



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

Препринты ИПМ • Препринт № 24 за 2010 г.



Овечкин А.А., Новиков В.Г.,
Грушин А.С.

Особенности вычисления
энтропии в моделях
самосогласованного поля

Рекомендуемая форма библиографической ссылки: Овечкин А.А., Новиков В.Г., Грушин А.С. Особенности вычисления энтропии в моделях самосогласованного поля // Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша. 2010. № 24. 25 с. URL: <http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2010-24>

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

А.А. Овечкин, В.Г. Новиков, А.С. Грушин

ОСОБЕННОСТИ ВЫЧИСЛЕНИЯ ЭНТРОПИИ
В МОДЕЛЯХ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ

Москва

ОСОБЕННОСТИ ВЫЧИСЛЕНИЯ ЭНТРОПИИ В МОДЕЛЯХ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ

А.А. Овечкин, В.Г. Новиков, А.С. Грушин

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

Вычисление энтропии в моделях самосогласованного поля вызывает определенные трудности, связанные с особенностями поведения энтропии при низких температурах в моделях с различной степенью детализации энергетического спектра электронов. В работе обсуждается поведение энтропии электронов в двух моделях самосогласованного поля, получивших распространение в последнее время, — в модели Либермана и в квазизонной модели. Особое внимание уделяется низким температурам, в частности, показано, что в модели Либермана энтропия электронов при малых плотностях и $T = 0$ принимает не равные нулю значения, различающиеся в релятивистском и нерелятивистском вариантах модели. В квазизонной модели при малых плотностях вещества и $T = 0$ электронная энтропия равна нулю. Кроме того, показано, что при низких температурах энтропия в модели Либермана при высоких плотностях плавно выходит на асимптотику модели Томаса-Ферми (ТФ), в то время как в квазизонной модели плавного выхода на асимптотику ТФ может не наблюдаться.

THE FEATURES OF ENTROPY COMPUTATION IN SELF-CONSISTENT FIELD MODELS

A.A. Ovechkin, V.G. Novikov, A.S. Grushin

Preprint of The Keldysh Institute of Applied Mathematics, RAS

Computation of entropy in models of self-consistent field causes certain difficulties associated with the specific behavior of the entropy at low temperatures in models with different details of the electron energy spectrum. The paper discusses the behavior of the entropy of the electrons in the two self-consistent field models, widely used nowadays, — in the Liberman's (INFERNO) model and in the quasizone model. Main attention is paid to low temperatures, in particular, we show that in the Liberman's model entropy of electrons at low densities and $T = 0$ takes the non-zero value depending on the relativistic or nonrelativistic versions of the model. In quasizone model at low densities of matter and $T = 0$ electronic entropy is equal to zero. In addition, we show that at low temperatures the entropy in the Liberman's model at high densities gradually reaches the asymptotic of the Thomas-Fermi model (TF), while in the quasizone model smooth behavior at high densities towards the TF asymptotic can be not observed.

Содержание

Введение	4
1. Общее выражение для энтропии	5
2. Энтропия для элементов с частично заполненными оболочками	6
3. Энтропия для элементов без частично заполненных оболочек	17
4. Связь с моделью Томаса-Ферми при низких температурах и высоких плотностях вещества	20
Список литературы	24

Введение

Вычисление уравнений состояния (УРС) при высоких температурах и плотностях обычно проводится с использованием различных моделей вещества, описывающих взаимодействие электронов и ионов в плазме. Широкое распространение получили квазиклассические модели Томаса-Ферми и Томаса-Ферми с поправками [1, 2], а также модели самосогласованного поля [3, 4, 5, 6, 7].

Как выяснилось в последнее время, в ряде моделей самосогласованного поля (в частности, в модели Либермана [4]) требуется проводить более детальное описание непрерывного спектра, чем это было принято ранее. Прежде всего, это связано с учетом резонансных состояний электронов в непрерывном спектре, что приводит к плавному поведению термодинамических функций в зависимости от плотности вещества и позволяет получать более надежные уравнения состояния, хотя и требует значительно больших вычислительных затрат.

Вместе с тем, исходные формулы модели Либермана дают термодинамически несогласованное уравнение состояния. Для его согласования можно численно рассчитывать какой либо термодинамический потенциал (например, свободную энергию Гельмгольца), а затем, дифференцируя этот потенциал, вычислять УРС. Такой подход, несомненно, повышает требования к точности вычислений.

Настоящая работа посвящена расчётам энтропии, которую необходимо знать для вычисления свободной энергии. В работе исследовано поведение энтропии при низких температурах и получены ее асимптотики при малых и больших плотностях в различных моделях. В частности, показано, что в модели Либермана энтропия электронов при малых плотностях и $T = 0$ принимает не равные нулю значения, различающиеся в релятивистском и нерелятивистском вариантах модели. Для квазизонной модели [6, 7] получены полуаналитические формулы для расчета энтропии, которые позволяют проводить вычисления при произвольных низких температурах вещества вплоть до 0 К.

В силу того, что энтропия является наиболее чувствительной величиной к используемым в модели приближениям, сравнение результатов расчетов энтропии по разным моделям, проведенное в настоящей работе, позволяет оценить степень достоверности различных УРС и выявить слабые места моделей вещества.

1. Общее выражение для энтропии

Используя общее выражение для энтропии

$$S = - \sum_i P_i \ln P_i, \quad (1)$$

где P_i — вероятность реализации i -го квантово-механического состояния системы, для энтропии электронов в приближении самосогласованного поля получим:

$$S_e = - \sum_{\nu} (n_{\nu} \ln n_{\nu} + (1 - n_{\nu}) \ln(1 - n_{\nu})) \quad (2)$$

(с вероятностью n_{ν} ν -й одноэлектронный уровень энергии заполнен и с вероятностью $1 - n_{\nu}$ не заполнен). Суммирование по ν в (2) 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. Степень заполнения уровня n_{ν} в приближении среднего атома определяется формулой

$$n_{\nu} = n(\varepsilon_{\nu}) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_{\nu} - \mu}{\theta}\right)}, \quad (3)$$

где μ — химический потенциал, θ — температура (в атомных единицах).

Общее выражение (2) описывает энтропию системы с неограниченным объёмом, в котором могут реализовываться любые квантово-механические состояния электронов. Предполагая аддитивность энтропии, можно выделить вклад в энтропию от отдельного атома. В модели Либермана выражение под знаком суммы в (2) умножается на интеграл от квадрата модуля волновой функции одноэлектронного состояния ν по объёму атомной ячейки радиуса r_0 :

$$S_e = - \sum_{\nu} w_{\nu} (n_{\nu} \ln n_{\nu} + (1 - n_{\nu}) \ln(1 - n_{\nu})), \quad (4)$$

где

$$w_{\nu} = \int_{r < r_0} |\psi_{\nu}(\vec{r})|^2 d\vec{r}. \quad (5)$$

Формула (4) была предложена Либерманом в работе [4]. Используя квазиклассическое приближение для электронов с энергией $\varepsilon > \varepsilon_{wkb}$, выражение (4) можно преобразовать к виду [8]

$$S_e = - \sum_{nlj} (2j+1) [n(\varepsilon_{nlj}) \ln n(\varepsilon_{nlj}) + (1 - n(\varepsilon_{nlj})) \ln(1 - n(\varepsilon_{nlj}))] \int_0^{r_0} (F_{nlj}^2(r) +$$

$$\begin{aligned}
 & + G_{nlj}^2(r)) dr - \sum_{lj} (2j + 1) \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_{wkb}} d\varepsilon [n(\varepsilon) \ln n(\varepsilon) + (1 - n(\varepsilon)) \ln(1 - n(\varepsilon))] \cdot \\
 & \cdot \int_0^{r_0} (F_{\varepsilon lj}^2(r) + G_{\varepsilon lj}^2(r)) dr + \frac{20\sqrt{2}}{3\pi} \theta^{\frac{3}{2}} \int_0^{r_0} r^2 dr \int_{y_0(r)}^{\infty} \frac{y^{\frac{3}{2}} dy}{1 + \exp\left(y - \frac{V(r) + \mu}{\theta}\right)} - \\
 & - \frac{4\pi}{\theta} \int_0^{r_0} r^2 (V(r) + \mu) \rho_2(r) dr + \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} \theta^{\frac{3}{2}} \ln(1 - n(\varepsilon_{wkb})) \int_0^{r_0} (y_0(r))^{\frac{3}{2}} r^2 dr, \quad (6)
 \end{aligned}$$

где ε_0 — нижняя граница непрерывного спектра, $F_{nlj}(r)$ и $G_{nlj}(r)$ — большая и малая радиальные компоненты волновой функции с квантовыми числами n, l, j , $V(r)$ — самосогласованный потенциал,

$$y_0(r) = \max\left(0, \frac{V(r) + \varepsilon_{wkb}}{\theta}\right), \quad (7)$$

$$\rho_2(r) = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} \theta^{\frac{3}{2}} \int_{y_0(r)}^{\infty} \frac{y^{\frac{1}{2}} dy}{1 + \exp\left(y - \frac{V(r) + \mu}{\theta}\right)}. \quad (8)$$

Выражение (6) представляет собой энтропию, приходящуюся в среднем на один атом вещества.

2. Энтропия для элементов с частично заполненными оболочками

Расчёты энтропии по формуле (6) имеют некоторые особенности. Так, например, при температуре $T = 0$ энтропия, вообще говоря, не обращается в ноль. При этом вклад в энтропию дают частично заполненные дискретные уровни энергии. Покажем это на примере алюминия.

При низких плотностях вещества электронная структура Al имеет вид $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. На внешней оболочке с квантовыми числами $n = 3, l = 1, j = 0.5$ находится 1 электрон, в то время как статистический вес этой оболочки $2j + 1 = 2$. В общем случае число электронов на энергетическом уровне с квантовыми числами n, l, j находится по формуле

$$N_{nlj} = (2j + 1) n(\varepsilon_{nlj}),$$

где степень заполнения $n(\varepsilon_{nlj})$ определяется статистикой Ферми-Дирака (3). Ясно поэтому, что при $T = 0$ химический потенциал равен энергии уровня

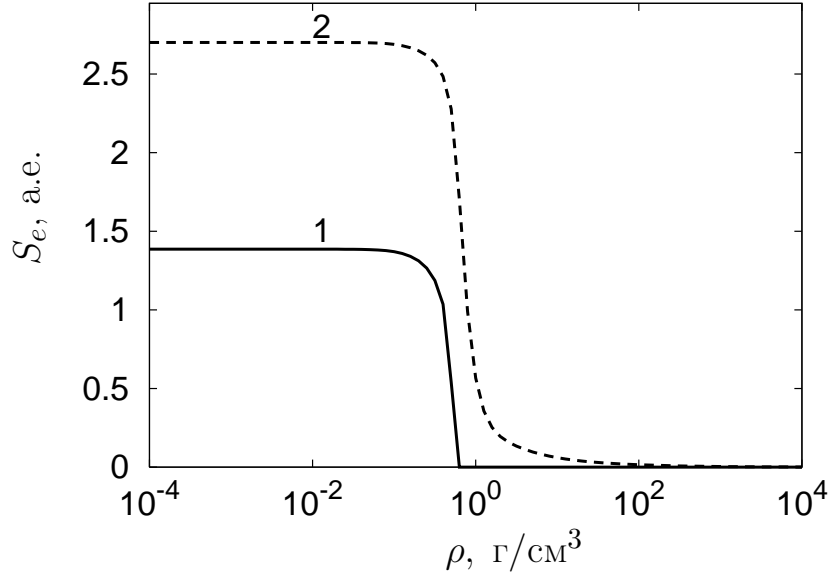


Рис. 1. Изотермы энтропии Al по модели Либермана: 1 — $T=0$, 2 — $T=0.1$ эВ

$3p_{\frac{1}{2}}$, и степень заполнения этого уровня имеет дробное значение $n(\varepsilon_{nlj}) = \frac{1}{2}$. Тогда энтропия, приходящаяся на один атом (в атомных единицах),

$$S_e = -(2j+1) (n(\varepsilon_{nlj}) \ln n(\varepsilon_{nlj}) + (1-n(\varepsilon_{nlj})) \ln(1-n(\varepsilon_{nlj}))) = 2 \ln 2 \approx 1.386. \quad (9)$$

После выдавливания уровня $3p_{\frac{1}{2}}$ в непрерывный спектр при увеличении плотности вещества в дискретном спектре не остаётся частично заполненных оболочек, и энтропия обращается в ноль. На рис.1 показаны графики зависимости энтропии от плотности вещества для алюминия при $T = 0$ и при $T = 0.1$ эВ. Видно, что при $T = 0$ при высоких плотностях энтропия равна нулю, а при низких плотностях выходит на константу, равную 1.386.

В модели Либермана [4] ненулевое значение энтропии при температуре $T = 0$ непосредственно следует из формулы (6). Чтобы избежать нефизического поведения энтропии при $T = 0$, можно было бы из энтропии, вычисленной при данной температуре и плотности по формуле (6), вычитать энтропию при той же плотности и температуре $T = 0$. Но и такой подход не устраняет все нефизические особенности поведения энтропии при низких температурах.

Дело в том, что расстояние между уровнями энергии $3p_{\frac{1}{2}}$ и $3p_{\frac{3}{2}}$ при низких температурах и плотностях для алюминия составляет $\Delta\varepsilon \approx 1.56 \cdot 10^{-2}$ эВ. Поэтому при температурах, больших $\Delta\varepsilon$, электроны распределяются между уровнями энергии $3p_{\frac{1}{2}}$ и $3p_{\frac{3}{2}}$ пропорционально их статистическому весу, и эти два уровня при вычислении термодинамических величин ведут себя как один уровень со статвесом $2(2l+1) = 6$ и степенью заполнения $n(\varepsilon_{nl}) = \frac{1}{6}$

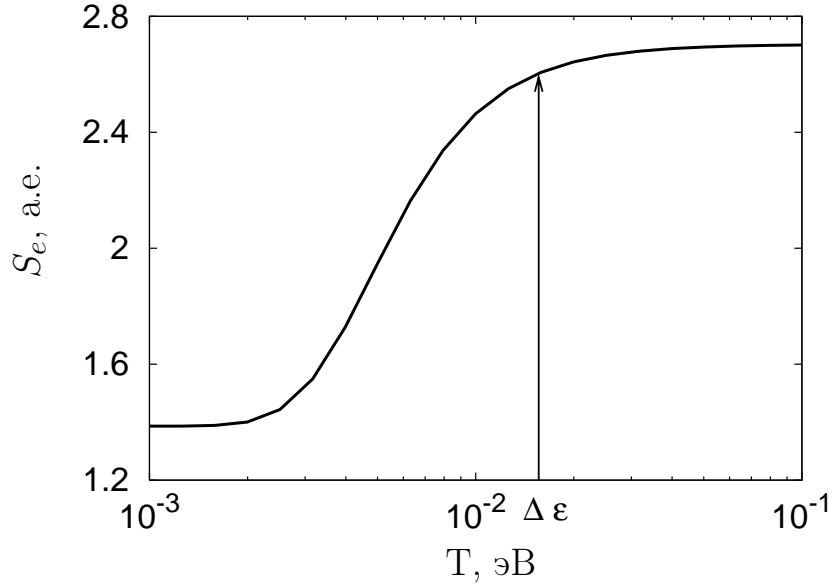


Рис. 2. Энтропия алюминия по модели Либермана при $\rho = 10^{-4}$ г/см³

(на оболочке с квантовыми числами $n = 3$, $l = 1$ находится один электрон).
Значение энтропии

$$\begin{aligned} S_e &= -2(2l + 1) (n(\varepsilon_{nl}) \ln n(\varepsilon_{nl}) + (1 - n(\varepsilon_{nl})) \ln(1 - n(\varepsilon_{nl}))) = \\ &= 6 \ln 6 - 5 \ln 5 \approx 2.703 \end{aligned} \quad (10)$$

при этом почти в два раза больше, чем при $T = 0$. Такая величина энтропии соответствует нерелятивистскому подходу, когда при $T = 0$ энтропия имеет другое значение, нежели в релятивистском варианте модели.

Из графика на рис.1 видно, как при $T = 0.1$ эВ энтропия при низких плотностях выходит на свою нерелятивистскую константу 2.70, а при высоких плотностях после ионизации оболочки $3p$ становится близкой к нулю. После вычитания из верхней кривой на рис.1 ($T = 0.1$ эВ) нижней кривой ($T = 0$) характерный ступенчатый вид зависимости энтропии от плотности вещества при $T = 0.1$ эВ останется прежним.

На рис.2 приведена изохора $\rho = 10^{-4}$ г/см³ энтропии алюминия в интервале температур $10^{-3} - 10^{-1}$ эВ. Видно, что при энергиях, близких к $\Delta\varepsilon$, происходит плавный переход от значения энтропии 1.386 к значению 2.70. Аналогичное поведение наблюдается для электронной энергии (см. рис.3). Но если уменьшение энергии на 0.036 кДж/г при уменьшении температуры от 10^{-1} эВ до 10^{-3} эВ можно рассматривать как релятивистский эффект, то уменьшение энтропии — это в данном случае не релятивистский эффект, а свойство модели.

В отличие от модели Либермана, в модели Хартри-Фока-Слэтера с учётом зонной структуры спектра (так называемой квазизонной модели [6, 7]) при

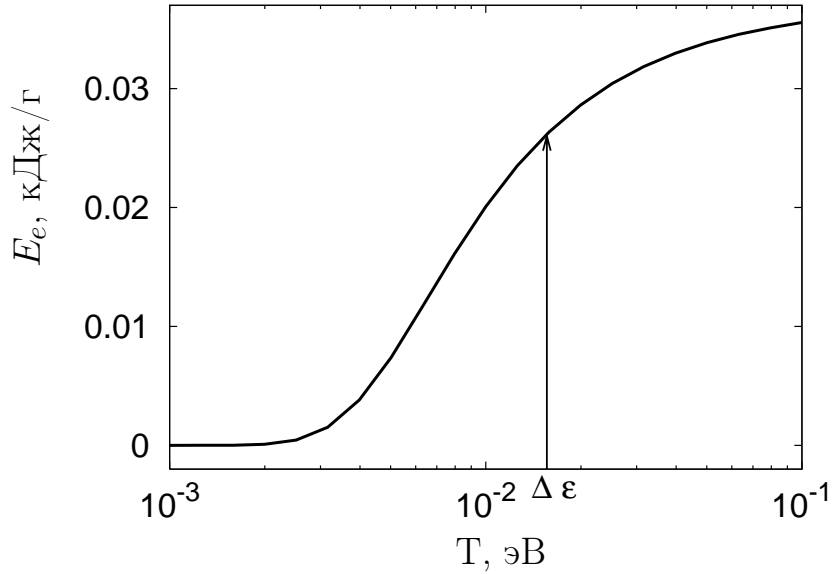


Рис. 3. Электронная энергия алюминия по модели Либермана при $\rho = 10^{-4}$ г/см³

$T = 0$ энтропия обращается в ноль во всём интервале плотностей. Связано это с тем, что в квазизонной модели связанные состояния представляют собой энергетические зоны малой, но тем не менее конечной ширины. Поэтому величину

$$f(\varepsilon) = n(\varepsilon) \ln n(\varepsilon) + (1 - n(\varepsilon)) \ln(1 - n(\varepsilon)) \quad (11)$$

нужно проинтегрировать по зоне. При $T = 0$ степень заполнения $n(\varepsilon) = 1$, если $\varepsilon < \mu$, и $n(\varepsilon) = 0$, если $\varepsilon > \mu$. В том и в другом случае величина $f(\varepsilon)$ равна нулю, поэтому интеграл по зоне не даёт вклада в энтропию, даже если химический потенциал пересекает зону.

Обсудим на примере алюминия поведение энтропии в квазизонной модели. Температуру будем считать достаточно низкой, чтобы можно было пренебречь зависимостью от температуры потенциала и энергетического спектра электронов. Это условие с хорошей точностью выполняется вплоть до температур порядка 0.1 эВ.

Ограничимся для простоты нерелятивистской квазизонной моделью. Ширина энергетической зоны возрастает с увеличением плотности вещества. В пределе низких плотностей ширина каждой зоны стремится к нулю. Величина $f(\varepsilon)$ (см. (11)) заметно отлична от нуля в области энергий шириной порядка температуры вблизи химического потенциала, и так как состояние Zp заполнено лишь частично, то химический потенциал при низких температурах должен пересекать зону Zp . Поэтому величина энтропии зависит от соотношения между температурой и шириной зоны.

При очень низкой плотности, когда ширина зоны Zp становится меньше температуры, эту зону при вычислении энтропии можно считать дискретным

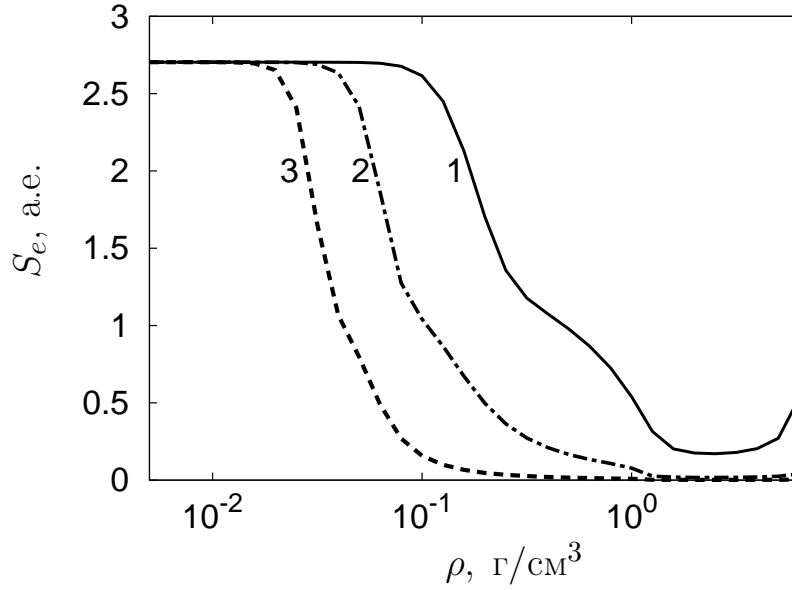


Рис. 4. Изотермы энтропии Al при низких температурах по квазизонной модели: 1 — $T=0.1$ эВ, 2 — $T=0.01$ эВ, 3 — $T=0.001$ эВ

уровнем со степенью заполнения $n_\nu = \frac{1}{6}$, и энтропия выходит на константу 2.703 (см. (10)). Если при заданной температуре увеличивать плотность вещества, то зона $3p$ будет расширяться, её вклад в энтропию будет уменьшаться, и энтропия будет стремиться к нулю.

На рис.4 приведены изотермы энтропии алюминия при низких температурах, полученные по квазизонной модели.

В модели Либермана значение плотности, при котором происходит резкое изменение энтропии, определяется моментом исчезновения дискретного уровня $3p$ и поэтому при низких температурах слабо зависит от температуры (из рис.1 видно, что при $T = 0$ энтропия выходит на константу примерно при том же значении плотности, что и при $T = 0.1$ эВ). А в квазизонной модели при уменьшении температуры значение плотности, при котором энтропия выходит на константу (10), уменьшается, стремясь к нулю при стремлении температуры к нулю (см. рис.4).

Минимальная температура, для которой построена изотерма энтропии алюминия по квазизонной модели на рис.4, составляет 10^{-3} эВ. Интересно проследить, как при дальнейшем уменьшении температуры будет смещаться в сторону меньших плотностей область резкого уменьшения энтропии от значения 2.703 к близким к нулю значениям. Так как положение этой переходной области определяется равенством температуре ширины зоны $3p$, то для аккуратного вычисления энтропии в квазизонной модели нужно учитывать энергетические зоны с шириной, в несколько раз меньшей температуры. В то же время учёт очень узких зон связан с численными трудностями, и на

практике такие зоны рассматриваются как дискретные уровни энергии. Это не влияет на значения внутренней энергии и давления, но может приводить к неправильным результатам для энтропии.

С другой стороны, для узких зон справедливо приближение Рошнаи [3]. В модели Рошнаи ширина зоны находится с помощью двух граничных условий для волновых функций:

$$\left\{ \begin{array}{l} R_{nl}(r_0) = 0 \\ \left. \frac{d}{dr} \left(\frac{R_{nl}(r)}{r} \right) \right|_{r=r_0} = 0 \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{— для верхней границы зоны,} \\ \text{— для нижней границы зоны,} \end{array} \quad (12)$$

а плотность состояний в пределах зоны зависит от энергии как $\sqrt{\varepsilon - \varepsilon_1}$, где ε_1 — нижняя граница зоны.

Найдём зависимость ширины зоны от плотности вещества в пределе низких плотностей и температур. В этом случае потенциал можно считать не зависящим от плотности и температуры, в то время как радиус атомной ячейки r_0 связан с плотностью вещества соотношением (см. [8])

$$r_0 = 1.388 \left(\frac{A}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (13)$$

где A — атомный вес, плотность ρ выражена в г/см³, а радиус ячейки r_0 — в атомных единицах. Рассмотрим модельную потенциальную энергию (рис.5)

$$U(r) = \begin{cases} -U_0, & 0 < r < a, \\ 0, & r > a. \end{cases} \quad (14)$$

Решение уравнения Шрёдингера

$$R'' + 2(\varepsilon - U(r)) R = 0 \quad (15)$$

с потенциальной энергией (14) и граничным условием $R(0) = 0$ для отрицательных энергий имеет вид:

$$R(r) = C(\varepsilon) \cdot \begin{cases} \sin \varkappa r, & 0 < r < a, \\ A(\varepsilon) e^{-kr} + B(\varepsilon) e^{kr}, & r > a, \end{cases} \quad (16)$$

где $C(\varepsilon)$ — нормировочный множитель, $k(\varepsilon) = \sqrt{-2\varepsilon}$, $\varkappa(\varepsilon) = \sqrt{2(U_0 + \varepsilon)}$,

$$A(\varepsilon) = \frac{e^{ka}}{2k} (k \sin \varkappa a - \varkappa \cos \varkappa a), \quad (17)$$

$$B(\varepsilon) = \frac{e^{-ka}}{2k} (k \sin \varkappa a + \varkappa \cos \varkappa a). \quad (18)$$

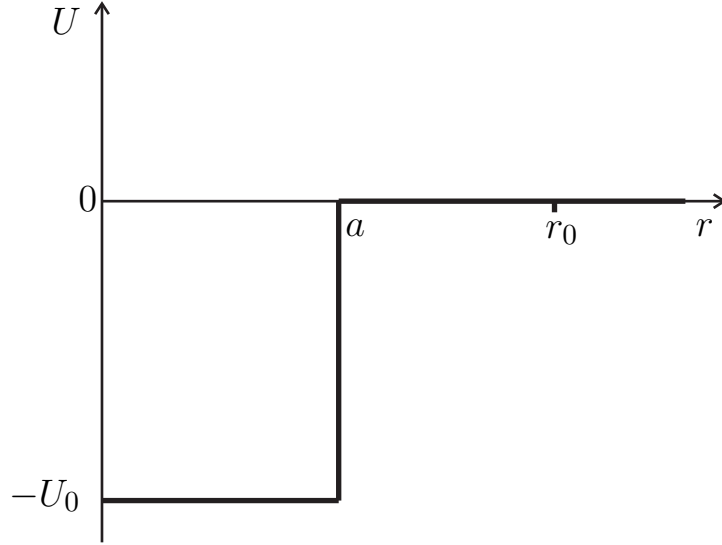


Рис. 5. Модельная потенциальная энергия

При выполнении условия $k \sin \chi a + \chi \cos \chi a = 0$ коэффициент $B(\varepsilon)$ (см. (18)) перед возрастающей экспонентой обращается в ноль, что отвечает связанному состоянию. Пусть при $\varepsilon = \varepsilon_n$ коэффициент $B(\varepsilon_n) = 0$. Радиус ячейки r_0 будем считать достаточно большим, чтобы на границе ячейки волновая функция связанного состояния была близка к нулю:

$$k(\varepsilon_n)(r_0 - a) \gg 1. \quad (19)$$

Тогда при небольшом отклонении энергии от значения ε_n в решении при $r > a$ появляется возрастающая экспонента, и за счёт этого в зависимости от знака $B(\varepsilon)$ можно добиться обращения в ноль на границе ячейки волновой функции $R(r_0)$ или производной $\left. \frac{d}{dr} \left(\frac{R(r)}{r} \right) \right|_{r=r_0}$. Положим $\varepsilon = \varepsilon_n + \Delta$, $|\Delta| \ll |\varepsilon_n|$.

Тогда при

$$\Delta = \Delta_1 \approx 2e^{-2k_n(r_0-a)} \left((1 + k_n a) \left(\frac{1}{k_n^2} + \frac{1}{\chi_n^2} \right) \right)^{-1}$$

выполняется условие $R(r_0) = 0$, а при

$$\begin{aligned} \Delta = \Delta_2 &\approx -2e^{-2k_n(r_0-a)} \frac{k_n r_0 + 1}{k_n r_0 - 1} \left((1 + k_n a) \left(\frac{1}{k_n^2} + \frac{1}{\chi_n^2} \right) \right)^{-1} \approx \\ &\approx -2e^{-2k_n(r_0-a)} \left((1 + k_n a) \left(\frac{1}{k_n^2} + \frac{1}{\chi_n^2} \right) \right)^{-1} \end{aligned}$$

получим $\frac{d}{dr} \left(\frac{R(r)}{r} \right) \Big|_{r=r_0} = 0$. Здесь $k_n = k(\varepsilon_n)$, $\varkappa_n = \varkappa(\varepsilon_n)$. Ширину зоны

$$\delta = \Delta_1 - \Delta_2 = 4e^{-2k_n(r_0-a)} \left((1 + k_n a) \left(\frac{1}{k_n^2} + \frac{1}{\varkappa_n^2} \right) \right)^{-1}$$

можно представить в виде

$$\delta(\rho) = C(U) e^{-2k_n r_0} = C(U) \exp \left(-2\sqrt{-2\varepsilon_n} r_0 \right), \quad (20)$$

где коэффициент $C(U)$ зависит от параметров потенциала и в пределе низких плотностей не зависит от плотности вещества.

В расчётах для алюминия, результаты которых приведены на рис.4, зона $3p$ рассматривается как энергетическая зона при плотностях $\rho > 7 \cdot 10^{-3}$ г/см³ и как дискретный уровень энергии при плотностях $\rho < 7 \cdot 10^{-3}$ г/см³. Чтобы вычислить коэффициент $C(U)$, построим для какой-то одной из температур (можно взять температуру $T = 0$) зависимость от плотности величины

$$h(\rho) = \delta(\rho) \exp \left(2\sqrt{-(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} r_0 \right), \quad (21)$$

где ε_1 и ε_2 — нижняя и верхняя границы зоны (при уменьшении плотности величины ε_1 и ε_2 приближаются к энергии дискретного уровня $3p$, равной $\varepsilon_{3p} = -7.178 \cdot 10^{-2}$ а.е.). Графики зависимости (21) для алюминия, а также некоторых других элементов с частично заполненными внешними оболочками приведены на рис.6. Видно, что кривые на рис.6 при низких плотностях выходят на константу. Для алюминия величина этой константы $C(U) \approx 5$.

Зная зависимость ширины зоны δ от плотности ρ , можно указать значение плотности, для которого при данной температуре происходит резкое изменение энтропии. Оно определяется из условия $\delta(\rho) = \theta$. Рассмотрим, как можно более детально рассчитать структуру такого перехода. Пусть в зоне со статистическим весом g находятся n электронов ($n < g$; для алюминия $n = 1$, $g = 6$). Плотность состояний в пределах зоны нормирована условием

$$\int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} w(\varepsilon) d\varepsilon = g \quad (22)$$

и имеет вид

$$w(\varepsilon) = \frac{3g}{2\delta^{\frac{3}{2}}} \sqrt{\varepsilon - \varepsilon_1}. \quad (23)$$

Для вычисления энтропии необходимо также знать химический потенциал, который найдём из условия

$$\int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} w(\varepsilon) n(\varepsilon) d\varepsilon = n, \quad (24)$$

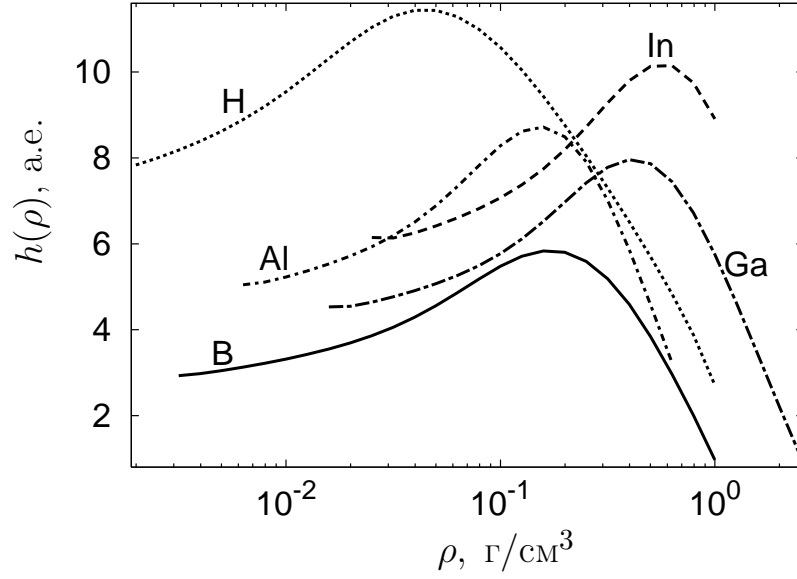


Рис. 6. Зависимость произведения ширины частично заселённой зоны на $\exp(2\sqrt{-(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)} r_0)$ от плотности вещества при температуре $T = 0$ для нескольких элементов: водород (зона $1s$, $C(U) \approx 7.5$, $\varepsilon_{1s} = -1.942 \cdot 10^{-1}$ а.е.), бор (зона $2p$, $C(U) \approx 3$, $\varepsilon_{2p} = -1 \cdot 10^{-1}$ а.е.), алюминий (зона $3p$, $C(U) \approx 5$, $\varepsilon_{3p} = -7.178 \cdot 10^{-2}$ а.е.), галлий (зона $4p$, $C(U) \approx 4.5$, $\varepsilon_{4p} = -7.062 \cdot 10^{-2}$ а.е.), индий (зона $5p$, $C(U) \approx 6$, $\varepsilon_{5p} = -7.116 \cdot 10^{-2}$ а.е.)

или

$$\frac{3}{2b^{\frac{3}{2}}} \int_0^b \frac{\sqrt{y} dy}{1 + e^{y-a}} = \frac{n}{g}, \quad (25)$$

где

$$a = \frac{\mu - \varepsilon_1}{\theta}, \quad b = \frac{\delta}{\theta}. \quad (26)$$

Энтропию представим в виде интеграла по зоне:

$$S_e = - \int_{\varepsilon_1}^{\varepsilon_2} d\varepsilon w(\varepsilon) f(\varepsilon). \quad (27)$$

Выражение (27) преобразуется к виду

$$S_e = -n a - g \ln \frac{e^{b-a}}{1 + e^{b-a}} + \frac{5g}{2b^{\frac{3}{2}}} \int_0^b \frac{y^{\frac{3}{2}} dy}{1 + e^{y-a}}. \quad (28)$$

Зная ширину зоны и температуру, а следовательно, зная b (см. (26)), из уравнения (25) можно получить величину a . Уравнение (25) удобно решать

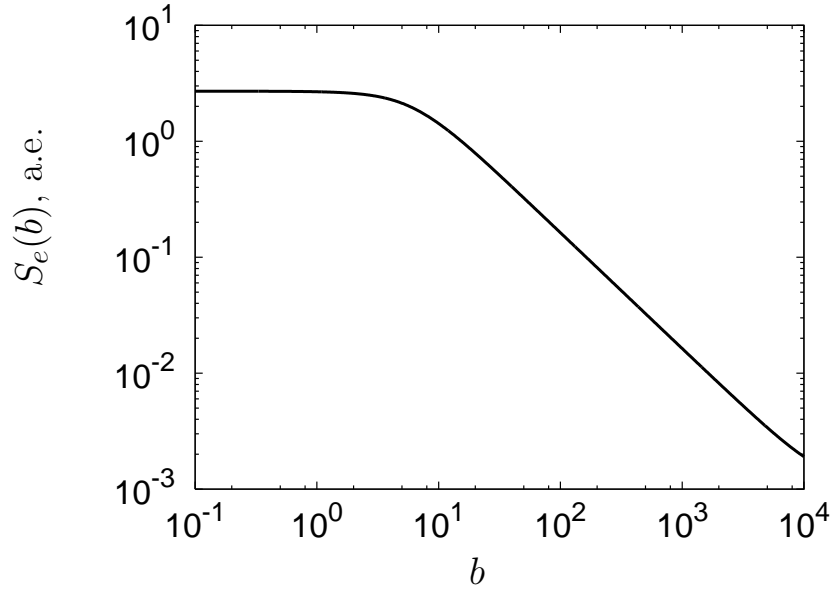


Рис. 7. Зависимость энтропии от отношения ширины зоны к температуре для $n = 1$, $g = 6$

методом Ньютона. Подставляя полученное значение a в (28), находим энтропию $S_e = S_e(b)$. Таким образом, в рассматриваемом приближении энтропия зависит только от одного параметра — отношения ширины зоны к температуре (при заданных n и g функцию $S_e(b)$ достаточно вычислить один раз). На рис.7 приведена зависимость $S_e(b)$ для $n = 1$, $g = 6$.

На рис.8 показано, как при стремлении температуры к нулю уменьшается плотность, при которой энтропия алюминия выходит на константу 2.703. Из рисунка видно, что при температуре, равной нулю, энтропия в квазизонной модели (и в модели Рошнаи) обращается в ноль во всём интервале плотностей.

Рассматриваемый метод позволяет приближённо рассчитать структуру переходной области для энтропии. При больших плотностях вещества (при очень больших b), когда нельзя пренебречь зависимостью потенциала и положения зон от плотности вещества, формула (28), конечно же, даёт неправильные результаты, в частности, не обеспечивает выход на асимптотику Томаса-Ферми (энтропия по формуле (28) при высоких плотностях и низких температурах убывает медленнее, чем энтропия по модели Томаса-Ферми).

Необходимо отметить, что если учитывать зависимость обменного потенциала от температуры, то в энтропии появляется дополнительное отрицательное слагаемое [8]:

$$S_e^{(ex)} = 4\pi \int_0^{r_0} r^2 dr \int_0^{\rho(r)} \frac{\partial V_{ex}(\rho', \theta)}{\partial \theta} d\rho', \quad (29)$$

где $\rho(r)$ — плотность электронов. Величина $S_e^{(ex)}$ получается из требова-

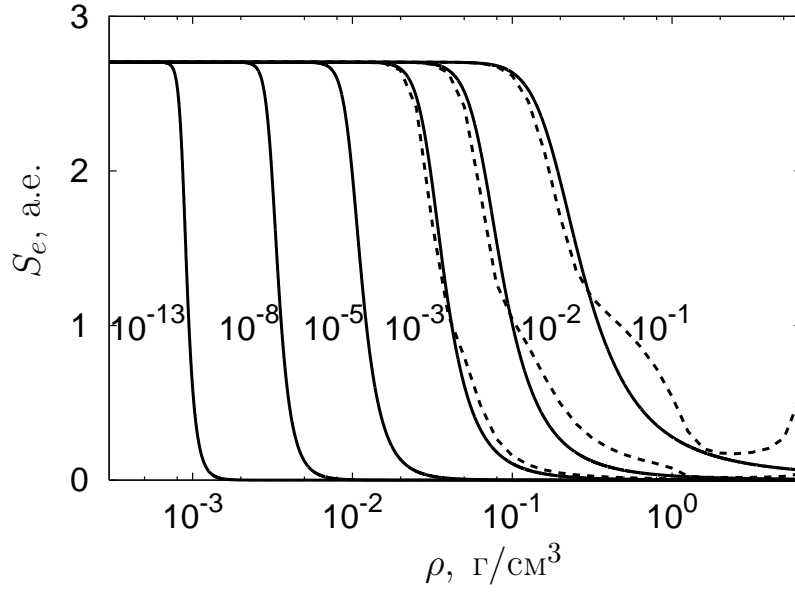


Рис. 8. Изотермы энтропии Al при температурах $T = 10^{-1}$ эВ, 10^{-2} эВ, 10^{-3} эВ, 10^{-5} эВ, 10^{-8} эВ, 10^{-13} эВ. Пунктирная линия — расчёт по квазизонной модели, сплошная линия — расчёт по формуле (28)

ния термодинамической согласованности формул для энтропии и внутренней энергии.

В квазиклассическом приближении можно получить следующую систему уравнений для нахождения обменного потенциала $V_{ex}(\rho(r), \theta)$ [8]:

$$\begin{cases} V_{ex} = \frac{\sqrt{\theta}}{\pi \sqrt{2}} I_{-\frac{1}{2}}(x), \\ \frac{\rho(r)}{\theta^{\frac{3}{2}}} = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} I_{\frac{1}{2}}(x), \end{cases} \quad (30)$$

где

$$I_k(x) = \int_0^{\infty} \frac{y^k dy}{1 + \exp(y - x)} \quad (31)$$

— функция Ферми-Дирака.

Из системы (30) можно получить следующие асимптотические выражения для величины V_{ex} и входящей в (29) производной $\frac{\partial V_{ex}}{\partial \theta}$:

при $\frac{\rho(r)}{\theta^{\frac{3}{2}}} \ll 1$

$$V_{ex} \approx \frac{\pi \rho(r)}{\theta}, \quad \frac{\partial V_{ex}}{\partial \theta} \approx -\frac{\pi \rho(r)}{\theta^2}; \quad (32)$$

при $\frac{\rho(r)}{\theta^{\frac{3}{2}}} \gg 1$

$$V_{ex} \approx \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} - \frac{\theta^2}{9\pi\rho(r)}, \quad \frac{\partial V_{ex}}{\partial \theta} \approx -\frac{2\theta}{9\pi\rho(r)}. \quad (33)$$

Асимптотикам (32), (33) удовлетворяет, например, следующая интерполяционная формула

$$V_{ex}(\rho(r), \theta) = \frac{\pi\rho(r)}{\theta} \left(1 + \pi \left(\frac{\pi}{3} \right)^{\frac{7}{3}} \frac{(\rho(r))^{\frac{2}{3}}}{\theta} + \frac{\pi^4 (\rho(r))^2}{3\theta^3} \right)^{-\frac{1}{3}}. \quad (34)$$

Использование формулы (34) вместо решения системы (30) даёт максимальную погрешность 2.6%, а при использовании формулы (34) для вычисления производной $\frac{\partial V_{ex}}{\partial \theta}$ ошибка не превышает 10%. При этом интеграл

$\int_0^{\rho(r)} \frac{\partial V_{ex}(\rho', \theta)}{\partial \theta} d\rho'$ вычисляется с погрешностью не более 4%.

Как показывают расчёты, при низких температурах величина $S_e^{(ex)}$ (см. (29)) может быть сопоставима с энтропией, вычисленной по формуле (6). В данной работе все результаты приводятся без учёта слагаемого (29).

3. Энтропия для элементов без частично заполненных оболочек

Для элементов, у которых при нормальных условиях нет частично заполненных оболочек, энтропия при температуре $T = 0$ как при низких, так и при высоких плотностях вещества обращается в ноль. Но даже для таких элементов при $T = 0$ может существовать диапазон плотностей, для которого энтропия, вычисленная по формуле (6), не обращается в ноль. В качестве примера рассмотрим бериллий, электронная структура которого $1s^2 2s^2$.

При низких плотностях при $T = 0$ все 4 электрона атома бериллия полностью заполняют состояния $1s$ и $2s$, и дискретные уровни энергии не дают вклада в энтропию. Но с увеличением плотности вещества 2 электрона уже не могут разместиться на уровне $2s$, так как интеграл от квадрата модуля волновой функции состояния $2s$ по объёму атомной ячейки

$$\int_0^{r_0} (F_{nlj}^2(r) + G_{nlj}^2(r)) dr$$

становится меньше единицы. В результате небольшая часть электронов заселяет более высокий уровень энергии $2p$, который и даёт вклад в энтропию (при этом в релятивистской и нерелятивистской моделях энтропия будет разной). После исчезновения уровня энергии $2p$ из дискретного спектра при плотности $\rho \approx 0.15 \text{ г/см}^3$ в дискретном спектре не остаётся уровней энергии с дробными значениями степени заполнения $n(\varepsilon)$, и энтропия скачком обращается в ноль (см. рис.9).

Рассмотрим поведение энтропии бериллия при очень низком значении температуры $T = 1 \text{ К}$. Как видно из рис.9 где приведена также энтропия бериллия из работы [10] (программа Purgatorio), до исчезновения уровня $2p_{\frac{1}{2}}$ из дискретного спектра при $\rho \approx 0.15 \text{ г/см}^3$ энтропия при $T = 1 \text{ К}$ ведёт себя практически так же, как и при $T = 0$.

После выдавливания оболочки $2p$ в непрерывный спектр при $T = 1 \text{ К}$, как и при $T = 0$, образуется резонанс плотности состояний (см. [11, 12]). Но энтропия при этом в ноль не обращается, так как вклад в энтропию даёт слагаемое, содержащее интеграл от произведения плотности состояний на величину $f(\varepsilon)$ (см. (11)) по области непрерывного спектра. Величина $f(\varepsilon)$ отлична от нуля в узкой области энергий шириной порядка температуры вблизи химического потенциала. Ширина дискретного уровня равна нулю (плотность состояний представляет собой δ -функцию $\delta(\varepsilon - \varepsilon_{nlj})$). Поэтому, чтобы резонанс давал такой же вклад в энтропию, как и дискретный уровень, из которого он возник, нужно, чтобы ширина резонанса была мала по сравнению с характерным масштабом изменения величины $f(\varepsilon)$ (т.е. мала по сравнению с θ). При низких температурах (а в данном случае $T = 1 \text{ К}$) это условие выполняется лишь в узком диапазоне плотностей вещества. Так, например, при плотности $\rho = 0.15 \text{ г/см}^3$ существуют дискретные уровни $2p_{\frac{1}{2}}$ и $2p_{\frac{3}{2}}$, и значение удельной энтропии составляет $S_e = 2.61 \cdot 10^6 \text{ эрг/(г} \cdot \text{К)}$. При $\rho = 0.154 \text{ г/см}^3$ ширина $\delta\varepsilon$ равняется 0.6 К для резонанса $2p_{\frac{1}{2}}$ и 0.9 К для резонанса $2p_{\frac{3}{2}}$, при этом энтропия $S_e = 2.21 \cdot 10^6 \text{ эрг/(г} \cdot \text{К)}$. При $\rho = 0.158 \text{ г/см}^3$ для обоих резонансов $\delta\varepsilon \approx 60 \text{ К}$, и $S_e = 5.95 \cdot 10^4 \text{ эрг/(г} \cdot \text{К)}$. Таким образом, в узком интервале плотностей происходит резкое уменьшение энтропии на 2 порядка.

На рис.10 приведена разность энтропии бериллия при температурах $T = 1 \text{ К}$ и $T = 0$ (там же пунктиром изображена энтропия по модели Томаса-Ферми). Кривая на рис.10 имеет ярко выраженный максимум при $\rho \approx 0.15 \text{ г/см}^3$, связанный с тем, что сразу после выдавливания дискретного уровня энергии в непрерывный спектр при $T = 1 \text{ К}$ резонанс даёт такой же вклад в энтропию, как и дискретный уровень, а при $T = 0$ резонанс вклада в энтропию не даёт. Появление этого максимума объясняется особенностями модели Либермана. В квазизонной модели, по-видимому, столь резкого максимума энтропии не должно быть.

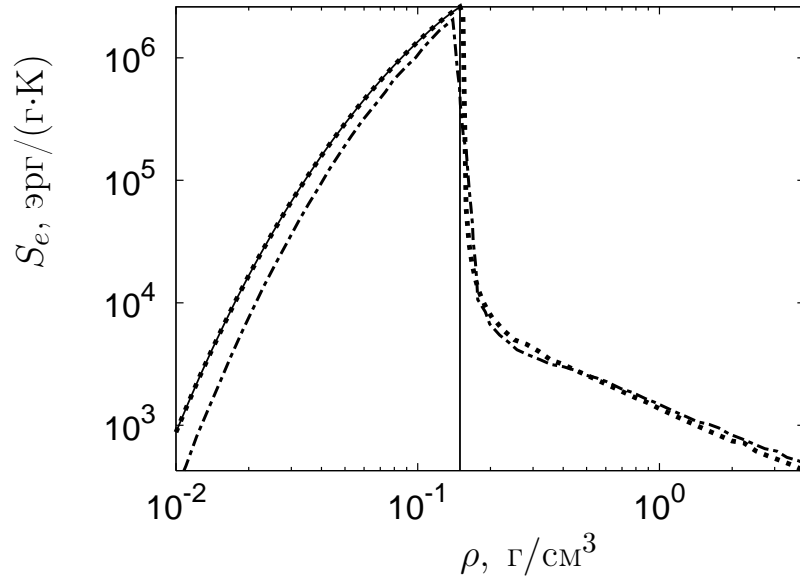


Рис. 9. Энтропия бериллия по модели Либермана. Сплошная линия — при температуре $T = 0$, пунктирная линия — при $T = 1$ К, штрих-пунктирная линия — при $T = 1$ К (график из [10])

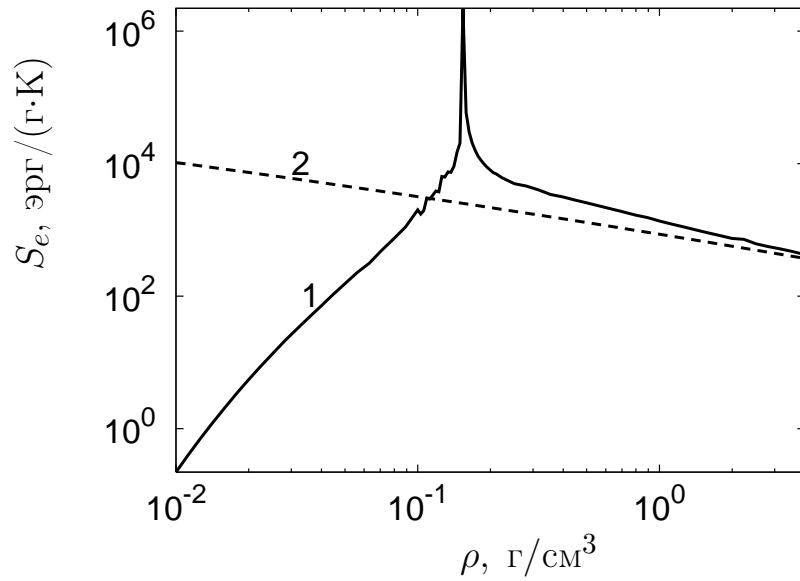


Рис. 10. Разность энтропии бериллия по модели Либермана при температурах $T = 1$ К и $T = 0$ (1) и энтропия бериллия по модели Томаса-Ферми при температуре $T = 1$ К (2)

4. Связь с моделью Томаса-Ферми при низких температурах и высоких плотностях вещества

При высоких температурах и плотностях вещества хорошо работает квазиклассическая модель Томаса-Ферми. Выражение для энтропии по модели Томаса-Ферми имеет вид (см. [8])

$$S_e^{(TF)} = \frac{4\sqrt{2}\theta^{\frac{3}{2}}}{\pi} \int_0^{r_0} \left(\frac{5}{3} I_{\frac{3}{2}} \left(\frac{V(r) + \mu}{\theta} \right) - \frac{(V(r) + \mu)}{\theta} I_{\frac{1}{2}} \left(\frac{V(r) + \mu}{\theta} \right) \right) r^2 dr. \quad (35)$$

Формулу (35) можно получить из выражения (6), положив $\varepsilon_0 = -\infty$, $\varepsilon_{wkb} = -\infty$, т.е. рассматривая все состояния электронов в квазиклассическом приближении.

Интересно проследить, как формула (6) переходит в выражение для энтропии по модели Томаса-Ферми при высоких плотностях и низких температурах вещества, когда $\mu \gg \theta$. В этом случае в расчётах $\varepsilon_{wkb} > \mu$, и вклад в энтропию (6) даёт слагаемое, содержащее интегрирование по непрерывному спектру:

$$S_e = - \sum_{lj} (2j + 1) \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_{wkb}} d\varepsilon f(\varepsilon) \int_0^{r_0} (F_{\varepsilon lj}^2(r) + G_{\varepsilon lj}^2(r)) dr, \quad (36)$$

где $f(\varepsilon)$ определяется формулой (11). Так как при высоких плотностях хорошо работает квазиклассическое приближение, то входящую в (36) плотность состояний

$$w(\varepsilon) = \sum_{lj} (2j + 1) \int_0^{r_0} (F_{\varepsilon lj}^2(r) + G_{\varepsilon lj}^2(r)) dr \quad (37)$$

можно заменить её квазиклассическим выражением (см. [8])

$$w(\varepsilon) = \frac{4\sqrt{2}}{\pi} \int_0^{r_0} \sqrt{\varepsilon + V(r)} r^2 dr. \quad (38)$$

Тогда

$$S_e = - \frac{4\sqrt{2}}{\pi} \int_0^{r_0} r^2 dr \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_{wkb}} d\varepsilon \sqrt{\varepsilon + V(r)} f(\varepsilon). \quad (39)$$

Величина $f(\varepsilon)$ отлична от нуля в узкой области энергий шириной порядка θ вблизи химического потенциала. Масштаб изменения плотности состояний в рассматриваемых условиях определяется величиной химического потенциала, а так как $\mu \gg \theta$, то величину $w(\varepsilon)$ можно считать плавной функцией энергии и заменить её значением при $\varepsilon = \mu$. Поскольку $(\varepsilon_{wkb} - \mu) \gg \theta$ и $(\mu - \varepsilon_0) \gg \theta$, то $f(\varepsilon_{wkb}) \approx f(\varepsilon_0) \approx 0$, и интеграл по энергии в (39) можно вычислять в пределах от $-\infty$ до $+\infty$. Тогда

$$S_e = -\frac{4\sqrt{2}}{\pi} \int_0^{r_0} r^2 \sqrt{\mu + V(r)} dr \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon f(\varepsilon) = \frac{4\sqrt{2}}{3} \pi \theta \int_0^{r_0} r^2 \sqrt{\mu + V(r)} dr. \quad (40)$$

При $\mu \gg \theta$ заранее очевидно, что $\frac{\mu + V(r)}{\theta} \gg 1$, поэтому в (35) можно использовать асимптотику функций Ферми-Дирака при больших значениях аргумента. При этом нужно использовать два первых члена разложения функций Ферми-Дирака, так как ведущие слагаемые взаимно уничтожаются. Используя асимптотику (см. [13])

$$I_{\frac{3}{2}}(x) \approx \frac{2}{5} x^{\frac{5}{2}} \left(1 + \frac{5\pi^2}{6x^2} \right), \quad I_{\frac{1}{2}}(x) \approx \frac{2}{3} x^{\frac{3}{2}} \left(1 + \frac{\pi^2}{8x^2} \right) \quad (x \gg 1),$$

получим

$$S_e^{(TF)} = \frac{4\sqrt{2}}{3} \pi \theta \int_0^{r_0} \sqrt{\mu + V(r)} dr, \quad (41)$$

что совпадает с (40).

Асимптотическая формула (41) хорошо работает в достаточно широком диапазоне плотностей. Так, на рис.11 приведена изотерма $T = 1$ эВ энтропии алюминия, вычисленной по модели Томаса-Ферми и по формуле (41) (с химическим потенциалом Томаса-Ферми), а также по модели Либермана. Для первых двух кривых результаты начинают заметно различаться в тот момент, когда химический потенциал μ становится отрицательным (если подкоренное выражение в (41) меньше нуля, то оно полагается равным нулю). При плотностях порядка 10^3 г/см³ энтропия алюминия при $T = 1$ эВ, полученная по модели Либермана, выходит на асимптотику Томаса-Ферми.

Отметим, что в квазизонной модели выход энтропии на асимптотику (41) при высоких плотностях и низких температурах вещества может происходить более сложным образом, чем в модели Либермана, из-за перестройки энергетических зон.

Как известно, формулы для давления и энергии в модели Либермана термодинамически не согласованы [14]. В качестве примера приведём изотермы

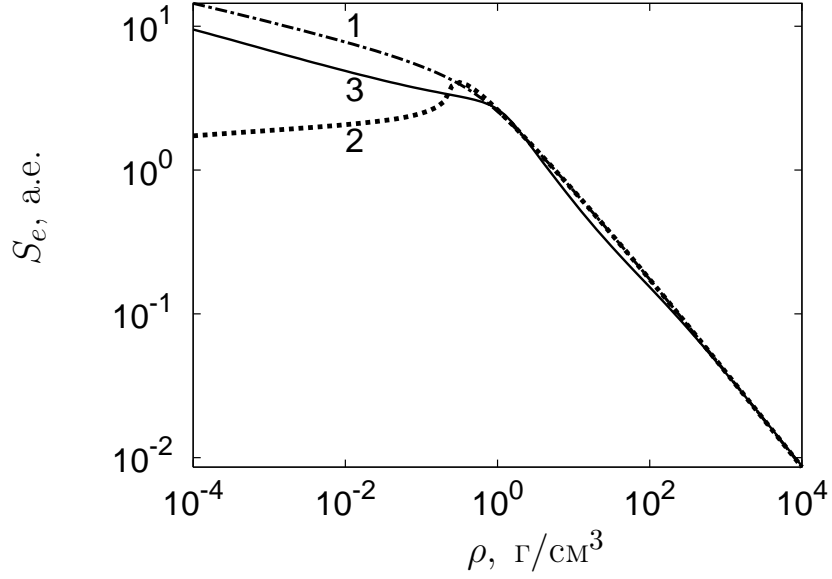


Рис. 11. Энтропия алюминия при $T = 1$ эВ: 1 — по модели Томаса-Ферми, 2 — по формуле (41) с химическим потенциалом Томаса-Ферми (при плотности $\rho > 1$ г/см³ кривые 1 и 2 практически совпадают), 3 — по модели Либермана

$T = 1$ эВ давления для алюминия, вычисленные по двум релятивистским формулам (см. [14]):

$$P_e = \frac{c}{4\pi r_0^2} \sum_{\nu} n_{\nu} (G_{\nu}(r_0) F'_{\nu}(r_0) - F_{\nu}(r_0) G'_{\nu}(r_0)) - \frac{\rho(r_0)}{4} \left(\frac{3\rho(r_0)}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (42)$$

и

$$P_e = \frac{c}{4\pi r_0^2} \sum_{\nu} n_{\nu} \left(G_{\nu}(r_0) F'_{\nu}(r_0) - F_{\nu}(r_0) G'_{\nu}(r_0) - \frac{1}{r_0} F_{\nu}(r_0) G_{\nu}(r_0) \right) - \frac{\rho(r_0)}{4} \left(\frac{3\rho(r_0)}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (43)$$

а также численным дифференцированием свободной энергии:

$$P_e = -\frac{1}{4\pi r_0^2} \frac{\partial F_e}{\partial r_0}, \quad (44)$$

где $F_e = E_e - \theta S_e$ — свободная энергия (см. рис.12). Видно, что наибольшие отклонения от термодинамической согласованности наблюдаются вблизи нормальной плотности, причём в зависимости от плотности вещества давление (44) может быть ближе к той или иной из формул (42), (43). Возможно, термодинамическая несогласованность формул для давления и внутренней

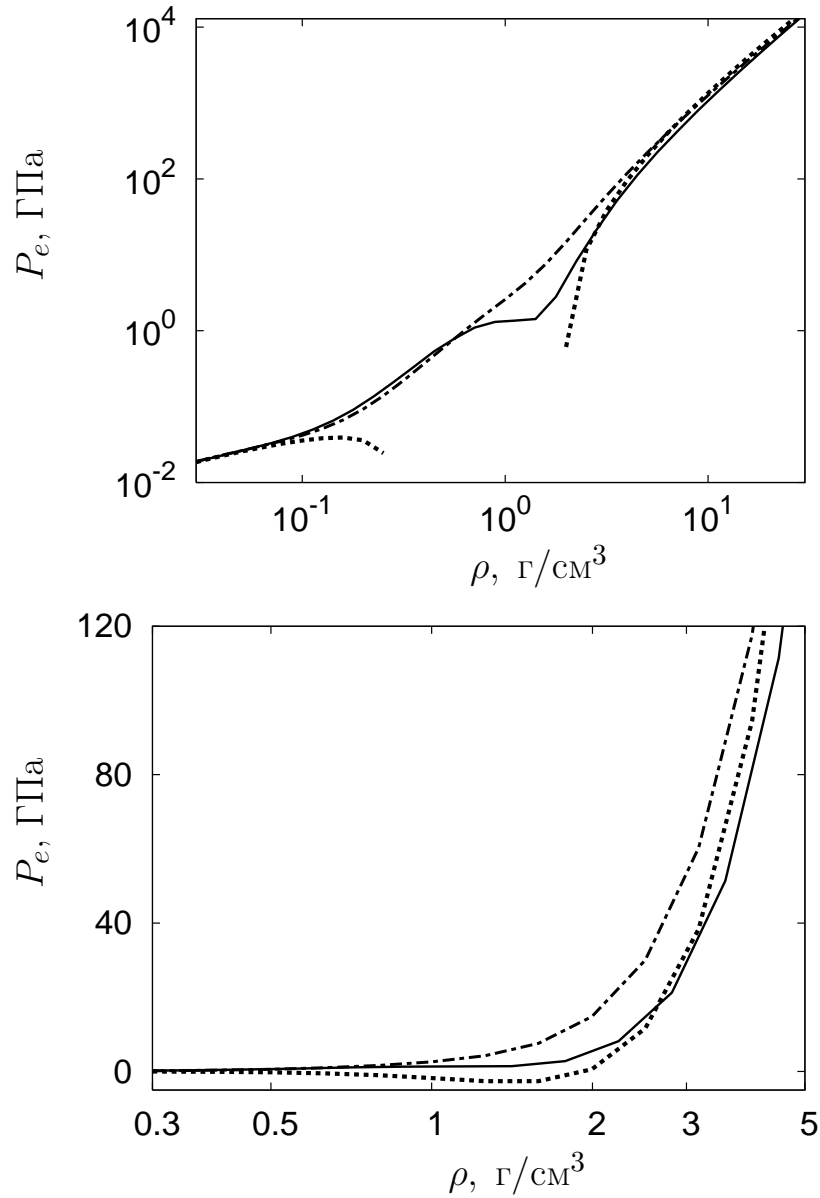


Рис. 12. Электронное давление для Al при $T = 1$ эВ, вычисленное по формуле (42) (штриховая линия, отрицательные давления на верхнем графике не показаны), по формуле (43) (штрих-пунктирная линия) и численным дифференцированием свободной энергии по формуле (44) (сплошная линия)

энергии в модели Либермана отчасти связана с нефизическими особенностями поведения энтропии при низких температурах вблизи нормальной плотности вещества.

Знание энтропии в широком диапазоне температур и плотностей вещества позволяет вычислять давление электронов непосредственным численным дифференцированием свободной энергии и получать термодинамически согласованное уравнение состояния.

Список литературы

- [1] Feynman R., Metropolis N., Teller E. Equations of state of elements based on the generalized Fermi-Thomas theory. *Phys.Rev.*, 1949, v.75, p.1561-1573.
- [2] Калиткин Н.Н., Кузьмина Л.В. Квантостатистическое уравнение состояния. *Физика плазмы*, 1976, т.2, вып.5, с.858-868.
- [3] Rozsnyai B.F. Relativistic Hartree-Fock-Slater calculations for arbitrary temperature and matter density. *Phys.Rev.A*, 1972, v.5, p.1137-1149.
- [4] Liberman D.A. Self-consistent field model for condensed matter. *Phys.Rev.B*, 1979, v.20, p.4981-4989.
- [5] Синько Г.В. Использование метода самосогласованного поля для расчёта термодинамических функций электронов в простых веществах. *ТВТ*, 1983, т.2, вып.6, с.1041-1052.
- [6] Воропинов А.И., Гандельман Г.М., Подвальный В.Г. Электронные энергетические спектры и уравнения состояния твёрдых тел при высоких давлениях и температурах. *УФН*, 1970, т.100, вып.2, с.193-224.
- [7] Никифоров А.Ф., Новиков В.Г., Уваров В.Б. Модифицированная модель Хартри-Фока-Слэтера для веществ с заданной температурой и плотностью. *ВАНТ*, 1979, вып.4(6), с.16-26.
- [8] 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.
- [9] 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.

- [10] P.A. Sterne, B.G. Wilson, S.B. Hansen. Surprises in average-atom calculations: EOS and transport properties in the warm dense matter regime. <http://www.luli.polytechnique.fr/wdm07/WDM07-14-06-07/WDM07-Sterne.pdf>
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] MacLeod A.J. Algorithm 779: Fermi-Dirac functions of order $-1/2, 1/2, 3/2, 5/2$. *ACM Trans. Math. Softw.* 1998, v.24, p.1-12. <http://doi.acm.org/10.1145/285861.285862> Fermi-Dirac functions of order $-1/2, 1/2, 3/2, 5/2$.
- [14] Новиков В.Г., Овечкин А.А. Вычисление давления в модели ограниченного атома. ИПМ им.М.В.Келдыша РАН. Препринт № 77. М., 2009.