотностью основного состояния $n_0(\mathbf{r})$. Следовательно, определены многочастичные волновые функции для всех состояний (основного и возбужденных). Таким образом, все свойства системы полностью определены, если известна электронная плотность основного состояния $n_0(\mathbf{r})$. Из второй теоремы следует, что при известном функционале $E[n]$ можно определить плотность и энергию основного состояния.

Функционал энергии в формулировке [18] можно записать следующим образом:

$$E_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{II} \\ \equiv F_{HK}[n] + \int d^3r V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{II}, \quad (3.1)$$

где E_{II} — энергия взаимодействия ядер. Функционал $F_{HK}[n]$ включает в себя кинетическую и потенциальную энергию системы взаимодействующих электронов,

$$F_{HK}[n] = T[n] + E_{int}[n]. \quad (3.2)$$

Минимум функционала (3.1) определяет основное состояние энергии системы и ее электронную плотность.

Теория функционала плотности допускает обобщение на случай конечных температур [19]. Функционал энергии от электронной плотности заменяется на функционал большого термодинамического потенциала Ω от оператора плотности $\hat{\rho}$:

$$\Omega[\hat{\rho}] = \text{Sp} \left[\hat{\rho}(\hat{H} - \mu\hat{N}) + \frac{1}{\beta} \ln \hat{\rho} \right]. \quad (3.3)$$

Минимум этого функционала совпадает с термодинамически равновесным выражением для большого термодинамического потенциала:

$$\Omega = \Omega[\hat{\rho}_0] = -\ln \text{Sp} e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})}, \quad (3.4)$$

где $\hat{\rho}_0$ — оператор плотности в большом каноническом ансамбле (БКА),

$$\hat{\rho}_0 = \frac{e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})}}{\text{Sp} e^{-\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})}}. \quad (3.5)$$

Теорема Мермина [19] утверждает, что не только энергия, но также и все термодинамические функции (энтропия, теплоемкость) являются функционалами равновесной плотности.

Одна из основных проблем МФП — это отсутствие в общем случае прямой связи между кинетической энергией и функцией электронной плотности. Для решения этой проблемы в [20] высказано предположение, что основное состояние взаимодействующей системы частиц совпадает с основным состоянием эквивалентной системы невзаимодействующих частиц, а само взаимодействие учитывается с помощью так называемого «обменно-корреляционного» функционала, зависящего от электронной плотности. Такой прием показал хорошие результаты и на данный момент все существующие методы расчета на основе МФП используют это приближение.

Функционал энергии $E[n]$ в описываемом приближении имеет вид:

$$E_{KS} = T_s[n] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{Hartree}[n] + E_{II} + E_{xc}[n], \quad (3.6)$$

где электронная плотность определяется выражением

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} n(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} |\psi_i^{\sigma}(\mathbf{r})|^2, \quad (3.7)$$

кинетическая энергия в приближении невзаимодействующих частиц:

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} \langle \psi_i^{\sigma} | \nabla^2 | \psi_i^{\sigma} \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^{\sigma}} |\nabla \psi_i^{\sigma}|^2, \quad (3.8)$$

а энергия кулоновского взаимодействия электронов

$$E_{Hartree}[n] = \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (3.9)$$

Здесь σ — суммарная проекция спина системы, N^{σ} — число состояний при заданной проекции спина σ , характеризующихся волновыми функциями $\varphi_i^{\sigma}(\mathbf{r})$ и собственными значениями энергии ε_i^{σ} .

Обменно-корреляционный функционал содержит многочастичные обменные и корреляционные эффекты, а также часть кинетической энергии, связанной со взаимодействием:

$$E_{xc}[n] = \langle \hat{T} \rangle - T_s[n] + \langle \hat{V}_{int} \rangle - E_{Hartree}[n]. \quad (3.10)$$

Уравнения для определения волновых функций $\varphi_i^\sigma(\mathbf{r})$ и собственных значений энергии ε_i^σ могут быть получены с помощью минимизации $E_{KS}[n]$ при условии $\langle \psi_i^\sigma | \psi_j^{\sigma'} \rangle = \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'}$ [20]:

equations-1}

$$(H_{KS}^\sigma - \varepsilon_i^\sigma) \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = 0, \quad (3.11)$$

equations-2}

$$H_{KS}^\sigma(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}^\sigma(\mathbf{r}) \quad (3.12)$$

equations-3}

$$V_{KS}^\sigma = V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{xc}^\sigma(\mathbf{r}). \quad (3.13)$$

Уравнения (3.11)-(3.13) называются уравнениями Кона-Шэма. При известном точном выражении для обменно-корреляционного функционала $E_{xc}[n]$ решение системы (3.11)-(3.13) дает точные значения энергии и электронной плотности основного состояния.

Обменно-корреляционный функционал $E_{xc}[n]$ может быть с хорошей точностью аппроксимирован локальным или почти локальным функционалом плотности (LDA):

ft:E_xc-LDA}

$$E_{xc}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}([n], \mathbf{r}), \quad (3.14)$$

где $\varepsilon_{xc}([n], \mathbf{r})$ — энергия на один электрон в точке \mathbf{r} , зависящая только от плотности $n(\mathbf{r}, \sigma)$ в некоторой окрестности точки \mathbf{r} .

3.2. Метод функционала плотности для модели ВЭГ

Традиционные реализации МФП обычно подразумевают в качестве внешнего потенциала потенциал точечных ионов. Для ВЭГ вместо этого используется однородный несжимаемый фон положительных зарядов. В модели ВЭГ электроны не могут образовывать связанных состояний, поэтому для описания волновых функций электронов логично использовать базис плоских волн [21]. Рассмотрим кубическую ячейку с объёмом V , в которой содержится N электронов на однородном несжимаемом компенсирующем фоне положи-

тельного заряда; на ячейку наложены периодические граничные условия. Гамильтониан такой системы определяется формулой (2.40) или, с учетом изотропности, (2.51). Волновые функции в уравнениях Кона–Шэма (3.11)–(3.13) записываются в виде разложения (индекс σ далее опущен):

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \times \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \equiv \sum_{\mathbf{q}} c_{i,\mathbf{q}} \times |\mathbf{q}\rangle, \quad (3.15)$$

где $c_{i,\mathbf{q}}$ — коэффициенты разложения волновых функций в базисе ортонормированных плоских волн:

$$\langle \mathbf{q}' | \mathbf{q} \rangle \equiv \frac{1}{V} \int_V d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{q}' \cdot \mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) = \delta_{\mathbf{q}',\mathbf{q}}. \quad (3.16)$$

Так как ячейка периодически повторяется в пространстве, потенциал V_{KS} также является периодическим и может быть разложен в ряд Фурье:

$$V_{KS}(\mathbf{r}) = \sum_m V_{KS}(\mathbf{G}_m) \exp(i\mathbf{G}_m \cdot \mathbf{r}), \quad (3.17)$$

где \mathbf{G}_m — векторы обратной решетки,

$$V_{KS}(\mathbf{G}) = \frac{1}{V} \int_V V_{KS}(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.18)$$

а матричные элементы потенциала принимают вид:

$$\langle \mathbf{q}' | V_{KS} | \mathbf{q} \rangle = \sum_m V_{KS}(\mathbf{G}_m) \delta_{\mathbf{q}'-\mathbf{q},\mathbf{G}_m}, \quad (3.19)$$

и не равны нулю только если \mathbf{q} и \mathbf{q}' отличаются на некоторый вектор обратной решетки \mathbf{G}_m .

Если теперь определить векторы \mathbf{q} и \mathbf{q}' следующим образом: $\mathbf{q} = \mathbf{k} + \mathbf{G}_m$ и $\mathbf{q}' = \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'}$ (\mathbf{G}_m и $\mathbf{G}_{m'}$ отличаются на вектор обратной решетки), то уравнения Кона–Шэма для любого заданного \mathbf{k} преобразуются к матричному уравнению на коэффициенты базисных функций:

$$\sum_{m'} H_{m,m'}(\mathbf{k}) c_{i,m'}(\mathbf{k}) = \varepsilon_i(\mathbf{k}) c_{i,m}(\mathbf{k}), \quad (3.20)$$

где

$$H_{m,m'}(\mathbf{k}) = \langle \mathbf{k} + \mathbf{G}_m | -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS} | \mathbf{k} + \mathbf{G}_{m'} \rangle. \quad (3.21)$$

Матричное уравнение (3.20) решается итерационными методами; в результате для каждого \mathbf{k} находятся собственные значения энергии $\varepsilon_i(\mathbf{k})$ и коэффициенты разложения одночастичных волновых функций в базисе плоских волн $c_{i,m}$. Далее можно рассчитать распределение электронной плотности $n(\mathbf{r})$ и некоторые термодинамические функции. При нулевой температуре обычно рассчитывается полная энергия, при ненулевой температуре — свободная энергия: из полной энергии вычитается TS , где

$$S = - \left[\sum_i f_i \ln f_i + \sum_i (1 - f_i) \ln(1 - f_i) \right], \quad (3.22)$$

f_i — числа заполнения, определяемые функцией Ферми–Дирака для уровня с энергией ε_i .

3.3. Алгоритм моделирования ВЭГ методом функционала плотности при конечной температуре

Для моделирования ВЭГ необходимо найти способ генерации конфигураций электронов, по которым затем будет производиться усреднение для расчета термодинамических функций. Для классических частиц (ионов) для этой цели можно воспользоваться классическими уравнениями Ньютона: по теореме Фейнмана–Гельмана по заданному распределению электронной плотности можно рассчитать силы, действующие на ионы, а затем проинтегрировать уравнения движения с заданным временным шагом [21]. Для квантовых частиц (электронов) такой способ не подходит. Предлагается следующий алгоритм.

Перед началом моделирования электроны можно разместить в узлах гранецентрированной кубической ячейки; такая конфигурация обладает до-

статочной малой энергией, кроме того, соседние электроны при таком расположении не смогут находиться на малом расстоянии друг от друга. Далее можно использовать алгоритм Метрополиса [22]: выбирается случайный электрон и сдвигается на случайный вектор в пространстве. Новая конфигурация принимается с вероятностью

$$W = \min \left\{ 1, \exp \left(-\frac{\Delta E}{T} \right) \right\}, \quad (3.23)$$

где $\Delta E = E_{\text{new}} - E_{\text{old}}$, E_{old} — энергия старой конфигурации, E_{new} — энергия новой конфигурации, T — температура моделирования. Для вычисления энергии необходимо решить уравнения Кона–Шэма.

Алгоритм решения уравнений Кона–Шэма (3.11)–(3.13) для ВЭГ выглядит следующим образом:

1. Выбирается начальное приближение для электронной плотности $n(\mathbf{r})$ текущей конфигурации.
2. Вычисляется потенциал $V_{KS}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{Hartree}}[n] + V_{\text{xc}}[n]$.
3. Решается задача на собственные значения (3.20), определяются собственные уровни энергии и коэффициенты разложения по базису для каждого значения \mathbf{k} .
4. Вычисляется новая электронная плотность $n_1(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$.
5. Если $\|n_1(\mathbf{r}) - n(\mathbf{r})\| > \varepsilon_c$, то $n(\mathbf{r}) = \alpha n_1(\mathbf{r}) + (1 - \alpha)n(\mathbf{r})$ и возвращаемся к пункту 2.
6. Иначе вычисляем требуемые свойства системы, в том числе полную энергию.

Здесь ε_c — заданная невязка для электронной плотности, α — так называемый коэффициент линейного смешивания. Часто используют более общий метод смешивания, подразумевая, что α не является константой, а зависит от значений электронной плотности на предыдущих итерациях.

Заключение

В работе получены следующие основные результаты:

1. Получены аналитические выражения для вторых производных термодинамического потенциала и термодинамических коэффициентов ИФГ.
2. Получены асимптотические выражения для всех термодинамических функций ИФГ в пределе низких и высоких температур.
3. Разработана общедоступная программная реализация для модели ИФГ на языке Python.
4. Получен гамильтониан изотропной модели ВЭГ.
5. Разработан алгоритм программной реализации МФП для модели ВЭГ.

Список литературы

1. *Pauli W.* On the connexion between the completion of electron groups in an atom with the complex structure of spectra // *Zeitschrift für Physik*. — 1925. — т. 31. — с. 765.
2. *Pauli W.* The connection between spin and statistics // *Physical Review*. — 1940. — т. 58, № 8. — с. 716.
3. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Теоретическая физика. Статистическая физика. т. 5. ч. 1. — Москва : Физматлит, 2018. — с. 616.
4. *Киржниц Д. А., Лозовик Ю. Е., Шпатаковская Г. В.* Статистическая модель вещества // *Усп. физ. наук*. — 1975. — т. 117, № 9. — с. 3—47.
5. Thermal contribution to thermodynamic functions in the Thomas–Fermi model / O. Shemyakin [и др.] // *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*. — 2010. — т. 43, № 33. — с. 335003.
6. fdint library. — URL: <https://pypi.org/project/fdint>.
7. IFG module. — URL: <https://pypi.org/project/ifg>.
8. *MacIver D., Hatfield-Dodds Z., Contributors M.* Hypothesis: A new approach to property-based testing // *Journal of Open Source Software*. — 2019. — 21 нояб. — т. 4, № 43. — с. 1891. — ISSN 2475-9066.
9. *Фортон В. Е., Храпак А. Г., Якубов И. Т.* Физика неидеальной плазмы. Учебное пособие. — Москва : Физматлит, 2004. — с. 528. — ISBN 5-9221-0173-0.
10. *Slattery W. L., Doolen G. D., DeWitt H. E.* Improved equation of state for the classical one-component plasma // *Phys. Rev. A*. — 1980. — июнь. — т. 21, вып. 6. — с. 2087—2095.
11. *Wigner E.* On the Interaction of Electrons in Metals // *Phys. Rev.* — 1934. — дек. — т. 46, вып. 11. — с. 1002—1011.

12. *Ewald P. P.* Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. — 1921. — янв.
13. *Kolafa J., Perram J. W.* Cutoff Errors in the Ewald Summation Formulae for Point Charge Systems // *Molecular Simulation*. — 1992. — т. 9, № 5. — с. 351—368.
14. *Mahan G. D.* Many Particle Physics, Third Edition. — New York : Plenum, 2000.
15. *Блинов В. Н.* Дальнодействующие взаимодействия в компьютерном моделировании систем в конденсированном состоянии // *Наноструктуры. Математическая физика и моделирование*. — 2014. — т. 10, № 1. — с. 5—27.
16. *Yakub E., Ronchi C.* An efficient method for computation of long-ranged Coulomb forces in computer simulation of ionic fluids // *The Journal of Chemical Physics*. — 2003. — т. 119, № 22. — с. 11556—11560.
17. *Rapaport D. C.* The Art of Molecular Dynamics Simulation. — 2-е изд. — Cambridge University Press, 2004.
18. *Hohenberg P., Kohn W.* Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev.* — 1964. — нояб. — т. 136, 3B. — B864—B871. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>.
19. *Mermin N. D.* Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas // *Phys. Rev.* — 1965. — март. — т. 137, 5A. — A1441—A1443. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.137.A1441>.
20. *Kohn W., Sham L. J.* Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.* — 1965. — нояб. — т. 140, 4A. — A1133—A1138. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>.

21. *Martin R. M., Martin R. M.* Electronic structure: basic theory and practical methods. — Cambridge university press, 2004.
22. *Замалин В., Норман Г., Филинов В.* Метод Монте-Карло в статистической термодинамике. — Москва : Наука, 1977.

Словарь терминов

FFT Fast Fourier transform. 21

LDA Local density approximation. 33

PuPi Хранилище пакетов для Python. 14, 42

Python Скриптовый язык программирования общего назначения. 13, 14, 37

БКА Большой канонический ансамбль. 31

БПФ Быстрое преобразование Фурье. 21

ВЭГ Взаимодействующий электронный газ. 2, 21, 26, 29, 30, 33, 35–37

ИБГ Идеальный бoльцмановский газ. 11

ИФГ Идеальный Ферми-газ. 2, 3, 6, 8, 11, 13–15, 37, 42, 43

МФП Метод функционала плотности. 4, 30, 32, 33, 37

ОКП Однокомпонентная плазма. 16–18

интеграл Ферми-Дирака Функция, определяемая выражением (1.4). 7, 13

Приложение А

Пример расчета

термодинамических свойств ИФГ

Модуль легко ставится через [PyPi](#):

```
$ pip install numpy
```

```
$ pip install ifg
```

Основной функционал содержится в классе `IfgCalculator`.

```
from ifg import IfgCalculator
import numpy as np
specific_volumes = [0.33, 1., 10.,]
temperatures = np.linspace(1e-4, 1e4, 10**6)
calculator = IfgCalculator(
    temperatures=temperatures,
    specific_volumes=specific_volumes,
    input_in_si=False, # False даст в атомной системе
    output_in_si=False
)
```

После этого все свойства будут доступны как поля экземпляра `calculator`:

```
>>> calculator.p
array([[1.21465823e+01, 1.91415600e+00, 4.12392425e-02],
       [1.21466330e+01, 1.91419106e+00, 4.12555143e-02],
       [1.21467832e+01, 1.91429487e+00, 4.13036646e-02],
       ...,
       [3.03030975e+04, 9.99999392e+03, 9.99998139e+02],
       [3.03031278e+04, 1.00000039e+04, 9.99999139e+02],
```

```

[3.03031581e+04, 1.00000139e+04, 1.00000014e+03]])
>>> calculator.C_P
array([[4.92449475e-05, 1.03122265e-04, 4.78651124e-04],
       [4.97374654e-03, 1.04153735e-02, 4.83453163e-02],
       [9.89825789e-03, 2.07277142e-02, 9.62203561e-02],
       ...,
       [2.49998418e+00, 2.49999478e+00, 2.49999948e+00],
       [2.49998418e+00, 2.49999478e+00, 2.49999948e+00],
       [2.49998418e+00, 2.49999478e+00, 2.49999948e+00]])

```

Во втором примере видим, как теплоемкость C_P стремится к $5/2$ при высоких температурах — ожидаемое поведение для ИФГ.

Можно также проверить, что давление стремится к конечному пределу при низких температурах. Изменим входные данные:

```

temperatures = np.linspace(1e-10, 1e-8, 10**4)
calculator = IfgCalculator(
    temperatures=temperatures,
    specific_volumes=specific_volumes,
    input_in_si=False,
    output_in_si=False
)

```

А затем запустим расчет давления:

```

>>> calculator.p
array([[12.14658227, 1.914156, 0.04123924],
       [12.14658227, 1.914156, 0.04123924],
       [12.14658227, 1.914156, 0.04123924],
       ...,
       [12.14658227, 1.914156, 0.04123924],

```

```
[12.14658227, 1.914156 , 0.04123924] ,  
[12.14658227, 1.914156 , 0.04123924]])
```

Получены конечные пределы.

Больше примеров можно найти по ссылке https://ifg-py.readthedocs.io/en/latest/class_desc.html. Код графиков 1.1, 1.2, 1.3 доступен в репозитории: <https://github.com/alekseik1/ifg-py/tree/master/examples/plots>.