



ИПМ им.М.В.Келдыша РАН • [Электронная библиотека](#)

[Препринты ИПМ](#) • [Препринт № 77 за 2009 г.](#)



[Новиков В.Г.](#), [Овечкин А.А.](#)

Вычисление давления в
модели ограниченного
атома

Рекомендуемая форма библиографической ссылки: Новиков В.Г., Овечкин А.А. Вычисление давления в модели ограниченного атома // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2009. № 77. 25 с. URL: <http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2009-77>

О р д е н а Л е н и н а
ИНСТИТУТ ПРИКЛАДНОЙ МАТЕМАТИКИ
им. М.В. Келдыша
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

ВЫЧИСЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ
В МОДЕЛИ ОГРАНИЧЕННОГО АТОМА

Москва

ВЫЧИСЛЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ В МОДЕЛИ ОГРАНИЧЕННОГО АТОМА

В.Г. Новиков, А.А. Овечкин

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

В работе обсуждается вопрос о вычислении давления в модели ограниченного атома. Показано, что использование для нахождения давления теоремы вириала приводит к термодинамически несогласованному уравнению состояния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, грант № 09-01-00881.

PRESSURE CALCULATIONS IN INFERNO MODEL

V.G. Novikov, A.A. Ovechkin

Preprint of The Keldysh Institute of Applied Mathematics, RAS

Calculation of pressure by using the INFERNO model is discussed. It is shown that using of the virial theorem for calculation of pressure leads to the thermodynamically inconsistent equation of state.

The work was supported by Russian Foundation for Basic Research, grant № 09-01-00881.

Содержание

Введение	4
1. Выражения для потенциала и плотности электронов в модели ограниченного атома	4
2. Формула для электронного давления по теореме вириала	6
3. Квазиклассическое выражение для давления электронов непрерывного спектра	9
4. Вывод формулы для давления дифференцированием свободной энергии	11
5. Нерелятивистский предел	18
6. Сравнение различных приближений для давления	20
Список литературы	23

Введение

Выражения для давления и других термодинамических величин в моделях самосогласованного поля можно получать различными способами. Термодинамически согласованные величины удобнее всего получать исходя из свободной энергии Гельмгольца, в частности, для давления имеем

$$P = -\frac{\partial F}{\partial v}, \quad (1)$$

где F — свободная энергия, v — объём. Такой подход не всегда приводит к аналитическим выражениям, удобным в расчётах. Поэтому на практике используются и другие способы получения давления. Наиболее распространённым является применение теоремы вириала для кулоновских систем:

$$3Pv = 2E_k + E_p, \quad (2)$$

где E_k — кинетическая энергия, E_p — потенциальная энергия.

Формула (2) даёт, как правило, удобные в расчётах аналитические выражения для давления. Однако соотношение (2) обычно выполняется лишь приближённо в силу допущений, применяемых в моделях, поэтому требуется дополнительный анализ полученных формул для термодинамических величин с точки зрения их точности и термодинамической согласованности. Условия термодинамической согласованности имеют большое значение, например, при использовании уравнений состояния в газодинамических расчётах [1].

В данной работе рассматривается вычисление давления в модели ограниченного атома [2] и показывается, что при использовании для вычисления давления формулы из работы [2] равенство (1) выполняется лишь приближённо.

1. Выражения для потенциала и плотности электронов в модели ограниченного атома

В модели ограниченного атома, как и в ряде других моделей самосогласованного поля, рассматривается ион со средними числами заполнения в электронейтральной сферической атомной ячейке радиуса r_0 . Существуют два варианта модели ограниченного атома [2]. В рассматриваемом в данной работе варианте модели 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. Для нахождения энергетического спектра и волновых функций электронов решается система

уравнений Дирака:

$$F' + \frac{\varkappa}{r} F = \alpha \left(\varepsilon + V + \frac{2}{\alpha^2} \right) G, \quad (3)$$

$$G' - \frac{\varkappa}{r} G = -\alpha (\varepsilon + V) F, \quad (4)$$

где $F(r)$ и $G(r)$ – большая и малая радиальные компоненты волновой функции, α – постоянная тонкой структуры, а величина \varkappa определяется формулой

$$\varkappa = -2(j - l) \left(j + \frac{1}{2} \right). \quad (5)$$

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

Выражение для потенциала имеет вид [2]:

$$V(r) = \begin{cases} \frac{Z}{r} - \int_{r_1 < r_0} \frac{\rho(r_1) d\vec{r}_1}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} + \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} + \nu, & r < r_0; \\ \left(\frac{3\bar{\rho}}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} = V_\infty, & r > r_0, \end{cases} \quad (6)$$

где Z – заряд ядра, $\bar{\rho}$ – средняя плотность электронов за пределами ячейки,

$$\nu = \frac{1}{4} \left(\left(4 - \frac{\bar{\rho}}{\rho(r_0)} \right) \left(\frac{3\bar{\rho}}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} - 3 \left(\frac{3\rho(r_0)}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \right). \quad (7)$$

Заметим, что, так как $\rho(r_0) \neq \bar{\rho}$, потенциал, определённый согласно (6), 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.

Электронная плотность определяется по волновым функциям:

$$\rho(r) = \frac{1}{4\pi r^2} \left(\sum_{nlj} (2j + 1) N(\varepsilon_{nlj}) (F_{nlj}^2(r) + G_{nlj}^2(r)) + \sum_{lj} (2j + 1) \int_{\varepsilon_0}^{\infty} N(\varepsilon) (F_{\varepsilon lj}^2(r) + G_{\varepsilon lj}^2(r)) d\varepsilon \right), \quad (8)$$

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

$$F_{\varepsilon}(r) \simeq \sqrt{\frac{\tilde{k}}{\pi(\varepsilon - \varepsilon_0)}} \sin(\tilde{k}r + \varphi_0) \text{ при } r \rightarrow \infty, \quad (9)$$

где $\tilde{k}(\varepsilon) = \sqrt{(\varepsilon - \varepsilon_0)(2 + \alpha^2(\varepsilon - \varepsilon_0))}$, φ_0 — некоторый сдвиг фазы. Условие (9) соответствует нормировке на δ -функцию по энергии (см. [5]):

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

2. Формула для электронного давления по теореме вириала

В работе [2] для вычисления электронного давления использована теорема вириала и в результате получено следующее выражение для давления:

$$3Pv = \frac{c}{2} \sum_{\nu} n_{\nu} \int_{r=r_0}^{\infty} (\psi_{\nu}^* \vec{\alpha} (\vec{r} \vec{p}) \psi_{\nu} + \text{к.с.}) d\vec{S} + \int_{r=r_0}^{\infty} \rho^2 \frac{d\varepsilon_{ex}}{d\rho} \vec{r} d\vec{S}. \quad (10)$$

Здесь $c = \frac{1}{\alpha} \approx 137.036$ — скорость света в атомных единицах, $v = \frac{4}{3}\pi r_0^3$ — объём атомной ячейки, ε_{ex} — обменная энергия на один электрон, $\vec{p} = -i\nabla$, $\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix}$, $\vec{\sigma}$ — сигма-матрицы Паули, $n_{\nu} = N(\varepsilon_{\nu})$, ψ_{ν} — одноэлектронные волновые функции, и суммирование по ν означает суммирование по квантовым числам l , j , m и суммирование по главному квантовому числу n для состояний дискретного спектра или интегрирование по энергии для состояний непрерывного спектра. Символ * означает эрмитовое сопряжение.

В работе [2] используется выражение для обменной энергии, справедливое при температуре $T = 0$:

$$E_{ex} = \int_{r < r_0} \rho(r) \varepsilon_{ex} d\vec{r}, \quad \varepsilon_{ex} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (11)$$

Представим давление в (10) в виде суммы кинетического и обменного давления:

$$P = P_1 + P_{ex}.$$

Для обменного давления с учётом (11) получим:

$$P_{ex} = \frac{1}{4\pi r_0^3} \int_{r=r_0} \rho^2 \frac{d\varepsilon_{ex}}{d\rho} \vec{r} d\vec{S} = -\frac{1}{4} \rho(r_0) \left(\frac{3\rho(r_0)}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (12)$$

Формула (10) получена с помощью теоремы вириала. Упростим выражение (10), используя уравнение Дирака:

$$-i c (\vec{\alpha} \nabla) \psi = (\varepsilon + V - c^2 (\beta - 1)) \psi, \quad (13)$$

где $\beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}$, I – единичная матрица размером 2×2 . Как будет видно из дальнейших вычислений, величина $\int_{r=r_0} \psi_\nu^* \vec{\alpha} (\vec{r} \vec{p}) \psi_\nu d\vec{S}$ вещественна, поэтому

$$P_1 = -\frac{ic}{4\pi r_0^3} \sum_\nu n_\nu \int_{r=r_0} \psi_\nu^* \vec{\alpha} (\vec{r} \nabla) \psi_\nu d\vec{S} = -\frac{ic}{4\pi r_0^3} \sum_\nu n_\nu \int_{r=r_0} \psi_\nu^* \vec{\alpha} r \frac{\partial \psi_\nu}{\partial r} d\vec{S}. \quad (14)$$

Используя формулу Остроградского-Гаусса, получим

$$\begin{aligned} & -i c \int_{r=r_0} \psi_\nu^* \vec{\alpha} (\vec{r} \nabla) \psi_\nu d\vec{S} = -i c \int_{r<r_0} \nabla (\psi_\nu^* \vec{\alpha} (\vec{r} \nabla) \psi_\nu) d\vec{r} = \\ & = -i c \int_{r<r_0} (\nabla \psi_\nu^*) \vec{\alpha} r \frac{\partial \psi_\nu}{\partial r} d\vec{r} - i c \int_{r<r_0} \psi_\nu^* \vec{\alpha} \nabla \psi_\nu d\vec{r} - i c \int_{r<r_0} \psi_\nu^* \vec{\alpha} r \frac{\partial \nabla \psi_\nu}{\partial r} d\vec{r}. \end{aligned} \quad (15)$$

Умножая уравнение (13) слева на ψ_ν^* , получим

$$-i c \psi_\nu^* (\vec{\alpha} \nabla) \psi_\nu = (\varepsilon_\nu + V) |\psi_\nu|^2 - c^2 \psi_\nu^* (\beta - 1) \psi_\nu. \quad (16)$$

Умножим эрмитово сопряжённое уравнение (13) справа на $r \frac{\partial \psi_\nu}{\partial r}$. Тогда

$$-i c (\nabla \psi_\nu^*) \vec{\alpha} r \frac{\partial \psi_\nu}{\partial r} = -\psi_\nu^* (\varepsilon_\nu + V - c^2 (\beta - 1)) r \frac{\partial \psi_\nu}{\partial r}. \quad (17)$$

Дифференцируя уравнение (13) по r и умножая результат слева на $r \psi_\nu^*$, имеем

$$-i c \psi_\nu^* \vec{\alpha} r \frac{\partial \nabla \psi_\nu}{\partial r} = r V' |\psi_\nu|^2 + \psi_\nu^* (\varepsilon_\nu + V - c^2 (\beta - 1)) r \frac{\partial \psi_\nu}{\partial r} \quad (18)$$

Складывая уравнения (16) - (18), подставляя результат в (15), а затем в (14), получим

$$\begin{aligned} P_1 &= \frac{1}{4\pi r_0^3} \sum_{\nu} n_{\nu} \int_{r < r_0} ((\varepsilon_{\nu} + V + r V') |\psi_{\nu}|^2 - c^2 \psi_{\nu}^* (\beta - 1) \psi_{\nu}) d\vec{r} = \\ &= \frac{1}{4\pi r_0^3} \sum_{\nu} n_{\nu} \int_0^{r_0} ((\varepsilon_{\nu} + V + r V') (F_{\nu}^2 + G_{\nu}^2) + 2c^2 G_{\nu}^2) dr. \end{aligned} \quad (19)$$

Здесь использованы следующие равенства (см. [5]):

$$\begin{aligned} \sum_m (|\psi_1|^2 + |\psi_2|^2) &= \frac{2j+1}{4\pi r^2} F_{\varepsilon l j}^2 = \frac{1}{4\pi r^2} \sum_m F_{\varepsilon l j}^2; \\ \sum_m (|\psi_3|^2 + |\psi_4|^2) &= \frac{2j+1}{4\pi r^2} G_{\varepsilon l j}^2 = \frac{1}{4\pi r^2} \sum_m G_{\varepsilon l j}^2, \end{aligned}$$

где $\psi = (\psi_1 \psi_2 \psi_3 \psi_4)^T$, $|\psi|^2 = \sum_{i=1}^4 |\psi_i|^2$.

Радиальные части волновых функций удовлетворяют системе уравнений (3)-(4). Продифференцируем уравнение (3) по r , умножим результат на $r G$, и вычтем из полученного уравнения уравнение (3), умноженное на $(r G' - G)$. Получим

$$r G F'' - r F' G' + G F' + \varkappa (G F' - F G') = \alpha (\varepsilon + V + r V') G^2 + \frac{2}{\alpha} G^2. \quad (20)$$

Продифференцируем теперь уравнение (4) по r , умножим результат на $r F$ и вычтем из полученного уравнения уравнение (4), умноженное на $(r F' - F)$. Имеем

$$r F G'' - r F' G' + G' F + \varkappa (G F' - F G') = -\alpha (\varepsilon + V + r V') F^2. \quad (21)$$

Вычитая из уравнения (20) уравнение (21), получим

$$(\varepsilon_{\nu} + V + r V') (F_{\nu}^2 + G_{\nu}^2) = c \frac{d}{dr} (r (G_{\nu} F'_{\nu} - F_{\nu} G'_{\nu})) - 2c^2 G_{\nu}^2. \quad (22)$$

Подставляя (22) в (19), приходим к результату:

$$P_1 = \frac{c}{4\pi r_0^2} \sum_{\nu} n_{\nu} (G_{\nu}(r_0) F'_{\nu}(r_0) - F_{\nu}(r_0) G'_{\nu}(r_0)). \quad (23)$$

Таким образом, формула для давления из работы [2] имеет вид

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

$$\begin{aligned}
 &= \frac{c}{4\pi r_0^2} \left(\sum_{nlj} (2j+1) N(\varepsilon_{nlj}) (G_{nlj}(r_0) F'_{nlj}(r_0) - F_{nlj}(r_0) G'_{nlj}(r_0)) + \right. \\
 &\quad \left. + \sum_{lj} (2j+1) \int_{\varepsilon_0}^{\infty} N(\varepsilon) (G_{\varepsilon lj}(r_0) F'_{\varepsilon lj}(r_0) - F_{\varepsilon lj}(r_0) G'_{\varepsilon lj}(r_0)) d\varepsilon \right) - \\
 &\quad - \frac{1}{4} \rho(r_0) \left(\frac{3\rho(r_0)}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}. \tag{24}
 \end{aligned}$$

3. Квазиклассическое выражение для давления электронов непрерывного спектра

Пусть при энергиях ε выше некоторого значения ε_{vkb} используется квазиклассическое приближение. Интеграл по энергии в (24) в пределах от ε_0 до ε_{vkb} будем вычислять по волновым функциям. Величину

$$P_{vkb} = \frac{c}{4\pi r_0^2} \sum_{lj} (2j+1) \int_{\varepsilon_{vkb}}^{\infty} N(\varepsilon) (G_{\varepsilon lj}(r_0) F'_{\varepsilon lj}(r_0) - F_{\varepsilon lj}(r_0) G'_{\varepsilon lj}(r_0)) d\varepsilon \tag{25}$$

вычислим, используя квазиклассическое приближение для радиальных компонент волновых функций (см. [5]):

$$\left\{ \begin{array}{l} F_{\varepsilon}(r) \approx \sqrt{\frac{\alpha \eta}{\pi \bar{k}}} \sin\left(\xi + \frac{\pi}{4}\right), \\ G_{\varepsilon}(r) \approx \sqrt{\frac{\alpha \left(\bar{k}^2 + \left(\frac{\eta'}{2\eta} + \frac{\varkappa}{r}\right)^2\right)}{\pi \eta \bar{k}}} \cos\left(\xi + \frac{\pi}{4} - \delta\right), \quad r > \tilde{r}. \end{array} \right. \tag{26}$$

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 ($\bar{k}(\tilde{r}) = 0$), $\text{tg } \delta = \frac{\eta'/(2\eta) + \varkappa/r}{\bar{k}}$.

Для электронов непрерывного спектра релятивистские поправки обычно малы. Поэтому, переходя к нерелятивистскому пределу $\alpha \rightarrow 0$, имеем:

$$\bar{k}^2(r) = 2(\varepsilon + V(r)) - \frac{(l + \frac{1}{2})^2}{r^2}, \quad \text{tg } \delta = \frac{\varkappa}{r \bar{k}}, \quad \eta = \frac{2}{\alpha}. \tag{27}$$

Сделаем следующие предположения:

1. $\varkappa \gg 1$ ($l \gg 1$) $\Rightarrow 2j + 1 \approx 2l + 1$ (основной вклад дают волновые функции с большими l),

2. $\varepsilon + V(r_0) \gg \frac{(l + \frac{1}{2})^2}{r_0^2} \approx \left(\frac{\varkappa}{r_0}\right)^2 \Rightarrow \bar{k}(r_0) \gg \frac{\varkappa}{r_0} \Rightarrow \delta(r_0) \ll 1$ (основной вклад дают волновые функции с большими энергиями, для которых точка поворота находится далеко от границы ячейки).

Тогда в квазиклассическом приближении

$$F_\varepsilon(r) \approx \sqrt{\frac{\alpha \eta}{\pi \bar{k}}} \sin\left(\xi + \frac{\pi}{4}\right), \quad (28)$$

$$G_\varepsilon(r) \approx \sqrt{\frac{\alpha \bar{k}}{\pi \eta}} \cos\left(\xi + \frac{\pi}{4}\right), \quad (29)$$

$$G_\varepsilon(r_0) F'_\varepsilon(r_0) - F_\varepsilon(r_0) G'_\varepsilon(r_0) \approx \frac{\alpha}{\pi} \bar{k}(r_0). \quad (30)$$

Поэтому

$$\begin{aligned} P_{vkb} &\approx \frac{1}{4\pi^2 r_0^2} \sum_{lj} (2j + 1) \int_{\varepsilon_{vkb}}^{\infty} \frac{\bar{k}(r_0) d\varepsilon}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{\theta}\right)} \approx \\ &\approx \frac{1}{2\pi^2 r_0^2} \sum_l (2l + 1) \int_{\varepsilon_{vkb}}^{\infty} \frac{\bar{k}(r_0) d\varepsilon}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{\theta}\right)}. \end{aligned} \quad (31)$$

Введём переменную $y = \frac{(l + \frac{1}{2})^2}{r_0^2}$, $0 < y < 2(\varepsilon + V(r_0))$, и перейдём от суммирования по l к интегрированию по y :

$$\frac{1}{r_0^2} \sum_l (2l + 1) \bar{k}(r_0) \approx \int_0^{2(\varepsilon + V(r_0))} \sqrt{2(\varepsilon + V(r_0)) - y} dy = \frac{2}{3} (2(\varepsilon + V(r_0)))^{\frac{3}{2}}.$$

При этом учитываются такие энергии, что $\varepsilon + V(r_0) > 0$, $\varepsilon > \varepsilon_{vkb}$. Тогда, вводя переменную $x = \frac{\varepsilon + V(r_0)}{\theta}$ ($x > \frac{\varepsilon_{vkb} + V(r_0)}{\theta}$, $x > 0$), получим

$$P_{vkb} = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} \theta^{\frac{5}{2}} \int_{x_0(r_0)}^{\infty} \frac{x^{\frac{3}{2}} dx}{1 + \exp\left(x - \frac{V(r_0) + \mu}{\theta}\right)}, \quad x_0(r_0) = \max\left(0, \frac{\varepsilon_{vkb} + V(r_0)}{\theta}\right). \quad (32)$$

Выражение (32) совпадает с выражением для давления электронов непрерывного спектра в [5]. В пределе высоких температур и плотностей ($V(r_0) = \varepsilon_{vkb} = 0$) формула (32) переходит в давление по модели Томаса-Ферми:

$$P_{vkb} = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} \theta^{\frac{5}{2}} I_{\frac{3}{2}} \left(\frac{\mu}{\theta} \right),$$

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

4. Вывод формулы для давления дифференцированием свободной энергии

Чтобы понять, чем пренебрегается при вычислении давления по формуле (23), рассмотрим другой вывод формулы для давления. Для этого повторим приведённые в [6] выкладки применительно к релятивистскому случаю.

Выражение для свободной энергии имеет вид

$$\begin{aligned} F = E - \theta S = & \sum_{\nu} n_{\nu} \int \psi_{\nu}^*(\vec{r}) (c \vec{\alpha} \vec{p} + c^2 (\beta - 1) - V_a(r)) \psi_{\nu}(\vec{r}) d\vec{r} + \\ & + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}_1)}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} d\vec{r}_1 - \int \varphi(\rho) d\vec{r} + \\ & + \theta \sum_{\nu} w_{\nu} (n_{\nu} \ln n_{\nu} + (1 - n_{\nu}) \ln(1 - n_{\nu})), \end{aligned} \quad (33)$$

где E — внутренняя энергия, S — энтропия,

$$V_a(r) = \frac{Z}{r}, \quad (34)$$

$$w_{\nu} = \int_{r < r_0} |\psi_{\nu}(\vec{r})|^2 d\vec{r}, \quad (35)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\nu} n_{\nu} |\psi_{\nu}(\vec{r})|^2.$$

Все пространственные интегралы в (33) берутся по объёму ячейки ($r < r_0$). В рассматриваемой модели

$$\varphi(\rho) = \frac{3}{4} \rho \left(\frac{3\rho}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (36)$$

Введём обозначение для кулоновского потенциала

$$V_c(r) = V_a(r) - \int \frac{\rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} = V_a(r) - 4\pi \left(\frac{1}{r} \int_0^r (r')^2 \rho(r') dr' + \int_r^{r_0} r' \rho(r') dr' \right). \quad (37)$$

Чтобы явно выделить зависимость от радиуса ячейки r_0 , сделаем замену переменных

$$\begin{aligned} \vec{r} &= r_0 \vec{x}, \quad \bar{\psi}(\vec{x}) = r_0^{\frac{3}{2}} \psi(r_0 \vec{x}), \quad \bar{V}(x) = r_0 V(r_0 x), \\ \bar{\rho}(x) &= r_0^3 \rho(r_0 x), \quad \bar{\varphi}(\bar{\rho}) = r_0^4 \varphi(r_0^{-3} \bar{\rho}). \end{aligned} \quad (38)$$

Тогда выражение (33) принимает вид

$$\begin{aligned} F &= \sum_{\nu} n_{\nu} \int \left(\varepsilon_{\nu} + \frac{\bar{V}}{r_0} \right) |\bar{\psi}_{\nu}(\vec{x})|^2 d\vec{x} - \frac{1}{2r_0} \int (\bar{V}_c + \bar{V}_a) \bar{\rho} d\vec{x} - \\ & - \frac{1}{r_0} \int \bar{\varphi} d\vec{x} + \theta \sum_{\nu} w_{\nu} (n_{\nu} \ln n_{\nu} + (1 - n_{\nu}) \ln(1 - n_{\nu})). \end{aligned} \quad (39)$$

Так как $\frac{\partial F}{\partial v} = \frac{1}{4\pi r_0^2} \frac{\partial F}{\partial r_0}$, то $3P v = -r_0 \frac{\partial F}{\partial r_0}$.

Покажем, что производную по r_0 можно вносить под знак суммы по ν . При этом не будем рассматривать ситуацию, когда тот или иной уровень энергии переходит через границу непрерывного спектра. Рассмотрим, например, слагаемое

$$\begin{aligned} E_{\kappa} &= \sum_{\nu} E_{\kappa\nu} = \sum_{\nu} n_{\nu} \int \left(\varepsilon_{\nu} + \frac{\bar{V}}{r_0} \right) |\bar{\psi}_{\nu}(\vec{x})|^2 d\vec{x} = \\ &= \sum_{nlj} (2j+1) N(\varepsilon_{nlj}) \int_0^1 \left(\varepsilon_{nlj} + \frac{\bar{V}}{r_0} \right) (\bar{F}_{nlj}^2 + \bar{G}_{nlj}^2) dx + \\ &+ \sum_{lj} (2j+1) \int_{\varepsilon_0}^{\infty} N(\varepsilon) d\varepsilon \int_0^1 \left(\varepsilon + \frac{\bar{V}}{r_0} \right) (\bar{F}_{\varepsilon lj}^2 + \bar{G}_{\varepsilon lj}^2) dx. \end{aligned} \quad (40)$$

Дифференцирование (40) по r_0 даёт

$$\frac{\partial E_{\kappa}}{\partial r_0} = \sum_{nlj} (2j+1) \frac{\partial}{\partial r_0} \left(N(\varepsilon_{nlj}) \int_0^{r_0} \left(\varepsilon_{nlj} + \frac{\bar{V}}{r_0} \right) (\bar{F}_{nlj}^2 + \bar{G}_{nlj}^2) dx \right) +$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{lj} (2j+1) \int_{\varepsilon_0}^{\infty} d\varepsilon \frac{\partial}{\partial r_0} \left(N(\varepsilon) \int_0^1 \left(\varepsilon + \frac{\bar{V}}{r_0} \right) \left(\bar{F}_{\varepsilon lj}^2 + \bar{G}_{\varepsilon lj}^2 \right) dx \right) - \\
& - \frac{\partial \varepsilon_0}{\partial r_0} \sum_{lj} (2j+1) N(\varepsilon_0) \int_0^1 \left(\varepsilon_0 + \frac{\bar{V}}{r_0} \right) \left(\bar{F}_{\varepsilon_0 lj}^2 + \bar{G}_{\varepsilon_0 lj}^2 \right) dx = \\
& = \sum_{\nu} \frac{\partial}{\partial r_0} \left(n_{\nu} \int \left(\varepsilon_{\nu} + \frac{\bar{V}}{r_0} \right) |\bar{\psi}_{\nu}(\vec{x})|^2 d\vec{x} \right) - \\
& - \frac{\partial \varepsilon_0}{\partial r_0} \sum_{lj} (2j+1) N(\varepsilon_0) \int_0^1 \left(\varepsilon_0 + \frac{\bar{V}}{r_0} \right) \left(\bar{F}_{\varepsilon_0 lj}^2 + \bar{G}_{\varepsilon_0 lj}^2 \right) dx. \quad (41)
\end{aligned}$$

Но при $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_0$ волновая функция в пределах ячейки стремится к нулю, поэтому

$$\frac{\partial E_{\kappa}}{\partial r_0} = \sum_{\nu} \frac{\partial}{\partial r_0} \left(n_{\nu} \int \left(\varepsilon_{\nu} + \frac{\bar{V}}{r_0} \right) |\bar{\psi}_{\nu}(\vec{x})|^2 d\vec{x} \right) = \sum_{\nu} \frac{\partial E_{\kappa\nu}}{\partial r_0}. \quad (42)$$

Дифференцируя (39) по r_0 , имеем

$$\begin{aligned}
3Pv & = -r_0 \sum_{\nu} \frac{\partial n_{\nu}}{\partial r_0} \int \left(\varepsilon_{\nu} + \frac{\bar{V}}{r_0} \right) |\bar{\psi}_{\nu}(\vec{x})|^2 d\vec{x} - r_0 \sum_{\nu} n_{\nu} \int \frac{\partial}{\partial r_0} \left(\varepsilon_{\nu} + \frac{\bar{V}}{r_0} \right) \cdot \\
& \cdot |\bar{\psi}_{\nu}(\vec{x})|^2 d\vec{x} - r_0 \sum_{\nu} n_{\nu} \int \left(\varepsilon_{\nu} + \frac{\bar{V}}{r_0} \right) \frac{\partial}{\partial r_0} |\bar{\psi}_{\nu}(\vec{x})|^2 d\vec{x} - \\
& - \frac{1}{2r_0} \int (\bar{V}_c + \bar{V}_a) \bar{\rho} d\vec{x} + \frac{1}{2} \int \frac{\partial}{\partial r_0} (\bar{V}_c + \bar{V}_a) \bar{\rho} d\vec{x} + \frac{1}{2} \int (\bar{V}_a + \bar{V}_c) \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial r_0} d\vec{x} - \\
& - \frac{1}{r_0} \int \bar{\varphi} d\vec{x} + \int \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial r_0} d\vec{x} - r_0 \sum_{\nu} (\mu - \varepsilon_{\nu}) \frac{\partial (w_{\nu} n_{\nu})}{\partial r_0} - r_0 \theta \sum_{\nu} \ln(1 - n_{\nu}) \frac{\partial w_{\nu}}{\partial r_0}. \quad (43)
\end{aligned}$$

Так как $\sum_{\nu} n_{\nu} w_{\nu} = Z$, то

$$\mu \sum_{\nu} \frac{\partial}{\partial r_0} (n_{\nu} w_{\nu}) = 0. \quad (44)$$

Используем соотношение

$$\sum_{\nu} \frac{\partial n_{\nu}}{\partial r_0} \int \frac{\bar{V}}{r_0} |\bar{\psi}_{\nu}(\vec{x})|^2 d\vec{x} + \sum_{\nu} n_{\nu} \int \frac{\bar{V}}{r_0} \frac{\partial}{\partial r_0} |\bar{\psi}_{\nu}(\vec{x})|^2 d\vec{x} = \int \frac{\bar{V}}{r_0} \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial r_0} d\vec{x}. \quad (45)$$

Далее, преобразуем входящую в (43) величину

$$\begin{aligned} & \sum_{\nu} n_{\nu} \int \left(\frac{\partial}{\partial r_0} \left(\varepsilon_{\nu} + \frac{\bar{V}}{r_0} \right) \right) |\bar{\psi}_{\nu}(\vec{x})|^2 d\vec{x} = \\ & = \sum_{\nu} n_{\nu} \int_0^{r_0} \left(\frac{\partial}{\partial r_0} (\varepsilon_{\nu} + V) \right) (F_{\nu}^2 + G_{\nu}^2) dr. \end{aligned} \quad (46)$$

Для этого используем систему уравнений для радиальных компонент волновых функций:

$$F' + \frac{\varkappa}{r} F = \frac{1}{r_0} \frac{\partial F}{\partial x} + \frac{\varkappa}{r_0 x} F = \alpha \left(\varepsilon + V + \frac{2}{\alpha^2} \right) G, \quad (47)$$

$$G' - \frac{\varkappa}{r} G = \frac{1}{r_0} \frac{\partial G}{\partial x} - \frac{\varkappa}{r_0 x} G = -\alpha (\varepsilon + V) F. \quad (48)$$

Продифференцируем уравнение (47) по r_0 , умножим результат на $r_0 G$ и вычтем из полученного уравнения уравнение (47), умноженное на $\left(r_0 \frac{\partial G}{\partial r_0} - G \right)$.

В результате получим

$$\begin{aligned} r_0 \left(G \left(\frac{\partial F}{\partial r_0} \right)' - F' \frac{\partial G}{\partial r_0} \right) &= -r_0 \frac{\varkappa}{r} \left(G \frac{\partial F}{\partial r_0} - F \frac{\partial G}{\partial r_0} \right) + \\ &+ \alpha r_0 \left(\frac{\partial}{\partial r_0} (\varepsilon + V) \right) G^2 + \alpha \left(\varepsilon + V + \frac{2}{\alpha^2} \right) G^2. \end{aligned} \quad (49)$$

Дифференцируя уравнение (48) по r_0 , умножая результат на $r_0 F$ и вычитая из полученного уравнения уравнение (48), умноженное на $\left(r_0 \frac{\partial F}{\partial r_0} - F \right)$, имеем

$$\begin{aligned} r_0 \left(F \left(\frac{\partial G}{\partial r_0} \right)' - G' \frac{\partial F}{\partial r_0} \right) &= r_0 \frac{\varkappa}{r} \left(F \frac{\partial G}{\partial r_0} - G \frac{\partial F}{\partial r_0} \right) - \\ &- \alpha r_0 \left(\frac{\partial}{\partial r_0} (\varepsilon + V) \right) F^2 - \alpha (\varepsilon + V) F^2. \end{aligned} \quad (50)$$

Вычитая из уравнения (49) уравнение (50), приходим к равенству

$$r_0 \left(\frac{\partial}{\partial r_0} (\varepsilon + V) \right) (F^2 + G^2) = \frac{r_0}{\alpha} \left(G \frac{\partial F}{\partial r_0} - F \frac{\partial G}{\partial r_0} \right)' - (\varepsilon + V) (F^2 + G^2) - \frac{2}{\alpha^2} G^2. \quad (51)$$

Интегрируя (51) по радиусу, имеем

$$r_0 \sum_{\nu} n_{\nu} \int_0^{r_0} \left(\frac{\partial}{\partial r_0} (\varepsilon_{\nu} + V) \right) (F_{\nu}^2 + G_{\nu}^2) dr = c r_0 \sum_{\nu} n_{\nu} \left(G_{\nu} \frac{\partial F_{\nu}}{\partial r_0} - F_{\nu} \frac{\partial G_{\nu}}{\partial r_0} \right) \Big|_{r=r_0} - \sum_{\nu} n_{\nu} \int_0^{r_0} ((\varepsilon_{\nu} + V) (F_{\nu}^2 + G_{\nu}^2) + 2c^2 G_{\nu}^2) dr. \quad (52)$$

Из уравнения Пуассона следует, что $4\pi x \bar{\rho} = (x \bar{V}_c - x \bar{V}_a)''$. Используя это соотношение и интегрируя дважды по частям, получим:

$$\int \frac{\partial}{\partial r_0} (\bar{V}_c + \bar{V}_a) \bar{\rho} d\vec{x} = \int \frac{\partial}{\partial r_0} (\bar{V}_c - \bar{V}_a) \bar{\rho} d\vec{x} = \int \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial r_0} (\bar{V}_c - \bar{V}_a) d\vec{x}. \quad (53)$$

Здесь учтено, что $\frac{\partial \bar{V}_a}{\partial r_0} = 0$.

Подставляя в (43) соотношения (44), (45), (52) и (53), получим

$$\begin{aligned} 3P v = & - \int \bar{V} \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial r_0} d\vec{x} + \sum_{\nu} n_{\nu} \int_0^{r_0} ((\varepsilon_{\nu} + V) (F_{\nu}^2 + G_{\nu}^2) + 2c^2 G_{\nu}^2) dr - \\ & - c r_0 \sum_{\nu} n_{\nu} \left(G_{\nu} \frac{\partial F_{\nu}}{\partial r_0} - F_{\nu} \frac{\partial G_{\nu}}{\partial r_0} \right) \Big|_{r=r_0} - \frac{1}{2r_0} \int (\bar{V}_c + \bar{V}_a) \bar{\rho} d\vec{x} + \\ & + \frac{1}{2} \int \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial r_0} (\bar{V}_c - \bar{V}_a) d\vec{x} + \frac{1}{2} \int \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial r_0} (\bar{V}_c + \bar{V}_a) d\vec{x} - \frac{1}{r_0} \int \bar{\varphi} d\vec{x} + \\ & + \int \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial r_0} d\vec{x} - r_0 \theta \sum_{\nu} \ln(1 - n_{\nu}) \frac{\partial w_{\nu}}{\partial r_0}. \end{aligned} \quad (54)$$

Так как

$$\frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial r_0} = \frac{4}{r_0} \bar{\varphi} - \frac{3}{r_0} \bar{\rho} \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial \bar{\rho}} + \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial \bar{\rho}} \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial r_0} \quad (55)$$

и $\bar{V} = \bar{V}_c + \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial \bar{\rho}} + r_0 \nu$, где ν определяется формулой (7), то, учитывая, что

$$r_0 \nu \int \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial r_0} d\vec{x} = r_0 \nu \frac{\partial}{\partial r_0} \int \bar{\rho} d\vec{x} = 0,$$

получим, что слагаемые, содержащие производную $\frac{\partial \bar{\rho}}{\partial r_0}$ в (54), взаимно уничтожаются.

Возвращаясь к переменной r и используя равенство

$$12\pi \int_0^{r_0} \left(\varphi - \rho \frac{\partial \varphi}{\partial \rho} \right) r^2 dr = 4\pi r_0^3 \left(\varphi - \rho \frac{\partial \varphi}{\partial \rho} \right) \Big|_{r=r_0} + 4\pi \int_0^{r_0} r^3 \frac{d}{dr} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial \rho} \right) \rho dr, \quad (56)$$

а также очевидное соотношение

$$V' = V'_c + \frac{d}{dr} \frac{\partial \varphi}{\partial \rho},$$

получим

$$\begin{aligned} 3P v = & \sum_{\nu} n_{\nu} \int_0^{r_0} ((\varepsilon_{\nu} + V) (F_{\nu}^2 + G_{\nu}^2) + 2c^2 G_{\nu}^2) dr - \\ & - cr_0 \sum_{\nu} n_{\nu} \left(G_{\nu} \frac{\partial F_{\nu}}{\partial r_0} - F_{\nu} \frac{\partial G_{\nu}}{\partial r_0} \right) \Big|_{r=r_0} - \frac{1}{2} \int (V_c + V_a) \rho d\vec{r} + \int r(V' - V'_c) \rho d\vec{r} + \\ & + 4\pi r_0^3 \left(\varphi - \rho \frac{\partial \varphi}{\partial \rho} \right) \Big|_{r=r_0} - r_0 \theta \sum_{\nu} \ln(1 - n_{\nu}) \frac{\partial w_{\nu}}{\partial r_0}. \end{aligned} \quad (57)$$

С учётом выражений (34) для $V_a(r)$ и (37) для $V_c(r)$ имеем

$$\begin{aligned} 2\pi \int_0^{r_0} (V_c + V_a + 2r V'_c) r^2 \rho(r) dr = & -8\pi^2 \left(- \int_0^{r_0} r \rho(r) dr \int_0^r (r')^2 \rho(r') dr' + \right. \\ & \left. + \int_0^{r_0} r^2 \rho(r) dr \int_r^{r_0} r' \rho(r') dr' \right) = 0. \end{aligned} \quad (58)$$

Используя (22), получим

$$\begin{aligned} & \sum_{\nu} n_{\nu} \int_0^{r_0} ((\varepsilon_{\nu} + V) (F_{\nu}^2 + G_{\nu}^2) + 2c^2 G_{\nu}^2) dr + \int r V' d\vec{r} = \sum_{\nu} n_{\nu} \cdot \\ & \cdot \int_0^{r_0} ((\varepsilon_{\nu} + V + r V') (F_{\nu}^2 + G_{\nu}^2) + 2c^2 G_{\nu}^2) dr = cr_0 \sum_{\nu} n_{\nu} (F'_{\nu} G_{\nu} - G'_{\nu} F_{\nu}) \Big|_{r=r_0}. \end{aligned} \quad (59)$$

Объединяя (57) и (59), используя (58) и учитывая (36), приходим к результату:

$$P = \left(\frac{c}{4\pi r_0^2} \sum_{\nu} n_{\nu} \left(G_{\nu} F'_{\nu} - F_{\nu} G'_{\nu} - \left(G_{\nu} \frac{\partial F_{\nu}}{\partial r_0} - F_{\nu} \frac{\partial G_{\nu}}{\partial r_0} \right) \right) - \frac{1}{4} \rho \left(\frac{3\rho}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \right) \Big|_{r=r_0} - \frac{\theta}{4\pi r_0^2} \sum_{\nu} \ln(1 - n_{\nu}) \frac{\partial w_{\nu}}{\partial r_0}. \quad (60)$$

Если в выражении (60) пренебречь слагаемыми, содержащими дифференцирование по r_0 , то (60) переходит в формулу (24).

Выразим теперь производную $\frac{\partial G}{\partial r_0}$ из уравнения (3):

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial r_0} = & -\frac{G}{r_0} \left(1 + \frac{\alpha^2}{2 \left(1 + \frac{\alpha^2}{2} (\varepsilon + V) \right)} r_0 \frac{\partial}{\partial r_0} (\varepsilon + V) \right) + \\ & + \frac{\alpha}{2 \left(1 + \frac{\alpha^2}{2} (\varepsilon + V) \right)} \left(\left(\frac{\partial F}{\partial r_0} \right)' + \frac{\kappa}{r} \frac{\partial F}{\partial r_0} \right). \end{aligned} \quad (61)$$

Тогда

$$\begin{aligned} F \frac{\partial G}{\partial r_0} - G \frac{\partial F}{\partial r_0} = & -\frac{F G}{r_0} \left(1 + \frac{\alpha^2}{2 \left(1 + \frac{\alpha^2}{2} (\varepsilon + V) \right)} r_0 \frac{\partial}{\partial r_0} (\varepsilon + V) \right) + \\ & + \frac{\alpha}{2 \left(1 + \frac{\alpha^2}{2} (\varepsilon + V) \right)} \left(F \left(\frac{\partial F}{\partial r_0} \right)' - F' \frac{\partial F}{\partial r_0} \right). \end{aligned} \quad (62)$$

Допустим, что, во-первых, в выражении (62) можно пренебречь величиной $F \left(\frac{\partial F}{\partial r_0} \right)' - F' \frac{\partial F}{\partial r_0}$, и, во-вторых, $\alpha^2 r_0 \frac{\partial}{\partial r_0} (\varepsilon + V) \ll 1$. Тогда, если в (60) можно также пренебречь слагаемым $\frac{\theta}{4\pi r_0^2} \sum_{\nu} \ln(1 - n_{\nu}) \frac{\partial w_{\nu}}{\partial r_0}$, выражение для давления принимает вид:

$$P = \left(\frac{c}{4\pi r_0^2} \sum_{\nu} n_{\nu} \left(G_{\nu} F'_{\nu} - F_{\nu} G'_{\nu} - \frac{1}{r_0} F_{\nu} G_{\nu} \right) - \frac{1}{4} \rho \left(\frac{3\rho}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \right) \Big|_{r=r_0}. \quad (63)$$

Отметим, что при добавлении в формулу для давления величины $\frac{1}{r_0} F(r_0) G(r_0)$ выражение (32) не меняется, так как, согласно (28)-(29), в квазиклассическом приближении

$$F_\varepsilon(r) G_\varepsilon(r) \approx \frac{\alpha}{2\pi} \sin\left(2\xi + \frac{\pi}{2}\right),$$

и при суммировании по l и интегрировании по энергии величину $\sin\left(2\xi + \frac{\pi}{2}\right)$ можно заменить на её среднее значение, равное нулю.

5. Нерелятивистский предел

Получим нерелятивистские формулы для давления исходя из (60), (24), (63). Рассмотрим сначала формулу (24). В нерелятивистском пределе (при $\alpha \rightarrow 0$) система уравнений (3), (4) переходит в

$$F' + \frac{\varkappa}{r} F = \frac{2}{\alpha} G, \quad (64)$$

$$G' - \frac{\varkappa}{r} G = -\alpha (\varepsilon + V) F. \quad (65)$$

Исключая из уравнений (64), (65) функцию $G(r)$, для $F(r)$ получаем уравнение Шрёдингера:

$$F'' + \left(2(\varepsilon + V) - \frac{l(l+1)}{r^2}\right) F = 0. \quad (66)$$

Здесь учтено, что, согласно (5), $\varkappa(\varkappa+1) = l(l+1)$. Следовательно, при $\alpha \rightarrow 0$ большая радиальная компонента релятивистской волновой функции $F_{\varepsilon lj}(r)$ переходит в радиальную компоненту нерелятивистской волновой функции $R_{\varepsilon l}(r)$. Из (64), (65) следует, что $G(r)$ имеет первый порядок малости по α .

Рассмотрим выражение

$$\frac{1}{\alpha} (F'_\nu G_\nu - G'_\nu F_\nu), \quad (67)$$

входящее в (24). Исключая из (67) с помощью (64) функцию $G(r)$, получим

$$\frac{1}{\alpha} (F'_\nu G_\nu - G'_\nu F_\nu) = \frac{1}{2} \left((F'_\nu)^2 - F_\nu F''_\nu + \frac{\varkappa}{r^2} F_\nu^2 \right) \rightarrow \frac{1}{2} \left((R'_\nu)^2 - R_\nu R''_\nu + \frac{\varkappa}{r^2} R_\nu^2 \right) \quad (68)$$

при $\alpha \rightarrow 0$. Просуммируем (68) по j и m при заданном l . Учитывая, что

$$\sum_{ljm} \frac{\varkappa}{r^2} R_{\varepsilon l}^2 = \frac{1}{r^2} \sum_l ((2l+2)(-l-1) + 2l \cdot l) R_{\varepsilon l}^2 =$$

$$= -\frac{2}{r^2} \sum_l (2l+1) R_{\varepsilon l}^2 = -\frac{2}{r^2} \sum_{lm_l} R_{\varepsilon l}^2 \quad (m_l = -l, \dots, l),$$

получим

$$\frac{1}{\alpha} \sum_{\nu} (F'_{\nu} G_{\nu} - G'_{\nu} F_{\nu}) \rightarrow \sum_{\nu} \left((R'_{\nu})^2 - R_{\nu} R''_{\nu} - \frac{1}{r^2} R_{\nu}^2 \right) \quad \text{при } \alpha \rightarrow 0. \quad (69)$$

Суммирование по ν в правой части (69) означает суммирование по квантовым числам l и m_l и суммирование по главному квантовому числу n для состояний дискретного спектра или интегрирование по энергии для состояний непрерывного спектра. Таким образом, в нерелятивистском пределе формула (24), полученная по теореме вириала, переходит в

$$P = \left(\frac{1}{4\pi r_0^2} \sum_{\nu} n_{\nu} \left((R'_{\nu})^2 - R_{\nu} R''_{\nu} - \frac{1}{r^2} R_{\nu}^2 \right) - \frac{\rho}{4} \left(\frac{3\rho}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \right) \Big|_{r=r_0}, \quad (70)$$

что совпадает с формулой для давления в [5].

Найдём теперь нерелятивистский предел выражения (60). Очевидно, что при $\alpha \rightarrow 0$ слагаемое $\sum_{\nu} \ln(1 - n_{\nu}) \frac{\partial w_{\nu}}{\partial r_0}$ имеет тот же вид, но интеграл по объёму ячейки берётся от квадрата модуля нерелятивистской волновой функции:

$$\begin{aligned} \sum_{\nu} \ln(1 - n_{\nu}) \frac{\partial w_{\nu}}{\partial r_0} &= \sum_{\nu} \ln(1 - n_{\nu}) \frac{\partial}{\partial r_0} \int_0^{r_0} (F_{\nu}^2 + G_{\nu}^2) dr \rightarrow \\ &\rightarrow 2 \sum_{\nu} \ln(1 - n_{\nu}) \frac{\partial}{\partial r_0} \int_0^{r_0} R_{\nu}^2 dr. \end{aligned} \quad (71)$$

Множитель 2 в правой части (71) связан с тем, что в нерелятивистском случае нет суммирования по j .

Исключая из (60) с помощью (64) функцию G и производную $\frac{\partial G}{\partial r_0}$, имеем

$$\begin{aligned} &\frac{1}{\alpha} \left(G F' - F G' - \left(G \frac{\partial F}{\partial r_0} - F \frac{\partial G}{\partial r_0} \right) \right) \Big|_{r=r_0} \rightarrow \\ &\rightarrow \frac{1}{2} \left((R')^2 - R R'' - \frac{1}{r} R R' + R \left(\frac{\partial R}{\partial r_0} \right)' - R' \frac{\partial R}{\partial r_0} \right) \Big|_{r=r_0} \quad \text{при } \alpha \rightarrow 0. \end{aligned} \quad (72)$$

Следовательно, в нерелятивистском случае

$$P = \left(\frac{1}{4\pi r_0^2} \sum_{\nu} n_{\nu} \left((R'_{\nu})^2 - R_{\nu} R''_{\nu} - \frac{1}{r} R_{\nu} R'_{\nu} + R_{\nu} \left(\frac{\partial R_{\nu}}{\partial r_0} \right)' - R'_{\nu} \frac{\partial R_{\nu}}{\partial r_0} \right) - \right.$$

$$-\frac{\rho}{4} \left(\frac{3\rho}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \Big|_{r=r_0} - \frac{\theta}{2\pi r_0^2} \sum_{\nu} \ln(1 - n_{\nu}) \frac{\partial w_{\nu}}{\partial r_0}. \quad (73)$$

Аналогично можно показать, что выражение (63) в нерелятивистском пределе переходит в

$$P = \left(\frac{1}{4\pi r_0^2} \sum_{\nu} n_{\nu} \left((R'_{\nu})^2 - R_{\nu} R''_{\nu} - \frac{1}{r} R_{\nu} R'_{\nu} \right) - \frac{\rho}{4} \left(\frac{3\rho}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \right) \Big|_{r=r_0}, \quad (74)$$

что совпадает с формулой для давления в [6, 7].

6. Сравнение различных приближений для давления

В модели Хартри-Фока-Слэтера с учётом зонной структуры спектра (квазизонной модели [5]) ставятся периодические граничные условия для волновых функций на границе ячейки. Кроме того, волновые функции в энергетических зонах нормируются на единицу в объёме ячейки. В результате в выражении для давления не возникают, в отличие от (73), слагаемые, содержащие явно дифференцирование по r_0 . Формулы (70), (74) в квазизонной модели эквивалентны и удовлетворяют условию (1).

При выводе формул (24), (63) из соотношения (1) пренебрегалось слагаемыми, содержащими производные по r_0 от волновых функций на границе ячейки. Поэтому, в отличие от квазизонной модели, в модели ограниченного атома использование формул (24), (63) не обеспечивает выполнение соотношения (1).

Проверим теперь выполнение соотношения

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \theta} \right)_{\rho} = \theta \left(\frac{\partial S}{\partial \theta} \right)_{\rho}. \quad (75)$$

Пусть электронные компоненты внутренней энергии и энтропии вычисляются по формулам [5]:

$$E = \sum_{\nu} n_{\nu} \int (\varepsilon_{\nu} + V(r)) |\psi_{\nu}(\vec{r})|^2 d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r) \rho(r_1)}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r} d\vec{r}_1 - \int \frac{Z}{r} \rho(r) d\vec{r} -$$

$$- \int \varphi(\rho) d\vec{r} - E_0 = \sum_{nlj} (2j+1) N(\varepsilon_{nlj}) \int_0^{r_0} (\varepsilon_{nlj} + V(r)) (F_{nlj}^2(r) + G_{nlj}^2(r)) dr +$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{lj} (2j+1) \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_{vkb}} d\varepsilon N(\varepsilon) \int_0^{r_0} (\varepsilon + V(r)) (F_{\varepsilon lj}^2(r) + G_{\varepsilon lj}^2(r)) dr + \\
& + \frac{4\sqrt{2}}{\pi} \theta^{\frac{5}{2}} \int_0^{r_0} r^2 dr \int_{y_0(r)}^{\infty} \frac{y^{\frac{3}{2}} dy}{1 + \exp\left(y - \frac{V(r) + \mu}{\theta}\right)} - 2\pi \int_0^{r_0} \left(\frac{Z}{r} + V(r) - \right. \\
& \left. - \left(\frac{3\rho(r)}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} - \nu\right) \rho(r) r^2 dr - 3\pi \int_0^{r_0} \rho(r) \left(\frac{3\rho(r)}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} r^2 dr - E_0, \quad (76)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
S = & - \sum_{\nu} w_{\nu} (n_{\nu} \ln n_{\nu} + (1 - n_{\nu}) \ln(1 - n_{\nu})) = - \sum_{nlj} (2j+1) (n(\varepsilon_{nlj}) \ln n(\varepsilon_{nlj}) + \\
& + (1 - n(\varepsilon_{nlj})) \ln(1 - n(\varepsilon_{nlj}))) \int_0^{r_0} (F_{nlj}^2(r) + G_{nlj}^2(r)) dr - \\
& - \sum_{lj} (2j+1) \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_{vkb}} d\varepsilon (n(\varepsilon) \ln n(\varepsilon) + (1 - n(\varepsilon)) \ln(1 - n(\varepsilon))) \int_0^{r_0} (F_{\varepsilon lj}^2(r) + G_{\varepsilon lj}^2(r)) dr + \\
& + \frac{20\sqrt{2}}{3\pi} \theta^{\frac{3}{2}} \int_0^{r_0} r^2 dr \int_{y_0(r)}^{\infty} \frac{y^{\frac{3}{2}} dy}{1 + \exp\left(y - \frac{V(r) + \mu}{\theta}\right)} - \\
& - \frac{4\pi}{\theta} \int_0^{r_0} r^2 (V(r) + \mu) \rho_2(r) dr + \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} \theta^{\frac{3}{2}} \ln(1 - n(\varepsilon_{vkb})) \int_0^{r_0} (y_0(r))^{\frac{3}{2}} r^2 dr, \quad (77)
\end{aligned}$$

где $y_0(r) = \max\left(0, \frac{V(r) + \varepsilon_{vkb}}{\theta}\right)$, E_0 — точка отсчёта энергии, а величина $\rho_2(r)$ определяется формулой

$$\rho_2(r) = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \theta^{\frac{3}{2}} \int_{y_0(r)}^{\infty} \frac{y^{\frac{1}{2}} dy}{1 + \exp\left(y - \frac{V(r) + \mu}{\theta}\right)}.$$

Тогда, проделав преобразования, аналогичные тем, которые были сделаны при выводе формулы (60), можно показать, что

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \theta}\right)_{\rho} - \theta \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_{\rho} = c \sum_{\nu} n_{\nu} \left(G_{\nu} \frac{\partial F_{\nu}}{\partial \theta} - F_{\nu} \frac{\partial G_{\nu}}{\partial \theta}\right) \Big|_{r=r_0} + \theta \sum_{\nu} \frac{\partial w_{\nu}}{\partial \theta} \ln(1 - n_{\nu}), \quad (78)$$

т.е. термодинамическое тождество (75) не выполняется.

Таким образом, давление, энергия и энтропия, вычисленные по формулам (24) (или (63)), (76), (77), термодинамически не согласованы.

В модели ограниченного атома результаты расчётов давления по формулам (70), (74) или по их релятивистским аналогам (24), (63) могут сильно отличаться. Так, на рис.1,2 приведены графики зависимости давления от плотности вещества при температуре $T = 0$ для водорода и алюминия, полученные по формулам (24) и (63), а также путём численного дифференцирования энергии по формуле (1) (при $T = 0$ внутренняя и свободная энергии совпадают).

Нормальная плотность для водорода, определённая по минимуму энергии, составляет 0.4 г/см^3 , а давление по формуле (24) обращается в ноль при $\rho \approx 0.75 \text{ г/см}^3$. Для алюминия давление по формуле (24) обращается в ноль при плотности 2.2 г/см^3 , что примерно совпадает с точкой минимума внутренней энергии (2.1 г/см^3).

Расчёт по формуле (63) не даёт конденсированного состояния вещества, так как давление, вычисленное по формуле (63), не обращается в ноль. Поэтому вблизи нормальной плотности при низких температурах (63) даёт заведомо неприемлемые результаты. В целом формула (24) в большей степени соответствует термодинамическому тождеству (1), чем формула (63). При этом давление, вычисленное по обеим формулам, вообще говоря, не совпадает с давлением, полученным численным дифференцированием свободной энергии.

В данной работе не удалось получить удобных в расчётах термодинамически согласованных формул для давления, внутренней энергии и энтропии в рамках модели ограниченного атома. В то же время термодинамически согласованное уравнение состояния можно получать путём численного дифференцирования свободной энергии по объёму и температуре:

$$P = -\frac{\partial F}{\partial v}, \quad (79)$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial \theta}, \quad (80)$$

$$E = F + \theta S = F - \theta \frac{\partial F}{\partial \theta}. \quad (81)$$

Полученные величины удовлетворяют всем термодинамическим соотношениям. Такой подход используется, например, в [3].

Отметим, что численное дифференцирование требует высокой точности вычисления свободной энергии в каждой точке по температуре и плотности, причём точность должна быть тем выше, чем меньше шаги по плотности

и температуре используются при вычислении разностных производных $\frac{\partial F}{\partial \rho}$, $\frac{\partial F}{\partial \theta}$. Но, как показали расчёты, выполненные в [3, 4], таким путём можно добиться приемлемой точности при вычислении термодинамических величин.

На рис.3,4 приведены внутренняя энергия вблизи нормальной плотности при $T = 0$ и давление, вычисленное численным дифференцированием энергии. Расчёт проведён для водорода и алюминия.

Список литературы

- [1] Прокопов Г.П. Аппроксимация табличных уравнений состояния для расчета газодинамических задач. ИПМ им. М.В. Келдыша РАН. Препринт N 80., М., 2004.
- [2] Liberman D.A. Self-consistent field model for condensed matter. Phys.Rev.B, 1979, v.20, p.4981-4989.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] Nikiforov A.F., Novikov V.G., Uvarov V.B. Quantum-statistical models of hot dense matter. Methods for computation opacity and equation of state. Berlin, Birkhauser, 2005.
- [7] Liberman D.A. Virial theorem in self-consistent field calculations. Phys.Rev.B., 1971, v.3, p.2081-2082.

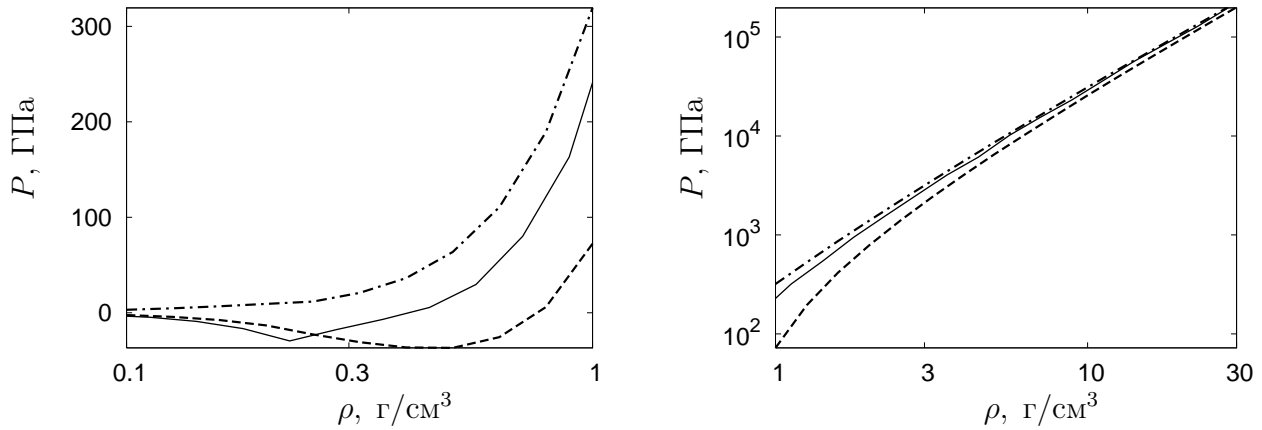


Рис. 1. Давление для водорода при температуре $T = 0$, вычисленное по различным формулам: пунктирная линия — по формуле (24), штрих-пунктирная линия — по формуле (63), сплошная линия — численным дифференцированием энергии

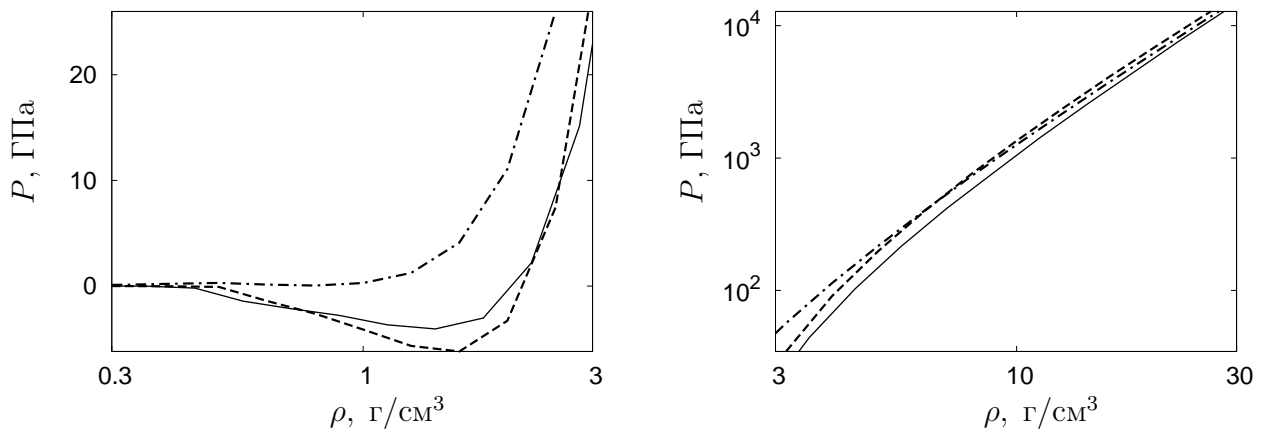


Рис. 2. Давление для алюминия при температуре $T = 0$, вычисленное по различным формулам: пунктирная линия — по формуле (24), штрих-пунктирная линия — по формуле (63), сплошная линия — численным дифференцированием энергии

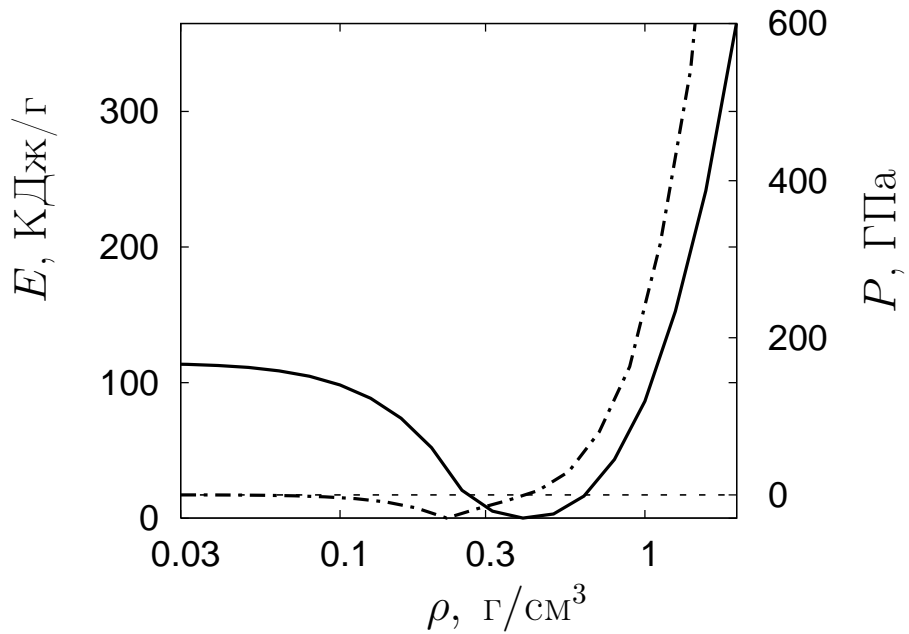


Рис. 3. Внутренняя энергия для водорода при температуре $T = 0$ вблизи нормальной плотности (сплошная линия) и давление, полученное численным дифференцированием энергии (штрих-пунктирная линия)

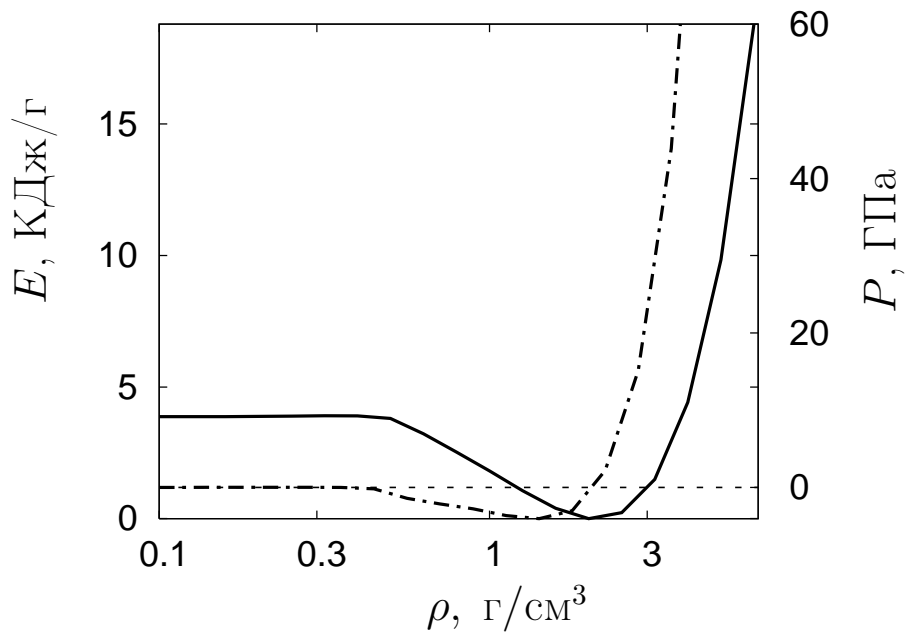


Рис. 4. Внутренняя энергия для алюминия при температуре $T = 0$ вблизи нормальной плотности (сплошная линия) и давление, полученное численным дифференцированием энергии (штрих-пунктирная линия)