

Уравнение состояния в квазиклассическом приближении

© В.В. Прут

Российский научный центр „Курчатовский институт“,
123182 Москва, Россия
e-mail: prut@nfi.kiae.ru

(Поступило в Редакцию 7 июля 2003 г. В окончательной редакции 29 апреля 2004 г.)

Рассматривается аппроксимация уравнения состояния, когда в квазиклассическом приближении в обменно-корреляционной и кинетической энергии учитывается поправка на неоднородность электронного газа. Решена задача нахождения параметров модели, удовлетворяющих условию $P = 0$ для металлов при нормальной плотности. Приведены результаты численного решения уравнений модели при различных степенях сжатия. Находятся значения параметра квазиклассичности, определяющего точность рассматриваемого приближения. Результаты иллюстрируются зависимостями от степени сжатия в диапазоне $\rho/\rho_0 = 1-10^6$ и пространственными зависимостями. Предлагаемая модель построения уравнения состояния позволяет сравнительно просто, но, по-видимому, с достаточной точностью приблизиться для рассматриваемых параметров к экспериментальным величинам. Кроме того, она предоставляет значительно больший объем самосогласованной информации по сравнению с обычной аппроксимацией. В частности, вычислена степень ионизации при увеличении плотности. Уравнение модели может быть также использовано вместо обычного приближения эффективного потенциала связанных электронов.

Введение

Уравнение Томаса–Ферми может быть получено вариационным методом при минимизации по плотности электронов функционала, составленного для квазиклассической энергии электронов [1]. Уравнение Томаса–Ферми может быть получено также из уравнения Хартри–Фока в квазиклассическом приближении вместе с квантовыми поправками второго и четвертого порядка \hbar [2–4]. В [5] задача минимизации функционала сводится к решению уравнения Шредингера с эффективным потенциалом, в котором должна быть учтена в явном виде обменно-корреляционная энергия. Используется в основном приближение локальной плотности, когда функционал зависит только от плотности и не зависит от ее производных. Это в значительной степени связано с тем, что условия применимости первого градиентного разложения оказываются несправедливыми в рассматриваемых реальных системах. Квантовая и обменная поправки к энергии и химическому потенциалу атома Томаса–Ферми и численные расчеты термодинамических величин получены в [6].

Решений функционалов, которые позволяют учитывать также и вторые производные — приближение по \hbar^4 [4], однако нет. По-видимому, это связано как с определенными математическими трудностями, так и с тем, что учет высших приближений может привести к неопределенному результату и даже ухудшить сходимость с экспериментальными результатами.

В приближении Томаса–Ферми можно учитывать оболочечную электронную структуру атома [7–9]. Более последовательный учет электронной структуры возможен на основе модели Хартри–Фока [10]. Приближенный учет зонной структуры рассматривался также в рамках

квазизонной [11], квазиклассической модели уравнения состояния [12] и модели самосогласованного поля [13].

Различные варианты метода Томаса–Ферми используются при произвольных температурах. Результаты решения в широком диапазоне плотностей и температур приведены в [14,15].

Недостатком рассматриваемых приближений является, в частности, невыполнение условия $P(V_0) = 0$ при нормальной экспериментальной плотности. Характерная величина этого отклонения, например, для меди ~ 1 Mbar. Конечно, в задачах при больших давлениях $P > 1$ a.u. (300 Mbar) этой величиной можно пренебречь, что обычно и делается. Однако во многих задачах значительный интерес представляет также уравнение состояния в области нормальных плотностей и мегабарных давлений. Сколь ни была совершенна сегодня модель, по-видимому, исходя из первых принципов, невозможно вычислить точно все необходимые параметры, измеренные экспериментально. Тем более это невозможно сделать в рамках квазиклассического приближения. Поэтому рассмотрение задачи при нормальных плотностях требует введение подгоночных параметров, аналогично, например, методу псевдопотенциала.

Чтобы корректно ввести свободный параметр и не нарушать члены уравнения Томаса–Ферми–Дирака, принятые в локальном приближении, в настоящей работе в квазиклассическом приближении в обменно-корреляционной энергии качественно учитывается первая градиентная поправка на неоднородность электронного газа. Модель с разумной точностью может описывать металлы при всех плотностях, а при значительном увеличении плотности, когда внешние электроны начинают переходить в непрерывный спектр, модель в основном может адекватно описывать все вещества. Численно решена за-

дача нахождения параметров модели, удовлетворяющего условию $P(V_0) = 0$.

Из-за ограниченного допустимого объема статьи часть иллюстраций представлена в [16].

Уравнение Томаса—Ферми—Дирака—Вайцзеккера

Функционал, из которого может быть получено уравнение Томаса—Ферми—Дирака—Вайцзеккера (именуемое ниже как уравнение или модель Вайцзеккера), для ячейки Вигнера—Зейтца объемом V при температуре $T = 0$ имеет вид

$$E[n] = \frac{3}{5} k_k \int_V n^{5/3} dv - \frac{3}{4} k_x \int_V n^{4/3} dv + k_g \int_V \frac{1}{n} (\nabla n)^2 dv + \int_V \left(-\varphi_i + \frac{1}{2} \varphi_e \right) ndv, \quad (1)$$

где коэффициенты $k_k = (3\pi^2)^{2/3}/2$, $k_x = (3/\pi)^{1/3}$, $k_g = 1/72$ [3,4]; обозначения общепринятые; n — плотность электронов; φ_i , φ_e — потенциал ядра и электронов; p — импульс; P — давление; система единиц атомная, если не указана в явном виде.

Условие сохранения заряда

$$\int_V ndv = Z, \quad (2)$$

где Z — заряд ядра.

Потенциал $\varphi = \varphi_i - \varphi_e$ удовлетворяет уравнению Пуассона

$$\Delta\varphi = 4\pi n. \quad (3)$$

Минимизация функционала (1) относительно плотности n при условии (2) приводит к уравнению

$$k_k n^{2/3} - k_x n^{1/3} + k_g \frac{1}{n^2} (\nabla n)^2 - 2k_g \frac{1}{n} \Delta n - \varphi = \mu,$$

где μ — энергия Ферми (химический потенциал, множитель Лагранжа).

Прежде всего, дополнительно введем в это уравнение корреляционную энергию.

Корреляционная энергия

Корреляционная энергия вычислялась во многих работах (см., например, обзоры [17–20]). Получены аналитические разложения при больших плотностях [21,22], малых плотностях [23] и численные результаты в промежуточной области (см., цитируемые обзоры и работы [24–27]). Предложены различные аппроксимации (см., например, [18,28,29]), описывающие корреляционное взаимодействие в широком диапазоне плотностей,

однако единой общепринятой и удобной формулы, используемой для расчетов, нет. Поэтому аппроксимируем корреляционную энергию исходя из ее асимптотических выражений, полученных в пределе больших и малых плотностей, а один свободный параметр определим из сравнения с численными расчетами при промежуточных плотностях.

При больших плотностях ($r_s \ll 1$) справедлива известная классическая асимптотическая зависимость Гелл-Манна и Бракнера [21]

$$e_c = c_0 \ln(r_s) - c_1. \quad (4)$$

В следующем приближении Карра и Марадудина [22]

$$e_c = c_0 \ln(r_s) - c_1 + c_2 r_s \ln(r_s) - c_3 r_s. \quad (5)$$

Приняты следующие значения коэффициентов: $c_0 = 0.031091$, $c_1 = 0.046664$, $c_2 = 0.006664$, $c_3 = 0.01043$.

При малых плотностях ($r_s \gg 1$) Вигнер [17] предположил, что электроны образуют в пространстве объемно-центрированную кубическую решетку, было получено следующее разложение [23]:

$$e_c = -\frac{a_0}{r_s} + \frac{a_1}{r_s^{3/2}} - \frac{a_2}{r_s^2} - \frac{a_3}{r_s^{5/2}} + O\left(\frac{1}{r_s^3}\right). \quad (6)$$

Коэффициент $a_0 = 0.89593$ определяет электростатическую энергию решетки, коэффициент $a_1 = 1.325$ определяет энергию нулевых колебаний. Следующие члены $a_2 = 0.365$ и $a_3 = 0.4$ определяют ангармонические поправки.

Примем следующую интерполяцию (сразу записывая в необходимой здесь форме в виде зависимости от n , а не как это обычно принято от r_s):

$$e_c(n) = -\frac{c}{\beta} \ln\left(1 + \frac{a\beta n^{1/3}}{1 + dn^{1/6}} + (bn)^\beta\right). \quad (7)$$

Определим четыре коэффициента a , b , c , d из следующих условий. Два коэффициента c_0 , c_1 разложения при больших плотностях (4) и два коэффициента a_0 , a_1 разложения при малых плотностях (6) должны удовлетворяться тождественно. Член $(bn)^\beta$ в (7) преобладает при больших плотностях, поэтому коэффициенты c и b определяются из зависимости (4). Второй член под знаком логарифма преобладает при малых плотностях, поэтому a и d определяются из (6). Тогда $c = c_0/3$, $b = q \exp(3c_1/c_0)$, $a = 3q^{1/3}a_0/c_0$, $d = q^{1/6}a_1/a_0$, здесь $q = 4\pi/3$.

Единственный свободный параметр β определяется минимизацией функции, определяющей погрешность

$$F(\beta) = \sum_{i=1} \left(\frac{e_i - \varepsilon_i}{\delta\varepsilon_i} \right)^2.$$

Здесь ε_i — вычисленная энергия при $r_s = 1, 2, 5, 10, 50, 100$ [24], $\delta\varepsilon_i$ — абсолютная погрешность вычислений ε_i .

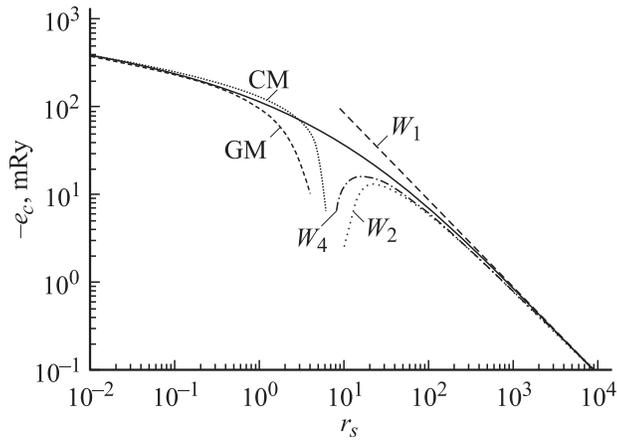


Рис. 1. Зависимость корреляционной энергии от r_s , GM — Gell-Mann, Brueckner [21], уравнение (4); CM — Carr, Maradudin [22], уравнение (5); W_1, W_2, W_4 — Wigner, уравнение (6) соответственно с одним, двумя и четырьмя членами.

Численная минимизация дает значение $\beta = 0.544$ с относительной погрешностью во всем диапазоне $< 3 \cdot 10^{-2}$. Переход с одной асимптотики на другую происходит при $r_s \sim 1$. Энергия на вершине Ферми распределения определяется исходя из соотношения $e_{cF} = (de_c/dn)$; давление

$$P_c = n^2 \frac{de_c}{dn}.$$

На рис. 1 представлены полученная аппроксимация и асимптотические зависимости. Асимптотические зависимости неприемлемы при $\sim 1 < r_s < \sim 10^2$, а это 6 порядков по плотности, включая нормальные плотности всех элементов. Полученная здесь зависимость хорошо совпадает с результатами не только [24], но и [25–27] при нормальных и близких к ним плотностях.

Квантовые поправки к обменно-корреляционной энергии

Условие применимости квазиклассического приближения есть, как известно [30],

$$\xi = \left| \frac{d\hat{\lambda}}{dx} \right| \ll 1, \quad (8)$$

где $\hat{\lambda}$ — квазиклассическая длина волны де Бройля электрона; приближение становится неприменимым, если это условие не выполняется.

Качественно квантовая поправка — градиентный член в формуле (1) может быть получена следующим образом. Так как

$$\hat{\lambda} = \frac{1}{p}, \quad \xi = \frac{1}{p^2} \left| \frac{dp}{dx} \right|$$

(в размерных величинах $\xi = \frac{\hbar}{p^2} \left| \frac{dp}{dx} \right|$), поэтому разложение по ξ есть разложение по (\hbar) . В квазиклассическом

приближении $p_F = (3\pi^2)^{1/3} n^{1/3}$. Тогда

$$\xi = \frac{1}{3(3\pi^2)^{1/3}} \frac{1}{n^{4/3}} \frac{dn}{dx}.$$

Влияние квантовых эффектов определяется параметром ξ^2 , так как при разложении физических величин в ряд по \hbar члены нечетного порядка тождественно исчезают [30]. Поэтому изменение квазиклассической кинетической энергии $e_k = \frac{3}{5} k_k n^{5/3}$ есть

$$\delta e_k = e_k v_k \xi^2, \quad (9)$$

где, вообще говоря, коэффициент v_k должен быть ~ 1 . Сравнение (9) и точного первого приближения [3] показывает, что $v_k = 5/12$, тогда (9) приводится к

$$\delta e_k = \frac{1}{72} \frac{1}{n} \left(\frac{dn}{dr} \right)^2.$$

Примем, что такая же функциональная зависимость должна быть справедлива и для относительного изменения обменно-корреляционной энергии. При

$$e_x = \frac{3}{4} k_x n^{4/3}$$

имеет место

$$\delta e_x = e_x v_x \xi^2$$

или

$$\delta e_x = \frac{1}{36} \frac{3^{2/3}}{\pi^{5/3}} \frac{v_x}{n^{4/3}} \left(\frac{dn}{dr} \right)^2.$$

Градиентные поправки к обменно-корреляционной энергии рассматривались в ряде работ [31–34], что связано в основном с желанием выйти за рамки локального приближения в методе функционала плотности. Функциональная зависимость первой градиентной поправки имеет тот же вид, поэтому их сравнение дает $v_x = 5/18$. Для преобразований и численных расчетов удобнее сразу записать в виде

$$\delta e_x = \frac{c_x}{72} \frac{1}{n^{4/3}} \left(\frac{dn}{dr} \right)^2,$$

где

$$c_x = \frac{2 \times 3^{2/3}}{\pi^{5/3}}.$$

Для корреляционной энергии запишем

$$\delta e_c = \frac{c_x}{72} \frac{c_c e_c}{n^{5/3}} \left(\frac{dn}{dr} \right)^2,$$

где

$$c_c = \frac{4}{3} \left(\frac{\pi}{3} \right)^{1/3};$$

эффективная степень зависимости корреляционной энергии от плотности

$$\alpha_c = \frac{d \ln e_c}{d \ln n} \approx \frac{1}{6}$$

при нормальной плотности, поэтому при уменьшении плотности корреляционная энергия в большей степени зависит от градиента плотности.

Собирая все градиентные члены — при кинетической и обменно-корреляционной энергии, запишем

$$\delta e_{kxc} = \frac{g}{72n} \left(\frac{dn}{dr} \right)^2,$$

где функция

$$g(n) = c_k + \frac{c_x}{n^{1/3}} \left(1 + \frac{c_c e_c}{n^{1/3}} \right).$$

Стремление выйти за рамки первой градиентной поправки, справедливой в пределе медленно меняющейся плотности, и при этом не рассматривать поправки более высокого порядка привело к формулировке так называемой обобщенной градиентной аппроксимации [31–34]. Фактически предполагается, что сама функция $g(n, \nabla n)$ зависит не только от плотности, но и от ее градиента. Выбор такой $g(n, \nabla n)$ не может быть сделан только теоретически и, как это хорошо видно из работы [34], он недостаточно обоснован. Поэтому в данной работе ограничимся только нахождением параметров c_k и c_x функции $g(n)$ при $c_c = 1$. Полагаем, что эти параметры (c_k или c_x) могут быть найдены из условия $P(V_0) = 0$. Определенным обоснованием их варьирования может служить неприменимость приближения по \hbar^2 в определенной области по радиусу и учет высших приближений.

Искомый функционал примем в виде

$$E[n] = \frac{3}{5} k_k \int_V n^{5/3} dv - \frac{3}{4} k_x \int_V n^{4/3} dv - \int_V e_c n dv + k_g \int_B \frac{g}{n} (\nabla n)^2 dv + \int_V \left(-\varphi_i + \frac{1}{2} \varphi_e \right) n dv. \quad (10)$$

Минимизация функционала (10) при условии (2) относительно плотности n приводит к уравнению

$$2k_g \frac{g}{n} \Delta n + k_g \frac{d}{dn} \left(\frac{g}{n} \right) (\nabla n)^2 - k_k n^{2/3} + k_x n^{1/3} + e_c + \varphi + \mu = 0. \quad (11)$$

Замена

$$\varphi + \mu = \frac{u}{r} \quad (12)$$

приводит (11) к уравнению (13)

$$2k_g \frac{g}{n} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{dn}{dr} + k_g \frac{d}{dn} \left(\frac{g}{n} \right) \left(\frac{dn}{dr} \right)^2 - k_k n^{2/3} + k_x n^{1/3} + e_c + \frac{u}{r} = 0, \quad (13)$$

а уравнение Пуассона — к уравнению

$$\frac{d^2 u}{dr^2} = 4\pi r n. \quad (14)$$

Для уравнения (13) левое граничное условие (при $r = 0$) может быть получено следующим образом. Решение (13) в предположении ограниченности n при $r = 0$ можно представить в виде степенных рядов

$$n = n_0(1 + a_1 r + a_2 r^2 + \dots), \\ u = Z(1 + b_1 r + b_2 r^2 + \dots). \quad (15)$$

Подстановка (15) в (13) приводит к граничному условию

$$\frac{dn}{dr} = -18Zn. \quad (16)$$

Правое граничное условие (при $r = R$ — радиусе ячейки Вигнера–Зейтца) $dn/dr = 0$.

Для уравнения (14) левое граничное условие есть $u = Z$; правое граничное условие из условия для напряженности электрического поля $d\varphi/dr = 0$ есть $R(du/dr) = u$.

Плотность связанных и свободных электронов определялась условием — полная энергия $e(r) = 0$. Плотность связанных электронов n_b находилась из решения уравнения

$$2k_g \frac{g}{n_b} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{dn_b}{dr} + k_g \frac{d}{dn_b} \left(\frac{g}{n_b} \right) \left(\frac{dn_b}{dr} \right)^2 - k_k n_b^{2/3} + k_x n_b^{1/3} + e_c(n_b) + \varphi = 0. \quad (17)$$

Плотность свободных электронов находилась из уравнения $n_f = n - n_b$. Полное количество свободных электронов — степень ионизации определялась как

$$Z_f = \int_0^R n_f 4\pi r^2 dr.$$

Граничные условия для (17) аналогичны (13).

Численный метод решения

В уравнении (13) сделаем замену $y = n^{1/2}$. Тогда оно приводится к виду

$$4k_g \frac{g}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{dy}{dr} + 2k_g \frac{dg}{dy} \left(\frac{dy}{dr} \right)^2 - k_k y^{7/3} + k_x y^{5/3} + e_c y + \frac{u}{r} y = 0. \quad (18)$$

Это уравнение линеаризовывалось по dy/dr и y , а затем аппроксимировалось. Введем сетку по r в соответствии с уравнением $x = r^{1/2}$, где сетка по x равномерна; индекс $0 \leq i \leq I$; dr_i и $dr_{i+1/2}$ — шаги по r . Тогда

разностная схема уравнения (13)

$$4k_g \frac{g_i^k}{r_i^2} \frac{1}{dr_i} \left(r_{i+1/2}^2 \frac{y_{i+1}^{k+1} - y_i^{k+1}}{dr_{i+1/2}} - r_{i-1/2}^2 \frac{y_i^{k+1} - y_{i-1}^{k+1}}{dr_{i-1/2}} \right) + 2k_g \frac{d^k g}{dy_i} \left(\frac{y_{i+1}^{k+1} - y_i^{k+1}}{2dr_i} - 2 \frac{y_i^{k+1} - y_{i-1}^{k+1}}{2dr_i} - \left(\frac{y_{i+1}^k - y_{i-1}^k}{2dr_i} \right)^2 \right) - k_k \left(\frac{7}{3} y_i^{k+1} y_i^{k4/3} - \frac{4}{3} y_i^{k7/3} \right) + k_x \left(\frac{5}{3} y_i^{k+1} y_i^{k2/3} - \frac{2}{3} y_i^{k5/3} \right) + e_c y_i + \frac{u_i}{r_i} y_i = 0. \quad (19)$$

Верхний индекс k означает номер итерации. В частном случае $g \equiv 1$ в уравнении (13) известна замена $w = rn^{1/2}$, тогда (13) приводится к виду

$$\frac{1}{18} \frac{d^2 w}{dr^2} - k_k \frac{w^{7/3}}{r^{4/3}} + k_x \frac{w^{5/3}}{r^{2/3}} + e_c w + uw = 0. \quad (20)$$

Как видно, в нем отсутствует член с первой производной и вместо лапласиана — вторая производная. Разностная схема аналогична уравнению (13).

Разностная схема уравнения (14)

$$\frac{1}{dr_i} \left(\frac{u_{i+1}^{k+1} - u_i^{k+1}}{dr_{i+1/2}} - \frac{u_i^{k+1} - u_{i-1}^{k+1}}{dr_{i-1/2}} \right) = 4\pi r_i y_i^2. \quad (21)$$

Обе схемы (19) и (20) имеют второй порядок аппроксимации по r .

Граничные условия для уравнений (13) и (14) аппроксимировались со вторым порядком точности, иначе необходимая точность решения не достигалась и сходимость резко ухудшалась.

Левое граничное условие (при $r = 0$) для уравнения (14) $u = Z$. Правое граничное условие (при $r = R$) для уравнения (14)

$$R \frac{du}{dr} = u.$$

Производная du/dr может быть вычислена со вторым порядком с учетом разложения в ряд Тейлора и уравнения (14)

$$u_{i-1} = u_i - dr_{i-1/2} \left(\frac{du}{dr} \right)_i + \frac{dr_{i-1/2}^2}{2} \left(\frac{d^2 u}{dr^2} \right)_i.$$

Тогда

$$-\frac{u_{i-1}}{dr_{i-1/2}} + \frac{u_i}{dr_{i-1/2}} - \frac{u_i}{R} = -2\pi n_l R dr_{i-1/2}.$$

Левое граничное условие для уравнения (13) $dy/dr = -9Zy$, правое граничное условие $dy/dr = 0$. Оба условия аппроксимировались разностными соотношениями со вторым порядком точности

$$3 \frac{y_1 - y_0}{dr_{1/2}} - \frac{y_2 - y_1}{dr_{3/2}} = -18Zy_0, \\ -\frac{y_{i-1} - y_{i-2}}{dr_{i-3/2}} + 3 \frac{y_i - y_{i-1}}{dr_{i-1/2}} = 0.$$

Левое граничное условие для уравнения (20) приводится к виду

$$\frac{dw}{dr} = 0. \quad (22)$$

Левое граничное условие для уравнения (13) ставит жесткое условие на величину шага по r из-за очень большой производной. Условие (22) снимает это ограничение и позволяет считать (19) практически с любым шагом по r . Уравнение (20) использовалось в основном для отладки и проверки результатов, а также для вычисления c_k при $c_x = 0$.

Градиентное давление в модели Вайцзеккера было определено в [3]

$$P = -\frac{1}{36} \left(\frac{d^2 n}{dr^2} \right)_R.$$

В представленной модели — с произвольной функцией g давление (а также ее составляющие) определялось как

$$P = -\frac{g}{36} \left(\frac{d^2 n}{dr^2} \right)_R [35].$$

Вторая производная при вычислении давления или лапласиан при вычислении энергии (18) находились двумя способами: либо непосредственно из уравнения (13), либо „по определению“ при вычисленной плотности.

Разностные уравнения решались обычным методом прогонки. Начальная плотность и ее производная находились из решения уравнения Томаса–Ферми–Дирака с корреляционной энергией (7). Приведенные результаты расчетов производились с количеством точек по радиусу 1000. Условие окончания итераций: $\max |du|, |dn| < 10^{-8}$. Параметры c_k и c_x функции g находились из решения уравнения $P(c) = 0$ методом Ньютона с ограничениями метода деления пополам с точностью 10^{-8} .

Результаты расчетов

Результаты расчетов приведены для меди ($Z = 29$). Медь, как известно, обладает наилучшей совокупностью параметров, которые позволяют сделать ее удобным эталонным веществом. Нулевое давление вычислялось в приближении Дебая $P = 9/8 \times R\Theta\Gamma/V_0$, где R — газовая постоянная, Θ — температура Дебая, Γ — параметр Грюнайзена, V_0 — удельный объем.

Рис. 2 иллюстрирует прежде всего возможность достижения декларируемой цели работы — получения $P(V_0) = 0$ благодаря вычислению параметров модели: $c_k = 3.14$ при $c_x = 0$ или $c_x = 0.466$ при $c_k = 1$. Предлагаемый способ введения формы аппроксимирующей функционал зависимости позволяет достаточно просто и, по-видимому, с достаточно разумной точностью приблизиться для рассматриваемых параметров к истинным величинам. Как сама корреляционная энергия аккумулирует все недостатки модели Хартри–Фока, так и

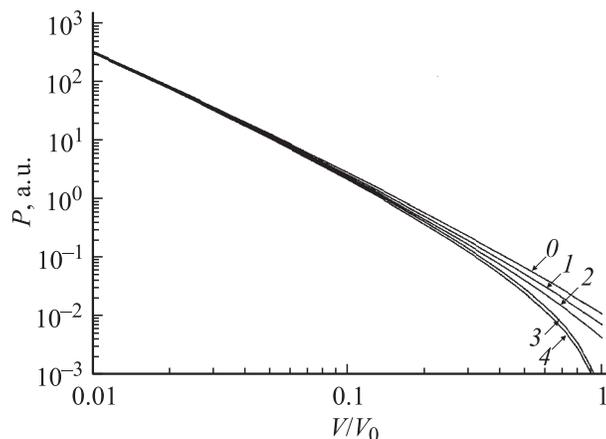


Рис. 2. Зависимость давления от удельного объема. 0 — уравнение Томаса–Ферми; 1 — уравнение Томаса–Ферми–Дирака с корреляционной энергией (7); 2 — уравнение (13) с $c_k = 1$, $c_x = 0$; 3 — уравнение (13) с $c_k = 3.14$, $c_x = 0$; 4 — уравнение (13) с $c_k = 1$, $c_x = 0.446$.

найденная зависимость и ее параметры аккумулируют все погрешности рассмотренной модели. В области неприменимости локального приближения по \hbar^2 можно выбирать аппроксимирующую зависимость так, чтобы она максимально компенсировала как погрешности не включенных высших и нелокальных приближений, так и погрешности самой модели.

Можно решать, конечно, совместно с уравнением $P(c) = 0$ и другие уравнения, например, для модуля объемного сжатия $B(c) = B_0$, энергии Ферми, энергии ионизации, полной энергии. Помимо неопределенности аппроксимации градиентных поправок и неопределенности в выборе приоритета дополнительных условий это значительно увеличивает количество вычислений. Естественно, что полученное таким образом уравнение состояния не может быть непосредственно использовано в гидродинамических расчетах. Предварительно оно должно быть переведено либо в табличную форму, либо аппроксимировано аналитическими функциями (см., например, [36,37]). Однако оно может служить дополнительным критерием обоснованности таких аппроксимаций. Кроме того, предлагаемая аппроксимация предоставляет значительно больший объем информации на микроскопическом уровне. В частности, он позволяет вычислить степень ионизации при увеличении плотности. Оно может быть использовано вместо общепринятого приближения эффективного потенциала связанных электронов, в котором подбираются коэффициенты для наилучшего согласования с экспериментальными данными.

Давление в модели Томаса–Ферми при нормальной плотности 3.16 Мбар, в модели Томаса–Ферми–Дирака 2.05 Мбар, в модели Вайцзеккера 1.2 Мбар. Разность в давлениях разных моделей нивелируется лишь при

сжатии в ~ 10 – 100 раз, что соответствует давлению $> \sim 1$ – 100 Gbar.

На рис. 3 представлены составляющие давления для полной плотности, для связанных и свободных электронов. Давления обозначены: кинетическое P_k , обменное P_x , корреляционное P_c и их градиентные составляющие P_{kg} , P_{xg} , P_{cg} ($P_{xcg} = P_{xg} + P_{cg}$); индекс g везде означает градиентное давление. Как видно из рис. 3, все составляющие давления сохраняют знак. Положительно только кинетическое давление, все остальные составляющие (обменное, корреляционное) и все градиентные отрицательные. На рис. 3 из-за логарифмического масштаба изменен знак у отрицательных составляющих; кроме того, в приводимых оценках подразумеваются их абсолютные значения.

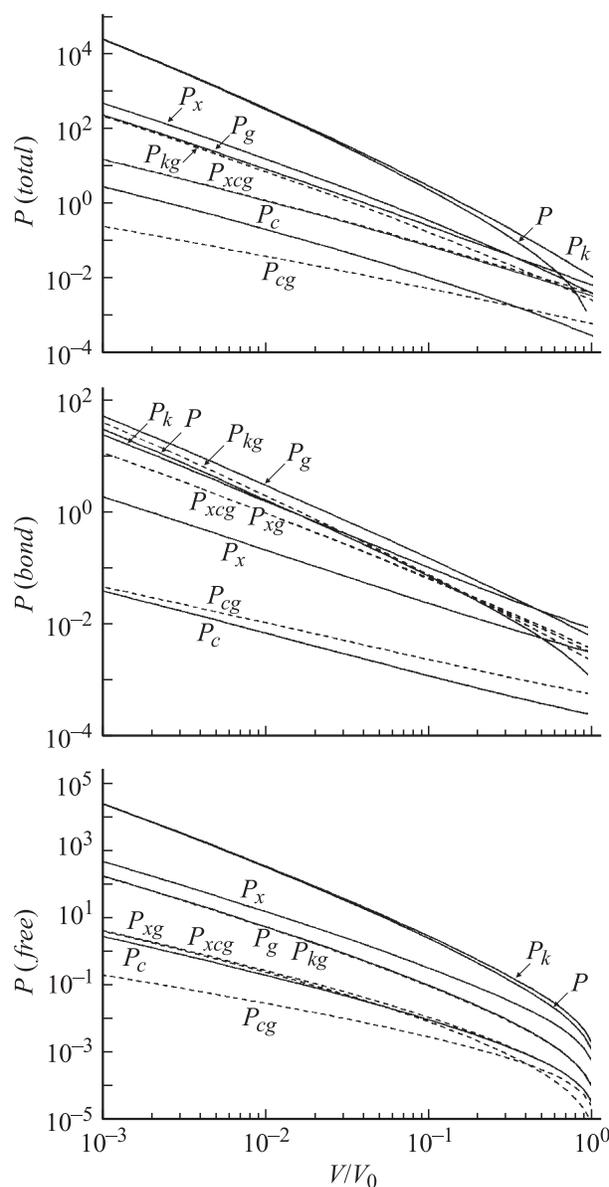


Рис. 3. Составляющие давления для полной плотности, для связанных и свободных электронов.

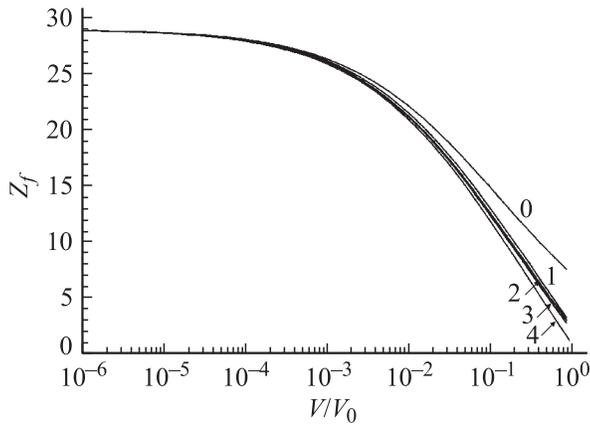


Рис. 4. Зависимость полного количества свободных электронов от удельного объема. Обозначения кривых соответствуют рис. 2.

Основной вклад в давление вносит, естественно, кинетическое давление; обменное примерно на порядок меньше (в показанном диапазоне плотностей), а затем они расходятся в соответствии с $\rho^{5/3}$ и $\rho^{4/3}$. Корреляционное давление еще меньше — на ~ 1.5 порядка, при нормальной плотности оно составляет величину 100 kbar и не может компенсировать недостатки модели. Градиентные давления заметно различаются в модели Вайцзеккера и представленной модели, они сходятся лишь при сжатии в ~ 100 раз. Причем полное градиентное давление при сжатиях $< \sim 3$ даже превышает локальное обменное. Собственно это существенное увеличение градиентного давления и позволяет удовлетворить условию $P(V_0) = 0$. Это также говорит о том, что приближение локальной плотности в квазиклассическом приближении не может дать приемлемую точность расчетов. При нормальной плотности $P_{kg} \approx P_{xcg}$, что кажется несколько неожиданным, но давление определяется граничной плотностью, которая всегда значительно ниже средней, а составляющая P_{xcg} увеличивается при уменьшении плотности. Затем (при сжатии) все же основную роль играет P_{kg} . Корреляционное давление и его градиентная составляющая всегда меньше всех, причем при нормальной плотности $P_{cg} > P_c$.

Для свободных электронов эти закономерности в значительной степени выполняются. Кроме, пожалуй, одной — при нормальной плотности градиентное корреляционное давление превосходит градиентное обменное.

Для связанных электронов эти закономерности в большинстве своем не выполняются. Во-первых, всегда полное давление $P < 0$ (на рис. 3 изменен знак). Это связано с тем обстоятельством, что для связанных электронов градиенты плотности всегда велики и полное градиентное давление P_g значительно превосходит P_k . Все величины давлений связанных электронов при сжатии значительно меньше соответствующих величин свободных электронов. При нормальной плотности давление связанных электронов -300 kbar, соответственно давление свободных электронов $+310$ kbar, они на ~ 10 kbar

отличаются из-за давления нулевых колебаний решетки. В представленном диапазоне относительных сжатий $P_{cg} > P_c$, $P_{xg} > P_x$, однако кинетическое градиентное давление $P_k > P_{kg}$ при сжатии < 70 , но затем все же $P_k < P_{kg}$.

На рис. 4 представлена зависимость полного количества свободных электронов Z_f от удельного объема. При нормальной плотности модель Томаса–Ферми дает неприемлемо высокую величину $Z_f \approx 7$, модель Томаса–Ферми–Дирака $Z_f \approx 2.5$, модель Вайцзеккера $Z_f \approx 2.4$, модель Вайцзеккера с $c_k = 3.14$ ($P = 0$) $Z_f \approx 2.1$, уравнение (13) дает величину $Z_f \approx 0.9$. Полное количество свободных электронов сначала резко

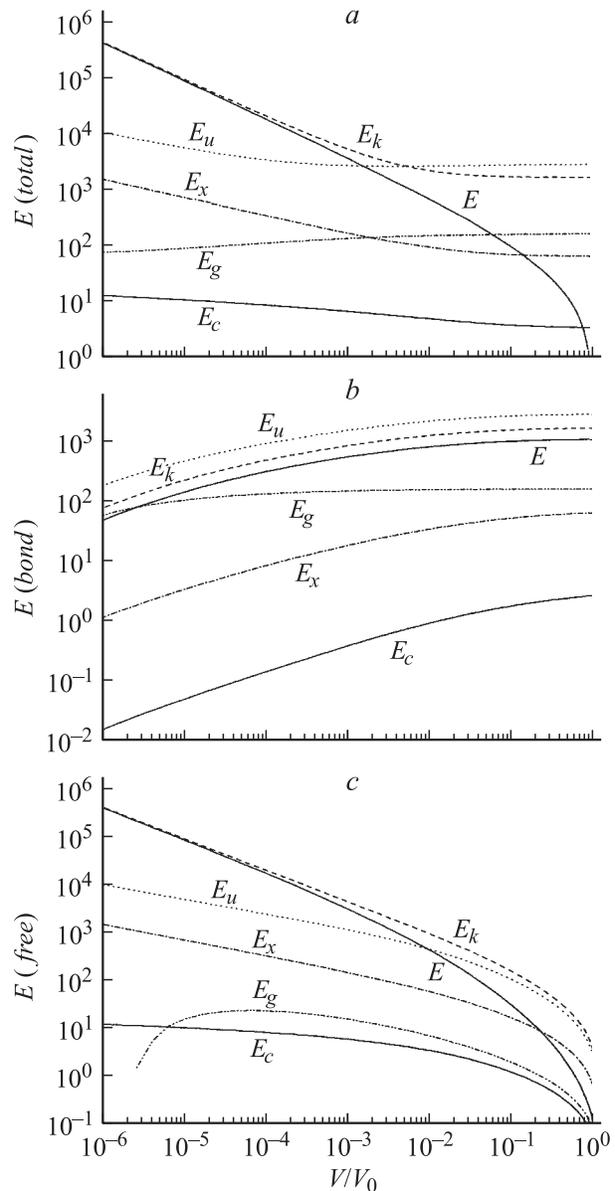


Рис. 5. Зависимость энергий от удельного объема: E — полная, E_k — кинетическая, E_x — обменная, E_c — корреляционная, E_g — градиентная, E_u — потенциальная. a — энергии для полной плотности (свободных и связанных) электронов; b — связанные электроны; c — свободные электроны.

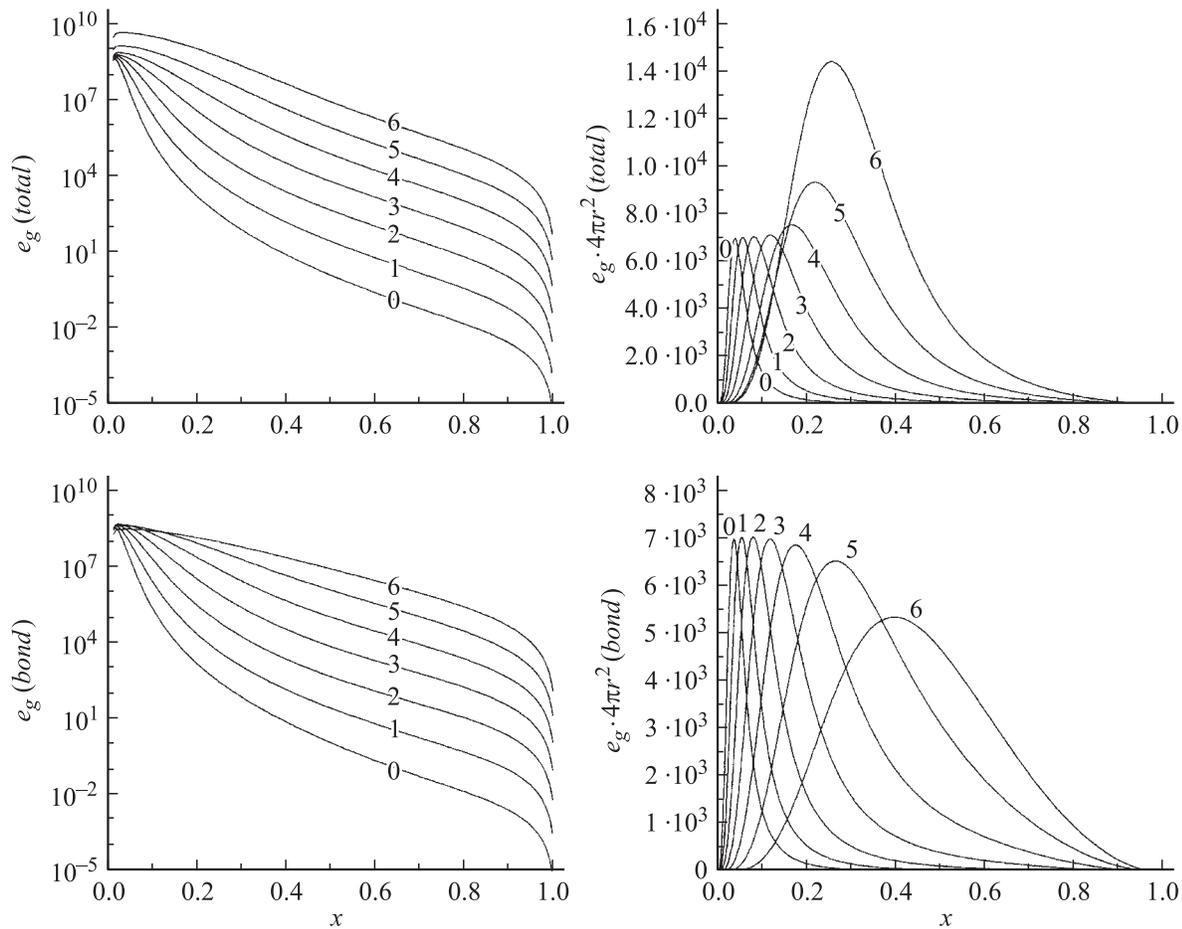


Рис. 6. Радиальные зависимости величин плотности градиентных энергий. Цифры у кривых — сжатие $\rho/\rho_0 = 10^k$.

возрастает при сжатии: при \sim десятикратном сжатии (давлении $P \approx 10^9$ bar) $Z_f \approx 12$, при \sim стократном сжатии (давлении $P \approx 10^{12}$ bar) $Z_f \approx 21$, но полностью все электроны выдавливаются в непрерывный спектр лишь при $V/V_0 \approx 10^{-5}$ (давлении $P \approx 10^{17}$ bar).

На рис. 5 представлены зависимости энергий от удельного объема для полной плотности электронов, а также отдельно для связанных и свободных электронов. Полная энергия $E = E_k - E_x - E_c + E_g - E_u$, ее составляющие: E_k — кинетическая, E_x — обменная, E_c — корреляционная, E_g — градиентная, E_u — потенциальная. Знаки энергий постоянны, кроме полной энергии. Чтобы представить ее на рис. 4 в логарифмическом масштабе, она сдвигалась на величину минимума. Полная энергия при нормальной плотности — 1732.0, в модели Вайцзеккера — 1737.4, экспериментальная — 1652.7. Их сравнение показывает, что градиентная поправка к обменно-корреляционной энергии значительно слабее сказывается на энергии, чем на давлении. Это связано с тем, что давление в отличие от энергии определяется плотностью на границе, которая значительно меньше средней плотности. А градиентная поправка увеличивается с уменьшением плотности. Кроме того, это может служить косвенным доказательством не очевидности

априорной возможности полученного здесь решения $P(c) = 0$.

Ожидаемые степенные зависимости, по-видимому, лишь E , E_k , E_u , E_x , E_c для свободных электронов — с учетом $Z_f(\rho)$. Для связанных электронов они уменьшаются с увеличением плотности из-за уменьшения $Z_b(\rho)$. Энергии E_k , E_u , E_x , E_c (кроме E) для полной электронной плотности при сжатии < 100 изменяются мало из-за того, что они определяются сильно связанными электронами. Увеличение полной энергии определяется свободными электронами, поэтому она имеет приблизительно степенную зависимость, кроме плотностей вблизи нормальной, где происходит, по-видимому, экспоненциальный спад. Энергии E , E_k , E_u , E_x для полной плотности электронов выходят на асимптотически степенные (для E_c — логарифмические) зависимости при сжатии $\rho/\rho_0 \approx 10^3$. Градиентные энергии для полной плотности и плотности связанных электронов монотонно уменьшаются при сжатии из-за того, что уменьшаются градиенты плотности. Градиентная энергия для свободных электронов немонотонна: сначала (при $\rho/\rho_0 < 10^4$) E_g увеличивается из-за увеличения количества свободных электронов Z_f , а затем, когда почти все оболочки раздавлены, уменьшается из-за увеличения однородности.

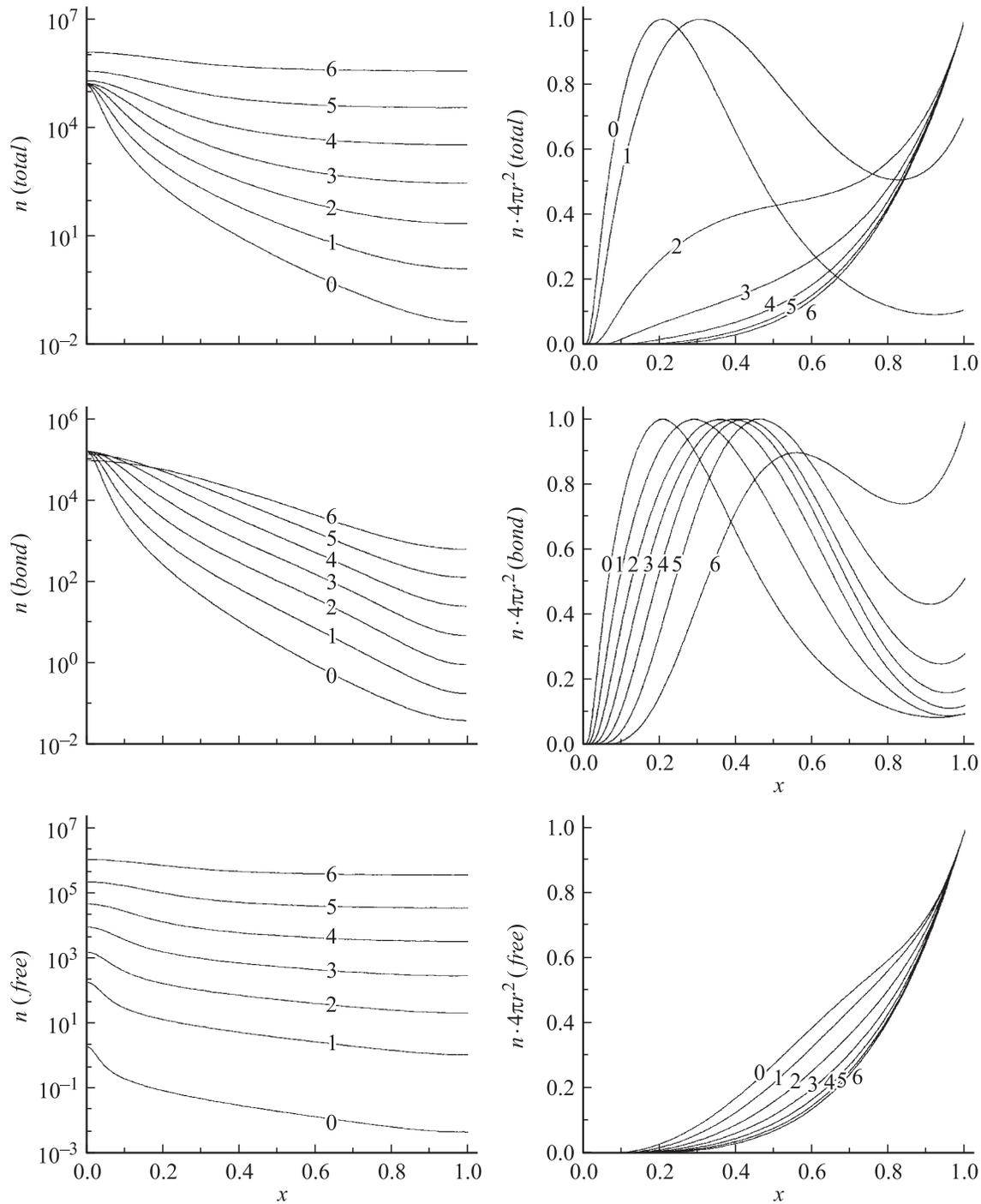


Рис. 7. Радиальные зависимости полной плотности электронов и величин $N = 4\pi r^2 n$ и те же зависимости для плотности связанных и свободных электронов. Обозначения кривых соответствуют рис. 6.

На рис. 6 показаны радиальные зависимости плотностей градиентных энергий при различных сжатиях для полной плотности и плотности связанных электронов $e_g = e_{kg} + e_{xg} + e_{cg}$ и соответствующие зависимости $e_g \times 4\pi r^2$. В центре плотности весьма близки ($\sim 10^9$) при всех степенях сжатия, на границе, естественно, равно 0, а при $r \approx 0.5$ перепад e_g составляет примерно порядок для каждого порядка ρ/ρ_0 при сжатии. Наибо-

лее характерные особенности $e_g \times 4\pi r^2$ — практически одинаковые величины при всех степенях сжатия, монотонное увеличение радиуса, при котором достигается максимальное значение.

Расчет радиальных зависимостей величин $q_x = e_{xg}/e_{kg}$ и $q_c = e_{cg}/e_{kg}$, где e_{xg} и e_{cg} — плотности градиентных энергий, которые определяют относительный вклад в градиентную энергию обменной и

корреляционной составляющих, показывает, что вблизи границы ячейки при нормальной плотности и сжатии в несколько раз градиентный вклад обменной энергии больше градиентного вклада кинетической энергии. Градиентный вклад корреляционной энергии всегда меньше. При сильном сжатии относительный вклад градиентной кинетической энергии всегда (при любых степенях сжатия) и везде (по радиусу) больше. Полная (усредненная по радиусу) градиентная кинетическая энергия всегда больше градиентной обменно-корреляционной энергии как для свободных, так и связанных электронов.

Увеличение степени однородности при увеличении сжатия иллюстрирует рис. 7, на котором показаны радиальные ($x = (r/R)^{1/2}$) зависимости полной плотности электронов, плотности связанных и свободных электронов. Заметим, что в показанном диапазоне плотностей реальные радиусы изменяются в 100 раз. Если при нормальной плотности перепад полной плотности электронов составляет ≥ 6 порядков, то при увеличении средней плотности ρ/ρ_0 на порядок примерно на порядок увеличивается граничная плотность (при $r = R$), а плотность в центре изменяется слабо. Почти аналогичную зависимость имеет плотность связанных электронов. Лишь в центре при больших сжатиях $\rho/\rho_0 = 10^6$ плотность начинает уменьшаться из-за уменьшения полного количества связанных электронов. И никогда плотность связанных электронов не становится однородной. В отличие от плотности свободных электронов, которая при увеличении сжатия увеличивается примерно на порядок на границе и чуть меньше в центре, так что постепенно становится однородной.

Рис. 7 иллюстрирует также радиальные зависимости величин $N = 4\pi r^2 n$ для полной плотности электронов, для плотности связанных и свободных электронов. Они нормированы на максимумы, чтобы можно было показать их одновременно в линейном масштабе. Формы этих кривых почти одинаковы для свободных электронов. Всегда (при любых степенях сжатия) максимум величины N находится на границе. Совершенно иная картина для связанных электронов. При нормальной плотности максимум N находится вблизи центра ($r/R \approx 0.04$). При увеличении сжатия максимум постепенно сдвигается к границе, а при большом сжатии $\rho/\rho_0 = 10^6$ максимум находится на границе. Естественно, зависимость $N(r)$ для полной плотности электронов сначала соответствует связанным электронам, а затем форма ее становится аналогичной свободным электронам.

На вершине Ферми распределения электроны становятся релятивистскими при условии $p_F = mc$ или $(3\pi^2)^{1/3} n^{1/3} = 137$, $n = 0.87 \cdot 10^5$. При $\rho/\rho_0 \leq 10^4$ электроны становятся релятивистскими только вблизи ядра. При больших сжатиях $\rho/\rho_0 \geq 10^5$ электроны с импульсом $p \approx p_F$ становятся релятивистскими во всей области, а при $\rho/\rho_0 \geq 10^6$ ультрарелятивистскими также во всей области. Связанные электроны никогда не становятся ультрарелятивистскими, поскольку при слабых

сжатиях они слабо релятивистские и только вблизи ядра, а при больших сжатиях их становится мало и они находятся на дне ферми-распределения.

Форма полного потенциала при увеличении сжатия изменяется очень слабо. По-видимому, именно эта особенность позволяет использовать ее аппроксимацию в виде $\varphi = (1 + ax)^{-2}$ [3]. Потенциал иона (ядра и связанных электронов) вычислялся следующим образом. Уравнение Пуассона решалось при найденной плотности свободных электронов и граничном условии $\varphi = z/R$, а затем из полного потенциала вычитался потенциал свободных электронов. Форма потенциала иона определяется экранировкой свободными электронами.

Поскольку все рассматриваемые квазиклассические модели основаны на малости параметра квазиклассичности ξ^2 , представляет интерес вычислить этот параметр и тем самым определить границы области применимости

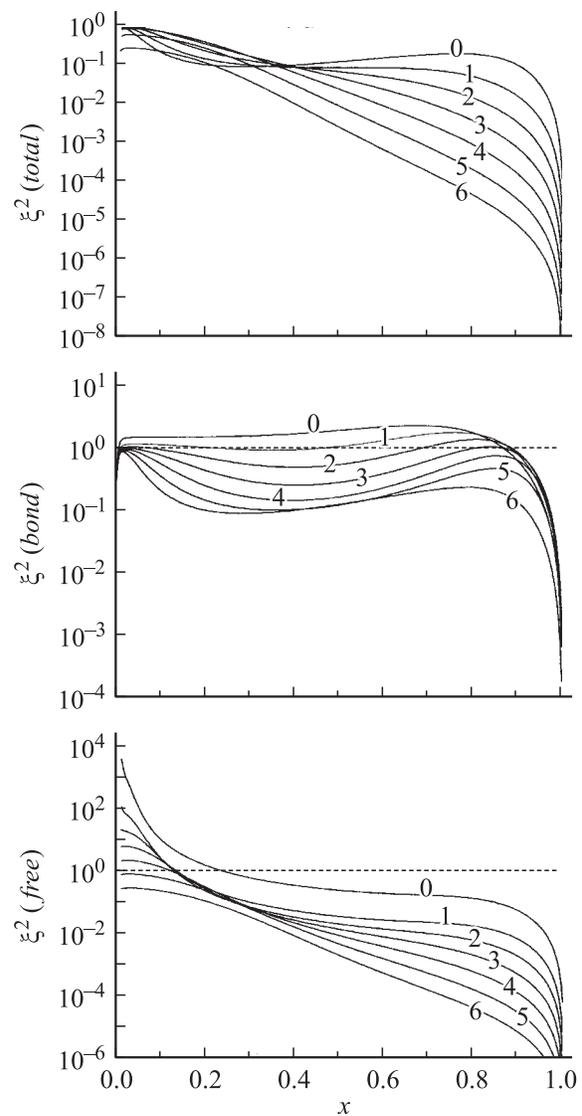


Рис. 8. Радиальные зависимости параметра квазиклассичности ξ^2 для полной плотности электронов, для плотности связанных и свободных электронов. Обозначения кривых соответствуют рис. 6.

разложения по \hbar^2 . На рис. 8 показаны радиальные зависимости параметра квазиклассичности ξ^2 для полной плотности электронов, для плотности связанных и свободных электронов. Как видно, вблизи центра для полной плотности электронов параметр $\xi^2 \sim 1$, а для свободных $\xi^2 > 1$. В зависимости от степени сжатия всегда существует область, где $\xi^2 < 1$ (так как граничное условие $(dn/dr)_{r=R} = 0$, то $\xi_{r=R}^2 = 0$). При увеличении сжатия параметр ξ^2 уменьшается из-за уменьшения градиентов плотности. Чтобы оценить это условие интегрально по r , параметр ξ^2 можно представить в форме $\Xi^2 = E_g/E_k$ в зависимости от степени сжатия. Параметр Ξ^2 для свободных электронов всегда мал. Это следствие того, что свободные электроны в основном находятся на границе, где $\xi^2 = 0$. Для связанных электронов и полной плотности $\Xi^2 = 0.1$ при сжатии $\rho/\rho_0 \leq 10^2$, но затем при увеличении сжатия Ξ^2 уменьшается для полной плотности, а Ξ^2 увеличивается для связанных электронов.

Список литературы

- [1] Гамбош П. Статистическая теория атома и ее применения. М.: ИЛ, 1951.
- [2] Von Weizsacker C.F. // Zs. f. Phys. 1935. Vol. 96. P. 431–439.
- [3] Компанеев А.С., Павловский Е.С. // ЖЭТФ. 1956. Т. 31. Вып. 3(9). С. 115–123.
- [4] Киржниц Д.А. // ЖЭТФ. 1957. Т. 32. Вып. 1. С. 115–123.
- [5] Kohn W., Sham J. // Phys. Rev. 1965. Vol. 140, A1133–1137.
- [6] Калиткин Н.Н. // ЖЭТФ. 1960. Т. 38. Вып. 5. С. 1534–1539.
- [7] Zink J.W. // Phys. Rev. 1968. Vol. 176. N 1. P. 279–284.
- [8] Rozsnyai B.F. // Phys. Rev. A. 1972. Vol. 5. N 3. P. 1137–1149.
- [9] Киржниц Д.А., Лозовик Ю.Е., Шпатаковская Г.В. // УФН. 1975. Т. 117. № 1. С. 3–47.
- [10] Никифоров А.Ф., Новиков В.Г., Уваров В.Б. Квантово-статистические модели высокотемпературной плазмы. М.: Физматлит, 2000.
- [11] Калиткин Н.Н. // Математическое моделирование. 1989. Т. 1. № 2. С. 64–108.
- [12] Андрияш А.В., Симоненко В.А. // Физика плазмы. 1988. Т. 14. № 10. С. 1201–1206.
- [13] Синько Г.В. // ТВТ. 1983. Т. 21. № 6. С. 1041–1052.
- [14] Калиткин Н.Н., Кузьмина Л.В. // Физика плазмы. 1976. Т. 2. № 5. С. 858–868.
- [15] Perrot F., Dharm-Wardana M.W.C. // Phys. Rev. E. 1995. Vol. 52. N 5. P. 5352–5367.
- [16] Прут В.В. М.: ИАЭ-6465/9, 2003.
- [17] Пайнс Д., Нозьер Ф. Теория квантовых жидкостей. М.: Мир, 1967. (Nozieres P., Pines D. The Theory of Quantum Liquids. New York: W.A. Benjamin, 1966).
- [18] Vosko S.H., Wilk L., Nusair M. // Can. J. Phys. 1980. Vol. 58. N 8. P. 1200–1211.
- [19] Singwi K.S., Tosi M.P. // Sol. St. Phys. New York: Academic Press, 1981. Vol. 36. P. 177–266.
- [20] Ichimaru S. // Rev. Mod. Phys. B. 1982. Vol. 54. P. 1017–1059.
- [21] Gell-Mann M., Brueckner K.A. // Phys. Rev. 1957. Vol. 106. N 2. P. 364–368.
- [22] Carr W.J., Maradudin A.A. // Phys. Rev. 1964. Vol. 133. N 2A. P. A371–A374.
- [23] Carr W.J., Coldwell-Horsfall R.A., Fein A.E. // Phys. Rev. 1961. Vol. 124. P. 747–752.
- [24] Ceperly D.M., Alder B.J. // Phys. Rev. Lett. 1980. Vol. 45. N 7. P. 566–569.
- [25] Zabolitzky J.G. // Phys. Rev. B. 1980. Vol. 22. P. 2353–2372.
- [26] Vashishta P., Singwi K.S. // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 6. N 3. P. 875–887.
- [27] Lantto L.J. // Phys. Rev. B. 1980. Vol. 22. P. 1380–1393.
- [28] Perdew J.P., Zunger A. // Phys. Rev. B. 1981. Vol. 23. N 10. P. 5048–5079.
- [29] Endo T., Horiuchi M., Takada Y., Yasuhara H. // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 59. P. 7367–7372.
- [30] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Наука, 1974.
- [31] Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H. et al. // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 46. N 11. P. 6671–6687.
- [32] Dobson J.F., Wang J., Gould T. // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 66. N 8. P. 081108(4).
- [33] Engel E., Vosko S.H. // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50. N 15. P. 10498(8).
- [34] Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. Vol. 77. N 18. P. 3865(4).
- [35] Fromy P., Deutch C., Maynard G. // Phys. Plasmas. 1996. Vol. 3. N 3. P. 714–730.
- [36] Аврорин Е.Н., Водолага Б.К., Симоненко В.А., Форттов В.Е. // УФН. 1993. Т. 163. № 5. С. 1–41.
- [37] Прут В.В. Полуэмпирическое уравнение состояния вещества. М.: ИАЭ-6464/9, 2003.