



Редакционная коллегия журнала «Успехи физических наук» с глубоким прискорбием извещает, что в ночь на 21 августа 1975 года на восемьдесят третьем году жизни скоропостижно скончался Главный редактор журнала, видный советский физик, лауреат Государственной премии СССР, заслуженный деятель науки РСФСР, доктор физико-математических наук, профессор

ЭДУАРД ВЛАДИМИРОВИЧ ШПОЛЬСКИЙ

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

539.182

СТАТИСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ВЕЩЕСТВА

Д. А. Киржниц, Ю. Е. Лозовик, Г. В. Шпатаковская

СОДЕРЖАНИЕ

I. Введение	3
II. Модель Томаса — Ферми и границы ее применимости	4
1. Модель Томаса — Ферми (общие сведения) (4). 2. Границы применимости МТФ (эффекты корреляции) (7). Границы применимости МТФ (квантово-механические эффекты) (10).	
III. Эффекты, выходящие за рамки модели Томаса — Ферми	12
4. Обменные эффекты (12). 5. Корреляционные эффекты (14). 6. Квантовые эффекты (15). 7. Оболочечные эффекты (18). 8. Оболочечные эффекты (термодинамика) (21).	
IV. Динамическое обобщение модели Томаса — Ферми	24
9. Функции отклика неоднородной электронной системы (24). 10. Коллективные колебания неоднородной системы (27).	
V. Приложения к физике атома и физике экстремальных состояний вещества	29
11. Исправление МТФ на малых расстояниях от ядра (29). 12. Приложения к физике атома (30). 13. Коллективные колебания электронной оболочки атома (33). 14. Приложения к физике экстремальных состояний вещества (36). 15. Метод функционала плотности (40).	
Приложение	41
1. Функции Ферми — Дирака (41). 2. Поправки к модели Томаса — Ферми (42). 3. Вычисление обменного интеграла (42). 4. Корреляции в классическом кулоновском газе (42). 5. Оболочечные эффекты (43). а) Одномерный случай (43). б) Трехмерный случай (44). 6. Температурное сглаживание осцилляций плотности (44). 7. Вычисление поляризационного оператора (45).	
Цитированная литература	45

I. ВВЕДЕНИЕ

Статистическая модель вещества (модель, или метод, Томаса — Ферми, сокращенно — МТФ) составляет основу особого приближенного подхода, который широко применяется для описания свойств вещества на различных его иерархических уровнях (атомное ядро, атом, молекула, твердое тело и т. д.). Особенного развития достигли приложения МТФ к теории экстремальных состояний вещества, возникающих под действием высоких давлений, больших температур или сильных внешних полей. Соответствующие разделы физики и смежных наук (астрофизики, квантовой химии, ряда прикладных дисциплин) и составляют область применения МТФ. Популярность МТФ связана с ее простотой, наглядностью и универсальностью. Последнее означает, что результат расчета по МТФ относится сразу ко всем химическим элементам: переход от элемента к элементу осуществляется простым преобразованием масштаба. Эти особенности МТФ делают ее чрезвычайно удобным инструментом качественного, а во многих случаях и количественного анализа. Разумеется, они возни-

кают как следствие приближенного характера МТФ, которая способна давать точное описание действительности лишь в особых предельных ситуациях. Именно, для применимости МТФ как количественной теории нужно, чтобы плотность вещества или его температура имели достаточно высокое значение.

Неудивительно поэтому, что на протяжении почти полувековой истории МТФ непрерывно делались попытки ее усовершенствования с целью расширить область применимости модели, сохранив при этом ее достоинства. За последние 20 лет, прошедшие после выхода известной книги Гамбоса¹, в этом направлении достигнуты значительные успехи. Изложение соответствующего круга вопросов составляет основное содержание этой статьи (гл. II, III, V). Дополнительные сведения можно найти в монографиях и обзорах¹⁻⁸, а также в цитируемых ниже оригинальных статьях.

Другая линия развития МТФ, достигшая уже известной завершенности, относится к описанию динамических свойств вещества — реакции неоднородной системы на переменные во времени внешние воздействия, характеристик собственных (коллективных) колебаний и др. Эти вопросы излагаются в гл. IV, V (см. также монографии и обзоры^{1, 5, 9, 10} и цитируемую ниже литературу). Наконец, в последние годы быстро развивается новый подход в теории конденсированных сред — метод функционала плотности, близко примыкающий к МТФ. Теория этого метода кратко изложена в разделе 15, где указана и соответствующая библиография.

В этом обзоре мы излагаем теорию МТФ применительно к обычным электронно-ядерным системам (атом, твердое тело, плазма), совершенно не затрагивая приложений МТФ к теории атомного ядра. Эта последняя задача выходит за рамки нашего изложения и в физическом и в методическом планах (см.^{5, 11-13}). Как и обычно, объектом приложения МТФ служит электронная компонента вещества при заданном состоянии ядер. Фононные эффекты в условиях применимости МТФ могут описываться в значительной мере независимым образом (см. в этой связи^{7, 14}).

Итоги развития МТФ показывают, что статистическая модель вещества в ее современной форме представляет собой действенный метод теории строения вещества, имеющий четкие и довольно широкие пределы применимости. Возможности этого метода раскрыты еще далеко не полностью. Однако уже сейчас видно, что в ряде задач МТФ способна с успехом заменить традиционные численные квантовомеханические расчеты, имея перед последними несомненное преимущество, свойственное всякому аналитическому подходу. Бесспорно, что круг таких задач при последующем развитии МТФ еще более расширится.

Мы посвящаем эту статью памяти Александра Соломоновича Компанейца, нашего учителя в первом и втором поколении, который много сделал для развития статистической модели и расширения области ее приложений.

II. МОДЕЛЬ ТОМАСА — ФЕРМИ И ГРАНИЦЫ ЕЕ ПРИМЕНИМОСТИ

1. Модель Томаса — Ферми (общие сведения)

Первоначально МТФ была предложена Томасом¹⁵ и Ферми¹⁶ для описания электронной оболочки тяжелого атома, которая характеризуется сравнительно однородным распределением плотности электронов.

МТФ основана на известных соотношениях квантовой статистики^{*)}

$$а) \ n = \frac{p_F^3}{3\pi^2}, \quad б) \ \mu = \frac{p_F^2}{2},$$

*) Здесь и ниже используются атомные единицы $e = \hbar = m = k = 1$.

где n — плотность числа частиц, p_F — импульс и μ — энергия на границе распределения Ферми. Эти соотношения относятся к идеальному, однородному, вырожденному электронному газу. Если же он слабо неоднороден, то естественно сохранить а) как локальное соотношение *)

$$n(\mathbf{x}) = \frac{p_F^3(\mathbf{x})}{3\pi^2}, \quad (1.1)$$

а к правой части б) добавить потенциальную энергию электрона

$$U(\mathbf{x}) = \int d\mathbf{x}' \frac{n(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} + U_e(\mathbf{x}) \quad (1.2)$$

в поле остальных электронов и внешних источников (ядер)

$$\mu = \frac{p_F^2(\mathbf{x})}{2} + U(\mathbf{x}). \quad (1.3)$$

Учитывая еще уравнение Пуассона, отвечающее (1.2),

$$-\Delta U = \frac{\Delta p_F^2}{2} = 4\pi n + \text{внешний источник}, \quad (1.4)$$

легко прийти к нелинейному дифференциальному уравнению (уравнению Томаса — Ферми) для p_F^2 или U . Решив его с соответствующими граничными условиями, можно получить полное описание «холодной» электронной системы.

Ее локальные характеристики описываются функцией распределения

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \theta(p_F^2(\mathbf{x}) - p^2), \quad (1.5)$$

где $\theta(x) = 1$ ($x > 0$), $\theta(x) = 0$ ($x < 0$). В частности, плотность в координатном и импульсном пространствах даются формулами ($d^3p \equiv d\mathbf{p}/(8\pi^3)$)

$$n(\mathbf{x}) = 2 \int d^3p f(\mathbf{x}, \mathbf{p}), \quad n(\mathbf{p}) = 2 \int d\mathbf{x} f(\mathbf{x}, \mathbf{p}) \quad (1.6)$$

(первая из них и ведет к (1.1)). Термодинамические свойства системы описываются выражением для ее энергии $E = E_k + E_e + E_i$, где

$$E_k = \frac{1}{10\pi^2} \int d\mathbf{x} p_F^5(\mathbf{x}) = \frac{3(3\pi^2)^{2/3}}{10} \int d\mathbf{x} n^{5/3}(\mathbf{x}), \quad (1.7)$$

$$E_e = \int d\mathbf{x} n(\mathbf{x}) U_e(\mathbf{x}), \quad E_i = \frac{1}{2} \int d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \frac{n(\mathbf{x}) n(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}.$$

Для обобщения МТФ на случай конечных температур нужно заметить (1.5) соответствующим квантово-статистическим выражением

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \left[\exp\left(\frac{p^2 - p_F^2(\mathbf{x})}{2T}\right) + 1 \right]^{-1}. \quad (1.8)$$

Тогда (1.6) дает

$$n(\mathbf{x}) = \frac{\sqrt{2}}{\pi^2} T^{3/2} I_{1/2}(\lambda(\mathbf{x})), \quad (1.9)$$

где I_n — специальная функция Ферми — Дирака, свойства которой приведены в приложении 1, $\lambda \equiv p_F^2/2T$. Выражение (1.9) заменяет собой (1.1); что же касается (1.2) — (1.4), то эти равенства сохраняют свою силу,

*) Утверждение о том, что свойства слабонеоднородной системы в данной точке пространства совпадают со свойствами однородной системы с тем же локальным значением плотности, называют «принципом квазиоднородности». О пределах его применимости речь будет идти ниже в разделах 3, 5, 6.

но под μ теперь нужно понимать химический потенциал «горячей» системы. Располагая решением уравнения Томаса — Ферми при $T \neq 0$ и выражением для свободной энергии

$$F = \frac{V\sqrt{2}}{\pi^2} T^{5/2} \int dx \left(\lambda I_{1/2}(\lambda) - \frac{2}{3} I_{3/2}(\lambda) \right) + E_e + E_i, \quad (1.10)$$

можно получить полное термодинамическое описание «горячей» системы. В частности, химический потенциал и давление получаются из (1.10) дифференцированием соответственно по числу частиц и объему системы.

Этот расчет существенно упрощается, если на границе системы $U|_s = 0$. В этом случае

$$\mu = \frac{1}{2} p_F^2|_s, \quad P = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} T^{5/2} I_{3/2}\left(\frac{\mu}{T}\right). \quad (1.11)$$

Выражение для давления P можно рассматривать как результат применения принципа квазиоднородности и теоремы вириала ($P = (2/3) E_h/V$) в точках, где электронный газ локально идеален. Именно так обстоит дело в широко применяемой модели сферических ячеек Вигнера — Зейтца (см., например, ^{1, 5}). В этой модели вещество разбивается на совокупность сферических ячеек, каждая из которых содержит одно ядро и в целом электронейтральна; последнее условие определяет радиус ячейки R :

$$\int_R dx n(x) = Z$$

и поведение $U(x)$ (см. (1.2)) вблизи границы ячейки:

$$U(x) \sim (R - r)^2. \quad (1.12)$$

Использование модели ячеек позволяет перейти от многоцентровой задачи к сферически симметричной одноцентровой, что чрезвычайно облегчает решение уравнения Томаса — Ферми.

Явное решение многоцентровой задачи возможно лишь в области столь высоких давлений или температур (эту область в дальнейшем мы будем называть областью однородности), где МТФ мало отличается от модели идеального однородного газа ⁵; границы этой области указаны ниже в разделе 2. В нулевом приближении (идеальный газ) соотношения (1.9) — (1.11) дают

$$\begin{aligned} n &= \frac{V\sqrt{2}}{\pi^2} T^{3/2} I_{1/2}(\lambda), & F &= \frac{V\sqrt{2}}{\pi^2} T^{5/2} \left(\lambda I_{1/2}(\lambda) - \frac{2}{3} I_{3/2}(\lambda) \right), \\ P &= \frac{2\sqrt{2}}{3\pi^2} T^{5/2} I_{3/2}(\lambda), & \lambda &= \frac{\mu}{T} = \frac{p_F^2}{2T}. \end{aligned} \quad (1.13)$$

В следующем приближении, учитывающем малые эффекты кулонова взаимодействия,

$$\begin{aligned} \delta p_F^2(x) &= 2\delta\mu - 2n \int \frac{dx'}{|x-x'|} - 2U_e(x), \\ \delta F &= \frac{n^2}{2} \int \frac{dx dx'}{|x-x'|} + n \int dx U_e(x) + E_0, \end{aligned}$$

где E_0 — энергия кулонова взаимодействия внешних источников друг с другом. С учетом электронейтральности системы в масштабах $\sim (Z/n)^{1/3}$ имеем

$$\delta F = -\alpha Z^{2/3} n^{4/3} V, \quad (1.14)$$

где α — аналог постоянной Маделунга и зависит от конкретной структуры ближнего порядка в системе; в модели ячеек $\alpha = (9/10) (4\pi/3)^{1/3}$.

Соответственно

$$\delta\mu = -\frac{4}{3}\alpha Z^{2/3}n^{1/3}, \quad \delta P = -\frac{\alpha}{3}Z^{2/3}n^{4/3}. \quad (1.15)$$

МТФ можно легко обобщить и на релятивистский случай. Однако соответствующие эффекты были бы заметны лишь при таких условиях (вблизи ядер, при сверхвысоких давлениях или температурах), когда МТФ или вовсе неприменима или мало отличается от модели идеального газа.

МТФ обладает важным свойством автомодельности: в любое физическое соотношение атомный номер Z входит только в виде комбинаций

$$xZ^{1/3}, \quad \omega Z^{-1}, \quad pZ^{-2/3}, \quad EZ^{-4/3}, \quad TZ^{-4/3}, \quad PZ^{-10/3}, \quad nZ^{-2}, \quad (1.16)$$

где x — длина, ω — частота, p — импульс, E — энергия (свободная энергия) на частицу, T — температура, P — давление, n — плотность. Именно с этим связано свойство универсальности МТФ, о котором говорилось во введении.

В основу вывода МТФ было положено предположение о малой степени неоднородности системы. В дальнейшем нам понадобится количественная мера этой величины. Ею служит характерная «длина неоднородности» L , на протяжении которой характеристики системы меняются заметным образом. В области применимости МТФ эту величину можно найти прямо из уравнения (1.4), опуская в нем член с внешними источниками *) и заменяя Δ на $1/L^2$:

$$L \sim \frac{PF}{\sqrt{n}} \sim r_D. \quad (1.17)$$

Эта величина совпадает с радиусом Дебая для электронной подсистемы $r_D \sim v/\omega$, где v — характерная скорость, ω — характерная (плазменная) частота.

2. Г р а н и ц ы п р и м е н и м о с т и М Т Ф (э ф ф е к т ы к о р р е л я ц и и)

Из приведенного выше полуинтуитивного вывода МТФ трудно понять, как вписывается эта модель в общую схему квантовой механики и статистики. Ответ на этот вопрос дал Дирак ¹⁷, показавший, что «холодная» МТФ представляет собой квазиклассический предел по отношению к уравнениям самосогласованного поля Хартри в квантовой механике; «горячая» МТФ оказалась аналогичным квантово-статистическим пределом.

Соответственно приближенный характер МТФ имеет двоякую природу. За пределами модели остаются, во-первых, *эффекты корреляции*, отражающие неточность метода Хартри и связанные с отличием самосогласованного (усредненного) взаимодействия от истинного. Во-вторых, в МТФ не учитываются *квантовомеханические эффекты*, отвечающие приближенному характеру самого квазиклассического описания. В этом и последующих разделах рассматривается теория перечисленных эффектов, позволяющая найти пределы применимости МТФ в ее первоначальной форме и обобщить модель за пределами соответствующих границ.

Начнем с рассмотрения эффектов корреляции, которые в свою очередь делятся на два класса. Это прежде всего эффекты статистической

*) В области, где МТФ ведет к нетривиальным результатам (левее кривой 3 на приводимом ниже рис. 1), величина L меньше среднего расстояния между ядрами. Поэтому ядра не участвуют в экранировании и их вклад в (1.4) можно не учитывать.

корреляции (*обменные эффекты*), описывающие влияние принципа Паули на взаимодействие частиц. Электроны с параллельными спинами держатся при прочих равных условиях на большем расстоянии друг от друга, нежели в синглетном состоянии, причем радиус такой корреляции совпадает с длиной волны де Бройля электрона $\lambda \sim 1/p_F$. Соответствующее ослабление кулонова отталкивания, равноценное дополнительному эффективному притяжению между частицами, составляет по порядку величины $(\lambda/L)^2 U \sim n/p_F^3$ (см. (1.4), (1.17)). Отношение этой величины к средней кинетической энергии электрона p_F^2 дает безразмерный параметр

$$\delta_{\text{обм}} \sim \frac{n}{p_F^3}, \quad (2.1)$$

определяющий относительный вклад обменных эффектов. Они не нарушают картины независимых частиц, свойственной методу Хартри, а ведут лишь к некоторой модификации самосогласованного потенциала (метод Хартри — Фока).

В литературе многократно обсуждалось и использовалось обобщение МТФ (модель Томаса — Ферми — Дирака^{1, 17}), которое возникает при переходе к квазиклассическому пределу в рамках метода Хартри — Фока и учитывает обменные эффекты всех порядков по параметру (2.1). Однако ниже мы убедимся, что квантовомеханические эффекты характеризуются тем же параметром (см. (3.1)). Ясно поэтому, что использование такой модели — это недопустимое превышение точности. Единственно последовательный путь состоит в одновременном и соразмерном учете обменных и квантовомеханических эффектов *).

Эффекты корреляции второго класса (их называют эффектами силовой корреляции или просто *корреляционными эффектами*) отражают неточность самой картины независимых частиц, т. е. невозможность говорить о состоянии отдельного электрона в эффективном среднем поле остальных частиц из-за их взаимного влияния, выходящего за рамки самосогласованного описания. Будучи по своей природе силовыми, корреляционные эффекты характеризуются безразмерным параметром теории возмущений

$$\delta_0 \sim \frac{n^{1/3}}{p_F^2}, \quad (2.2)$$

равным отношению средней энергии кулонового взаимодействия пары частиц к их средней кинетической энергии. Поэтому относительный вклад этих эффектов должен определяться некоторой положительной степенью параметра (2.2)

$$\delta_{\text{кор}} \sim \delta_0^v. \quad (2.3)$$

Силовые эффекты первого порядка по δ_0 учитываются уже в рамках метода Хартри (например, уравнения Хартри в случае однородной системы точно соответствуют нулевому и первому порядку по параметру теории возмущений (2.2)⁵). Поэтому для показателя v в (2.3) можно было бы ожидать значения 2. Однако дальнедействующий характер кулоновых сил осложняет ситуацию: высшие порядки теории возмущений содержат инфракрасные (отвечающие большим расстояниям) расходимости. Более аккуратный расчет, сводящийся по существу к учету дебаевского экранирования, ведет к «обрезанию» расходимостей на расстояниях порядка r_D (см. (1.17)) или, в безразмерных переменных, на величине $r_D n^{1/3} \sim \delta_0^{-1/2}$.

*) Это важное заключение, обесценивающее результаты ряда работ по приложениям МТФ, принадлежит Компанейцу (см. ¹⁸).

В результате дело сводится к уменьшению показателя ν до значения, меньшего 2 (но большего единицы).

Это значение зависит от степени вырождения электронного газа, т. е. от величины параметра $n^{2/3}/T$ (см. кривую 1 на рис. 1, отвечающую $n^{2/3} \sim T$). В области вырождения

$$n^{2/3} \gg T, \quad p_F \sim n^{1/3}, \quad \delta_0 \sim n^{-1/3} \quad (2.4)$$

инфракрасная расходимость оказывается сильно подавленной из-за принципа Паули, уменьшающего фазовый объем для виртуальных переходов⁵; она оказывается, самое большее, логарифмического типа и потому $\nu = 2$. Соответственно (2.1), (2.3) дают

$$\delta_{\text{обм}} \sim n^{-1/3}, \quad \delta_{\text{кор}} \sim n^{-2/3}. \quad (2.5)$$

Как уже упоминалось, тем же параметром (2.1) определяется вклад и квантовомеханических эффектов. Поэтому область применимости МТФ в «холодном» случае дается неравенством

$$n \gg 1. \quad (2.6)$$

Кривая 2 на рис. 1 ограничивает область применимости МТФ; ее верхняя часть отвечает $n \sim 1$. Подчеркнем, что в силу (2.5) в области вырождения обменные и квантовомеханические эффекты, пока они относительно малы, играют преобладающую роль по сравнению с корреляционными.

Для классического электронного газа

$$n^{2/3} \ll T, \quad p_F \sim T^{1/2}, \quad \delta_0 \sim \frac{n^{1/3}}{T} \quad (2.7)$$

инфракрасная расходимость оказывается, как и в обычной теории Дебая — Хюккеля, линейного типа (см. ниже, раздел 5) и $\nu = 3/2$. Отсюда

$$\delta_{\text{обм}} \sim \frac{n}{T^2}, \quad \delta_{\text{кор}} \sim \frac{n^{1/2}}{T^{3/2}}. \quad (2.8)$$

Область применимости МТФ отвечает неравенству

$$n \ll T^3 \quad (2.9)$$

и ограничена нижней частью кривой 2. Из приведенных оценок (см. (2.8)) следует, что при $n \ll T$ преобладают корреляционные, при $n \gg T$ — обменные и квантовомеханические эффекты; кривая $n \sim T$ изображена на рис. 1 (кривая 3).

Как видно из (2.3), для применимости МТФ во всяком случае необходима малость энергии взаимодействия пары электронов по сравнению с их кинетической энергией. Это, однако, еще не означает близости МТФ к модели идеального газа: в неоднородной системе, каковой является реальное вещество, электроны взаимодействуют с ядрами, а также с большим числом своих партнеров, находящихся в сфере эффективного действия кулоновых сил. Эти взаимодействия при $Z \gg 1$ отнюдь не малы

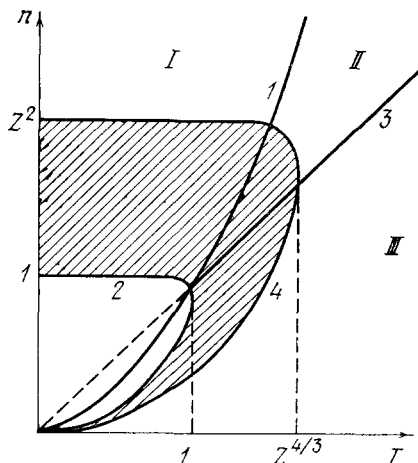


Рис. 1. Границы применимости МТФ.

1 — кривая вырождения, 2 — граница применимости МТФ, 3 — кривая равенства обменных, квантовомеханических и корреляционных эффектов, 4 — граница области однородности. I — область преобладания обменных и квантовомеханических эффектов для вырожденного газа, II — то же для бoльцмановского газа, III — область преобладания корреляционных эффектов. Заштрихована область, в которой использование МТФ оправдано.

осциллирующем члене (3.3) ведет к появлению дополнительных положительных степеней параметра ξ . Оказывается, что в реальном трехмерном случае вклад оболочечных эффектов определяется, отвлекаясь от осцилляционной зависимости, параметром (3.1) и буквенно таков же, как и для квантовых эффектов (см. раздел 7).

Возвращаясь к квантовым эффектам, нельзя не отметить, что их вклад всегда значителен в областях $r < Z^{-1}$, т. е. вблизи ядра, и $r > 1$ (на периферии изолированного атома). Соответственно этот вклад в величины, для которых указанные области играют существенную роль, может оказаться значительно больше, чем это следовало бы из оценки (3.1). Так, например, применение МТФ к вычислению полной энергии тяжелого атома, для которого согласно (2.5), (3.1)

$$\delta_{\text{обм}} \sim \delta_{\text{кв}} \sim Z^{-2/3}, \quad \delta_{\text{кор}} \sim Z^{-4/3}, \quad (3.5)$$

ведет в действительности к существенно большей ошибке. К этому вопросу мы еще вернемся в гл. V.

III. ЭФФЕКТЫ, ВЫХОДЯЩИЕ ЗА РАМКИ МОДЕЛИ ТОМАСА — ФЕРМИ

4. Обменные эффекты

Предыдущая глава содержала общее качественное рассмотрение эффектов, ограничивающих применимость МТФ. Теперь мы переходим к систематическому изложению их количественной теории. Прежде всего приведем несколько полезных общих соотношений (их вывод см. в приложении 2).

Обсуждаемые эффекты ведут к нарушению простой связи между плотностью и потенциалом, свойственной МТФ, и к появлению в правых частях (1.1), (1.11) дополнительного слагаемого

$$n \rightarrow n(p_F^2) + n'. \quad (4.1)$$

Величина n' считается относительно малой, и поэтому интерференция между различными эффектами отсутствует; каждому из них отвечает отдельное слагаемое в n' . Добавка к p_F^2 , связанная с n' , определяется уравнением

$$(\Delta - \kappa^2(x)) \delta p_F^2 = 8\pi n', \quad (4.2)$$

где $\kappa = (4\pi \partial n / \partial \mu)^{1/2}$ — обратный радиус Дебая электронной подсистемы. Добавки к химическому потенциалу, потенциальной энергии и плотности даются соответственно выражениями *)

$$\delta \mu = \frac{\delta p_F^2(\infty)}{2}, \quad \delta U = \frac{1}{2} [\delta p_F^2(\infty) - \delta p_F^2(x)], \quad \delta n = \frac{\Delta \delta p_F^2}{8\pi}. \quad (4.3)$$

Добавка к свободной энергии определяется простой формулой

$$\delta F = - \int_{-\infty}^{\mu} d\mu \int dx n'. \quad (4.4)$$

В нее не входит величина δp_F^2 , и поэтому для построения термодинамики нет нужды в решении сложного уравнения (4.2). Добавка к давлению

*) Аргумент « ∞ » отвечает точке, лежащей вне (нейтральной) системы.

может быть записана в виде

$$\delta P = \frac{N\delta\mu - \delta F}{V} \quad (4.5)$$

(другие представления δP см. в ⁵, ²¹).

Начнем с рассмотрения обменных эффектов. Их исследование применительно к «холодной» МТФ было начато Дираком ¹⁷; обобщение на случай произвольных температур см. в ²¹, ²². Как уже указывалось в разделе 2, обменные эффекты состоят в появлении дополнительного эффективного притяжения между электронами, связанного с принципом Паули. Если в объеме V имеется два свободных электрона с параллельными спинами и с импульсами $\mathbf{p}$ и $\mathbf{p}'$, то обменному притяжению отвечает потенциальная энергия $-4\pi/(V|\mathbf{p} - \mathbf{p}'|^2)$ (фурье-образ кулонова взаимодействия). В общем случае, когда электроны описываются функцией распределения $f(\mathbf{x}, \mathbf{p})$, в одночастичном гамильтониане возникает дополнительный по отношению к U обменный «потенциал»

$$-A(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = -4\pi \int d^3p' \frac{f(\mathbf{x}, \mathbf{p}')}{|\mathbf{p} - \mathbf{p}'|^2} \quad (4.6)$$

Обменная добавка к функции распределения равна

$$f'(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \frac{\partial f(\mathbf{x}, \mathbf{p})}{\partial \mu} A(\mathbf{x}, \mathbf{p}),$$

а добавка к плотности с учетом (4.6) имеет вид

$$n' = 2 \int d^3p f' = \frac{\partial C}{\partial \mu},$$

где

$$C(\mathbf{x}) = \int d^3p f(\mathbf{x}, \mathbf{p}) A(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \frac{2T^2}{\pi^3} \int_{-\infty}^{\lambda} d\lambda (I'_{1/2}(\lambda))^2, \quad \lambda = \frac{p_F^2}{2T} \quad (4.7)$$

(вычисление этого интеграла см. в приложении 3). Отсюда

$$n' = \frac{2T}{\pi^3} (I'_{1/2}(\lambda))^2. \quad (4.8)$$

Добавка к свободной энергии находится из (4.4)

$$\delta F = -\frac{2T^2}{\pi^3} \int d\mathbf{x} \int_{-\infty}^{\lambda} d\lambda (I'_{1/2}(\lambda))^2; \quad (4.9)$$

в случае малых температур

$$n' = \frac{p_F^3}{\pi^3} \quad (4.10)$$

и

$$\delta E = -\frac{1}{4\pi^3} \int d\mathbf{x} p_F^4 = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int d\mathbf{x} n^{4/3}. \quad (4.11)$$

Полное решение задачи в явной форме возможно в области однородности электронного газа (разделы 1, 2), в которой (4.2), (4.5) дают *)

$$\delta\mu = \frac{\delta p_F^2}{2} = -\frac{V\sqrt{2T}}{\pi} I'_{1/2}(\lambda), \quad \delta P = -\frac{2T^2}{\pi^3} \int_{-\infty}^{\lambda} d\lambda I_{1/2}(\lambda) I'_{1/2}(\lambda). \quad (4.12)$$

*) Во избежание недоразумений укажем, что величина δp_F^3 в (4.2) имеет смысл добавки к потенциальной энергии, а не к граничному импульсу (ср. ⁵).

В пределе малых и больших температур имеем соответственно

$$\delta P = -\frac{(3\pi^2)^{1/3}}{4\pi} n^{4/3}, \quad \delta P = -\frac{T^2 n^2}{\pi^3}. \quad (4.13)$$

Отметим, что обменные эффекты нарушают автомодельность, свойственную МТФ: будучи выражены в переменных (1.16), обменные добавки содержат лишний множитель $Z^{-2/3}$.

5. Корреляционные эффекты

Переходим к рассмотрению корреляционных эффектов, отражающих неточность представления о самосогласованном поле, которое лежит в основе метода Хартри. Мы сосредоточимся на наиболее простом случае классического электронного газа; этот случай одновременно и наиболее важен, так как именно для него корреляционные эффекты являются «узким местом» МТФ (область III на рис. 1).

Сразу же отметим, что хотя приводимые ниже соотношения внешне напоминают формулы известной теории Дебая — Хюккеля (см., например, ²³), сама она в интересующей нас области давлений и температур (не слишком далеко от внешней границы заштрихованной на рис. 1 области) неприменима. Эта теория относится к слабо неидеальной плазме, в которой относительно мало кулоново взаимодействие между ядрами, и может применяться лишь в области $n \gg T^3/Z^5$, лежащей при $Z \gg 1$ существенно ниже указанной границы. Наше же рассмотрение относится к условиям, когда электронный газ неидеален и неоднороден, а ядра образуют заданное распределение и не участвуют в процессе дебаевского экранирования (см. конец раздела 1).

Корреляции в классическом газе (см. ²⁴ и приложение 4) удобно описывать с помощью n -частичной функции распределения по координатам *), имеющей в случае малых корреляций следующий вид:

$$f_n(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) = f_1(\mathbf{x}_1) \dots f_1(\mathbf{x}_n) \left[1 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N v(\mathbf{x}_i, \mathbf{x}_j) \right], \quad (5.1)$$

где одночастичная функция f_1 связана с плотностью соотношением

$$n(\mathbf{x}) = n f_1(\mathbf{x}), \quad n = N/V, \quad (5.2)$$

а коррелятор v удовлетворяет уравнению

$$\left(\Delta - \frac{4\pi n(\mathbf{x})}{T} \right) v(\mathbf{x}, \mathbf{x}') = \frac{4\pi}{T} \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'). \quad (5.3)$$

Результат несложных вычислений имеет вид

$$n'(\mathbf{x}) = V \sqrt{\pi} \left(\frac{n(\mathbf{x})}{T} \right)^{3/2}, \quad (5.4)$$

где, согласно (1.11),

$$n(\mathbf{x}) = \frac{1}{4} \left(\frac{2T}{\pi} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{p_F^2}{2T} \right).$$

Добавка к свободной энергии

$$\delta F = -\frac{2}{3} \sqrt{\frac{\pi}{T}} \int d\mathbf{x} n^{3/2}(\mathbf{x}). \quad (5.5)$$

Корреляционные эффекты также нарушают автомодельность МТФ: в переменных (1.16) им отвечает дополнительный множитель Z^{-1} .

*) Распределение по импульсам имеет тривиальный максвелловский вид.

В области однородности электронного газа

$$\delta\mu = -\sqrt{\frac{\pi n}{T}}, \quad \delta P = -\frac{1}{3}\sqrt{\frac{\pi n^3}{T}}. \quad (5.6)$$

Пользуясь теоремой вириала, можно показать, что (5.6) — частный случай более общих соотношений

$$\delta\mu = \frac{3}{2} \frac{\delta F}{N}, \quad \delta P = \frac{1}{2} \frac{\delta F}{V}, \quad (5.7)$$

справедливых и вне области однородности.

Выражение (5.5) можно рассматривать как результат применения принципа квазиоднородности к дебаевской плазме электронов на фоне «инертного» положительного заряда (ср. теорию Дебая — Хюккеля). Существенно подчеркнуть, что это возможно лишь для классического газа: в случае частичного или полного вырождения для вычисления корреляционных эффектов пользоваться указанным принципом нельзя. Дело в том, что эти эффекты обнаруживают аномальную чувствительность к неоднородности системы^{25, 5}.

В самом деле, для применимости принципа квазиоднородности необходимо, чтобы длина неоднородности L (см. раздел 1) была велика по сравнению со всеми характерными для данной задачи величинами⁷ размерности длины. В рамках МТФ имеется только одна такая величина — среднее расстояние между частицами $n^{-1/3}$. В рассматриваемых нами условиях параметр $Ln^{1/3} \sim \xi^{-1}$ действительно велик по сравнению с единицей и пользоваться принципом квазиоднородности правомерно. Однако при переходе к корреляционным эффектам в задаче появляется еще одна характерная длина — радиус Дебая r_D , связанная с силовыми эффектами. Эта величина, согласно (1.17), совпадает по порядку величины с L , что и исключает возможность пользоваться принципом квазиоднородности. В случае классического газа, однако, зависимость физических величин от отношения r_D/L выпадает и получается приведенный выше простой ответ.

Что же касается случая частичного или полного вырождения, то для него задача о вычислении корреляционных эффектов еще не нашла своего решения. Приводившиеся в разное время результаты, в основе вывода которых лежал принцип квазиоднородности, могут считаться в лучшем случае качественными. Это относится, в частности, к известной формуле Гелл-Манна — Бракнера²⁶, выведенной для строго однородной системы,

$$\delta E \sim -Vn \ln n,$$

которую многократно применяли к реальным объектам, заменяя n на $n(\mathbf{x})$, а V — на интеграл по объему. Дополнительные сведения о корреляционных эффектах в «холодной» системе можно найти ниже, в гл. IV.

6. К в а н т о в ы е э ф ф е к т ы

В этом разделе рассматриваются эффекты, отражающие неточность квазиклассического приближения к уравнениям метода Хартри и представляющие собой первый член разложения физических величин в степенной ряд по параметру квазиклассичности (3.1). Первая попытка описать эти эффекты принадлежит Вайцзеккеру²⁷. Однако неадекватность использованного им метода привела к завышенному (как было показано впоследствии, в 9 раз) коэффициенту в его формуле^{*}). Слишком большая

^{*}) Впрочем, формула Вейцзеккера становится справедливой в обратном предельном случае больших ξ ²⁸, когда она ведет к обычному уравнению Шрёдингера (см. ниже, раздел 11).

величина этого коэффициента отмечалась рядом авторов на основе эмпирических аргументов еще до создания количественной теории квантовых эффектов. Такая теория была предложена почти одновременно *) несколькими авторами ^{18, 29, 30} (см. также ³¹), использовавшими для разложения в ряд по параметру квазиклассичности различные методы. Ниже мы применим для этой цели наиболее прямой путь (см. также ⁵).

Здесь и далее мы будем исходить из выражения для одночастичной функции Грина электрона в самосогласованном поле

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \varepsilon) = \int d^3p G(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \varepsilon) e^{i\mathbf{p}(\mathbf{x}-\mathbf{x}')} = \sum_n \frac{\psi_n^*(\mathbf{x}') \psi_n(\mathbf{x})}{\varepsilon - \varepsilon_n + i\delta}, \quad (6.1)$$

где ψ_n и ε_n — волновая функция и энергия частицы в методе Хартри. Функция Грина удовлетворяет уравнению

$$\left(\varepsilon - \frac{\hat{p}^2}{2} - U(\mathbf{x})\right) G(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \varepsilon) = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \quad (6.2)$$

и ведет к выражениям для функции распределения и плотности

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon (G(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \varepsilon) - G^*(\mathbf{x}, -\mathbf{p}, \varepsilon)), \quad (6.3)$$

$$n(\mathbf{x}) = -\frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon \operatorname{Im} G(\mathbf{x}, \mathbf{x}, \varepsilon).$$

Приведенные соотношения относятся к «холодной» системе. При $T \neq 0$ достаточно сделать замену

$$\int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon (\dots) \rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon f(\varepsilon) (\dots), \quad f(\varepsilon) = \left[\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{T}\right) + 1 \right]^{-1}. \quad (6.4)$$

В разделе 3 уже отмечалось, что квантовые эффекты отвечают разложению по возрастающим степеням градиента потенциала. Ограничиваясь рассмотрением квантовой поправки низшего порядка, которой отвечает вторая степень градиента, можно представить величину $G(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \varepsilon)$ в (6.1) в следующем единственно возможном виде:

$$G = G_0 + A(\mathbf{p}\nabla) p_F^2 + B[(\mathbf{p}\nabla) p_F^2]^2 + C(\nabla p_F^2)^2 + D(\mathbf{p}\nabla)^2 p_F^2 + E\Delta p_F^2,$$

где $G_0 = 2/[2(\varepsilon - U) - p^2 + i\delta]$. Подстановка в уравнение (6.2) дает явные выражения для коэффициентов $A - E$. В результате получаются следующие выражения для «холодных» квантовых добавок к функции распределения:

$$f'(\mathbf{x}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2} (\Delta p_F^2 + 2i\mathbf{p}\nabla p_F^2) \delta'(p_F^2 - p^2) + \\ + \frac{1}{3} [(\nabla p_F^2)^2 - 2(\mathbf{p}\nabla)^2 p_F^2] \delta''(p_F^2 - p^2) - \frac{1}{2} (\mathbf{p}\nabla p_F^2)^2 \delta'''(p_F^2 - p^2),$$

и к плотности:

$$n' = -\frac{1}{96\pi^2 p_F^3} [(\nabla p_F^2)^2 - 4p_F^2 \Delta p_F^2]. \quad (6.5)$$

Отсюда добавка к энергии

$$\delta E = -\frac{1}{96\pi^2} \int \frac{d\mathbf{x}}{p_F} [(\nabla p_F^2)^2 + 4p_F^2 \Delta p_F^2]. \quad (6.6)$$

*) Первая публикация с изложением теории квантовых эффектов принадлежит Компанейцу и его ученику Павловскому ¹⁸.

С помощью (1.4) ее можно переписать в виде

$$\delta E = \frac{1}{72} \int dx \left[\frac{(\nabla n)^3}{n} - 6 \Delta n \right]. \quad (6.6a)$$

Для регулярной функции $n(x)$ последний член этого выражения выпадает и получается формула Вейцзеккера, но с в девять раз меньшим коэффициентом.

При конечных температурах соотношения (6.5), (6.6) заменяются следующими ($\lambda = p_F^2/2T$):

$$n' = \frac{\sqrt{2T}}{24\pi^2} [I_{1/2}''(\lambda) (\nabla \lambda)^2 + 2I_{1/2}'(\lambda) \Delta \lambda], \quad (6.7)$$

$$\delta F = -\frac{\sqrt{2T^3}}{24\pi^2} \int dx [I_{1/2}''(\lambda) (\nabla \lambda)^2 + 2I_{1/2}'(\lambda) \Delta \lambda]. \quad (6.8)$$

Используя тождество

$$\Delta I_{1/2} = I_{1/2}' \Delta \lambda + I_{1/2}'' (\nabla \lambda)^2$$

и уравнение Томаса — Ферми (см. (1.4), (1.11))

$$\Delta \lambda = \frac{4\sqrt{2T}}{\pi} I_{1/2}(\lambda) + \text{внешний источник},$$

нетрудно привести (6.8) к виду

$$\delta F = -\frac{T^2}{3\pi^3} \int dx I_{1/2}(\lambda) I_{1/2}'(\lambda) + \dots;$$

здесь точки отвечают слагаемым *), не равным нулю лишь там, где находятся ядра. Поскольку при изменении объема системы эти слагаемые не меняются, они выпадают из выражения для квантовой поправки к давлению

$$\delta P = -\frac{\partial}{\partial V} \delta F = \frac{T^2}{3\pi^3} \frac{\partial}{\partial V} \int dx I_{1/2} I_{1/2}'. \quad (6.9)$$

Сравним эту величину с обменной поправкой к давлению, которая, согласно (4.9), равна

$$\delta_{\text{обм}} P = \frac{2T^2}{\pi^3} \frac{\partial}{\partial V} \int dx \int_{-\infty}^{\lambda} d\lambda (I_{1/2}')^2. \quad (6.10)$$

Используя асимптотики функций Ферми — Дирака (см. приложение 1), легко видеть, что отношение (6.9) к (6.10) составляет 2/9 для вырожденного и 1/3 для классического электронного газа^{5, 21}. Это еще один аргумент против модели Томаса — Ферми — Дирака (см. раздел 2).

В области однородности электронного газа нетрудно, используя формулы раздела 4, прийти к выражениям

$$\delta \mu = -\frac{1}{3\pi} \sqrt{\frac{T}{2}} \left(I_{1/2}' + \frac{I_{1/2}'' I_{1/2}'}{I_{1/2}'} \right), \quad \delta P = -\frac{T^2}{3\pi^2} \frac{I_{1/2}^2 I_{1/2}'}{I_{1/2}'}. \quad (6.11)$$

Сравнивая с (4.12), можно проверить выполнение указанных выше численных соотношений.

На первый взгляд кажется, что выражения (6.11) справедливы при любых сколь угодно больших значениях плотности или температуры,

*) Эти слагаемые на самом деле расходятся, что связано просто с неприменимостью квазиклассики на малых расстояниях от ядра (см. раздел 3).

лежащих за пределами заштрихованной области на рис. 1. Между тем не вызывает сомнения, что при достаточно высоких значениях плотности или температуры становится справедливой теория возмущений, которая дает выражения (1.13), (1.15), (4.12), (5.7), но не содержит квантовых добавок (6.11). Для разрешения этого парадокса и определения границ применимости (6.11) со стороны высоких давлений или температур следует принять во внимание, что в кулоновом поле ядра квазиклассика применима лишь при выполнении условия $Z/p_F \gg 1$. Поэтому разложение по параметру (3.1) имеет смысл лишь при выполнении условий

$$n \ll Z^3, \quad T \ll Z^2, \quad (6.12)$$

относящихся соответственно к области вырождения и классической области. Это и есть условия применимости формул (6.11).

При неравенствах, обратных (6.12), когда $Z/p_F \ll 1$, напротив, становится применимой теория возмущений в кулоновом поле и квантовые эффекты исчезают. Поэтому на самом деле (6.11) следовало бы умножить на некоторую функцию от Z/p_F , стремящуюся к нулю при малых и к единице при больших значениях аргумента. Мы не будем приводить ее явного выражения (она представляется комбинацией функций Уиттекера) ввиду малости абсолютной величины квантовых эффектов в рассматриваемой области.

7. Оболочечные эффекты

Как уже указывалось в разделе 3, оболочечные эффекты отражают нерегулярности физических величин, обусловленные дискретным спектром энергии; однако и в случае непрерывного спектра эти эффекты могут проявляться как результат интерференции волн де Бройля. В квазиклассической области ($\xi \ll 1$) оболочечные эффекты описываются выражениями, являющимися периодическими функциями от $1/\xi$. Первый важный шаг в теории оболочечных эффектов был сделан Коном и Шэмом³² *). Однако в этой работе, как и в более поздних работах³³, был рассмотрен только одномерный случай, причем малость параметра квазиклассичности была использована не до конца (например, в ответ вошли вместо тригонометрических гипергеометрические функции). Теория, охватывающая и трехмерный случай, с должным учетом малости параметра ξ была построена в работах³⁴⁻³⁶, которым мы и следуем ниже.

Прямой путь построения такой теории был уже по существу намечен в разделе 3 и состоит в явном вычислении нерегулярных слагаемых (3.3) путем перехода от суммирования к интеграции с помощью формулы Пуассона (см. приложение 5). Ограничиваясь в этом параграфе случаем $T = 0$, представим оболочечную поправку к плотности в виде

$$n' = n'_1 + n'_2 + n'_3. \quad (7.1)$$

Величина n'_1 возникает из первого слагаемого (3.3) как поправка при замене суммы на интеграл и описывает нерегулярности, появляющиеся при пересечении уровнем Ферми отдельных уровней энергии. Второй член (7.1) отвечает второму слагаемому (3.3) и именно о нем шла речь в разделе 3; он описывает не только «энергетические», но и пространственные оболочечные осцилляции. Наконец, величина n'_3 ведет свое происхождение от множителя $|c_n|^2$ в (3.3) и, имея нормировочную природу, удо-

*) Мы не касаемся здесь работ по оболочечным эффектам в атомном ядре, где ситуация много проще из-за постоянства плотности по его объему. По существу к такого рода системам относятся и многие выводы работ³⁷, в которых вместе с тем содержится ряд важных качественных соображений (см. также^{38, 39}).

влетворяет равенству

$$\int dx (n'_2 + n'_3) = 0. \quad (7.2)$$

Оболочечные осцилляции термодинамических величин определяются, согласно (4.4), (7.2), только слагаемым n'_1 . Если же нас интересуют оболочечные осцилляции самой плотности, то для них важно только слагаемое n'_2 . Остальные члены (7.1) при фиксированном значении μ можно выделить из n' и перенести в член $\delta p_F^3 \kappa^2 / 8\pi$ (см. приложение 2).

Приведем сначала полное решение задачи для одномерного случая, рассматривая финитное движение с точками поворота R и R' . Введем обозначения

$$S = \int_R^x dx p_F, \quad \tau = \int_R^x \frac{dx}{p_F}$$

для функции действия и времени движения на границе Ферми (аналогичные символы с индексом 0 отвечают интеграции от R до R'). Кроме того, введем периодическую функцию

$$[f(S_0)]^* = f(S_0) \quad (-\pi/2 < S_0 < \pi/2)$$

с периодическим продолжением вне этой области; разрывы этой функции, как ясно из условия квантования, отвечают как раз совпадению границы Ферми с уровнем энергии. В этих обозначениях (см. приложение 5)

$$n'_1 = -\frac{2}{\pi p_F \tau_0} [S_0]^*, \quad \int_R^{R'} dx n'_1 = -\frac{2}{\pi} [S_0]^*. \quad (7.3)$$

В сочетании с выражением $n = 2p_F/\pi$ (одномерная МТФ) это ведет к изменению полного числа частиц на двойку при прохождении каждого уровня энергии. Далее

$$n'_2 = -\frac{\operatorname{cosec}(\pi\tau/\tau_0)}{p_F \tau_0} \cos\left(2S - 2\frac{\tau}{\tau_0} [S_0]^*\right). \quad (7.4)$$

При переходе к полуинфинитному движению ($R' \rightarrow \infty$) $\tau_0 \rightarrow \infty$ и

$$n'_1 = 0, \quad n'_2 = -\frac{1}{\pi p_F \tau} \cos(2S). \quad (7.5)$$

Аналогично решается и трехмерная сферически-симметричная задача (см. приложение 5), где добавляется суммирование по орбитальному числу, ведущее к частичному сглаживанию осцилляций (например, вместо разрывов самой функции n'_1 возникают разрывы лишь ее производной). Введем обозначения *)

$$S = \int_R^r dr \sqrt{p_F^2 - \frac{1}{4r^2}} \approx \int_0^r dr p_F + \frac{\pi}{2}, \quad \tau = \int_0^r \frac{dr}{p_F}, \quad \delta = \oint \frac{dr}{r^2 p_F}$$

для функции действия, времени движения и производной угла поворота по моменту в состоянии с нулевым орбитальным моментом. Тогда трех-

*) В случае, когда в начале координат действуют кулоновы силы притяжения, к которому и относятся приводимые формулы, $R = 0$ и символ $\oint$ означает вычитание из интеграла величины $\int_0^r dr r^{-3/2} \sqrt{2Z}$.

мерные аналоги (7.3), (7.5) примут вид

$$\int dx n'_1 = -\frac{2}{\pi \delta_0} [S_0^2]^*, \quad (7.6)$$

$$n'_2 = -\frac{1}{4\pi^2 r^2 p_F \tau \delta} \sin \left(2 \int_0^r dr p_F \right) \quad (7.7)$$

(более общие соотношения см. в ^{34, 36}).

Имеется и другой способ описания оболочечных эффектов, более прозрачный физически и пригодный в общем случае неразделяющихся переменных. Он основан на рассмотрении квазиклассической функции Грина (см. (6.1), (6.2)), имеющей в одномерном случае вид

$$G(x, x', \varepsilon) = -\frac{i}{V p_\varepsilon(x) p_\varepsilon(x')} \sum_j \exp \left[i \left(\int_{\Gamma_j} ds |p_\varepsilon| - \frac{\pi}{2} n_j \right) \right]. \quad (7.8)$$

$$p_\varepsilon \equiv \sqrt{2(\varepsilon - U)};$$

здесь Γ_j — траектория классического движения от x к x' ; существует, вообще говоря, целый набор таких траекторий, одна из которых ($j = 0$) соединяет эти точки, так сказать, «напрямую», а остальные — с тем или иным числом отражений в точках поворота. Число таких отражений равно n_j , а последнее слагаемое в фазе (7.8) отвечает изменению фазы при отражениях.

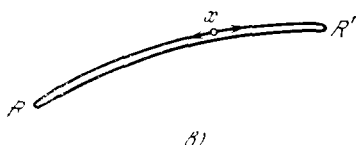
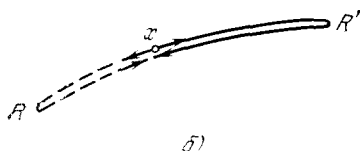
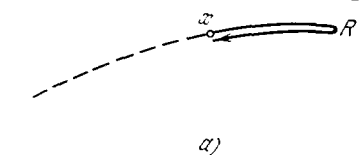


Рис. 2. Траектории, отвечающие оболочечным эффектам.

а) Инфинитное в одну сторону движение, б) финитное движение — полуциклическая траектория, в) то же — циклическая траектория.

Плотность выражается через функцию Грина в совпадающих точках (см. (6.3)). Траектория с $j = 0$ при этом вырождается в точку, а соответствующее слагаемое (7.8) утрачивает осциллирующий характер и ведет к результату МТФ. За оболочечные эффекты ответственны остальные слагаемые (7.8). В случае полуинфинитного движения (рис. 2, а) в сумме (7.8) есть два слагаемых $j = 0; 1$ с $n_0 = 0, n_1 = 1$. При финитном же движении число слагаемых бесконечно. К их числу относятся прежде всего слагаемые с полным обходом цикла (n_j — четное число); сумма по таким циклическим траекториям (рис. 2, в) образует член n'_1 . Кроме того, имеются «полуциклические» траектории (рис. 2, б), для которых n_j — нечетное число; сумма по таким траекториям дает член n'_2 , описывающий пространственные осцилляции плотности. Последние, таким обра-

зом, возникают в результате интерференции падающей и отраженной в точке поворота волн (стоячая волна де Бройля). Подстановка (7.8) в (6.3) действительно ведет к полученным выше иным способом результатам.

В трехмерном случае качественная картина остается прежней, хотя соответствующие выражения заметно усложняются. Отметим прежде всего, что в качестве полуциклических нужно брать линейные траектории, когда частица возвращается от точки поворота по тому же пути, что и при движении к этой точке. Это соответствует истинной точке поворота

с исчезновением всех компонент импульса (именно с этим связан выделенный характер s -волны, см. выше). Далее, к числу точек поворота следует причислить и кулонов центр притяжения, который не пропускает через себя частицы из-за известных квантовомеханических эффектов *). Однако неприменимость квазиклассики в этой точке ведет к тому, что изменение фазы при отражении имеет обратный знак по сравнению с обычным; в этом можно убедиться, используя точное выражение для функции Грина в кулоновом поле ⁴⁰ и сшивая его с квазиклассическим выражением подобно тому, как это делается в случае обычной точки поворота ³⁶.

В заключение отметим, что оболочечные эффекты нарушают автомодельность МТФ существенно более радикальным образом, чем другие эффекты. После перехода к переменным (1.16) остается сложная нерегулярная зависимость от Z , которая и соответствует реальным осцилляциям физических величин с изменением состава вещества.

8. Оболочечные эффекты (термодинамика)

Нам осталось рассмотреть оболочечные эффекты при ненулевой температуре, а также их вклад в термодинамические величины. Сразу же отметим, что в «горячей» системе появляется ряд факторов, ведущих к сглаживанию осцилляций. Принятая нами постановка задачи (см. введение) позволяет учесть главный из них — размытие распределения электронов по уровням **). Оказывается, что в интересующей нас области (секторы I и II на рис. 1, где преобладают квантовомеханические эффекты) такое сглаживание описывается просто зависящим от температуры коэффициентом

$$n'_2(T) = k_n n'_2(0), \quad (8.1)$$

$$\delta F(T) = k_F \delta F(0) \equiv k_F \delta E.$$

Точнее говоря, в правых частях (8.1) стоят выражения, вычисленные согласно формулам раздела 7, но с потенциалом U и химическим потенциалом μ , отнесенным к реальной температуре системы. Для U эта оговорка становится излишней в области однородности, где потенциал не зависит от температуры и равен (в модели ячеек; см. раздел 1)

$$U = -\frac{Z}{r} \left(1 + \frac{r}{2R}\right) \left(1 - \frac{r}{R}\right)^2. \quad (8.2)$$

В рассматриваемой области давлений и температур вещество металлизировано; соответственно при любой температуре электроны заполняют участки и непрерывного и дискретного спектров (рис. 3). Граница раздела этих участков отвечает, согласно (1.12), значению энергии

$$\bar{\mu} = 0; \quad (8.3)$$

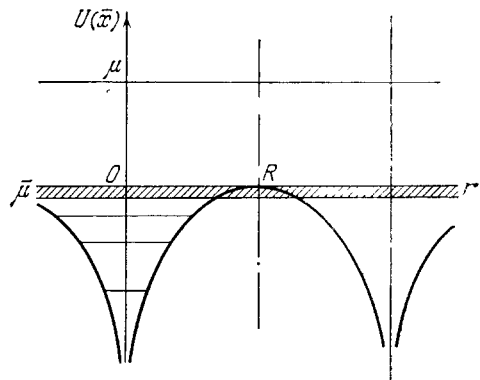


Рис. 3. Схема уровней сильно сжатого вещества.
Заштрихована область перекрытия зон.

*) Именно поэтому в задаче с кулоновым потенциалом вклад в пространственные осцилляции плотности дает и область непрерывного спектра, где нет истинных точек поворота.

**) Другой фактор — тепловые колебания ядер — становится заметным при сверхвысоких температурах.

в действительности она находится несколько ниже из-за размытия уровней в зоны и их перекрытия. Однако при выполнении условия квазиклассичности на уровне μ , имеющего вид $(Z/n)^{1/3} U^{1/2} \gg 1$ или

$$n \ll Z^4, \quad (8.4)$$

эти эффекты малы и с логарифмической точностью не сказываются на результатах (подробнее см. ³⁵).

Оболочечные добавки к плотности находятся из (6.4) (см. также ³⁹)

$$n'(T, \mu) = \int_{-\infty}^{\infty} d\varepsilon \frac{f(\mu - \varepsilon) \partial n'(0, \varepsilon)}{\partial \varepsilon}. \quad (8.5)$$

Используя (7.7), находим

$$k_n = \frac{2\pi\tau T}{\text{sh}(2\pi\tau T)} \quad (8.6)$$

(см. приложение 6). Поскольку $\tau \sim Z^{1/3} n^{-2/3}$, осцилляции плотности становятся экспоненциально малыми при $T > n^{2/3} Z^{-1/3}$ (в случае относительно слабо сжатого вещества — при $T > Z$). Если же температура меньше указанного значения, то коэффициент (8.6) близок к единице и зависимость n' от T определяется вторым сомножителем $n'(0, \mu)$ (см. (8.1)). С ростом температуры химический потенциал становится отрицательным и растет по абсолютной величине. Поэтому увеличение T ведет к исчезновению осцилляций, отвечающих все более и более глубоким оболочкам, для которых потенциальная энергия становится сравнимой с величиной $|\mu|$. Эти выводы подтверждаются сравнением с результатами точного расчета по методу Хартри — Фока (см. ³⁹).

Добавки к свободной энергии определяются величиной n'_i , отличной от нуля лишь в области дискретного спектра (см. (7.5), (7.7)). Поэтому, используя (8.5), нужно положить верхний предел равным $\mu = 0$ (см. (8.3)). Аналогично, с учетом (6.3), легко видеть, что само выражение $n'(0, \varepsilon)$ равно $n'(0, \mu)$ при $\varepsilon > \mu$. Подстановка (8.5) в (4.4) дает

$$\delta F(T) = -T \ln(e^{\mu/T} + 1) \int dx n'_i(0) - \int_{-\infty}^0 d\varepsilon f(\mu - \varepsilon) \int dx n'_i(0).$$

Интегрируя второй член по частям, легко видеть, что он вносит относительный вклад порядка $1/\mu\tau_0$ (вырожденный случай) и $1/T\tau_0$ (классический случай). Эти параметры, с учетом $\tau_0 \sim n^{-1/2}$, оказываются малыми всюду в области применимости МТФ. Поэтому дело сводится к первому члену δF . В частности, при $T = 0$ (7.6) дает

$$\delta E = -\mu_0 \int dx n'_i(0) = \frac{2}{i\pi} \frac{\mu_0}{\delta_0} [S_0^2]^*, \quad (8.7)$$

где μ_0 — «холодный» химический потенциал, остальные величины в (8.7) отнесены к границе μ . Отсюда

$$k_F = \frac{1}{\mu_0} T \ln \left[\exp \left(\frac{\mu}{T} \right) + 1 \right]. \quad (8.8)$$

Этот коэффициент также падает с температурой, но существенно медленнее, чем (8.6): из (1.13) можно видеть, что (8.8) уменьшается степенным образом, становясь пренебрежимо малым лишь при $T \gg \mu_0$.

Физическая природа оболочечных осцилляций свободной энергии состоит в том, что при изменении плотности вещества или его состава,

когда величина действия в (8.7) становится равной нечетному числу $\pi/2$, происходит «выдавливание» уровней энергии из дискретного спектра в непрерывный или обратно (см. рис. 3) *). Это и ведет к нерегулярностям в поведении физических величин. Оставляя до гл. V более подробное обсуждение этих вопросов, мы приведем здесь явные выражения, справедливые в области однородности и относящиеся к случаю $T = 0$.

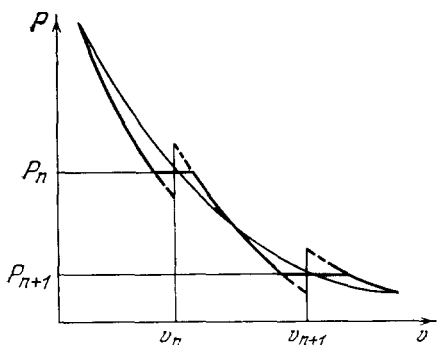


Рис. 4. Зависимость давления от объема (оболочечные эффекты).

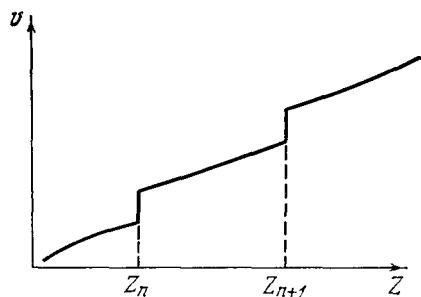


Рис. 5. Зависимость атомного объема от атомного номера (оболочечные эффекты).

Будем пользоваться вместо плотности объемом ячейки $v = Z/n$ и обозначим $\mathcal{P} = 5P/(3\pi^2)^{2/3}$. Тогда с учетом (8.2) имеем

$$S_0 = kZ^{1/2}v^{1/6} - \frac{\pi}{2}, \quad k = 3 \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/6} \ln \frac{1 + \sqrt{3}}{\sqrt{2}} \approx 1,56. \quad (8.9)$$

Аналогично (см. раздел 7 и ³⁵)

$$\delta_0 = \frac{(36\pi)^{1/6}}{36} \ln(Z^3 v) Z^{-1/2} v^{-1/6}.$$

Отсюда для оболочечной поправки к энергии имеем

$$\delta E = 36 \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/6} \frac{Z^{7/6} v^{-1/2}}{\ln(Z^3 v)} [S_0^2]^*, \quad (8.10)$$

эта величина, как и (8.7), отнесена к объему одной ячейки.

Важно отметить, что в действительности (8.10) отвечает нестабильной вблизи точек нерегулярности

$$v_n = Z^{-3} \left(\frac{\pi n}{k} \right)^6 \quad (n = 1, 2, \dots), \quad (8.11)$$

ситуации. Это видно из выражения для оболочечной добавки к давлению, которая получается из (8.10) дифференцированием по объему последнего, наиболее быстро меняющегося его сомножителя

$$\delta P = -12 \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/6} k \frac{Z^{5/3} v^{4/3}}{\ln(Z^3 v)} [S_0]^* \quad (8.12)$$

(см. штриховые линии на рис. 4). Хорошо известно, что из-за отрицательной величины модуля сжатия такое состояние неустойчиво и перестраивается, в результате чего возникает картина, изображенная на рис. 4 жирной сплошной кривой. Она отвечает фазовому переходу I рода между

*) Оболочечные эффекты исчезают после ухода в непрерывный спектр всех уровней энергии, что отвечает $n > Z^4$ (см. (8.4)). Пользуемся случаем указать на ошибку, допущенную в ⁵, где было приведено значение $n > Z^3$.

фазами, в одной из которых n -й уровень лежит в дискретном, в другой — в непрерывном спектре. Картина осцилляций объема при изменении давления или атомного номера описывается рис. 4 (повернутым на 90°) и рис. 5. Соответствующее аналитическое выражение имеет вид

$$\frac{\partial \rho}{\partial v} = -36 \left(\frac{9\pi}{4} \right)^{1/6} \times \frac{kZ^{1/3} [S_0]^*}{(3\pi^2)^{2/3} \mathcal{P}^{1/5} \ln(Z^{20/3}/\mathcal{P})}, \quad (8.13)$$

где

$$S_0 = \frac{kZ^{2/3}}{\mathcal{P}^{1/10}} - \frac{\pi}{2}$$

и точки нерегулярности (точки фазового перехода)

$$\mathcal{P}_n = Z^{20/3} \left(\frac{k}{\pi n} \right)^{10},$$

$$Z_n = \mathcal{P}^{3/20} \left(\frac{\pi n}{k} \right)^{3/2}. \quad (8.14)$$

Рис. 6. Зависимость сжимаемости от объема (оболочечные эффекты).

Стоит специально отметить большую величину численного коэффициента в (8.13), что делает оболочечные осцилляции вполне заметными даже в условиях их буквенной малости.

Особенно ярко проявляются оболочечные эффекты применительно к величинам, получающимся из давления его дальнейшим дифференцированием по объему. Так, модуль упругости (рис. 6) оказывается вообще равным нулю в области сосуществования фаз, а коэффициент Грюнайзена для электронной компоненты, отвечающий еще одному дифференцированию по объему, даже заходит в отрицательную область. Дальнейшее обсуждение оболочечных эффектов мы продолжим в гл. V.

IV. ДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОБЩЕНИЕ МОДЕЛИ ТОМАСА — ФЕРМИ

9. Функции отклика неоднородной электронной системы

Изложенная в предыдущих главах теория МТФ позволяет описывать лишь статические свойства системы. Сюда относится, в частности, статическая функция отклика $\varepsilon(\mathbf{x}, \mathbf{x}', 0)$:

$$\int d\mathbf{x}' \varepsilon(\mathbf{x}, \mathbf{x}', 0) \delta U(\mathbf{x}) = \delta U_e(\mathbf{x}), \quad (9.1)$$

связывающая вариации полного δU и внешнего δU_e потенциалов *). Эта функция совпадает с продольной частью статической диэлектрической проницаемости системы. В рамках МТФ ее легко вычислить, используя (4.2),

$$\varepsilon(\mathbf{x}, \mathbf{x}', 0) = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') + \frac{\kappa^2(\mathbf{x}')}{4\pi |\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}, \quad (9.2)$$

где $\kappa = \sqrt{4\pi \partial n / \partial \mu}$ — обратный радиус Дебая (см. (4.2)). В случае одномерной системы (9.2) описывает обычное дебаевское экранирование.

*) Неоднородная система характеризуется еще одной функцией отклика («заряд на заряд»), отличающейся от (9.1) заменой δU , δU_e на δn , δn_e (n_e — плотность внешнего заряда и связанной с соотношением $-\Delta_x \int d\mathbf{x}'' \varepsilon(\mathbf{x}, \mathbf{x}'', \omega) / 4\pi |\mathbf{x}'' - \mathbf{x}'|$.

Еще более важной характеристикой системы служит динамическая функция отклика $\varepsilon(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega)$, определяемая тем же соотношением (9.1), но с заменой статических вариаций $\delta U(\mathbf{x})$, $\delta U_e(\mathbf{x})$ фурье-компонентами по времени $\delta U(\mathbf{x}, t)_\omega$, $\delta U_e(\mathbf{x}, t)_\omega$ динамических вариаций. Такая функция способна описать практически все встречающиеся в приложениях динамические характеристики системы. Сюда относятся, прежде всего, результаты воздействия на систему различных внешних агентов. Например, сечение фотопоглощения имеет вид ⁹ $\sigma(\omega) = 2\pi^2 g(\omega)/137$, где спектральная плотность сил осцилляторов

$$g(\omega) = -\frac{\omega}{2\pi^2} \operatorname{Im} \int d\mathbf{x} d\mathbf{x}' \varepsilon^{-1}(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega), \quad (9.3)$$

а ε^{-1} — «обратная матрица»

$$\int d\mathbf{x}'' \varepsilon(\mathbf{x}, \mathbf{x}'', \omega) \varepsilon^{-1}(\mathbf{x}'', \mathbf{x}', \omega) = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'). \quad (9.4)$$

Функция отклика позволяет найти частоты и затухания собственных колебаний системы как действительные и мнимые части собственных значений уравнения (9.1) без правой части

$$\int d\mathbf{x}' \varepsilon(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega) \delta U(\mathbf{x}')_\omega = 0. \quad (9.5)$$

Кроме того, через функцию ε можно выразить эффективное взаимодействие между электронами, корреляционную энергию системы и т. п.

Существует простая связь функции отклика с поляризационным оператором Π :

$$\varepsilon(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega) = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') - \int d\mathbf{x}'' \frac{\Pi(\mathbf{x}'', \mathbf{x}', \omega)}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}''|}, \quad (9.6)$$

который связывает между собой вариации плотности и потенциала

$$\delta n(\mathbf{x})_\omega = \delta n_e(\mathbf{x})_\omega + \int d\mathbf{x}' \Pi(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega) \delta U(\mathbf{x}')_\omega. \quad (9.6a)$$

Комбинируя (9.6) с (9.1), легко прийти к уравнению Пуассона

$$\Delta \delta U(\mathbf{x})_\omega + 4\pi \int d\mathbf{x}' \Pi(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega) \delta U(\mathbf{x}')_\omega = -4\pi \delta n_e(\mathbf{x})_\omega, \quad (9.7)$$

заменяющему собой (9.1).

Если силовой параметр δ_0 мал (см. раздел 2), то поляризационный оператор описывается замкнутой петлей (частица — дырка) в низшем порядке теории возмущений (приближение хаотических фаз или высокой плотности; см., например, ⁵). В случае однородной системы можно прийти к простому результату, который особенно нагляден в t -представлении, где (9.1) имеет вид

$$\int d\mathbf{x}' \int dt' \varepsilon(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t - t') \delta U(\mathbf{x}', t') = \delta U_e(\mathbf{x}, t).$$

Именно, при равной нулю температуре

$$\varepsilon(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t) = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \delta(t) + \frac{\theta(-t) \theta(\eta)}{\pi^2 t^2}, \quad \eta \equiv \frac{(\mathbf{x} - \mathbf{x}')^2}{t^2} - p_F^2; \quad (9.8)$$

здесь явно проявляются свойства причинности ($t < 0$) и запаздывания ($|t| > |\mathbf{x} - \mathbf{x}'|/p_F$). При $T \neq 0$ нужно заменить $\theta(\eta)$ на $[\exp(\eta/T) + 1]^{-1}$.

Попытки обобщить (9.2), (9.8) на неоднородный динамический случай велись в разных направлениях. Нередко для этой цели использовался принцип квазиоднородности (см., например, ⁴¹), сводящийся к подстановке в (9.8) величины $p_F^2(\mathbf{x})$ вместо p_F^2 . Однако, как подчеркивалось

в разделе 5, применительно к корреляционным эффектам (а динамический отклик относится по существу к их числу) этот принцип несправедлив. Другой путь — применение гидродинамических (акустических) уравнений движения в сочетании с МТФ^{1, 10, 42, 43} — оправдан лишь в длинноволновом пределе и неспособен без привлечения дополнительной информации описывать эффекты затухания (поглощения). Наконец, предлагалось также использовать известное из правил сумм высокочастотное выражение для функции отклика⁴⁴. Однако продвинуть этот подход в область реально интересных для большинства задач значений частот не удастся из-за расходимости получающегося ряда по ω^{-2} ⁴⁵.

Теория функций отклика, адекватно использующая свойственную МТФ малость ряда параметров, была предложена в работе⁴⁶ (см. также^{5, 9}). Неравенство $\delta_0 \ll 1$ позволяет брать поляризационный оператор в его простейшей форме (см. выше), а условие $\xi^2 \ll 1$ дает возможность перейти к квазиклассическому пределу*). В случае холодной системы (случай $T \neq 0$ обсуждается ниже) оба указанных параметра совпадают и их величиной и определяется точность приводимых результатов; для тяжелого атома — это величина $Z^{-2/3}$. Простейший путь, ведущий к правильному ответу, состоит в использовании классического бесстолкновительного кинетического уравнения с самосогласованным полем^{47, 48, 9}.

В результате такого расчета оказывается (см. приложение 7), что ответ выражается через классическую траекторию и закон движения $\mathbf{x}(t)$ электрона в самосогласованном поле, определяемом МТФ, т. е. через решение уравнения

$$\ddot{\mathbf{x}} = \frac{\nabla p_F^2}{2} \quad (9.9)$$

с начальными условиями ($\mathbf{n}$ — произвольный единичный вектор)

$$\mathbf{x}(0) = \mathbf{x}, \quad \dot{\mathbf{x}}(0) = p_F(\mathbf{x}) \mathbf{n}. \quad (9.10)$$

Мы приведем выражения для поляризационного оператора в нескольких формах (черта означает усреднение по направлениям $\mathbf{n}$):

в t -представлении

$$\Pi(\mathbf{x}, \mathbf{x}', t) = \theta(-t) \frac{d}{dt} \overline{\delta(\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}')} \frac{p_F(\mathbf{x})}{\pi^2}, \quad (9.11)$$

в ω -представлении

$$\Pi(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega) = -\frac{p_F(\mathbf{x})}{\pi^2} \left[\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') + i\omega \int_{-\infty}^0 dt e^{-i\omega t} \overline{\delta(\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}')} \right], \quad (9.12)$$

в представлении типа Крамерса — Кронига в котором явно отражено свойство причинности

$$\Pi(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega) = \frac{p_F(\mathbf{x})}{\pi^3} \int_0^\infty \frac{d\omega' \omega'^2}{(\omega + i\delta)^2 - \omega'^2} [\overline{\delta(\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}')}]_{\omega'}. \quad (9.13)$$

Выражение для самой функции отклика может быть найдено отсюда с помощью (9.6). Полученные выражения ведут к явным обобщениям (9.2), (9.8). Отметим, что квазиоднородному подходу отвечала бы замена реальной траектории частицы в поле МТФ траекторией прямолинейного равномерного движения с начальными условиями (9.10). Соответственно

*) Интересуясь лишь линейным откликом, можно понимать квазиклассичность лишь в пространственном смысле, не заботясь об ограничениях на частоты (о более сложном случае см., например,⁴⁸).

неприменимость принципа квазиоднородности проявляется в радикальном различии этих траекторий (см. ниже, раздел 13).

В заключение этого раздела укажем на свойства автомодельности функции отклика ⁴⁹. Автомодельность величины p_F^2 ведет к тому, что после перехода к переменным (1.16) явная зависимость от Z выпадает и из решения уравнения (9.9) и из выражения для самой функции отклика. Соответственно $\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\omega/Z)$, собственные частоты оказываются пропорциональными Z , плотность сил осцилляторов $g(\omega) = Zf(\omega/Z)$.

10. Коллективные колебания неоднородной системы

Одно из важных приложений функций отклика состоит в вычислении собственных частот и затухания колебаний неоднородной электронной системы. Речь идет о колебаниях, связанных с наличием кулоновой восстанавливающей силы, из-за дальнего действия которой одновременно колеблется большое число частиц. Поэтому такие колебания называются коллективными.

Для их описания можно исходить из уравнения (9.5) или, что эквивалентно, из уравнения (9.7) без правой части

$$\Delta \delta U(\mathbf{x})_\omega + 4\pi \int d\mathbf{x}' \Pi(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega) \delta U(\mathbf{x}')_\omega = 0. \quad (10.1)$$

Будучи решено с соответствующими граничными условиями, оно дает информацию о спектре и затухании собственных частот, о виде собственных колебаний и т. п. Уравнение (10.1) может быть приведено к виду, пригодному для численных расчетов, упрощением выражения для его ядра.

Это выражение (см. (9.12)) содержит три интегрирования — по времени t и по направляющим углам вектора $\mathbf{n}$, т. е. по θ и φ . Все эти интегрирования можно снять, используя наличие под знаком интеграла δ -функции. Следует только принять во внимание, что уравнение $\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}'$ ($\mathbf{x}(0) = \mathbf{x}$) имеет, вообще говоря, целый набор решений, которые мы будем нумеровать индексом j ; это отвечает наличию нескольких траекторий, соединяющих точки $\mathbf{x}$ и $\mathbf{x}'$. Каждой из таких траекторий соответствуют свои функции $t_j^0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$, $\theta_j^0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$, $\varphi_j^0(\mathbf{x}, \mathbf{x}')$, имеющие смысл, соответственно, времени движения от $\mathbf{x}$ к $\mathbf{x}'$ и направляющих углов начальной скорости. Вводя якобиан $D_j = D(\mathbf{x}(t))/D(t, \cos \theta, \varphi) |_{t_j^0, \theta_j^0, \varphi_j^0}$ имеем

$$\Pi(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega) = -\frac{p_F(\mathbf{x})}{\pi^2} \left[\delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') + \frac{i\omega}{4\pi} \sum_j \frac{e^{i\omega t_j^0}}{|D_j|} \right]. \quad (10.2)$$

Ядро (10.2) уравнения (10.1) имеет отличную от нуля мнимую часть, описывающую затухание коллективного колебания. Существенно подчеркнуть ⁴⁶, что в неоднородной системе в области применимости МТФ величина затухания буквенно не отличается от величины собственной частоты. Поэтому вопрос о самом существовании коллективного уровня, сводящийся к вопросу об относительной величине этих параметров, требует для своего решения проведения численного расчета. Только в том случае, если такой расчет приведет к численной малости затухания по сравнению с частотой, можно говорить о реальной коллективной степени свободы системы.

Утверждение о буквенном совпадении затухания и частоты вытекает из следующих простых соображений. Как хорошо известно из теории

коллективных колебаний в однородной системе (см., например, ⁴⁷), в рассматриваемом приближении хаотических фаз затухание строго равно нулю, если волновой вектор колебания не превышает некоторого критического значения. Это происходит потому, что при таких условиях единственная мода распада колебания *) — на пару «частица — дырка» — запрещена законами сохранения энергии и импульса. В неоднородной системе импульс перестает быть хорошим квантовым числом или, что то же, рассеяние на неоднородности создает неопределенность в импульсе порядка $1/L$, где L — характерная длина неоднородности (см. раздел 1).

По этой причине рассматриваемый канал распада становится открытым, причем соответствующее затухание определяется обратной степенью $\bar{L}$. Отношение затухания к частоте должно выражаться через безразмерные комбинации $1/Ln^{1/3}$ и r_D/L . В области применимости МТФ первая из них действительно мала, но вторая всегда порядка единицы (см. (1.17)). Отсюда и следует обсуждаемое утверждение.

Особенно наглядна ситуация в важном случае периодического движения частицы (период T). В этом случае, как можно показать, якобиан не зависит от индекса j , а величина $t_j^0 > 0$ равна $t^0 + jT$ для движения от x к x' в одном направлении и равна $T - t^0 + jT$ для движения в противоположном направлении замкнутого цикла; $j = 0 \div \infty$. Подстановка в (10.2) дает

$$\text{Im } \Pi(x, x', \omega) \sim \text{Im } \delta\left(\text{ctg } \frac{\omega T}{2}\right) = \sum_n \delta\left(\omega - \frac{2\pi n}{T}\right) \quad (n=1, 2, \dots), \quad (10.3)$$

где использовано правило причинного обхода $\omega \rightarrow \omega + i\delta$ (см. (9.13)). Физический смысл (10.3) состоит в том, что затухание коллективного колебания связано с резонансом частоты ω с квазиклассической частотой возбуждения частицы $2\pi n/T$. Это и соответствует распаду коллективного возбуждения на пару «частица — дырка», что и является аналогом затухания Ландау в случае неоднородной системы. В соответствии со сказанным выше в выражение (10.3) входит только δ -функция закона сохранения энергии. Это и ведет к значительной (в буквенном смысле) величине затухания, которая, как и сама частота (см. конец раздела 9), пропорциональна Z .

Изложенные в этом параграфе соображения и формулы (как и соотношения (9.11) — (9.13)) относятся непосредственно лишь к случаю равной нулю температуры. Обобщение на случай $T \neq 0$ осуществляется с помощью простой формулы

$$\Pi(T) = \int_{-\infty}^{\infty} d\mu' f(\mu - \mu') \frac{d}{d\mu'} \Pi(0), \quad (10.4)$$

аналогичной (8.5) (см. приложение 7).

В заключение остановимся на вопросе о поглощении света системой при наличии в ней коллективных колебаний. Вводя величину

$$u(x, \omega) = \int dx' \varepsilon^{-1}(x, x', \omega),$$

можно переписать плотность сил осцилляторов в виде $g(\omega) = -(\omega/2\pi^2) \times \times \text{Im} \int dx u$, а для u получить уравнение (см. (9.4))

$$\int dx' \varepsilon(x, x', \omega) u(x', \omega) = 1. \quad (10.5)$$

Оно представляет собой неоднородное уравнение, отвечающее однородному уравнению для определения спектра и затухания коллективных

*) Весьма малым радиационным затуханием здесь и далее мы пренебрегаем.

колебаний (9.5). Уже отсюда следует, что каждому коллективному уровню с достаточно малым затуханием отвечает пик в плотности сил осцилляторов, расположенный при той же частоте.

Приложения изложенной в этой главе теории к проблеме коллективных колебаний электронной оболочки тяжелого атома рассматриваются ниже в разделе 13.

V. ПРИЛОЖЕНИЯ К ФИЗИКЕ АТОМА И ФИЗИКЕ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ СОСТОЯНИЙ ВЕЩЕСТВА

11. Исправление МТФ на малых расстояниях от ядра

В этой главе будет рассмотрен ряд приложений МТФ в ее усовершенствованной форме к различным проблемам атомной физики и физики экстремальных состояний вещества. Важно с самого начала подчеркнуть, что изложенная в предыдущих главах теория непосредственно приложима далеко не ко всем таким проблемам. Имеется ряд важных величин, вычисление которых требует предварительной модификации этой теории. Впрочем, дело сводится не к радикальному ее изменению, а по существу лишь к иной интерпретации полученных в гл. III выражений.

Эти выражения, отвечающие обменным, корреляционным, квантовым и оболочечным эффектам, были получены в предположении, что их вклад в физические величины относительно мал. Фактически мы имели дело с первым членом разложения по соответствующим параметрам δ . Как и всегда в таких случаях, малость первого члена разложения позволяет отбросить все остальные члены. Соответствующие условия, выраженные на языке плотности и температуры, содержатся на диаграмме рис. 1.

Однако выполнение этих условий еще не гарантирует применимость теории гл. III ко всем физическим характеристикам вещества. Дело заключается в уже отмеченной в конце раздела 3 существенной неприменимости МТФ в области вблизи ядра (и на периферии изолированного атома). В этой области квантовые эффекты настолько существенны, что это обеспечивает не только саму МТФ, но и ее обобщения *). Поэтому те физические величины, для которых обсуждаемая область существенна (полная энергия, поляризуемость нейтрального атома и др.), должны описываться особым образом.

Имея в виду главным образом область вблизи ядра (и соответственно квантовые эффекты), мы остановимся на двух путях модификации МТФ. Первый состоит в рассмотрении квантовой добавки равноправно с нулевым, отвечающим МТФ членом ^{4, 29, 50}. Разложения в ряд по параметру $\delta_{\text{кв}}$ при этом не производится. Теперь процесс последовательных приближений состоит в том, что на первом этапе рассматривается сама МТФ, на следующем — МТФ и равноправно с ней первая квантовая добавка, на третьем — то же плюс квантовая добавка второго порядка по $\delta_{\text{кв}}$ и т. д., причем на каждом этапе не делается никаких дополнительных предположений. Такой подход (его иногда называют квантово-статистической моделью, сокращенно КСМ) оказывается весьма эффективным. Процесс последовательных приближений быстро сходится, и уже на втором этапе достигается достаточно хорошее описание. Во всяком случае, соответствующий результат представляет собой неизмеримо лучший исходный пункт для последующих улучшений (если в них есть необходимость), чем сама МТФ.

*) Это проявляется, например, в расхождении на малых расстояниях квантовой добавки к энергии (см. раздел 6).

В случае равной нулю температуры программу КСМ можно реализовать, рассматривая минимум функционала $E(n) = E - \mu \int dx n$, где E — сумма выражений (1.7) и (6.6а). Можно действовать как прямым вариационным методом^{29, 4}, так и решать уравнение Лагранжа — Эйлера⁵⁰

$$[\zeta \Delta + p_F^2(x)] \psi = (3\pi^2)^{2/3} \psi^{7/3}, \quad (11.1)$$

где $\psi^2 \equiv n$, $\zeta = 1/9$. Уравнение (11.1) напоминает уравнение Шрёдингера, отличаясь от него нелинейным членом *), а также величиной ζ (в уравнении Шрёдингера $\zeta = 1$, с чем и связано девятикратное отличие (6.6а) от формулы Вейцеккера; см. раздел 6).

Успех программы КСМ связан со следующим простым обстоятельством. Неприменимость МТФ на малых расстояниях проявляется в том, что она ведет к неправильному поведению плотности в этой области: как видно из (1.11), при $\zeta = 0$ плотность сингулярна в нуле, $\psi \sim r^{-3/4}$, $n \sim r^{-3/2}$. Между тем при точном квантовомеханическом рассмотрении плотность описывается регулярной функцией. Оказывается, что уже на втором этапе КСМ поведение плотности радикально исправляется: как видно из (11.1), его решение в нуле имеет вид $n \sim 1 - (Zr/\zeta)$. Поэтому следующие этапы КСМ ведут лишь к незначительным количественным уточнениям результата.

Другой способ исправления МТФ на малых расстояниях от ядра основан на том, что в этой области потенциал, создаваемый электронами, практически постоянен и может быть положен равным константе C . В то же время задача с потенциалом $U' = -Z/r + C$ может быть решена в явной форме. Отсюда без каких-либо дополнительных допущений можно прийти к следующему выражению для функции распределения:

$$f = f_1 - f_2 + f_3; \quad (11.2)$$

здесь f_1 — точное квантовомеханическое выражение f для потенциала U' , которое можно выразить через функции Уиттекера⁴⁰; $f_2 = \theta [2(\mu - U') - p^2]$ — квазиклассическое выражение для того же потенциала; $f_3 = = \theta [2(\mu - U) - p^2]$ — обычный результат МТФ. На малых расстояниях, где потенциал близок к U' , остается лишь первый член, а в области относительно больших расстояний, где движение становится квазиклассическим, восстанавливается выражение МТФ (см.⁵¹).

Существуют и иные методы исправления МТФ на малых расстояниях. Мы упомянем лишь о работе⁵², где предлагалось ввести специальное «обрезание» спектра энергии электронов снизу, что ведет к резкому уменьшению плотности в окрестности ядра. Однако к настоящему времени наиболее разработанным и эффективным является метод КСМ.

12. Приложения к физике атома

В этом разделе рассматриваются лишь те приложения, которые иллюстрируют результаты гл. III. Приложения, относящиеся к материалу гл. IV, вынесены в следующий раздел. Здесь и далее рассматривается нейтральный изолированный атом с достаточно большим значением Z .

*) Дополнительная нелинейность появилась бы при включении обменного члена (4.13). Это свелось бы к добавлению слагаемого $-2(3/\pi)^{1/3} \psi^{5/3}$ к правой части (11.1) и означало бы возврат к модели Томаса — Ферми — Дирака, но с параллельным учетом квантовых эффектов.

В рамках МТФ ему отвечают

$$\mu = 0, \quad p_F^2(\mathbf{x}) = \frac{2Z}{r(1+\xi)^2}, \quad \xi = \frac{r}{\alpha}, \quad \alpha = \left(\frac{9}{2Z}\right)^{1/3}, \quad (12.1)$$

где для p_F^2 использовано приближенное выражение⁵³, которое будет применяться далее.

Начнем с вопроса о полной энергии электронной оболочки атома. МТФ дает для этой величины выражение $E(Z) = -0,769Z^{7/3}$, которое значительно превышает по абсолютной величине результаты эксперимента и квантовомеханических расчетов. Это происходит из-за неприменимости квазиклассики на малых расстояниях от ядра (см. раздел 11). Кроме того, приведенная формула не отражает хотя и слабых, но вполне заметных осцилляций функции $E(Z)$, связанных с оболочечными эффектами. На рис. 7, заимствованном из работы⁵⁴, приведены результаты вычисления энергии атома по МТФ, по модели Томаса — Ферми — Дирака, по КСМ (с включением обменной поправки) и по методу Хартри — Фока. Видно, что учет квантовых эффектов значительно улучшает результат: например, для $Z \sim 20$ —30 расхождение с результатами квантовомеханического расчета падает с $\sim 25\%$ до $\sim 5\%$. К близким результатам ведет и второй метод, о котором говорилось в разделе 11⁵¹.

Оболочечный вклад в энергию атома можно оценить с помощью (4.4), (7.6) (формулой (8.7) в данном случае пользоваться нельзя ввиду $\mu_0 = 0$). Основную роль в интеграле (4.4) играют малые значения μ и соответственно большие значения r , где квазиклассика неприменима. Поэтому можно рассчитывать лишь на получение качественных результатов. Первый из них состоит в объяснении крайне малой величины амплитуды осцилляций: ее относительная величина $\delta E/E$ существенно меньше параметрической оценки $\delta_{\text{кв}} \sim Z^{-2/3}$. Дело заключается как раз в непригодности квазиклассики для описания рассматриваемых осцилляций. В существенной для них области наружных оболочек атома, где заряд ядра практически заэкранирован, амплитуда осцилляций не зависит от Z . Соответственно

$$\frac{\delta E}{E} \sim Z^{-7/3}, \quad (12.2)$$

что находится в согласии с кривой рис. 7.

Второй вывод касается типа осцилляций. Подставляя (7.6) в (4.4), легко видеть, что осцилляции энергии сглажены по сравнению с

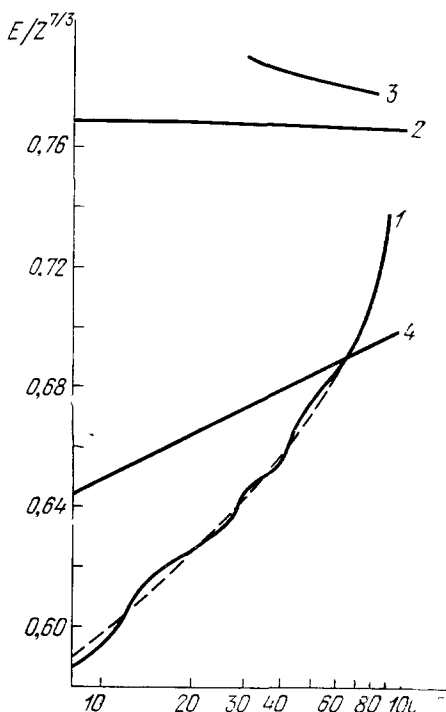


Рис. 7. Энергия электронной оболочки атома.

1 — по модели Хартри⁵², 2 — по МТФ, 3 — по модели Томаса — Ферми — Дирака, 4 — по КСМ.

осцилляциями плотности. Именно *),

$$\delta E \sim \left[S_0^3 - \frac{\pi^2}{4} S_0 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (12.3)$$

что отвечает волнообразному поведению с разрывом не первой, как в δn , а второй производной. Это также качественно согласуется с рис. 7. Точки разрыва отвечают «магическим» значениям $Z_{\text{mag}} = \dots 19, 37, 55 \dots$ (щелочные металлы), для которых уровень с квантовыми числами n и $l = 0$

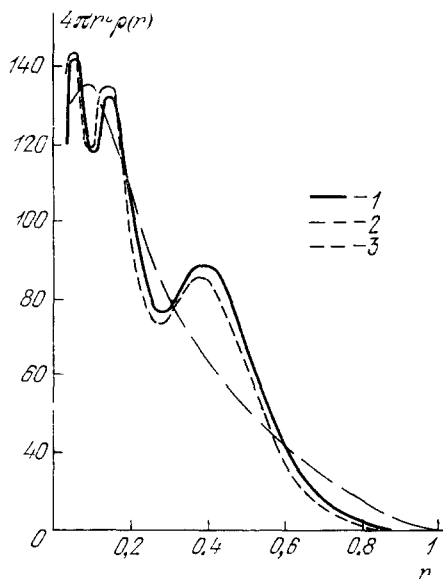


Рис. 8 Радиальная плотность электронов в атоме ртути.

1 — по модели Хартри ⁹³, 2 — по МТФ, 3 — по МТФ с оболочечными поправками.

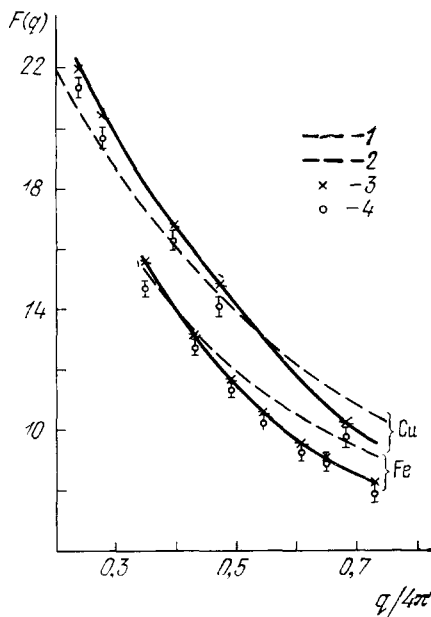


Рис. 9. Атомный форм-фактор для железа и меди.

1 — по модели Хартри — Фока ⁹⁴, 2 — по модели Томаса — Ферми — Дирака ⁹⁵, 3 — то же с оболочечной поправкой, 4 — эксперимент ⁹⁶

выходит в непрерывный спектр и $S_0 = \pi [n - (1/2)]$ при $E = 0$. Из (12.3) видно, что узлы осцилляций расположены как при Z_{mag} , так и в промежутках между ними. И это свойство качественно соответствует рис. 7, на котором узлы соответствуют $Z \approx 21, 29, 37, 53, 59 \dots$

Переходим к описанию распределения плотности в сердцевине атома (при $Z^{-1} \ll r \ll 1$). В этой области квантовые эффекты малы, а оболочечные вполне заметны из-за большого численного коэффициента в формуле (7.7). Использование этой формулы и (12.1) дает **)

$$\delta n \sim \sin \left(\sqrt{8Z\alpha} \arccos \frac{\alpha - r}{\alpha + r} \right) \quad (12.4)$$

(неосциллирующий фактор для простоты опущен) и ведет к хорошему — около 5% — согласию с квантовомеханическими расчетами для атомов среднего и большого атомного номера (рис. 8) ³⁴. Непосредственно на

*) Формула (12.3) получена интеграцией по μ осциллирующего множителя в (7.6), к которому нужно было бы еще добавить слагаемое $-\pi^2/12$ (см. приложение 5).

**) В данном случае величины n' и δn совпадают: из-за быстрых осцилляций n' первый член левой части (4.2) много больше второго (см. (4.3)).

опыте измеряется не плотность, а атомный формфактор $F(q) = \int dx n(x) e^{-iqx}$, где q — переданный при рассеянии быстрых электронов или фотонов импульс. Подставляя (7.7), пользуясь (12.1) и действуя методом стационарной фазы, можно прийти к выражению⁵⁵

$$\delta F(q) \sim \cos [1,82Z^{1/3} (\pi - x)], \quad (12.5)$$

где $x = q/1,1Z^{2/3}$. Включение этой поправки заметно улучшает ход функции $F(q)$ (рис. 9).

Следующая величина, о которой будет идти речь, — потенциал атома p_F^2 . С учетом квантовых эффектов она вычислялась еще в работе Компанейца и Павловского¹⁸. Эти результаты были использованы для вычисления поляризуемости и магнитной восприимчивости атома и оказалось, что по сравнению с МТФ наблюдается заметное сближение теоретических и экспериментальных данных. Так, по утверждению автора работы⁵⁶ указанные величины для ксенона имеют (в некоторых единицах) экспериментальные значения, соответственно 4,10 и 43,9, в МТФ — 24,8 и 113,0, а с учетом квантовых эффектов — 4,06 и 45,7. Недавно было получено поведение p_F^2 с учетом оболочечных эффектов⁵⁷; оно приведено на рис. 10.

В литературе имеются еще данные о распределении парциальной плотности электронов, отвечающей данному значению l (см. приложение 5). Мы не будем останавливаться на этом вопросе (см. 1).

В целом можно констатировать, что обобщенная МТФ, включающая квантовые, обменные и оболочечные эффекты, значительно лучше описывает свойства тяжелого атома, чем стандартная МТФ. Противоположное утверждение⁵⁸ основано на фактических ошибках, указанных в работе⁵⁶.

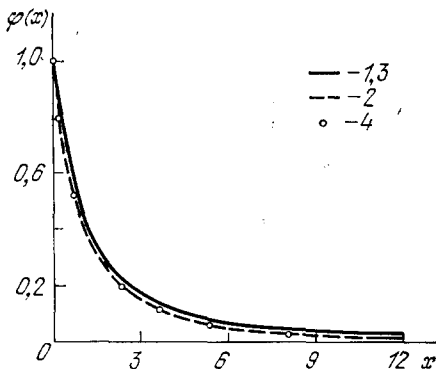


Рис. 10. Атомный потенциал ($\varphi(x) = (r/Z) p_F^2$, $r = 0,885Z^{-1/3}x$).

1 — по модели Хартри — Фока, 2 — по МТФ, 3 — по МТФ с оболочечной поправкой, 4 — по КСМ⁵⁹.

13. Коллективные колебания электронной оболочки атома

К числу неоднородных систем, имеющих в спектре возбуждений наряду с одночастичными также и коллективные уровни, относится электронная оболочка тяжелого атома. Такие уровни соответствуют классическим колебаниям заряженной жидкой капли, которой может быть уподоблен достаточно тяжелый атом*). Как это было подробно рассмотрено в обзоре⁹, коллективные уровни атома могли бы проявиться как пики в сечениях рассеяния на атоме фотонов или электронов; кроме того, такие уровни могли бы привести к характерным для «боровской» картины особенностям протекания атомных процессов (отсутствие корреляций между начальными и конечными состояниями и т. п.).

Вопрос о существовании коллективных уровней в атомах был поставлен уже давно^{42, 43}. Однако до самого последнего времени (см. 59, 60)

*) Речь идет об «истинно коллективных» уровнях, имеющих специфические квантовые числа, а не о коллективных эффектах в одночастичных переходах (о последних см. 61).

оставались невыясненными два пункта, кардинально важных для ответа на этот вопрос. Первый относится к величине затухания Ландау, которое, как было отмечено в разделе 10, не имеет буквенной малости по отношению к частоте колебаний. Поэтому только численный расчет в рамках последовательной теоретической схемы мог бы привести к малости затухания и тем самым к положительному ответу на вопрос о реальном существовании коллективных степеней свободы в атомной оболочке.

Второй пункт связан с вопросом о пространственной локализации коллективного возбуждения. Если дополнить уравнение (10.1) естественным на первый взгляд граничным условием

$$\delta n|_{r \rightarrow \infty} = 0 \quad (13.1)$$

(наряду с условиями при $r = 0$ $\delta n < \infty$ или $r\delta U = 0$), то, как оказывается, получается непрерывный спектр энергий возбуждения $\omega \geq 0$. К тому же результату ведет при использовании (13.1) и гидродинамический подход (см. раздел 10 и ¹⁰). Дело в том, что распределение плотности в МТФ спадает на больших расстояниях относительно медленно и всегда есть возбуждения, отвечающие «всплескам» плотности на больших расстояниях от ядра и обладающие произвольной (в том числе сколь угодно малой) энергией.

Полученный результат не только вызывает сомнение в связи с неприменимостью МТФ на больших расстояниях от ядра, но, более того, отвечает неправильной постановке задачи. Энергия коллективного уровня $\omega \sim Z$ (см. раздел 9) значительно больше энергии ионизации наружных электронов ($\omega \sim 1$), и потому этот уровень, строго говоря, лежит в непрерывном спектре: первоначально возникшее в сердцевине атома коллективное возбуждение рано или поздно передаст свою энергию наружным электронам атома и прекратит тем самым свое существование. Поэтому граничное условие (13.1), будучи отнесено к бесконечно удаленной точке, описывает не само коллективное возбуждение, а продукты его распада, которым действительно отвечает непрерывный спектр.

Правильная постановка задачи состоит в следующем. Первоначально коллективное возбуждение возникает в сердцевине атома (при $r < R \sim \sim Z^{-1/3}$), т. е. в области применимости МТФ, где можно пользоваться соотношением раздела 10. О том, действительно ли возбуждение локализовано в рассматриваемой области, можно судить, заменяя (13.1) условием

$$\delta n|_R = 0, \quad (13.2)$$

варьируя в некоторых пределах R и отмечая появление плато в зависимостях частоты ω и затухания Γ от R . Отвечающие этому плато значения функций $\omega(R)$ и $\Gamma(R)$ и могут быть отождествлены с частотой и затуханием коллективного уровня, причем при $\Gamma \ll \omega$ о нем можно говорить как о реальном уровне возбуждения атома. Впоследствии этот уровень затухнет как за счет механизмов, действующих в области его первоначальной локализации (затухание Ландау и радиационный распад), так и за счет передачи энергии возбуждения наружным оболочкам (см. выше). При этом буквенно наиболее важно затухание Ландау $\Gamma \sim Z$ (оно и будет определяться численным расчетом); радиационное затухание и затухание, связанное с внешними оболочками, заведомо малы по сравнению с ω , хотя и могут стать сравнимыми с затуханием Ландау из-за аномальной численной малости последнего (см. ниже).

Проверка правильности нарисованной картины и определение параметров коллективных возбуждений проводится с помощью уравнений (10.1), (10.2) и граничного условия (13.2). Предварительно аналитически решалось уравнение Ньютона (9.9) в поле (12.1). Его решения представ-

ляют собой замкнутые самопересекающиеся траектории (рис. 11), описываемые в полярных координатах уравнением $r/\alpha + \alpha r = \Delta + 1 + (\Delta - 1) \cos \theta$, где $\Delta = (Z\alpha/M^2) - 1$, M — момент частицы. Движение оказывается периодическим с периодом $T = \pi (\Delta + 1) (3\Delta - 1) \alpha^2/M$ (см. раздел 10)*.

Численный расчет выполнялся методом дополненного вектора⁶² и привел к двум дипольным ($\delta U \sim \cos \theta$) уровням с относительно малой

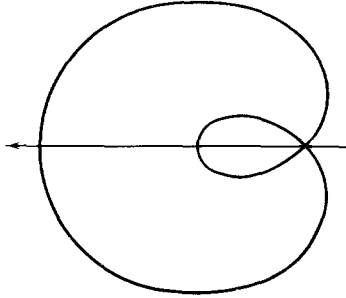


Рис. 11. Траектория частицы в поле атома.

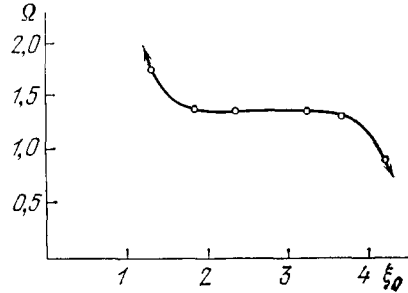


Рис. 12. Зависимость частоты [коллективного колебания от радиуса области локализации ($\Omega = 3\omega/\sqrt{2Z}$, $\xi_0 = R/\alpha$).

шириной (см. ⁵⁹). Кривые $\omega(R)$ и $\Gamma(R)$ действительно имеют четкие плато (на рис. 12 приведена кривая для $\omega(R)$ одного из уровней), которым отвечают значения (в электрон-вольтах)

$$\begin{aligned}
 \omega_1 &= 13,7Z, & \omega_2 &= 36,0Z, \\
 \Gamma_1 &= 3 \cdot 10^{-3}Z, & \Gamma_2 &= 10^{-4}Z.
 \end{aligned} \quad (13.3)$$

На рис. 13 приведены радиальные части изменения плотности при возбуждении $\delta n(r)$. Видно, что нижнему коллективному уровню отвечает, в первом приближении, смещение оболочки, как целого, относительно ядра (эта картина уже давно обсуждалась Е. Л. Фейнбергом). Однако на самом деле оболочка несколько деформируется, оставаясь неподвижной вблизи ядра и на периферии атома.

С помощью соотношений, приведенных в разделе 10, была вычислена также плотность сил осцилляторов⁶⁰. Как это и должно быть, функция $g(\omega)$ имеет резкие пики, отвечающие (13.3). Площади в пределах пиков, имеющие смысл сил осцилляторов коллективных уровней, составляют порядка $0,1Z$ для нижнего уровня и на три порядка меньше для верхнего. Таким образом, коллективные уровни насыщают значительную долю

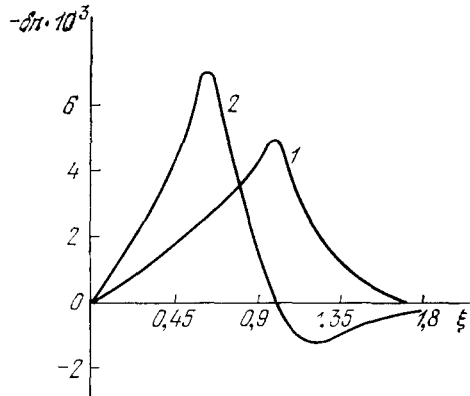


Рис. 13. Возмущения радиальной плотности для коллективных уровней ($\xi = r/\alpha$).

*) Совпадение периода с характерным временем $1/Z$ коллективного колебания означает, что движение частицы сильно отличается от прямолинейного и равномерного, отвечающего квазиднородному подходу (см. раздел 9).

правила сумм $\int d\omega g(\omega) = Z$ и должны вносить заметный вклад в оптические переходы.

В заключение этого раздела кратко коснемся вопроса об энергии корреляции тяжелого атома⁴⁹. В рамках квазиоднородного подхода мы получили бы зависимость δE от Z вида $\delta E \sim Z \ln Z$ (см. раздел 5). Однако истинное выражение оказывается иным. Используя общее выражение, справедливое в приближении хаотических фаз,

$$\delta E = -\frac{i}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \operatorname{Sp} (\ln \hat{\varepsilon}(\omega) + \hat{\varepsilon}(\omega) - 1), \quad (13.4)$$

где $\varepsilon(\mathbf{x}, \mathbf{x}', \omega)$ рассматривается как матрица с индексами $\mathbf{x}, \mathbf{x}'$, легко видеть с учетом автомодельности $\hat{\varepsilon} = \hat{\varepsilon}(\omega/Z)$ (см. раздел 9), что сходящийся интеграл в (13.4) дает зависимость $\delta E \sim Z$ (ср. (3.5)). Это еще одно свидетельство неприменимости к атому принципа квазиоднородности.

14. Приложения к физике экстремальных состояний вещества

Наиболее важные и широко используемые приложения МТФ к физике экстремальных состояний вещества относятся к его термодинамике. В первую очередь здесь следует выделить проблему уравнения состояния вещества, т. е. зависимость между давлением, плотностью, температурой и химическим составом вещества. Именно об уравнении состояния будет идти речь в этом разделе, хотя в цитируемых ниже работах содержатся данные и о других термодинамических характеристиках.

Применение МТФ и ее обобщений к выводу уравнения состояния вещества осуществляется, как правило, в рамках модели ячеек Вигнера — Зейтца (см. раздел 1). Не останавливаясь на деталях (см. ^{1, 5, 8}), укажем, что наиболее полные данные по уравнению состояния в МТФ содержатся в работах Лэттера⁶³ (холодное вещество) и ⁶⁴ (горячее вещество). Значительная часть этих данных, относящихся к широкому диапазону давлений и температур, неверна из-за неприменимости самой МТФ; этот вывод подтверждается и прямым сравнением с имеющимися экспериментальными данными⁶⁵.

Исправление МТФ путем включения рассмотренных в гл. III эффектов позволяет выделить достоверную часть этих данных и получить улучшенное уравнение состояния вещества, справедливое в более широком диапазоне давлений и температур. В гл. III приведены общие выражения для соответствующих поправок к уравнению состояния, а также их явный вид в области однородности *) (4.13), (5.6), (6.11) (оболочечные эффекты в уравнении состояния рассматриваются ниже).

В области не очень высоких температур (см. рис. 1) основной вклад в уравнение состояния вносят обменные и квантовые эффекты. Первые были исследованы в наиболее полном виде в работе²². Однако ее результаты в значительной мере обесценены тем, что в ней совершенно не учитывались квантовые эффекты. Последние, как было выяснено в разделе 6, вносят численно тот же (с точностью до коэффициента $\approx 1/3$) вклад.

Количественная теория квантовых эффектов в уравнении состояния вещества была построена в работе²¹, а численное решение задачи для холодного вещества содержится в работе⁶⁸, из которой мы заимствуем рис. 14. Из него видно, что квантовые и обменные добавки действительно

*) См. в этой связи также ^{66, 67}.

ведут к сближению результата МТФ с экспериментальными данными *). К аналогичному выводу приводят также результаты работы ⁷⁰, относящиеся, подобно ⁶⁸, к холодному сжатию железа. В работе ⁷¹ уравнение состояния с учетом квантовых эффектов сравнивалось с экспериментом в области высоких температур и также было отмечено сближение данных.

Хотя в области низких давлений МТФ, даже исправленная путем учета квантовых и др. эффектов, непосредственно и неприменима, она ведет к разумным результатам для атомных объемов (или плотностей) несжатого вещества ⁵⁴, ⁶⁸. Напомним в этой связи, что сама МТФ при равном нулю давлении ведет к бесконечному радиусу атома ⁷². В рамках модели Томаса — Ферми — Дирака или при учете квантовых эффектов положение меняется: несжатое вещество приобретает конечную плотность. Хотя эти модели и неспособны описать оболочечных осцилляций атомного объема, они передают усредненный по периодической системе ход этой величины. При этом наилучшие результаты дает квантово-статистическая модель

(см. раздел 11). Сказанное иллюстрируется рис. 15, а, заимствованным из работы ⁵⁴. Эмпирическая кривая этого рисунка отражает осцилляции атомного объема, связанные с оболочечными эффектами. Пики соответствуют щелочным металлам, для которых в атоме впервые появляется электрон с данным значением главного квантового числа с $l = 0$. Нисходящие ветви кривой отвечают плотно упакованным структурам; описание этих ветвей можно найти в работе ⁷³. С ростом Z кривые проходят через минимум и восходящие ветви соответствуют структурам с неплотной упаковкой. Именно по этой причине атомный объем элемента нулевой группы, для которого можно было бы ожидать наименьшего значения, в действительности мало отличается от атомного объема следующего за ним щелочного металла. Это связано с тем, что кристалл элемента нулевой группы относится к классу рыхлых ван-дер-ваальсовых структур. Поэтому рассматриваемая кривая характеризуется разрывом не самой функции, а ее производной.

Значительный интерес представляет вопрос о том, как ведут себя оболочечные эффекты с ростом давления. Общепринятая точка зрения состоит в том, что они падают с ростом давления, становясь пренебрежимо

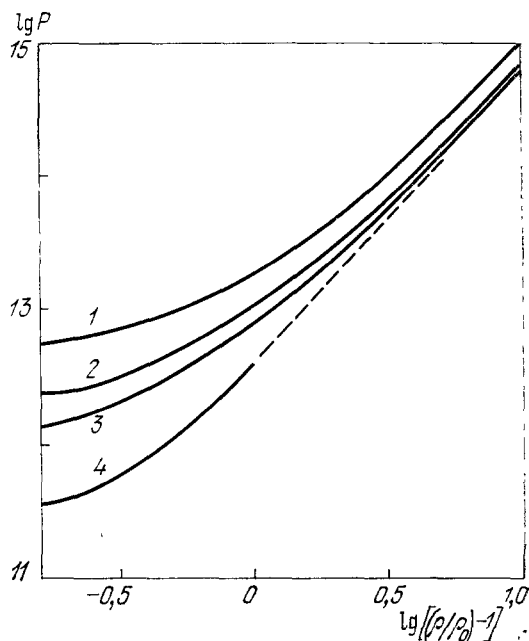


Рис. 14. Уравнение состояния железа (ρ_0 — нормальная плотность).

1 — по МТФ, 2 — по модели Томаса — Ферми — Дирака, 3 — по МТФ с обменными и квантовыми поправками, 4 — эксперимент ⁶⁸.

*) В работах ⁶⁸, ⁶⁹ содержится полное термодинамическое описание в рамках МТФ с учетом квантовых и обменных эффектов. В работе ⁷⁰ содержатся подробные таблицы термодинамических величин, вычисленных по МТФ с учетом квантовых и обменных поправок.

малыми при $P > 1$ (в обычных единицах это соответствует 300 Мбар). При более высоких давлениях свойства вещества универсализуются,

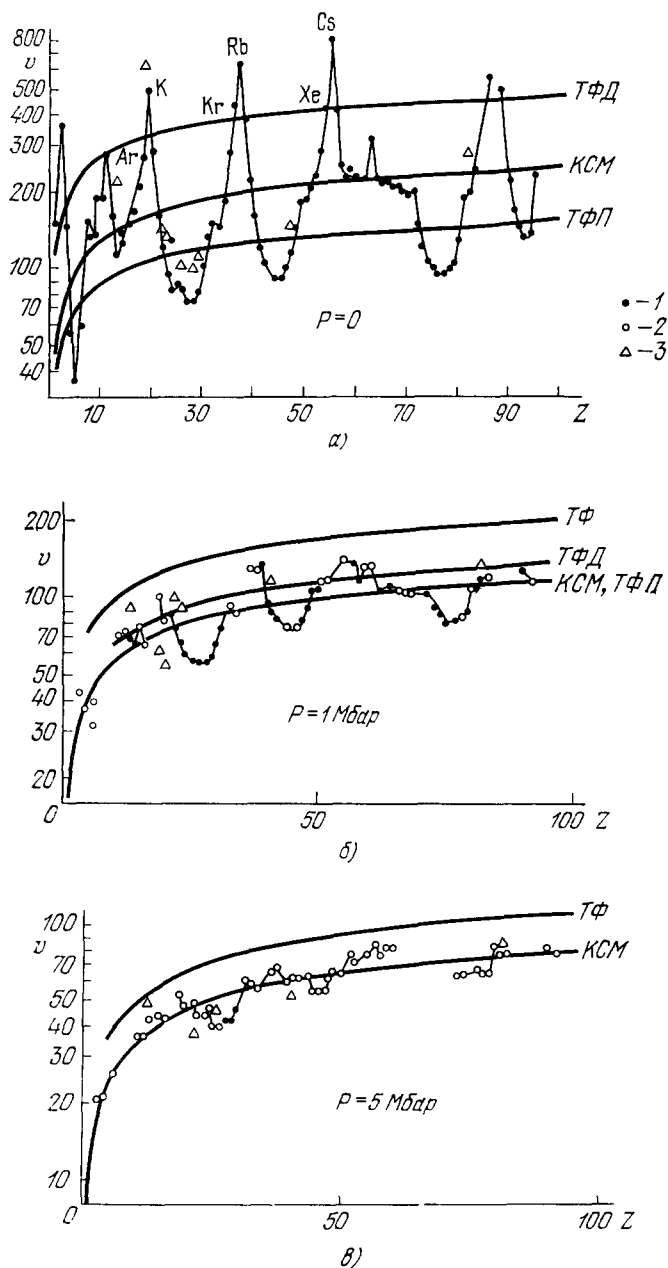


Рис. 15. Кривые атомных объемов V (а, в).

1 — эксперимент ^{63, 97}, 2 — интерполяционные формулы ⁶⁷, 3 — квантовомеханический расчет ⁹⁸ (ТФП — модель ТФ с квантовыми и обменными поправками, ТФД — модель Томаса — Ферми — Дирака, КСМ — квантостатистическая модель).

а зависимость его характеристик от атомного номера становится гладкой и монотонной. Приведенные на рис. 15, б, в эмпирические кривые (^{54, 65}), на первый взгляд оправдывают эту точку зрения.

Однако результаты раздела 8 показывают, что на самом деле ситуация с оболочечными эффектами более сложна. Осцилляции типа разрыва производной функции $v(Z)$ (см. рис. 15) действительно «вымирают» при давлении порядка 1, но при больших давлениях им на смену приходят более резкие осцилляции типа разрыва самой функции $v(Z)$. Физически это соответствует тому, что с увеличением давления становятся плотно упакованными и структуры, отвечающие восходящим ветвям рис. 15, а; благодаря этому минимумы кривой $v(Z)$ пропадают и возникает разрыв в атомном объеме между элементом нулевой группы и соседним щелочным металлом. Сами точки разрыва остаются теми же,

что и при нулевом давлении, пока мы находимся далеко от пределов области однородности ($n \ll Z^2$). Однако при большем давлении «магические» значения Z начинают смещаться в сторону больших Z , как это видно из формулы (8.14)*. Это происходит потому, что из-за влияния соседних ячеек характер заполнения уровней становится все более отличным от водородоподобного. Лишь при $n > Z^4$ оболочечные осцилляции полностью пропадают из-за перехода всех уровней в непрерывный спектр. Оболочечные эффекты на языке функции $v(P)$ (уравнение состояния) проявляются, как это было

показано применительно к области однородности в разделе 8, в возникновении серии фазовых переходов 1-го рода, отвечающих «выдавливанию» глубинных уровней атомов в непрерывный спектр. Такие переходы будут, конечно, происходить и вне области однородности. Это иллюстрируется рис. 16, заимствованным из работы ⁷⁴ (см. также ³⁵). Подобные фазовые переходы будут происходить, например, внутри звезд «белых карликов», проявляясь в виде разрывов в распределении плотности и в появлении особенностей на кривой «масса — радиус». Кроме того, как отметил А. С. Компанеев, скрытая теплота фазового перехода могла бы оказаться заметным фактором эволюции звезды.

В заключение этого раздела мы кратко коснемся еще одного экстремального фактора — внешнего магнитного поля большой интенсивности, ограничившись рассмотрением его влияния на структуру многоэлектронного атома (см. ⁷⁵⁻⁷⁸). В сильном поле **) $H \gg Z^{4/3}$ все электроны занимают наинизший уровень Ландау и имеют спин, противоположный внешнему полю. Пока $Z^3 \gg H \gg Z^{4/3}$, атом остается сферически симметричным, но его радиус уменьшается с ростом поля по закону $Z^{1/5} H^{-2/5}$. При еще больших полях $H \gg Z^3$ атом вытягивается в направлении поля, а системе атомов выгодно образовать своеобразную полимерную структуру.

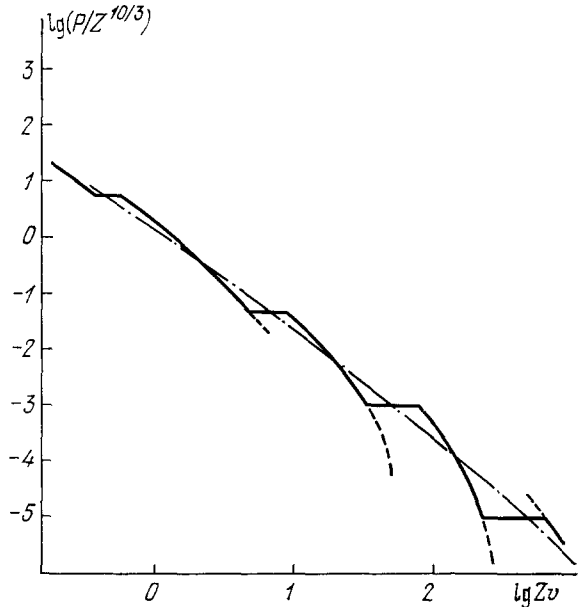


Рис. 16. Уравнение состояния с учетом оболочечных эффектов ($Z = 100$).

*) См. также ⁹¹.

**) Поле измеряется в единицах $m^2 e^3 c / \hbar^3 = 10^9$ гс.

Интересуясь этой проблемой с точки зрения МТФ, мы должны рассматривать меньшие значения поля $1 \ll H \ll Z^{4/3}$, когда выполнено условие квазиклассичности и по отношению к полю $r_H p_F \gg 1$, где $r_H = p_F/H$ — ларморовский радиус. При этих условиях действие поля сводится к перевороту спинов электронов и мы имеем дело с атомным аналогом парамагнетизма Паули. Распределение плотности электронов характеризуется теперь двумя функциями: $n_+ = [-2(U + H)]^{3/2}/6\pi^2$ при $r < r_+$ и $n_+ = 0$ при $r > r_+$ ($U(r_+) + H = 0$) для спина по полю и $n_- = (-2U)^{3/2}/6\pi^2$ для спина против поля. Сам потенциал U определяется уравнением Томаса — Ферми

$$\Delta U = -4\pi (n_+ + n_-).$$

Отсылая за подробностями к работе ⁷⁵, укажем, что полный спин атома S растет с полем по закону $S = Zf(HZ^{-4/3})$, где f — некоторая универсальная функция. Рассмотренные эффекты важны в условиях поверхности пульсара ⁷⁹.

15. Метод функционала плотности

Выражение для энергии в МТФ при $T = 0$ может быть представлено в виде явного функционала плотности (см. (1.7))

$$E\{n\} = E_k\{n\} + E_e\{n\} + E_i\{n\}, \quad (15.1)$$

$$E_k\{n\} \sim \int dx n^{5/3}(x). \quad (15.2)$$

Минимум функционала $E - \mu \int dx n$ по n ведет к уравнению Томаса — Ферми и определяет энергию основного состояния системы и соответствующее распределение плотности.

Выходя за рамки МТФ и принимая во внимание соответствующие добавки, мы, как легко видеть, продолжаем иметь дело с функционалом (15.1) (см. (4.11), (6.6a)), но только вид функционала (15.2) становится более сложным. В частности, учет квантовых эффектов ведет к тому, что вместо квазиоднородного функционала мы получаем функционал, зависящий от производных n . Неудивительно поэтому, что имеет силу следующее утверждение: при точной постановке задачи многих тел (многочастичное уравнение Шрёдингера) энергия системы выражается в виде функционала (15.1) с однозначным универсальным функционалом E_k общего вида, причем минимум функционала $E - \mu \int dx n$ дает энергию и распределение плотности в основном состоянии системы. Это утверждение было обосновано по теории возмущений Марчем и Мэрреем ⁸⁰ и доказано как строгая теорема Хоэнбергом и Коном ⁸¹ *). Фактически мы уже пользовались им в приложении 2.

На этом утверждении основывается новый метод рассмотрения ряда задач теории твердого тела, получивший название метода функционала плотности. С его помощью успешно решаются задачи теории поверхностных явлений ^{82, 83, 100}, теории магнитных явлений ⁸⁴ и многие другие. Круг приложений метода столь широк и многообразен, что его изложение потребовало бы специального обзора. Поэтому мы ограничимся ниже несколькими общими замечаниями.

Решающей для успеха метода функционала плотности является возможность выбора в качестве $E_k\{n\}$ достаточно обоснованного и в Δ -то

*) Это доказательство было обобщено на случай $T \neq 0$ ⁸⁵, на системы с нескомпенсированным спином ^{84, 86, 87}, на релятивистские системы ⁸⁷ и т. д.

же время не слишком сложного выражения. Практически используются следующие варианты:

а) Квазигоднородное выражение

$$E_k \{n\} = E_k^0 \{n\} + \delta E_{\text{обм}} \{n\} + \delta E_{\text{кор}} \{n\}, \quad (15.3)$$

где E_k^0 — величина (15.2), $\delta E_{\text{обм}}$ — обменная поправка (4.11), $\delta E_{\text{кор}}$ — корреляционная поправка. Вопрос о ее вычислении весьма сложен (см. раздел 5), и его обходят, рассматривая, за неимением лучшего, квазигоднородное обобщение выражения Гелл-Манна — Бракнера или более сложных интерполяционных выражений^{26, 88, 89}. Выражение (15.3) отвечает, если опустить корреляционную энергию, модели Томаса — Ферми — Дирака (см. раздел 2).

б) Выражение, включающее градиент плотности,

$$E_k \{n\} = E_k^0 + \delta E_{\text{обм}} + \delta E_{\text{кор}} + \frac{1}{72} \int dx \frac{(\nabla n)^2}{n}, \quad (15.4)$$

где последний член соответствует квантовой поправке (6.6а). Если опустить корреляционную энергию, мы приходим к квантово-статистической модели (см. раздел 14). Выражение (15.4) заметно улучшает результаты по сравнению с (15.3), например, в проблеме работы выхода электронов из металла.

в) Выражение, описывающее малые изменения плотности,

$$E_k \{n\} = E_k \{n_0\} + \int dx dx' K(x - x') \delta n(x) \delta n(x'), \quad (15.5)$$

где $\delta n = n - n_0$, $E_k \{n_0\}$ — функционал (15.3) для постоянного аргумента n_0 , фурье-компонента ядра $K(q) = (2\pi/q^2) [\epsilon(0, q) - 1]^{-1}$, где $\epsilon(\omega, q)$ — диэлектрическая проницаемость системы. Это выражение справедливо, если сами изменения плотности малы без ограничений на скорость их изменения в пространстве^{81, 89}.

Подводя итоги, нужно сказать, что по своей сущности метод функционала плотности гораздо шире МТФ, будучи эквивалентен точному решению задачи многих тел. Однако фактическая реализация этого метода не отличается пока существенно от МТФ с соответствующими добавками, рассматриваемыми равноправно с нулевым членом (раздел 11). Только если в будущем наряду с вариантом в) появятся и другие функционалы, существенно отличные от МТФ, о методе функционала плотности можно будет с полным правом говорить как о независимом методе теории многих тел.

Мы благодарны В. Л. Гинзбургу, Н. Н. Калиткину, С. Л. Мандельштаму, И. И. Собельману и Е. Л. Фейнбергу за обсуждение многих вопросов, затронутых в обзоре, и за ряд полезных замечаний.

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. ФУНКЦИИ ФЕРМИ — ДИРАКА

Из определения функций Ферми — Дирака

$$I_n(x) = \int_0^\infty dy \frac{y^n}{\exp(y-x) + 1}$$

следует, что они монотонно растут с ростом аргумента, имеют асимптотики

$$x^{n+1}/(n+1) \quad (x \rightarrow \infty), \quad \Gamma(n+1) e^x \quad (x \rightarrow -\infty)^{-1}$$

и удовлетворяют рекуррентному соотношению $I'_n = n I_{n-1}$. Таблицы этих функций для целых и полуцелых n см. в⁹⁰.

2. ПОПРАВКИ К МОДЕЛИ ТОМАСА — ФЕРМИ

Для вывода (4.2) примем во внимание, что аргумент p_F^2 в первом члене (4.1) сам содержит добавку δp_F^2 , связанную с n' . Поэтому полное изменение плотности равно $\delta n = n' + \delta p_F^2 \kappa^2 / 8\pi$, причем, согласно (1.3),

$$\frac{\delta p_F^2(\mathbf{x})}{2} = \delta\mu - \int d\mathbf{x}' \frac{\delta n(\mathbf{x}')}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}.$$

Отсюда и следует (4.2), а также (4.3). При этом решение (4.2) не должно иметь особенностей типа $1/r$ ни при конечных $\mathbf{x}$, ни на бесконечности.

Вывод (4.4) (частные случаи этого соотношения см. в ^{5, 35}) основан на условии $\delta F / \delta n = \mu$ минимума величины $F - \mu \int d\mathbf{x} n$. Функционал $\Psi = F - E_e - E_i$ (см. (1.7)) служит потенциалом по отношению к $p_F^2/2 \equiv \eta$: $\delta\Psi/\delta n = \eta$. Переходя к новому аргументу η , приходим к функционалу

$$\Phi = \Psi - \int d\mathbf{x} n \eta = F - \mu \int d\mathbf{x} n + E_i,$$

служащему потенциалом по отношению к n : $\delta\Phi/\delta\eta = -n$. Аналогично (4.1) можно написать $\Phi \rightarrow \Phi + \Phi'$, причем $\delta\Phi'/\delta\eta = -n'$. Рассматривая полное изменение Φ , легко видеть, что $\Phi' = \delta F$. Поэтому $\delta(\delta F)/\delta\eta = -n'$. Понимая под $\delta\eta$ вариацию химического потенциала и интегрируя по нему, приходим к (4.4).

3. ВЫЧИСЛЕНИЕ ОБМЕННОГО ИНТЕГРАЛА

Интеграл

$$C = 4\pi \int d^3p d^3p' \frac{f(\mathbf{x}, \mathbf{p}) f(\mathbf{x}, \mathbf{p}')}{|\mathbf{p} - \mathbf{p}'|^2}$$

после интегриации по углам приводится к виду $T^2 \kappa(\lambda) / 2\pi^3$, где

$$\kappa = \int_0^\infty \frac{dx}{\exp(x - \lambda) + 1} \ln \left| \frac{\sqrt{x} + \sqrt{y}}{\sqrt{x} - \sqrt{y}} \right|;$$

делая замену $x, y \rightarrow x + \lambda, y + \lambda$ и дифференцируя по λ , имеем $\kappa' = (I_{-1/2})^2$. Отсюда и получается выражение (4.7).

4. КОРРЕЛЯЦИИ В КЛАССИЧЕСКОМ КУЛОНОВСКОМ ГАЗЕ

Для расчета используется метод Боголюбова, ведущий к системе зацепляющихся уравнений для функций распределения

$$\begin{aligned} & \{\nabla_i - \nabla\lambda(\mathbf{x}_i)\} f_n(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n) + \\ & + \frac{n}{T} \int d\mathbf{x}_{n+1} \nabla \frac{1}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_{n+1}|} [f_{n+1}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_{n+1}) - f_1(\mathbf{x}_{n+1}) f_n(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n)] = \\ & = -\frac{1}{T} \sum_{j=1}^n \nabla \frac{1}{|\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j|} f_n(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n). \end{aligned}$$

Их правая часть может рассматриваться как возмущение. Подстановка (5.1) ведет к уравнению для коррелятора

$$\nabla v(\mathbf{x}, \mathbf{x}') + \frac{n}{T} \int d\mathbf{x}'' \nabla \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}''|} f_1(\mathbf{x}'') v(\mathbf{x}', \mathbf{x}'') = -\frac{1}{T} \nabla \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|}, \quad (*)$$

которое легко свести к (5.3). С другой стороны, полагая $f_1 = \frac{n(\mathbf{x})}{n} (1 + \varphi)$, находим для φ уравнение

$$\nabla \varphi(\mathbf{x}) = -\frac{1}{T} \int d\mathbf{x}' \nabla \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} n(\mathbf{x}') v(\mathbf{x}, \mathbf{x}').$$

Его сравнение с уравнением (*) дает

$$\nabla \varphi(\mathbf{x}) = \lim_{\mathbf{x}' \rightarrow \mathbf{x}} \nabla \left(v(\mathbf{x}, \mathbf{x}') + \frac{1}{T |\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} \right).$$

Но при малых $|x - x'|$ решение уравнения (5.3) имеет вид

$$v(x, x') \approx \frac{1}{T|x - x'|} \exp \left[-|x - x'| \kappa \left(\frac{x + x'}{2} \right) \right],$$

откуда $\varphi = \kappa/2T$. Используя (5.2), отсюда легко прийти к (5.4). Укажем также соотношение

$$\delta p_F^2(x) = 2T \int dx' v(x, x') n'(x'),$$

вытекающее из сравнения (5.3) с (4.2).

5. ОБОЛОЧЕЧНЫЕ ЭФФЕКТЫ

а) Одномерный случай

Выражение (3.3) в раскрытой форме имеет (в пренебрежении эффектами высшего порядка) следующий вид: $n = 2 \sum_{n=0}^N Q_n / (p_n \tau_n^0)$, где

$$Q_n = 1 + \sin(2S_n) - \frac{1}{\tau_n^0} \int_{R'}^R \frac{dx}{p_n(x)} \sin(2S_n(x)).$$

Слагаемые Q_n прямо отвечают слагаемым правой части (7.1), причем свойство (7.2) усматривается непосредственно.

Используем формулу суммирования Пуассона

$$\sum_a^b f(n) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \int_{a-\varepsilon'}^{b+\varepsilon} dn f(n) \cos(2\pi kn),$$

где $0 < \varepsilon, \varepsilon' < 1$ *). Перейдем к интеграции по энергии, учитывая формулу $\partial E / \partial n = \pi / \tau_0$, которая вытекает из правила квантования, распространенного на нецелые n . Отсюда

$$n(x) = \frac{2}{\pi} \sum_{k=-\infty}^{\infty} (-1)^k \int_{E_0}^{\mu} \frac{dE}{p_E(x)} Q_E(x) \cos(2kS_{0E}).$$

Рассмотрим сначала вклад первого слагаемого Q . Член суммы с $k = 0$, отвечающий просто замене суммы интегралом, имеет вид $\frac{2}{\pi} p_F$ и точно совпадает с результатом МТФ. Соответственно члены с $k \neq 0$ дают n_1' . Интегрируя по частям с оставлением внеинтегрального члена на верхнем пределе, главного по параметру ξ , имеем

$$n_1' = \frac{2}{\pi p_F \tau_0} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k} \sin(2kS_0),$$

что прямо ведет к (7.3). Аналогично, второе слагаемое Q дает

$$n_2' = -\frac{1}{\pi p_F} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k}{\tau + k\tau_0} \cos(2S + 2kS_0),$$

откуда получается (7.4).

*) Формула Пуассона вытекает из соотношения $\sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(n - m) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \cos(2\pi km)$.

Величина ε выбирается из условия $S_0 = \pi(N + \varepsilon - 1/2)$, а величина ε' кладется равной $1/2$. Тогда энергию E_0 можно отождествить с минимумом потенциала U , поскольку E_0 отвечает условию $S_0, E_0 = 0$, или $p_{E_0} = 0$.

б) Трехмерный случай

Исходим из выражения

$$n = \frac{1}{2\pi r^2} \sum_{n_r, l} \frac{(2l+1)}{p_v \tau_{0v}} Q_v,$$

где Q имеет ту же структуру, что и в одномерном случае, $v = (n_r, l)$, $p_v = \sqrt{2(E_v - U) - [l + (1/2)]^2/r^2}$. Используя правила квантования $S_{0v} = \pi(n_r + 1/2)$, имеем

$$n = \frac{1}{2\pi^2 r^2} \sum_{k, s=-\infty}^{\infty} (-1)^{k+s} \int_0^{\lambda_{\max}^2} d\lambda^2 \int_{E_0}^{\mu} \frac{dE}{p_E} Q_E \cos(2kS_{0E} - 2\pi s\lambda),$$

где $\lambda = l + (1/2)$. При приложении формулы Пуассона к суммированию по l величина ε выбрана из условия $S(l_{\max} + \varepsilon) = 0$ ($l_{\max}$ — наибольший допустимый момент), $\varepsilon' = 1/2$.

Первое слагаемое Q при $k = s = 0$ дает результат МТФ

$$\frac{1}{2\pi^2 r^2} \int_0^{\lambda_{\max}^2} d\lambda^2 \int_{E_0}^{\mu} \frac{dE}{p_E} = \frac{p_F^3}{3\pi^2},$$

а для остальных значений k, s (и для второго слагаемого Q) ответ зависит от поведения потенциала при малых r . Для кулонова поля притяжения имеем при малых λ

$$S_0(\lambda) = S_0(0) + \pi\lambda - \frac{\lambda^2 \delta}{2} + \dots, \quad S_0(0) = \int_0^{R'} dr p_F.$$

Главный вклад в n'_1 дает член с $k = s$, для которого линейные по λ слагаемые в аргументе косинуса исчезают. Интеграция по частям с оставлением внеинтегральных членов при $E = \mu$ и $\lambda = 0$ дает

$$n'_1 = -\frac{1}{2\pi^2 r^2 p_F \tau_{00} \delta_0} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\cos(2kS_0(0))}{k^2}.$$

Отсюда нетрудно прийти к формуле (7.6). Поступая аналогично со вторым слагаемым Q и оставляя при $\tau_0 \rightarrow \infty$ член с $k = 0, s = 1$, получаем выражение (7.7).

Отметим, что, ограничиваясь переходом к интегралу лишь для суммы по n_r , легко найти парциальную плотность $n_l(r)$ с данным значением l . Если μ совпадает с границей непрерывного спектра ($\tau_0 \rightarrow \infty$), то

$$n_l = \frac{2l+1}{2\pi r^2} \left(p_F - \frac{1}{2p_F \tau} \cos 2S \right).$$

6. ТЕМПЕРАТУРНОЕ СГЛАЖИВАНИЕ ОСЦИЛЛЯЦИЙ ПЛОТНОСТИ

Соотношение (8.5) можно переписать в виде

$$n'(T, \mu) = I(k) n'(0, \mu), \quad I(k) = ik \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx e^{ikhx}}{e^x + 1},$$

где $k = -i T \partial / \partial \mu$. Интеграл I оказывается равным

$$I(k) = 1 - 2k \int_0^{\infty} \frac{dx \sin(kx)}{e^x + 1} = \frac{\pi k}{\text{sh}(\pi k)}.$$

Беря при дифференцировании (7.7) производные лишь от быстро меняющегося синуса, имеем $k^2 = 4\tau^2 T^2$. Это и ведет к формуле (8.6).

7. ВЫЧИСЛЕНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННОГО ОПЕРАТОРА

Классическое кинетическое уравнение при $T = 0$ имеет вид

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{p} \nabla - \nabla U \nabla_{\mathbf{p}} \right) \delta f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) = \nabla_{\mathbf{p}} f \nabla \delta U,$$

где f — невозмущенная функция распределения (1.5), δf — ее вариация, причем

$$\delta n(\mathbf{x})_{\omega} = 2 \int d^3 p \delta f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, \omega). \quad (*)$$

В лагранжевой картине исходное уравнение имеет вид

$$\frac{d}{dt'} \delta f(\mathbf{x}(t' - t), \mathbf{p}(t' - t), t') = A(\mathbf{x}(t' - t), \mathbf{p}(t' - t), t'),$$

где $\mathbf{p}(t) = \dot{\mathbf{x}}(t)$, $\mathbf{x}(0) = \mathbf{x}$, $\mathbf{p}(0) = \mathbf{p}$, а через A обозначена правая часть уравнения. Отсюда с учетом принципа причинности

$$\delta f(\mathbf{x}, \mathbf{p}, t) = \int_{-\infty}^0 dt' A(\mathbf{x}(t'), \mathbf{p}(t'), t + t').$$

Правую часть этого равенства можно представить в виде

$$-2\delta(p_F^2(\mathbf{x}) - p^2) \int d\mathbf{x}' \int_{-\infty}^0 dt' \frac{d}{dt'} [\delta(\mathbf{x}(t') - \mathbf{x}')] \delta U(\mathbf{x}', t + t')$$

с учетом соотношений $p_F^2(\mathbf{x}(t)) - p^2(t) = p_F^2(\mathbf{x}) - p^2$, $(\mathbf{p}(t) \nabla) F(\mathbf{x}(t)) = \dot{F}$. Подстановка полученных выражений в уравнение (*) и сравнение с (9.6а) действительно ведет к (9.11), (9.12). При $T \neq 0$, используя (1.8), нетрудно прийти к соотношению (10.4).

Физический институт им. П. Н. Лебедева

АН СССР

Институт спектроскопии

АН СССР

Институт прикладной математики

АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. П. Гомбаш, Статистическая теория атома и ее применения, М., ИЛ, 1951. P. Gombas, Handbuch Phys. 36, 2 (1956).
2. Margh, Adv. Phys. 6, 1 (1957).
3. S. Golden, Rev. Mod. Phys. 32, 222 (1960).
4. Д. А. Киржниц, Тр. ФИАН СССР 16, 3 (1961).
5. Д. А. Киржниц, Полевые методы теории многих частиц, М., Атомиздат, 1963. D. A. Kirzhnits, Field-Theoretical Methods in Many-body Systems, Oxford, Pergamon Press, 1967.
6. S. Brush, in: Progress in High Temperature Physics and Chemistry, v. 1, Oxford, Pergamon Press, 1967, p. 5.
7. Д. А. Киржниц, УФН 104, 489 (1971).
8. Я. Б. Зельдович, И. Д. Новиков, Теория тяготения и эволюции звезд, М., «Наука», 1971.
9. Д. А. Киржниц, Ю. Е. Лозовик, УФН 89, 39 (1966).
10. I. Ball, J. A. Wheeler, F. Fireman, Rev. Mod. Phys. 45, 333 (1973).
11. П. Гомбаш, УФН 49, 385 (1953).
12. А. С. Компанеев, ЖЭТФ 25, 540; 26, 153 (1953).
13. Г. А. Бете, Теория ядерной материи, М., «Наука», 1973.
14. А. А. Абрикосов, ЖЭТФ 39, 1797 (1960); 41, 569 (1961).
15. L. H. Thomas, Proc. Cambr. Phil. Soc. 23, 542 (1926).
16. E. Fermi, Rend. Ac. Lincei 6, 602 (1927).
17. P. A. M. Dirac, Proc. Cambr. Phil. Soc. 26, 376 (1930).
18. П. А. М. Дирак, Основы квантовой механики, М., Гостехиздат, 1932, гл. II, а.
19. А. С. Компанеев, Е. С. Павловский, ЖЭТФ 31, 427 (1956).
20. M. Stephen, K. Zaleski, Proc. Roy. Soc. A270, 435 (1962).

- Н. Рауне, *Phys. Rev.* **132**, 2544 (1963).
 W. Maske, P. Rennert, *Ann. d. Phys.* **12**, 84 (1963).
 20. О. В. Трошин, *Изв. вузов, сер. «Физика»*, № 4, 56; № 4, 90; № 5, 36 (1968).
 L. Ya. Kobeleev, O. V. Troshin, *Phys. Stat. Sol.* **28**, K81 (1968).
 21. Д. А. Киржниц, *ЖЭТФ* **35**, 1545 (1958).
 22. K. Cowan, J. Ashkin, *Phys. Rev.* **105**, 144 (1957).
 23. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, М., «Наука», 1964.
 24. Н. Н. Боголюбов, *Проблемы динамической теории в статистической физике*, М., Гостехиздат, 1946.
 25. Д. А. Киржниц, *ЖЭТФ* **34**, 1738 (1958).
 26. M. Gell-Mann, K. Brueckner, *Phys. Rev.* **106**, 364 (1957).
 27. C. von Weizsäcker *Zs. Phys.* **96**, 431 (1935).
 28. W. Jones, W. Young, *J. Phys.* **C4**, 1322 (1971).
 29. Д. А. Киржниц, *ЖЭТФ* **32**, 115 (1957).
 30. S. Golden, *Phys. Rev.* **105**, 604; **107**, 1283 (1957).
 31. G. Baraff, S. Borowitz, *Phys. Rev.* **121**, 1704 (1961).
 D. Du Bois, M. Kivelson, *ibid.* **127**, 182 (1962).
 О. В. Трошин, в кн. *Вопросы квантовой теории полимеризации*, Свердловск, Изд. УГУ, 1963, стр. 171.
 32. W. Kohn, L. S'ham, *Phys. Rev.* **A137**, 1697 (1965).
 33. I. C. Light, I. M. Yuan, *J. Chem. Phys.* **58**, 660 (1973).
 34. Д. А. Киржниц, Г. В. Шпатаковская, *ЖЭТФ* **62**, 2082 (1972).
 35. Д. А. Киржниц, Г. В. Шпатаковская, *ЖЭТФ* **66**, 1828 (1974).
 36. Г. В. Шпатаковская, *Канд. диссертация (ФИАН СССР, 1974)*.
 37. R. Balian, C. Bloch, *Ann. Phys. (N. Y.)* **60**, 401 (1970); **64**, 272 (1971); **69**, 76 (1972); **85**, 514 (1974).
 38. M. Gutzwiller, *J. Math. Phys.* **10**, 1004 (1969); **12**, 343 (1971).
 39. А. Ф. Никифоров, В. Б. Уваров, *Препринт ИПМ АН СССР*, № 13, Москва, 1974.
 40. L. Hostler, R. Bratt, *Phys. Rev. Lett.* **10**, 469 (1963).
 41. W. Brandt, S. Lundqvist, *Phys. Rev.* **A139**, 612 (1965).
 S. K. Ma, K. Brueckner, *ibid.* **145**, 18 (1968).
 42. F. Bloch, *Zs. Phys.* **81**, 363 (1933).
 43. H. Jensen, *ibid.* **106**, 620 (1937).
 44. S. Wider, S. Borowitz, *Phys. Lett.* **16**, 724 (1966).
 B. Kh. Ishmukhamedov, Yu. A. Babanov, *Phys. Lett.* **9**, 857 (1969).
 P. J. Feibelman, *Phys. Rev.* **176**, 551 (1968).
 45. Ю. Е. Лозовик, в кн. *Теория атомов и атомных спектров*, Рига, 1973.
 46. Д. А. Киржниц, Ю. Е. Лозовик, *Препринт ФИАН СССР*, А-411, Москва, 1965.
 47. В. П. Силин, А. А. Рухадзе, *Электромагнитные свойства плазмы и плазмоподобных сред*, М., Госатомиздат, 1961.
 48. А. И. Базь, Я. Б. Зельдович, А. М. Переломов, *Рассеяние, реакции и распады в нерелятивистской квантовой механике*, М., «Наука», 1971.
 49. Ю. Е. Лозовик, в кн. *Труды 17-го Всесоюзного съезда по спектроскопии*, Минск, 1971.
 50. Н. Н. Калиткин, Л. В. Кузьмина, *Препринт ИПМ АН СССР* № 55, Москва, 1961; *ФТТ* **12**, 2314 (1971).
 51. Г. В. Шпатаковская, *Дипломная работа (МГУ, 1969)*.
 52. Е. С. Фрадкин, *ЖЭТФ* **36**, 1533 (1959).
 53. T. Tietz, *J. Chem. Phys.* **22**, 2094 (1954).
 54. Н. Н. Калиткин, *Докт. диссертация (ИПМ АН СССР, 1975)*.
 55. Г. В. Шпатаковская, *Кр. сообщ. физ. (ФИАН СССР)*, № 5, 10 (1973).
 56. J. E. Enstrom, *Phys. Rev.* **A4**, 460 (1971).
 57. Г. В. Гадияк, Т. М. Чигишева, в кн. *Численные методы сплошной среды*, Новосибирск, 1975.
 58. H. Sheu, J. Schwartz, *Phys. Rev.* **A137**, 709 (1965).
 59. Г. В. Гадияк, Д. А. Киржниц, Ю. Е. Лозовик, *Письма ЖЭТФ* **21**, 135 (1975); *ЖЭТФ* **69**, 122 (1975).
 60. Г. В. Гадияк, Ю. Е. Лозовик, *цит. в*⁵⁷ *сборник*.
 61. W. Brandt, L. Eder, S. Lundqvist, *J. Quantit. Spectr. and Rad. Transfer* **7**, 185 (1967).
 G. Wendin, *Phys. Lett.* **A37**, 445 (1971); *J. Phys.* **B5**, 110; **B6**, 42 (1972).
 62. Н. Н. Калиткин, *Ж. ВММФ* **5**, 1107 (1965).
 63. R. Latter, *J. Chem. Phys.* **24**, 280 (1956).
 64. R. Latter, *Phys. Rev.* **99**, 1854 (1955).
 65. Л. В. Альтшулер, *УФН* **85**, 197 (19 5).

- Л. В. Альтшулер, А. А. Баканова, УФН **96**, 193 (1968).
66. Н. Н. Яненко, в кн. Сборник научных работ кафедры математики МИФИ, М., Атомиздат, 1958.
67. Н. Н. Калиткин, И. А. Говорухина, ФТТ **7**, 355 (1965).
68. Н. Н. Калиткин, ЖЭТФ **38**, 1534 (1960).
69. Н. Н. Калиткин, Препринт ИПМ АН СССР, Москва, 1968.
70. F. C. Anlusk, J. Ashok, Phys. Rev. **B1**, 931 (1970).
71. S. I. McCarthy, Preprint UCRL-14364, Livermore, Calif., 1965.
72. Е. Л. Фейнберг, ЖЭТФ **5**, 519 (1935).
73. J. Slater, R. Krutter, Phys. Rev. **47**, 559 (1935).
74. Е. Л. Фейнберг, ЖЭТФ **5**, 926 (1935).
75. Г. В. Шпатаковская, Препринт ИПМ АН СССР № 54, Москва, 1975.
76. L. N. Labzowsky, Yu. E. Lozovik, Phys. Lett. **A40**, 281 (1972).
77. Б. Б. Кадомцев, ЖЭТФ **58**, 1765 (1970).
78. Б. Б. Кадомцев, В. С. Кудрявцев, Письма ЖЭТФ **13**, 61 (1971); ЖЭТФ **62**, 144 (1972).
79. R. Goh en, I. Lodenquai, M. Ruderman, Phys. Rev. Lett. **25**, 467 (1970).
80. M. Ruderman, ibid. **27**, 1306 (1971).
81. D. H. Constantinescu, P. Rehák, Phys. Rev. **D8**, 1693 (1973).
82. R. O. Maeller, A. R. P. Kan, L. Spruch, Phys. Rev. Lett. **26**, 1139 (1971).
83. В. Л. Гипзбург, УФН **103**, 393 (1971).
84. N. March, A. Murray, Proc. Roy. Soc. **A261**, 119 (1961).
85. P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. **B136**, 864 (1964).
86. N. D. Lang, W. Kohn, ibid. **B3**, 1215 (1971).
87. J. R. Smith, ibid. **181**, 522 (1969).
88. J. C. Stoddart, N. March, Ann. Phys. (N. Y.) **64**, 174 (1971).
89. N. D. Mermin, Phys. Rev. **A137**, 1441 (1965).
90. U. von Barth, L. Hedin, J. Phys. **C5**, 1629 (1972).
91. A. K. Rajagopal, J. Callaway, Phys. Rev. **B7**, 1912 (1973).
92. W. I. Carr, Jr., A. A. Maradudin, ibid. **A133**, 371 (1964).
93. L. Hedin, ibid. **A139**, 796 (1965).
94. Д. Пайнс, Элементарные возбуждения в твердых телах, М., «Мир», 1965.
95. D. McDongall, E. Stoner, Phil. Trans. **237**, 67 (1938).
96. С. В. Измайлов, Г. А. Шульман, Письма ЖЭТФ **2**, 164 (1965).
97. Г. А. Шульман, ЖТФ **37**, 1897 (1967).
98. A. Rosen, I. Lindgren, Phys. Rev. **176**, 114 (1968).
99. D. Hartree, W. Hartree, Proc. Roy. Soc. **149**, 210 (1935).
100. International Tables for X-ray Crystallography, v. 3, Kynoch Press, 1962.
101. L. H. Thomas, K. Umeda, J. Chem. Phys. **26**, 293 (1957).
102. B. W. Batterman, D. R. Chipman, Phys. Rev. **122**, 68 (1961).
103. R. I. Weiss, X-ray Determination of Electron Distribution, Amsterdam, North-Holland, 1966.
104. R. McQueen, S. P. March, J. Appl. Phys. **31**, 1253 (1960).
105. А. И. Воропинов, Г. М. Гандельман, В. Г. Подвальный, УФН **100**, 193 (1970).
106. Z. W. Zink, Phys. Rev. **176**, 279 (1968).
107. B. F. Rozsnayai, ibid. **A5**, 1137 (1972).
108. N. D. Lang, in: Solid State Physics, v. 28, N.Y., Academic Press, 1973.
109. Н. Н. Калиткин, Л. В. Кузьмин, Препринт ИПМ АН СССР № 35, Москва, 1975.