

**Посвящается светлой памяти замечательного человека и ученого,
Ю.В.Волкова, безвременно ушедшего в мир иной 28 января 2012 г.**

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УРАВНЕНИЙ ТОМАСА-ФЕРМИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СЛОЕВ ЗЕМНОЙ КОРЫ

Ю.В.Волков,

кандидат геолого-минералогических наук, академик Российской академии космонавтики имени К.Э.Циолковского, научный сотрудник Научно-исследовательского вычислительного центра МГУ имени М.В.Ломоносова.

М.Д. Рукин, доктор технических наук, профессор, академик Российской академии космонавтики имени К.Э.Циолковского, Международной академии информатизации, лауреат премии имени М.В.Ломоносова, член Союза журналистов Москвы, Почетный работник науки и техники Российской Федерации, ведущий научный сотрудник учебно-научного Музея землеведения МГУ имени М.В.Ломоносова, ruckin.mihail@yandex.ru

Приведены результаты расчетов в аналитической форме с помощью уравнений Томаса-Ферми электронной энергии ряда химических элементов. Расчет проведен таким образом, чтобы учесть влияние высокого давления в земной коре в зависимости от высокой плотности электронов в каждом атоме химического элемента. При этом делаются сравнения между результатами расчета по уравнениям Томаса-Ферми (ТФ), и аналогичными результатами расчетов по разным полуэмпирическим теориям.

Ключевые слова: атом, электронные, Томаса-Ферми теория, аналитический расчет, эмпирическое уравнение.

I. ВВЕДЕНИЕ.

Чтобы получить необходимые сведения о глубинном строении Земли, нужно объединить комплекс геологических и геофизических исследований с соответствующими модельными теоретическими расчетами. С помощью глубоких скважин и шахт геолог может изучить лишь самый верхний, чрезвычайно тонкий слой литосферы. Глубина 9583 м, достигнутая скважиной в Оклахоме (США), была самой большой чрезвычайно долго. Скважина на Кольском полуострове впервые побила этот рекорд: ее глубина превысила 12 км 106 метров. В целом, обычные исследования связаны со значительно меньшими глубинами. Если мы сравним эти величины с Землей среднего радиуса, мы увидим, что даже самые глубокие скважины проникли в тело Земли на очень малую величину. Но как же геолог смог сделать свои предположения о внутреннем строении Земли? Путем специальных геофизических методов и инструментов. Сейсмический метод является самым главным из них. Земная кора отделена от последующих слоев границами, где происходит резкое изменение сейсмических скоростей. Астеносфера расположена на глубинах от 120-250 км - под континентами, и на глубинах от 30-60 км - под океанами. Мощность самой астеносферы простирается до глубин около 400 км. Сейсмические скорости быстро понижаются от этой границы. Астеносфера и земная кора с верхней частью твердой мантии над астеносферой (литосфера) называется верхней мантией. Она состоит из пород темного цвета, вероятно, перидотитов и эклогитов. Эта оболочка простирается на глубину до 1000 км. В этом слое от глубины 700 км вновь отмечается рост скоростей сейсмических волн. Эти явления связаны с дальнейшим уплотнением мантийного материала. Нижняя мантия простирается на глубину от 1000 до 2920 км, в пределах которой выделяется 5-6 слоев с разными упругими параметрами. Очень резкая граница изменения физических свойств пород наблюдается на границе мантии и внешнего ядра Земли – на 2900 км. Его верхняя часть - до глубин в 4980 км, составляет 15.16% от объема и 29,8% от массы Земли. Это часть внешнего ядра легко проходят Р- волны, в отличие от

S-волн. Это слой, следовательно, находится в жидком состоянии. Внутреннее ядро имеет радиус 1250 км, и составляет около 0,7% от объема и 1,2% от массы Земли. Скорости P-волн здесь равны 11.1-11.4 км/с. Но тот факт, что S-волны распространяются через этот слой, позволяет предположить, что это есть плазма в твердом состоянии.

Идея о внутренней сферической структуре нашей планеты впервые была высказана в 19 веке. В начале 20-го века выдающийся австрийский геолог Э.Зюсс предложил выделить пять сфер внутри Земли в зависимости от господствующих в этих сферах составных элементов. Таким образом, имеются выдающиеся своим содержанием элементов сферы: сиал (Si + Al), сима (Si + Mg), хрофесима (Cr + Fe + Si + Hg), нифесима (Ni + Fe + Si + Mg) и нифе (Ni + Fe).

Для получения сведений о глубинном строении Земли, геологические и геофизические исследования должны быть объединены с модельными теоретическими расчетами. Теория Томаса-Ферми при выполнении соответствующих условий может использоваться для нахождения уравнения состояния вещества в ядре Земли [1]. Ядро земли можно условно разделить на три главных слоя: слой E – глубины - 2920-4980 км; давление - 1,386-3,239 Мбар; плотности - 5,56/10,08-12,28 г/см², слой F – глубины - 4980-5120 км; давления - 3,239-3,278 Мбар; плотности - 12,28-12,317 г/см², слой G – глубины - 5120-6370 км; давления - 3,278-3,657 Мбар; плотности - 12,317-12,68 г/см², для этих условий выполнены расчеты с использованием уравнений TF-теории.

II. Аналитическая теория Томаса-Ферми.

По аналогии с теорией металлов, электроны атома рассматриваются в статистических методах как вырождающийся электронный газ при $T = 0$.

Конечно, статистический метод Томаса-Ферми не может учитывать всех деталей поведения отдельных электронов, но все-таки это играет существенную роль с тех пор, как эти детали научились использовать для объяснения в среднем в весьма простых терминах некоторых важных свойств атома.

В атоме, состоящим из положительно заряженного ядра, окруженного облаком отрицательно заряженных электронов, облако электронов создает частично экран для электрического заряда ядра. В первом приближении потенциал в ионизированном атоме, на расстояниях, превышающих своими размерами электронное облако, определяется выражением

$$v_{\infty} = (Z - N) * e_0 / r , \quad (1)$$

где Z - атомное число, а N - число электронов. Для нейтрального атома $N = Z$ и, следовательно, $v_{\infty} = 0$.

При использовании ТФ-теории мы должны учитывать три формы взаимодействия энергии: $v_{n.e.}$, $v_{e.e.}$, $T_{a.v.}$.

Энергию электростатического притяжения электронов к ядру. Эта энергия связана с электронной плотностью ρ_0 (число электронов в единице объема) через отношение

$$v_{n.e.} = - e_0 \int \rho_0 * v_n d^3x , \quad (2)$$

где $e = - e_0$ - заряд электрона, и $v_n = Z * e_0 / r$ - потенциал. Электростатическая энергия отталкивания между электронами связана с электронной плотностью через отношение

$$v_{e.e.} = (-e_0 / 2) \int \rho_0 * v_e d^3x , \quad (3)$$

— —

где $v_e = - e_0 \int \rho_0 * | r - r' |^{-1} d^3x'$. Наконец, кинетическую энергию электронов мы рассчитываем так же, как и при использовании теории твердого тела при абсолютном нуле, при этом средняя кинетическая энергия отдельного электрона будет связана с электронной плотностью ρ_0 через отношение:

$$T_{a.v.} = x_k * \rho_0^{2/3} , \quad (4)$$

$$\text{где } x_k = 0.3 * e_0^2 * a_0 (3\pi^2)^{2/3} . \quad (4')$$

Это дает следующее выражение для полной кинетической энергии электронов:

$$T = x_k \int \rho_0^{5/3} d^3x , \quad (5)$$

Полная энергия электронного газа равна:

$$E = T + \nu_{n.e.} + \nu_{e.e.} \quad (6)$$

Плотность электронного газа должна удовлетворять условию (N-число электронов):

$$\int \rho_0 d^3x = N. \quad (7)$$

Пользуясь вариационным принципом, который может быть сформулирован, как указано ниже, и учитывая условие (7),

$$E + e^* \nu_0^* N = \min, \quad (8)$$

мы получаем отношение между полным потенциалом

$\nu = \nu_n + \nu_e$ и электронной плотностью ρ_0

$$\rho_0 = (1/3\pi^2 \hbar^3)^* [2^* m_0^* e_0 (\nu - \nu_0)]^{3/2}, \quad (9)$$

где ν_0 - множитель Лагранжа, который играет роль определенной константы потенциала, может быть найден из пограничных условий. Формула (9) - главное выражение в теории Томаса-Ферми.

Подставляя соотношение (9) в уравнение Пуассона $\nabla^2(\nu - \nu_0) = 4\pi e_0 \rho_0$, получим дифференциальное представление уравнений Томаса-Ферми, которые могут быть решены численными методами. Решая проблему с использованием прямого вариационного метода, мы можем предположить, что

$$\rho_0 = [(N^* \alpha^{3/2}) / (16\pi^* r^{3/2})] * e^{-\sqrt{\alpha} * r}, \quad (10)$$

где α - вариационный параметр. Формула (10) - нормированная на общее число электронов: $\int \rho_0 d^3x = N$. Следовательно, условия (7) должны быть автоматически удовлетворены. Кроме того, для $r \rightarrow 0$ используемая функция (10) при изменяющемся в то же время ρ_0 ($\rho_0 \propto r^{-3/2}$), представляет разностное решение уравнения Томаса-Ферми. Кроме того, учитывая выражение для $\nu_n = Z^* e_0 / r$, мы находим, что суммарный потенциал удовлетворяет граничным условиям для $r = r_0 \rightarrow \infty$, когда плотность заряда исчезает (период. $\exp - \sqrt{\alpha} * r$).

Вариационный параметр α , который играет роль обратного эффекта, по TF – теории радиус атома можно найти из условия минимума полной энергии E

в атоме, то есть из состояния $dE/d\alpha = 0$ (формула (8)). Подставляя (10) в (2), (3), (5) и последнее, в (6) и совершив преобразования, мы получаем

$$E = (9/400) * (3\pi/2)^{2/3} * N^{5/3} * e_0^2 a_0 * \alpha^2 - (ZN/2) * e_0^2 * \alpha + (N^2/16) * e_0^2 * \alpha. \quad (11)$$

Условие $(dE/d\alpha) = 0$ дает

$$R_{TF} = \alpha^{-1} = 0,09 (3\pi/2)^{2/3} * N^{2/3} * (Z - N/8)^{-1} * a_0, \quad (12)$$

$$E_{TF} = (-25/9) * (2/3\pi)^{2/3} * (e_0^2/a_0) * N^{1/3} * (Z - N/8)^2. \quad (13)$$

III. УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ТОМАСА – ФЕРМИ.

Силы, ответственные за химическое соединение атомов, бывают двух основных видов. Есть силы отталкивания, возникающие между электрическими зарядами, если заряды одинаковые по знаку, и силы притяжения, если взаимодействующие заряды разного знака. Они могут быть описаны как $F = q_1 * q_2 / r^2$, где r - расстояние между зарядами: q_1 , q_2 – величины зарядов. Для исследования движения электронов на внутренних орбитах удобно взять в качестве основного потенциала потенциал ядра, в то время как дополнительный потенциал, созданный движением электронов по орбитам, будем использовать для коррекции основного потенциала. При рассмотрении электронного газа имеем явление экранирования (эффективного уменьшения) ядерного заряда за счет экранирования $Z e_0$, $S_n e_0$, благодаря чему общий потенциал становится равен

$$v = (Z - S_n) e_0 / r. \quad (14)$$

Скрининг коррекции S_n могут зависеть не только от n , но и от l - расстояния электрона от ядра. Величина коррекции возрастает с ростом n , так как мы должны принимать во внимание растущее число электронов, которые создают экран для ядра в ядре. Плотности электронов ρ_0 могут быть найдены по ТФ - теории, как было показано выше, уравнения ее могут быть решены в аналитической форме, используя вариационный метод Ритца. Из выражения (10) следует, что

$$S_n(r) = N e_0 * (1 + \sqrt{\lambda r}) * e^{-\sqrt{\lambda r}}. \quad (14)$$

Второй тип силы можно назвать обменной силой, и она может быть описана в терминах волнового уравнения Шрёдингера. Время обмена определяется следующим образом. Если два атома водорода разделены на большое расстояние, мы можем определить энергию электрона (1) и сравнить энергию протона и электрона (2) с энергией протона В. В этих обстоятельствах волновая функция, которая будет описывать всю систему, может быть записана как $\psi_s = \psi_A (1) \psi_B (2)$, где $\psi_A (1)$ и $\psi_B (2)$ - волновые функции для отдельных атомов.

Но как только атомы сближаются, электронные газовые облака начинают, перемешиваясь, взаимно проникать друг в друга, определенный электрон с определенным протоном становятся общими, и волновая функция для системы становится $\Psi_{sys} = \psi_A (1) \psi_B (2) + \psi_A (2) \psi_B (1)$. Эти два условия должны быть использованы, поскольку ни один электрон не может рассматриваться, как принадлежащий к конкретному ядру. Неопределенные электроны могут быть связующими для обмена протонов, и математическое описание этого процесса привело к введению термина обменного взаимодействия.

В минералогии и петрологии структура металлов и металлических связей не имеет столь серьезного значения, чем все другие типы связей, но некоторые особенности в металлах все-же появляются при исследовании их поведения в недрах и оболочках Земли. Два отмеченных свойства, как правило, связаны с металлами: 1) высокая электропроводность, и 2) механические свойства (пластичность, ковкость, и т.д. и др.), проявляющиеся хорошо при исследовании ионных и ковалентных соединений. В начале исследования структуры металлов была применена так называемая модель электронного газа. Предполагалось, что атомы были ионизированы, и катионы могли быть упакованы среди свободных электронов.

Такая модель будет соответствовать идее проводимости, а отсутствие каких-либо фиксированных направленных связей можно было бы объяснить пластичностью металлов. Далее, как только электронный газ будет занимать небольшой объем, будем иметь структуру плотно упакованных атомов или

ионов металлов. Структуры большинства металлов могут быть легко объяснены этой плотной упаковкой на основе модели упаковки ионов в ближних сферах к ядру атома.

Если имеем тройной интеграл от потенциала в кубическом виде с пределами от единицы до L , компоненты импульса $p = \hbar k$, будут выражены целыми числами n_1, n_2, n_3 , характеризующими энергию уровней, вычисляемую из выражений $p_x = 2\pi \hbar n_1 L^{-1}$, $p_y = 2\pi \hbar n_2 L^{-1}$, $p_z = 2\pi \hbar n_3 L^{-1}$.

Следует отметить, что единичный интервал квантовых чисел ($\Delta n_i = 1$)

$$\Delta n_1 \Delta n_2 \Delta n_3 = (L^3/8\pi^3\hbar^3) d^3p \quad (16).$$

содержит только один уровень, на котором два электрона могут быть расположены на одной орбите. Следовательно, если есть ρ_0 электронов в единице объема (N/V), максимальный импульс электрона при абсолютном нуле ($T = 0$), определяется соотношением p_0

$$\rho_0 = (2 \cdot 4\pi / 8\pi^3 \hbar^3) \int p^2 dp = p_0^3 / 3\pi^2 \hbar^3. \quad (17)$$

$$\text{или } p_0 = \hbar * (3\pi^2)^{1/3} * \rho_0^{1/3}. \quad (18)$$

Число электронов в интервале $(p, (p+dp))$:

$$\nu * (4\pi p^2 dp) / (2\pi \hbar)^3 \text{ или } \nu * (p^2 dp) / (2\pi^2 \hbar^3) \quad (19)$$

Полная энергия электронного газа равна

p_0

$$\nu_0 = \nu / (2m \pi^2 \hbar^3) \int p^4 dp = (\nu * p_0^5) / (10 m \pi^2 \hbar^3). \quad (20)$$

0

Подставив выражение (18) в выражение (20), мы получаем

$$\nu_0 = 0,3 * (3\pi^2)^{2/3} * (\hbar^2/m) * \nu * (N/\nu)^{5/3}. \quad (21)$$

Из этого следует, что

$$p = - d\nu_0 / d\nu = 0,2 * (3\pi^2)^{2/3} * (\hbar^2/m) * (N/\nu)^{5/3}. \quad (22)$$

где p - давление; N/V - плотность электронного газа. Это уравнение состояния свободного электронного газа.

Мы можем теперь определить всю обменную энергию

$$E_a = -x_a \int \rho^{4/3} d^3x, \quad (23)$$

где $x_a = (3/4) * (3/\pi)^{1/3} * e_0^2$. Здесь ТФ - энергии $\nu_0^{T\Phi} = T + \nu_0 + E_a$ (см.

выражения (2)-(6)) равна сумме потенциальной энергии, кинетической энергии

и обменной энергии. В соответствии с основным правилом:

$$p = -d\nu_0 / d\nu = - (1/4 * \pi * R^2) * (d\nu_0 / dR) = (2/3) * x_k * \rho_R^{5/3} * [1 - (x_a / 2x_k) * \rho_R^{-1/3}], \quad (24)$$

где $\rho_R = \rho(R)$ - граничная электронная плотность, p - плотность.

IV. РЕЗУЛЬТАТЫ.

Теоретические и экспериментальные величины общей энергии ионизации для нескольких элементов в единицах e_0^2/a_0 приведены в Таблице 1. Относительные ошибки уменьшаются с увеличением Z . Мы использовали выражение (12) и условие $N = Z$, в результате имеем

$$E^{T.F.} = -0,7566 * (e_0^2/a_0) * Z^{7/3}, \quad (25)$$

$$E_{\text{corr}}^{T.F.} = -0,6250 * (e_0^2/a_0) * Z^{7/3}, \quad (25')$$

Полная энергия атомов в единицах e_0^2/a_0

Таблица 1

Элемент	Z	E_q (25)	E_q (25')	Экспериментальная
N	7	70,9	58,6	54,58
Ne	10	163,0	134,6	129,5
Na	11	203,6	168,2	162,0
Mg	12	249,4	206,0	200,1
Fe	26	1515,2	1251,5	1249,0
Hg	80	20864,3	17235,2	18130,0

Результаты расчетов по уравнению состояния ТФ-теории для высокой плотности Fe (Eq.24), сопоставленные с расчетами с использованием полуэмпирических теорий [2], [3], [4], представлены в Таблице 2.

Влияние высокого давления (Мбар) на Fe.

Таблица 2.

V/V_0	0,7273	0,6684	0,6010	0,5963
Е эксперимен. [2]	1,040	1,850	3,560	4,020
Теория: [3]	1,445	2,294	3,866	4,000
Теория: [4]	0,982	1,444	2,201	2,270
Eq (24)	3,330	4,210	5,590	5,720

У. ОБСУЖДЕНИЕ.

В приведенной работе ТФ-теория используется для расчета уравнения состояния среднестатистического атома вещества, находящегося при высоком давлении. Эффект от этого приближенного расчета вероятен, так как позволяет сделать практический вывод о значительном различии между результатами, полученными с использованием ТФ-теории и полуэмпирических теорий.

Однако, используя приближенную аппроксимацию атома, можно считать эту теорию приемлемой для предварительных оценок состояния энергии химических элементов в условиях нахождения их в земной коре.

И при этом очевидно, что, имея адекватные данные, мы можем получить подобные приближенные результаты с использованным методом Хартти-Фока.

ССЫЛКИ

1. Кнопоф Л., Мак Дональд Г. Уравнение состояния для земной коры //Геофизика, Астрон. журнал, 3, 68-77(1960).
2. Жарков В.Н., Калинин В.А., Докл Акад.Наук СССР, т.-135, 4, (1960).
3. Бирч Ф. Дж. Прикладная физика, том 9 (1938).
4. Давыдов Б.И.//Изв. Акад.Наук СССР, сер. геофизика, N₀12, стр. 1411-1418, (1956).