



ИПМ им.М.В.Келдыша РАН • Электронная библиотека

Препринты ИПМ • Препринт № 51 за 2009 г.



Новиков В.Г., Овечкин А.А.

Расчёты уравнения
состояния урана по модели
ограниченного атома

Рекомендуемая форма библиографической ссылки: Новиков В.Г., Овечкин А.А. Расчёты уравнения состояния урана по модели ограниченного атома // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2009. № 51. 26 с. URL: <http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2009-51>

О р д е н а Л е н и н а
И Н С Т И Т У Т П Р И К Л А Д Н О Й М А Т Е М А Т И К И
и м . М . В . К е л д ы ш а
Р о с с и й с к о й а к а д е м и и н а у к

В.Г. Новиков, А.А. Овечкин

Р А С Ч Ё Т Ы У Р А В Н Е Н И Я С О С Т О Я Н И Я У Р А Н А
П О М О Д Е Л И О Г Р А Н И Ч Е Н Н О Г О А Т О М А

Москва

РАСЧЁТЫ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ УРАНА ПО МОДЕЛИ ОГРАНИЧЕННОГО АТОМА

В.Г. Новиков, А.А. Овечкин

Препринт Института прикладной математики им. М.В.Келдыша РАН

В работе рассмотрен алгоритм расчёта самосогласованного потенциала в модели ограниченного атома. Предлагаемый метод позволяет учитывать детальную структуру резонансов плотности состояний, что приводит к плавному поведению термодинамических величин при ионизации давлением. Проведены расчёты уравнения состояния урана в широкой области температур и плотностей. Полученная в расчётах ударная адиабата сопоставлена с экспериментальными данными.

URANIUM EQUATION OF STATE CALCULATED BY USING INFERNNO MODEL

V.G. Novikov, A.A. Ovechkin

Preprint of The Keldysh Institute of Applied Mathematics, RAS

The algorithm for the computation of self-consistent atomic potential in INFERNNO model is considered. The proposed method allows to take into account the detailed structure of shape resonances that leads to a smooth behaviour of thermodynamic functions under pressure ionization. Calculations of uranium equation of state are performed in a wide range of temperatures and densities. The calculated Hugoniot adiabat is compared with experimental data.

Содержание

Введение	4
1. Уравнения модели ограниченного атома	4
2. Роль и учёт резонансов	8
3. Особенности учёта резонансов с $l = 0$	18
4. Результаты расчётов	20
Список литературы	26

Введение

При описании энергетического спектра электронов в моделях самосогласованного поля наибольшие трудности вызывает учёт промежуточных состояний между связанными состояниями, локализованными в пределах атомной ячейки, и состояниями непрерывного спектра, описываемыми в рамках квазиклассического приближения. Детальный учёт таких состояний необходим для правильного описания ионизации давлением — выдавливания дискретных уровней энергии в непрерывный спектр при увеличении плотности вещества — и позволяет получать гладкие зависимости термодинамических величин от температуры и плотности [1-7]. В модели Хартри-Фока-Слэтера промежуточные состояния учитываются с помощью энергетических зон [1,6], в модели ограниченного атома (исходное название INFERNO [2]) важную роль для описания таких состояний играют резонансы плотности состояний в непрерывном спектре [2-7]. В настоящей работе рассматривается алгоритм расчёта энергетического спектра электронов и самосогласованного потенциала, позволяющий учитывать резонансы в рамках модели ограниченного атома.

1. Уравнения модели ограниченного атома

В модели ограниченного атома рассматривается электронейтральная сферическая атомная ячейка радиуса r_0 , окружённая равномерно распределёнными положительными и отрицательными зарядами, играющими роль внешних ионов и свободных электронов. Существуют два варианта модели ограниченного атома (см. [2]). В рассматриваемом ниже варианте модели ("модель А") объём ячейки определяется плотностью вещества ρ : $\frac{4}{3} \pi \rho r_0^3 = m_0$, где r_0 — радиус ячейки, m_0 — масса атома. Плотность электронов вне ячейки принимается равной асимптотическому значению плотности свободных электронов $\bar{\rho}$. Плотность положительного заряда за пределами ячейки равна по величине плотности отрицательного заряда, так что суммарный заряд равен нулю.

Для нахождения энергетического спектра и волновых функций электронов решается система уравнений Дирака:

$$\begin{cases} F'(r) + \frac{\varkappa}{r} F(r) = \alpha \left(\varepsilon + V(r) + \frac{2}{\alpha^2} \right) G(r), \\ G'(r) - \frac{\varkappa}{r} G(r) = -\alpha (\varepsilon + V(r)) F(r), \end{cases} \quad (1)$$

где $F(r)$ и $G(r)$ — большая и малая радиальные компоненты волновой функ-

ции, α – постоянная тонкой структуры, а величина \varkappa определяется формулой

$$\varkappa = -2(j - l) \left(j + \frac{1}{2} \right). \quad (2)$$

Здесь и далее используются атомные единицы $\hbar = m = e = 1$.

Выражение для потенциала получается из условия минимума свободной энергии и имеет вид [2]:

$$V(r) = \begin{cases} \frac{Z}{r} - \int_{r_1 < r_0} \frac{\rho(r_1) d\vec{r}_1}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} + \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} + \nu, & r < r_0; \\ \left(\frac{3\bar{\rho}}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} = V_\infty, & r > r_0, \end{cases} \quad (3)$$

где Z – заряд ядра,

$$\nu = \frac{1}{4} \left(\left(4 - \frac{\bar{\rho}}{\rho(r_0)} \right) \left(\frac{3\bar{\rho}}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} - 3 \left(\frac{3\rho(r_0)}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \right). \quad (4)$$

При высоких температурах обменные поправки, как правило, не играют большой роли, поэтому для простоты в (3) используется выражение для обменного потенциала, справедливое при нулевой температуре, хотя можно написать аналогичное выражение для произвольных температур [1]. Заметим также, что, так как $\rho(r_0) \neq \bar{\rho}$, потенциал, определённый согласно (3), имеет разрыв при $r = r_0$.

При энергии меньшей $\varepsilon_0 = -V_\infty$ могут существовать состояния дискретного спектра; состояния с энергией большей ε_0 принадлежат непрерывному спектру. Для нахождения дискретных уровней энергии используется фазовый метод [1].

Электронная плотность определяется по волновым функциям:

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \left(\sum_{nlj} (2j + 1) N(\varepsilon_{nlj}) (F_{nlj}^2(r) + G_{nlj}^2(r)) + \sum_{lj} (2j + 1) \int_{\varepsilon_0}^{\infty} N(\varepsilon) (F_{\varepsilon lj}^2(r) + G_{\varepsilon lj}^2(r)) d\varepsilon \right), \quad (5)$$

где $N(\varepsilon) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{\theta}\right)}$ – степень заполнения уровня с энергией ε , μ – химический потенциал, θ – температура. При этом волновые функции

дискретного спектра нормированы на единицу:

$$\int_0^{\infty} (F_{nlj}^2(r) + G_{nlj}^2(r)) dr = 1,$$

а волновые функции непрерывного спектра нормированы условием

$$F_{\varepsilon}(r) \simeq \sqrt{\frac{\tilde{k}}{\pi(\varepsilon - \varepsilon_0)}} \sin(\tilde{k}r + \varphi_0) \text{ при } r \rightarrow \infty, \quad (6)$$

где $\tilde{k}(\varepsilon) = \sqrt{(\varepsilon - \varepsilon_0)(2 + \alpha^2(\varepsilon - \varepsilon_0))}$, φ_0 — некоторый сдвиг фазы. Условие (6) соответствует нормировке на δ -функцию по энергии (см. [1]):

$$\int_0^{\infty} (F_{\varepsilon}(r) F_{\varepsilon'}(r) + G_{\varepsilon}(r) G_{\varepsilon'}(r)) dr = \delta(\varepsilon - \varepsilon').$$

В численном расчёте для нормировки волновой функции удобно использовать квазиклассическую асимптотику для большой радиальной компоненты [1]:

$$F_{\varepsilon}(r) \approx \sqrt{\frac{\alpha \eta}{\pi \bar{k}}} \sin\left(\xi + \frac{\pi}{4}\right). \quad (7)$$

Здесь $\eta(r) = \alpha \left(\varepsilon + V(r) + \frac{2}{\alpha^2} \right)$, $\chi(r) = \alpha(\varepsilon + V(r))$, $\bar{k}^2(r) = \eta\chi - \frac{3}{4} \left(\frac{\eta'}{\eta} \right)^2 + \frac{\eta''}{2\eta} - \frac{\varkappa \eta'}{r\eta} - \frac{(l + \frac{1}{2})^2}{r^2}$, $\xi(r) = \int_{\tilde{r}}^r \bar{k}(r') dr'$, \tilde{r} — точка поворота ($\bar{k}(\tilde{r}) = 0$).

Выражение (7) справедливо вдали от точки поворота ($\bar{k}^2(r)(r - \tilde{r}) \gg 1$) и переходит в (6) при $r \rightarrow \infty$.

Химический потенциал находится из условия электронейтральности атомной ячейки:

$$4\pi \int_0^{r_0} r^2 \rho(r) dr = \sum_{nlj} N(\varepsilon_{nlj}) w_{nlj} + \int_{\varepsilon_0}^{\infty} N(\varepsilon) w(\varepsilon) d\varepsilon = Z, \quad (8)$$

где

$$w_{nlj} = (2j + 1) \int_0^{r_0} (F_{nlj}^2(r) + G_{nlj}^2(r)) dr,$$

$$w(\varepsilon) = \sum_{lj} (2j + 1) \int_0^{r_0} (F_{\varepsilon lj}^2(r) + G_{\varepsilon lj}^2(r)) dr. \quad (9)$$

Здесь $w(\varepsilon)$ — плотность состояний электронов непрерывного спектра, а w_{nlj} — аналогичная величина для электронов дискретного спектра с квантовыми числами n, l, j , но проинтегрированная по энергии. Система уравнений (1)-(8) решается методом итераций, причём в качестве начального приближения используется потенциал Томаса-Ферми.

В формулах (5),(8) суммирование ведётся по всем состояниям дискретного и непрерывного спектра. В численном расчёте при заданной энергии $\varepsilon > \varepsilon_0$ учитываются только те состояния непрерывного спектра, для которых внутри некоторого интервала $r < r_*$ есть область классического движения электрона, которая определяется следующим образом. Путём замены переменных $F(r) = \sqrt{\eta(r)} P(r)$, из системы (1) получается уравнение для функции $P(r)$, имеющее вид уравнения Шрёдингера (см. [1]):

$$P'' + k^2(r) P = 0. \quad (10)$$

Здесь $k^2(r) = \bar{k}^2(r) + \frac{1}{4r^2}$. Поэтому область классического движения электрона определяется условием $k^2(r) > 0$. Состояния, для которых в интервале значений радиуса $r < r_*$ нет области классического движения, не дают существенного вклада в плотность электронов (5), так как волновые функции таких состояний быстро затухают под барьером. В данной работе величина r_* берётся в пределах от $2r_0$ до $3r_0$.

Количество учитываемых состояний возрастает с уменьшением плотности и увеличением температуры вещества, а также с увеличением энергии. В то же время для электронов с большой энергией и большими квантовыми числами l и j применимо квазиклассическое приближение. Поэтому плотность электронов с энергиями выше некоторой энергии ε_{vkb} вычисляется с использованием квазиклассического приближения для волновых функций непрерывного спектра. Значение ε_{vkb} выбирается так, что число состояний с энергией, меньшей ε_{vkb} , равняется некоторому фиксированному числу Z_* , что является приближённым условием термодинамической согласованности модели [1].

Таким образом, для определения ε_{vkb} используются уравнения

$$\sum_{\varepsilon_{nlj} < \varepsilon_{vkb}} w_{nlj} = Z_*, \text{ если } \varepsilon_{vkb} < \varepsilon_0, \quad (11)$$

$$\sum_{nlj} w_{nlj} + \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_{vkb}} w(\varepsilon) d\varepsilon = Z_*, \text{ если } \varepsilon_{vkb} > \varepsilon_0. \quad (12)$$

Как показывают расчёты, для тяжёлых элементов достаточно взять $Z_* = 2Z$.

В результате формула (5) принимает вид

$$\begin{aligned} \rho(r) &= \frac{1}{4\pi r^2} \sum_{\varepsilon_{nlj} < \varepsilon_{vkb}} (2j+1) N(\varepsilon_{nlj}) (F_{nlj}^2(r) + G_{nlj}^2(r)) + \\ &\quad + \frac{(2\theta)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2} \int_{y_0}^{\infty} \frac{y^{\frac{1}{2}} dy}{1 + \exp\left(y - \frac{V(r) + \mu}{\theta}\right)}, \quad \varepsilon_{vkb} < \varepsilon_0; \\ \rho(r) &= \frac{1}{4\pi r^2} \left(\sum_{nlj} (2j+1) N(\varepsilon_{nlj}) (F_{nlj}^2(r) + G_{nlj}^2(r)) + \right. \\ &\quad \left. + \sum_{lj} (2j+1) \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_{vkb}} N(\varepsilon) (F_{\varepsilon lj}^2(r) + G_{\varepsilon lj}^2(r)) d\varepsilon \right) + \\ &\quad + \frac{(2\theta)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2} \int_{y_0}^{\infty} \frac{y^{\frac{1}{2}} dy}{1 + \exp\left(y - \frac{V(r) + \mu}{\theta}\right)}, \quad \varepsilon_{vkb} > \varepsilon_0. \end{aligned} \quad (13)$$

Здесь $y_0(r) = \max\left(0; \frac{V(r) + \varepsilon_{vkb}}{\theta}\right)$.

Квазиклассическое приближение позволяет вычислить асимптотическое значение плотности свободных электронов $\bar{\rho}$, т.е. плотность электронов с энергией $\varepsilon > \varepsilon_0$:

$$\bar{\rho} = \frac{(2\theta)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2} \int_0^{\infty} \frac{y^{\frac{1}{2}} dy}{1 + \exp\left(y + \frac{\varepsilon_0 - \mu}{\theta}\right)} = \frac{(2\theta)^{\frac{3}{2}}}{2\pi^2} I_{\frac{1}{2}}\left(-\frac{\varepsilon_0 - \mu}{\theta}\right), \quad (14)$$

где $I_k(x) = \int_0^{\infty} \frac{y^k dy}{1 + \exp(y - x)}$ — функция Ферми-Дирака.

2. Роль и учёт резонансов

При повышении плотности вещества верхние дискретные уровни энергии электронов выдавливаются в непрерывный спектр. В результате в непрерывном спектре в узких интервалах энергии возникают резонансы — резкие максимумы плотности состояний. При дальнейшем увеличении плотности резонансы расширяются и постепенно растворяются в непрерывном спектре.

Если резонанс образовался при выдавливании в непрерывный спектр уровня с квантовым числом $l \neq 0$, то в области резонансных энергий происходит резкое изменение фазы волновой функции на величину π . В области перехода дискретного уровня в непрерывный спектр резонанс вносит примерно такой же вклад в плотность электронов, как и соответствующий дискретный уровень, поэтому при ионизации давлением не происходит резких изменений термодинамических величин [2-7].

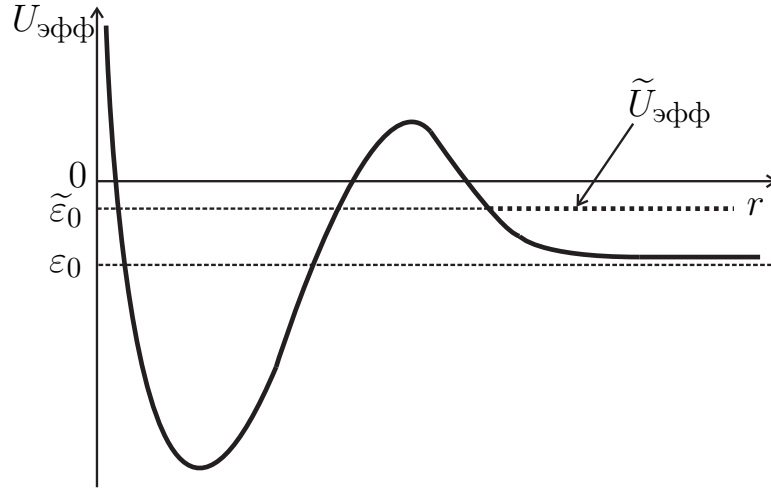


Рис. 1. Эффективная потенциальная энергия электрона в атомной ячейке

В данной работе используется следующий метод учёта резонансов с $l \neq 0$ (случай с $l = 0$ рассмотрен далее). На каждой итерации после вычисления дискретного спектра вводится новый, фиктивный потенциал так, что потенциальная энергия электрона увеличивается при $r > r_0$ на некоторую постоянную величину $\tilde{\varepsilon}_0 - \varepsilon_0$. На рис.1 схематически изображены эффективная потенциальная энергия

$$U_{\text{эфф}}(r) = U(r) + \frac{l(l+1)}{2r^2}, \quad (15)$$

отвечающая потенциалу $V(r) = -U(r)$, и потенциальная энергия $\tilde{U}_{\text{эфф}}(r)$, отвечающая новому, переопределённому потенциалу $\tilde{V}(r)$. Асимптотические значения потенциальной энергии $U_{\text{эфф}}$ и $\tilde{U}_{\text{эфф}}$ при $r \rightarrow \infty$ равны ε_0 и $\tilde{\varepsilon}_0$ соответственно. В переопределённом таким образом потенциале находятся дополнительные дискретные уровни энергии, которых нет в исходном потенциале $V(r)$ и которые служат начальным приближением при нахождении резонансов.

Возникает вопрос о выборе величины $\tilde{\varepsilon}_0$. В области перехода дискретного уровня в непрерывный спектр значение резонансной энергии близко к

границе непрерывного спектра. Поэтому, если взять слишком большое значение $\tilde{\varepsilon}_0$, то в переопределённом потенциале появится много дополнительных дискретных уровней, не связанных с резонансами. Кроме того, уменьшится точность начального приближения для резонансов. Если взять слишком маленькое значение $\tilde{\varepsilon}_0$, можно потерять резонансные состояния.

Рассмотрим следующую процедуру выбора $\tilde{\varepsilon}_0$. Пусть в потенциале $V(r)$ есть дискретные уровни энергии с орбитальными квантовыми числами $l = 0, \dots, l_{max}$, и уровни с $l = l_{max}$ имеют главные квантовые числа $n = l_{max} + 1, \dots, n_{max}$. Значение $\tilde{\varepsilon}_0$ выберем так, чтобы в потенциале $\tilde{V}(r)$ существовали уровни энергии с $l = l_{max}$ и $n = l_{max} + 1, \dots, n_{max} + n_0$, где n_0 — число порядка 1. Если $l_{max} = 0$ или в потенциале $V(r)$ нет дискретных уровней энергии, то выберем $\tilde{\varepsilon}_0$ так, чтобы в потенциале $\tilde{V}(r)$ были уровни энергии с $l = 1$ и $n = 2, \dots, n_0$.

В практических расчётах для определения $\tilde{\varepsilon}_0$ оказалось удобным использовать следующую эмпирическую формулу:

$$\tilde{\varepsilon}_0 = f(T, \rho) \varepsilon_*, \quad (16)$$

где ε_* — характерный масштаб энергии, $f(T, \rho)$ — некоторая функция, которая должна убывать с увеличением температуры T и уменьшением плотности вещества ρ . Так как степени заполнения уровней имеют вид $N(\varepsilon) = \left(1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{\theta}\right)\right)^{-1}$, то величина ε_* выбрана в виде

$$\varepsilon_* = 3\theta + |\mu_0|, \quad (17)$$

где μ_0 — химический потенциал по модели Томаса-Ферми. В качестве функции $f(T, \rho)$ используется функция

$$f(T, \rho) = \frac{\tilde{\alpha}}{1 + \frac{3 \cdot 10^3 T^{\frac{3}{2}}}{\rho}}, \quad (18)$$

где T — температура в кэВ, ρ — плотность в г/см³, $\tilde{\alpha}$ — число порядка 1, которое подбирается для заданного вещества.

Рассмотрим особенности поведения волновых функций в области резонанса. Пусть резонанс образовался при выдавливании в непрерывный спектр дискретного уровня с главным квантовым числом n и орбитальным квантовым числом $l \neq 0$. После выхода из-под барьера волновая функция в $(n - l + 1)$ -м максимуме (которого нет у волновой функции в дискретном спектре), при энергии ниже некоторого значения ε_c имеет тот же знак, что и в $(n - l)$ -м максимуме, а при энергии выше ε_c — противоположный знак

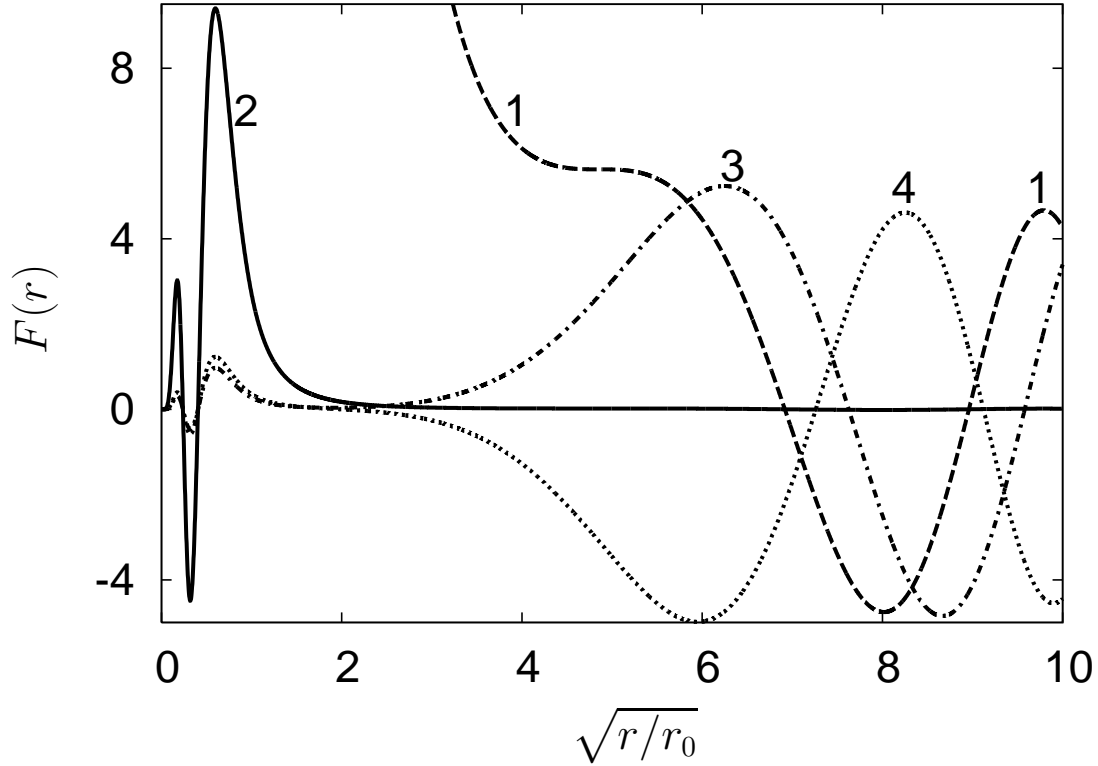


Рис. 2. Большие радиальные компоненты волновых функций непрерывного спектра с $l = 2$, $j = 2.5$ и различными значениями энергий в области резонанса: 1) — с энергией $\varepsilon_c = -3.539682$ эВ, 2) — то же, но волновая функция уменьшена в 300 раз, 3) $\varepsilon = -3.5409$ эВ ($\varepsilon < \varepsilon_c$), 4) $\varepsilon = -3.5385$ эВ ($\varepsilon > \varepsilon_c$). Расчёт проведён для золота при $T = 0.1$ эВ, $\rho = 12.75$ г/см³.

(см. рис.2) [7]. Поэтому в окрестности $\varepsilon = \varepsilon_c$ фаза волновой функции резко меняется на величину π . Энергию ε_c , при которой происходит смена фазы волновой функции при $l \neq 0$, будем в дальнейшем называть центром резонанса. Это обстоятельство используется для локализации резонанса. Значение ε_c находится методом деления пополам: если при энергии ε волновая функция в $(n - l)$ -м и $(n - l + 1)$ -м максимумах имеет одинаковые знаки, то $\varepsilon < \varepsilon_c$, если разные знаки, то $\varepsilon > \varepsilon_c$.

При использовании метода деления пополам вводится переменная

$$x = \ln \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon_* - \varepsilon_0}, \quad -\infty < x < \infty. \quad (19)$$

При одной и той же точности вычисления величины $x_c = \ln \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_0}{\varepsilon_* - \varepsilon_0}$ точность вычисления ε_c будет тем выше, чем меньше x_c , т.е., чем ближе значение ε_c к границе непрерывного спектра. В то же время чем ближе резонанс к границе непрерывного спектра, тем он более узкий и высокий, и тем самым с

большей точностью требуется определять положение центра резонанса. Этим объясняется использование замены переменных (19).

Детальный учёт формы резонанса важен лишь вблизи его максимума. Поэтому для левой и правой границ области резонанса ε_l и ε_r используются условия

$$s(\varepsilon_l) = (s(\varepsilon_c))^{\beta_l}, \quad s(\varepsilon_r) = (s(\varepsilon_c))^{\beta_r}, \quad (20)$$

где $s(\varepsilon)$ — функция, определяемая плотностью состояний с данными значениями l и j

$$w_{lj}(\varepsilon) = (2j + 1) \int_0^{r_0} (F_{\varepsilon lj}^2(r) + G_{\varepsilon lj}^2(r)) dr. \quad (21)$$

В данной работе используется

$$s(\varepsilon) = \sqrt{\frac{2w_{lj}(\varepsilon)}{r_0}}. \quad (22)$$

Здесь учтено, что, согласно (21), w_{lj} пропорциональна r_0 . Значения β_l и β_r выбираются в интервале от 0 до 1. В данной работе $\beta_l = 0.15$ для низких и широких резонансов и $\beta_l = 0.3$ для высоких и узких резонансов, а $\beta_r = 0.3$ независимо от высоты резонанса. При этом вне области резонанса $s(\varepsilon) \sim 1$.

При интегрировании плотности состояний по области резонанса делается замена переменных

$$\ln \frac{\varepsilon_r - \varepsilon_c}{\varepsilon - \varepsilon_c} = u \Rightarrow \int_{\varepsilon_c}^{\varepsilon_r} N(\varepsilon) w_{lj}(\varepsilon) d\varepsilon = N(\varepsilon_c) w_{lj}(\varepsilon_c) (\varepsilon_r - \varepsilon_c) \int_0^{\infty} g_r(u) du, \quad \varepsilon_c < \varepsilon < \varepsilon_r; \quad (23)$$

$$\ln \frac{\varepsilon_c - \varepsilon_l}{\varepsilon_c - \varepsilon} = u \Rightarrow \int_{\varepsilon_l}^{\varepsilon_c} N(\varepsilon) w_{lj}(\varepsilon) d\varepsilon = N(\varepsilon_c) w_{lj}(\varepsilon_c) (\varepsilon_c - \varepsilon_l) \int_0^{\infty} g_l(u) du, \quad \varepsilon_l < \varepsilon < \varepsilon_c, \quad (24)$$

где

$$g_r(u) = \frac{1}{N(\varepsilon_c) w_{lj}(\varepsilon_c)} N(\varepsilon_c + (\varepsilon_r - \varepsilon_c) e^{-u}) w_{lj}(\varepsilon_c + (\varepsilon_r - \varepsilon_c) e^{-u}) e^{-u},$$

$$g_l(u) = \frac{1}{N(\varepsilon_c) w_{lj}(\varepsilon_c)} N(\varepsilon_c - (\varepsilon_c - \varepsilon_l) e^{-u}) w_{lj}(\varepsilon_c - (\varepsilon_c - \varepsilon_l) e^{-u}) e^{-u}.$$

На рис.3 показана детальная структура резонанса, возникающего в золоте при выдавливании в непрерывный спектр уровня $5d_{\frac{5}{2}}$ при $T = 0.1$ эВ, $\rho = 12.75$ г/см³. На рис.4 показаны подынтегральные функции в (23), (24)

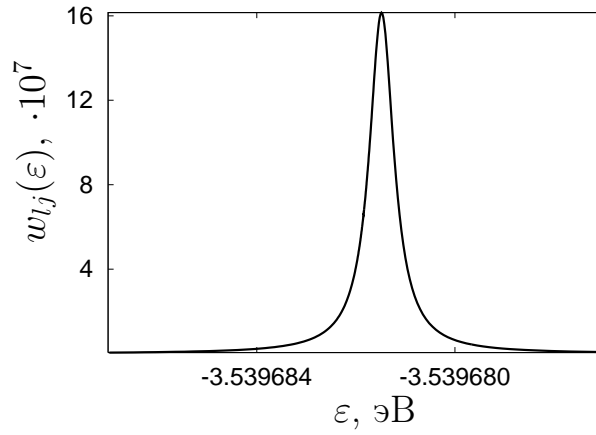


Рис. 3. Плотность состояний $w_{lj}(\epsilon)$ для $l = 2$, $j = 2.5$ в резонансе. Расчёт проведён для золота при $T = 0.1$ эВ, $\rho = 12.75$ г/см³.

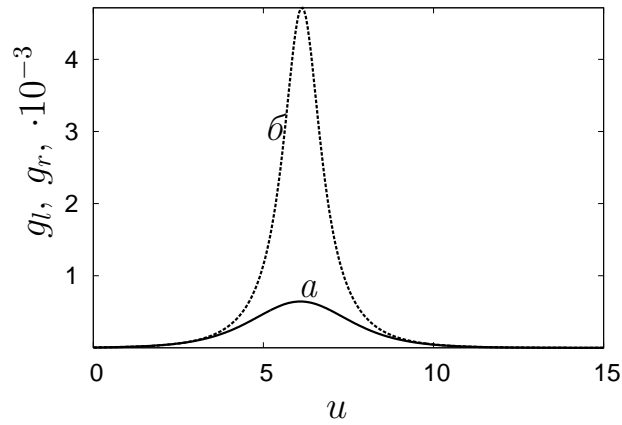


Рис. 4. Подынтегральные функции в (24) и (23) для резонанса с $l = 2$, $j = 2.5$: $a - g_l(u)$, $b - g_r(u)$. Расчёт проведён для золота при $T = 0.1$ эВ, $\rho = 12.75$ г/см³.

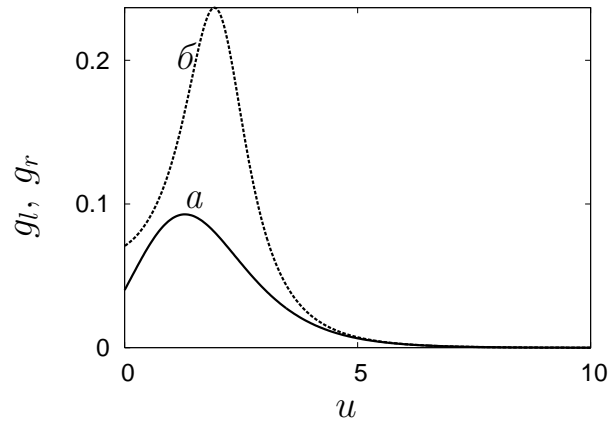


Рис. 5. Подынтегральные функции в (24) и (23) для резонанса с $l = 2$, $j = 2.5$: $a - g_l(u)$, $b - g_r(u)$. Расчёт проведён для золота при $T = 0.1$ эВ, $\rho = 22$ г/см³.

для резонанса на рис.3, а на рис.5 — функции $g_l(u)$ и $g_r(u)$ для резонанса с теми же квантовыми числами, но при более высокой плотности. Плотность состояний в центре резонанса на рис.3,4 составляет $w_{lj}(\varepsilon_c) = 6.58 \cdot 10^7$; плотность состояний на левой границе области резонанса $w_{lj}(\varepsilon_l) = 324.9$, а на правой границе области резонанса $w_{lj}(\varepsilon_r) = 324.8$. Для резонанса на рис.5 соответствующие величины $w_{lj}(\varepsilon_c) = 63.3$, $w_{lj}(\varepsilon_l) = 2.54$, $w_{lj}(\varepsilon_r) = 4.48$. Таким образом, для двух рассмотренных резонансов плотность состояний в центре резонанса отличается на шесть порядков, а на границах резонансной области, благодаря использованию условий (20), всего на два порядка.

Из рис.4 видно, что функции $g_l(u)$ и $g_r(u)$ не имеют резкого максимума, в отличие от функции $w_{lj}(\varepsilon)$, что является результатом замены переменных (23), (24). Отметим, что при такой замене переменных область изменения переменной u , дающая основной вклад в интегралы в (23), (24), слабо зависит от величины резонанса, что удобно при проведении массовых расчётов. Из рис.4,5 можно также заметить, что точка максимума плотности состояний в резонансе находится при энергии, большей ε_c .

При исчезновении связанных состояний с увеличением плотности вещества плотность связанных и свободных электронов, каждая в отдельности, сильно меняются, в то время как суммарная электронная плотность остаётся почти неизменной (см. рис.6, на котором показана электронная плотность до и после выдавливания в непрерывный спектр уровня $5d_{\frac{5}{2}}$).

Для учёта всех остальных (нерезонансных) состояний непрерывного спектра в данной работе вводится равномерная сетка по энергии:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_0 + i h, \quad i = 0, 1, \dots, i_{max} \quad (25)$$

с шагом $h = \varepsilon_*/400$, где ε_* определяется формулой (17). Значение i_{max} определяется условием

$$\varepsilon_0 + i_{max} h = \varepsilon_{vkb} \quad (26)$$

(считаем, что $\varepsilon_{vkb} > \varepsilon_0$, если $\varepsilon_{vkb} < \varepsilon_0$, то все состояния непрерывного спектра учитываются по квазиклассике). Плотность состояний, кроме состояний с резонансными значениями $l = l_r$ и $j = j_r$, интегрируется на сетке (25) методом трапеций. В соответствии с методом трапеций

$$\int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_{vkb}} N(\varepsilon) w(\varepsilon) d\varepsilon = h \sum_{i=1}^{i_{max}} c_i N_i w_i, \quad (27)$$

где

$$N_i = N(\varepsilon_i), \quad (28)$$

$$w_i = w(\varepsilon_i), \quad (29)$$

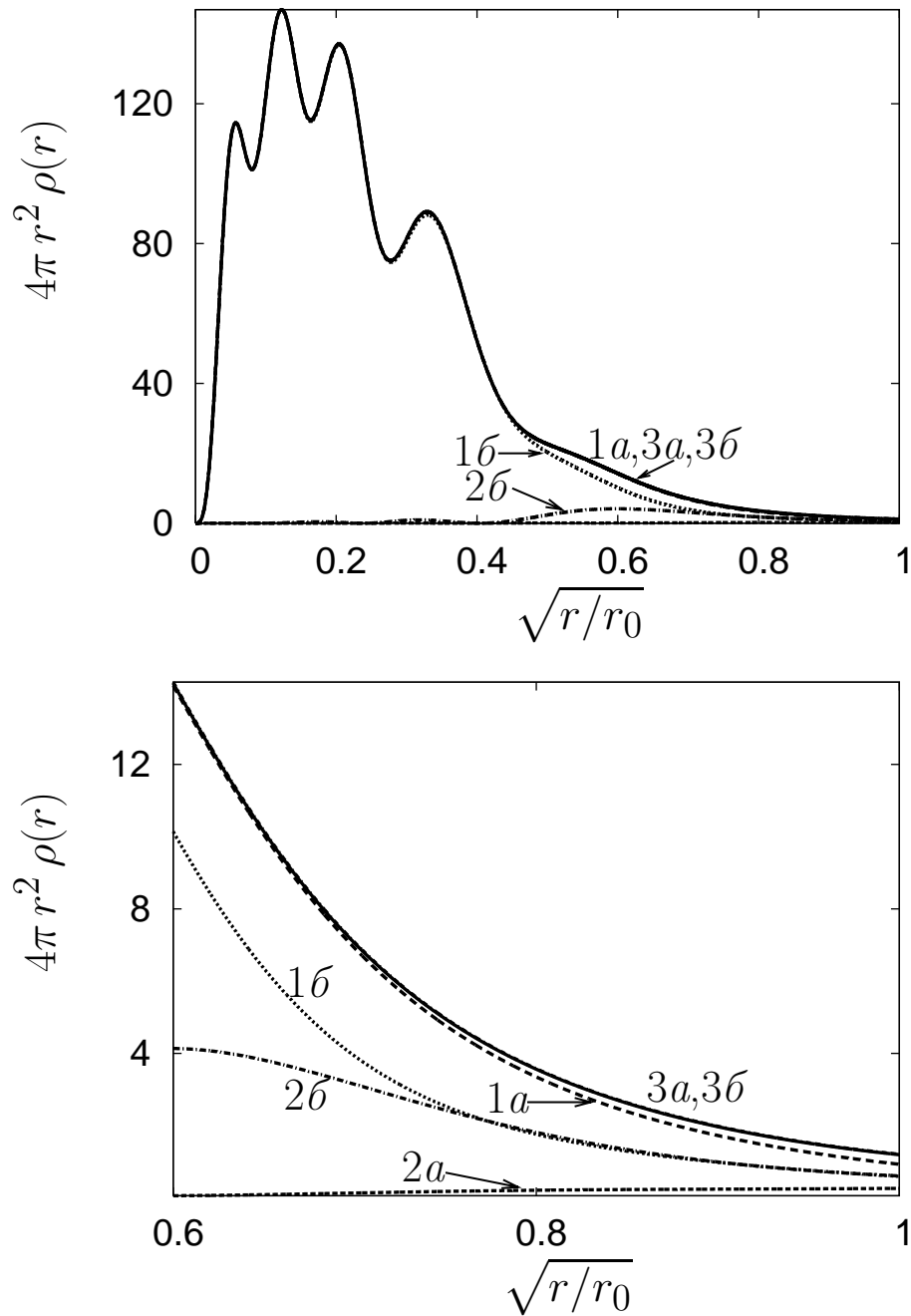


Рис. 6. Радиальная электронная плотность для золота при температуре $T = 0.1$ эВ. С индексом a — при $\rho = 12.7$ г/см³, с индексом b — при $\rho = 12.75$ г/см³: $1a, 1b$ — плотность связанных электронов, $2a, 2b$ — плотность свободных электронов (кривая $2a$ на верхнем рисунке сливается с осью абсцисс), $3a, 3b$ — суммарная плотность (кривые практически совпадают)

$$c_i = \begin{cases} 1, & i \neq i_{max}, \\ 0.5, & i = i_{max}. \end{cases} \quad (30)$$

Здесь учтено, что $w(\varepsilon_0) = 0$.

Плотность состояний с $l = l_r$ и $j = j_r$ по области резонанса интегрируется в соответствии с формулами (23), (24). Для интегрирования плотности состояний с $l = l_r$ и $j = j_r$ вне области резонанса используется метод прямоугольников. Схему интегрирования вне области резонанса формально запишем в виде, аналогичном (27). Для этого введём более подробную по сравнению с (25) сетку по энергии:

$$\varepsilon_{ik} = \varepsilon_i + \frac{k h}{n}, \quad k = 0, \dots, n. \quad (31)$$

При этом, как следует из (31), $\varepsilon_{i0} = \varepsilon_{i-1,n}$. При $n = 1$ сетка (31) совпадает с (25). Тогда

$$\begin{aligned} \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_{vkb}} N(\varepsilon) w_{l_r j_r}(\varepsilon) d\varepsilon &= \int_{\varepsilon_l}^{\varepsilon_c} N(\varepsilon) w_{l_r j_r}(\varepsilon) d\varepsilon + \int_{\varepsilon_c}^{\varepsilon_r} N(\varepsilon) w_{l_r j_r}(\varepsilon) d\varepsilon + \\ &+ h \sum_{i=1}^{i_l+1} c_i N_i w_i^{(l)} + h \sum_{i=i_r}^{i_{max}} c_i N_i w_i^{(r)}. \end{aligned}$$

Здесь

$$i_l = \left[\frac{\varepsilon_l - \varepsilon_0}{h} \right], \quad i_r = \left[\frac{\varepsilon_r - \varepsilon_0}{h} \right],$$

где символом $[]$ обозначена целая часть числа. Величины c_i и N_i определяются по формулам (30), (28). Выражения для $w_i^{(j)}$ имеют вид

$$w_i^{(j)} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n w_{ik}^{(j)}, \quad j = l, r,$$

где

$$w_{ik}^{(l)} = \begin{cases} 0, & \text{если } i = 1, k = 1; \\ w_{l_r j_r}(\varepsilon_{i,k-1}), & \text{если } \varepsilon_{ik} < \varepsilon_l, i + k > 2; \\ \frac{n(\varepsilon_l - \varepsilon_{i,k-1})}{h} w_{l_r j_r}(\varepsilon_{i,k-1}), & \text{если } \varepsilon_{i,k-1} < \varepsilon_l, \varepsilon_{ik} > \varepsilon_l, i + k > 2; \\ 0, & \text{если } \varepsilon_{i,k-1} > \varepsilon_l, i + k > 2, \end{cases}$$

$$w_{ik}^{(r)} = \begin{cases} 0, & \text{если } \varepsilon_{ik} < \varepsilon_r; \\ \frac{n(\varepsilon_{ik} - \varepsilon_r)}{h} w_{l_r j_r}(\varepsilon_{ik}), & \text{если } \varepsilon_{i,k-1} < \varepsilon_r, \varepsilon_{ik} > \varepsilon_r; \\ w_{l_r j_r}(\varepsilon_{ik}), & \text{если } \varepsilon_{i,k-1} > \varepsilon_r. \end{cases}$$

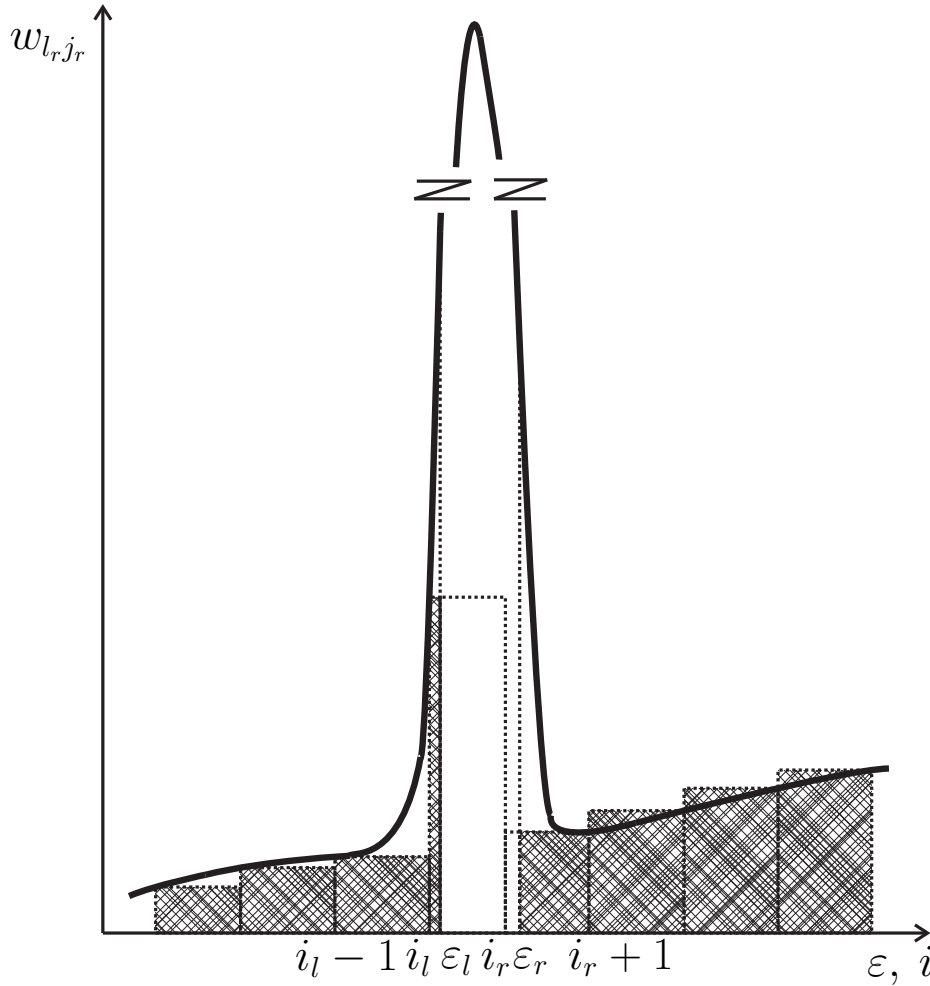


Рис. 7. Схема интегрирования плотности состояний с резонансными значениями l и j вне области резонанса

Таким образом, при интегрировании методом прямоугольников слева от резонанса значения плотности состояний берутся на левых концах интервалов, а при интегрировании справа от резонанса — на правых концах. Значения чисел заполнения $N(\epsilon)$ всегда берутся для простоты в точках ϵ_i . Для объяснения такого выбора способа интегрирования рассмотрим рис.7, на котором показана схема интегрирования плотности состояний вне области резонанса для случая $n = 1$. Как видно из рисунка, $w_{l_r j_r}(\epsilon_{i_l}) \gg w_{l_r j_r}(\epsilon_{i_l-1})$. В то же время функция $w_{l_r j_r}$ быстро убывает в направлении от ϵ_{i_l} к ϵ_{i_l-1} . Поэтому, если взять функцию $w_{l_r j_r}(\epsilon)$ в точке ϵ_{i_l} (на правом конце интервала) и умножить на шаг h , это даст большую ошибку при вычислении интеграла.

3. Особенности учёта резонансов с $l = 0$

Резонансы, образующиеся при выдавливании в непрерывный спектр уровней энергии с $l = 0$, имеют некоторые особенности по сравнению с резонансами при $l \neq 0$.

Во-первых, образование таких резонансов не приводит к резкому изменению фазы волновой функции на величину π , как в случае $l \neq 0$. Иными словами, в непрерывном спектре нет области энергий, при которых волновая функция с $l = 0$ в двух последовательных максимумах имеет одинаковые знаки. Это затрудняет непосредственное использование описанного выше алгоритма локализации резонансов.

Во-вторых, в то время как резонансы с $l \neq 0$ связаны с брэйт-вигнеровскими полюсами S -матрицы в комплексной плоскости импульса (или энергии), то резонансы с $l = 0$ связаны с виртуальными уровнями энергии [3]. Положение центра резонанса определяется величиной $(q^2 + \kappa^2)/2$, где q и κ — вещественная и мнимая части импульса, отвечающего брэйт-вигнеровскому полюсу или виртуальному уровню. Обычно $q \gg \kappa$, но для виртуальных уровней $q = 0$. Это приводит к тому, что резонансы с $l = 0$ располагаются очень близко к границе непрерывного спектра.

В-третьих, резонансы с $l = 0$ имеют нелоренцевский профиль. Так, на рис.8 показан профиль резонанса, возникшего при выдавливании в непрерывный спектр состояния $3s_{\frac{1}{2}}$. Основной вклад в интеграл от плотности состояний по области резонанса дают энергии справа от точки максимума плотности состояний. Поэтому нет необходимости искать левую границу резонанса и вычислять отдельно интеграл от плотности состояний слева и справа от центра резонанса.

В-четвёртых, выдавливание дискретного уровня с $l = 0$ в непрерывный спектр с увеличением плотности вещества происходит относительно медленно, и влияние резонанса необходимо учитывать ещё до исчезновения дискретного уровня.

Резонанс с $l = 0$ можно обнаружить двумя способами. Пусть в соответствии с описанным выше алгоритмом в переопределённом потенциале $\tilde{V}(r)$ найден дополнительный дискретный уровень с $l = 0$ при энергии $\tilde{\varepsilon}$. Отвечающая данной энергии переменная (19) равна $\tilde{x} = \ln \frac{\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_0}{\varepsilon_* - \varepsilon_0}$. Волновая функция при $\varepsilon = \tilde{\varepsilon}$ в n -м и $(n + 1)$ -м максимумах имеет разные знаки. Поэтому при поиске энергии, при которой волновая функция в двух последовательных максимумах имеет одинаковые знаки, нужно двигаться в сторону уменьшения ε (уменьшения x) с некоторым шагом по x . Не каждый дополнительный уровень энергии в переопределённом потенциале связан с резонансом, поэтому, если величина x достигает некоторого предельного значения x_{lim} , поиск

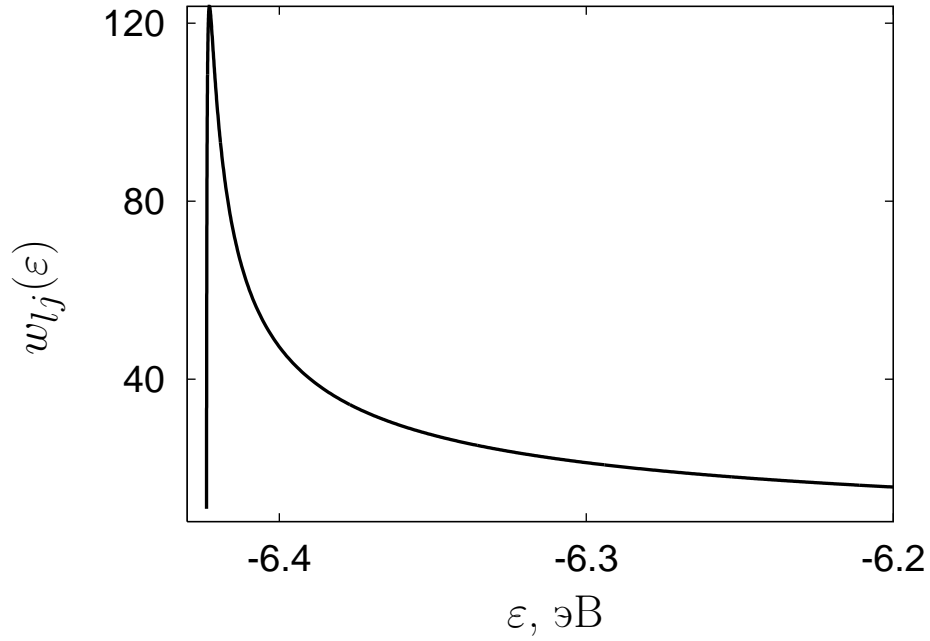


Рис. 8. Плотность состояний $w_{lj}(\epsilon)$ в резонансе с $l = 0$. Расчёт проведён для алюминия при $T = 0.1$ эВ, $\rho = 2.45$ г/см³.

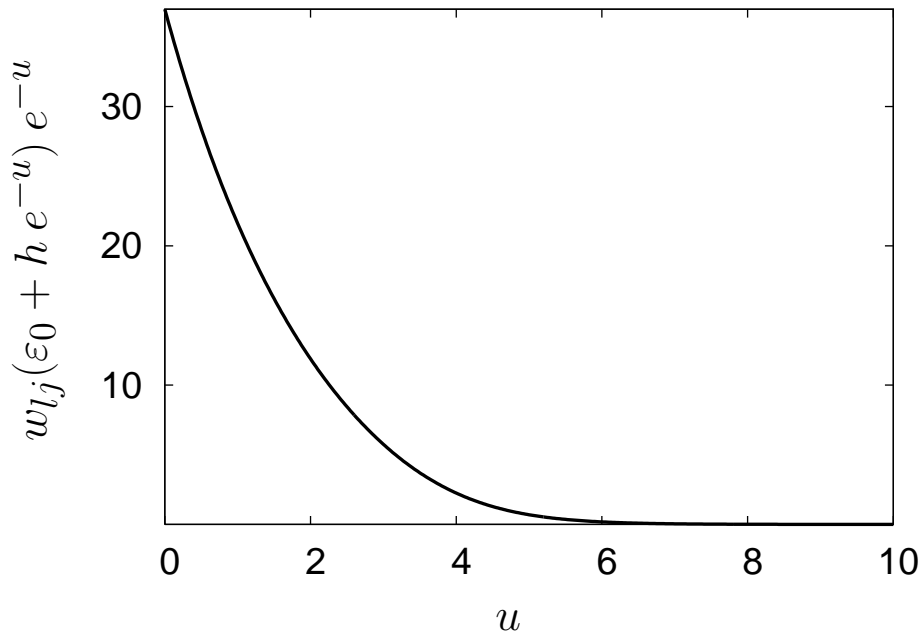


Рис. 9. Подынтегральная функция в (34) для резонанса с $l = 0$. Расчёт проведён для алюминия при $T = 0.1$ эВ, $\rho = 2.45$ г/см³.

резонанса прекращается. В данной работе величина x_{lim} определяется условием $x_{lim} = \ln \left(10^{-5} \cdot \frac{\tilde{\varepsilon} - \varepsilon_0}{\varepsilon_* - \varepsilon_0} \right)$. Если при уменьшении x от \tilde{x} до x_{lim} плотность состояний с $l = 0$ на некотором интервале значений x возрастает, то это указывает на наличие резонанса.

Кроме того, резонанс с $l = 0$ необходимо учитывать, если для верхнего дискретного уровня энергии с $l = 0$ интеграл от квадрата волновой функции по объёму ячейки заметно меньше единицы.

Схему интегрирования плотности состояний с $l = 0$ запишем в виде, аналогичном (27):

$$\int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_{vkb}} N(\varepsilon) w_{lj}(\varepsilon) d\varepsilon = h \sum_{i=1}^{i_{max}} c_i N_i w_i. \quad (32)$$

Величины c_i и N_i определяются по формулам (30), (28). При отсутствии резонанса с $l = 0$ полагаем $w_i = w_{lj}(\varepsilon_i)$, при наличии резонанса с $l = 0$

$$w_i = \frac{1}{n_i} \sum_{k=1}^{n_i} w \left(\varepsilon_{i-1} + \frac{k h}{n_i} \right), \quad i \geq 2. \quad (33)$$

Параметр n_i имеет максимальное значение при $i = 2$ и убывает с увеличением i . При вычислении величины w_1 в этом случае делается замена переменных

$$u = \ln \frac{h}{\varepsilon - \varepsilon_0} \Rightarrow w_1 = \frac{1}{h} \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_0+h} w_{lj}(\varepsilon) d\varepsilon = \int_0^{\infty} w_{lj}(\varepsilon_0 + h e^{-u}) e^{-u} du. \quad (34)$$

Замена переменных (34) позволяет описать плотность состояний с $l = 0$ вблизи $\varepsilon = \varepsilon_0$. График подынтегральной функции в (34) для резонанса на рис.8 показан на рис.9.

4. Результаты расчётов

В настоящей работе давление вычисляется как сумма электронной и ионной составляющих. Для вычисления электронного давления используется формула [2]

$$P = \left(\frac{c}{4\pi r_0^2} \sum_{\nu} n_{\nu} (G_{\nu} F'_{\nu} - F_{\nu} G'_{\nu}) - \frac{1}{4} \rho \left(\frac{3\rho}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \right) \Big|_{r=r_0} =$$

$$= \frac{c}{4\pi r_0^2} \left(\sum_{nlj} (2j+1) N(\varepsilon_{nlj}) (G_{nlj}(r_0) F'_{nlj}(r_0) - F_{nlj}(r_0) G'_{nlj}(r_0)) + \right.$$

$$\begin{aligned}
 & + \sum_{lj} (2j+1) \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_{vkb}} N(\varepsilon) (G_{\varepsilon lj}(r_0) F'_{\varepsilon lj}(r_0) - F_{\varepsilon lj}(r_0) G'_{\varepsilon lj}(r_0)) \Big) + \\
 & + \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} \theta^{\frac{5}{2}} \int_{y_0(r_0)}^{\infty} \frac{y^{\frac{3}{2}} dy}{1 + \exp\left(y - \frac{V(r_0) + \mu}{\theta}\right)} - \frac{1}{4} \rho(r_0) \left(\frac{3\rho(r_0)}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}, \quad (35)
 \end{aligned}$$

где $y_0(r) = \max\left(0, \frac{\varepsilon_{vkb} + V(r)}{\theta}\right)$.

Электронная энергия вычисляется как сумма кинетической энергии электронов, энергии кулоновского взаимодействия электронов с ядром и между собой и обменной энергии:

$$\begin{aligned}
 E = \sum_{\nu} n_{\nu} \int (\varepsilon_{\nu} + V(r)) |\psi_{\nu}(\vec{r})|^2 d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r) \rho(r_1)}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} d\vec{r}_1 - \int \frac{Z}{r} \rho(r) d\vec{r} - \\
 - \int \rho \varepsilon_{ex}(\rho) d\vec{r} - E_0 = \sum_{nlj} (2j+1) N(\varepsilon_{nlj}) \int_0^{r_0} (\varepsilon_{nlj} + V(r)) (F_{nlj}^2(r) + G_{nlj}^2(r)) dr + \\
 + \sum_{lj} (2j+1) \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_{vkb}} d\varepsilon N(\varepsilon) \int_0^{r_0} (\varepsilon + V(r)) (F_{\varepsilon lj}^2(r) + G_{\varepsilon lj}^2(r)) dr + \\
 + \frac{4\sqrt{2}}{\pi} \theta^{\frac{5}{2}} \int_0^{r_0} r^2 dr \int_{y_0(r)}^{\infty} \frac{y^{\frac{3}{2}} dy}{1 + \exp\left(y - \frac{V(r) + \mu}{\theta}\right)} - 2\pi \int_0^{r_0} \left(\frac{Z}{r} + V(r) - \right. \\
 \left. - \left(\frac{3\rho(r)}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} - \nu\right) \rho(r) r^2 dr - 3\pi \int_0^{r_0} \rho(r) \left(\frac{3\rho(r)}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} r^2 dr - E_0. \quad (36)
 \end{aligned}$$

Величина E_0 выбирается для каждого вещества так, что при температуре $T = 0$ минимальная энергия равна нулю.

Для вычисления ионных составляющих давления и энергии используется модель однокомпонентной плазмы [1]. В соответствии с этой моделью

$$P_i = \left(1 + \frac{2\eta(2+\eta)}{(1-\eta)^2} + \frac{\Delta E_i}{3\theta}\right) \frac{\theta}{v}, \quad E_i = \frac{3}{2}\theta + \Delta E_i, \quad (37)$$

где $\eta = \left(\frac{r_*}{r_0}\right)^3$, r_* – эффективный радиус иона, определяемый из условия

$$4\pi \int_0^{r_*} \rho(r) r^2 dr = Z - Z_0. \quad (38)$$

Здесь

$$Z_0 = \frac{4}{3}\pi \bar{\rho} r_0^3, \quad (39)$$

а величина $\bar{\rho}$ определяется формулой (14). В дополнение к (38) ставится условие

$$r_* < \frac{2n^2}{Z_{nl}}, \quad (40)$$

где n, l – квантовые числа последней оболочки, на которой при нормальной плотности и $T = 0$ есть электроны, Z_{nl} – соответствующий такой оболочке эффективный заряд.

Поправка к внутренней энергии ионов имеет вид

$$\Delta E_i = \begin{cases} \Delta E_{\text{окп}}, & \text{если } \Delta E_{\text{окп}} < \frac{3}{2}\theta; \\ \frac{3}{2}\theta, & \text{если } \Delta E_{\text{окп}} \geq \frac{3}{2}\theta, \end{cases} \quad (41)$$

где

$$\Delta E_{\text{окп}} = \theta \Gamma^{\frac{3}{2}} \sum_{i=1}^4 \frac{a_i}{(b_i + \Gamma)^{\frac{i}{2}}} - \theta \Gamma a_1,$$

$$\Gamma = \frac{Z_0^2}{\theta r_0},$$

$$\begin{aligned} a_1 &= -0.895929, & b_1 &= 4.666486, \\ a_2 &= 0.11340656, & b_2 &= 13.675411, \\ a_3 &= -0.90872827, & b_3 &= 1.8905603, \\ a_4 &= 0.11614773, & b_4 &= 1.0277554. \end{aligned}$$

На рис.10 - 12 приведены изотермы удельной внутренней энергии, давления и среднего заряда иона (39) для урана в интервале температур 1 эВ – 1 кэВ и для температуры, равной нулю. При низких температурах для урана и других элементов с частично заполненными внутренними оболочками возникают проблемы при расчёте самосогласованного потенциала. Действительно, экспериментальная электронная конфигурация вблизи нормальной плотности для урана – $5f^3 6d^1 7s^2$. Но в приближении среднего атома при использовании статистики Ферми-Дирака при $T = 0$ невозможно получить

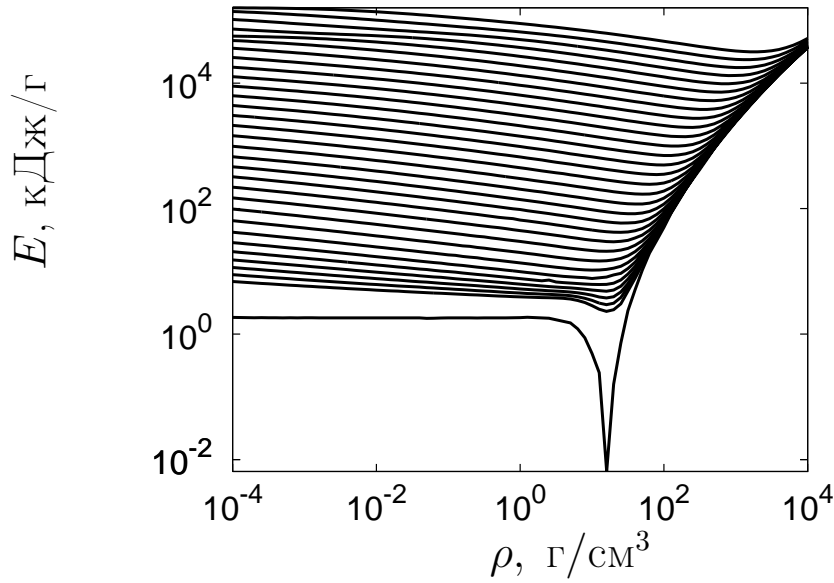


Рис. 10. Изотермы внутренней энергии для урана

такую конфигурацию, при которой уровни с энергией, меньшей химического потенциала, были бы заполнены лишь частично. Поэтому при $T = 0$ используется следующий приём: для дискретных уровней статистический вес $(2j + 1)$ меняется таким образом, чтобы воспроизвести экспериментальную конфигурацию. Например, для уровня $5f_{\frac{5}{2}}$ вместо значения $2j + 1 = 6$ используется значение 3, а для уровня $5f_{\frac{7}{2}}$ величина $2j + 1 = 8$ заменяется на 0. Таким образом, на уровне $5f$ оказываются 3 электрона. Такой метод позволяет добиться сходимости итераций при низких плотностях, но он может давать неудовлетворительные результаты в области перехода частично заполненных электронных оболочек в непрерывный спектр. При температурах выше $T = 1$ эВ такую методику для урана применять не нужно, потому что итерации сходятся и без изменения статистического веса.

При температуре $T = 0$ давление обращается в ноль при плотности 12 г/см^3 , а энергия имеет минимум при плотности 16 г/см^3 . Таким образом, расчётная нормальная плотность для урана, определённая как по минимуму энергии, так и по нулю давления, меньше экспериментальной (19.05 г/см^3).

Качество полученного уравнения состояния оценивается путём сравнения расчётных ударных адиабат с экспериментальными данными. Ударная адиабата, или адиабата Гюгонио, определяется множеством точек P, ρ , для которых выполняется соотношение (см. [1])

$$2(E - E_0) = (P + P_0) \left(\frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho} \right), \quad (42)$$

где E_0, P_0, ρ_0 — внутренняя энергия, давление и плотность невозмущённого

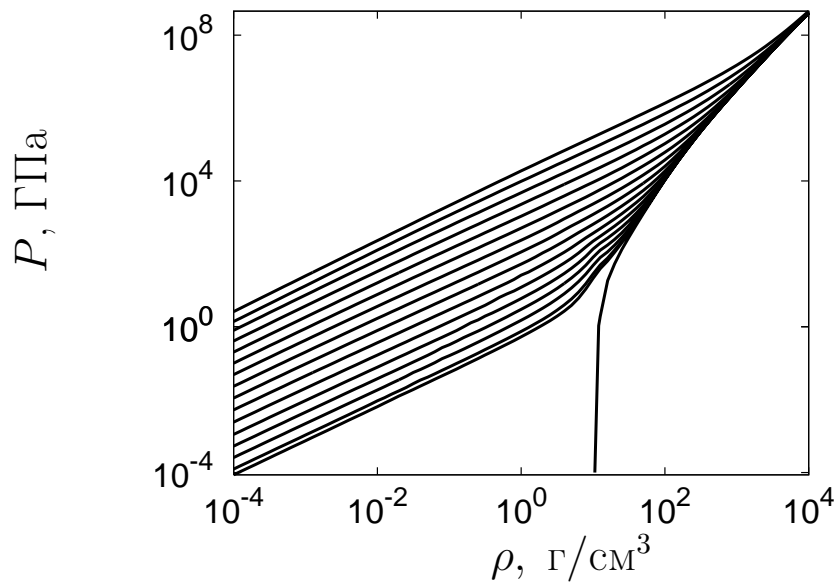


Рис. 11. Изотермы давления для урана

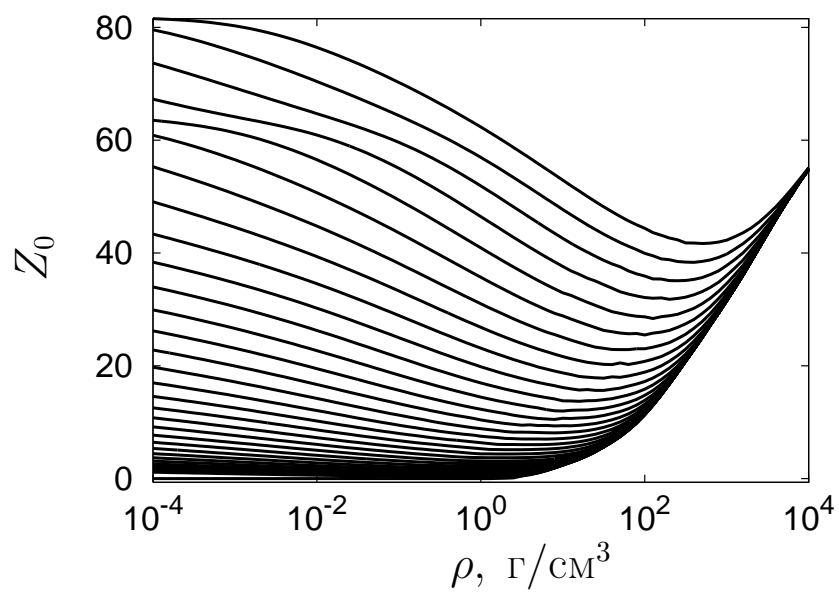


Рис. 12. Изотермы среднего заряда иона для урана

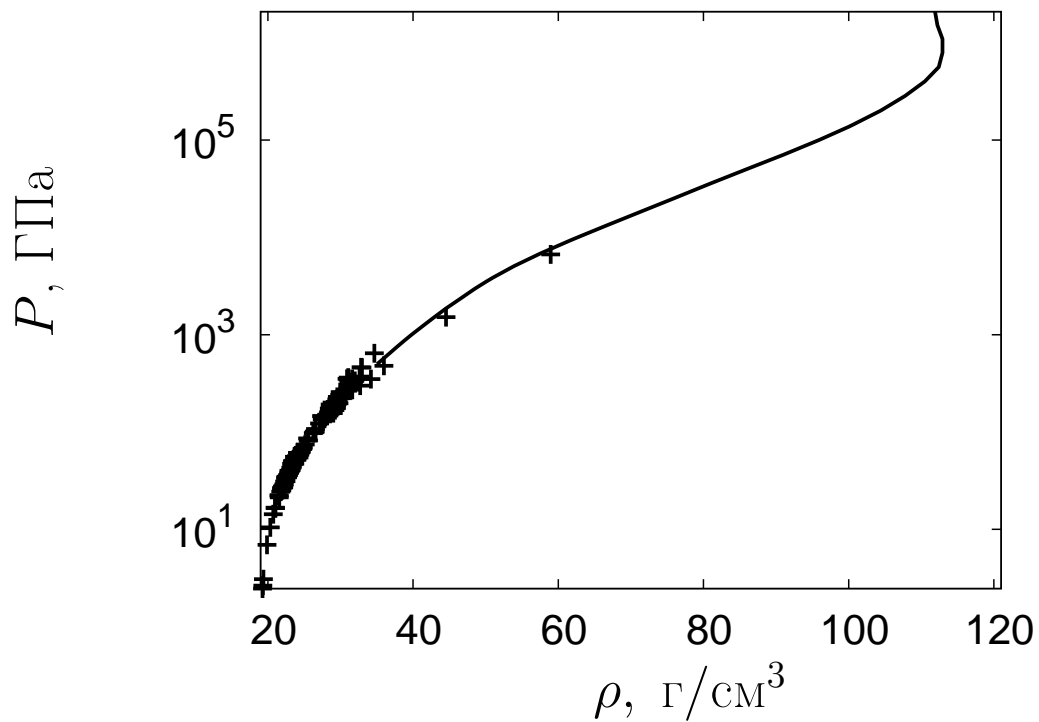


Рис. 13. Ударная адиабата для урана. Сплошная линия — результат расчёта, крестики — экспериментальные данные

вещества, E, P, ρ — соответствующие величины за фронтом ударной волны для сжатого вещества.

На рис.13 сравниваются ударная адиабата для урана, построенная на основе полученного уравнения состояния, и экспериментальные данные [8]. Как видно из рисунка, результаты расчёта находятся в хорошем соответствии с экспериментальными данными.

Список литературы

- [1] Никифоров А.Ф., Новиков В.Г., Уваров В.Б. Квантово-статистические модели высокотемпературной плазмы. Методы расчёта росселандовых пробегов и уравнений состояния. М. Физико-математическая литература, 2000.
- [2] Liberman D.A. Self-consistent field model for condensed matter. Phys.Rev.B, 1979, v.20, p.4981-4989.
- [3] More R.M. Pressure ionization, resonances, and the continuity of bound and free states. Advances in atomic and molecular physics, 1985, v.21, p.305-356.
- [4] Wilson B., Sonnad V., Isaacs W. Purgatorio — a new implementation of the Inferno algorithm. Journal of Quatitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2006, v.99, p.658 - 679.
- [5] Bar-Shalom A., Oreg J., Klapisch M. Eosta — an improved EOS quantum mechanical model in the STA opacity code. Journal of Quatitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2006, v.99, p.35 - 54.
- [6] Novikov V.G., Grushin A.S., Ovechkin A.A. Quasizones and resonances in the selfconsistent field models of dense plasma, in Physics of Extreme States of Matter-2009, Chernogolovka, 2009, p.157-159.
- [7] Новиков В.Г., Овечкин А.А. Роль резонансных состояний при выдавливании дискретных уровней в непрерывный спектр. ИПМ им.М.В.Келдыша РАН.Препринт № 31. М., 2009.
- [8] Бушман А.В., Ломоносов И.В., Хищенко К.В., Копышев В.П., Кузьменков Е.А., Коган В.Е., Левашов П.Р., Ломов И.Н. <http://teos.ficp.ac.ru/rusbank/> — база данных по ударному сжатию материалов и веществ.