

# MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR QUANTENOPTIK

ELEKTRONISCHE STRUKTUR  
HOCHKOMPRIMIERTER MATERIE

Werner Zittel



## Abstract

In the present work we investigate the equation-of-state (EOS) of highly compressed matter. This is done on the basis of quantum-mechanical bandstructure calculations in the frame of the augmented-spherical-wave (ASW) method. The intention is two fold: First we want to compare with quantumstatistical calculations (improved Thomas-Fermi model) which are expected to be valid asymptotically for very high pressures and describe the "smooth" part of the EOS, and second to investigate the deviations from the monotoneous behaviour arising from the atomic shell structure. Shell structure effects driven by pressure ionisation (squeezing out of discrete energy levels into the continuum with increasing compression) have been predicted for a long time.

A major result of this work is, that in the  $T=0$  pressure isotherms of lithium and aluminium investigated here indeed such oscillations exist and are clearly in comparison with Thomas-Fermi calculations. However, it turns out that they are not due to pressure ionisation, but to the relative shift of valence bands. Typically  $s$  electrons are redistributed into bands with higher angular momentum. Pressure ionisation gives no additional anomaly in the EOS; in contrast, the pressure contribution of the core levels rises smoothly with increasing compression. This is an important new result.

For lithium we find an extended flattening of the  $T=0$  EOS at 10 Mbar and 6 to 10 times compression. This new result is traced back to a  $2s \rightarrow 2p$  band reordering.

Above 30 Mbar, nearly quantitative coincidence of the ASW pressure results with the much simpler calculations in the quantum-statistical-model (QSM) is found.

On the basis of the Mie-Grüneisen model in the Delye approximation we also calculated pressure isotherms for lithium up to  $T=10\text{eV}$ . The pressure anomaly of the  $T=0$  isotherm leads to a strong density dependence of the Grüneisenparameter and - within the model - to a first order phase transition at a temperature  $T \geq 2\text{eV}$  and three to five fold com-

pression. It is predicted here for the first time. We show that the details of the calculated phase transition depend strongly on the assumptions made for the Grüneisenparameter. It is of the same nature as the isostructural phase transition which has been seen in cesium at  $P = 42\text{kbar}$  and  $T = 0.023\text{ eV}$ . We also calculated the Hugoniot adiabat for lithium. As a consequence of the phase transition it shows a drastic kink between 5 and 10 Mbar. Shock wave experiments in that pressure regime can be done with existing high power lasers.

We also present in this work results for aluminium and helium. The  $T=0$  EOS for aluminium shows a pressure anomaly at  $\rho/\rho_0 \approx 8-15$  and  $P \sim 200-300\text{ Mbar}$ . The decomposition of the total pressure into partial pressures, which is one of the attractive possibilities in the ASW-method, shows, that the anomaly arises from a  $3s\ 3p \rightarrow 3d$  bandcrossing, but that it seems not to be caused by pressure ionisation of the L-shell. This was assumed in the literature up to now. We also calculated the pressure isotherms up to  $T = 12.5\text{ eV}$ . They show good agreement with the  $T=0$  APW calculation from McMahan and Ross and the SESAME-EOS. Above  $P \approx 300\text{ Mbar}$  the  $T=0$  isotherm almost coincides with the QSM results. For the example of aluminium, we also discuss the limits of the ASW-method used in this work.

As the only nonmetal we investigated helium. It is shown that for  $P \gtrsim 100\text{ Mbar}$  QSM and ASW give comparable results. This is the pressure region beyond the point, where  $1s$  and  $2p$  bands merge and lead to metallisation of helium.

Inhalt

I.	Einleitung .....	5
II.	Statistisches Modell .....	11
II.1	Allgemeiner Überblick .....	11
II.2	Ideales Fermigas .....	11
II.3	Thomas-Fermi Modell .....	19
II.4	Austausch- und Inhomogenitätskorrekturen .....	26
II.5	Quantenstatistisches Modell .....	32
II.5.1	Ableitung aus dem Dichtefunktional der Energie	32
II.5.2	Numerische Lösung der QSM-Gleichung .....	36
II.6	Schalenkorrekturen .....	40
II.7	Gültigkeitsbereich .....	44
III.	Quantenmechanische Beschreibung .....	45
III.1	Einführung .....	45
III.2	Dichte-Funktional-Formalismus .....	46
III.3	Augmented-spherical-wave Methode .....	51
III.4	Explizite Berechnung der thermodynamischen Größen im ASW .....	60
III.4.1	Entropie .....	60
III.4.2	Energie .....	60
III.4.3	Druck .....	61
III.5	Austausch-Korrelations-Energie .....	62
IV.	Virialsatz, Zustandsgleichung und Hugoniotbeziehungen ..	66
IV.1	Virialsatz .....	66
IV.1.1	Thomas-Fermi-Modell .....	66
IV.1.2	Quanten-statistisches Modell .....	66
IV.1.3	Augmented-spherical-wave Methode .....	67

IV.2 Beitrag der Gitterionen zur Zustandsgleichung .....	68
IV.2.1 Vollständige Zustandsgleichung .....	68
IV.2.2 Mie-Grüneisen Zustandsgleichung .....	69
IV.2.3 Debye-Theorie .....	70
IV.3 Rankine-Hugoniot-Beziehungen .....	72
IV.3.1 Gleichungen .....	72
IV.3.2 Beispiel: Ideales Gas .....	73
V. Lithium .....	75
V.1 Zustandsgleichung für $T = 0$ .....	75
V.1.1 Allgemeine Diskussion der $T = 0$ Isotherme ..	75
V.1.2 Anomalie auf Grund der Elektronenumordnung	79
V.1.3 Hochdruck-Limes .....	87
V.1.4 Details zur ASW-Rechnung .....	87
V.2 Temperaturabhängige Zustandsgleichung .....	89
V.2.1 Elektronischer Beitrag .....	90
V.2.2 Grüneisenparameter und vollständige Zustandsgleichung .....	93
V.3 Hugoniotkurven .....	100
VI. Aluminium .....	103
VI.1 $T = 0$ Zustandsgleichung .....	103
VI.1.1 Elektronische Struktur .....	103
VI.1.2 Vergleich von ASW-Zustandsdichte und Fermigas bei hoher Kompression .....	109
VI.1.3 Grenzen des ASW-Verfahrens .....	113
VI.2 Temperaturabhängige Zustandsgleichung .....	116
VI.3 Hugoniotkurven .....	120
VII. Helium .....	125
VIII. Zusammenfassung und Ausblick .....	130
VIII.1 Zusammenfassung .....	130
VIII.2 Ausblick .....	132

Anhang

I.	Parametrisierung der Fermi-Dirac-Integrale .....	134
II.	ASW-Matrixelemente .....	138
III.	Temperaturabhängiges Austausch-Korrelations- potential in LDA .....	140
Literatur	.....	144



## I. Einleitung

Hochleistungslaser und andere neue Methoden zur Erzeugung hoher lokaler Energiedichte bieten heute die Möglichkeit, Materie unter sehr hohen Drucken bis  $p = 10^9$  bar und darüber zu untersuchen. Für Kernfusion unter Trägheitseinschluß muß durch sphärische Implosion von Fusionskügelchen ein zentraler Druck von der Größenordnung  $10^{12}$  bar erreicht werden. Die Erzeugung solch hoher Drucke ist im Laboratorium nur dynamisch, d.h. sehr kurzfristig, möglich (z.B. mit Stoßwellen). Statisch (z.B. mit Diamantstempeln) erreicht man heute Drucke von 1-2 Mbar.

Gegenstand dieser Arbeit sind Zustandsgleichungen hochkomprimierter und relativ kalter Materie. Stationär liegt dieser Materiezustand auch in Planeten und ausgebrannten Sternen (weiße Zwerge) vor. Typisch dafür sind die allmähliche Auflösung der atomaren Schalenstruktur durch Druckionisation und das entartete Elektronengas, das wesentlich den Druck bestimmt. Die Materie beginnt, in diesen Zustand überzugehen, sobald der äußere Druck in den Bereich der inneratomaren Druckeinheit  $\frac{e^2}{a_B^3} \cong 294$  Mbar kommt ( $a_B = \hbar^2/me^2$  Bohr'scher Radius). Jupiter, der größte Planet unseres Sonnensystems, hat im Zentrum einen Druck von ungefähr 300 Mbar (zum Vergleich: Erdzentrum 3,5 Mbar). Kalte Sterne mit einer Masse größer als die Jupitermasse werden zunächst weiße Zwerge, in denen der Gravitationsdruck durch den Druck der entarteten Elektronen balanciert wird. Die Rechnungen, die in der vorliegenden Arbeit für Lithium, Aluminium und Helium durchgeführt werden, sind auch in diesem Zusammenhang von Interesse.

Zur Beschreibung des Vielelektronensystems benutzen wir den Dichtefunktional-Formalismus (DF). Er basiert auf dem grundlegenden Theorem von Hohenberg und Kohn [1]. Dieses besagt, für Temperatur  $T = 0$ , daß ein universelles Funktional der lokalen Elektronendichte,  $F[n]$ , so existiert, daß die Grundzustandsenergie  $E = \int v(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + F[n]$  bei der richtigen dem äußeren Potential  $v(\vec{r})$  entsprechenden Grundzustandsdichte minimal wird. Für den allgemeinen Fall bei endlicher Temperatur  $T$  gilt dieses Theorem für das großkanonische Potential  $\Omega = E - T \cdot S - \mu \cdot N$  mit der Entropie  $S$ , dem chem. Potential  $\mu$  und der Teilchenzahl  $N$ . Das Problem besteht in der expliziten Bestimmung des

Funktional  $F[n]$ , das die kinetische Energie  $K[n]$  enthält, und der lokalen Elektronendichte  $n(\vec{r})$ .

In dieser Arbeit vergleichen wir quantenmechanische Bandstrukturrechnungen [2] mit quasiklassischen Thomas-Fermi-Rechnungen [3]. Beide Beschreibungen folgen aus dem Dichtefunktionalformalismus. Der Unterschied liegt in der Bestimmung der kinetischen Energie. In quasiklassischer Näherung schreibt man

$$K[n] = \int d\vec{r} n \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} + \frac{\sigma}{4} \frac{\hbar^2}{2m} \left( \frac{\vec{\nabla} n}{n} \right)^2 + \dots \right\}$$

explizit als Funktion von der lokalen Dichte. Vernachlässigung des zweiten Terms in der Gleichung führt zum Thomas-Fermi-(TF)-Modell [4]. Der zweite Term berücksichtigt nicht-lokale Effekte als erstes Korrekturglied in einer Entwicklung nach Ableitungen von  $n$ . Diese Gradientenkorrektur wurde mit  $\sigma = 1$  zuerst von Weizsäcker angegeben [5]; die systematische Entwicklung wurde von Kirzhnits ausgearbeitet. Berücksichtigung des Gradiententerms in der kinetischen Energie und zusätzlich von Austauschkorrekturen in der potentiellen Energie führt zum Thomas-Fermi-Kirzhnits (TFK)-Modell [6] und, bei selbstkonsistenter Behandlung, zum sog. quantenstatistischen Modell (QSM) [7]. Diese Näherungen, die unter dem Begriff "statistisches Modell" zusammengefaßt werden, benutzen wir in dieser Arbeit im Vergleich mit quantenmechanischen Rechnungen.

Der volle quantenmechanische Ausdruck für die kin. Energie

$$K[n] = \int d\vec{r} \int dE Z(E) \left\{ \Psi^*(\vec{r}, E) \left( \frac{-\hbar^2}{2m} \vec{\nabla}^2 \right) \Psi(\vec{r}, E) \right\}$$

basiert auf der Kenntnis der Elektron-Wellenfunktion  $\psi(r, E)$ . Diese muß durch Lösung des Bandstrukturproblems bestimmt werden. Die Zustandsdichte  $Z(E)$  ist in Abb. 1 skizziert. Die glatten Kurven geben die Zustandsdichte im statistischen Modell wieder (gestrichelt: Fermi Gas; durchgezogen: Thomas-Fermi). Die stark strukturierte dick eingezeichnete Kurve zeigt die Zustandsdichte, wie man sie aus einer Bandstrukturrechnung erhält. Im Potentialtopf bei stark negativer Energie erhält man diskrete Energieniveaus. Mit zunehmender Energie verbreitern sie sich und bilden die Zustandsdichte der Valenzbänder. Mit zunehmender Kompression wandern sie zu höherer Energie. Den Druck bestimmt der Teil der Energiedichte, in dem die Elektronen Aufenthaltswahrschein-

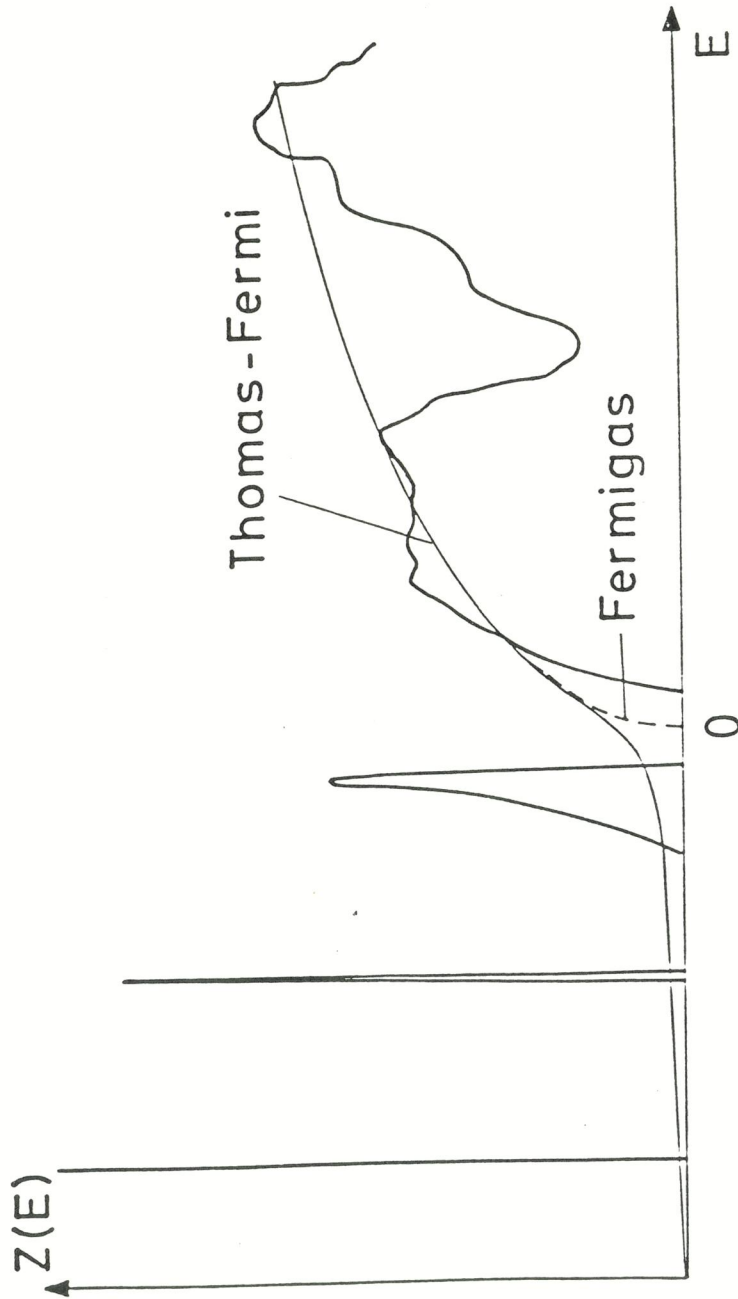


Abb. 1:  
Zustandsdichte im quantenmechanischen (—) und semiklassischen (---) Modell. Diskrete Energieniveaus für  $E < 0$  und das Aufspalten zu Bändern beim Kontinuumsübergang finden keine Berücksichtigung in der glatten Zustandsdichte des statistischen Modells.

lichkeit am Atomrand haben. Im statistischen Modell sind dies alle Elektronen mit positiver Energie. Quantenmechanisch können wegen des Tunneleffekts auch Elektronen negativer Energie beitragen. Der Übergang der Niveaus von negativer zu positiver Energie wird (zumindest im statistischen Modell) häufig als Druckionisation bezeichnet. Eine Frage, mit der wir uns in dieser Arbeit befassen, ist, ob sich die Druckionisation einzelner Niveaus als Druckanomalie ausdrückt. Kirzhnits et al. [8] erhalten aus einer einfachen Beschreibung einen Phasenübergang 1.ter Ordnung jedesmal, wenn ein Energieniveau druckionisiert wird. Zink [9] findet, daß die Elektronen einer Schale sprunghaft zum Druck beitragen, sobald ihre Energie positiv wird. Wie wir sehen werden, beschreibt keine der beiden Vorstellungen das quantenmechanische Ergebnis richtig.

In Festkörperrechnungen erfordert das Lösen der quantenmechanischen Gleichungen einen enormen Rechenaufwand. Häufig benützte Methoden sind hier das Augmented-Plane-Wave (APW; [10]) Verfahren, die Greens-funktionsmethode von Korringa, Kohn, Rostocker (KKR; [11]) und neuerdings die Linear-Combination-of-Gaussian-Type-Orbitals (LCGTO; [12]) Methode. Diese Verfahren sind sehr exakt aber auch sehr komplex. Mitte der siebziger Jahre konnten jedoch erhebliche Fortschritte erzielt werden. Es wurde gezeigt, daß man durch einen linearisierten Ansatz - ein ganzes Energieband wird durch eine Wellenfunktion und deren Energieableitung beschrieben - eine Reduzierung der Rechenzeit um ein bis zwei Größenordnungen erreicht, ohne viel an Genauigkeit einzubüßen. Die Rechnungen werden auch transparenter, da die Linearisierung eine scharfe Trennung von inner- und interatomarer Rechnung erlaubt. Darüber hinaus wird eine Aufschlüsselung der Valenzladung und des Druckes nach Drehimpulsen möglich. Dies bietet erweiterte Möglichkeiten der Interpretation der Rechenergebnisse. Die wichtigsten linearisierten Verfahren sind unter den Bezeichnungen LMTO - (linear-combination-of-muffin-tin-orbitals; [13]), LAPW - (linearised-augmented-plane-wave; [13]) und ASW -(augmented-spherical-wave; [2]) Methode bekannt.

In dieser Arbeit wird das ASW-Verfahren benutzt. Es wird unseres Wissens im Rahmen der vorliegenden Arbeit zum erstenmal zur Berechnung von Hochdruck-Zustandsgleichungen herangezogen. Dabei ist ein Ziel dieser Arbeit, mit Hilfe der Drehimpulsaufschlüsselung ein besseres

Verständnis der elektronischen Struktur eines Festkörpers beim druckinduzierten Übergang zu Fermigasverhalten zu gewinnen. Hierbei hilft ein Vergleich mit dem Fermigas, für das wir im ersten Kapitel auch eine Drehimpulsentwicklung vornehmen.

Durch den Einfluß des Coulombpotentials werden im Atom oder Festkörper unter normalen Bedingungen niedrige Drehimpulse energetisch begünstigt und viel stärker besetzt als im Fermigas. Bei druckinduzierter Kompression verschieben sich die Energieniveaus relativ zueinander. Die damit verbundenen Umordnungen der Elektronen von niedrigem zu höherem Drehimpuls haben Auswirkungen auf makroskopische Eigenschaften der Materie. In dieser Arbeit werden wir an Beispielen den Einfluß der Umbesetzung auf die Zustandsgleichung untersuchen. Die allgemeine Tendenz der Elemente führt dabei zu metallischem Verhalten bei sehr hohen Drucken durch das Überlappen der Bänder. Es kann jedoch, zumindest zwischenzeitlich, auch das Gegenteil eintreten. Zeldovich et al. und Albers, Mc Mahan [14] sagen für das Metall Nickel einen Übergang in den nicht-metallischen Zustand bei  $p \cong 340$  Mbar vorher. Der hohe Druck bewirkt eine Entflechtung der 4s, 3d-Bänder und dadurch kommt die magische Zahl  $Z = 28$  (Nickel) zum Tragen. Eine Übersicht über die möglichen Effekte findet man bei McMahan [15].

In der vorliegenden Arbeit werden wir Rechnungen für Lithium, Helium und Aluminium durchführen. Für Aluminium wurde ein ähnlicher Vergleich zwischen statistischen Modellrechnungen und quantenmechanischer APW-Rechnung (McMahan) auch von More durchgeführt [16]. Für Lithium und Aluminium werden wir unsere Ergebnisse auch mit den SESAME-Daten [17] vergleichen. SESAME ist die Kurzbezeichnung für eine Datenbibliothek von Zustandsgleichungen. Sie sind in Tabellenform erhältlich und werden in hydrodynamischen Simulationsrechnungen oft benutzt. Da die zugrundeliegenden physikalischen Annahmen nicht in Einzelheiten bekannt sind und die Qualität der Tabellen nicht gesichert ist, hat dieser Vergleich praktische Bedeutung. Dies ist eine der Ausgangsmotivationen unserer Arbeit.

Für Lithium und Aluminium werden wir auch temperaturabhängige Rechnungen durchführen und mit experimentellen Werten vergleichen.

Um den Anteil der Gitterionen zur Zustandsgleichung zu berechnen, werden wir die Mie-Grüneisen Zustandsgleichung in Debye-Näherung benutzen [18]. Für Lithium ergibt sich in dieser Näherung ein Phasenübergang 1.ter Ordnung für  $T \geq 2$  eV. Wir werden die Auswirkungen auf die Hugoniotkurve diskutieren, die sich auch experimentell nachprüfen lassen sollten.

## II. Statistisches Modell

### II.1 Allgemeiner Überblick

Eine einfache Beschreibung des Zustandes der Materie erhält man in den extremen Bereichen von Druck und Temperatur. Im dünnen aber heißen Plasma dominiert die thermische, kinetische Energie der Elektronen, die Atome gehorchen nahezu den idealen Gasgesetzen [19]. Der Bereich ist durch einen kleinen Plasmaparameter ( $\Gamma \ll 1$ ) gekennzeichnet.  $\Gamma = \frac{Z^2 e^2}{R} / k_B T$  gibt ein Maß des Verhältnisses von thermischer zu Coulombenergie. ( $Z$  gibt die Kernladung,  $k_B T$  die thermische Energie und  $R$  den dem Atomvolumen entsprechenden Kugelradius). Wird der mittlere Abstand der Atome vergleichbar oder kleiner als der Radius des freien Atoms, so spricht man von einem hochverdichteten Plasma [20]. Im stark komprimierten Bereich ( $\Gamma \gg 1$ ) werden Temperatureffekte vernachlässigbar, das Verhalten der Materie ist durch die Entartung bestimmt. In diesem Bereich kleiner Dichteoszillationen läßt sich die kinetische Energie durch Annahme einer statistischen Elektronenverteilung beschreiben. Dies liefert die Grundlage, der in diesem Kapitel behandelten Näherungen. Dabei beschränken wir uns auf die elektronische Komponente. Der ionische Anteil wird in Kap. IV besprochen.

Ausgehend vom idealen Fermigas werden entsprechende Weiterentwicklungen (Thomas-Fermi-Atom [4], Kirzhnits-Korrekturen [6], Quanten-statistisches Modell [7], Schaleneffekte [8], [9]) und deren Anwendung zur Berechnung von Druck und Energie besprochen. Den gemeinsamen Rahmen, aus dem die Näherungen entwickelt werden, bildet der Dichtefunktionalformalismus [1],[21]. Die erhaltenen Ergebnisse werden am Beispiel des Aluminium miteinander verglichen.

### II.2 Ideales Fermigas

Beschränkt man sich auf den Bereich extremer Kompression, so werden potentielle Energieterme gegenüber den kinetischen vollständig vernachlässigbar. Wir geben im Folgenden eine Ableitung der Zustandsgleichungen des idealen Fermigases, wobei eine Aufschlüsselung nach

Drehimpuls berücksichtigt wird, wie wir sie im späteren Zusammenhang als Vergleichsmöglichkeit zu den ASW-Resultaten benötigen. Die hohe kinetische Energie erlaubt den Elektronen, sich ungebunden zu bewegen. Ihre Energiezustände werden nicht durch verbotene Bänder eingeschränkt. Im statistischen Mittel ist damit eine Gleichverteilung über sämtliche Atome und innerhalb der Atome eine konstante Elektronendichte über das Volumen gegeben. Zur Beschreibung des Zustandes des gesamten Körpers genügt die Reduktion auf die Beschreibung des Zustandes einer Atomzelle. Eine solche Zelle sei als aus einem Kern und der umgebenden Wolke von  $Z$  Elektronen bestehend definiert. Ihr Volumen bestimmt sich aus der makroskopischen Dichte (Atomvolumen = Atommasse / Dichte). Dieses Volumen kann man sich als Kugel mit Radius  $R = (3 V / 4 \pi)^{1/3}$ , der sog. Wigner-Seitz Kugel, denken [22]. Innerhalb einer solchen Atomzelle reduziert sich die Schrödinger-Gleichung zu:

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \psi_k(\vec{r}) = E_k \psi_k(\vec{r}) \quad (1)$$

Der Laplaceoperator ist, wie üblich, mit  $\Delta$  abgekürzt, das Planck'sche Wirkungsquant wird mit  $\hbar$  und die Elektronenmasse mit  $m$  bezeichnet. Die erlaubten  $k$ -Werte werden durch die periodischen Randbedingungen festgelegt und bestimmen die Energieeigenwerte  $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ . Die regulären Lösungen von (1) lauten:

$$\psi_{lm}^k(\vec{r}) = \sqrt{\frac{4\pi}{V}} j_l(kr) Y_{lm}(\hat{r}) \quad (2)$$

Dabei kennzeichnet  $j_l(x)$  die sphärische Besselfunktion und  $Y_{lm}(\hat{r})$  das zugeordnete Legendrepolynom in der Konvention von [23]. Mit  $lm$  sind die Drehimpulsquantenzahlen charakterisiert und  $\hat{r}$  steht für die Winkelkoordinaten. Das Atomvolumen ist mit  $V$  abgekürzt.

Unter Ausnutzung der Vollständigkeit der Legendrepolynome,

$$4\pi \sum_m |Y_{lm}(\hat{r})|^2 = 2l+1$$

schreibt man die partielle, Drehimpuls- und  $k$ -abhängige Ladungsdichte als

$$n_l^k(\vec{r}) = \frac{V}{4\pi^3} \sum_m |\psi_{lm}^k(\vec{r})|^2 = \frac{1}{4\pi^3} (2l+1) j_l^2(kr)$$

Der Faktor  $\frac{\sqrt{V}}{4\pi^3}$  ergibt sich beim Übergang vom diskreten zum kontinuierlichen Spektrum - alle k-Werte sind zugelassen -, wie es beim freien Elektronengas vorliegt [24]. Wechselt man vom Impuls  $\hbar k$  zur Energie E als unabhängige Variable,

$$n_L^k(\vec{r}) d\vec{k} = N_L(E, \vec{r}) dE$$

so lassen sich Zustandsdichten formulieren:

$$N_L(E, \vec{r}) = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E} (2L+1) j_L^2(kr) \quad (3)$$

Summiert man mittels der Relation

$$\sum_{L=0}^{\infty} (2L+1) j_L^2(kr) = 1$$

in Gleichung (3) über alle Drehimpulse und integriert bis zur Fermienergie  $E_F$ , so erhält man die radiale Ladungsdichte:

$$n = \int_0^{E_F} dE \sum_{L=0}^{\infty} N_L(E, \vec{r}) dE = \frac{k_F^3}{3\pi^2} = \text{const.} \quad (4)$$

Die partielle Energiedichte ergibt sich, wenn man Gleichung (3) über das Atomvolumen integriert:

$$Z_L(E) = V \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{E} \frac{3}{2} (2L+1) [j_L^2(kR) - j_{L-1}(kR) j_{L+1}(kR)] \quad (5)$$

Eine weitere Integration von Gleichung (5) über alle besetzten Zustände liefert die Anzahl der Elektronen mit bestimmtem Drehimpuls, die sog. partiellen Ladungen:

$$q_L = \frac{2}{\pi} (2L+1) \int_0^{k_F R} x^2 dx [j_L^2(x) - j_{L-1}(x) j_{L+1}(x)] \quad (6)$$

Der maximale Impuls  $P_F$ , bzw.  $k_F = P_F/\hbar$  und die zugehörige Fermienergie  $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$  wiederum sind durch die Gesamtzahl der Elektronen pro Atom festgelegt.

$$Z = \sum_{L=0}^{\infty} q_L = \frac{4}{9} \pi (k_F R)^3 \quad (7)$$

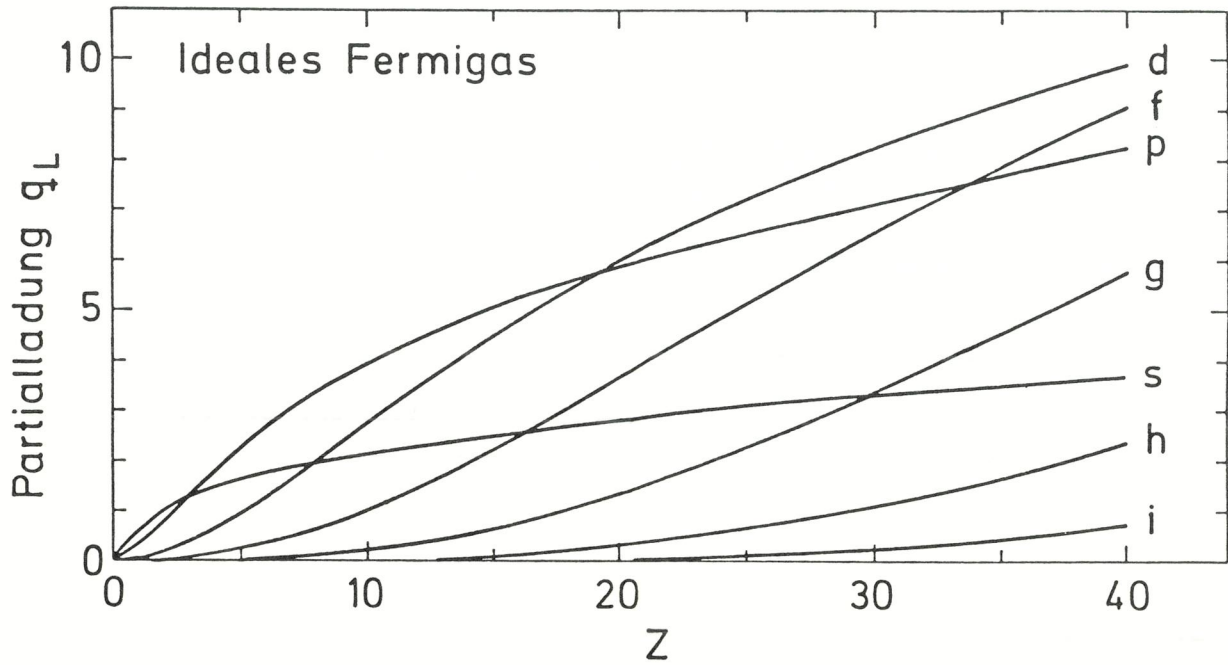


Abb. 2:

Partielle Ladungen des freien Elektronengases bis  $Z = 40$  und  $\ell = 6$ . Hohe Drehimpulscomponenten werden schon bei kleinem  $Z$  besetzt.

In Abb. 2 sind die partiellen Ladungen bis  $Z = 40$  und  $l = 6$  aufgelistet. Man beachte, daß schon bei kleinem  $Z$  Entwicklungsterme mit großem Drehimpuls beitragen.

Ebenso lassen sich die mit dem Radius skalierenden höheren Momente angeben:

$$M_l^{(i)} = \frac{2}{\pi} (2l+1) \frac{1}{R^{2i}} \int_0^{k_F R} x^{2i+2} dx [j_l^2(x) - j_{l-1}(x)j_{l+1}(x)] \left(\frac{e^2}{2a_B}\right)^i \quad (8)$$

Der Bohr'sche Atomradius  $\frac{\hbar^2}{m e^2}$  ist mit  $a_B$  eingeführt. Energie und Druck berechnen sich damit zu:

$$E = \sum_{l=0}^{\infty} M_l^{(1)} = \frac{3}{5} \left(\frac{9}{4} \pi Z\right)^{2/3} \frac{1}{R^2} \frac{e^2}{2a_B} \quad (9)$$

und

$$P = - \frac{dE}{dV} = \frac{2}{5} (3\pi^2)^{2/3} \left(\frac{Z}{V}\right)^{5/3} \frac{e^2}{2a_B^4} \quad (10)$$

Berücksichtigt man im nicht vollständig entarteten Fall ( $\frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \leq k_B T$ ) die Temperaturabhängigkeit, so sind sämtliche Dichten mit der Fermiverteilung

$$f(E-\mu, T) = \left\{ \exp[(E-\mu)/k_B T] + 1 \right\}^{-1} \quad (11)$$

zu wichten.

Dabei bezeichnet  $k_B$  die Boltzmannkonstante und  $\mu$  das chem. Potential, welches im Limes  $T \rightarrow 0$  mit der Fermienergie identisch ist. Es läßt sich wieder aus der Elektronenzahl  $Z$  gemäß Gleichung (7) bestimmen. Die Energieintegrale erstrecken sich nun über das ganze Spektrum und lassen sich nicht mehr analytisch auswerten. Den Druck berechnet man am einfachsten über den Virialsatz  $3PV = 2E$ .

Damit lauten die zu lösenden Gleichungen

$$n = \frac{2}{\lambda^3} I_{1/2}(\alpha) \quad (12)$$

$$P = \frac{2}{\lambda^3} k_B T I_{3/2}(\alpha) \quad (13)$$

$$E = V \frac{3}{\lambda^3} k_B T I_{3/2}(\alpha) \quad (14)$$

Es bezeichnen

$$n = Z / V \quad \text{die Elektronendichte}$$

$$\lambda = \hbar \sqrt{\frac{2\pi}{m k_B T}} \quad \text{die therm. De-Broglie Wellenlänge}$$

$$\alpha = \frac{\mu}{k_B T} \quad \text{den Entartungsgrad}$$

$$I_s(\alpha) = \frac{1}{s!} \int_0^{\infty} \frac{y^s dy}{e^{y-\alpha} + 1} \quad \text{das Fermi-Dirac Integral.}$$

Der qualitative Verlauf des Fermi-Dirac Integrals mit den asymptotisch gültigen Entwicklungen ist in Abb. 3 wiedergegeben. (Entwicklungsterme höherer Ordnung sowie tabellierte Werte im Zwischenbereich  $-4 < \alpha < 10$  findet man z.B. in [25]. Im Anhang sind analytische Interpolationsformeln für  $s = -1/2, 1/2, 3/2$  angegeben.)

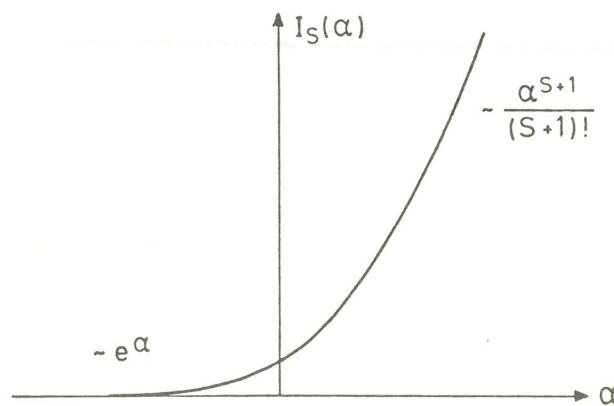


Abb. 3:

Fermi-Dirac Funktion s.ter Ordnung. Für  $\alpha < 0$ , bzw.  $\alpha > 0$  lassen sich analytische Entwicklungen angeben, deren führende Terme eingezeichnet sind.

Mit Hilfe von (12) und (13) errechnet man noch über das Großkanonische Potential  $\Omega$  die freie Energie

$$F = \mu N + \Omega = \mu V n - p V = n V k_B T \left( \alpha - \frac{I_{3/2}(\alpha)}{I_{1/2}(\alpha)} \right) \quad (15)$$

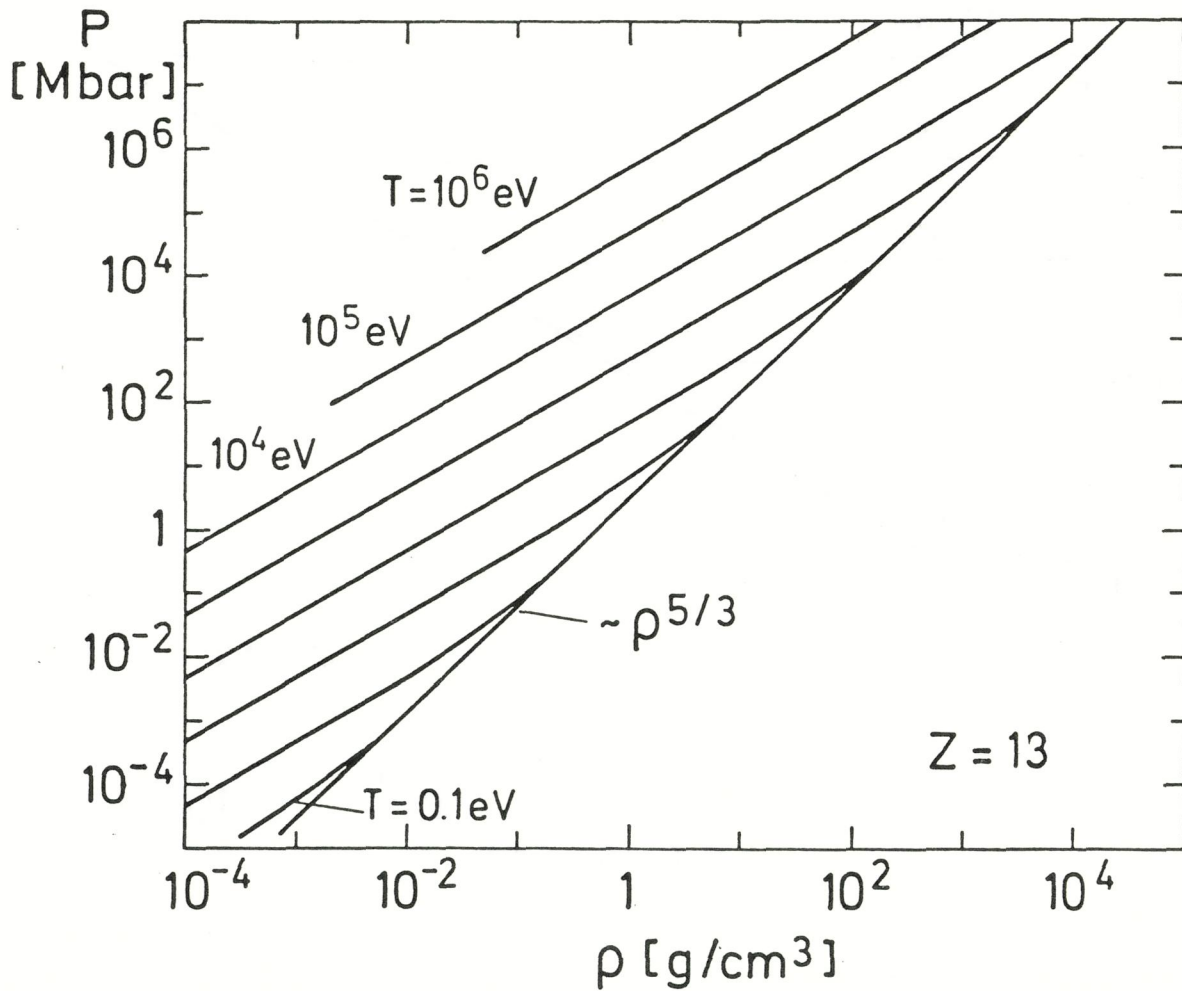


Abb. 4:

Thermische Zustandsgleichung des wechselwirkungsfreien Fermigases für  $Z = 13$ . Für hohe Temperaturen und kleine Dichten gehen die Kurven in die des idealen Gases über, für große Dichten und niedrige Temperaturen geben sie den Entartungsdruck des kalten Fermigases.

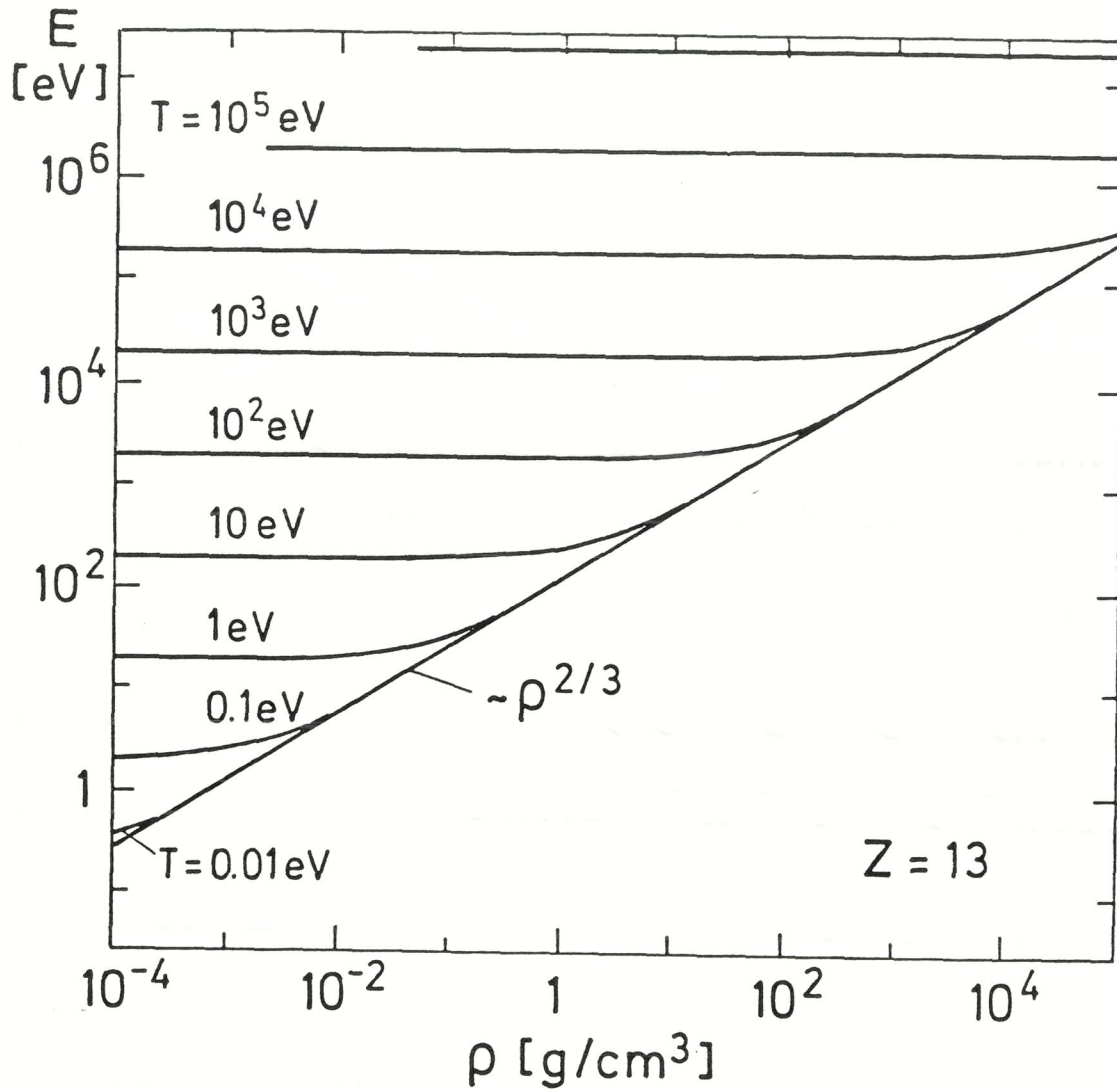


Abb. 5:

Kalorische Zustandsgleichung des wechselwirkungsfreien Fermigas für  $Z = 13$  mit idealem Bereich und Entartungsbereich. Aufgetragen ist die Energie pro Atom als Funktion der Dichte.

Abb. 4 zeigt die nach Gleichung (13) berechnete thermische Zustandsgleichung, Abb. 5 die kalorische Zustandsgleichung (14) für  $Z = 13$  berechnet. Aus Gleichung (12) entnimmt man in Verbindung mit Abb. 3, daß im Bereich hoher Temperatur und niedriger Dichte  $\alpha \ll 0$ , bzw. im Bereich hoher Dichte und niedriger Temperatur  $\alpha \gg 0$  gilt. In den Abb. 4 und 5 zeigt sich dies im idealen Gasverhalten ( $\alpha \ll 0$ ;  $\frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} / k_B T \ll 1$ ) und im idealen Fermigasverhalten ( $\alpha \gg 0$ ;  $\frac{\hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3}}{2m k_B T} \gg 1$ ).

Skaliert man

$$\begin{array}{ll} \text{Volumen} & (v \sim Z^{-1}), \\ \text{Temperatur} & (T \sim Z^{4/3}), \\ \text{Druck} & (P \sim Z^{10/3}) \text{ und} \\ \text{Energie} & (E \sim Z^{7/3}), \end{array}$$

so erhält man aus den Gleichungen (12) - (14) von  $Z$  unabhängige Formeln. Hat man die Zustandsgleichungen für ein Element berechnet, so kann man sie mit obigen Skalierungsrelationen auf andere Elemente übertragen.

### 11.3 Thomas - Fermi - Modell

Das ideale Gas beschreibt den Grenzfall sehr hoher Kompression. Im weniger dichten Bereich muß man noch die Druck- und Energie-erniedrigende Wirkung des Coulombpotentials berücksichtigen. Dadurch wird die radiale Dichteverteilung beeinflusst und kann nicht mehr als über die ganze Atomzelle konstant angenommen werden. Jedoch unter der Voraussetzung kleiner Inhomogenitäten bzw. Oszillationen lassen sich die Relationen des vorigen Abschnittes als lokal gültig benutzen; also

$$n(r) = \frac{2}{\lambda^3} I_{1/2}(\alpha(r))$$

und für den kinetischen Anteil zur freien Energie

$$F_0 = \int d\vec{r} n(r) k_B T \left( \alpha(r) - \frac{I_{3/2}(\alpha(r))}{I_{1/2}(\alpha(r))} \right)$$

bzw. für  $T = 0$

$$n(r) = \frac{P_F^3(r)}{3\pi^2 \hbar^3}$$

und

$$F_0 = E_0 = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{r} n(r) (3\pi^2 n(r))^{2/3}$$

Diese Näherung wurde zuerst von Thomas und Fermi, deren Namen sie trägt [4], eingeführt. Nach dem oben Gesagten ist sie dann berechtigt, wenn sich die De-Broglie Wellenlänge  $\lambda_F(r) = 1/k_F(r)$  als nur schwach vom Ort abhängig erweist.

Für das großkanonische Potential  $\Omega = E - T \cdot S - \mu N$  erhält man damit

$$\Omega = \int \frac{-Ze^2}{r} n(r) d\vec{r} + \iint \frac{e^2}{2} \frac{n(r)n(r')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + F_0 - \mu \int n(r) d\vec{r}$$

Mermin [21] zeigte, daß  $\Omega$  ein eindeutiges Funktional der Elektronendichte ist. Die korrekte, den Zustand mit der Temperatur  $T$  beschreibende Dichte minimiert diesen Ausdruck:

$$0 = \int d\vec{r} \delta n(r) \left\{ \frac{-Ze^2}{r} + e^2 \int \frac{n(r')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta F_0}{\delta n(r)} - \mu \right\}$$

Unter Ausnutzung von

$$\delta n(r) = \frac{2}{\lambda^3} I'_{1/2}(\alpha(r)) \delta \alpha(r)$$

und

$$I'_{3/2}(\alpha(r)) = I'_{1/2}(\alpha(r))$$

hat man

$$\frac{\delta F_0}{\delta n(r)} = \alpha(r) k_B T$$

und damit

$$\alpha(r) = \frac{\mu - V(r)}{k_B T}$$

Das gesamte Coloumppotential wurde in

$$V(r) = \frac{-Ze^2}{r} + e^2 \int \frac{n(r')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}'$$

zusammengefaßt.

Seine Berechnung erfolgt, wie üblich, über die Poissongleichung

$$\Delta V(r) = -4\pi e^2 \frac{2}{\lambda^3} I'_{1/2} \left( \frac{\mu - V(r)}{k_B T} \right)$$

Die auf  $r = 0$  konzentrierte Kernladungsdichte  $n_k(r) = Z\delta(r)$ , die hier nicht in der Poissongleichung berücksichtigt wurde, geht über die innere Randbedingung an das Potential in die Gleichungen ein:

$$\lim_{r \rightarrow 0} (r \cdot V(r)) = -Ze^2$$

Die zweite Bedingung ergibt sich aus der Forderung der stetigen Differenzierbarkeit des Potentials am Rand

$$\left. \frac{dV(r)}{dr} \right|_R = 0.$$

Meist normiert man noch die Energien auf den Potentialwert am Rand, d.i.  $V(R) = 0$ , wie in Abb. 6 dargestellt ist.

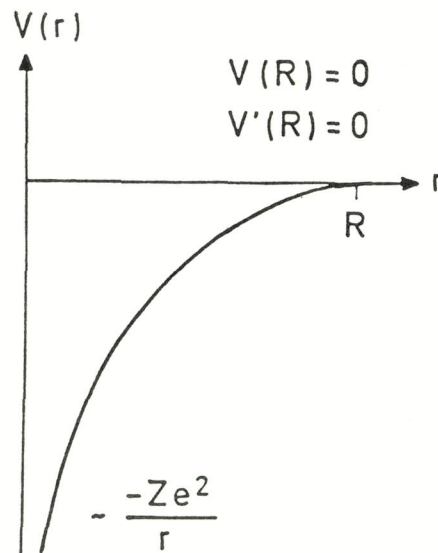


Abb. 6:

Thomas-Fermi-Potential. Für  $r \rightarrow 0$  geht es in das reine Kernpotential über. Am Atomrand bei  $R$  gilt  $V'(R) = 0$ . Die Normierung  $V(R) = 0$  ist willkürlich.

Das chemische Potential  $\mu$ , bzw. dessen  $T = 0$  Äquivalent  $E_F$ , bestimmt man aus der Ladungserhaltung:

$$Z = \int_{V_{\text{Atom}}} n(r) d\vec{r} \quad (16)$$

Es ist sinnvoll, zu dimensionslosen Größen für Radius und Potential überzugehen:

$$x = \frac{r}{d} \quad \text{mit} \quad d = \frac{a_B}{2} \left( 4\pi \frac{e^2}{2a_B k_B T} \right)^{1/4} \quad (17)$$

und

$$\frac{\varphi(x)}{x} = \alpha(r) = \frac{\mu - V(r)}{k_B T}$$

Die Poissongleichung reduziert sich damit zur verallgemeinerten Thomas-Fermi-Gleichung [26]:

$$\varphi''(x) = x I_{1/2} \left( \frac{\varphi(x)}{x} \right) \quad (18)$$

mit den Randbedingungen

$$\varphi(0) = \frac{Ze^2}{4k_B T} \quad \text{und} \quad x_0 \varphi'(x_0) = \varphi(x_0)$$

Der dimensionslose Atomradius ist mit  $x_0$  bezeichnet. Da im Grenzfall kleiner Temperaturen die Divergenz im Argument der Fermi-Dirac-Funktion Schwierigkeiten bereitet, ist deren Entwicklung in (18) einzusetzen. Dies führt auf folgende Gleichung und Randbedingungen [27]:

$$\begin{aligned} \Phi''(y) &= \frac{\Phi^{3/2}(y)}{\sqrt{y}} \left[ 1 + \zeta \left( \frac{k_B T y}{\Phi(y)} \right)^2 \right] \\ \Phi(0) &= 1 \quad \text{und} \quad y_0 \Phi'(y_0) = \Phi(y_0) \end{aligned} \quad (19)$$

mit den Definitionen:

$$y = \frac{r}{b}, \quad b = \frac{1}{4} \left( \frac{g}{2} \pi^2 \right)^{1/3} \frac{a_B}{Z^{1/3}}$$

$$\Phi(y) = \frac{r}{Ze^2} \frac{p^2(r)}{2m}, \quad \zeta = \frac{\pi^2 b^2}{8 Z^2 e^4}$$

Der Randwert ist mit  $y_0 = R/b$  bezeichnet. Die Lösungen sind ausführlich in [26] diskutiert, ein Vergleich der Entwicklung für niedrige Temperaturen mit den vollen T-abhängigen Gleichungen ist in [28] durchgeführt. Zur Bestimmung von Druck und Energie hat man (18) bzw. (19) unter der Nebenbedingung (16) zu lösen. Die Ergebnisse muß man in die folgenden Formeln einsetzen:

$$P = \frac{2}{\lambda^3} k_B T I_{3/2} \left( \frac{\varphi(x_0)}{x_0} \right) \quad (20)$$

$$E = K + E_{\text{pot}} \quad (21)$$

$$K = \frac{3}{2} k_B T \frac{Z}{\varphi(0)} \int_0^{x_0} dx x^2 I_{3/2} \left( \frac{\varphi(x)}{x} \right)$$

$$E_{\text{pot}} = -\frac{1}{2} k_B T \frac{Z}{\varphi(0)} \int_0^{x_0} dx x^2 \left[ \frac{\varphi(0) + \varphi(x)}{x} - \frac{\mu}{k_B T} \right] I_{1/2} \left( \frac{\varphi(x)}{x} \right)$$

Die Energierterme sind in potentiellen ( $E_{\text{pot}}$ ) und kinetischen (K) Anteil aufgegliedert. Das Analog im Grenzfall niedriger Temperatur lautet:

$$P = \frac{Z^2 e^4}{10\pi b^4} \left( \frac{\phi(y_0)}{y_0} \right)^{5/2} \left[ 1 + 5 \zeta \left( \frac{k_B T y_0}{\phi(y_0)} \right)^2 \right]$$

$$K = \frac{12}{7} \left( \frac{2}{9\pi^2} \right)^{1/3} Z^{7/3} \frac{e^2}{a_B} \left[ -\phi'(0) + \frac{4}{5} \sqrt{y_0} \phi^{5/2}(y_0) + 7 \zeta (k_B T)^2 \int_0^{y_0} dy y^{3/2} \sqrt{\phi(y)} \right]$$

$$E_{\text{pot}} = \frac{24}{7} \left( \frac{2}{9\pi^2} \right)^{1/3} Z^{7/3} \frac{e^2}{a_B} \left\{ \phi'(0) - \frac{1}{3} \sqrt{y_0} \phi^{5/2}(y_0) - \frac{7}{12} \zeta (k_B T)^2 \int_0^{y_0} dy \frac{y^{5/2}}{\sqrt{\phi(y)}} \left[ \frac{1}{y} - \frac{\phi(y_0)}{y_0} + \frac{\phi(y)}{y} \right] \right\}$$

Auf die Ableitung weiterer thermodynamischer Größen wird hier verzichtet. Man findet sie z.B. in [29]. Wie man sich leicht anhand der Gleichungen überzeugt, gehorchen die Lösungen denselben Skalierungsrelationen wie das freie Elektronengas:

$$\begin{aligned} v &\sim 1/Z, \\ T &\sim Z^{4/3}, \\ K, E_{\text{pot}} &\sim Z^{7/3}, \\ P &\sim Z^{10/3}. \end{aligned}$$

Es ist also wiederum nur notwendig, die Lösungen für ein bestimmtes Element zu suchen.

In Abb. 7 und Abb. 8 sind die nach obigen Gleichungen berechneten Zustandsdiagramme für Aluminium ( $Z = 13$ ) aufgetragen. Im Vergleich zu

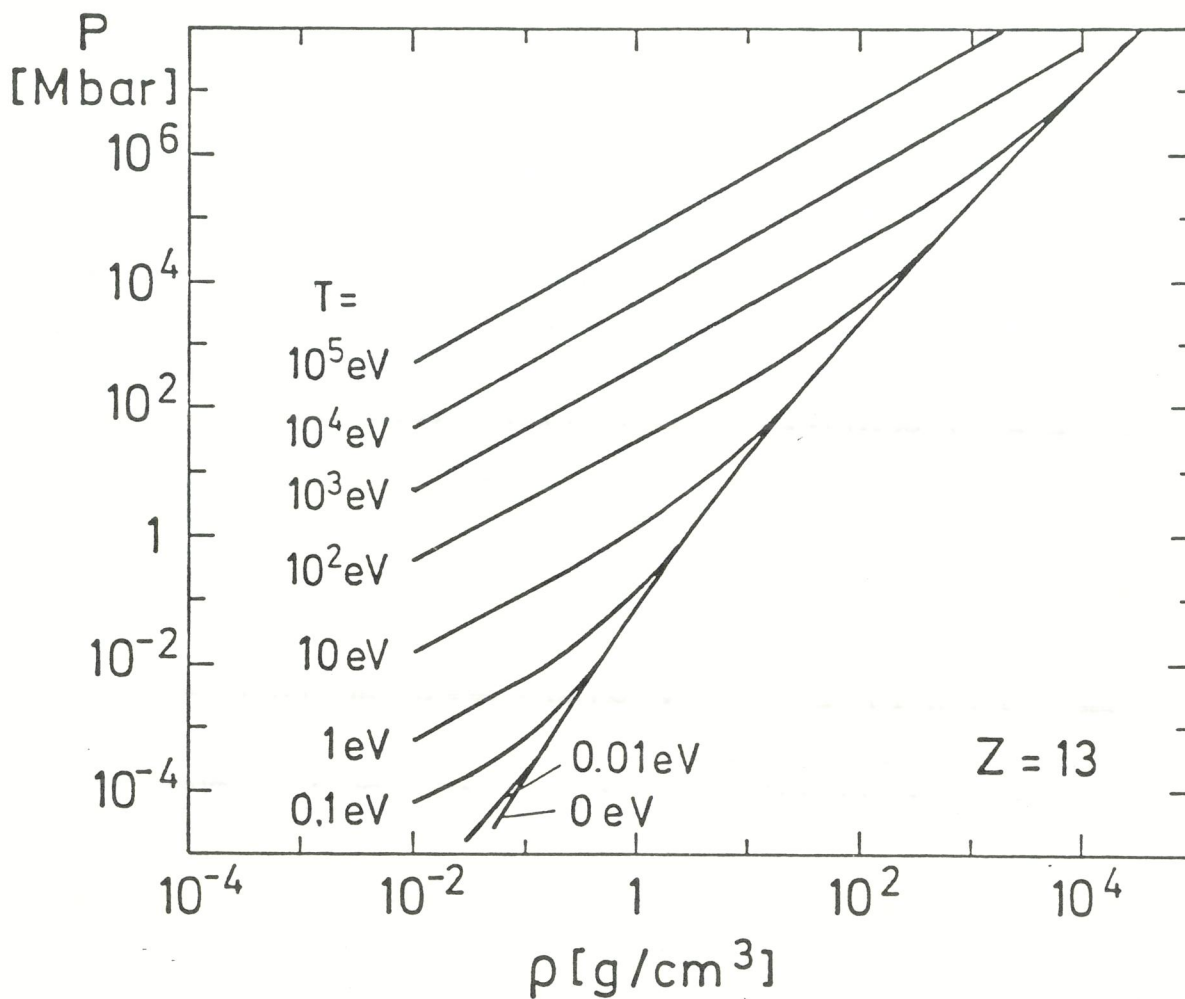


Abb. 7:

Thermische Zustandsgleichung im Thomas-Fermi-Modell für  $Z = 13$  (Aluminium). Für hohe Temperaturen und kleine Dichte zeigt sie ideales-Gas-Verhalten, bzw. für große Dichte und kleine Temperaturen ideales Fermigas-Verhalten. Im Zwischenbereich kommt das Coulombpotential zum Tragen, das für eine deutliche Druckabsenkung gegenüber dem freien Elektronengas sorgt. Der Druck nimmt von  $p = 0$  für das kalte freie Atom monoton mit der Dichte zu.

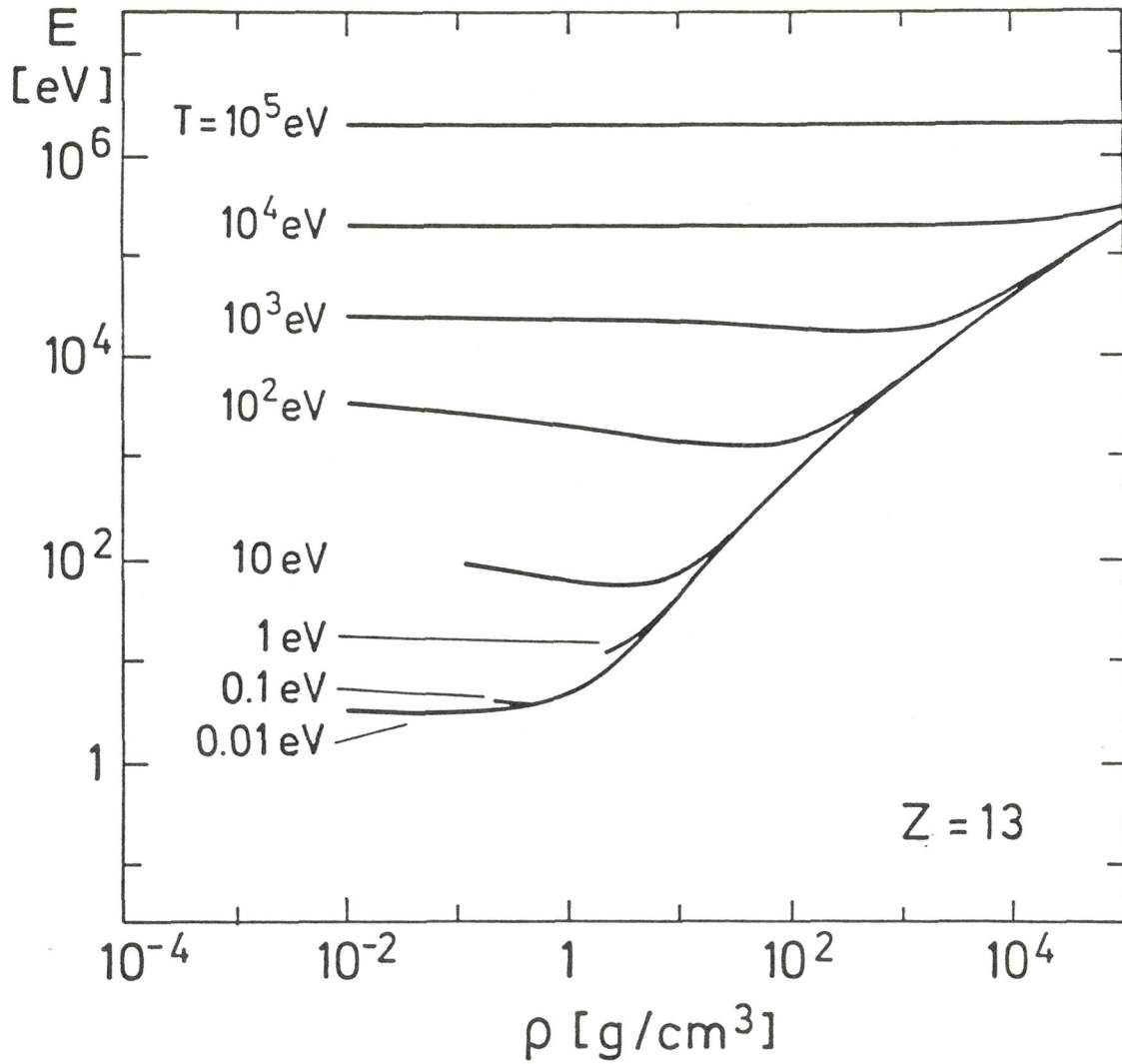


Abb. 8:

Kalorische Zustandsgleichung im Thomas-Fermi-Modell für  $Z = 13$ . Das TF-Modell erlaubt für  $T = 0$  kein Energieminimum. Für  $T > 0$  nimmt die Energie mit wachsender Dichte zunächst wegen der Verringerung der pot. Energie ab, bevor bei starker Kompression die Entartung zu einem Anwachsen der Gesamtenergie führt.

denen des freien Elektronengases erkennt man die druckmindernde Wirkung des attraktiven Potentials. Die  $T = 0$  Isothermen haben allerdings immer noch monotonen Charakter und erlauben keinen stabilen Zustand bei endlicher Dichte.

Um das Entstehen stabiler Festkörper erklären zu können, bedarf es der Berücksichtigung quantenmechanischer Austauschkräfte. Diese und weitere Verbesserungen am statistischen Atommodell werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

#### II.4 Austausch- und Inhomogenitätskorrekturen

Das statistische Modell besticht durch seine Einfachheit im Vergleich zur Komplexität quantenmechanischer Beschreibungen. Die Skalierungsrelationen erlauben eine erhebliche Reduzierung des Rechenaufwandes. Der Anwendungsbereich ist auf Grund der benutzten Näherungen allerdings auf das stark komprimierte Gebiet eingeschränkt. Er läßt sich durch geeignete Korrekturen oder verbesserte Näherungen zu kleineren Dichten hin ausweiten. Dabei werden zwei Linien verfolgt:

Einerseits liegt das Bestreben, Verbesserungen in selbstkonsistenter Weise zu berücksichtigen, und andererseits, die Änderungen durch Korrekturterme höherer Ordnung aus einer Störungsentwicklung abzuleiten, zu Grunde.

Dirac [30] errechnete durch die Berücksichtigung des Austauschpotentials zwischen den Elektronen einen stabilen Zustand der Materie bei endlicher Dichte. Dieses Modell, das allgemein mit Thomas-Fermi-Dirac (TFD) Modell bezeichnet wird, beschreibt also die Realität in einem wesentlichen Punkt genauer.

Da die Austauschenergie, wie noch gezeigt wird, zu  $Z^{5/3}$  proportional ist, läßt sich die Skalierungseigenschaft der Lösungen nicht mehr aufrecht erhalten. Die Verallgemeinerung dieser selbstkonsistenten Theorie auf endliche Temperaturen führt auch zu numerisch aufwendigen Integrationen [31]. Kompaneets und Pavlovskii zeigten durch Ableitung aus den quantenmechanischen Hartree-Fock-Gleichungen, daß

Korrekturen, welche sich aus der Nichtlokalität der Dichte-Impuls beziehung, oder genauer aus dem Unterschied von klassischer Poissonklammer und quantenmechanischer Vertauschungsrelation ergeben, von gleicher Größenordnung wie die Austauschkorrekturen sind und schlugen eine approximative Behandlung derselben vor [32].

Die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion und somit die Ladungsdichte werden nach Potenzen des Entwicklungsparameters  $\xi = \left| \frac{d\lambda_i(r)}{dr} \right|$  entwickelt [6]. Man erhält mit  $x = r/d$ :

$$n(r) = n_0(r) + \frac{dn_0(r)}{d\varphi_0(x)} [\varphi_{ex}(x) + \varphi_{Qu}(x)] + \delta n_{ex}(r) + \delta n_{Qu}(r)$$

Mit  $n_0(r)$  ist die Dichte in der Thomas-Fermi-Näherung bezeichnet, mit  $\varphi_0(x)$  das gemäß (17) skalierte Potential. Die entsprechenden linearisierten Austauschkorrekturen werden mit  $\varphi_{ex}(x)$  und  $\delta n_{ex}(r)$ , die sog. Quanten- oder Nichtlokalitätskorrekturen mit  $\varphi_{Qu}(x)$  und  $\delta n_{Qu}(r)$  bezeichnet, wobei:

$$\delta n_{ex}(r) = \frac{1}{2} \frac{m^2 e^2 k_B T}{\pi^2 \hbar^4} \left[ I'_{1/2} \left( \frac{\varphi_0(x)}{x} \right) \right]^2$$

und

$$\delta n_{Qu}(r) = \frac{1}{12} \frac{m^2 e^2 k_B T}{\pi^2 \hbar^4} \left[ 2 \frac{\varphi_0''(x)}{x} I''_{1/2} \left( \frac{\varphi_0(x)}{x} \right) + \left( \frac{\varphi_0'(x)}{x} - \frac{\varphi_0(x)}{x^2} \right)^2 I'''_{1/2} \left( \frac{\varphi_0(x)}{x} \right) \right]$$

Die Fermi-Diracintegrale sind wie oben definiert. Ihre Ableitungen gelten bezüglich des Arguments  $\frac{\varphi_0(x)}{x}$ , wobei für  $s \geq 0$  gilt:

$$I'_s(\alpha) = I_{s-1}(\alpha)$$

Die Korrekturen zum Potential,  $\varphi_{ex}(x)$  und  $\varphi_{Qu}(x)$ , erhält man durch entsprechende Linearisierung der Poissongleichung aus

$$\varphi_{ex}''(x) - I'_{1/2} \left( \frac{\varphi_0(x)}{x} \right) \varphi_{ex}(x) = \frac{x}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{m e^4}{2 \hbar^2 k_B T}} \left[ I'_{1/2} \left( \frac{\varphi_0(x)}{x} \right) \right]^2 \quad (23)$$

und

$$\begin{aligned} \varphi_{Qu}''(x) - I'_{1/2} \left( \frac{\varphi_0(x)}{x} \right) \varphi_{Qu}(x) &= \frac{1}{6\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{m e^4}{2 \hbar^2 k_B T}} \left\{ 2 \varphi_0''(x) I''_{1/2} \left( \frac{\varphi_0(x)}{x} \right) \right. \\ &\quad \left. + x \left( \frac{\varphi_0'(x)}{x} - \frac{\varphi_0(x)}{x^2} \right)^2 I'''_{1/2} \left( \frac{\varphi_0(x)}{x} \right) \right\} \quad (24) \end{aligned}$$

mit den Randbedingungen

$$\varphi_{ex}(0) = 0, \quad x_0 \varphi_{ex}'(x_0) = \varphi_{ex}(x_0)$$

und:

$$\varphi_{Qu}(0) = 0 \quad , \quad x_0 \varphi'_{Qu}(x_0) = \varphi_{Qu}(x_0)$$

Man muß also zuerst das Thomas-Fermi Potential  $\varphi_0(x)$  gemäß Gleichung (18) berechnen. Damit lassen sich (23) und (24) mit Methoden, wie sie z.B. in [33] beschrieben sind, lösen.

Ebenso wie Dichte und Potential wird auch der Ausdruck für den Hydrostatischen Druck entwickelt:

$$P = P_0 + \frac{dP_0}{d\varphi_0} (\varphi_{ex} + \varphi_{Qu}) + \delta P_{ex}^{(2)}$$

Der Index 0 kennzeichnet wie oben die TF-Größen. Bei der Korrektur für den Austausch muß man berücksichtigen, daß die Potentialkorrektur nicht nur durch eine Änderung der Dichte erzeugt wird, sondern das Austauschpotential noch explizit zum Druck  $\delta P_{ex}^{(2)}$ , beiträgt. Man erhält [34]

$$\delta P_{Qu} = \frac{dP_0}{d\varphi_0} \varphi_{Qu}(x_0) = \frac{2}{\lambda^3} k_B T I_{1/2} \left( \frac{\varphi_0(x_0)}{x_0} \right) \frac{\varphi_{Qu}(x_0)}{x_0} \quad (25)$$

und

$$\begin{aligned} \delta P_{ex} &= \frac{dP_0}{d\varphi_0} \varphi_{ex}(x_0) + \delta P_{ex}^{(2)} \\ &= \frac{2}{\lambda^3} k_B T \left\{ I_{1/2} \left( \frac{\varphi_0(x_0)}{x_0} \right) + \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{\varphi_0(x_0)}{x_0}} \sqrt{\frac{m e^4}{2 \hbar^2 k_B T}} [I'_{1/2}(\gamma)]^2 d\gamma \right\} \quad (26) \end{aligned}$$

Die Berechnung der Energiekorrektur führt auf ein divergentes Volumenintegral. Der Grund hierfür liegt in der singulären Elektronendichte, wie sie das Thomas-Fermi Modell am Ursprung berechnet. Diese Singularität ist jedoch auf die Umgebung nahe dem Kern lokalisiert. Dort führen Druck oder Temperatureinwirkungen kaum zu Veränderungen in der Struktur. Berechnet man die Differenz der Energien des gleichen Atoms unter verschiedenen äußeren Bedingungen, so ist diese endlich. Kalitkin folgend erhält man [35]:

$$\begin{aligned} \delta E_{Qu} &= Z k_B T \varphi'_{Qu}(0) + \frac{k_B T}{6\pi} \left( \frac{d}{a_B} \right)^3 \left( \frac{2a_B}{e^2} k_B T \right) \int_0^{x_0} dx x^2 I_{1/2} \left( \frac{\varphi_0(x)}{x} \right) \\ &\quad \cdot \left\{ I'_{1/2} \left( \frac{\varphi_0(x)}{x} \right) + 3 \sqrt{\pi} \sqrt{\frac{2a_B k_B T}{e^2}} \frac{\varphi_{Qu}(x)}{x} \right\} + C(Z) \quad (27) \end{aligned}$$

für die Quantenkorrektur zur Energie und

$$\delta E_{ex} = Z k_B T \varphi'_{ex}(0) + \frac{k_B T}{6\pi} \left(\frac{d}{a_B}\right)^3 \left(\frac{2a_B}{e^2} k_B T\right) \int_0^{x_0} dx x^2 \cdot \left\{ 6 \int_{-\infty}^{\frac{\varphi_0(x)}{x}} [I'_{1/2}(\gamma)]^2 d\gamma + \frac{1}{2} I_{1/2}\left(\frac{\varphi_0(x)}{x}\right) \left[ 6 \sqrt{\pi} \sqrt{\frac{2a_B k_B T}{e^2}} \frac{\varphi_{ex}(x)}{x} - I'_{1/2}\left(\frac{\varphi_0(x)}{x}\right) \right] \right\} \quad (28)$$

für den Austauschbeitrag.

Die Konstante  $C(Z)$  wird aus der Energie des freien kalten Atoms, die man zu Null festsetzt, bestimmt.

$$C(Z) = 7,34239661 \cdot Z^{5/3} \text{ eV/Atom}$$

Da im Thomas-Fermi-Bild die Temperatur  $\sim Z^{4/3}$  ist, skalieren, wie aus Gleichung (23) und (24) ersichtlich wird, die Potentialkorrekturen  $\sim Z^{-2/3}$ . Einsetzen in die Druck- und Energiebeziehungen (27) und (28) zeigt für den Druck eine Korrektur proportional zu  $Z^{8/3}$  und für die Energie proportional zu  $Z^{5/3}$ . Die bei selbstkonsistenter Behandlung der Austauschkorrektur aufgegebene Skalierungseigenschaft bleibt also durch die approximative Behandlung der Korrekturen erhalten. Tabellen, der skalierten Größen sind in [33] und [36] angegeben.

Für die  $T = 0$  Isotherme kann man wie im Kap. 11.3 durch Entwicklung der Fermi-Dirac Integrale die entsprechenden Gleichungen erhalten. Tabellierte Ergebnisse findet man in [35]. Durch die quadratische Temperaturabhängigkeit der Ergebnisse des TF-Atoms, zumindest für kleine Werte, liegt es jedoch nahe, diese auch für die Korrekturen anzunehmen. Aus der Kenntnis zweier  $T$  abhängiger Werte, wie sie z.B. einer der oben erwähnten Tabellen entnommen werden können, läßt sich somit die  $T = 0$  Isotherme konstruieren. Ein Vergleich der so bestimmten Werte mit den Lösungen aus [35] zeigt gute Übereinstimmung in den Bereichen, in denen die Modelle als gültig angenommen werden können [37].

In Abb. 9 und Abb. 10 sind die Zustandsgleichungen im TFK-Modell für Aluminium aufgetragen.

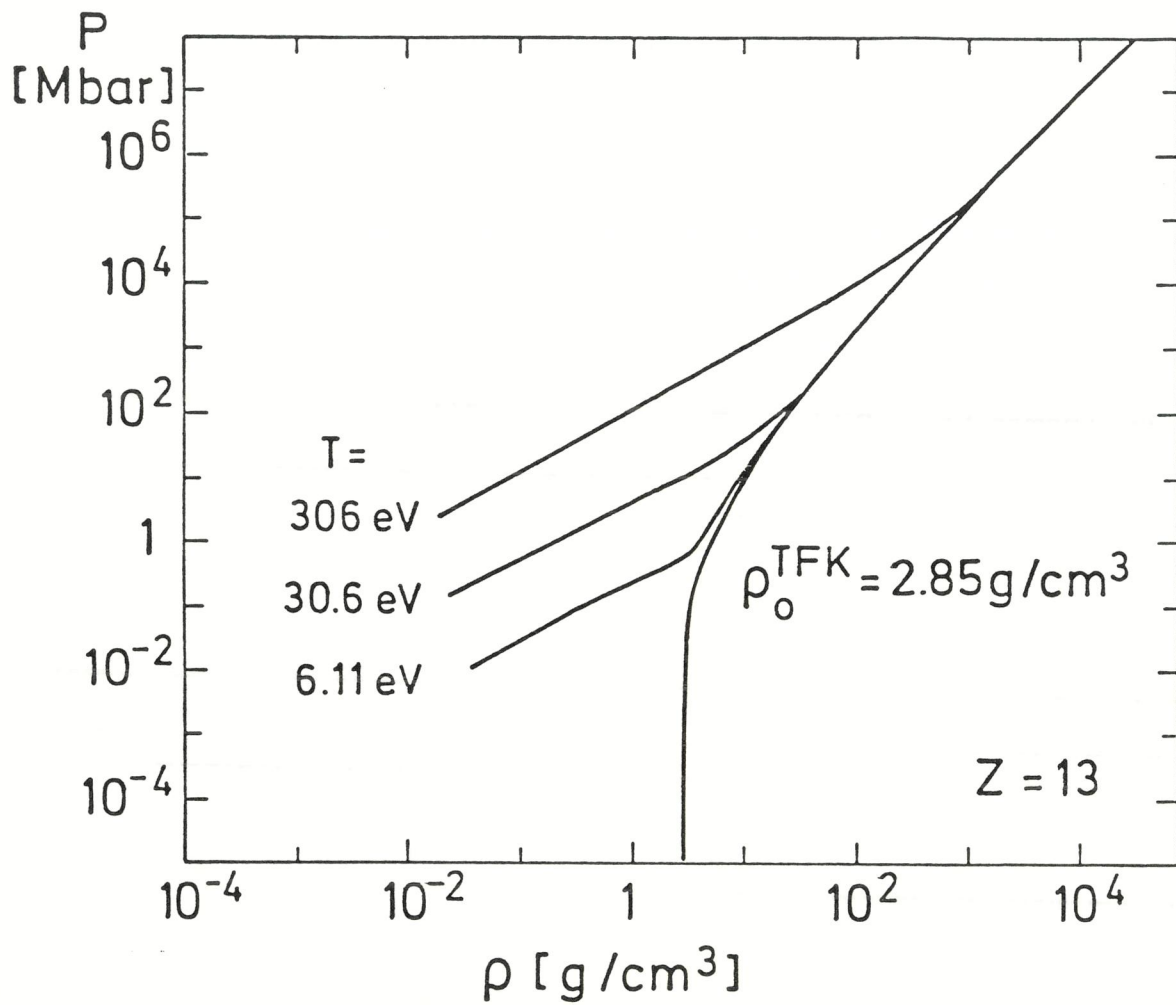


Abb. 9:

Thermische Zustandsgleichung im TFK-Modell (Austausch- und Inhomogenitätskorrekturen) für  $Z = 13$ . Die drucksenkende Wirkung der Korrekturen sorgt für einen stabilen Materiezustand bei endlicher Dichte.

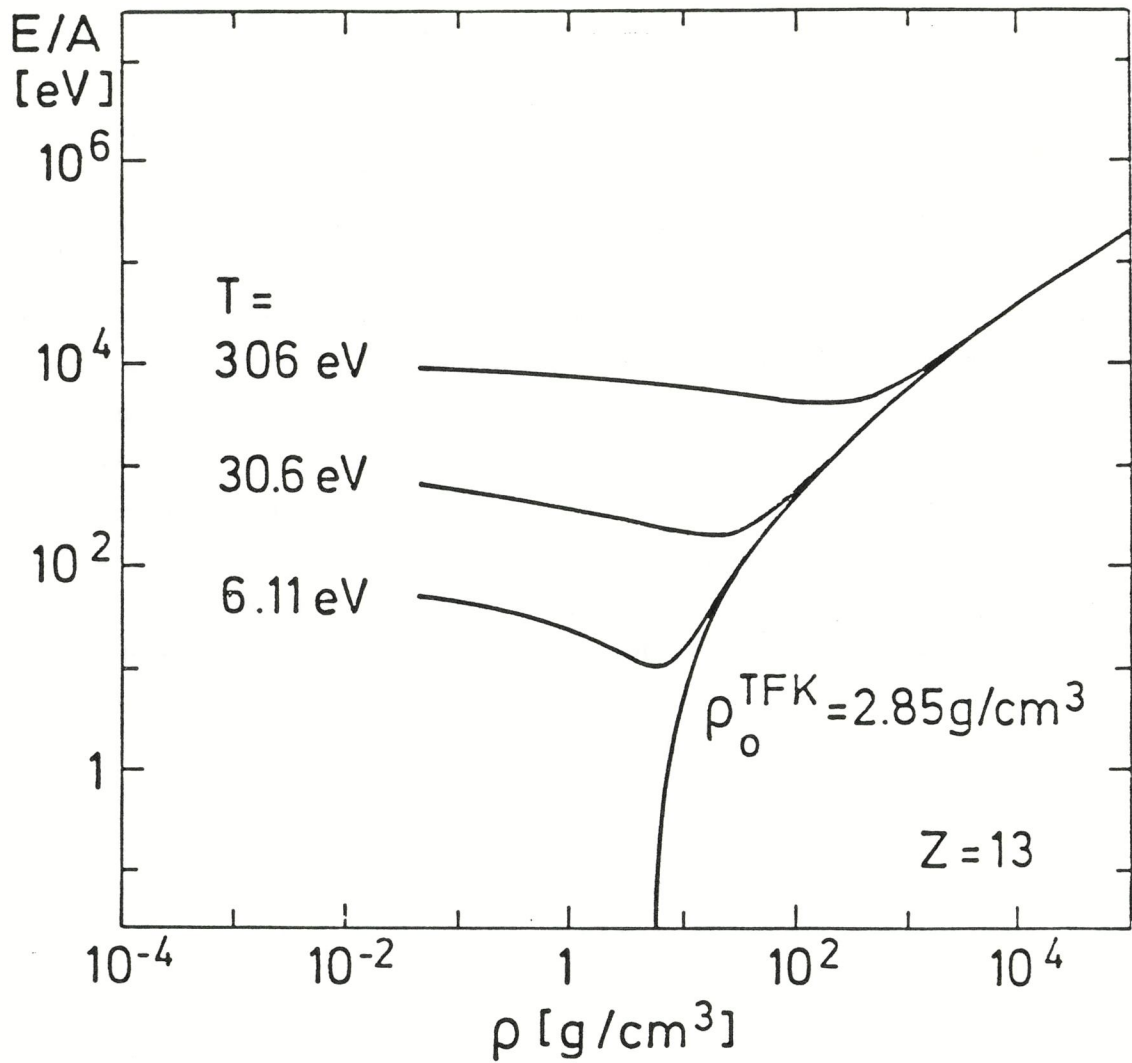


Abb. 10:

Energie pro Atom im TFK-Modell für  $Z = 13$  (kalorische Zustandsgleichung). Für  $T = 0$  hat die Energie ihr Minimum bei  $\rho_0 = 2,85 \text{ g/cm}^3$ .

## II.5 Quantenstatistisches Modell (QSM)

### II.5.1 Ableitung aus dem Dichtefunktional der Energie

Die bisher beschriebenen Näherungen erlauben eine kompakte und schnelle Bestimmung der thermodynamischen Größen. Dem stehen allerdings einige Nachteile entgegen. So errechnet man mit obigen Methoden für das freie Atom einen unendlichen Radius. Die Dichte fällt  $\sim \frac{1}{r^3}$  und nicht wie sich quantenmechanisch ergibt, exponentiell ab. Im Zentrum handelt man sich mit der Annahme, hier wirke das reine Kernpotential ( $v \sim 1/r$ ) eine Inkonsistenz ein, da ja die TF-Elektronendichte dort wie  $n \sim \frac{1}{r^{3/2}}$  divergiert. In diesem Bereich eines steilen Potentialgradienten bricht die dem TF-Modell zugrundeliegende quasi-klassische Annahme der langsamen radialen Veränderlichkeit des Potentials ( $\xi = \left| \frac{d\lambda_F}{dr} \right| \ll 1$ ) zusammen. Auch durch das approximative Hinzufügen der Korrekturterme für Austausch und eben diese steilen Gradienten kann die Divergenz nicht verhindert werden. Eine befriedigende Überwindung dieser Probleme erreicht man erst durch die selbstkonsistente Behandlung der Korrekturterme. Dieser Weg wurde zuerst von Kalitkin und Kuzmina vorgeschlagen [7]. Spätere Autoren [16], [38] demonstrierten die systematische Entwicklung aus dem Dichtefunktional der Gesamtenergie [1], [39], wie wir sie auch hier verfolgen. Durch die selbstkonsistente Einbeziehung der Korrekturterme geht allerdings die nützliche Skalierungseigenschaft der approximativen Näherungen verloren. Da zudem die Gleichungen und deren Lösung sehr aufwendig werden [40], beschränken wir uns im weiteren auf das kalte Atom. (Die Diskrepanz zum TFK-Modell geht im wesentlichen in die mikroskopischen Größen wie die Dichte am Ursprung ein. Die thermodynamischen Größen wie Druck und Energie erfahren keine so starken Änderungen. Für  $T \neq 0$  geben die Zustandsgleichungen nach dem TFK-Modell vergleichbare Ergebnisse [16]. Es erscheint daher angemessen, diese für endliche Temperaturen heranzuziehen).

Den Ausgangspunkt für die weiteren Überlegungen bildet das Energiefunktional in Abhängigkeit von der Dichte:

$$E[n] = K[n] + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' - Ze^2 \int \frac{n(\vec{r})}{r} d\vec{r} + E_{xc}[n] \quad (29)$$

Das Funktional  $K[n]$  beinhaltet nach Definition nur die kinetische Energie des freien, nicht wechselwirkenden Elektronengases. Die beiden folgenden Terme geben die Coulomb-Wechselwirkungsenergie der Elektronen untereinander sowie der Elektronen mit dem Kern. Im letzten noch undefinierten Term  $E_{xc}[n]$  werden alle noch nicht berücksichtigten Energieanteile als sog. Austausch- und Korrelationsenergie zusammengefaßt. Gleichung (29) kann man auch als Definitionsgleichung für  $E_{xc}[n]$  ansehen. Wie von Hohenberg und Kohn gezeigt wurde [1], beschreibt diejenige Elektronen-Dichte den Grundzustand des wechselwirkenden Vielteilchensystems, welche die Energie minimiert:

$$\frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} = 0. \quad (30)$$

Die kinetische Energie läßt sich exakt angeben:

$$K[n] = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \int d\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}) \Delta \psi_i(\vec{r})$$

Eine Dichteabhängigkeit ist hier nur implizit über die Wellenfunktion gegeben. Die im Rahmen der statistischen Theorie benutzte Näherung expliziert diese Abhängigkeit gemäß dem TF-Modell:

$$K[n] = \int k[n] d\vec{r}$$

mit

$$k[n] = k_0[n] = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} n(\mathbf{r})^{5/3} \quad (31)$$

Vernachlässigt man in (29) alle Korrelationseffekte, berücksichtigt die Austauschenergie in der Form von Ref. [30]

$$E_{xc}[n] = E_x[n] = \frac{-3e^2}{4\pi} (3\pi^2)^{1/3} \int n(\mathbf{r})^{4/3} d\vec{r} \quad (32)$$

und minimiert nach der Vorschrift (30), so erhält man die TFD-Gleichung. Eine Bedingung für die Gültigkeit der quasiklassischen Beziehung (31) ist die langsame radiale Veränderlichkeit der Dichte. Wie oben schon bemerkt wurde, ist diese nahe dem Kern verletzt.

Schon sehr früh versuchte von Weizsäcker [5] eine Verbesserung von (31) durch Hinzufügen eines die Inhomogenitäten beschreibenden Gradiententermes,

$$k_2[n] = \frac{1}{4} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{(\vec{\nabla}n)^2}{n}$$

zu erreichen.

Durch Ableitung der TF-Gleichungen aus den HF-Gleichungen konnte ein Term dieser Art, allerdings um den Faktor 9 kleiner, als führender Term einer Entwicklung nach  $\xi$  bestätigt werden [32], [41]. Diese sogenannte Kirzhnitskorrektur wurde für beliebige Temperaturen bereits in Kap. II.4 besprochen.

Eine allgemeinere Herleitung zeigt, daß die führenden Entwicklungsterme von der Form

$$k[n] = k_0[n] + g_2(n) (\vec{\nabla}n)^2 + \dots$$

sind [1]. Die hier noch unbestimmte Funktion  $g_2(n)$  läßt sich innerhalb einer Linear-Response-Theorie errechnen. So ergibt sich im Grenzfall langer Wellenlängen die oben erwähnte Kirzhnitskorrektur und im entgegengesetzten kurzwelligen Limes der volle Weizsäckerterm [42]. Eine ausführlichere Analyse [16] zeigt, daß die Umgebung nahe des Atomkerns besser durch die Weizsäckerkorrektur, die Größen am Atomrand eher durch die Kirzhnitskorrektur beschrieben werden. (In einer neueren Arbeit wird eine Näherung vorgeschlagen, die zwischen den beiden Grenzfällen interpoliert [43].) Durch Einführung des Gradientenparameters  $\sigma$  lassen sich beide Fälle in einem Ausdruck darstellen:

$$g_2(n) = \frac{\sigma}{4} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{n}$$

wobei  $\sigma$  zwischen  $\frac{1}{9}$  und 1 variiert.

Setzt man die Gleichungen ineinander ein und minimiert die Energie bzgl. der Dichte (Gleichung (30)), so ergibt sich die Grundgleichung des quantenstatistischen Modells:

$$\mu - V(r) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} + \frac{\sigma}{4} \frac{\hbar^2}{2m} \left[ \left( \frac{\vec{\nabla}n}{n} \right)^2 - \frac{2}{n} \Delta n \right] \quad (33)$$

mit

$$V(r) = \frac{-Ze^2}{r} + e^2 \int \frac{n(r')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \mu_{xc}[n]$$

und

$$\mu_{xc}[n] = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)}$$

Das chemische Potential  $\mu$  erhält man bei Berücksichtigung der Neutralität einer Atomzelle aus:

$$Z = \int_{V_{\text{Atom}}} n(r) d\vec{r} \quad (34)$$

Für genügend große Radien läßt sich (33) analytisch lösen. Dichte und Potential werden vernachlässigbar. Die Gleichung reduziert sich zu

$$\mu = \frac{\sigma}{4} \left[ \left( \frac{n'}{n} \right)^2 - 2 \frac{n''}{n} \right] \frac{\hbar^2}{2m}$$

Man verifiziert leicht folgende Lösung:

$$n(r) = \underset{r \rightarrow \infty}{\text{const}} e^{-2 \sqrt{\frac{-2m}{\hbar^2} \frac{\mu}{\sigma}} r}$$

Sie liefert die korrekte Beschreibung des Dichteabfalls. Für  $r \rightarrow 0$  kann man unter der Annahme einer endlichen Elektronendichte eine Taylorentwicklung vornehmen:

$$n(r) = \underset{r \rightarrow 0}{n(0)} + r n'(0) + \frac{r^2}{2} n''(0)$$

Einsetzen in (33) und Vergleich der divergenten Terme ergibt:

$$\left. \frac{d \ln n(r)}{dr} \right|_{r=0} = - \frac{2Z}{\sigma a_B} \quad (35)$$

Die Annahme einer endlichen Elektronendichte am Kern ist also innerhalb der Theorie konsistent. Durch Zusammenfassen der verbleibenden Terme erhält man aus (33):

$$\frac{n''(0)}{n(0)} = \frac{2}{3} \left\{ \left( \frac{Z}{\sigma a_B} \right)^2 + \frac{1}{\sigma} \left[ \frac{2m}{\hbar^2} \mu - (3\pi^2 n(0))^{2/3} \right] \right\}$$

Auch die Krümmung bleibt am Ursprung regulär. Mit  $\sigma = 0$  reproduziert man wieder die Singularitäten im TF-Modell. Sie werden durch die Einbeziehung des Austausches (TFD) nicht beeinflusst, sondern erst die Gradiententerme wirken dem starken Dichteanstieg entgegen und verhindern die Singularität. Zur Lösung von (33) bedarf es noch der

Randbedingungen. Die eine ergibt sich aus der Forderung nach der endlichen Dichte bei  $r = 0$ , nämlich Gleichung (35). Die Forderung nach stetiger Differenzierbarkeit der Dichte am Rand ergibt die zweite Bedingung:

$$\left. \frac{dn(r)}{dr} \right|_R = 0$$

Hat man aus Gleichung (33) die korrekte Dichte erhalten, so erhält man durch Einsetzen in (29) die Energie. Zur Berechnung des Druckes kann man entweder den Virialsatz heranziehen (siehe Kap. IV) oder mit

$$p = - \frac{dE}{dV}$$

folgt:

$$p = \frac{2}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} n(R)^{5/3} - \frac{5}{2} \frac{\hbar^2}{2m} n''(R) - \frac{e^2}{4\pi} (3\pi^2)^{1/3} n(R)^{4/3} \quad (36)$$

Der Reihe nach beschreiben die Terme den kinetischen, Gradienten- und Austausch-Beitrag der Elektronen zum Druck.

### II.5.2 Numerische Lösung der QSM-Gleichung

Um Bedingung (35) zu erfüllen, muß die Dichte vom Zentrum aus exponentiell abnehmen, wobei, von  $Z$  und  $\sigma$  abhängig, der Gradient sehr unterschiedlich sein kann. Um diesem Verhalten gerecht zu werden, bietet sich die Transformation

$$n(r) = \frac{1}{a_3^3} e^{\psi(r)}$$

an. Mit ihr läßt sich (33) in folgende Gleichung überführen (in atomaren Einheiten):

$$\psi''(r) = -\frac{\psi'(r)^2}{2} - \frac{2}{r}(\psi'(r) + \frac{2Z}{\sigma}) + \frac{2}{\sigma} [\tilde{V}(r) - \mu + (3\pi^2)^{2/3} e^{\frac{2}{3}\psi(r)}] \quad (37)$$

mit den Randbedingungen

$$\psi'(0) = \frac{-2Z}{\sigma}$$

$$\psi'(R) = 0$$

Zur Behandlung von (37) wurde das nach der Mehrzielmethode [44] arbeitende Programm BOUNDSOL [45] benutzt. Entscheidend für die Konvergenz ist die Anfangsdichte, die für den 1.ten Iterationsschritt vorgegeben wird.

Um diese zu erhalten, wurde die Dichte linearisiert:

$$n(r) = n_0(r) [1 + \delta n(r)]$$

wobei  $n_0(r)$  die aus der TF-Gleichung (19) errechnete Dichte beschreibt.

Die Korrekturgleichung lautet damit:

$$\delta n''(r) + 2A(r)\delta n(r) - \frac{4}{3\pi} \sqrt{\frac{2Z}{b}} B(r)\delta n(r) - T_V(r) + T_{ex}(r) = 0 \quad (38)$$

mit

$$A(r) = \frac{\phi'(x)}{b\phi(x)}, \quad Z^2(r) = \frac{b\phi(x)}{r}$$

$$T_V = \frac{3\sigma}{16Z} \frac{\pi}{\phi} \frac{3}{2} \left( 3A^4 - 4\frac{A^3}{r} + \frac{1}{r^4} - 3\frac{A^2 B}{b^2} + 2\frac{AB}{b^2 r} + \frac{B}{5^2 r^2} \right)$$

$$T_{ex} = \frac{-3}{2\pi} \sqrt{\frac{b}{2Z}} \left( \frac{1}{b^2} - \frac{A^2}{2B} + \frac{A}{rB} - \frac{1}{2} \frac{A}{r^2 B} \right)$$

Wie in Kap. II.4 beschreiben  $b$  den skalierten Radius und  $\phi(x)$  die Lösung der TF-Gleichung. Die Randbedingungen ergeben sich aus der Neutralitätsforderung zu:

$$\delta n'(R) = 0 \quad \text{und} \quad 4\pi \int_0^R r^2 n_0(r) \delta n(r) dr = 0$$

Mit der nach (38) und (37) errechneten Dichte wird in einem "inneren Iterationsloop" das Potential zur Selbstkonsistenz gebracht. Ist dies erreicht, so wird die Neutralität der Zelle über (34) geprüft. Im ersten Iterationsschritt werden die Gleichungen dabei zur Fermienergie des TF-Atoms gelöst. Für die nächste Iteration liefert eine Linearisierung von (34)

$$\delta \mu = \frac{\pi}{2} \delta Z \left\{ \int_0^R r^{3/2} \sqrt{Z e^2 + r(E - V(r))} dr \right\}^{-1}$$

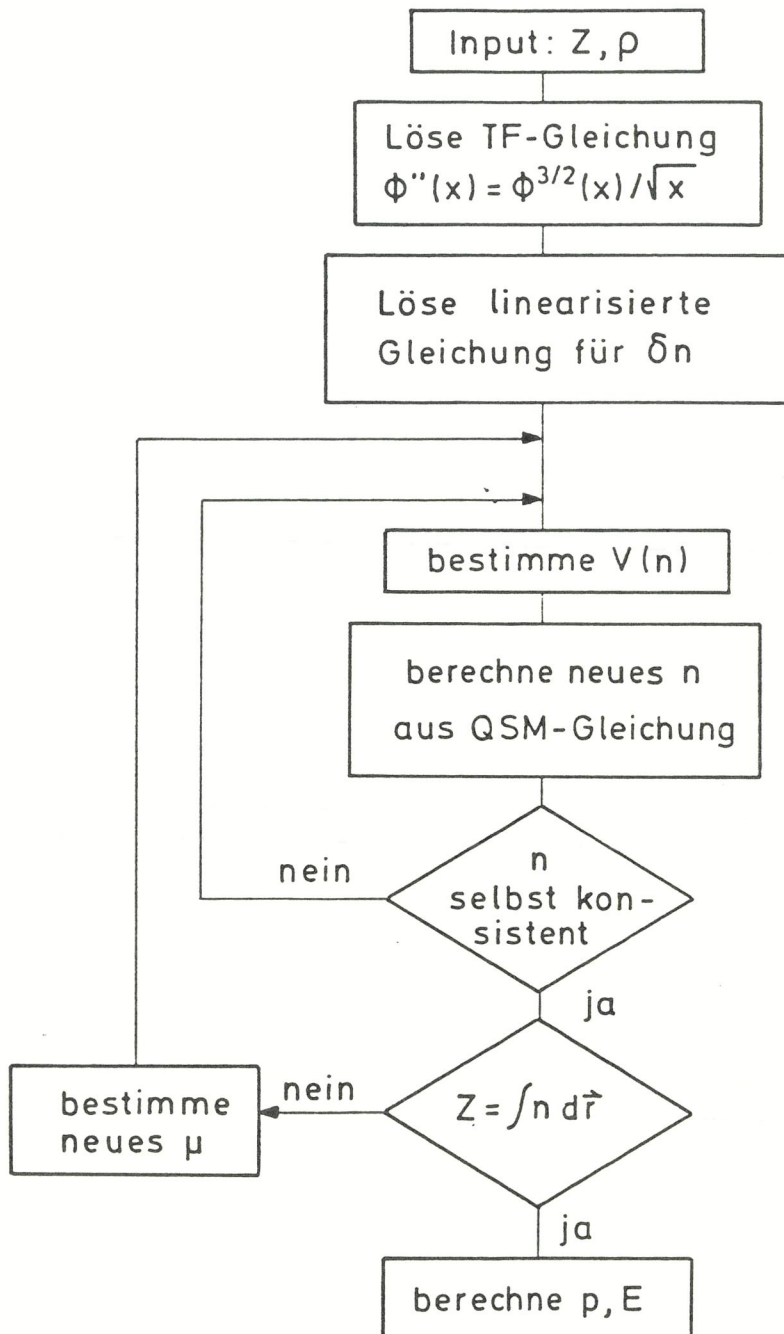


Abb. 11:

Strukturierung des Rechenablaufs zur Bestimmung der Zustandsgleichung im QSM.

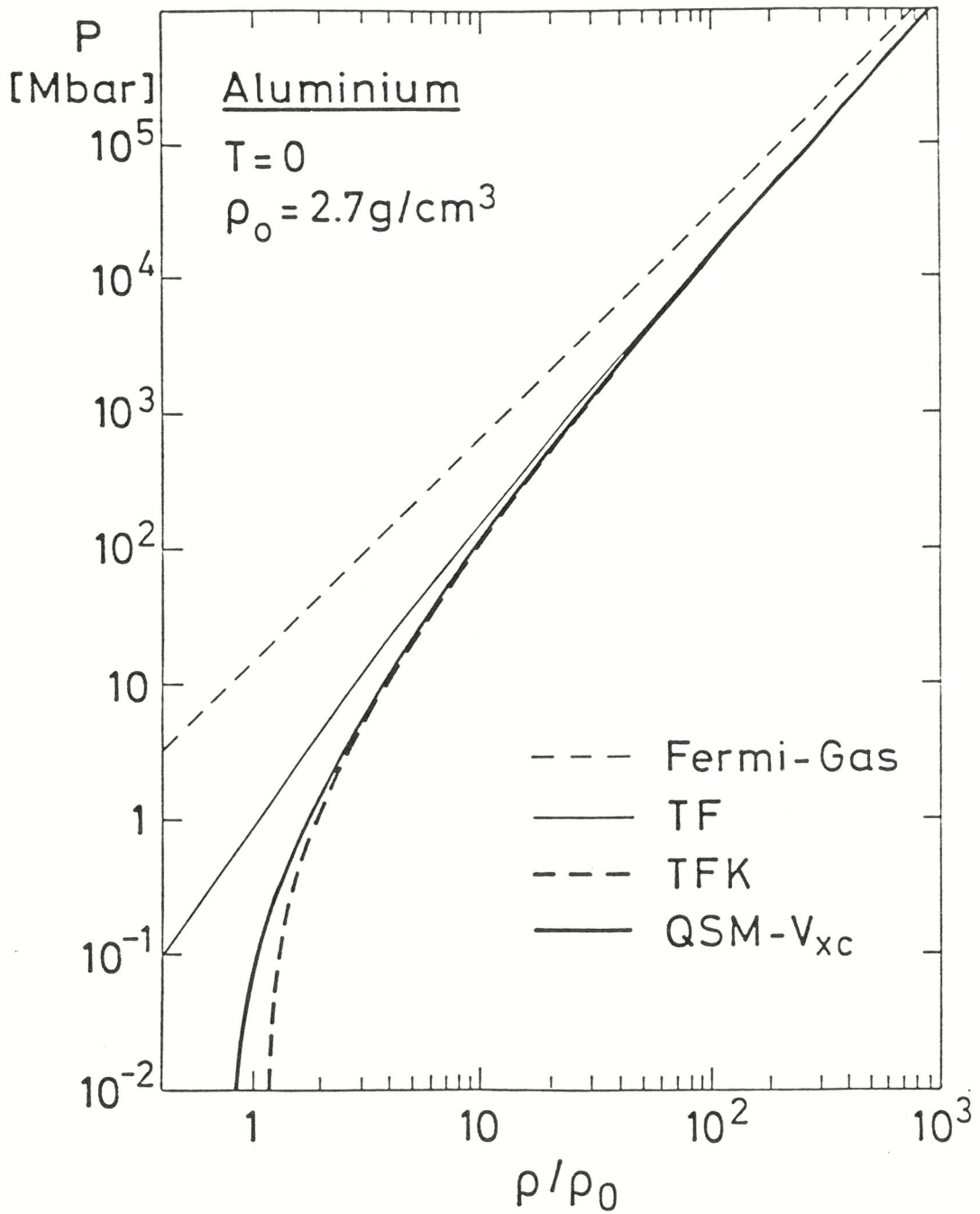


Abb. 12:

$T = 0$  Druckisotherme des statistischen Modells im Vergleich: - - - - wechselwirkungsfreies Elektronengas (Fermigas), — Elektronengas im Coulombfeld der Kerne (TF), - · - mit Austausch- und Inhomogenitätskorrekturen störungstheoretisch (TFK), — mit Austausch- und Inhomogenitätskorrekturen selbstkonsistent (QSM).

Für jede weitere Iteration wird der neue Wert mit dem Newtonverfahren bestimmt.

In Abb. 11 ist der Rechenablauf in einem Diagrammschema dargestellt. In der folgenden Abbildung Abb. 12 ist die  $T = 0$ -Druckisotherme für die behandelten Modelle am Beispiel Al gezeichnet.

### 11.6 Schalenkorrekturen

Im statistischen Modell ist eine langsam veränderliche, kontinuierliche Elektronenverteilung angenommen. Inhomogenitäten werden durch die Gradientenentwicklung von Dichte und kinetischer Energie berücksichtigt. Wellenmechanische Lösungen, deren kinetische Energie durch

$$K[n] = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \int d\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}) \Delta \psi_i(\vec{r})$$

gegeben ist, erlauben dagegen einen oszillierenden Dichteanteil

$$n_{osc}(\vec{r}) \sim \sin^2\left(\frac{1}{\hbar} \sigma(\vec{r})\right) \quad \text{mit} \quad \frac{1}{\hbar} \sigma(\vec{r}) \sim \xi$$

Im klassisischen Übergang  $\xi \rightarrow 0$  ist dieser Term nicht analytisch. Will man den oszillierenden Anteil im statistischen Modell berücksichtigen, so erreicht man dies nicht mit einer systematischen Entwicklung nach  $\xi$  [46].

Zwei mögliche Ansätze, die die Bohr-Sommerfeld-Quantisierungsbedingung benutzen, aber zu qualitativ konträren Aussagen führen, werden im folgenden diskutiert.

Einen direkten Zugang erlaubt die Berechnung der freien Energie wie von Kirzhnits et al. [8] vorgeschlagen wurde. Schwankungen in der Dichte wirken wie folgt auf die freie Energie:

$$F_{osc} = - \int_{-\infty}^{\mu_0} d\mu \int d\vec{r} n_{osc}(\vec{r}) = - \int_{-\infty}^{\mu_0} d\mu N_{osc}(\mu) \quad (39)$$

Komprimiert man eine Atomzelle, so verbreitern sich die diskreten Energieniveaus unter dem Einfluß der Elektronen der Nachbaratome

allmählich, bevor sie aus dem Potentialtopf herausgedrückt werden (Abb. 13). Die Teilchenzahl

$$N_{osc} = 2 \sum_{nl} (2l+1) - \frac{1}{3\pi^2 \hbar^3} \int \rho_{TF}^3(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

kann über die Bohr-Sommerfeld Quantisierungsbedingung errechnet werden. Durch Differentiation der Energie erhält man aus (39) die Korrektur zum Druck.

Für den Bereich hoher Kompression ( $Z^{10/3} \frac{e^2}{a_0^4} < P < Z^{20/3} \frac{e^2}{a_0^4}$ ) erhält Kirzhnits die in Abb. 14 skizzierte Zustandsgleichung. Der Übergang eines Energieniveaus von negativer zu positiver Energie wird als Phasenübergang interpretiert. Er setzt ein, sobald die Oberkante des schon verbreiterten Energieniveaus den Potentialrand übersteigt und endet, wenn die Unterkante pos. Energie erreicht. Die mittlere Dichte, bei welcher der Phasenübergang stattfindet, ist dabei durch

$$\rho_n \approx Z^3 \left( \frac{1,56}{\pi n} \right)^6 \quad (40)$$

gegeben. Hier bezeichnet n die Hauptquantenzahl der den Phasenübergang gerade verursachenden Schale.

Der Druck beträgt

$$P_n = \left( \frac{1,56}{\pi n} \right)^{10} Z^{20/3} \frac{2}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3}. \quad (41)$$

Es sei betont, daß obige Formeln unter sehr einschränkenden Bedingungen abgeleitet wurden und deshalb mehr qualitativen Charakter haben. Im Vergleich zu quantenmechanischen Rechnungen liefern sie, wie wir noch zeigen, auch unsinnige Ergebnisse.

Einen mehr pragmatischen Zugang, der auch zu quantitativen Aussagen führt, liefert folgende Überlegung [9]:

Der Quellterm der Poissongleichung wird in einen Anteil für die Dichte der freien Elektronen und einen für die gebundenen Elektronen aufgeteilt.

$$\Delta V(\mathbf{r}) = -4\pi e^2 \left[ n_{geb}(\mathbf{r}) + n_{frei}(\mathbf{r}) \right]$$

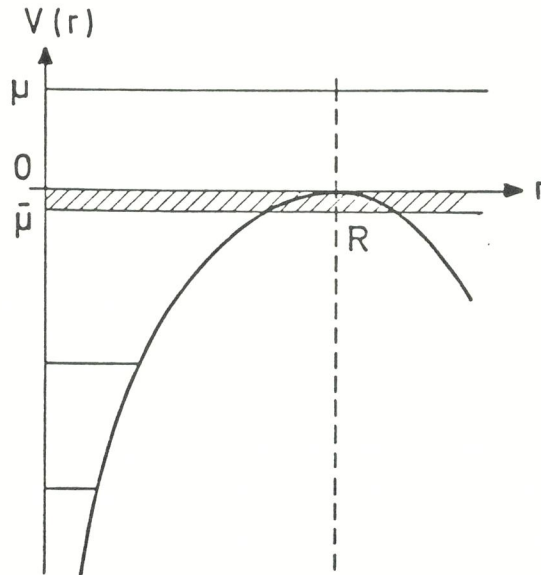


Abb. 13:

Inneratomares Potential unter Kompression. Bei negativer Energie sind die diskreten Energieniveaus eingezeichnet. Der schraffierte Bereich zeigt ein verbreitertes Energieband, das gerade ins Kontinuum zu pos. Energie gedrückt wird. Die Bandunterkante ist mit  $\bar{\mu}$ , die Fermienergie mit  $\mu$  bezeichnet. R benennt den Atomradius.

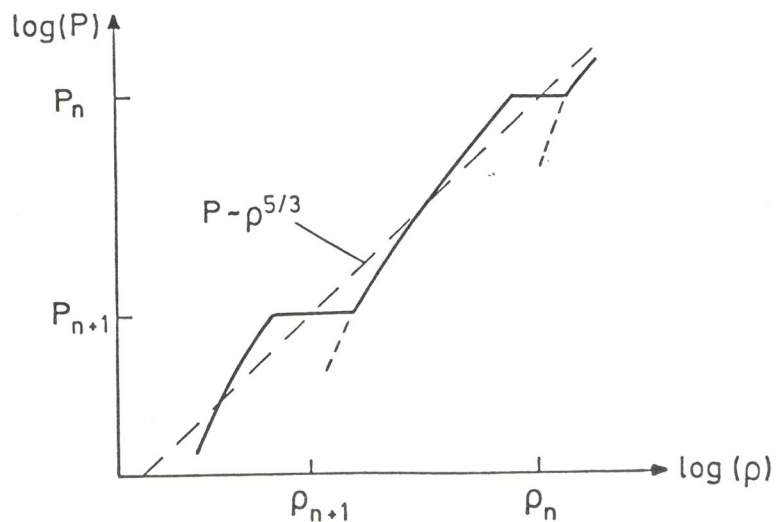


Abb. 14:

Schaleneffekte in der Zustandsgleichung nach Kirzhnits et al. (schematisch). Die gestrichelte Kurve zeigt den glatten Verlauf des Entartungsdruckes. Berücksichtigung der Druckionisation führt zur durchgezogenen Kurve. Diese weist jedesmal, wenn eine Schale ins Kontinuum gedrückt wird (Dichte  $\rho_n$ ;  $n = \text{Hauptquantenzahl}$ ) einen Phasenübergang 1.ter Ordnung beim Druck  $P_n$  auf.

Die freie Ladungsdichte berechnet sich wie in 11.3 nach dem TF-Modell. Um den Anteil der gebundenen Elektronen zu erhalten, werden über die Bohr-Sommerfeld Quantisierungsbedingungen Energieniveaus berechnet und gemäß der Fermistatistik aufgefüllt. In Diskrepanz zu der von Kirzhnits et al. [8] vorgeschlagenen Methode erlaubt dieses Modell keine Phasenübergänge. Elektronen negativer Energie werden in diskreten Energieniveaus berücksichtigt. Das Aufspalten zu Bändern ist hier ausgeschlossen. Dadurch tragen sie bei Kompression sprunghaft zum Druck bei, sobald das Kontinuum erreicht wird.

Lee und Thorsos [47] verfeinerten das Modell dahingehend, daß sie einmal die gebundenen Zustände über die Dirac-Gleichung genauer berücksichtigten und zum anderen durch Einbeziehung von Resonanzzuständen den Elektronen positiver Energie einen allmählichen Übergang ins Kontinuum erlauben. In Abb. 15, die Ref. [47] entnommen ist, wird der Effekt deutlich.

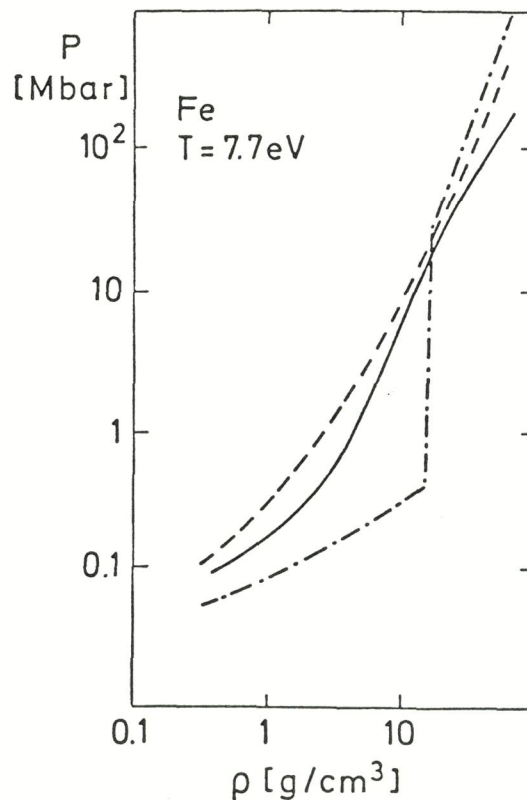


Abb. 15:

Berechnete Schaleneffekte in der Zustandsgleichung von Eisen bei  $T = 7,7 \text{ eV}$  nach Zink [9]. Die gestrichelte Kurve zeigt den glatten Verlauf des TF-Druckes. Berücksichtigung der Druckionisation führt zur strichpunktierten Kurve; zusätzliche Berücksichtigung von Resonanzzuständen führt zur durchgezogenen Kurve.

## II.7 Gültigkeitsbereich

Bedingung für die Gültigkeit des quasiklassischen Grenzübergangs ist die langsame Veränderlichkeit der De-Broglie-Wellenlänge über eine charakteristische Länge  $L$ , die es abzuschätzen gilt. Definiert man den Parameter  $\xi$  mit  $\xi = \left| \frac{d\lambda}{dr} \right| \approx \frac{1}{k_F L}$ , so entspricht dies einer Entwicklung der quantenmechanischen Größen nach  $\xi$ .

Durch Einsetzen in (19) verifiziert man leicht für  $T = 0$  die asymptotische Lösung

$$\phi(x) \underset{x \rightarrow \infty}{=} \frac{144}{x^3}$$

Damit ergibt sich  $\xi$  zu  $\xi \cong r/a_B$ . Im Limes  $r \rightarrow 0$  dominiert das reine Coloumbpotential, und damit

$$\xi \approx \frac{a_3}{Z r}.$$

Zusammenfassen der beiden Ergebnisse liefert:

$$\frac{a_3}{Z} \ll r \ll a_B \quad \text{für } \xi \ll 1. \quad (42)$$

Die Bedingung ist im Zentrum des Atoms und am Rand verletzt. In beiden Fällen führt dies zu den schon angeführten unphysikalischen Beschreibungen, nämlich der singulären Dichte im Kern und dem nicht exponentiellen Dichteabfall am Rand.

Eine grobe Abschätzung für das Aufbrechen der innersten Schale liefert den Bereich, in dem Schalenstruktureinflüsse auf die Zustandsgleichung zu erwarten sind. Es sind sicher alle Elektronen im Kontinuum, wenn das dem Atom zur Verfügung stehende Volumen kleiner als das Volumen der innersten Bahn mit Radius  $a_B/Z$  ist. Hieraus erhält man sofort

$$\rho/\rho_0 < Z^3.$$

### III. Quantenmechanische Beschreibung

#### III.1 Einführung

Das statistische Modell erlaubt eine sehr schnelle Berechnung von Zustandsgrößen. Dies ist ein wesentlicher Gesichtspunkt, da man sehr viele Einzelrechnungen durchführen muß, um ein  $(T, \rho)$ -Gebiet zu beschreiben.

Im Bereich geringer Kompression ist jedoch die Annahme langsam variierender Elektronendichte verletzt. Entsprechend muß man den quantenmechanischen Ausdruck für die kinetische Energie benutzen. Die Energiebesetzung wird hier über die Randbedingungen an die Wellenfunktion vorgegeben. Eine Methode, den Rechenaufwand trotzdem klein zu halten, ist die Benutzung von Wigner-Seitz Randbedingungen [48]. Ober- und Unterkante eines Energiebandes werden durch die Energie der vollkommen antimetrischen bzw. der vollkommen symmetrischen Wellenfunktion gegeben; also mit der Forderung  $\psi(R) = 0$  bzw.  $\psi'(R) = 0$ , wobei  $R$  den Rand der sphärischen Atomzelle bezeichnet, bestimmt. Dieses oder ähnliche Verfahren wurden mit einigem Erfolg benutzt [49]. Es erlaubt allerdings keinen Einblick in die Struktur eines Energiebandes. Das gelingt erst über eine volle Bandstrukturrechnung (z.B. APW, KKR). Seit Andersen [13] in den letzten 10 Jahren linearisierte Methoden zur Berechnung von Bandstrukturen entwickelte, die kaum an Genauigkeit gegenüber den exakteren Rechnungen (APW, KKR) einbüßen, aber um einen Faktor 50-100 schneller als diese sind, wurden sie in starkem Maße zur Berechnung von Zustandsgleichungen herangezogen. In diesem Kapitel wird die auf diesen Überlegungen basierende Augmented-Spherical-Wave (ASW)-Methode beschrieben [2]. Da sie unseres Wissens zum erstenmal auf heiße, komprimierte Materie angewandt wird, erscheint es uns angemessen, sie ausführlicher zu behandeln. Ihrer Beschreibung vorangestellt ist ein kurzer Abriß des dazu benötigten temperaturabhängigen Dichtefunktionalformalismus [50].

### III.2 Dichte-Funktional-Formalismus

Die zu minimierende Ausgangsgröße bildet wieder das Großkanonische Potential  $\Omega = E - T \cdot S - \mu N$ . Im Dichtefunktionalformalismus lautet es in allgemeiner Form [21]:

$$\Omega [n] = \int v(\vec{r}) n(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + G [n] - \mu \int n(\vec{r}) d\vec{r} \quad (43)$$

Das externe Potential, meist das Kernpotential  $\frac{-Ze^2}{r}$ , ist mit  $v(\vec{r})$ , das chemische Potential mit  $\mu$  bezeichnet. Analog dem kalten Fall definiert man

$$G [n] = G_0 [n] + F_{xc} [n] \quad (44)$$

Wählt man  $G_0 [n]$  als die Helmholtz'sche freie Energie des nichtwechselwirkenden Elektronengases,

$$G_0 [n] = K_0 [n] - T S_0 [n] \quad (45)$$

- worin  $K_0 [n]$  und  $S_0 [n]$  dessen kinetische Energie bzw. dessen Entropie bezeichnen -, so mag Gleichung (44) als Definitionsgleichung für den Austausch-Korrelationsanteil zur freien Energie  $F_{xc} [n]$  dienen.

Zur gegebenen Temperatur  $T$  ist  $\Omega [n]$  ein eindeutiges Funktional der Dichte [21].

Variation von (43) liefert

$$0 = \int d\vec{r} \delta n(\vec{r}) \left\{ V_{\text{eff}}(\vec{r}) + \frac{\delta G_0 [n]}{\delta n(\vec{r})} - \mu \right\} \quad (46)$$

mit der Nebenbedingung

$$\int d\vec{r} \delta n(\vec{r}) = 0 \quad (47)$$

Alle Wechselwirkungsanteile sind dabei zum effektiven Potential  $V_{\text{eff}}(\vec{r})$  zusammengefaßt. Führt man noch Abkürzungen für Coulombpotential

$$\tilde{V}(\vec{r}) = v(\vec{r}) + e^2 \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (48)$$

und Austausch-Korrelationspotential

$$\mu_{xc}[n] = \frac{\delta F_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})} \quad (49)$$

ein, so lautet es

$$V_{\text{eff}}(\vec{r}) = \tilde{V}(\vec{r}) + \mu_{xc}[n(\vec{r})] \quad (50)$$

Dieselbe Gleichung (46) erhält man für ein System nichtwechselwirkender Elektronen, wenn das effektive Potential nur durch das externe Potential  $v(\vec{r})$  gegeben ist. Dessen Dichte erhält man durch Lösung der Ein-Teilchengleichung:

$$[\hat{K} + V_{\text{eff}}(\vec{r})] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (51)$$

aus

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 f(E_i - \mu, T) \quad (52)$$

Der Operator der kinetischen Energie -  $\hat{K}$  - lautet im nicht-relativistischen Fall  $\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta$  und im relativistischen Fall  $-i\hbar c \vec{\nabla} + (\beta-1)mc^2$ . Die Diracmatrizen [51] sind dabei mit  $\alpha$  und  $\beta$  eingeführt,  $c$  bezeichnet die Lichtgeschwindigkeit. Die Verteilungsfunktion ist wie in (11) definiert:

$$f(E_i - \mu, T) = \{ \exp [(E_i - \mu)/k_B T] + 1 \}^{-1}.$$

Wegen der formalen Analogie läßt sich die Lösung des wechselwirkenden Systems durch Iteration der Gleichungen (50)-(52) bis zur Selbstkonsistenz erhalten.

Es sei noch angemerkt, daß einige Autoren aus der Variationsgleichung (46) das chem. Potential  $\mu$  explizit in den Einteilchengleichungen benutzen [52] [53]:

$$[\hat{K} + V_{\text{eff}}(\vec{r}) - \mu] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r})$$

Wegen der Nebenbedingung (47) kann man es aber vollständig im Potential oder dem Eigenwert  $E_i$  absorbieren. Dieser Weg wird, den Arbeiten [39] und [50] folgend, hier beschrritten.

Mit (51) kann man das Großkanonische Potential noch umformen zu

$$\Omega[n] = \sum_i E_i f(E_i - \mu, T) - \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + F_{xc}[n] \quad (53)$$

$$- \int d\vec{r} n(\vec{r}) \mu_{xc}[n] - T \cdot S_0[n] - \mu \int n(\vec{r}) d\vec{r}$$

Eine weitere wichtige Größe ist die Entropie. Man erhält sie aus

$$S = - \frac{\partial}{\partial T} (\Omega + \mu N) \Big|_{\nu}$$

Benutzt man (43) und (50) dann gilt

$$S[n] = - \int d\vec{r} \left\{ V_{\text{eff}}(\vec{r}) + \frac{\delta G_0[n]}{\delta n(\vec{r})} \right\} \frac{\partial n(\vec{r})}{\partial T} \Big|_{\nu} - \frac{\partial G[n]}{\partial T} \Big|_{\nu}$$

Dieses reduziert sich durch Berücksichtigung von

$$S[n] = - \frac{\partial F[n]}{\partial T} \Big|_{\nu}$$

und der Variationsgleichung (46) zu

$$S[n] = S_0[n] - \frac{\partial F_{xc}[n]}{\partial T} \Big|_{\nu} \quad (54)$$

Damit erhält man folgenden Ausdruck für die Energie:

$$E = \Omega + T \cdot S + \mu N$$

$$= \sum_i E_i f(E_i - \mu, T) - \frac{e^2}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + F_{xc}[n] \quad (55)$$

$$- \int d\vec{r} n(\vec{r}) \mu_{xc}[n] - T \frac{\partial F_{xc}[n]}{\partial T} \Big|_{\nu}$$

Den Druck bestimmt man aus

$$P = - \frac{\partial}{\partial V} (\Omega + \mu N) \Big|_{\tau}$$

Eine zweite Möglichkeit, die wir hier benutzen, geht vom Virialsatz aus. Dieser lautet für ein Vielteilchensystem [54]

$$2 \langle \hat{K} \rangle = \left\langle \sum_i \vec{r}_i \cdot \vec{\nabla} \hat{V}(\vec{r}_i) \right\rangle = 3 P V$$

Der Erwartungswert der gesamten kinetischen Energie ist mit  $\langle \hat{K} \rangle$  und das Potential mit  $\hat{V}$  abgekürzt. Wir wollen den Kernanteil abspalten und nur den elektronischen Anteil betrachten. Weiter führt der Übergang zu kontinuierlicher Ortsvariabler auf

$$2 \langle \hat{K} \rangle - \int d\vec{r} n(\vec{r}) (\vec{r} \cdot \vec{\nabla}) V(\vec{r}) = 3PV \quad (56)$$

Im DF sind nach Definition bestimmte Anteile zur kinetischen Energie im Austausch-Korrelationsanteil des Potentials absorbiert. Explizit kennt man nur

$$K_0[n] = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \int d\vec{r} \psi_i^*(\vec{r}) \Delta \psi_i(\vec{r})$$

wobei  $\psi_i(\vec{r})$  Lösung von (51) ist. Will man diesen Ausdruck für die kinetische Energie in (56) benutzen, so darf man konsequenterweise auch nur den Coulombanteil des Potentials

$$\tilde{V}(\vec{r}) = V_{\text{eff}}(\vec{r}) - \mu_{xc}[n(\vec{r})]$$

berücksichtigen. Entsprechend erhält man den Druck ohne den Austausch-Korrelationsbeitrag  $P_{xc}$ .

Damit folgt aus (56)

$$2 K_0 - \int d\vec{r} n(\vec{r}) (\vec{r} \cdot \vec{\nabla}) \{ V_{\text{eff}}(\vec{r}) - \mu_{xc}[n(\vec{r})] \} = 3(P - P_{xc})V$$

Gemäß der Definition ergibt sich für

$$P_{xc} = - \frac{\partial}{\partial V} E_{xc} |_{\tau}$$

und damit

$$3PV = 2 K_0 - \int d\vec{r} n(\vec{r}) (\vec{r} \cdot \vec{\nabla}) \{ V_{\text{eff}}(\vec{r}) - \mu_{xc}[n(\vec{r})] \} - 3V \frac{\partial}{\partial V} E_{xc} |_{\tau} \quad (57)$$

Folgt man Slater [55], wendet  $(\vec{r} \cdot \vec{\nabla})$  auf Gleichung (51) an, multipliziert mit  $\psi_i^*$ , integriert und subtrahiert die auf gleichem Weg erhaltene konjugiert komplexe Gleichung, so erhält man:

$$\int d\vec{r} \psi_i^* \psi_i (\vec{r} \cdot \vec{\nabla}) V_{\text{eff}} d\vec{r} = \int d\vec{r} \{ \psi_i^* (\vec{r} \cdot \vec{\nabla}) \Delta \psi_i - (\Delta \psi_i^*) (\vec{r} \cdot \vec{\nabla}) \psi_i \}$$

Durch weitere Anwendung des Gauß'schen Satzes kann die linke Seite in ein Oberflächenintegral umgeformt werden. Der verbleibende Term läßt sich mit der kin. Energie identifizieren. Damit erhält man folgenden Ausdruck für (57)

$$3PV = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{S} \sum_i \left\{ \vec{\nabla} \psi_i^* (\vec{r} \cdot \vec{\nabla}) \psi_i - \psi_i^* \vec{\nabla} (\vec{r} \cdot \vec{\nabla}) \psi_i \right\} + \int d\vec{r} n(\vec{r} \cdot \vec{\nabla}) \mu_{xc} - 3V \frac{\partial}{\partial V} F_{xc} \Big|_T \quad (58)$$

Eine weitere Vereinfachung ergibt sich, wenn man zur "lokalen Dichte-Näherung" (local-density-approximation (LDA)) übergeht [52]. Ähnlich wie im TF-Modell die Dichte-Impuls-Beziehung des freien Elektronengases lokal als gültig angenommen wird, so approximiert man die Austausch-Korrelationsenergie durch die Austausch-Korrelationsenergiedichte des homogenen Elektronengases -  $f_{xc}[n]$ -, die wieder lokal als gültig angenommen wird.

$$F_{xc}[n] = \int d\vec{r} n(\vec{r}) f_{xc}[n(\vec{r})] \quad (59)$$

Durch weitere partielle Integration kann damit (58) vollständig in ein Oberflächenintegral umgeformt werden:

$$3PV = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{S} \left\{ \sum_i \left[ \vec{\nabla} \psi_i^* (\vec{r} \cdot \vec{\nabla}) \psi_i - \psi_i^* \vec{\nabla} (\vec{r} \cdot \vec{\nabla}) \psi_i \right] + n^2 \frac{df_{xc}}{dn} \Big|_{\vec{r}} \right\} \quad (60)$$

Dieser Ausdruck wurde für  $T = 0$  zuerst von Libermann [56] abgeleitet. Hier gilt er für beliebiges  $T$ . Formal ist der theoretische Rahmen zur Berechnung der thermodynamischen Größen damit entwickelt.

Um die Theorie auf Festkörper anzuwenden, bedarf es noch einiger Vorbemerkungen. Erst durch die Annahme der Translationsinvarianz und Vernachlässigung von Korrelationskräften und Ladungsfluktuationen zwischen verschiedenen Elementarzellen [57] kann man eine Reduktion der Rechnung auf eine Elementarzelle erreichen. Coulombbeiträge zum Wechselwirkungsintegral der Energie, das sich ja über den ganzen Festkörper erstreckt, können umgewandelt werden und lassen sich teilweise direkt auswerten. Dies liefert ein Madelung Potential, das bei elementaren Metallen verschwindet. Da wir hier nur solche betrachten,

wird es im weiteren nicht berücksichtigt werden. Damit erhält man

$$E[\eta] = N \cdot E_{\text{Atom}}[\eta] \quad (61)$$

wobei N die Anzahl der Atome im Festkörper angibt. (Eine detaillierte Begründung und Ableitung von Gleichung (61) findet man in [58]).

Bevor man die konkrete Auswertung von (61) vornehmen kann, muß zunächst die korrekte Dichte  $n(\vec{r})$  aus den Gleichungen (50)-(52) bereitgestellt werden. Das hier verwendete ASW-Verfahren soll im nächsten Abschnitt besprochen werden.

### III.3 Augmented-spherical-Wave-(ASW) Methode

Um Gleichung (51) lösen zu können, benötigt man noch die Randbedingungen. Eine ist durch die Forderung nach Regularität der Lösungsfunktion am Kern gegeben. Die zweite erhält man aus der Berücksichtigung des Einflusses der Wellenfunktionen aller anderen Atome. Somit kann man die Lösung der Gleichungen (50)-(52) in zwei Teilschritte unterteilen. Im ersten Schritt findet der Einfluß der Struktur Berücksichtigung. Er dient dazu, die Randbedingungen bereitzustellen. Das zentrale Problem bildet hier das Lösen der Sekulargleichung einer Bandstrukturechnung. Im zweiten Schritt wird zu den gegebenen Randbedingungen das Atomproblem gelöst.

Im allgemeinen sind bei selbstkonsistenter Rechnung beide Schritte miteinander verwoben. Jedoch gestatten es die linearisierenden Methoden [13], eine saubere Trennung und damit Reduktion des Rechenaufwandes durchzuführen.

Um diese Entkopplung von Band- und Atomteil in inter- und inneratomaren Bereich zu erreichen, greift man auf energieunabhängige Basisfunktionen zurück. Die Energieabhängigkeit wird in den Entwicklungskoeffizienten berücksichtigt.

Im idealen translationsinvarianten Kristall genügt  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  dem Blochtheorem [24]

$$\hat{T}_{\vec{v}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) := \psi_{\vec{k}}(\vec{r} - \vec{R}_{\vec{v}}) = e^{-i\vec{k}\vec{R}_{\vec{v}}} \psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (62)$$

Es bezeichnet  $\hat{T}_{\vec{v}}$  den Translationsoperator, der um die Strecke  $\vec{R}_{\vec{v}}$  verschiebt. Mit  $\vec{R}_{\vec{v}}$  sind die Positionen der Atome im Gitter gekennzeichnet.

Durch Einsetzen in (62) verifiziert man folgenden Ansatz für die Wellenfunktion.

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{nL} C_L^n(\vec{k}) \sum_{\vec{v}} e^{i\vec{k}\vec{R}_{\vec{v}}} H_L^n(\vec{r} - \vec{R}_{\vec{v}}) \quad (63)$$

wobei die  $H_L^n(\vec{r})$  geeignet gewählte Basisfunktionen sind. Die Summation bzgl.  $\vec{v}$  läuft über alle Atome des Festkörpers. Die Konstanten  $C_L^n(\vec{k})$  beinhalten über  $\vec{k}$  die Energieabhängigkeit. Sie werden als Eigenvektoren aus der Sekulargleichung bestimmt. Die weitere Summation berücksichtigt die Entwicklung bzgl. der atomaren Quantenzahlen  $n$  und  $L = (\ell, m)$ .

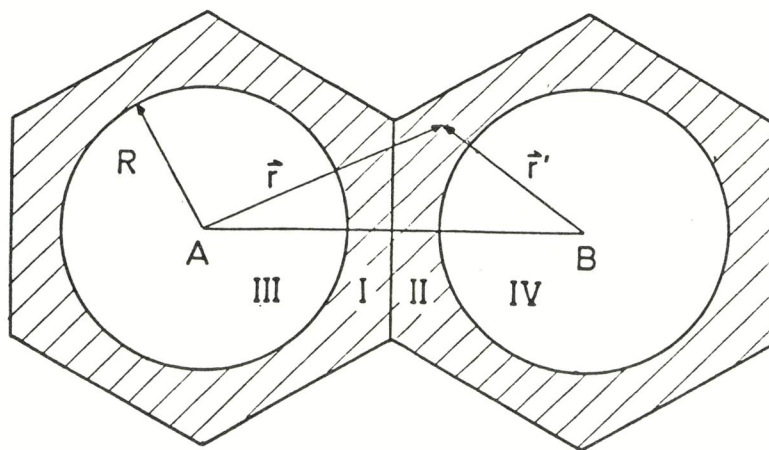


Abb. 16:

Muffin-tin-Potential im 2-dimensionalen hexagonalen Gitter. Erklärung im Text.

Zur Explizierung der Wellenfunktion wählt man nun ein Muffin-tin Potential wie in Abb. 16. In jeder Atomzelle wird der Muffin-tin Radius  $R$  gewählt, innerhalb dessen das Potential als sphärisch symmetrisch angenommen wird. Im Zwischenbereich (in Abb. 16 schraffiert) hat es einen konstanten Wert, der zu Null festgesetzt wird.

Wir betrachten jetzt die Basisfunktion zum Atom A (siehe Abb. 16). Im Zwischenbereich I erhält man

$$H_L^m(\vec{r}) = i^l \kappa_n^{L+1} h_l(\kappa_n r) Y_L(\hat{r}) \quad (64)$$

Die Kugelfunktionen  $Y_L(\hat{r})$  erfüllen den winkelabhängigen Teil von (51) und die Hankelfunktionen  $h_l(\kappa_n \cdot r)$  lösen die radiale Gleichung:

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) - \epsilon_n \right] h_l(\kappa_n r) = 0 \quad \text{mit } \epsilon_n = -\frac{\hbar^2 \kappa_n^2}{2m} < 0.$$

Für positive  $\epsilon_n$  kann man alle Formeln übertragen, falls man die Hankelfunktionen  $h_l$  durch Neumannfunktionen  $n_l$  ersetzt. Im Zwischenbereich II kann (64) nach Besselfunktionen, die in B zentriert sind, entwickelt werden:

$$H_L^m(\vec{r}) = \sum_{L'} B_{LL'}^m(\vec{R}_A - \vec{R}_B) J_{L'}^m(\vec{r}')$$

Dabei ist

$$J_{L'}^m(\vec{r}') = i^{L'} \kappa_n^{-L'} j_{L'}(\kappa_n r') Y_{L'}(\hat{r}') \quad (65)$$

entsprechend als Lösung von

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \left( \frac{1}{r'} \frac{d^2}{dr'^2} r' - \frac{L'(L'+1)}{r'^2} \right) j_{L'}(\kappa_n r') = \epsilon_n j_{L'}(\kappa_n r')$$

definiert.

Die Strukturkonstanten  $B_{LL'}^n(R)$  sind fast dieselben wie in der KKR-Theorie [59]. Innerhalb des Muffin-tin Radius um A (Bereich III) wählt man als Basisfunktion diejenige Lösung der Schrödingergleichung, die sich stetig differenzierbar an die Hankelfunktion (64), bzw. im Bereich IV an die Besselfunktion (65) anschließt (siehe Abb. 17). Ihrem Ursprung nach nennt man sie augmentierte Funktion und kennzeichnet sie mit  $\tilde{H}_L^m(\vec{r}), \tilde{j}_L^m(\vec{r})$ . Die zugehörigen Energien werden

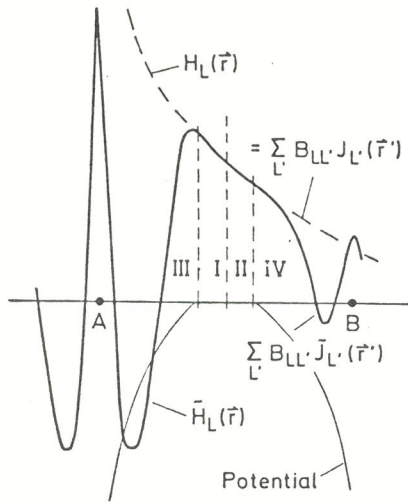


Abb. 17:

ASW-Basisfunktion entlang der Linie A-B aus Abb. 16. Erklärung im Text.

mit  $E_{n\ell}^H$  und  $E_{n\ell}^J$  bezeichnet. Um eine Eindeutigkeit der Funktion im Zwischenbereich zu sichern, muß man sie zu vorgegebener Energie bestimmen. Diese Energie -  $\epsilon_n$  -, die im allgemeinen aus selbstkonsistenter Rechnung folgt, dient im ASW-Verfahren als Parameter. Man erreicht so die gewünschte Linearisierung der Sekulargleichung. Die Summation über die Basisfunktionen aller Atome sichert schließlich die Erfüllung des Blochtheorems.

Die Variation des Energieerwartungswertes

$$\frac{\partial}{\partial C_L^n} \langle \psi_k | \hat{H} - E(\vec{k}) | \psi_k \rangle = 0$$

liefert die Sekulargleichung:

$$(\underline{H} - E(\vec{k}) \underline{0}) C(\vec{k}) = 0$$

Die Hamiltonmatrix ist mit  $\underline{H}$ , die Überlappmatrix, welche man aus  $\underline{H}$  durch Ersetzen aller Energien mit 1 erhält, mit  $\underline{0}$  bezeichnet. Es gilt

$$\begin{aligned} \underline{H} &= \langle nL\vec{k} | \hat{H} | n'L'\vec{k} \rangle \\ &= [\epsilon_{n'} \langle H_L^n | H_L^{n'} \rangle + E_{n'L}^H \langle \tilde{H}_L^n | \tilde{H}_L^{n'} \rangle] \delta_{LL'} \\ &\quad + \epsilon_{n'} \{ H_L^n | H_L^{n'} \} (1 - \delta_{LL'}) \\ &\quad + B_{LL'}^{n'}(\vec{k}) [ E_{n'L}^J \langle \tilde{H}_L^n | \tilde{J}_L^{n'} \rangle - \epsilon_{n'} \langle H_L^n | J_L^{n'} \rangle ] \\ &\quad + B_{LL'}^{n*}(\vec{k}) [ E_{n'L}^H \langle \tilde{J}_L^n | \tilde{H}_L^{n'} \rangle - \epsilon_{n'} \langle J_L^n | H_L^{n'} \rangle ] \\ &\quad + \sum_{L''} B_{LL''}^{n*}(\vec{k}) B_{L''L'}^{n'}(\vec{k}) [ E_{n'L''}^J \langle \tilde{J}_L^n | \tilde{J}_{L''}^{n'} \rangle - \epsilon_{n'} \langle J_{L''}^n | J_{L''}^{n'} \rangle ] \end{aligned}$$

Die Diagonalterme beinhalten die Integrale über Wellenfunktionen aus demselben Atom ("1-Center-Term"); die eine Strukturkonstante enthaltenden Terme entstehen durch den Überlapp einer Wellenfunktion mit dem nach Besselfunktionen entwickelten "Schwanz" der Wellenfunktion eines anderen Atoms, ("2-Center-Term") und entsprechend nennt man die zwei Strukturkonstanten enthaltenden Terme "3-Center-terms". Die Integrationen  $\langle | \rangle$  erstrecken sich über die Atomkugel mit Muffin-tin-Radius. Entsprechend bezeichnet z.B.  $\langle \tilde{H}_L^n | H_L^n \rangle$  Integration über die am selben Atom zentrierten augmentierten Hankelfunktionen. Der Zwischenraum wird im Integral  $\{H_L^n | H_L^{n'}\}$  berücksichtigt, das sich über den ganzen Raum erstreckt. Dessen Singularität braucht nicht berücksichtigt zu werden, da im Diagonalterm die Integration erst am Muffin-tin-Radius beginnt:

$$\langle H_L^n | H_L^{n'} \rangle = \kappa_n^{\ell+1} \kappa_{n'}^{\ell+1} \int_R^\infty r^2 dr h_\ell^*(\kappa_n r) h_\ell(\kappa_{n'} r)$$

Um das Integrationsgebiet der Hankel- und Besselfunktionen auf den Zwischenbereich zu beschränken, werden die Integrale über die Atomkugel mit Muffin-tin Radius wieder abgezogen. Dieses Verfahren sichert eine gute Konvergenz der drehimpulsabhängigen Entwicklungen.

Um in (66) die Integrationen auf Atomkugeln reduzieren zu können, wurde noch die Darstellung der Strukturkonstanten im reziproken Gitter benutzt:

$$B_{LL'}^n(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}_\nu - \vec{R}_\mu} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_\nu - \vec{R}_\mu)} B_{LL'}^n(\vec{R}_\nu - \vec{R}_\mu)$$

Eine genaue Ableitung der Reduzierung findet man in [58]. Die explizite Formulierung der Matrixelemente wird, soweit dies analytisch möglich ist, in Anhang II gegeben. Die Eigenschaften des Gitters werden über die  $\vec{k}$ -abhängigen Strukturkonstanten  $B_{LL'}^n(\vec{k})$  in die Sekulargleichung eingebracht. Zur Errechnung des Energiespektrums  $E(\vec{k})$  muß man die Sekulargleichung für jeden betrachteten  $\vec{k}$ -Wert lösen. Im allgemeinen sind das 100-300 Werte. Es ist einleuchtend, daß hier die Dimension der Matrix  $\underline{H}$  den Rechenzeitbedarf entscheidend vorgibt. Bei Berücksichtigung von f-Zuständen hat man beispielsweise bei 2-atomarer Basis (etwa bei hcp-Struktur) jedesmal die Eigenwerte einer  $32 \times 32$  Matrix zu

suchen. Dehnt man die interne Drehimpulssummation  $L''$  in (66) noch um einen Drehimpuls (in diesem Beispiel  $g$ ) aus, so erhöht dies die Genauigkeit der Rechnung ohne nennenswerten Mehraufwand, da hiervon die Dimension der Matrix unberührt bleibt.

Durch das Lösen der Sekulargleichung erhält man die Wellenfunktion  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$ . Damit kann man im Prinzip die Dichte

$$n(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}} |\psi_{\vec{k}}(\vec{r})|^2 f(E(\vec{k}) - \mu, T)$$

und die thermodynamischen Größen berechnen. Jedoch ist diese Dichte noch nicht selbstkonsistent. Es fehlt die Rückkopplung durch das atomare Potential. Dazu wird die aus der Bandstrukturrechnung gewonnene Information über die Energiedichte in die erwähnten Randbedingungen, wie jetzt besprochen wird, transformiert. Über die Norm von  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  lassen sich partielle Ladungen definieren:

$$Z_{\text{Valenz}} = \sum_{\vec{k}} \sum_{n n'} C_L^{n \lambda}(\vec{k}) \langle H_L^n | H_L^{n'} \rangle C_L^{n' \lambda}(\vec{k}) =: \sum_{\vec{k}} q_L^{o, \lambda}(\vec{k})$$

Hier erstreckt sich die Integration nur auf eine Atomzelle. Die zu festem  $\vec{k}$  gehörenden Eigenvektoren sind mit  $\lambda$  indiziert. Diese Zerlegung läßt sich wegen der Orthogonalität der Kugelfunktionen eindeutig vornehmen. Erstreckt man die Integration nicht über die Atomzelle, sondern über die sphärisch symmetrische Atomkugel mit Muffin-tin-Radius, so kann man den dadurch verursachten Fehler zum großen Teil auffangen, indem man die Korrekturen in den oben eingeführten zusätzlichen Drehimpuls steckt. Das hat den großen Vorteil, daß man die Lösung von (51) nur innerhalb der Atomkugel vornehmen muß.

Die Energie- und Druckkorrekturen für den Zwischenraum werden in dem zusätzlichen Drehimpuls berücksichtigt. Der Schritt findet seine Rechtfertigung allerdings nur, falls man den Muffin-tin-Radius so wählt, daß er ein Volumen einschließt, welches gleich dem Volumen der gesamten Atomzelle ist [60].

Die partielle Energiedichte erhält man durch Aufsummation der  $\vec{k}$ -abhängigen  $q_L^{o, \lambda}(\vec{k})$  mit entsprechenden, von der Struktur abhängigen Gewichten  $\gamma(k)$ :

$$Z_L(E) = 2 \sum_{\vec{k}} \sum_{\lambda} \delta(E - E_{\lambda}(\vec{k})) \gamma(\vec{k}) q_L^{o, \lambda}(\vec{k})$$

Dabei gilt

$$\sum_{\vec{k}} \gamma(\vec{k}) = 1$$

Die  $\vec{k}$ -Summationen erstrecken sich über die gesamte Brillouinzone. Die  $\vec{k}$ -abhängigen partiellen Ladungen wurden zur Unterscheidung von den partiellen Ladungen

$$q_L = \sum_{\vec{k}} \sum_{\lambda} \gamma(\vec{k}) q_L^{o,\lambda}(\vec{k}) \quad (67)$$

mit o indiziert.

Um die Information über die Randbedingungen zu extrahieren, konstruiert man eine "Ersatzladungsdichte"  $\hat{Z}_L(E)$  die nur vier Parameter enthält.

Dieser Schritt muß allerdings näher motiviert werden: Andersen [13] konnte zeigen, daß die Lösung der Schrödingergleichung zu benachbarter Energie  $E \neq E_0$  recht gut durch eine Taylorentwicklung der Lösung zu  $E_0$  approximiert werden kann:

$$\psi_L(\vec{r}, E) = \psi_L(\vec{r}, E_0) + \frac{d}{dE} \psi_L(\vec{r}, E) \Big|_{E_0} (E - E_0) + o((E - E_0)^2)$$

Damit läßt sich die radiale Ladungsdichte eines Energiebandes durch die Vorgabe der Wellenfunktion zu  $E_0$  und die ersten drei Momente

$$M_L^{(i)} = \int Z_L(E) E^i f(E - \mu, T) dE \quad , i=0,1,2 \quad (68)$$

berechnen:

$$\begin{aligned} n_L(\vec{r}) = & M_L^{(0)} \left( |\psi_L|^2 + E_0^2 \left| \frac{d}{dE} \psi_L \right|^2 - E_0 \left| \psi_L^* \frac{d}{dE} \psi_L \right| \right) \\ & + M_L^{(1)} \left( \left| \psi_L^* \frac{d}{dE} \psi_L \right| - 2E_0 \left| \frac{d}{dE} \psi_L \right|^2 \right) + M_L^{(2)} \left| \frac{d}{dE} \psi_L \right|^2 \end{aligned}$$

Konstruiert man die partielle Ersatzladungsdichte

$$\hat{Z}_L(E) = q_L^{(1)} \delta(E - E_L^{(1)}) + q_L^{(2)} \delta(E - E_L^{(2)}) \quad (69)$$

und bestimmt die Ladungen und Energien aus der Forderung, daß die ersten vier Momente übereinstimmen, so kann man sich obiges Wissen in eleganter Weise zunutze machen (siehe Abb. 18). Über das 4te Moment sind teilweise sogar noch nicht-lineare Terme der Wellenfunktion berücksichtigt.

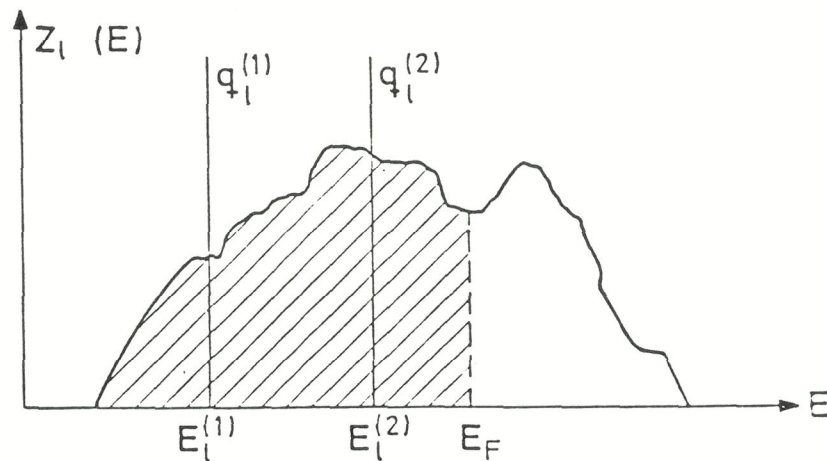


Abb. 18:

Zerlegung der Zustandsdichte im ASW-Verfahren. Ein bis zur Energie  $E_F$  aufgefülltes Band wird durch 2 diskrete Energieniveaus  $E_l^{(1)}$ ,  $E_l^{(2)}$  mit den Ladungen  $q_l^{(1)}$ ,  $q_l^{(2)}$  angenähert.

Hat man mehrere Valenzbänder gleicher  $l$ -Quantenzahl, so kann man die Bandbreite aufteilen und für jeden Teil  $\hat{Z}_l(E)$  bestimmen (siehe hierzu [61]).

Die Information aus der Bandstrukturrechnung ist damit extrem komprimiert. Die beiden Energien werden über die Schrödingergleichung mit dem Potential aus der letzten Iteration noch in Randbedingungen transformiert.

Es bleibt noch, den Atomteil zu den erhaltenen Randbedingungen zu lösen. (Bei stark komprimierten Atomen verliert die Hauptquantenzahl an Bedeutung. Konsistenterweise muß man hier die Schrödingergleichung zu den Quantenzahlen lösen, die obige Transformation der Energien in Randwerte liefert, auch wenn sie nicht mit den an den Wellenfunktionen indizierten übereinstimmen.) Es werden also für jedes Band aus der Schrödingergleichung zwei Wellenfunktionen mit Ladung  $q_{nl}^{(1)}$ ,  $q_{nl}^{(2)}$  berechnet und zusammen mit den Rumpf-Wellenfunktionen zur Selbstkonsistenz gebracht. Bezeichnet man diese Lösungen mit  $R_{nl}^{(j)}(r, E_{nl}^{(j)})$ , so gilt:

$$n(r) = \frac{1}{4\pi} \left\{ \sum_{n_{\text{core}}} \sum_L 2(2L+1) |R_{nL}(r)|^2 + \sum_{n_{\text{val}}} \sum_L \sum_{j=1,2} q_{nl}^{(j)} |R_{nl}^{(j)}(r, E_{nl}^{(j)})|^2 \right\} \quad (70)$$

(Durch geeignetes Mischen mit der Dichte aus den letzten Iterationen kann man die Konvergenz des Verfahrens beschleunigen [62]). Sollte die Temperatur so hoch sein, daß die Rumpfniveaus bereits entvölkert werden, so muß man entweder noch die Fermiverteilung berücksichtigen, oder man behandelt sie als Valenzbänder.

Aus dem so erhaltenen Potential kann man wieder neue Basisfunktionen berechnen. Damit hat man einen abgeschlossenen Selbstkonsistenzzyklus. Hätte man exakt gerechnet, so würden die nach (70) und aus der Wellenfunktion (63) berechneten Ladungsdichten übereinstimmen. Letztere ist nicht radialsymmetrisch. Durch Benutzung der Energiedichte als wesentliche Größe wurde implizit über die Winkelabhängigkeit gemittelt.

Das ganze Verfahren ist in Abb. 19 noch einmal im Diagrammschema skizziert.

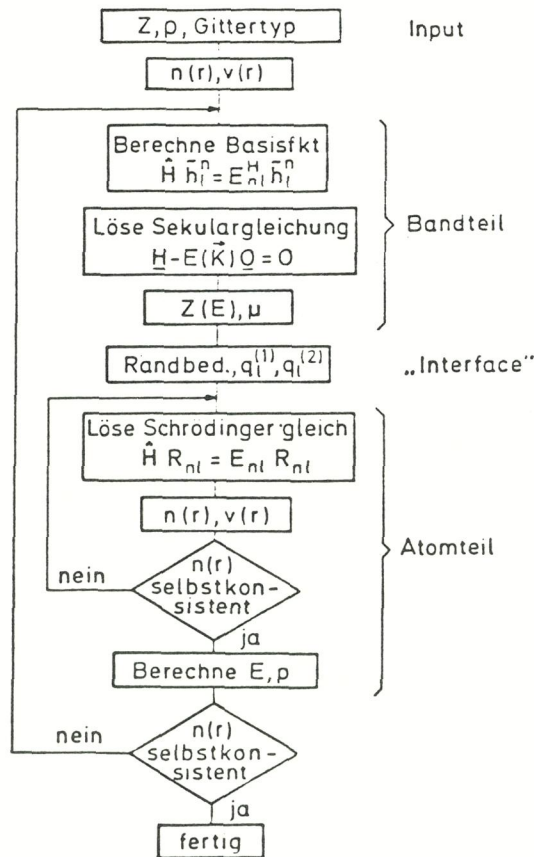


Abb. 19:

Strukturierung des Rechenablaufs zur Lösung des Bandstrukturproblems mit der ASW-Methode.

### III.4 Explizite Berechnung der thermodynamischen Größen in der ASW-Näherung

#### III.4.1 Entropie

Dieser Abschnitt gibt die Bestimmung der Entropie  $S_0[n]$  zu der gemäß Kap. III.3 errechneten Ladungsdichte.

Aus

$$\left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{N,V} = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{N,V}$$

erhält man:

$$\begin{aligned} S_0[n] &= \int \frac{dT}{T} \left( \left. \frac{\partial E_0}{\partial T} \right|_{N,V} - \mu \left. \frac{\partial N}{\partial T} \right|_{N,V} \right) \\ &= k_B \int_0^{\infty} \frac{dx}{x^3} \int dE Z(E) (E - \mu)^2 \frac{e^{-\frac{E-\mu}{x}}}{\left( e^{-\frac{E-\mu}{x}} + 1 \right)^2} \end{aligned}$$

Durch Vertauschen der Integrale und partielle Integration bzgl.  $x$  läßt sich das Integral auswerten. Man erhält

$$S_0[n] = -k_B \int dE Z(E) \left\{ f(E-\mu, T) \ln f(E-\mu, T) + [1 - f(E-\mu, T)] \ln [1 - f(E-\mu, T)] \right\}$$

Setzt man die "Ersatzladungsdichte"  $\hat{Z}(E)$  ein, so ergibt sich

$$\begin{aligned} S_0[n] &= -k_B \sum_{n_{val}} \sum_L \sum_{j=1,2} q_{nl}^{(j)} \left\{ f(E_{nl}^{(j)} - \mu, T) \ln f(E_{nl}^{(j)} - \mu, T) \right. \\ &\quad \left. + [1 - f(E_{nl}^{(j)} - \mu, T)] \ln [1 - f(E_{nl}^{(j)} - \mu, T)] \right\} \end{aligned} \quad (71)$$

Den Austauschkorrelationsanteil erhält man über Gleichung (54) aus der freien Energie.

#### III.4.2 Energie

Direktes Einsetzen der Ladungsdichte (69) in (55) ergibt:

$$\begin{aligned} E &= \sum_{n_{core}} \sum_L 2(2L+1) E_{nL} + \sum_{n_{val}} \sum_L \sum_{j=1,2} q_{nl}^{(j)} E_{nl}^{(j)} \\ &\quad - \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + F_{xc}[n] - \int d\vec{r} n(\vec{r}) \mu_{xc}[n] + T \cdot S_{xc}[n] \end{aligned} \quad (72)$$

### III.4.3 Druck

Um den Ausdruck für den Druck (58) im ASW-Verfahren anzuwenden, gehen wir analog Pettifor [63] vor. Das Oberflächenintegral über die Wigner-Seitzzelle wird durch ein Integral über die Wigner-Seitz Kugel ersetzt, die Wellenfunktionen werden nach Drehimpulsen entwickelt und die Summation in eine Integration transformiert.

Die Benutzung der ASW-Energiedichte führt schließlich auf:

$$3PV = \sum_{n_{\text{val}}} \sum_L \sum_{j=1,2} R^3 q_{nl}^{(j)} |R_{nl}^{(j)}(R, E_{nl}^{(j)})|^2 \left[ \frac{1}{R^2} D_{nl}^{(j)} (D_{nl}^{(j)} + 1) - \frac{L(L+1)}{R^2} - V_{\text{eff}}(R) + E_{nl}^{(j)} \right] + \int d\vec{r} n(\vec{r}) \mu_{xc}[n] + 3V \frac{\partial}{\partial V} F_{xc}[n]$$

bzw. in lokaler Dichtenäherung:

$$3PV = \sum_{n_{\text{val}}} \sum_L \sum_{j=1,2} R^3 q_{nl}^{(j)} |R_{nl}^{(j)}(R, E_{nl}^{(j)})|^2 \left[ \frac{1}{R^2} D_{nl}^{(j)} (D_{nl}^{(j)} + 1) - \frac{L(L+1)}{R^2} - V_{\text{eff}}(R) + E_{nl}^{(j)} \right] + \mu_{xc}[n(R)] - f_{xc}[n(R)] \quad (73)$$

Mit  $D_{nl}^{(j)}$  wird die logarithmische Ableitung der Wellenfunktion am Muffin-tin Radius bezeichnet. Damit sind alle benötigten Formeln bis auf den expliziten Ausdruck für  $F_{xc}[n]$  bereitgestellt. Dieser wird im nächsten Abschnitt näher untersucht.

### III.5 Austausch-Korrelations-Energie

Die Dichtefunktionalmethode ist eine im Prinzip exakte Theorie. Eine Näherung wird erst durch die spezielle Wahl von  $F_{xc}[n]$  eingeführt. Meist benutzt man hier, wie oben schon erwähnt, (Gleichung (59)), die lokale-Dichte Näherung (LDA):

$$F_{xc}[n] = \int d\vec{r} n(\vec{r}) f_{xc}[n(\vec{r})]$$

Dabei bezeichnet  $f_{xc}[n(\vec{r})]$  die freie Energiedichte des homogenen wechselwirkenden Gases, die sich viel leichter als entsprechende nichtlokale Ausdrücke berechnen läßt.

Im allgemeinen liefert dies noch hinreichend genaue Ergebnisse. Jedoch konnten in jüngster Zeit einige Diskrepanzen zu experimentellen Werten durch die Berücksichtigung nichtlokaler Terme verringert und erklärt werden [64]. Da deren Berechnung jedoch aufwendiger und noch wenig eingeführt ist, bietet die LDA immer noch das gängige Verfahren. Für  $T = 0$  stehen hier parametrisierte Darstellungen zur Verfügung [65].

Noch wenig Erfahrung im Umgang mit  $\mu_{xc}[n(r)]$  gibt es bisher in der Anwendung auf  $T$ -abhängige Zustandsgleichungen. Rozsnyai [49] interpolierte zwischen den beiden bekannten Grenzfällen für  $T = 0$  und  $T \rightarrow \infty$ . Nikiforov et al. [66] benutzten zur Erstellung der Al-Hugoniotkurve folgendes  $T$ -abhängiges Austauschpotential:

$$\mu_x[n(r)] = \frac{-e^2}{\pi} (3\pi^2 n(r))^{1/3} \left[ 1 + \frac{27}{\sqrt{2}\pi^2} t^{3/2} + \left(\frac{3}{2} t\right)^3 \right]^{-1/3} \quad (74)$$

wobei  $t = T/T_F$  die mit der (der Fermienergie entsprechenden) Temperatur  $T_F$  skalierte Temperatur abkürzt. Diese Potentiale lassen sich aber nicht aus einem Dichtefunktional für die freie Energie ableiten. McMahan und Ross [67] benutzten in ihren DF-Rechnungen an Jod bis  $T \cong 2$  eV das kalte Potential.

Eine systematische Ableitung der temperaturabhängigen Größen im Dichtefunktionalformalismus aus einer Greensfunktionsentwicklung wurde erstmals von Gupta und Rajagopal [68] gegeben. Die Formeln findet man in Anhang III.

In Abb. 20 ist der Austauschanteil zu Potential (a) und freier Energie (b) nach [68] gezeichnet. Er erreicht seinen maximalen Wert für  $T = 0$  und nimmt dann stark mit der Temperatur ab. Zum Vergleich ist (74) eingezeichnet (unterbrochene Linie). In Abb. 21 ist das Korrelationspotential zu verschiedenen Dichten abgebildet. Für kleine Temperaturen steigt es zu einem maximalen Wert, der das 6-fache des  $T = 0$  Wertes übersteigen kann, an und fällt dann langsam ab.

Es war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, einen befriedigenden analytischen Fit für das Korrelationspotential zu finden, der im Limes kleiner und großer Temperatur das richtige Verhalten für freie Energie, Potential und Entropie liefert. Die Entropie aber benötigt man zur

Berechnung von Gesamtenergien. Die in [68] gegebenen Ausdrücke sind zu komplex und in selbstkonsistenten Rechnungen schlecht verwendbar.

Es wurde eine Abschätzung der Effekte der verschiedenen Potentiale durchgeführt und an Hand der Ergebnisse entschieden wir uns wie [67] dafür, die  $T = 0$ -Größen (von Barth, Hedin, siehe Ref. [65]) zu benutzen. Sie lauten

$$\begin{aligned} f_x [n] &= \frac{3}{2} \frac{e^2}{\pi} (3 \pi^2 n)^{1/3} \\ f_c [n] &= -0,045 \left[ (1+x^3) \log\left(1 + \frac{1}{x}\right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \frac{e^2}{2a_p^2}. \end{aligned} \quad (75)$$

$x = \frac{r_s}{21}$  und  $r_s$  bestimmt sich aus der lokalen Dichte

$$r_s = \left( \frac{3}{4 \pi n(r)} \right)^{1/3}$$

In dem betrachteten Temperatur- und Dichtebereich scheinen sie die zuverlässigsten Aussagen zu liefern. Dies mag mit der teilweisen Kompensation der Temperatureffekte von Austausch- und Korrelationsanteil -wie aus Abb. 20 und Abb. 21 ersichtlich ist - zusammenhängen.

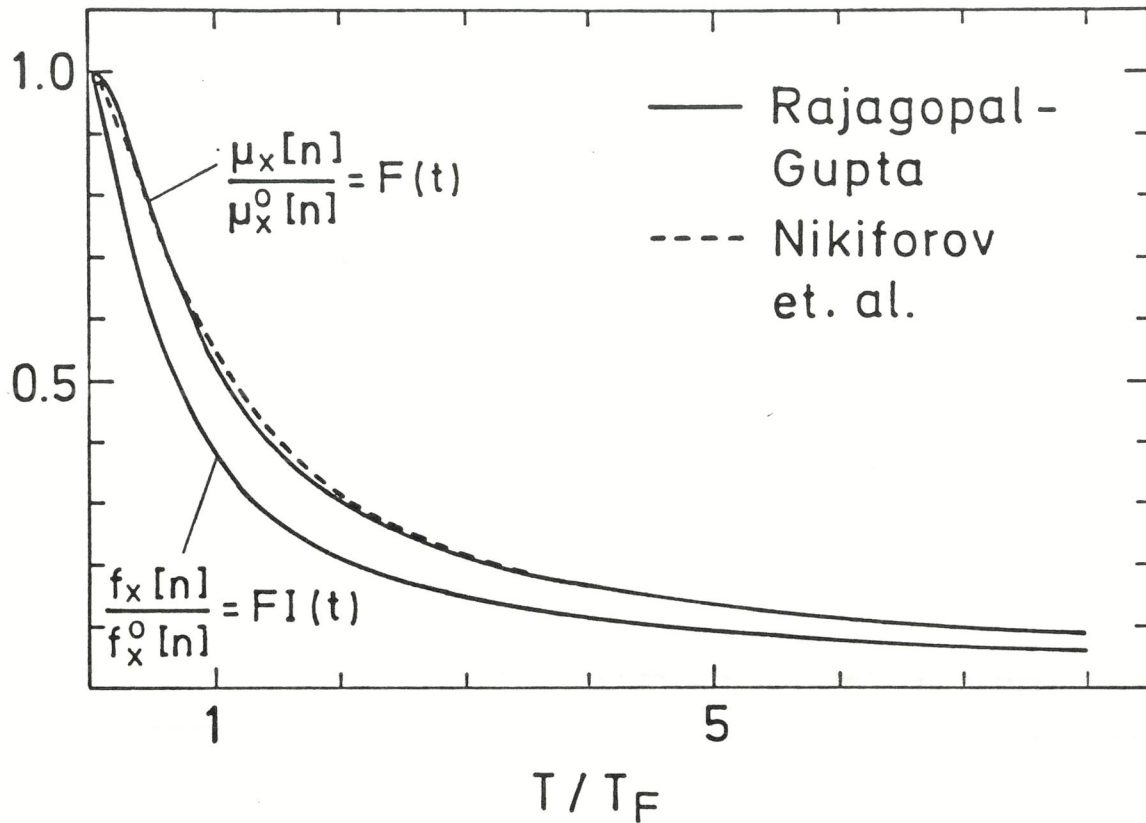


Abb. 20:

Austauschanteil zu freier Energie  $f_x[n]$  und Potential  $\mu_x[n]$  als Funktion der skalierten Temperatur  $t = T/T_F$  ( $k_B T_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}$ ). Die Werte sind auf ihren  $T = 0$  Wert normiert. Zum Vergleich ist  $\mu_x[n]/\mu_x^0[n]$  von Nikiforov et al. eingetragen (- - -).

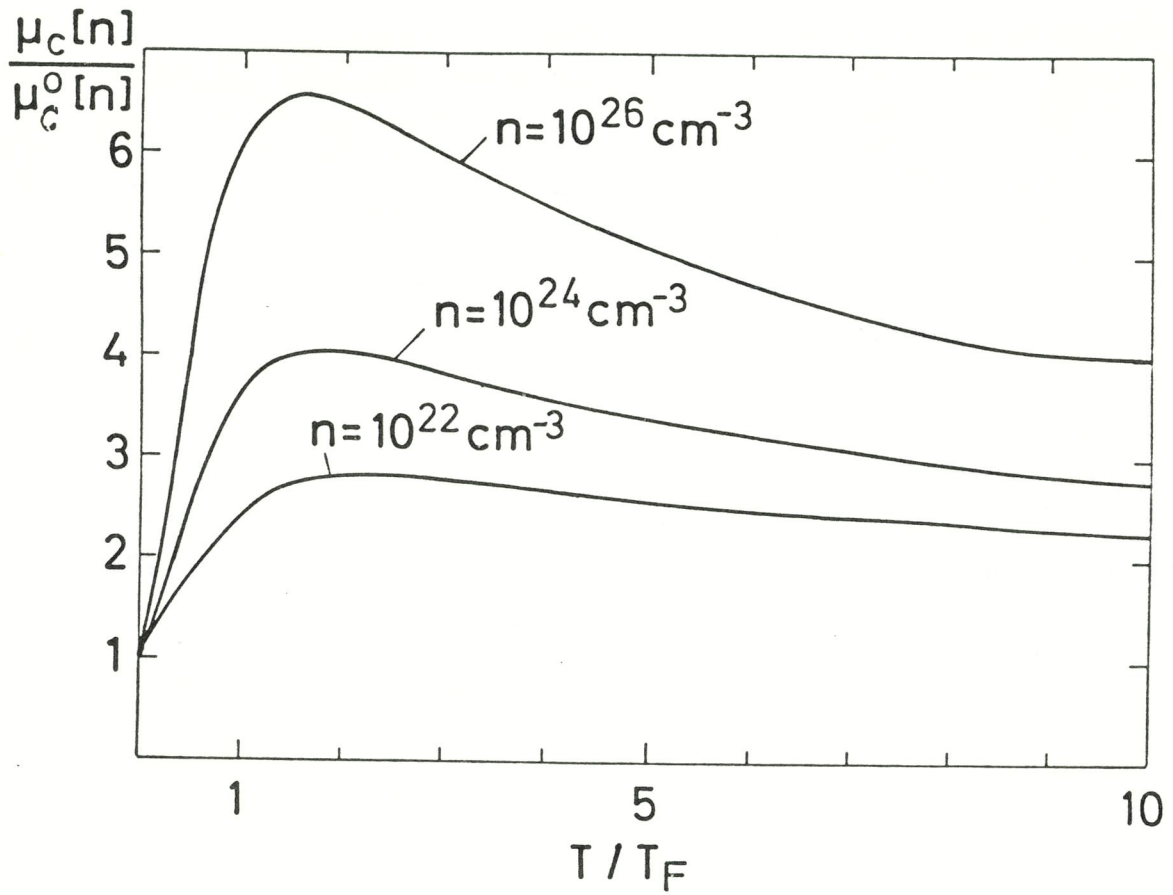


Abb. 21:

Korrelationspotential  $\mu_c[n]$  von Gupta und Rajagopal als Funktion der reduzierten Temperatur  $t = T/T_F$ . Es ist auf das  $T = 0$  Potential von Barth und Hedin normiert.

IV. Virialsatz, Zustandsgleichung und Hugoniotbeziehungen

IV.1 Virialsatz

In diesem Abschnitt wird die Gültigkeit des Virialsatzes in der Form

$$3 PV = E + K$$

für Thomas-Fermi, Quantenstatistisches Modell und ASW gezeigt. (P = Druck, V = Volumen, E = Gesamtenergie und K = kinetische Energie). Für das temperaturabhängige ASW-Verfahren wird dies zum erstenmal und für QSM zum erstenmal durch explizite Ausführung der Integrationen durchgeführt.

IV.1.1 Thomas-Fermi-Modell

Mit den Definitionen aus Kapitel II.3 erhält man aus Gleichung (20):

$$\begin{aligned} 3PV &= 4\pi d^3 \frac{2k_B T}{\lambda^3} \int_0^{x_0} dx \frac{d}{dx} \left[ x^3 I_{3/2} \left( \frac{\varphi}{x} \right) \right] \\ &= 2K + 4\pi d^3 \frac{2k_B T}{\lambda^3} \gamma \end{aligned}$$

wobei

$$\gamma = \int_0^{x_0} dx x^3 I_{1/2} \left( \frac{\varphi}{x} \right) \left( \frac{\varphi'}{x} - \frac{\varphi}{x^2} \right)$$

Durch Einsetzen der TF-Gleichung (18) und partielle Integration folgt:

$$\gamma = -\frac{1}{2} \varphi(0) \varphi'(x_0) + \varphi(0) \varphi'(0) + \frac{1}{2} \int_0^{x_0} [\varphi'(x)]^2 dx$$

Eine weitere partielle Integration, Berücksichtigung von

$$\frac{1}{2} \varphi(0) \varphi'(0) = \frac{1}{2} \varphi(0) \left[ \varphi'(x_0) - \int_0^{x_0} \varphi''(x) dx \right]$$

und abermaliges Einsetzen der TF-Gleichung führen schließlich auf das gewünschte Ergebnis

$$3PV = 2K + E_{pot} = E + K$$

IV.1.2 Quantenstatistisches Modell

Aus Gleichung (36) folgt

$$\begin{aligned} 3PV &= 2K_0 + E_x - 3 \frac{\sigma}{2} \frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{r} \Delta n \\ &+ \int d\vec{r} (\vec{r} \cdot \vec{\nabla}) \left\{ \frac{\sigma}{2} \frac{\hbar^2}{2m} \Delta n + \frac{2}{5} \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} n - \frac{e^2}{4\pi} (3\pi^2 n)^{1/3} n \right\} \end{aligned}$$

Weiter gilt

$$\int d\vec{r} \Delta n = \int_0^R dr \frac{d}{dr} (r^2 n'(r)) = 0$$

Zweimaliges Einsetzen der QSM-Gleichung (33) und Anwendung des Nabla operators liefert

$$3PV = 2K_0 + E_x + \int d\vec{r} n(r) (\vec{r} \cdot \vec{\nabla}) \left[ \frac{Ze^2}{r} - e^2 \int \frac{n(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right] \\ + \frac{\sigma}{2} \frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{r} (\vec{r} \cdot \vec{\nabla} n) \left[ \left( \frac{\vec{\nabla} n}{n} \right)^2 - 2 \frac{\Delta n}{n} \right].$$

Die Potentialterme werden Slater folgend [52] umgewandelt zu:

$$\int d\vec{r} n(r) (\vec{r} \cdot \vec{\nabla}) \left[ \frac{Ze^2}{r} - e^2 \int \frac{n(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right] \\ = \int d\vec{r} n(r) \left[ \frac{-Ze^2}{r} + \frac{e^2}{2} \int \frac{n(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right] = E_{coul}. \quad (76)$$

Mit

$$0 = \int d\vec{r} \vec{\nabla} \left( r \frac{(\nabla n)^2}{n} \right) = \int d\vec{r} (\vec{\nabla} r) \frac{(\nabla n)^2}{n} + \int d\vec{r} (\vec{r} \cdot \vec{\nabla}) \frac{(\nabla n)^2}{n}$$

erhält man das gewünschte Ergebnis

$$3PV = 2(K_0 + K_2) + E_{coul} + E_x = E + K$$

Der Inhomogenitätsbeitrag zur kinetischen Energie ist wie in Kap. II.5 mit

$$K_2 = \frac{\sigma}{4} \frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{r} n \left( \frac{\vec{\nabla} n}{n} \right)^2$$

definiert.

#### IV.1.3 Augmented-spherical-wave Methode

Gleichung (57) wird umgeformt zu

$$3PV = 2K_0 - \int d\vec{r} n (\vec{r} \cdot \vec{\nabla}) \tilde{V}(r) + 3 \int d\vec{r} n^2 \frac{d f_{xc}}{dn}$$

und mit Hilfe von (76) zu

$$3PV = 2K_0 + E_{coul} + 3 \int d\vec{r} n^2 \frac{d f_{xc}}{dn}$$

(Einen von Gleichung (57) unabhängigen Weg, dieses Ergebnis für  $T = 0$  abzuleiten, benutzte Janak [69]. Dessen Argumentation kann für

$T \neq 0$  übernommen werden, wenn man dessen  $\mu_{xc}[n] = \frac{dE_{xc}[n]}{dn}$  durch

$$\mu_{xc}[n] = \frac{dF_{xc}[n]}{dn} \quad \text{ersetzt).}$$

Aus dem Virialsatz für die lokalen Größen,  $3P_{xc} = n \cdot (\epsilon_{xc} + k_{xc})$ , läßt sich der Austausch-Korrelationsanteil zur kinetischen Energie bestimmen

$$K_{xc} = \left\{ d\vec{r} n(\vec{r}) \left\{ 3\mu_{xc} - 4f_{xc} + T \frac{df_{xc}}{dT} \Big|_n \right\} \right\}.$$

Damit erhält man wieder

$$3PV = E + K_0 + K_{xc} = E + K$$

mit

$$E = K_0 + E_{\text{coul}} + \int d\vec{r} n f_{xc} - T \int d\vec{r} n \frac{df_{xc}}{dT} \Big|_n.$$

Für  $T = 0$  führt die  $n^{1/3}$ -Abhängigkeit des Austausches zu keinem Beitrag in  $K_{xc}$ . Dies erklärt, warum bei Vernachlässigung von Korrelationseffekten im QSM nur der Gradiententerm zusätzlich zur kin. Energie beiträgt.

## IV.2 Beitrag der Gitterionen zur Zustandsgleichung

### IV.2.1 Vollständige Zustandsgleichung

Zur vollständigen Beschreibung des Zustandes muß man neben den Elektronen noch den Beitrag der Gitterionen berücksichtigen. Gesamtdruck und -Energie sind durch

$$p(\rho, T) = p_{\text{lon}}(\rho, T) + p_{\text{el}}(\rho, T)$$

$$E(\rho, T) = E_{\text{lon}}(\rho, T) + E_{\text{el}}(\rho, T)$$

gegeben. Die als klein angenommene Wechselwirkung zwischen Elektronen und Gitter wird hier vernachlässigt. Die elektronische Komponente  $-p_{\text{el}}, E_{\text{el}}$  wird mit einer der in Kap. II oder III beschriebenen Methoden berechnet. Für den Gitteranteil  $-p_{\text{lon}}, E_{\text{lon}}$  benutzen wir in dieser Arbeit die für Festkörper formulierte Mie-Grüneisen Zustandsgleichung in der Debye-Näherung. Sie wird im nächsten Abschnitt be-

schrieben. Im Grenzfall hoher Temperatur gelten die Gleichungen des idealen Plasmas, nämlich  $p_{\text{ion}} = \rho kT$  und  $E_{\text{ion}} = 3/2 kT$ . Sie werden in einer Reihe von Arbeiten vor allem in Verbindung mit dem TF-Elektro-nendruck benutzt. Die Mie-Grüneisenzustandsgleichung geht nicht in diesen Limes.

Stoßwellenexperimente führen aber gerade zu Temperaturen im Übergangsbereich Festkörper-Flüssigkeit-Gas. Die theoretische Beschreibung dieses Gebietes ist noch wenig entwickelt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit benutzen wir die Mie-Grüneisen Zustandsgleichung, schränken aber die Anwendung auf kleine Temperaturen ein (für Lithium  $T < 10$  eV).

#### IV.2.2 Mie-Grüneisen Zustandsgleichung

In der "quasi-harmonischen Näherung" beschreibt man freie Energie und Energie des Gitters durch [70]

$$F_{\text{ion}} = k_B T \sum_i \ln(1 - e^{-\hbar\omega_i/k_B T}) + \frac{1}{2} \sum_i \hbar\omega_i + E_{\text{equ}}$$

$$E_{\text{ion}} = E_{\text{equ}} + E_{\text{ion}}^0 + E_{\text{ion}}^T = E_{\text{equ}} + \frac{1}{2} \sum_i \hbar\omega_i + \sum_i \frac{\hbar\omega_i}{e^{\hbar\omega_i/k_B T} - 1}$$

Die  $T = 0$  Gleichgewichtsenergie ist in  $E_{\text{equ}}$  berücksichtigt,  $E_{\text{ion}}^0$  und  $E_{\text{ion}}^T$  bezeichnen "kalten" und thermischen Beitrag des Gitters zur Energie. Die Frequenzen der Gitterschwingungen sind mit  $\omega_i$  gekennzeichnet. Damit erhält man den Druck zu

$$P_{\text{ion}} = \left. \frac{-\partial}{\partial V} \left( E_{\text{equ}} + \frac{1}{2} \sum_i \hbar\omega_i \right) \right|_T - \sum_i \left. \frac{\partial \hbar\omega_i}{\partial V} \right|_T \frac{1}{e^{\hbar\omega_i/k_B T} - 1} \quad (77)$$

Der erste Term liefert den Druckbeitrag der Grundzustandsenergie und der zweite Term den der einzelnen Phononen, die entsprechend ihrer Besetzung beitragen. Weiter definiert man mit

$$\Gamma_i(V, T) = \frac{-V}{\omega_i} \left. \frac{\partial \omega_i}{\partial V} \right|_T$$

einen verallgemeinerten Grüneisenparameter. Hätte man ein harmonisches Schwingungsspektrum, so wäre die Frequenz vom Volumen unabhängig

und der Grüneisenparameter würde verschwinden. Die Anharmonizität wird in der benutzten Näherung vollständig durch die Volumenabhängigkeit der Frequenzen  $\omega_i$  und damit durch  $\Gamma_i(V, T)$  berücksichtigt. Um  $\Gamma_i(V, T)$  zu berechnen, muß man interatomare Potentiale und die zugehörigen Eigenfrequenzen  $\omega_i$  kennen [71]. Diese wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht berechnet. Eine wesentliche Vereinfachung ergibt sich jedoch durch die Annahme, daß alle Frequenzen gleiche Volumen- und Temperaturabhängigkeit aufweisen, wie dies z.B. im Debye-Modell der Fall ist [72]. Damit läßt sich für alle Frequenzen eine Grüneisenkonstante definieren.

$$\Gamma(V, T) = \Gamma_i(V, T) \quad \forall i$$

Man erhält durch Einsetzen in (77):

$$P_{\text{lon}} = - \frac{\partial E_{\text{equ}}}{\partial V} + \Gamma \frac{E_{\text{lon}}^0}{V} + \Gamma \frac{E_{\text{lon}}^T}{V} .$$

Vernachlässigt man noch den vergleichsweise kleinen  $T = 0$  Beitrag, so kommt man zur Mie-Grüneisen Zustandsgleichung in der Form

$$P_{\text{lon}} = \Gamma \frac{E_{\text{lon}}^T}{V}$$

Dieser Ausdruck wurde in der vorliegenden Arbeit benutzt, wobei  $E_{\text{lon}}^T$  aus der folgenden Debye-Näherung berechnet wird.

#### IV.2.3 Debye-Theorie

Um  $\Gamma$  ohne Kenntnis der Phononenfrequenzen berechnen zu können, benutzen wir die Debye'sche Näherung [72]. Das Frequenzspektrum ist hier über die Debye-Zustandsdichte

$$D(\omega) = \frac{\omega^2 V}{2 \pi^2 c^3}$$

gegeben. Die Phononengeschwindigkeit ist mit  $c$  bezeichnet. Für die Energie gilt damit

$$E_{\text{lon}} = E_{\text{equ}} + \int_0^{\omega_D} d\omega \left( \frac{\omega^2 V}{2 \pi^2 c^3} \right) \hbar \omega \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar \omega / k_B T} - 1} \right) .$$

Debyefrequenz und -Temperatur sind mit

$$\hbar \omega_D = k_B \Theta_D$$

$$k_B \Theta_D = \hbar c \left( 6 \pi^2 \frac{N}{V} \right)^{1/3}$$

definiert.

Hiermit erhält man für die Energie

$$E_{\text{lon}}^T = \begin{cases} \frac{3}{5} \pi^4 N k_B T \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 & T \ll \Theta_D \\ 3 N k_B T & T \gg \Theta_D \end{cases}$$

In der Debyetheorie ist das Frequenzspektrum vollständig durch die Debyefrequenz  $\omega_D$  bestimmt. Falls diese sich ändert, ändern sich alle Frequenzen im selben Verhältnis. Damit ergibt sich für den Grüneisenparameter

$$\Gamma = \Gamma_i = - \frac{d \ln \omega_D}{d \ln V}$$

Unter der Annahme eines konstanten Poissonverhältnisses (definiert als das Verhältnis der rel. Durchmesserabnahme eines Drahtes zum rel. Längenzuwachs, wenn er gedehnt wird) erhält man für die Phononengeschwindigkeit [72]

$$c \sim v / \sqrt{\left. \frac{-\partial V}{\partial p} \right|_T} \quad (78)$$

und damit

$$\omega_D \sim \Theta_D \sim \frac{c}{V^{1/3}} \sim v^{2/3} / \sqrt{\left. \frac{-\partial V}{\partial p} \right|_T}$$

für den Grüneisenparameter ergibt sich

$$\Gamma_{\text{Sl}}(V, T) = - \frac{2}{3} - \frac{V}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \Big|_T / \frac{\partial P}{\partial V} \Big|_T$$

Mit etwas abgeänderten Annahmen für die Phononengeschwindigkeit  $c$  wurden von Dugdale-Mc Donald [73] und Vashchenko-Zubarev [74] ähnliche Formeln abgeleitet. Man kann alle drei in folgendem Ausdruck zusammenfassen:

$$\Gamma = - \frac{V}{2} \frac{\partial^2 (P V^{\frac{2m}{3}}) / \partial V^2}{\partial (P V^{\frac{2m}{3}}) / \partial V} + \frac{m-2}{3} \quad (79)$$

wobei gilt:

$m = 0$	Slater
$m = 1$	Dugdale-Mc Donald
$m = 2$	Vashchenko-Zubarev

Im Rahmen der Debye-Näherung ist es also möglich, ohne Kenntnis des interatomaren Potentials den Effekt der Anharmonizität näherungsweise aus dem Elektronendruck zu berechnen. Implizit beinhaltet dies eine teilweise Berücksichtigung der Elektron-Phonon Wechselwirkung.

Zharkov und Kalinin [18] argumentieren, daß der Zusammenhang (78) zwischen Phononengeschwindigkeit und Kompressibilität nicht für isotherme Werte  $\frac{\partial V}{\partial p}|_T$ , sondern für die entsprechenden adiabatischen Werte gilt. Für  $T = 0$  sind diese gleich. Deshalb hätte man in obiger Formel den Elektronendruck für  $T = 0$  einzusetzen. Vergleich mit experimentellen Ergebnissen zeigt jedoch, daß man bei Benutzung des T-abhängigen Grüneisenparameters bessere Übereinstimmung erhalten kann. Diese Diskussion wird in Kap. V.2 noch einmal aufgegriffen.

### IV.3 Rankine-Hugoniot Beziehung

#### IV.3.1 Gleichungen

Statistische Methoden (z.B. Diamantstempel) erlauben es, die  $T = 0$  Zustandsgleichung experimentell bis etwa 1 Mbar zu messen [75]. Für  $p > 1$  Mbar ist dies jedoch nur sehr begrenzt möglich. Mit Stoßwellenexperimenten, die auch zu viel höheren Drucken führen, läßt sich  $p(\rho, T)$  messen [76]. Die Rankine-Hugoniot Beziehungen bestimmen den thermodynamischen Zustand hinter der Stoßfront aus der Kenntnis des Zustandes vor der Stoßfront [77]. Sie werden aus den Erhaltungssätzen für Masse, Impuls und Energie abgeleitet.

Bezeichnet man mit

- $u_0$  Teilchengeschwindigkeit
- $\rho_0$  Dichte
- $p_0$  Druck
- $E_0$  Energie

vor dem Stoß, mit  $D$  die Geschwindigkeit der Stoßfront und mit  $u, \rho, p_H, E_H$  die entsprechenden Größen hinter der Stoßfront, so gilt:

$$\begin{aligned}(D - u) \rho &= (D - u_0) \rho_0 \\ p_H - p_0 &= \rho_0 (D - u_0)(u - u_0) \\ E_H - E_0 &= \frac{1}{2} (p_H + p_0) \left( \frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho} \right)\end{aligned}\tag{80}$$

Die letzte Gleichung wird allgemein mit Rankine-Hugoniot oder Hugoniot-  
beziehung benannt. Aus ihr folgt die Hugoniot- oder Stoßadiabate  
 $p_H(\rho)$ , die im Zustandsdiagramm Isentropen verschiedener Zustände  
verbindet.

Führt man mit  $u_s = D - u_0$  und  $u_p = u - u_0$  relative Stoß- und Teilchengeschwindigkeiten ein, so erhält man aus den beiden ersten Gleichungen

$$u_p = u_s \left( 1 - \rho_0 / \rho \right)$$

$$u_p^2 = (p_H - p_0) \left( \frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho} \right)$$

$$u_s^2 = (p_H - p_0) \frac{1}{\rho_0} \left( 1 - \rho_0 / \rho \right)^{-1}$$

Diese Größen  $u_s$  und  $u_p$  sind experimentell zugänglich und ein Abtragen  
der Punkte in einem  $u_p - u_s$  Diagramm erlaubt einen direkten Vergleich  
zwischen theoretischen und experimentellen Werten.

#### IV.3.2 Beispiel: Ideales Gas

Benutzt man

$$p = \rho k_B T, \quad E = \frac{k_B T}{\gamma - 1} = \frac{f}{2} k_B T$$

mit dem Adiabatenexponenten  $\gamma = \frac{f+2}{f}$ , worin  $f$  die Zahl der Freiheitsgrade symbolisiert, so erhält man aus (80):

$$p_H = p_0 \frac{\rho}{\rho_0} \left[ 1 + \frac{\rho_0^2 - \rho^2}{\rho \rho_0} \frac{2(\gamma - 1)}{2 + (\gamma - 1)(1 - \rho/\rho_0)} \right]$$

und für  $p \gg p_0$  eine maximale Kompression

$$\rho_{\max} / \rho_0 = \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} = f + 1$$

Ein einkomponentiges Gas kann man also in einem Stoß höchstens vierfach komprimieren. Dies ist zur Illustration in Abb. 22 gezeigt.

Zum Vergleich ist schematisch die Hugoniotkurve eines Festkörpers eingezeichnet (- - -). Die geringe Kompressibilität verhindert anfangs eine starke Verdichtung. Bei sehr starker Druckeinwirkung erlaubt der Potentialeinfluß als "innerer Freiheitsgrad" eine Kompression  $\rho/\rho_0 > f+1$ . Im Limes  $p/p_0 \rightarrow \infty$  erreicht man durch den gleichzeitigen Temperaturanstieg bedingt den idealen Gasbereich; die Materie ist vollständig ionisiert.

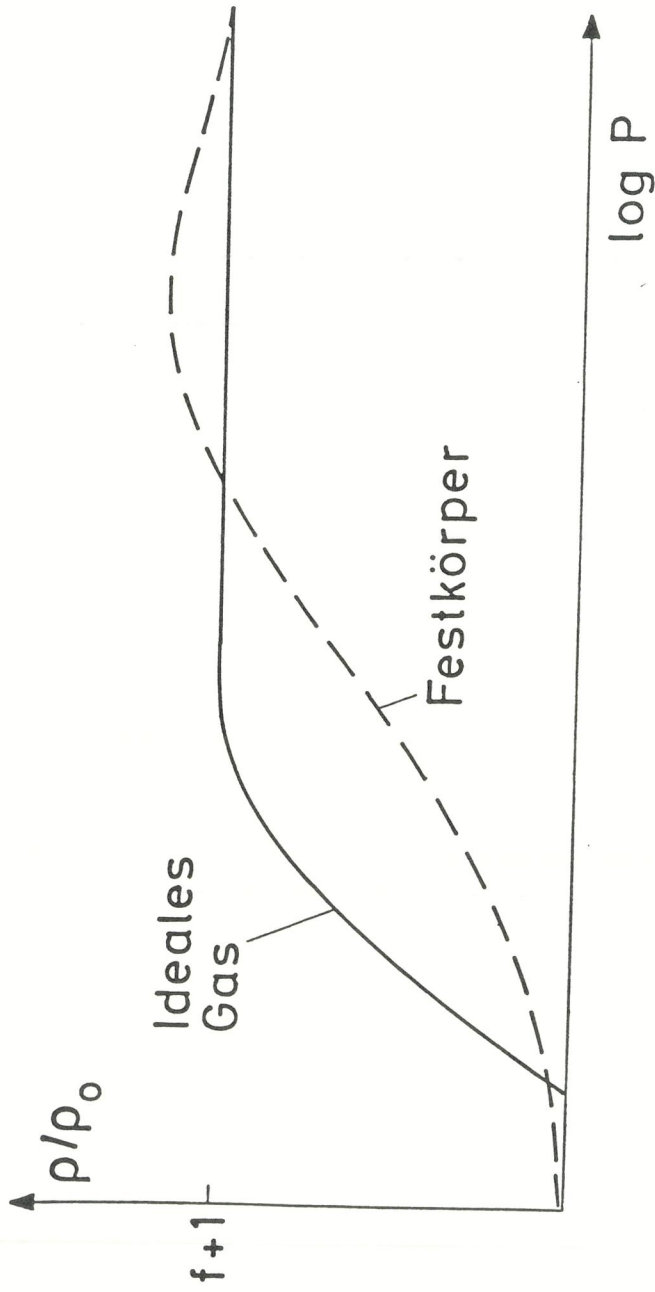


Abb. 22:  
Skizzierung der Hugoniotkurven für ideales Gas (—) und Festkörper  
(- - -). Erklärung im Text.

V. Lithium

V.1 Zustandsgleichung für  $T = 0$

V.1.1 Allgemeine Diskussion

In Abb. 23 zeigen wir unsere Ergebnisse für die Lithium Zustandsgleichung als Vergleich zwischen quantenmechanischer (ASW) und quantenstatistischer (QSM) Rechnung. Es zeigt sich gute Übereinstimmung für Drucke bereits ab 30 Mbar. Dieses neue Resultat ist überraschend, da nach allgemeiner Abschätzung [78] die statistische Theorie (Thomas-Fermi und Korrekturen) erst ab Drucken um  $e^2/a_B^4 \cong 300$  Mbar quantitativ gültig sein sollte und gerade Lithium mit nur drei Elektronen als kein besonders geeigneter Kandidat für die statistische Beschreibung erscheint. Für die gute Übereinstimmung sind die Gradientenkorrekturen, die im QSM selbstkonsistent berücksichtigt werden, wesentlich. In einer früheren Arbeit von Ross [79] für Lithium, in der ebenfalls eine Bandstrukturrechnung (nach LMTO-Verfahren [13]) mit Resultaten des Thomas-Fermi-Dirac Modells (nur Austauschkorrekturen berücksichtigt) verglichen wurde, ergab sich Übereinstimmung erst für Drucke  $p > 600$  Mbar. Im Druckbereich unter 30 Mbar weichen die ASW- und QSM-Resultate deutlich voneinander ab. Abb. 23 zeigt zwei Versionen des QSM-Modells, die sich im Korrelationspotential (siehe Kap. III.4) unterscheiden. Dieses ist einmal berücksichtigt (— · — · —), das andere mal nicht (— — —). Die genaue Wahl des Korrelationspotentials spielt eine große Rolle für alle Vielelektronen-Rechnungen - also in gleicher Weise für die quantenmechanischen Rechnungen wie für das statistische Modell - und führt in manchen Systemen zu erheblichen, quantitativen Unterschieden im Bereich nahe der Festkörperdichte. Wie man aus Abb. 23 sieht, bewirkt es stärkere Bindung. Die Unterschiede nehmen jedoch im Bereich höherer Kompression, der in dieser Arbeit interessiert, ab. Insgesamt ergibt das QSM eine zu starke Bindung der Elektronen (zu niedriger Druck), während das einfache Thomas-Fermi-Modell (ohne Korrekturen), das in Abb. 23 ebenfalls wiedergegeben ist, generell zu hohe Drucke liefert. Die beiden Versionen des statistischen Modells schließen die exaktere (aber auch numerisch wesentlich aufwendigere) ASW-Rechnung ein.

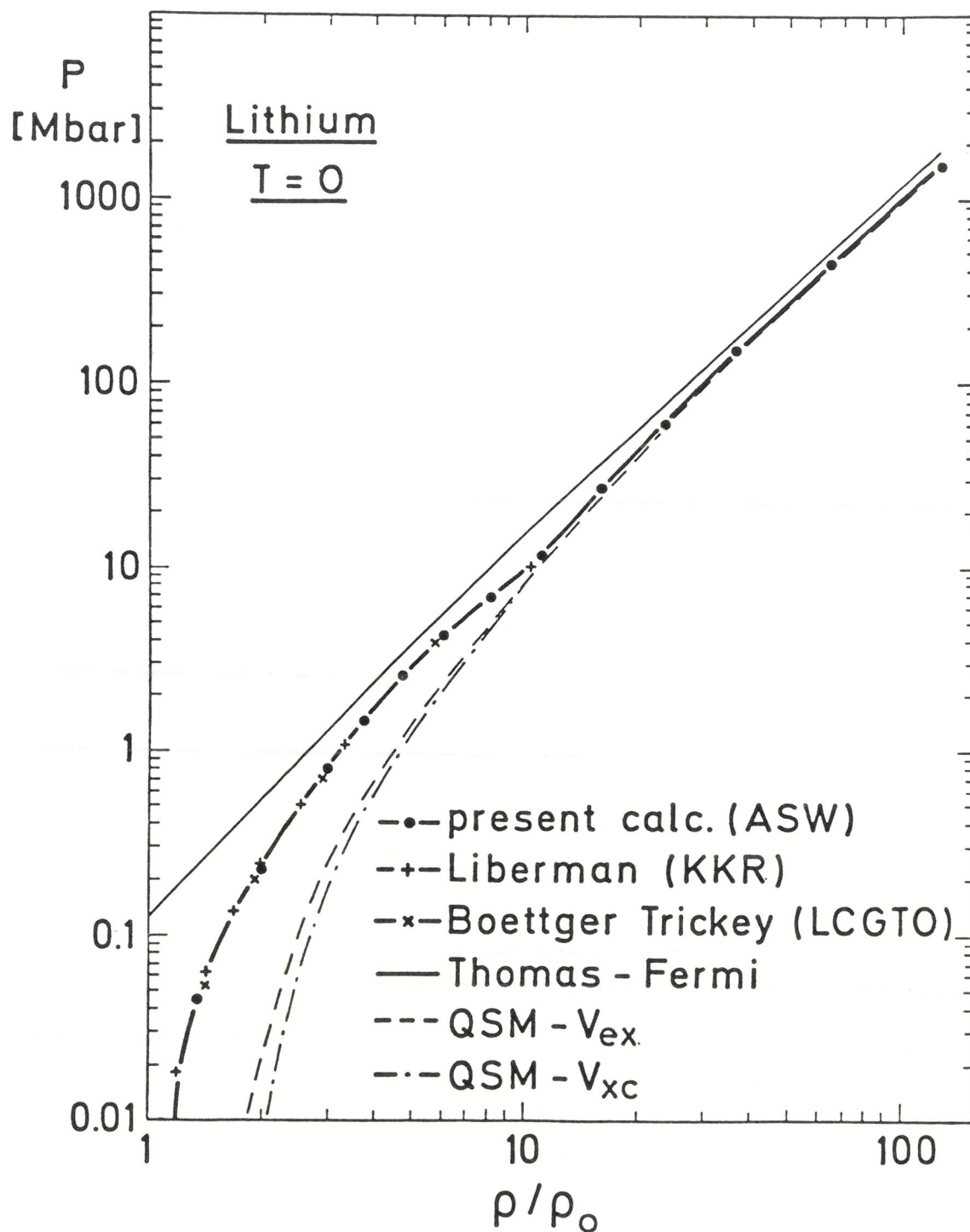


Abb. 23:

$T = 0$  Zustandsgleichung für Lithium. Die dicke Kurve verbindet die Ergebnisse von Bandstrukturrechnungen; dünne Linie: Ergebnisse des stat. Modells.

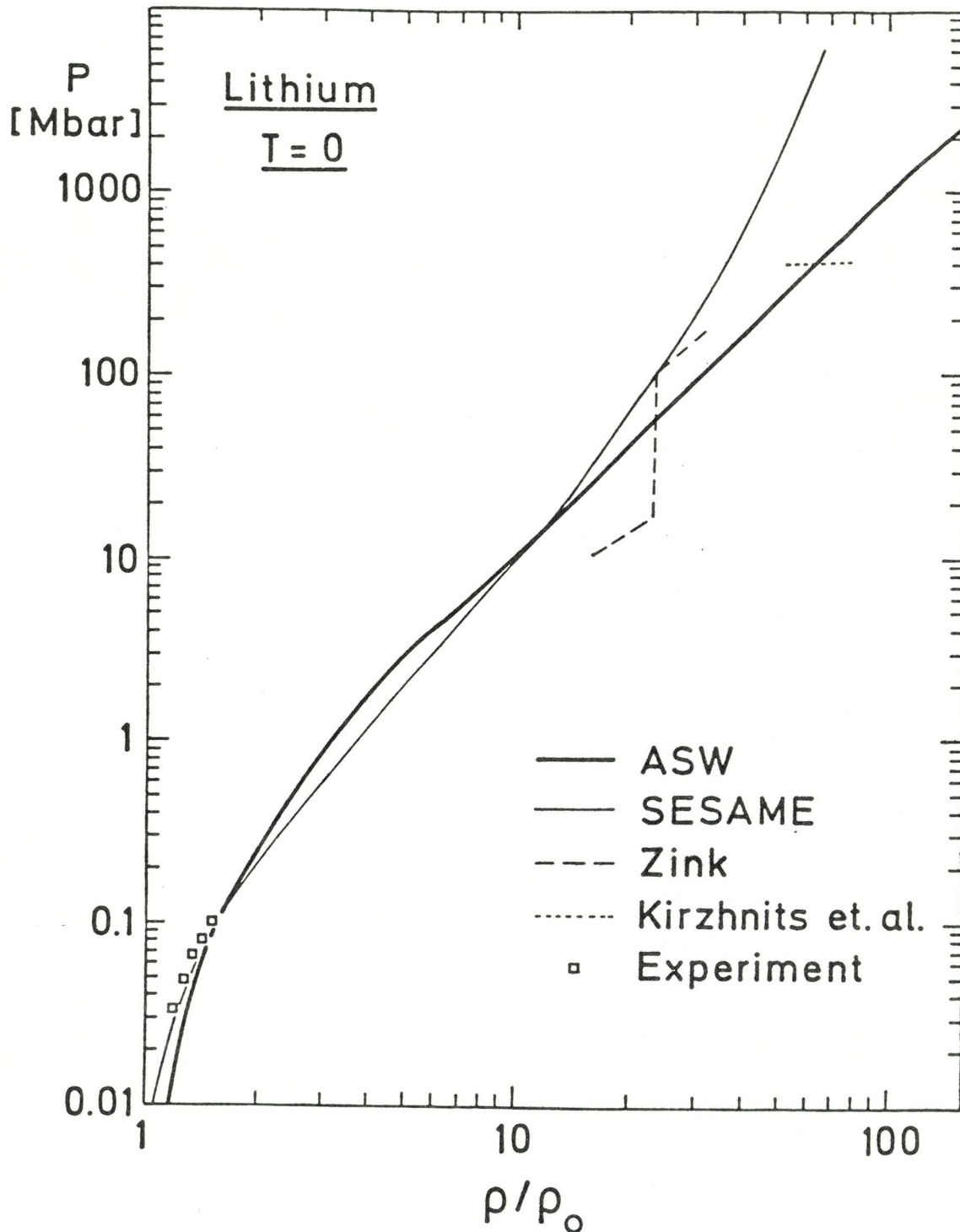


Abb. 24:

Vergleich der ASW-Zustandsgleichung mit experimentellen Werten (statisch; [82]). Dünne Kurve: SESAME-Zustandsgleichung. Mit eingezeichnet sind zwei Versuche, die Druckionisation in einfacher Weise zu berücksichtigen: Der Drucksprung von Zink und der Phasenübergang von Kirzhnits et al.

Die quantenmechanische Rechnung zeigt eine starke Struktur im Bereich um 10 Mbar. Sie äußert sich in einer Abflachung des Druckanstiegs. Eine genaue Analyse des zugrundeliegenden elektronischen Strukturübergangs geben wir in Abschnitt V.1.2. Zusätzlich zu unseren ASW-Resultaten sind in Abb. 23 einige Ergebnisse völlig unabhängiger Bandstrukturrechnungen eingetragen. Es sind ältere Resultate von Liberman [80] (Greensfunktionsmethode; KKR) im Druckbereich bis 10 Mbar und Ergebnisse von Boettger und Trickey [81] (LCGTO Methode, nicht muffin-tin) im Druckbereich bis 3 Mbar. Die ausgezeichnete Übereinstimmung der verschiedenen Rechnungen gibt einen starken Hinweis auf ihre Gültigkeit.

In Abb. 24 wird das ASW-Ergebnis mit experimentellen Werten [82] verglichen. Sie sind für kaltes Lithium aus statischen Messungen nur bis zu Drucken von 100 kbar bekannt. Sie liegen sichtbar über der gerechneten  $T = 0$  Isotherme. Boettger und Trickey [81] zeigten, daß für  $\rho \cong \rho_0$  die Diskrepanzen zu den gemessenen Werten auf das Austausch-Korrelationspotential zurückzuführen sind. Bei Vernachlässigung des Korrelationspotentials erreichten sie gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Unsere ASW-Rechnung benutzt das Austausch-Korrelationspotential von Barth-Hedin [65]. Die ASW-Resultate werden in Abb. 24 außerdem mit der SESAME-Zustandsgleichung [17] verglichen. SESAME bezeichnet eine umfassende Sammlung von Zustandsgleichungen im Hochdruckbereich, die in Los Alamos vor allem für den praktischen Gebrauch, u.a. für hydrodynamische Rechnungen auf dem Gebiet der Inertialfusion, entwickelt wurden und in Tabellenform von dort erhältlich sind. Sie werden zur Zeit von vielen Gruppen benutzt. Die Tabellen basieren auf Interpolationen von Messungen und verschiedenen theoretischen Modellen, jedoch ist die genaue Erzeugung einzelner Tabellen nicht öffentlich bekannt. Die  $T = 0$  SESAME-Daten für Lithium in Abb. 24 zeigen gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten (an die sie möglicherweise angepaßt wurden), aber starke Abweichungen von den quantenmechanischen Rechnungen im Bereich  $p > 300$  kbar. Bei sehr hoher Verdichtung ( $\rho/\rho_0 > 10$ ) steigt der SESAME-Druck über die ASW- und TF-Werte, schließlich sogar über den Druck des freien Fermi-Gases (vgl. Kap. II.2) und nimmt damit einen unphysikalischen Verlauf.

Zusätzlich sind in Abb. 24 Vorhersagen aus theoretischen Modellen eingesetzt, in denen eine explizite Berücksichtigung von Schaleneffekten versucht wurde und die in Kap. 11.6 besprochen wurden. Die Grundidee dieser Versuche ist, daß bei zunehmender Kompression diskrete atomare Niveaus in das Kontinuum gedrückt werden (Druckionisation) und dieser Übergang sich als Diskontinuität in der Zustandsgleichung zeigen sollte. Zink [9] erhält für Lithium einen Drucksprung von nahezu 80 Mbar bei  $\rho/\rho_0 \cong 22$ . Kirzhnits [8] sagt für jedes Niveau, das ins Kontinuum gedrückt wird, einen Phasenübergang 1ter Ordnung voraus (Verdichtung bei konstantem Druck). Beide Konstruktionen sind unrealistisch. Wie in Abb. 25 weiter unten gezeigt wird, verbreitern sich die Rumpfniveaus bei Kompression kontinuierlich und ein scharfer Übergang vom diskreten ins kontinuierliche Spektrum kann nicht isoliert werden. Entsprechend zeigt die Bandstrukturrechnung keinerlei Anomalie, die diesem anschaulichen Bild zugeschrieben werden könnte. Hier zeigt sich, wie wichtig eine vollständige quantenmechanische Behandlung für dieses Problem ist.

#### V.1.2 Anomalie aufgrund der Elektronenumordnung

Um die Struktur in der Zustandsgleichung bei 4-10 Mbar zu verstehen, eignet sich die Aufschlüsselung von Druck und Valenzladung nach Drehimpulsbestandteilen, wie dies im ASW-Verfahren möglich ist [83]. In Abb. 25 ist das druckinduzierte Aufspalten des 1s-Niveaus sowie das Verbreitern und Hochwandern der Valenzbänder zu sehen. Die Bandgrenzen wurden über Wigner-Seitz Randbedingungen durch Lösen der Schrödingergleichung mit dem selbstkonsistenten Potential der ASW-Rechnung bestimmt. Die Fermienergie ist durch Punkte gekennzeichnet. Alle Energien sind auf das Maximum des Coulomb-Potentials zwischen den Gitterionen bezogen. Im quasiklassischen Bild ist dies die Grenze zwischen diskretem und kontinuierlichem Spektrum. In der ASW-Rechnung erreicht die Oberkante des verbreiterten 1s Niveaus diese Grenze bei  $\rho/\rho_0 \cong 20$ , hat bei dieser Dichte allerdings bereits eine Breite von 2 Ry. Die Unterscheidung zwischen diskretem und kontinuierlichem Spektrum verwischt sich also. Ein klareres Bild von der Druckionisation des 1s-Niveaus ergibt sich aus Abb. 26. Dort ist die radiale Ladungsverteilung  $4\pi r^2 n(r)$  für verschiedene Kompressions-

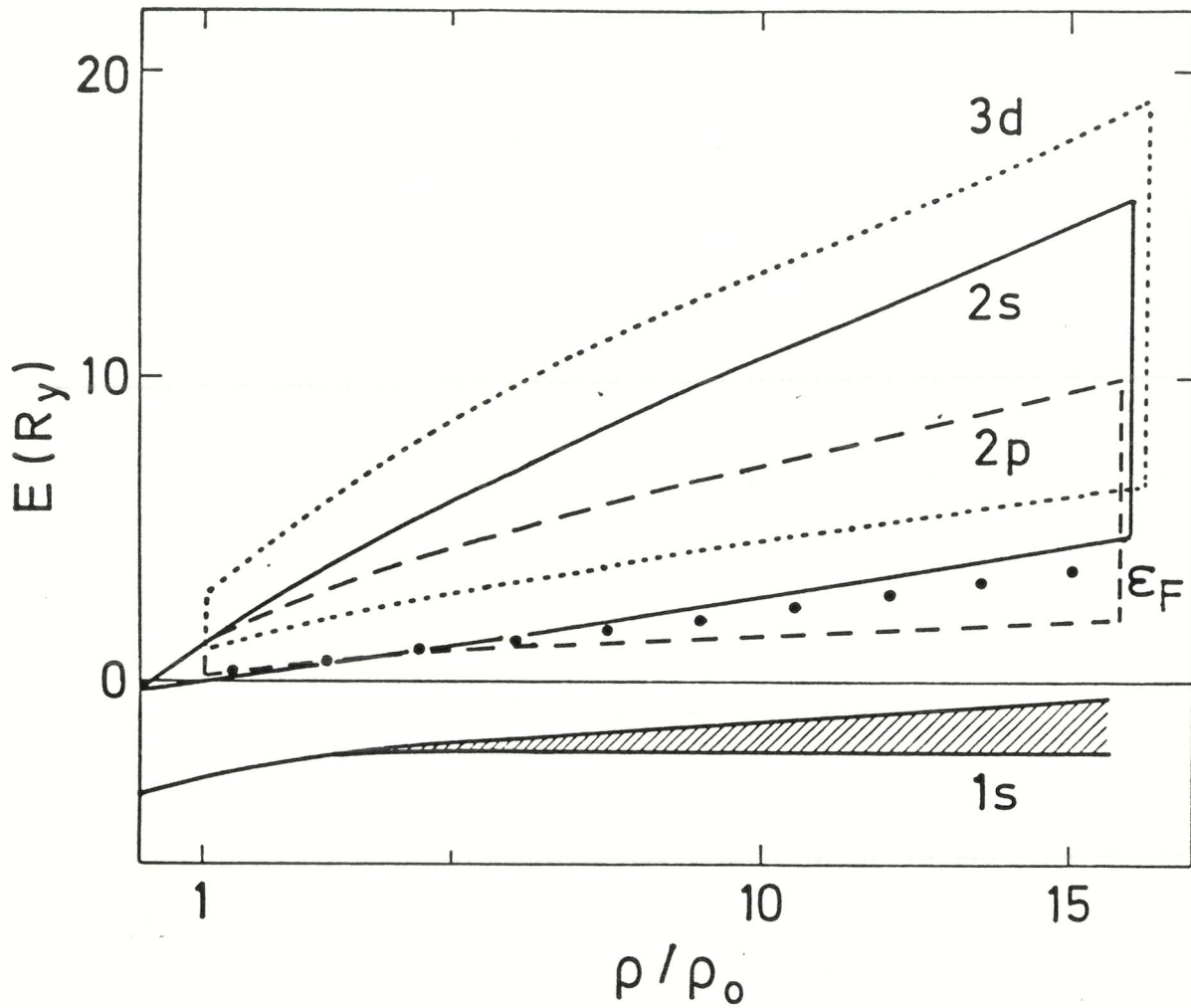


Abb. 25:

Unhybridisierte Li-Energiebänder bei Kompression. Die Bandkanten sind durch Wigner-Seitz Randbedingungen bestimmt. Die Punkte kennzeichnen die Fermienergie.

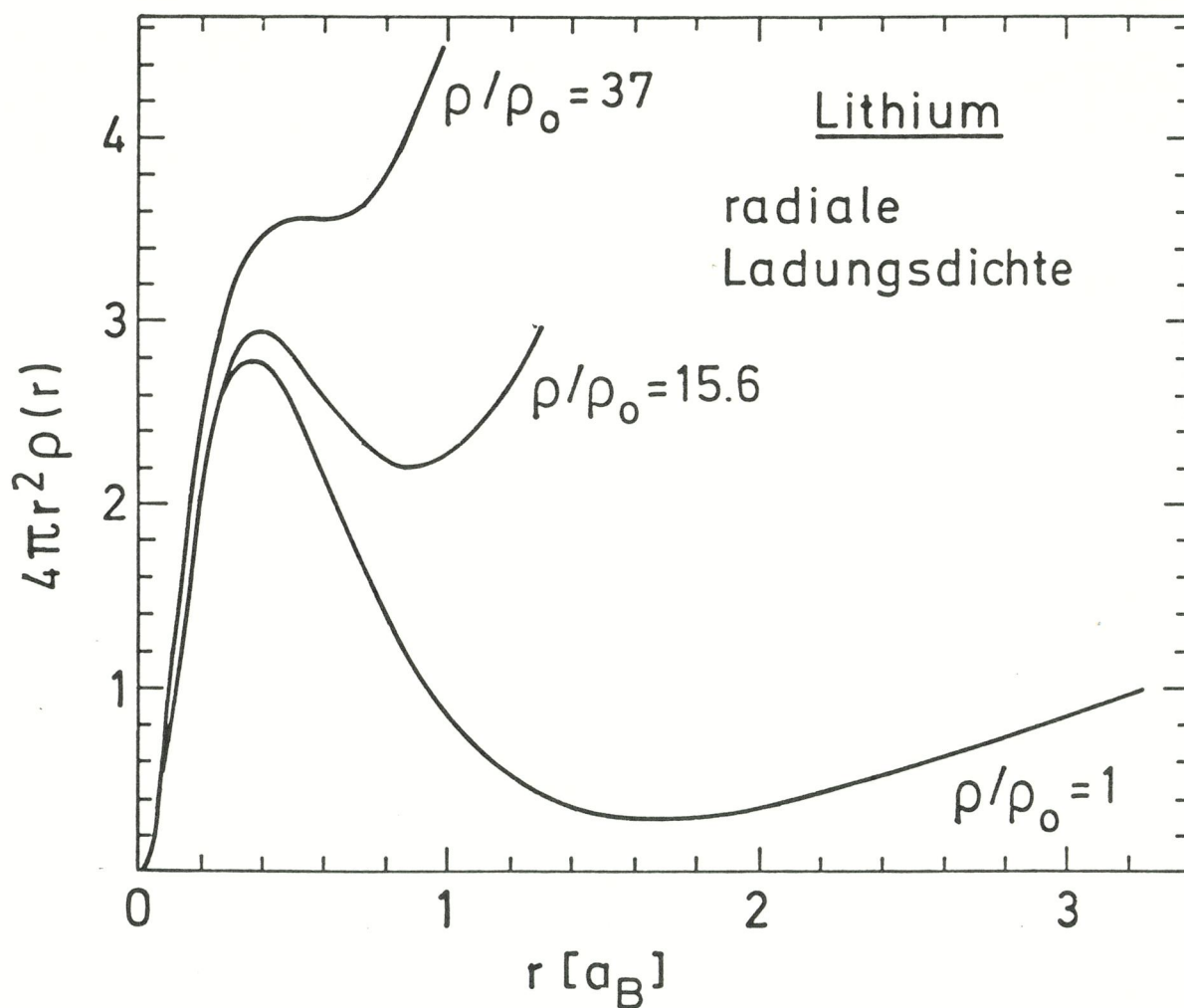


Abb. 26:

Radiale winkelintegrierte Ladungsdichte bei verschiedenen Kompressionen. Für  $\rho/\rho_0 = 37$  ist keine Lokalisierung der 1s-Elektronen auf den inneren Atombereich mehr gegeben.

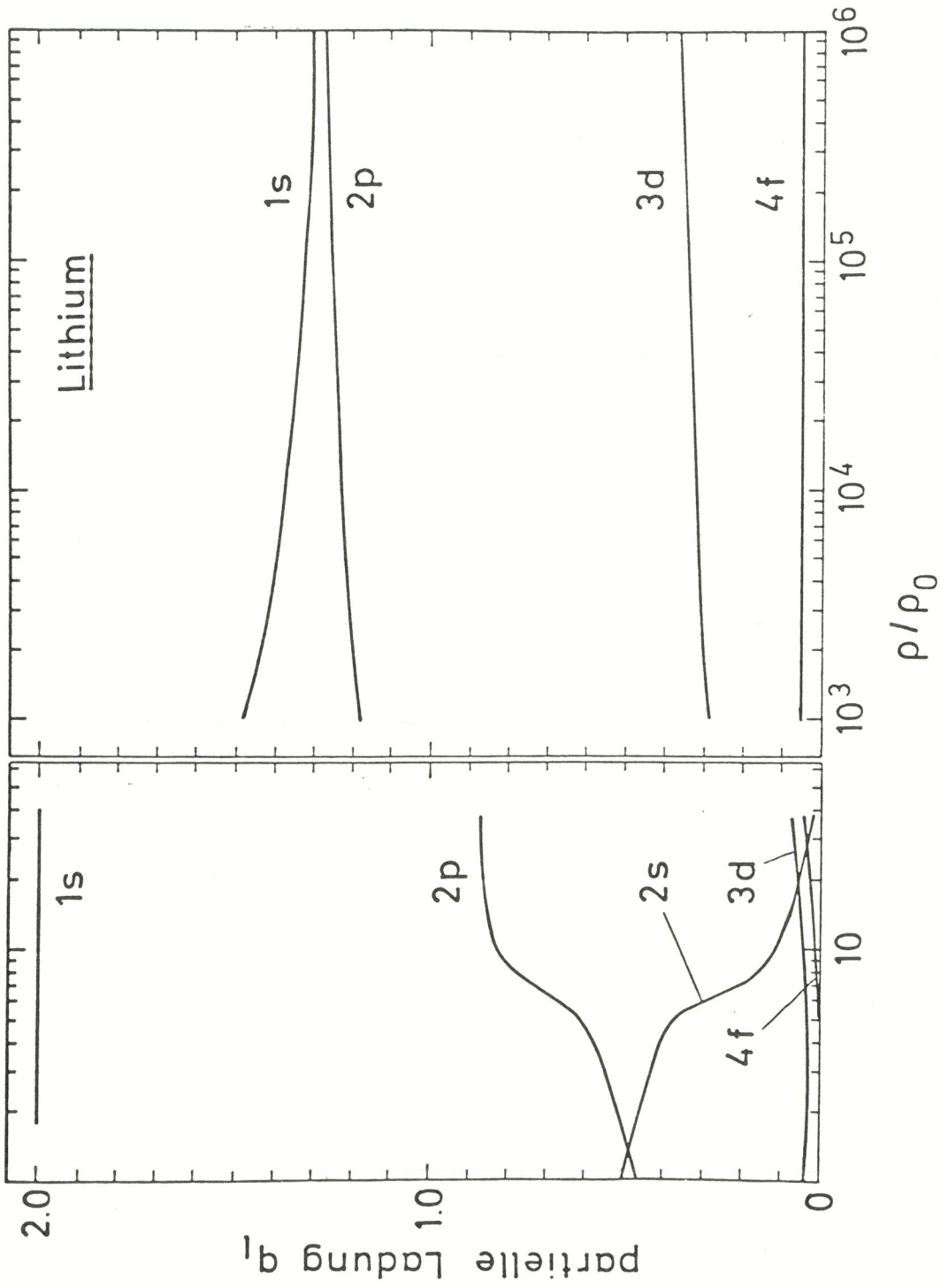


Abb. 27:  
Partielle Ladungen als Funktion der Kompression. Im linken Teil wird die Valenzbandumordnung gezeigt. Im rechten Teil sieht man das asymptotische Erreichen der Werte des freien Elektronengases.

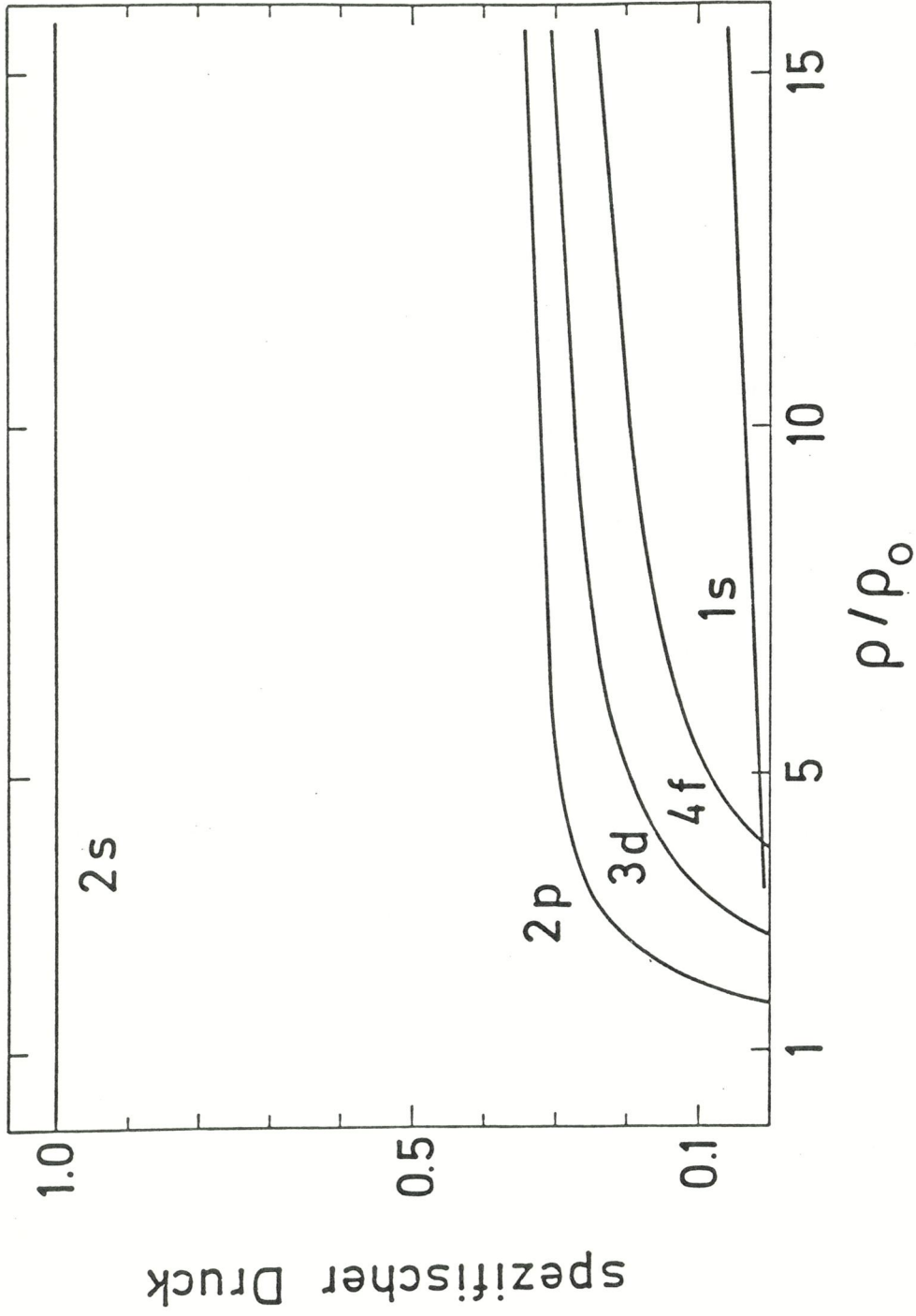


Abb. 28:  
Spezifischer Druckbeitrag der verschiedenen Bänder normalisiert auf Ladung 1 und relativ zum 2s-Druckbeitrag.

grade gezeigt. Man sieht, daß man bis zu  $\rho/\rho_0 = 37$  von einer Lokalisierung der 1s-Ladung sprechen kann, die sich jedoch bei höherer Verdichtung auflöst.

Weiter sieht man in Abb. 25, daß mit zunehmender Kompression das 2p Band sich relativ zum 2s und 3d Band erniedrigt. Als eine Konsequenz ändert sich die Besetzung der Valenzbänder. Dies wird an den partiellen Ladungen in Abb. 27 deutlich. Bei  $\rho \cong \rho_0$  sind 2s- und 2p-Ladung fast gleich. Unter Kompression entvölkert sich das 2s-Band allmählich zugunsten der höheren Drehimpulse. Bei 10-facher Verdichtung hat das Valenzelektron hauptsächlich p-Charakter. Die Zustandsgleichung reagiert auf diese Umordnung sehr sensitiv, da ein Elektron mit s-Charakter - zumindest bei vergleichbarer Energie - stärker zum Druck beiträgt als ein p-Elektron. Dies läßt sich auf die größere radiale Ausdehnung des s-Zustandes zurückführen [84]. Der spezifische Partialdruck der verschiedenen Bänder (Druckbeitrag eines Elektrons im jeweiligen Band) relativ zum spezifischen 2s-Druck in Abb. 28 zeigt, daß im betrachteten Bereich ein 2s-Elektron etwa dreimal so stark zum Druck beiträgt wie ein 2p-Elektron. Dies erklärt den den Druck senkenden Einfluß der elektronischen Umordnung auf die Zustandsgleichung.

Die hier gefundene Absenkung eines Bandes mit höherem Drehimpuls relativ zu solchen mit niedrigem Drehimpuls ist nicht beschränkt auf Lithium, sondern wird generell bei Kompression beobachtet. In Kap. VI wird dies für Aluminium gezeigt. Eine allgemeine Betrachtung zeigt, daß beim Übergang vom freien Atom zum Fermigas eine solche Umordnung notwendigerweise eintreten muß. Die Partialwellenzerlegung des freien Fermigases wurde in Kap. II.2 besprochen und die entsprechende Verteilung der Elektronen auf Drehimpulse in Abb. 2 und hier für Lithium in Tabelle I. In der Tat gehen die mit ASW berechneten Partialladungen bei sehr hoher Verdichtung in die Grenzwerte des Fermigases über, wie im rechten Teil von Abb. 27 für den speziellen Fall Lithium gezeigt ist. Im freien Atom sind aufgrund des Potentialeinflusses systematisch die niedrigen Partialwellen energetisch begünstigt.

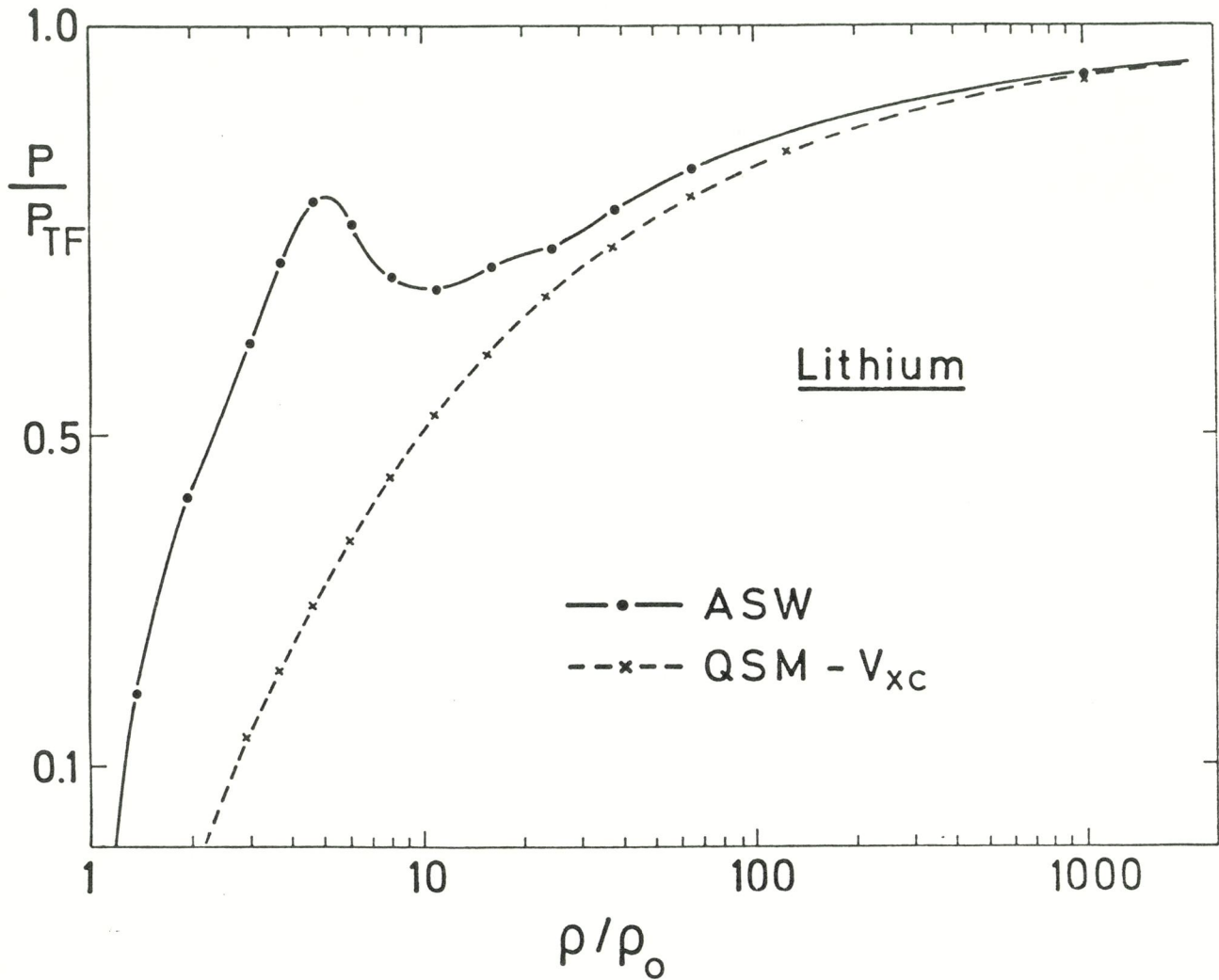


Abb. 29:

ASW-Druck relativ zum TF-Druck. Die Druckoszillation ist der Valenzbandumordnung  $2s \rightarrow 2p$  zuzuschreiben. Für hohe Kompression geht der ASW-Druck in den QSM-Druck (---x---) über.

$E[\text{Ry}]$

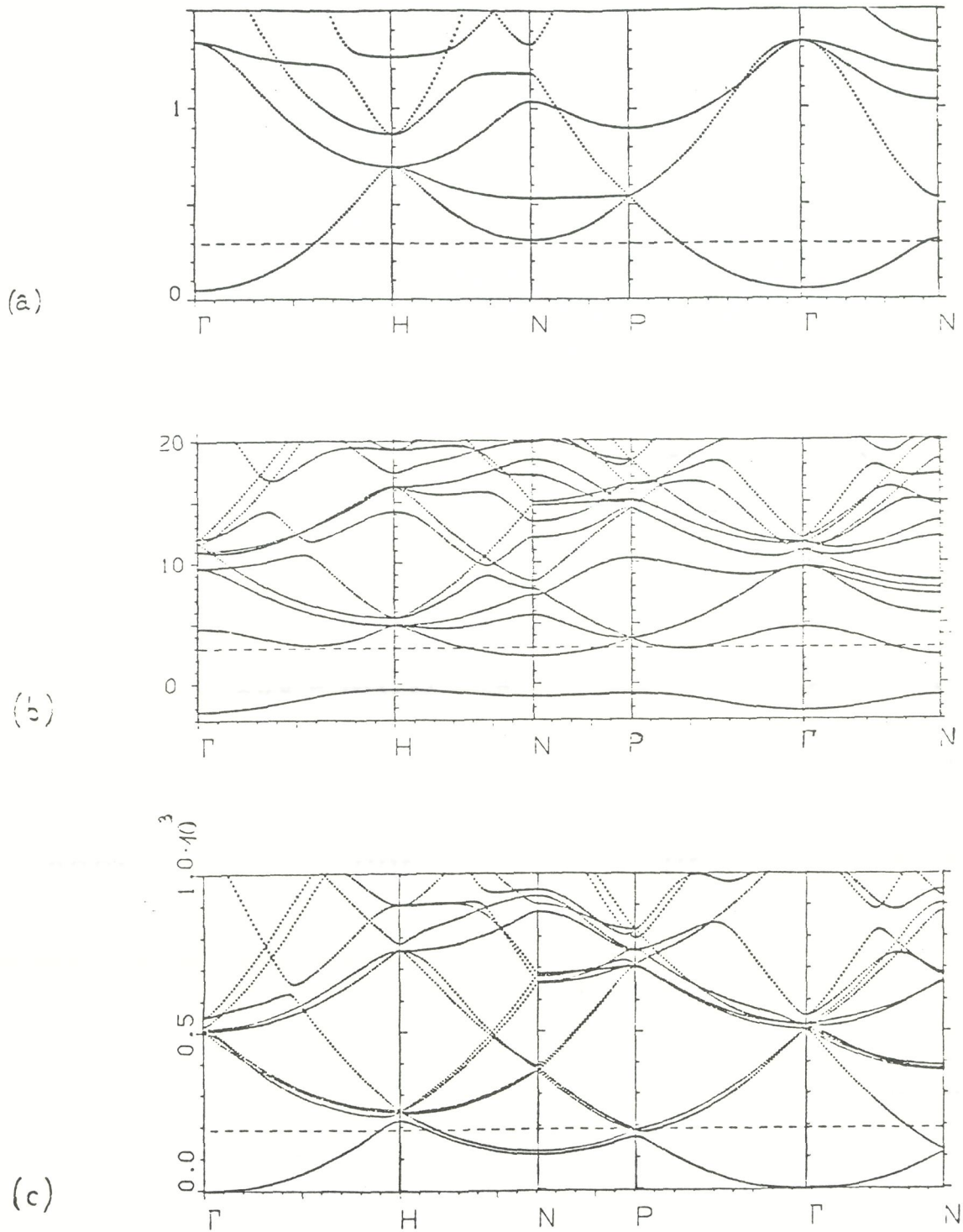


Abb. 30:

Energiebänder entlang der Symmetrielinien der bcc-Brillouinzone.

(a) bei  $\rho = \rho_0$ , (b) bei  $\rho/\rho_0 = 15,6$  (c) bei  $\rho/\rho_0 = 4600$ .

### V.1.3 Hochdruck-Limes

Die Druckanomalie wird deutlicher, falls man den Druck relativ zum TF-Druck zeichnet. Dies sieht man in Abb. 29. Die Punkte kennzeichnen ASW-Resultate. Im Bereich  $4 \leq \rho/\rho_0 \leq 10$  nimmt die Druckdifferenz zu bevor sie sich ab  $10 \leq \rho/\rho_0$  wieder langsam verringert. Die Kreuze (x) geben das monotone Verhalten des QSM-Druckes. Bei etwa 1000-facher Kompression ist er fast mit dem ASW-Druck identisch. Im Limes höchster Verdichtung gehen die Kurven in die TF-Kurve und später in die des freien Elektronengases, wie oben schon angesprochen wurde, über.

Dieser Übergang vom Festkörper zum freien Fermigas wird in Abb. 30 verdeutlicht. Es sind die Energiebänder für verschiedene Dichten im  $\vec{k}$ -Raum (Schnitte entlang der Symmetrielinien in der Brillouin-Zone) geplottet. Bild (a) zeigt  $E(\vec{k})$  bei normaler Festkörperdichte ( $\rho_0 = 0,53 \text{ g/cm}^3$ ). Das 1s-Rumpfniveau liegt mit  $E_{1s} \cong -3,5 \text{ Ry}$  noch außerhalb des Rahmens. Als Energienullpunkt wurde das Maximum des Potentials im Zwischenraum gewählt. In Bild (b), das die Energiebänder bei 15,6-facher Kompression zeigt, erkennt man das parabelförmige Aufspalten des 1s-Niveaus. Gleichzeitig invertiert das unterste Valenzband mit 2s-Charakter bei  $\Gamma$ . Bei  $\rho/\rho_0 \cong 4600$  in Bild (c) ist das 1s-Band mit 2p3d4f hybridisiert. Die  $E(\vec{k})$ -Kurven zeigen fast das Verhalten des freien Elektronengases [85]. Der Potentialeinfluß äußert sich noch am Aufspalten der Bänder entlang der Symmetrielinien H-N-P.

### V.1.4 Details zur ASW-Rechnung

Es wurden alle ASW-Rechnungen skalarrelativistisch und paramagnetisch durchgeführt. Für Austausch und Korrelation wählten wir das Potential von Barth-Hedin's [65].

Im Bereich  $1 \leq \rho/\rho_0 \leq 4.63$  führten wir eine Stabilitätsuntersuchung bzgl. der Gitter-Strukturen mit bcc-, hcp- und fcc-Symmetrie durch. Die Ergebnisse sind in Tab. II gelistet. Als Festkörperdichte wurde der experimentelle Wert  $\rho_0 = 0.53 \text{ g/cm}^3$  einer bcc-Gitterkonstanten  $a = 6,6 a_B$  entsprechend benutzt. Das ASW-Verfahren berechnet den Gleichgewichtswert zu  $a = 6,42 a_B$ . Diese auf das Korrelationspotential

Tabelle I

Partielle Ladungen des freien Elektronengases  
für  $Z = 3$  (Gleichung (6))

$q_s$	$q_p$	$q_d$	$q_f$	$q_g$
1,296	1,275	0,370	0,054	0,005

Tabelle II

Vergleich von Energie, Enthalpie und Druck von  
Lithium für verschiedene Strukturen;  $\rho_0 = 0,53 \text{ g/cm}^3$ ;  $T = 0 \text{ eV}$ .

Gitter $\rho/\rho_0$	bcc			fcc			hcp		
	-E(Ry)	-H(Ry)	p(kbar)	-E(Ry)	-H(Ry)	p(kbar)	-E(Ry)	-H(Ry)	p(kbar)
1	14.8360	14.8507	-15.05	14.8362	14.8515	-15.64	14.8363	14.8516	-15.68
1.95	14.8094	14.6976	223.4	14.8106	14.7014	218.3	14.8106	14.7008	219.5
2.92	14.7416	14.4862	761.7	14.7443	14.4931	749.4	14.7441	14.4917	752.8
3.64	14.6715	14.2935	1408	14.6754	14.3016	1393	-	-	-
4.63	14.5672	14.0252	2567	14.5729	14.0350	2547	-	-	-

zurückführbare Diskrepanz wurde in Abschnitt V.1.1 bereits besprochen. Der Phasenübergang  $hcp \rightarrow fcc$  bei  $\rho/\rho_0 \cong 2$  ist in guter Übereinstimmung mit LMTO-Resultaten von Skriver [86]. Für einige Dichtewerte überprüften wir unsere Ergebnisse, indem wir den Energieunterschied über das "Force-Theorem" [87] auf die Differenz der Valenzbandenergien zurückführten und diese miteinander verglichen. Dies bestätigte ebenfalls den  $hcp \rightarrow fcc$  Phasenübergang.

Die Rechnungen zur Strukturuntersuchung wurden jeweils mit verschiedenen Stützpunktzahlen (bis zu 2480  $\vec{k}$ -Punkte) in der Brillouin-Zone für bcc-, hcp- und fcc-Symmetrie durchgeführt, um die Konvergenz sicherzustellen. Als Bänder wurden 2s, 2p und 3d Niveau behandelt. Man sollte im Auge behalten, daß die Feinheiten der Gitterstruktur für die Zustandsgleichungen im Hochdruckbereich, die im Zentrum dieser Arbeit stehen, eine völlig untergeordnete Rolle spielen [88]. Es wurde deshalb den Hochdruckrechnungen im Mbar-Bereich eine einheitliche Gitterstruktur, die bcc-Phase, zugrundegelegt.

## V.2 Temperaturabhängige Zustandsgleichung

In diesem Abschnitt werden neue Resultate für die Lithium Zustandsgleichung bis  $T = 10$  eV gezeigt. Zur Bestimmung des elektronischen Anteils benutzten wir die ASW-Methode. Der Beitrag des Gitters zur Zustandsgleichung wurde mit der in Kap. IV.2 besprochenen Mie-Grüneisen-Gleichung in der Debye-Näherung berechnet. Da die Anwendung beider Methoden für hohe Temperaturen fragwürdig wird, beschränken wir unsere Rechnungen auf  $T \leq 10$  eV.

Im Folgenden werden elektronischer Anteil (Kap. V.2.1) und Gitteranteil (Kap. V.2.2) getrennt behandelt. In einem dritten Abschnitt wird die Hugoniotkurve unter verschiedenen Annahmen über den Grüneisenparameter berechnet und mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Dabei zeigen sich die Rechnungen als sehr sensitiv bzgl. des Grüneisenparameters. Zusätzliche experimentelle Ergebnisse im Bereich 1-10 Mbar wären nützlich, um eine Auswahl unter den theoretischen Modellen zu treffen.

### V.2.1 Elektronischer Beitrag

Der elektronische Beitrag zur Zustandsgleichung wird in Abb. 31 gezeigt. Es sind die Isothermen für  $T = 0$  eV, 1 eV, 2 eV, 5 eV und 10 eV eingezeichnet. Für  $\rho \cong \rho_0$  erhält man einen deutlichen thermischen Druckbeitrag. Er nimmt für starke Kompression relativ ab, und die Isothermen münden schließlich in den  $T = 0$  Entartungsdruck. Im Bereich 3-8 facher Verdichtung zeigen die Isothermen für 1 eV und 2 eV ein anomales Verhalten, da sie unter die  $T = 0$  Isotherme fallen. In diesem Bereich nimmt also der elektronische Druck mit zunehmender Temperatur ab. Dies ist deutlicher im Einschub von Abb. 31 zu sehen, in dem einige  $p(T)$  Kurven bei konstanter Dichte gezeigt sind. Die Druckanomalie tritt nur in der elektronischen Komponente auf; wie wir später noch sehen (Kap. V.2.2), verhält sich der Gesamtdruck normal ( $\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{\rho} > 0$ ).

Das Verhalten des thermischen Elektronendruckes läßt sich interpretieren in Zusammenhang mit der elektronischen Umordnung, die zur Abflachung der  $T = 0$  Isotherme in diesem Dichtebereich führt und die wir bereits in Kap. V.1.2 diskutiert haben. Der thermische Druck hat die Tendenz, die Schulter der  $T = 0$  Isotherme abzubauen. Bei etwa 4,6 facher Kompression ist das  $2s$ -Band für  $T = 0$  noch gut besetzt ( $q_{2s} \cong 0,4$ ). Mit zunehmender Temperatur werden höherliegende Energieniveaus besetzt. Dies äußert sich hier in einer Entleerung des  $2s$ -Bandes zugunsten des  $2p$ -Bandes. Wegen des geringeren spezifischen Druckes des  $p$ -Bandes führt diese Umordnung zur berechneten Druckreduzierung. Für  $\rho/\rho_0 = 4,63$  tritt die Absenkung im Temperaturbereich  $0 < T < 4$  eV ein (siehe Einschub in Abb. 31). Darüber erhält man wieder normales Druckverhalten. Bei stärkerer Verdichtung ( $\rho/\rho_0 = 15,6$ ) ist für  $T = 0$  fast die gesamte Valenzladung auf die  $p$ -Niveaus konzentriert. Durch thermische Anregung wird jetzt das  $s$ -Band stärker besetzt als für  $T = 0$ . Dies führt aber zu normalem Verhalten und starkem Druckanstieg. Im Einschub von Abb. 31 erkennt man, daß die zwei Isochoren mit normalem Temperaturverhalten ( $\rho/\rho_0 = 1,95$  und  $\rho/\rho_0 = 15,6$ ) quadratisch mit der Temperatur anwachsen. Dies bestätigt die Näherungsformel des thermischen Druckes, die man für kleine Temperaturen durch Entwicklung der Fermifunktion erhält:  $\Delta P \sim \rho^1 (E_F) T^2$ . Im Bereich der Anomalie für  $\rho/\rho_0 = 4,63$  weicht der Druckbeitrag dagegen stark vom quadratischen Verhalten ab.

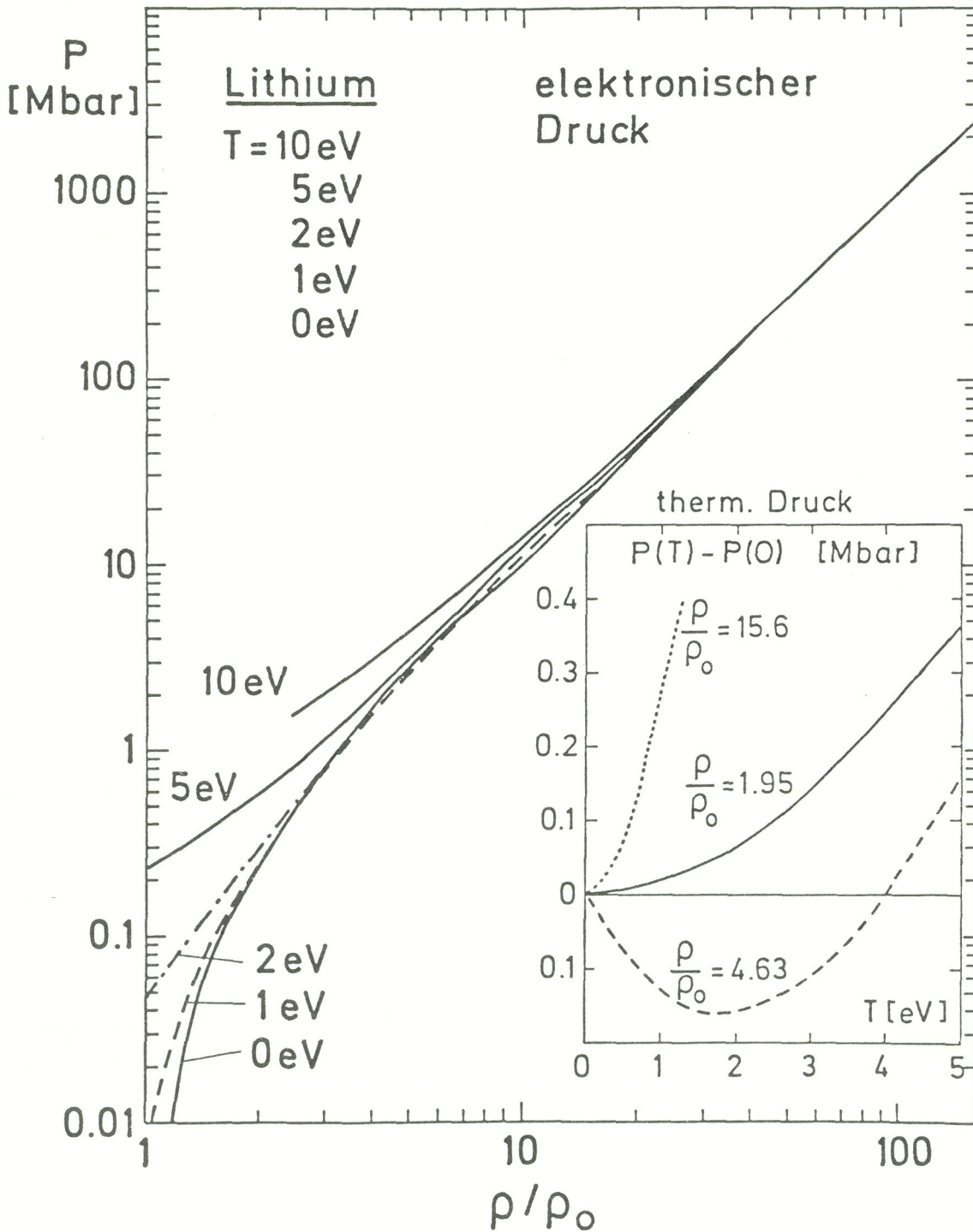


Abb. 31:

Zustandsgleichung des elektronischen Druckanteils bei  $T > 0$ . Die Schulter in der  $T = 0$  Kurve wird bei kleinen Temperaturen durch eine Anomalie  $\left. \frac{d\rho_{el}}{dT} \right|_p < 0$  ausgeglichen. Im Einschub sind einige Isochoren gezeichnet, die diese Anomalie verdeutlichen.

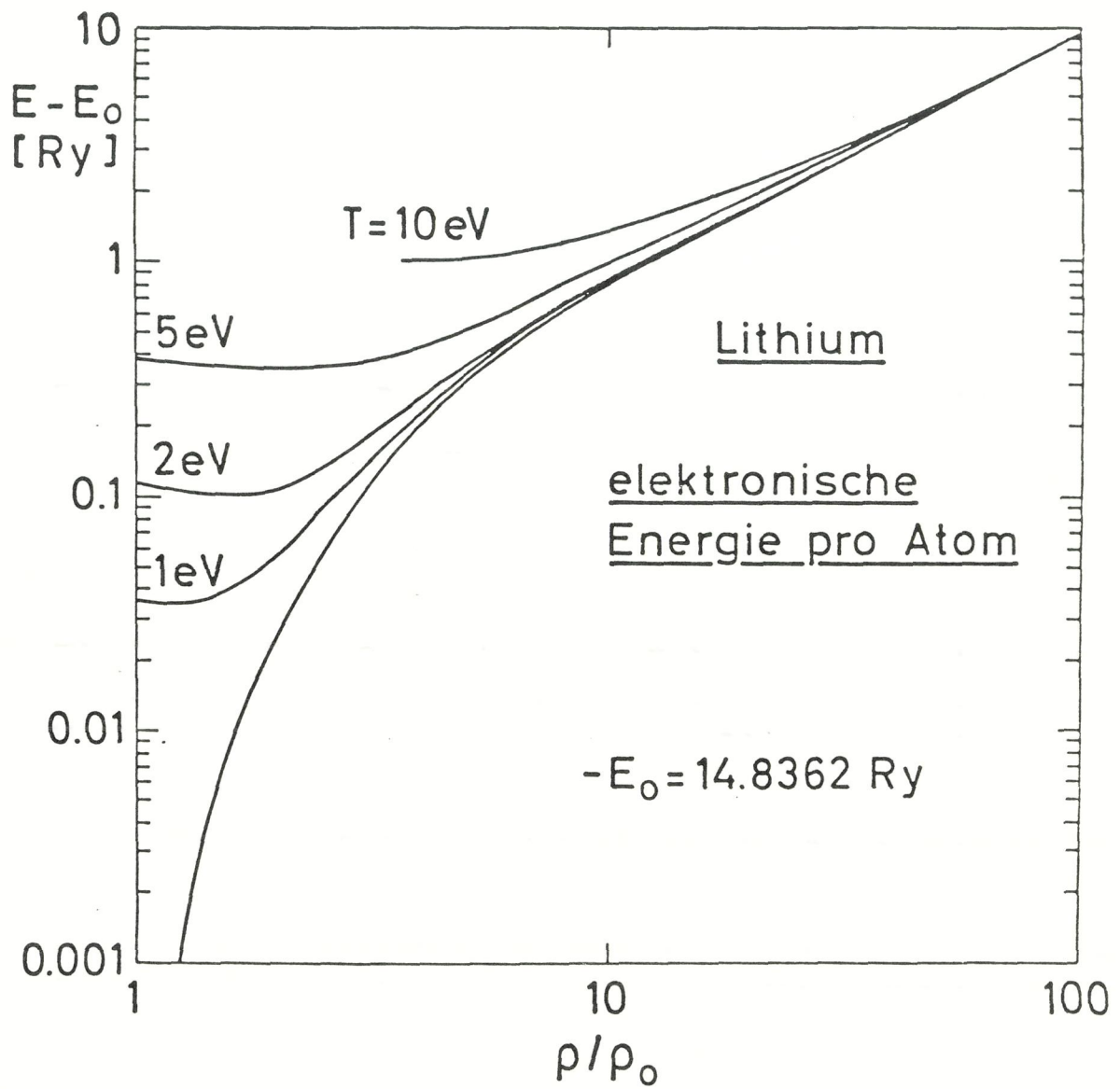


Abb. 32:

Elektronischer Beitrag zur Gesamtenergie für verschiedene Temperaturen. Sie sind auf den tiefsten Energiewert (Gitterkonstante  $a = 6,42a_B$ ) bezogen.

In Abb. 32 ist der elektronische Beitrag zur Energie geplottet. Es sind die Isothermen für  $T = 0$  eV, 1 eV, 2 eV, 5 eV und 10 eV eingezeichnet. Im hochdichten Bereich gehen sie alle in die  $T = 0$  Entartungskurve  $E \sim \rho^{2/3}$  über. Die Energie zeigt im gesamten Bereich normales Verhalten.

Es sei noch erwähnt, daß eine ähnliche temperaturbedingte Druckanomalie  $(\partial_{\text{PeI}}/\partial T)_{\rho} < 0$ , wie wir sie hier gefunden haben, von Kerley für Xenon berechnet wurde [89].

### V.2.2 Grüneisenparameter und vollständige Zustandsgleichung

In diesem Abschnitt wird der Grüneisenparameter aus dem Elektronendruck berechnet und die vollständige Zustandsgleichung erstellt.

Abb. 33 zeigt den mit dem  $T = 0$  Elektronendruck errechneten Grüneisenparameter. Die Punkte (•) wurden in der Slater'schen Näherung errechnet (entspricht  $m = 0$  in Gleichung (79)). Ein Problem tritt bei der numerischen Berechnung der benötigten zweiten Ableitung des Druckes auf. Dazu benutzten wir den an die ASW-Resultate angepaßten 8-Parameter Fit  $P(\rho) = \sum_{i=0}^7 a_i \rho^{i-2}$  und differenzierten diesen analytisch. Ein Vergleich mit anderen Ansätzen zeigte, daß die wesentlichen Aussagen nicht vom speziellen Ansatz abhängig sind. Für  $\rho/\rho_0 \cong 2$  und  $\rho/\rho_0 \cong 6$  sieht man starke Einbrüche im berechneten  $\Gamma$ . Schreibt man  $\Gamma$  in log. Darstellung als

$$\Gamma_{\Omega} = \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{d \ln P}{d \ln \rho} \right)^2 + \frac{d^2 \ln P}{d \ln \rho^2} \right] / \frac{d \ln P}{d \ln \rho} - \frac{1}{6}$$

und vergleicht mit dem Druck Abb. 31, so lassen sich die starken Einbrüche des Grüneisenparameters den Druckbereichen kleinster Krümmung ( $\frac{d^2 \ln P}{d \ln \rho^2}$  klein oder negativ) zuordnen. Der starke Einbruch bei  $\rho/\rho_0 \cong 6$  und das anschließende Maximum sind auf die Valenzbandumordnung zurückführbar.

In Abb. 33 sind außerdem  $\Gamma$ -Werte eingetragen, die mit der Formel von Dougdale-McDonald ( $\Delta$ ,  $m=1$ ) bzw. von Zubarev-Vashchenko ( $\square$ ,  $m=2$ ) errechnet wurden (siehe Gleichung (79)). Hiermit ergeben sich noch

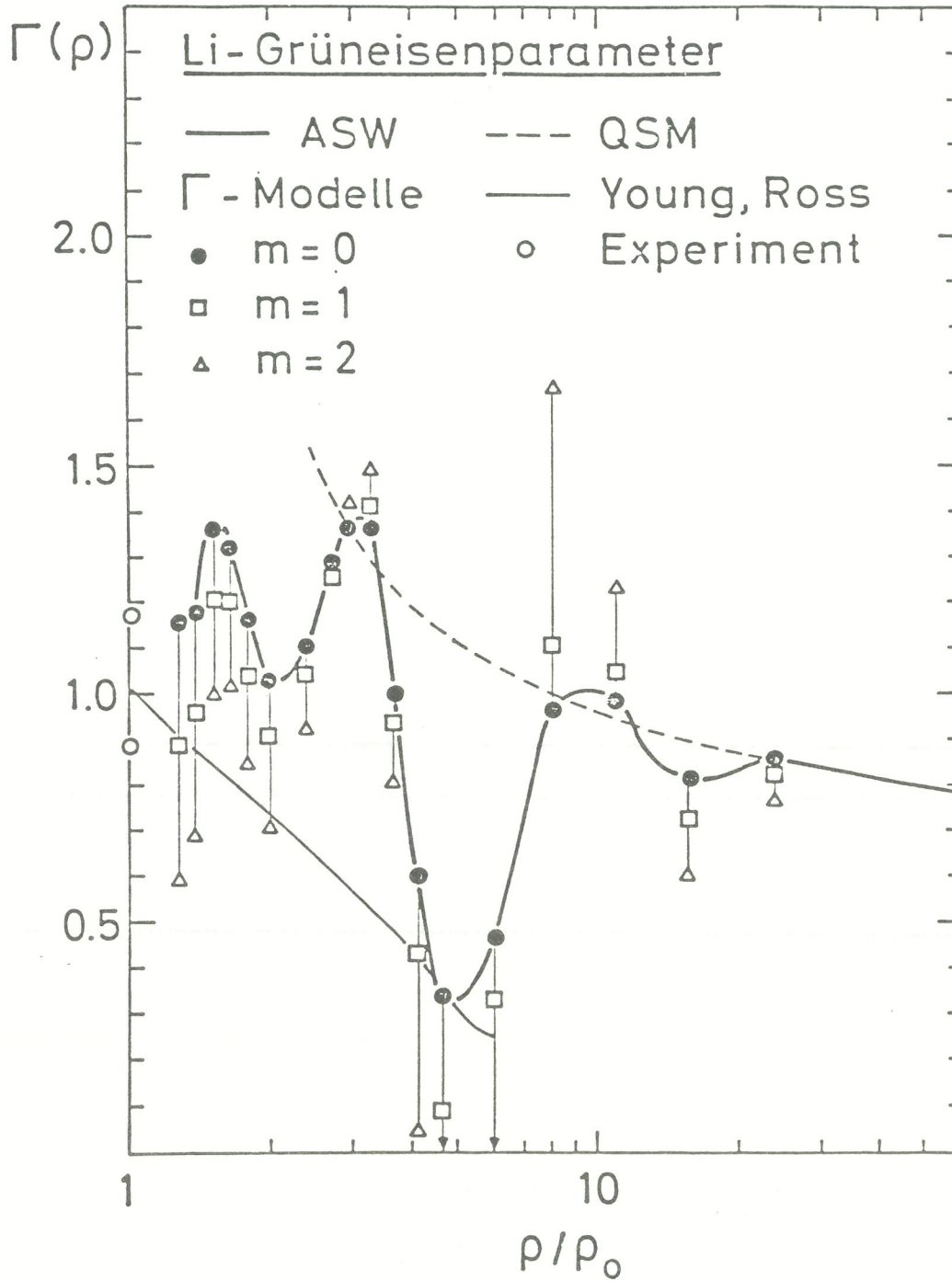


Abb. 33:

Grüneisenparameter für Lithium. Der ASW-Elektronendruck wurde benutzt, um  $\Gamma$  in Debyenäherung für verschiedene Modelle zu berechnen:

● Slater ( $m = 0$ ), □ Dugdale-McDonald ( $m = 1$ ), △ Zubarev-Vashchenko ( $m = 2$ ). Zum Vergleich sind der Slater-Grüneisenparameter mit dem QSM-Elektronendruck (---) und das mikroskopisch aus einem Pseudopotential berechnete  $\Gamma$  von Young und Ross (—) eingetragen. Die experimentellen Werte bei  $\rho_0$  sind mit ○ gekennzeichnet.

stärkere Oszillationen. Das über die Slaterformel mit dem QSM-Druck errechnete Ergebnis ist ebenfalls in Abb. 33 eingezeichnet (- - -). Für kleine Dichten nahe der Festkörperdichte liefert QSM für Lithium unrealistische Werte. Für große Dichten geht  $\Gamma$ -QSM in  $\Gamma$ -ASW über. Entsprechend dem gleichmäßigen Charakter des QSM zeigt der Grüneisenparameter keinerlei Oszillationen.

Um ein Gefühl für die Unsicherheit bei der Bestimmung von  $\Gamma$  zu geben, wollen wir im folgenden mit zwei nach vollkommen anderer Methode berechneten Werten und mit gemessenen Werten vergleichen. Die in Abb. 33 dünn durchgezogene Kurve gibt den von Young und Ross berechneten Grüneisenparameter [90]. Sie bestimmten im Rahmen einer Pseudopotentialrechnung aus dem interatomaren Potential die Phononenfrequenzen  $\omega_i$  und einen frequenzgemittelten Grüneisenparameter  $\Gamma = -\frac{1}{3N} \sum_{i=1}^{3N} \frac{d \ln \omega_i}{d \ln V}$ . Er nimmt vom Wert  $\Gamma = 1.01$  bei  $\rho_0$  monoton auf  $\Gamma = 0.2$  für  $\rho \cong 6 \rho_0$  ab.

Es ist jedoch nicht klar, wieweit diese Werte gültig sind, da, wie von McMahan und Ross in anderem Zusammenhang gezeigt wurde [91], Pseudopotentialrechnungen nur jeweils über einen begrenzten Dichtebereich gute Ergebnisse liefern. In einer früheren Arbeit wurde von Gupta und Tripathi [92] ebenfalls mit einer Pseudopotentialrechnung eine starke Frequenzabhängigkeit des Grüneisenparameters für  $\rho = \rho_0$  gezeigt. Deren in obiger Weise gemittelter Parameter ergab einen Wert von  $\Gamma = 1,11$  für Lithium. Ebenfalls für Festkörperdichte liegen auch experimentelle Ergebnisse vor. In einer älteren Arbeit wurde  $\Gamma_{\text{exp}} = 1,18$  gemessen [93]. Eine neuere, von Young und Ross [90] zitierte Messung liefert  $\Gamma_{\text{exp}} = 0,9$ . Diese großen Diskrepanzen von Theorie und Experiment sowie der einzelnen Methoden untereinander beinhalten einen großen Unsicherheitsfaktor, und es ist keineswegs geklärt, welche Werte gültig sind.

Einige experimentelle Ergebnisse für andere Elemente legen es nahe, eine Temperaturabhängigkeit des Grüneisenparameters zuzulassen. So konnten McMahan et al. [94] eine experimentell gemessene Anomalie in der Hugoniotkurve von Lanthan auf einen Temperatureffekt im Grüneisenparameter zurückführen. Dazu differenzierten sie in der Slaterformel (79) nicht den kalten, sondern den T-abhängigen Elektronen-

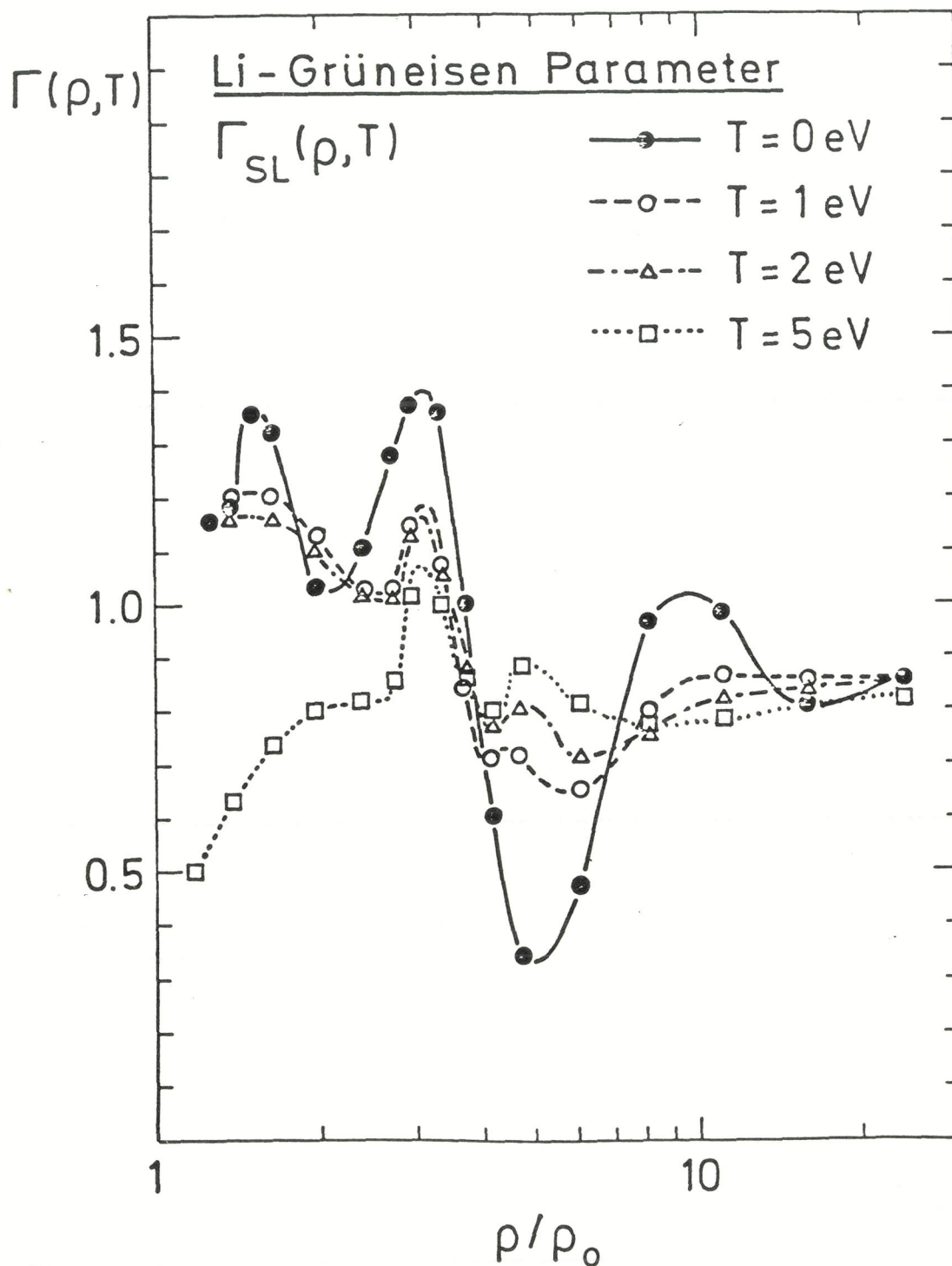


Abb. 34:

T-abhängiger Grüneisenparameter als Funktion der Kompression. Er wurde mit dem ASW-Elektronendruck und der Slaterformel errechnet. Zunehmende Temperatur glättet die Oszillationen des  $T = 0$  Wertes.

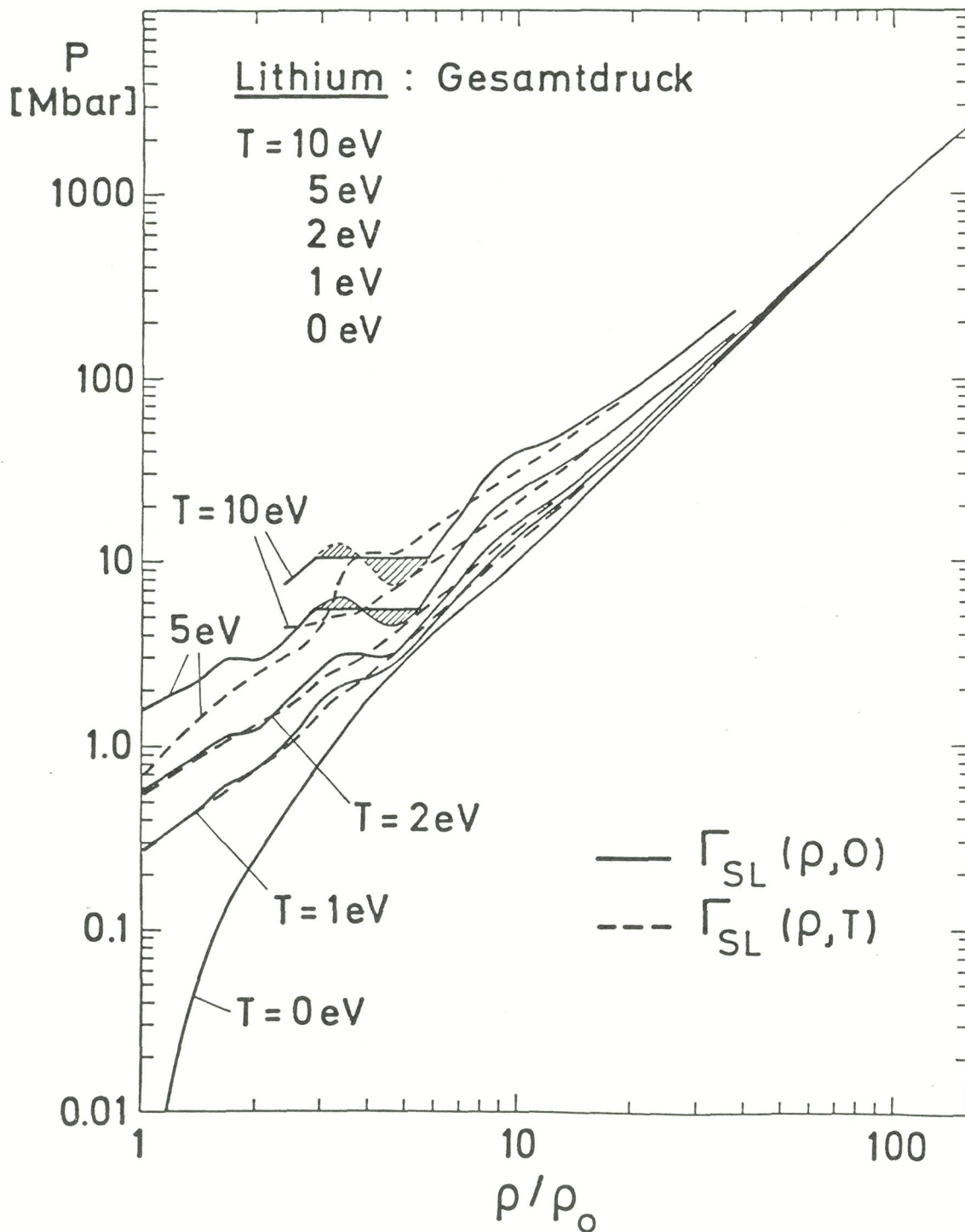


Abb. 35:

Isothermen des Gesamtdrucks für Lithium. Bei der durchgezogenen Kurve wurde der Gitterdruck aus dem  $T = 0$  ASW-Druck berechnet. Es ergibt sich ein Phasenübergang für  $T \geq 2 \text{ eV}$  bei 3-5 facher Kompression. Die gestrichelte Kurve wurde alternativ mit  $T$ -abhängigem Grüneisenparameter gerechnet.

druck. In der Herleitung der Formel entspricht dies einer Ersetzung des adiabatischen durch das isotherme Kompressionsmodul. Auch Ragan et al. [95] konnten ihre für Molybdän erhaltenen Werte durch Berücksichtigung thermischer Effekte besser erklären.

In Abb. 34 ist der mit dem ASW-Druck bei  $T = 0$  eV, 1 eV, 2 eV und 5 eV nach der Slaterformel errechnete Grüneisenparameter geplottet. Der Temperatureinfluß dämpft die Oszillationen und der starke durch die Bandumordnung verursachte Einbruch bei  $\rho \cong 6 \rho_0$  wird teilweise geglättet. Dies entspricht dem ausgleichenden Einfluß der Temperatur auf die elektronische Zustandsgleichung, wie es im vorigen Abschnitt besprochen wurde.

In Abb. 35 ist die Zustandsgleichung für den Gesamtdruck  $p = p_{el} + p_{ion}$  gezeichnet. Der elektronische Beitrag  $p_{el}$  ist wie in Abb. 31, und für die ionische Komponente wurde die Mie-Grüneisen Zustandsgleichung in der Form aus Kap. IV.2.2 benutzt. Die durchgezogenen Kurven geben den mit temperaturunabhängigem  $\Gamma_{SL}(\rho, 0)$  berechneten Druck. Sie zeigen einen Phasenübergang erster Ordnung für große Temperaturen, der für  $T \rightarrow 0$  verschwindet. Ein isostruktureller Phasenübergang dieser Art ist in fcc-Cäsium bei  $p = 40$  kbar und  $T = 300$  K beobachtet worden und von einer Reihe von Autoren (zuerst E. Fermi, 1949 [96]) in Zusammenhang mit einer elektronischen  $6s \rightarrow 5d$  Umordnung diskutiert worden. In einer umfassenden Arbeit haben Glötzel und McMahan [97] gezeigt, daß der beobachtete Phasenübergang erster Ordnung tatsächlich auf die  $6s \rightarrow 5d$  Umordnung zurückgeführt werden kann, jedoch nicht in der  $T = 0$  elektronischen Druckkurve auftritt, sondern indirekt über eine entsprechende Anomalie des Grüneisenparameters, d.h. über den thermischen Gitterbeitrag zum Druck entsteht. In der Tat wird der Phasenübergang in Cäsium nicht für niedrige Temperaturen ( $T < 270$  K) beobachtet.

Wir betonen, daß der hier theoretisch für Lithium gefundene Phasenübergang von der gleichen Natur ist wie der für Cäsium beschriebene. Allerdings tritt er in Lithium erst bei hoher Verdichtung ( $\rho/\rho_0 \cong 4$ ) und vor allem bei hohen Temperaturen ( $T > 10^4$  K) auf. Da zur Zeit unklar ist, inwieweit die Grüneisen-Methode in diesem Bereich noch anwendbar ist, können an dieser Stelle keine schlüssigen Folgerungen bezüglich der tatsächlichen Existenz dieses Phasenübergangs gezogen werden.

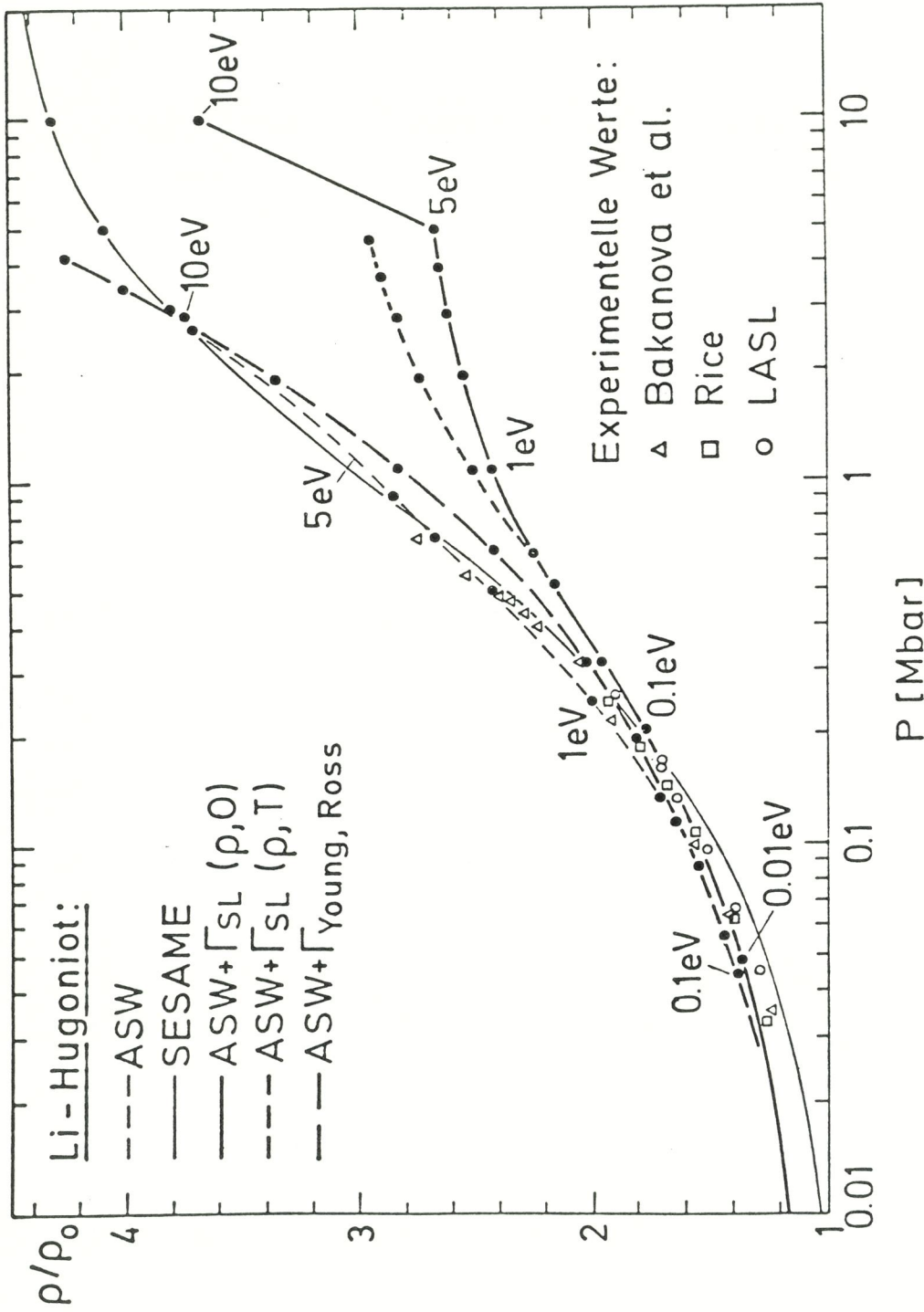


Abb. 36:

Hugoniotkurve für Lithium. Die experimentellen Werte stammen von Bakanova et al. ( $\Delta$ , [93]), Rice ( $\square$ , [94]) und aus Los Alamos ( $\circ$ , [95]). Die dünnen Kurven zeigen unsere ASW-Ergebnisse in Verbindung mit 3 verschiedenen Grüneisenparametern (durchgezogen:  $\Gamma_{SL}(\rho,0)$ , kurz gestrichelt:  $\Gamma_{SL}(\rho,T)$ , lang gestrichelt:  $\Gamma$  von Ross und Young). Die dicken Kurven zeigen zum Vergleich die nur mit dem ASW berechnete Hugoniot (gestrichelt) und SESAME-Daten (durchgezogen). Die Zahlen geben die entsprechende Temperatur.

Die alternative mit temperaturabhängigen  $\Gamma$ -Werten berechneten Zustandskurven sind in Abb. 35 ebenfalls eingezeichnet (- - -). Sie zeigen auch eine Anomalie im beschriebenen Dichte- und Temperaturbereich, allerdings nicht mehr in Form eines ausgeprägten Phasenübergangs. Dieses Gebiet im Bereich 1-10 Mbar und 3-4 facher Verdichtung ist mit Stoßwellen-Experimenten (z.B. Laser-Stoßwellenerzeugung) zugänglich und es wäre wichtig, durch Experimente mehr Information zu erhalten.

### V.3 Hugoniotkurven

Im vorigen Abschnitt untersuchten wir die Abhängigkeit der Zustandsgleichungen von der speziellen Wahl des Grüneisenparameters. Diese Auswirkungen lassen sich über die Hugoniotbeziehungen auf experimentell zugängliche Größen übertragen und so an Messungen vergleichen.

In Abb. 36 sind die Hugoniotkurven  $p_H(\rho)$  für einige theoretische Modelle im Vergleich mit experimentellen Werten aufgetragen. Die dünne, gestrichelte Linie erhält man, wenn man nur den elektronischen Beitrag zur Zustandsgleichung berücksichtigt. Sie beschreibt zwar nahezu die experimentellen Ergebnisse, berücksichtigt jedoch überhaupt keinen Gitteranteil. Die stark eingezeichneten Kurven entsprechen den beiden mit  $\Gamma_{SL}$  errechneten Drucken (kurz gestrichelt -  $\Gamma_{SL}(\rho, T)$ , durchgezogen -  $\Gamma_{SL}(\rho, 0)$ ). Im Bereich kleiner Kompression und kleiner Temperatur stimmen sie überein. Für hohe Drücke führt  $\Gamma_{SL}(\rho, 0)$  dem größeren Grüneisenparameter entsprechend zu kleinerer Kompression als  $\Gamma_{SL}(\rho, T)$ . In Abb. 36 kennzeichnen die Zahlen neben den Kurven die jeweilige dem thermodynamischen Zustand entsprechende Temperatur. Man erkennt, daß die Hugoniotkurve des elektronischen Anteils zu viel höheren Temperaturen führt als die Berücksichtigung des vollen Anteils. Die dicke, lang gestrichelte Kurve in Abb. 36 benutzt den aus einem Pseudopotential errechneten  $\Gamma$ -Wert von Young und Ross [90]. Als elektronischer Anteil wurde für diese Kurve der ASW-Druck benutzt. Das kleinere  $\Gamma$  (siehe Abb. 34) bewirkt eine viel stärkere Kompression bei äußerem Druck, als dies mit den beiden in der Debye-Theorie errechneten Werten möglich ist. Die dünne durchgezogene Linie schließlich

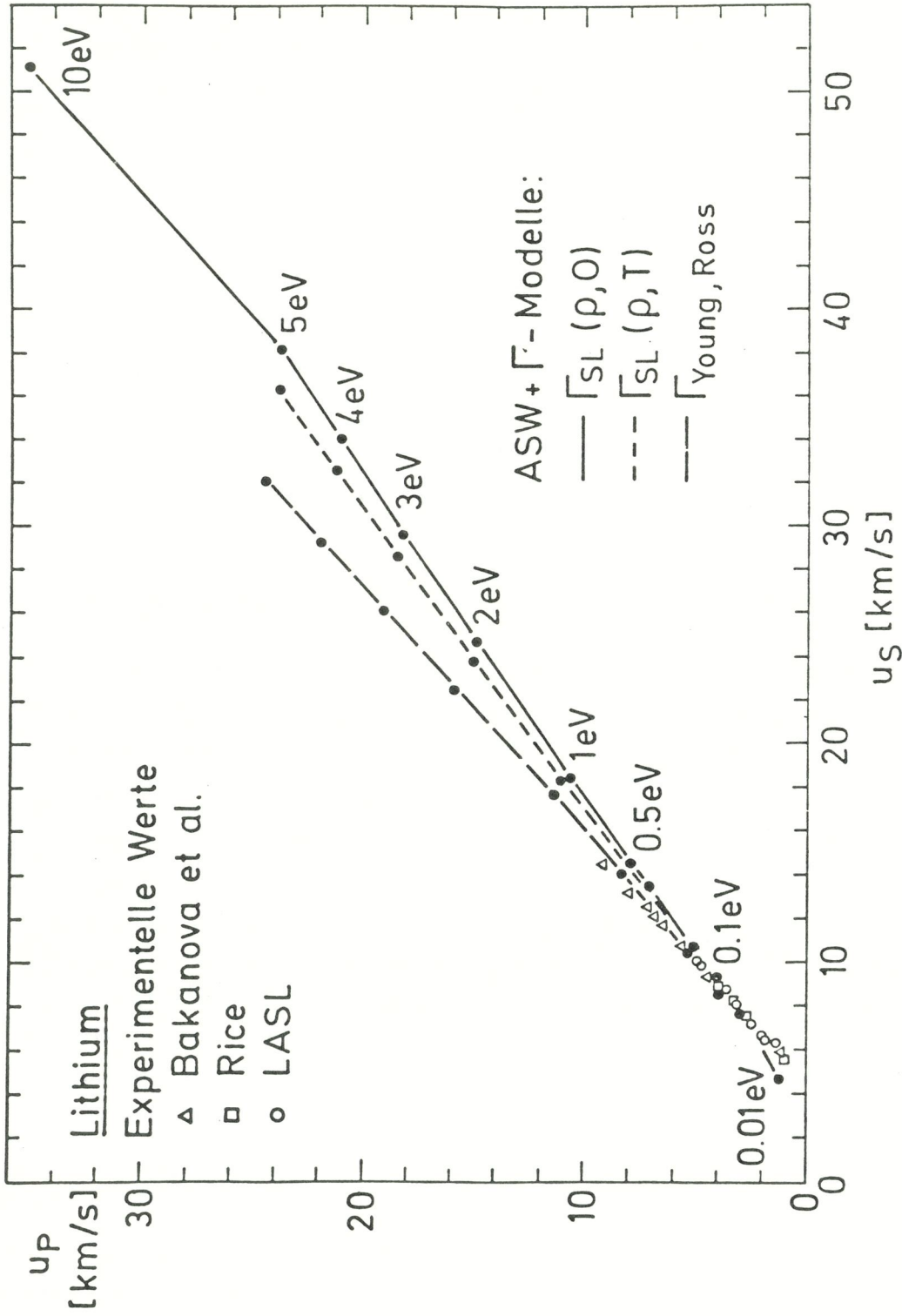


Abb. 37:

Geschwindigkeitsdiagramm in der  $(u_p, u_s)$ -Darstellung ( $u_p$  = Teilchengeschwindigkeit,  $u_s$  = Stoßwellengeschwindigkeit)

zeigt die mit der SESAME-Zustandsgleichung erzeugte Hugoniot-Kurve. Sie liegt gut auf den experimentellen Werten. Man sollte jedoch im Auge behalten, daß die SESAME-Zustandsgleichung bei sehr hoher Verdichtung unrealistische Werte liefert, wie wir in Kap. V.1.1 diskutiert haben.

Die Zeichnung zeigt in eindrucksvoller Weise die große Abhängigkeit der Hugoniotkurve vom Grüneisenparameter. Die bisherigen experimentellen Werte lassen keine klaren Aussagen zugunsten eines Modells zu, da sie im Niederdruckbereich liegen. Dort sind die Unterschiede nicht so drastisch. Die höchsten experimentellen Werte im Bereich 300-700 kbar stammen aus frühen Messungen in den 60 Jahren und ihre Zuverlässigkeit wurde in Zweifel gezogen [90]. Genauere Hugoniot-Messungen für Lithium im Druckbereich über 500 kbar wären deshalb von großem Interesse. Im Hochdruckbereich werden die Unterschiede der einzelnen Rechnungen viel deutlicher. Während die mit der Debyetheorie errechneten Kurven bei 5 Mbar eine Kompression von 2,7-3 zeigen, sagt das mikroskopisch gerechnete  $\Gamma$  von Young und Ross bereits bei  $p = 3,5$  Mbar vierfache Kompression vorher.

Eine Abbildung der Lithium Hugoniot-Kurven in die  $u_p$ - $u_s$  Ebene (Abb. 37), wie sie in Kap. IV.3 besprochen wurde, zeigt noch einmal den Vergleich mit direkten Meßgrößen. Wie bekannt ist [101], besteht in großen Bereichen ein universeller linearer Zusammenhang zwischen Stoß- und Teilchengeschwindigkeit:  $u_s = A + B u_p$ . Er wird in Abb. 37 für alle Modelle bestätigt. Die Abweichungen von der Linearität für kleine Geschwindigkeiten sind - ebenso wie in Abb. 35 und in Abb. 24 für kleine Drucke - wieder auf den Einfluß des Potentials zurückzuführen. Die einzelnen Kurven bezeichnen wie in Abb. 36 ASW +  $\Gamma_{SL}(\rho, 0)$  (—), ASW +  $\Gamma_{SL}(\rho, T)$  (- - -), und ASW +  $\Gamma_{Ross}(\rho)$  (—→). Rechts oben in der Zeichnung ist noch der Wert für ASW +  $\Gamma_{SL}(\rho, 0)$  bei  $T = 10$  eV eingetragen. Er weicht von der linearen Beziehung zwischen  $u_p$  und  $u_s$  stark ab, was auf den Phasenübergang 1. Ordnung zurückzuführen ist. Unter der Annahme, daß die Theorie mit temperaturunabhängigem Grüneisenparameter  $\Gamma_{SL}(\rho, 0)$  im hier beschriebenen Bereich gültig ist, sollte sich also ein deutlich sichtbarer Befund im  $(u_p, u_s)$  Diagramm zeigen.

## VI. Aluminium - Zustandsgleichung

In diesem Abschnitt wird Aluminium bei hoher Kompression und der Übergang zu Fermigas-Verhalten untersucht. Die  $T = 0$  Zustandsgleichung wird in Kap. VI.1 diskutiert. In Kap. VI.2 zeigen wir einige Resultate von  $T$ -abhängigen Rechnungen bis  $T = 12,5$  eV, in Kap. VI.3 die Hugoniotadiabate im Vergleich von Thomas-Fermi Rechnungen, quantenmechanischen Rechnungen und experimentellen Ergebnissen.

### VI.1 $T = 0$ Zustandsgleichung

#### VI.1.1 Elektronische Struktur

Aluminium ist mit drei Rumpfniveaus ( $1s$ ,  $2s$ ,  $2p$ ) und drei Valenzelektronen (auf  $3s$   $3p$   $3d$  verteilt) ein komplexeres Element als Lithium. Entsprechend sind mehrere Umordnungsreaktionen zu erwarten. Da jedoch jeweils nur ein kleiner Elektronenanteil daran beteiligt ist, wird dies den Druck weniger stark beeinflussen, als wir es bei Lithium beobachteten [102].

In Abb. 38 werden Resultate unserer ASW-Rechnungen dargestellt. Gezeigt sind die unhybridisierten Energiebänder im Bereich  $0 \leq \rho/\rho_0 \leq 40$ . Ober- und Unterkante der Bänder wurden mit Wigner-Seitz Randbedingungen wie in Abb. 25 bestimmt. Bei  $\rho/\rho_0 = 15$  beträgt der Druck etwa 300 Mbar. Die diskreten Energieniveaus bei  $\rho = 0$  charakterisieren das freie Atom. Für  $\rho = \rho_0$  sind die  $n = 3$  Niveaus zu Valenzbändern verbreitert. Mit  $E_{1s} \cong -1500$  eV liegt das  $1s$  Rumpfniveau noch tief im Potentialtopf und weit außerhalb des Rahmens des Bildes. Die Energie ist auf das Maximum des Coulombpotentials bezogen. Mit zunehmender Kompression spalten auch die beiden Rumpfniveaus  $2s$  und  $2p$  auf und wandern ins Kontinuum. Entsprechend der größeren radialen Ausdehnung spaltet das  $s$ -Niveau schon bei tieferer Energie als das  $p$ -Niveau auf.

Die Valenzbänder  $3s$ ,  $3p$  und  $3d$  verschieben sich gegeneinander als Folge der Kompression. Wie im Fall des Lithium findet die elektronische Umordnung statt, diesmal allerdings in das energetisch günstigere  $3d$  Band. Die Punkte in Abb. 38 kennzeichnen die Fermienergie. Für  $\rho/\rho_0 \geq 20$  liegt nur noch das  $3d$ -Band im besetzten Energiebereich

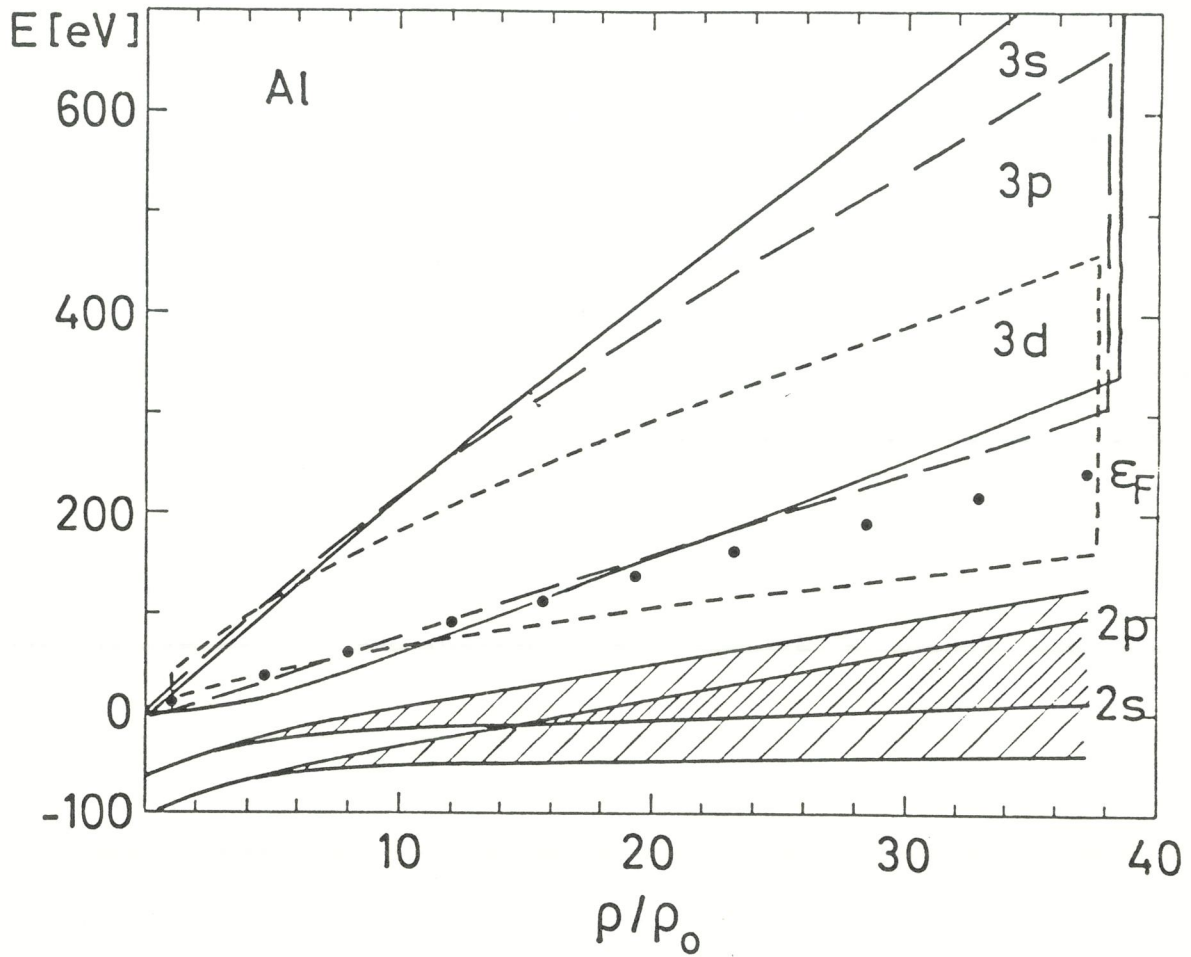


Abb. 38:

Unhybridisierte Al-Energiebänder bei Kompression. Die Bandkanten sind durch Wigner-Seitz Randbedingungen bestimmt. Die Punkte kennzeichnen die Fermienergie.

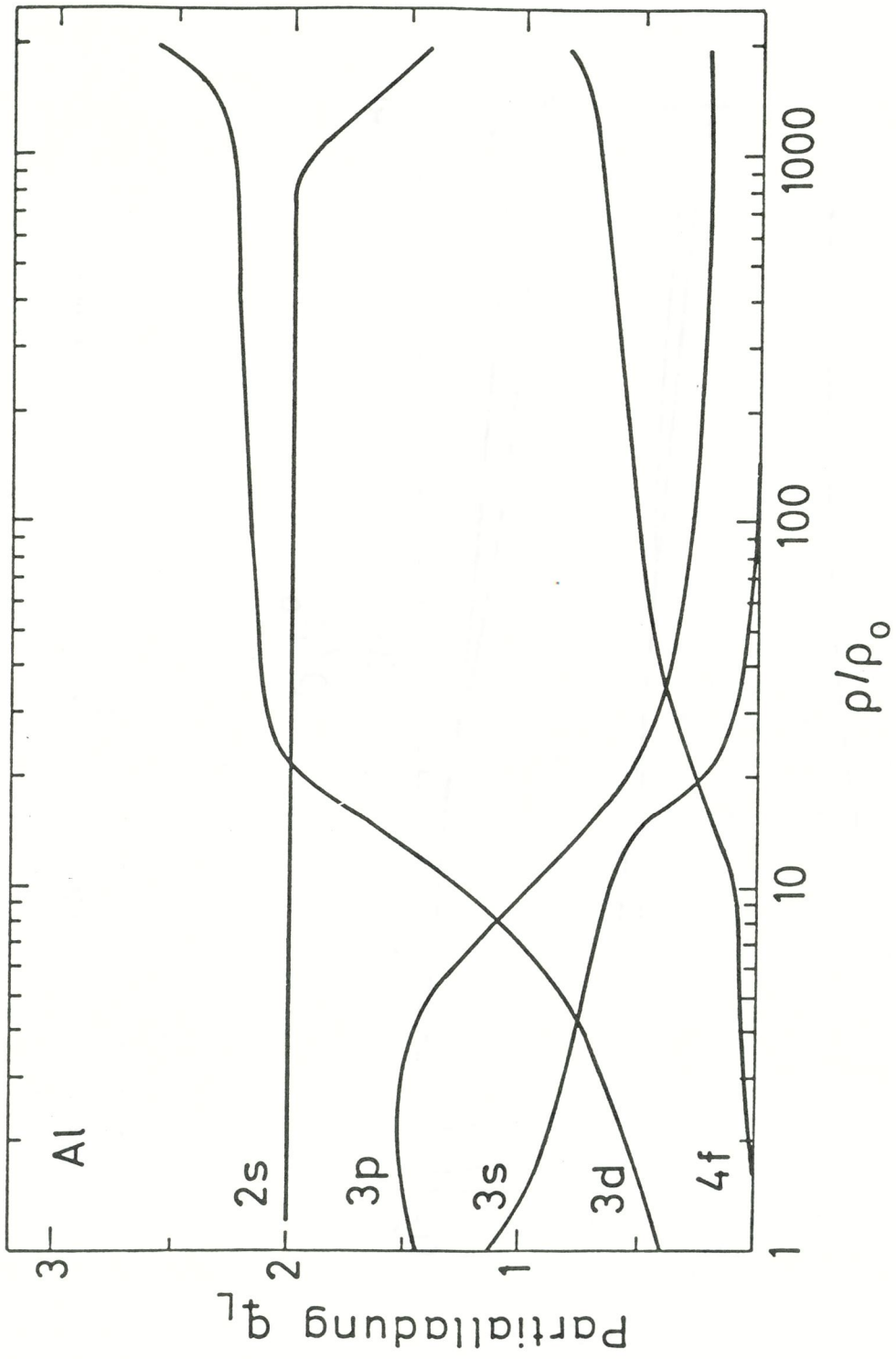


Abb. 39:  
Partielle Ladungen als Funktion der Kompression.

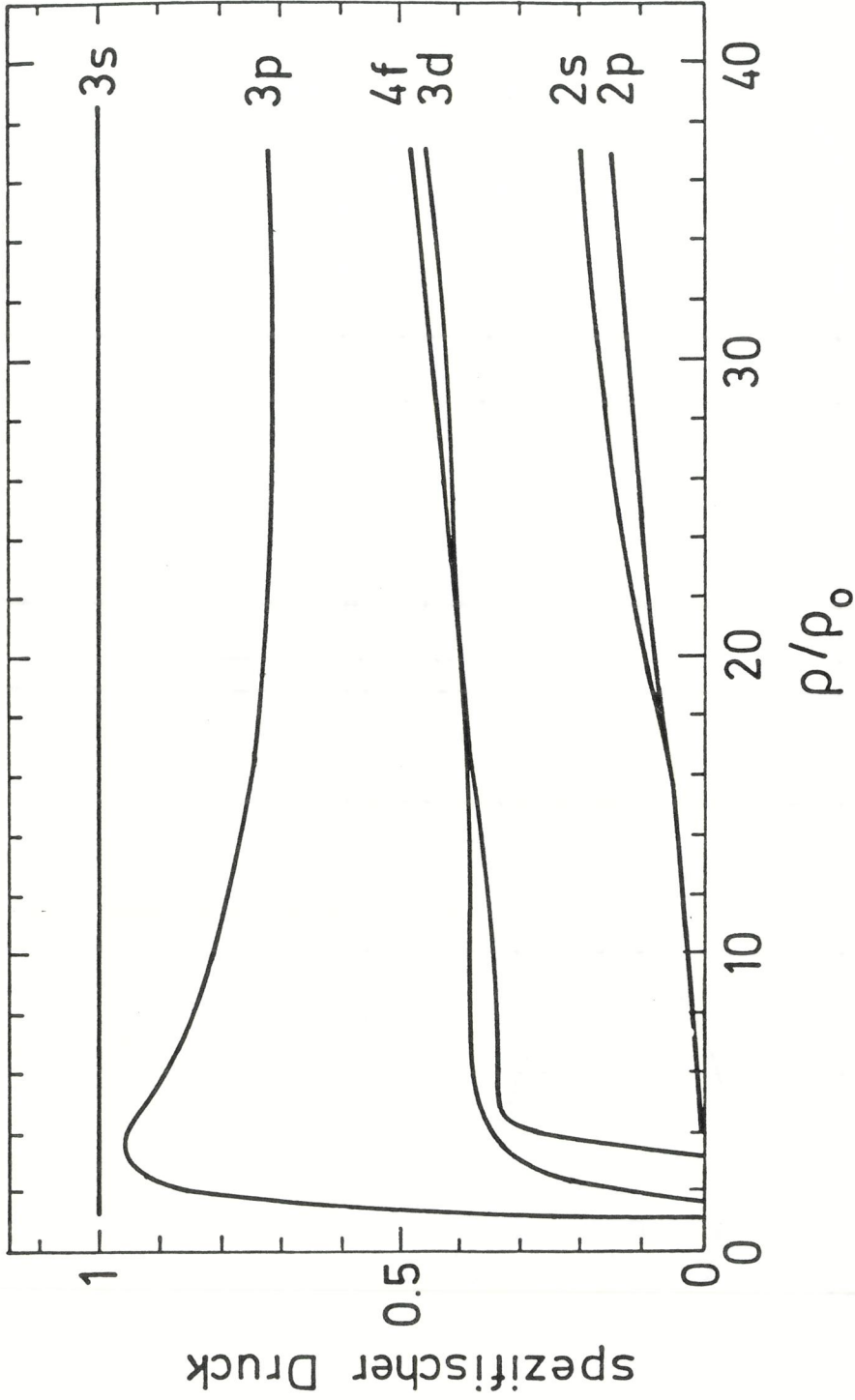


Abb. 40:  
Spezifischer Druckbeitrag der verschiedenen Bänder normalisiert auf  
Ladung 1 und relativ zum 3s-Druckbeitrag.

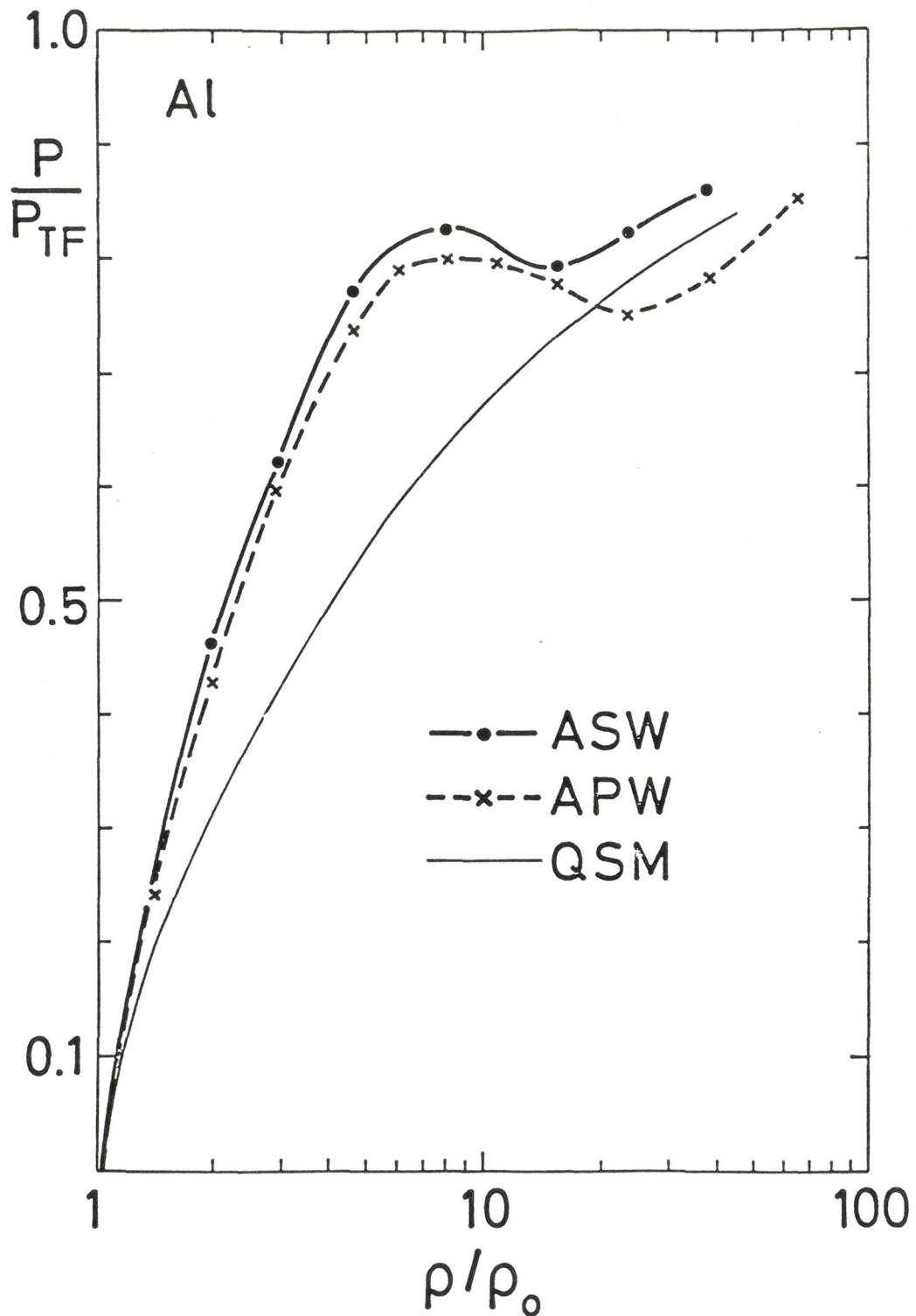


Abb. 41:  
ASW-Druck relativ zum TF-Druck (—•—). Die Druckoszillation ist der Valenzbandumrodung  $3s3p \rightarrow 3d$  zuzuschreiben; mit eingezeichnet sind eine APW-Rechnung von McMahan, Ross (--x--) [91] und der QSM-Druck (—).

unterhalb der Fermienergie. Durch die Hybridisierung der einzelnen Bänder ist aber noch ein kleiner Elektronenanteil mit s- und p-Charakter vorhanden. Dies sieht man an den partiellen Ladungen in Abb. 39. Im Bereich  $5 \leq \rho/\rho_0 \leq 30$  entleeren sich 3s- und 3p-Niveaus zugunsten vor allem des niedrigsten  $\ell = 2$  Bandes (3d). Das 2s-Niveau ist zwar aufgespalten, liegt aber energetisch so tief, daß die Ladung über einen großen Dichtebereich nicht verändert wird. Erst für höchste Kompressionen  $\rho/\rho_0 > 1000$ , einem Druck von  $P \approx 10^6$  Mbar entsprechend, beginnen sich auch das 2s-Band und das nicht eingezeichnete 2p-Band zu entleeren.

Für den Bereich  $1 \leq \rho/\rho_0 \leq 40$  sind in Abb. 40 die spezifischen Druckbeiträge pro Elektron gezeichnet. Sie sind auf den Wert des 3s-Elektrons, das den größten Beitrag liefert, normiert. Die höheren Drehimpulse tragen entsprechend weniger bei. Die negativen Beiträge aller Niveaus mit  $\ell > 0$  in der Nähe der Festkörperdichte  $\rho \approx \rho_0$  spiegeln die Bindungskräfte wieder, die in Balance mit dem 3s-Druck für einen stabilen Zustand bei endlicher Dichte  $\rho_0$  verantwortlich sind. Der Unterschied zwischen den Druckbeiträgen der einzelnen Bänder ist nicht so ausgeprägt wie bei Lithium (Abb. 28). Dort war der 2s-Beitrag mindestens dreimal so groß wie der anderer Bänder. Bei Aluminium erreicht der 3p-Druck im Bereich  $2 \leq \rho/\rho_0 \leq 6$  fast die Stärke des 3s-Druckes, bevor er wieder auf 70 % von diesem abfällt. Dennoch sind die Druckunterschiede groß genug, um durch die elektronische Umordnung  $3s3p \rightarrow 3d4f$  ein Abflachen des Druckes zu erreichen.

In Abb. 41 ist der Druck relativ zum TF Druck aufgetragen. Die dicke durchgezogene Kurve zeigt das Resultat unserer ASW-Rechnung. Das eben beschriebene Abflachen des Druckes wird als Oszillation im Bereich  $5 \leq \rho/\rho_0 \leq 30$  deutlich. Die gestrichelte Kurve, die die Oszillation ebenfalls zeigt, wurde von McMahan und Ross mit einem APW-Programm errechnet [91]. Diese Autoren ordneten die Druckanomalie der Druckionisation der L-Schale zu. In der Tat sieht man an den Energiebändern (Abb. 38), daß in Aluminium, anders als in Lithium, die Druckionisation im gleichen Dichtebereich wie die Valenzbandumordnung erfolgt. Die Aufschlüsselung der Ergebnisse nach Partialladungen und Partialdrücken, wie sie im ASW möglich ist, erlaubt es jedoch, die Druckanomalie eindeutig der Valenzbandumordnung und nicht der Druck-

ionisation der  $n = 2$  Niveaus zuzuschreiben. Diese verbreitern sich gleichmäßig mit zunehmender Kompression. Entsprechend entwickeln sich die Druckbeiträge der 2s- und 2p- Elektronen als Funktion der Kompression in Abb. 40 völlig gleichmäßig ohne jedes Zeichen einer abrupten Zunahme am Punkt der Druckionisation, die von McMahan und Ross vermutet wurde.

Eine Fragestellung im Rahmen dieser Arbeit galt der Gültigkeit des statistischen Modells. Dazu vergleichen wir in Abb. 41 unsere ASW-Werte mit der Austausch- und Inhomogenitätskorrekturen berücksichtigenden TFK-Kurve. Die Übereinstimmung wird gut im Bereich etwa 20 facher Kompression. Dies entspricht einem Druck von  $p \cong 380$  Mbar.

#### VI.1.2 Vergleich von ASW-Zustandsdichte und Fermigas bei hoher Kompression

Bisher verglichen wir statistische und quantenmechanische Rechnungen an Hand des Druckes. Für Lithium zeigten wir in Kap. V.1.4 auch, daß im Hochdrucklimes die ASW-Partialladungen genau in die des freien Fermigases übergehen. Den Übergang vom Festkörper zum Fermigas untersuchten wir dort anhand der Energiebänder  $E(\vec{k})$ .

In diesem Abschnitt wollen wir den Vergleich für Aluminium an der Zustandsdichte  $Z(E)$  führen. Diese gibt, ebenso wie die Energiebänder, einen guten Einblick in die elektronische Struktur. In Abb. 42 ist die Energiedichte für verschiedene Kompressionen gezeichnet. Die feinen Schwankungen ("Rauschen") in den  $Z(E)$ -Kurven sind numerischer Natur; sie sind auf die Diskretisierung im  $\vec{k}$ -Raum zurückzuführen, die in den ASW-Rechnungen benutzt wird.

Abb. (a) zeigt das "fast freie Elektronengasverhalten" des Valenzbandes für  $\rho = \rho_0$ . Zum Vergleich ist die  $Z(E)$ -Kurve für ein freies Elektronengas eingezeichnet. Die Abweichungen der ASW-Zustandsdichte von dieser Kurve liegen im unbesetzten Energiebereich, also über der Fermienergie (in Abb. 42 strichpunktiert). Die Rumpfniveaus sind bei normaler Dichte noch nicht aufgespalten. Ihr Beitrag zur Zustandsdichte in Form von Delta-funktionen liegt noch bei tiefen Energien, die außer-

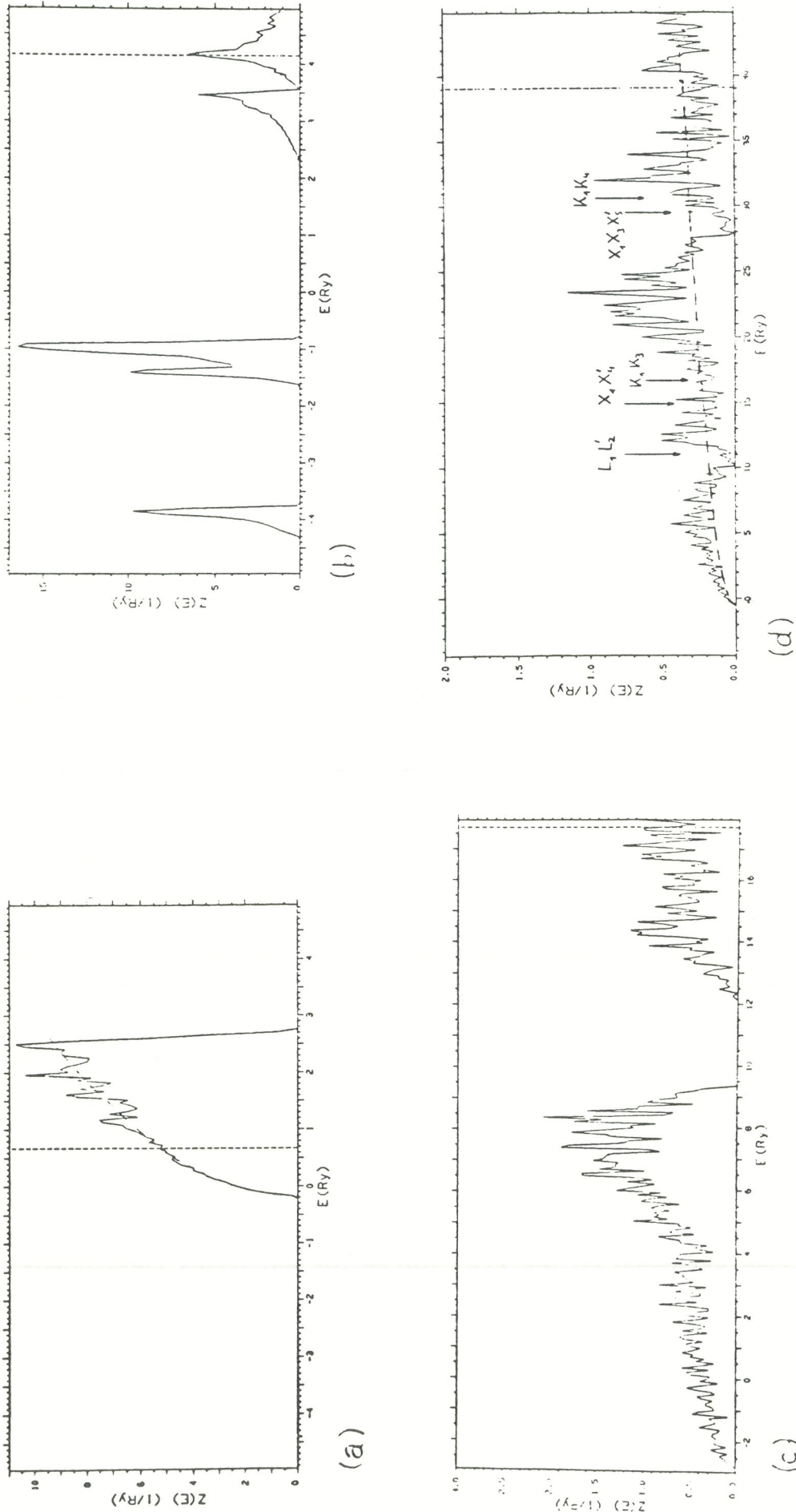


Abb. 42: Zustandsdichte von Aluminium bei verschiedener Kompression: (a)  $\rho = \rho_0$ , (b)  $\rho/\rho_0 = 6,66$ , (c)  $\rho/\rho_0 = 37$  und (d)  $\rho/\rho_0 = 100$ . Gestrichelt: Zustandsdichte des ferriqases. In Abb. (d) geben die den Einbrüchen der Zustandsdichte zugeordneten Symbole die Symmetrie der zugehörigen Wellenfunktion.

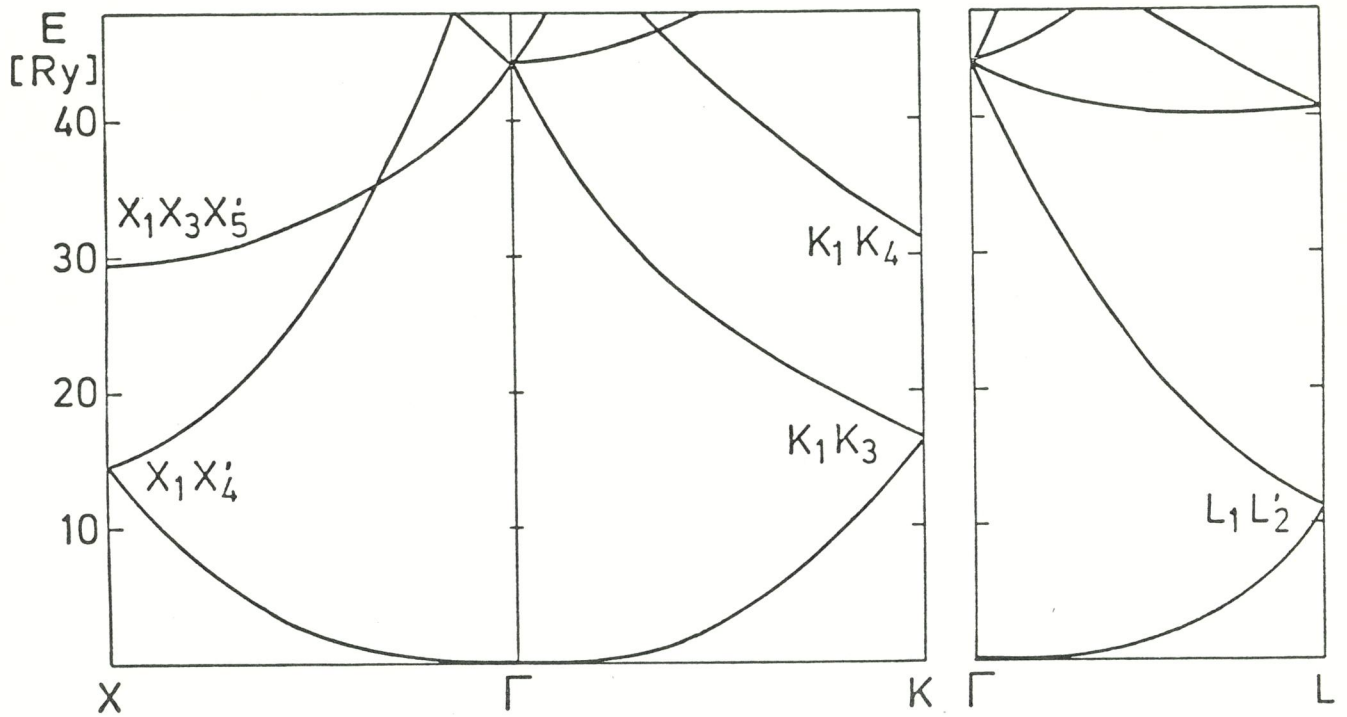


Abb. 43:

fcc-Energiebänder des freien Elektronengases. Eingezeichnet sind die Symmetriebezeichnungen der zugehörigen Wellenfunktion.

halb des Rahmens der Abbildung sind. Bei einer Kompression von  $\rho/\rho_0 = 6.89$ ,  $P = 62$  Mbar sind 2s und 2p Niveaus schon zu Bändern aufgespalten (Abb. 42b). Das 2p Band zeigt eine starke Struktur mit zwei Maxima, die einer Aufspaltung nach den magnetischen Quantenzahlen  $m = 0$  (linkes Maximum) und  $m \pm 1$  (rechtes Maximum) zuzuordnen ist. Die Struktur des Valenzbandes hat sich stark geändert. Dies ist im ersten Moment überraschend, da bei höherer Dichte der Druck durch das statistische Modell ja besser beschrieben wird. Doch durch das Hochwandern des 3s-Bandes (Abb. 38) geht der parabolische Zusammenhang  $E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 \vec{k}^2}{2m}$ , bzw.  $Z(E) \sim \sqrt{E}$  verloren. Bei weiterer Kompression ( $\rho/\rho_0 = 37$ ,  $P \cong 2500$  Mbar in Abb. 42c) überlappen das 2s und 2p Band. Abb. 42d schließlich zeigt die Zustandsdichte bei 100-facher Verdichtung. Dieser entspricht ein Druck von  $p = 1,7 \cdot 10^4$  Mbar. Die  $n=2$  und  $n=3$  Bänder beginnen gerade, sich zu überlappen. Zum Vergleich ist die Parabel des freien Elektronengases eingezeichnet. Die vielen Einbrüche in der ASW-Zustandsdichte lassen sich dem durch den Potentialeinfluß bewirkten Aufspalten der Bänder am Rand der Brillouinzone zuordnen. Um dies zu verdeutlichen, sind in Abb. 43 die Energiebänder des freien Elektronengases für ein fcc-Gitter gezeichnet. Die Symbole geben die entsprechende Symmetrie der zugehörigen Wellenfunktionen. Sie sollen uns hier nur zur Identifizierung der entsprechenden Stellen in der Energiedichte dienen. Durch den Potential-einfluß spalten die Energiebänder auf; es entstehen Bändlücken vorwiegend an den Punkten in der Brillouinzone mit hoher Symmetrie. In der Energiedichte, Abb. 42d, erkennt man dies an den Einbrüchen. Die die Symmetrie charakterisierenden Symbole geben die der Energie in Abb. 43 entsprechenden Werte.

Selbst bei diesem hohen Druck, der durch das statistische Modell schon recht gut beschrieben wird, zeigt die Zustandsdichte noch eine erhebliche Struktur und Abweichen vom statistischen Verhalten.

Von weiterer Kompression und Rechnung in dem Bereich, in dem  $n=2$  und  $n=3$  Bänder stark überlappen, sahen wir aus den im folgenden Kapitel beschriebenen Gründen ab.

### VI.1.3 Grenzen des ASW-Verfahrens

An dieser Stelle wollen wir einige prinzipielle Schwierigkeiten besprechen, die bei ASW-Rechnungen für hohe Kompressionen auftauchen und die Rechnungen begrenzen.

#### 1) Dimensionen des Basissatzes:

Die Rechenzeit wird wesentlich durch die Dimension der Sekularmatrix bestimmt. Sie wächst ungefähr mit der dritten Potenz der Dimension an. Für Aluminium z.B. berücksichtigten wir f-Niveaus. Die Dimension ist also 16 (s,p,d und f-Niveaus). Um damit einen Zustandspunkt zu berechnen, benötigte die Cray-1 etwa 1-2 Minuten Rechenzeit. Abbildung 2 zeigt, daß in der  $\ell$ -Entwicklung des freien Elektronengases für  $Z = 13$  der  $\ell = 4$  Drehimpuls schon 3-4 % der Gesamtladung trägt. Wollte man dieses in Hochdruckrechnungen noch berücksichtigen, so würde das die Rechenzeit mehr als verdreifachen.

#### 2) Hybridisierung gleicher Drehimpulse:

Das ASW-Programm wurde für Rechnungen im normalen Dichtebereich geschrieben. Dort genügt eine Entwicklung nach Drehimpulsquantenzahlen für das Valenzband. Bei Hochdruckrechnungen muß man auch die Rumpfniveaus als Bänder behandeln.

In dieser Arbeit gehen wir einen Kompromiß ein und vernachlässigen die Hybridisierung zwischen Rumpf- und Valenzbändern. Dies ist vermutlich gerechtfertigt, solange die Bänder noch voneinander getrennt sind.

Bei Lithium konnten wir das Problem umgehen, da sich das 2s-Band entleert. Im Hochdrucklimes genügte es deshalb 1s mit 2p, 3d und 4f zu hybridisieren.

Bei Aluminium ist dies nicht mehr möglich, da selbst im Bereich höchster Drucke noch 2,34 Elektronen s-Charakter tragen, wie man der Entwicklung des freien Elektronengases Abb. 2 entnimmt. Um diesen Limes zu erreichen, müßte man also 1s und 2s miteinander und mit den anderen Drehimpulsen 2p, 3d, 4f und 5g hybridisieren.

### 3) Variationsverfahren:

Eine dritte Beschränkung liegt in der Natur des Variationsprinzips. Im ASW-Verfahren wird die kinetische Energie im Zwischenraum (= außerhalb der Muffin-tin Kugeln) als Parameter  $\epsilon$  benutzt. Die Ergebnisse sind umso genauer, je günstiger  $\epsilon$  gewählt wird [103].

Anderson zeigte [13], daß der rel. Fehler in der Bandenergie

$$\frac{\Delta E(\vec{k})}{E(\vec{k})} = \frac{(E(\vec{k}) - \epsilon)^2}{E(\vec{k})} \frac{d w_I}{d E}$$

ist, wenn  $w_I$  die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich ein Elektron im Zwischenbereich aufhält, bezeichnet. Den besten Energiewert erhält man dort, wo  $\epsilon$  mit  $E(\vec{k})$  übereinstimmt. Für das ganze Energieband bleibt der Fehler also möglichst klein, so lange  $\epsilon$  im Bereich der Bandenergien gewählt wird. Die Wahl von  $\epsilon$  wird jedoch durch die Knoten der Basisfunktion eingeschränkt. Um die augmentierte Funktion zu den richtigen Quantenzahlen zu bestimmen, muß  $\epsilon$  so gewählt werden, daß  $x \sim \sqrt{\epsilon} \cdot R$  noch innerhalb der ersten Nullstelle der Neumann- und Besselfunktionen liegt. Das Problem kann man nicht dadurch lösen, daß man den durch die Nullstelle verursachten Knoten in der augmentierten Funktion mit berücksichtigt. Dies wurde versucht und führte zu schlechten Ergebnissen. Wie stark die Resultate von  $\epsilon$  abhängen, wird in Abb. 44 gezeigt. Es zeigt bei  $\rho/\rho_0 = 6.66$  die Energie pro Atom in Abhängigkeit von  $\epsilon_{2p}$ . Für diese Rechnung wurden 1s und 2s als Rumpfniveaus behandelt. Das 2p-Niveau als Band wurde nicht mit anderen hybridisiert. Die 3s, 3p, 3d und 4f-Niveaus wurden mit  $\epsilon_{\text{valenz}} = -0.015$  Ry berechnet. Im Bereich  $-1,6 \text{ Ry} \leq E \leq -0,8 \text{ Ry}$  liegt das 2p-Band. Es wurde in Abb. 43 schraffiert. Wählt man  $\epsilon$  im Bereich des Energiebandes, so bleibt die Gesamtenergie minimal und ändert sich nur wenig in Abhängigkeit von  $\epsilon$ . Wählt man  $\epsilon$  außerhalb des Bandes, so steigt die Energie stark an.

Da wir für Aluminium wegen des Knotens der Neumannfunktion den Energieparameter  $\epsilon$  des Valenzbandes nicht mehr optimal wählen konnten, führte dies zu den mit zunehmender Kompression größer werdenden Abweichungen von den APW-Resultaten in Abb. 40.

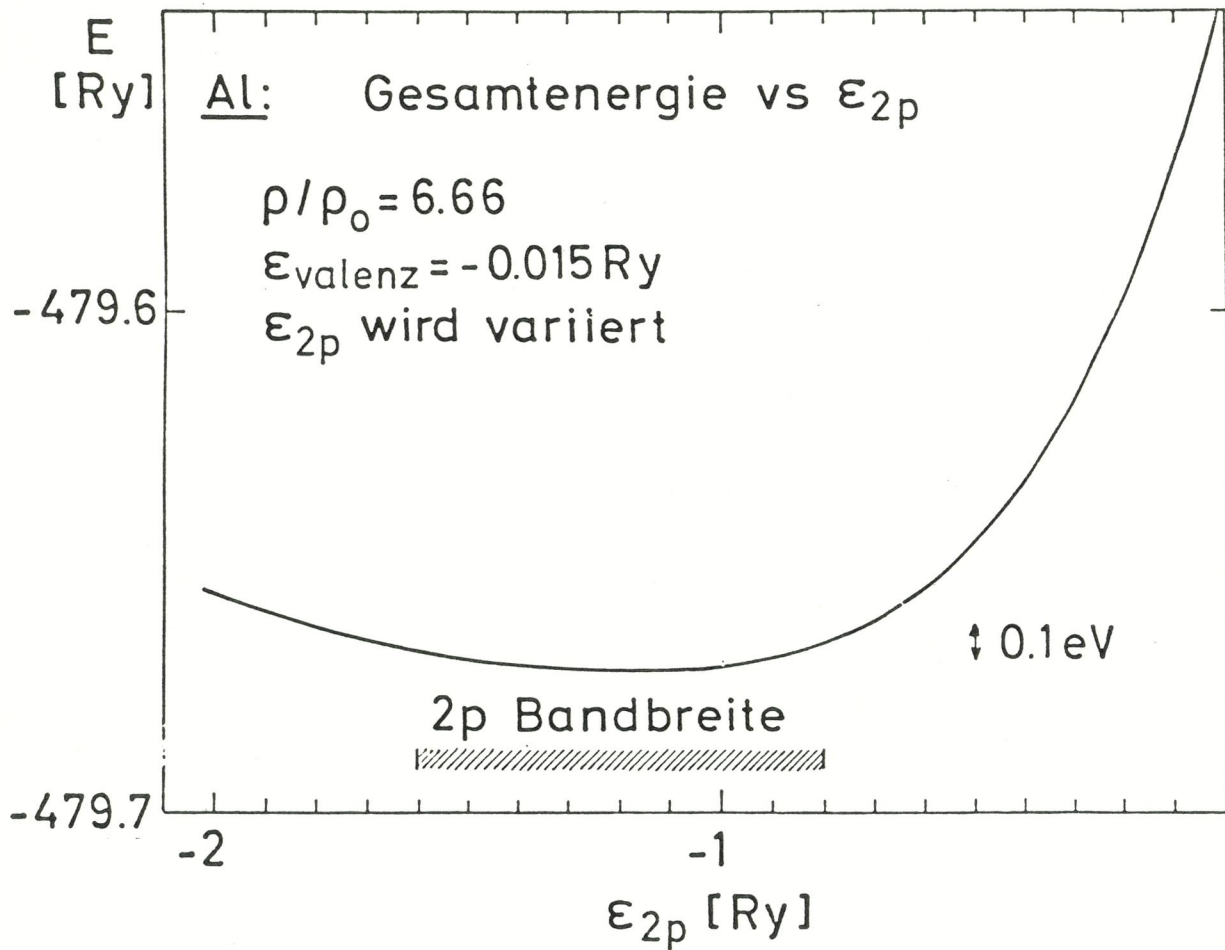


Abb. 44:

Gesamtenergie pro Atom in Abhängigkeit vom Variationsparameter  $\epsilon_{2p}$  bei  $\rho/\rho_0 = 6,66$ . Für das Valenzband wurde  $\epsilon_{\text{val}} = -0,015 \text{ Ry}$  festgehalten;  $\epsilon_{2p}$  wird variiert. Das Energieminimum fällt in den Bereich des 2p-Bandes; dieses ist schraffiert eingezeichnet.

## VI.2 T-abhängige Zustandsgleichung

In diesem Abschnitt zeigen wir einige Resultate der ASW-Zustandsgleichung bis  $T = 12.5$  eV. Von einer ähnlich umfassenden Analyse wie bei den Lithium-Daten sahen wir bei Aluminium ab. Dort verursacht die elektronische Valenzbandumordnung eine Oszillation im Grüneisenparameter. Diese bewirkt einen Phasenübergang erster Ordnung in der Zustandsgleichung, der sich in einem Stoßwellenexperiment nachweisen lassen sollte. In Aluminium findet die Valenzbandumordnung und Druckabsenkung bei höherer Kompression als bei Lithium statt ( $\rho/\rho_0 \cong 10$ ). Dieser Bereich ist mit einem Stoß experimentell nicht erreichbar. Eine mögliche Anomalie der Zustandsgleichung im entsprechenden Druck und Dichtebereich ist derzeit experimentell nicht überprüfbar. Wegen des großen numerischen Aufwandes zeigen wir deshalb nur einige Resultate.

Zunächst sind in Abb. 45 die ASW-Ergebnisse für die  $T = 0$  Zustandsgleichung gezeigt (Punkte). Miteingezeichnet sind mehrere Isothermen der SESAME-Zustandsgleichung. Anders als bei Lithium ist die Übereinstimmung der  $\Gamma = 0$  Isotherme mit den ASW-Daten ausgezeichnet. Dies mag darauf zurückzuführen sein, daß Aluminium oft als Standard benutzt wird, z.B. um in Stoßwellen-Reflektionsexperimenten (Shock-reflectance-method [104]) aus den als bekannt angenommenen Al-Werten auf Druck und Dichte des untersuchten Materials zu schließen. Dazu ist eine gute Kenntnis der Al-Zustandsgleichung erforderlich. Der Einsatz  $1 \text{ g/cm}^3 \leq \rho \leq 10 \text{ g/cm}^3$  aus Abb. 45 ist in Abb. 46 vergrößert dargestellt. Hier zeigen wir einige T-abhängige Resultate vor dem Hintergrund der SESAME-Isothermen. Die Dreiecke ( $\Delta$ ) geben den mit ASW errechneten Beitrag der elektronischen Komponente. Für  $T = 0$  eV geben sie bereits den Gesamtdruck. Für  $T = 4$  eV und  $T = 12,5$  eV ist der Druck viel zu gering. Es fehlt noch der Gitterbeitrag. Berücksichtigt man diesen, so wird der Druck angehoben (durch die Pfeile in Abb. 46 symbolisiert). Der Gesamtdruck wird jetzt mit SESAME vergleichbar.

Den Grüneisenparameter berechnen wir wieder wie in Kap. V.2.2 über die Slaterformel (79) aus temperaturabhängigem Elektronendruck. Da die Dichtewerte nahe beieinanderliegen, wurden die benötigten Druckab-

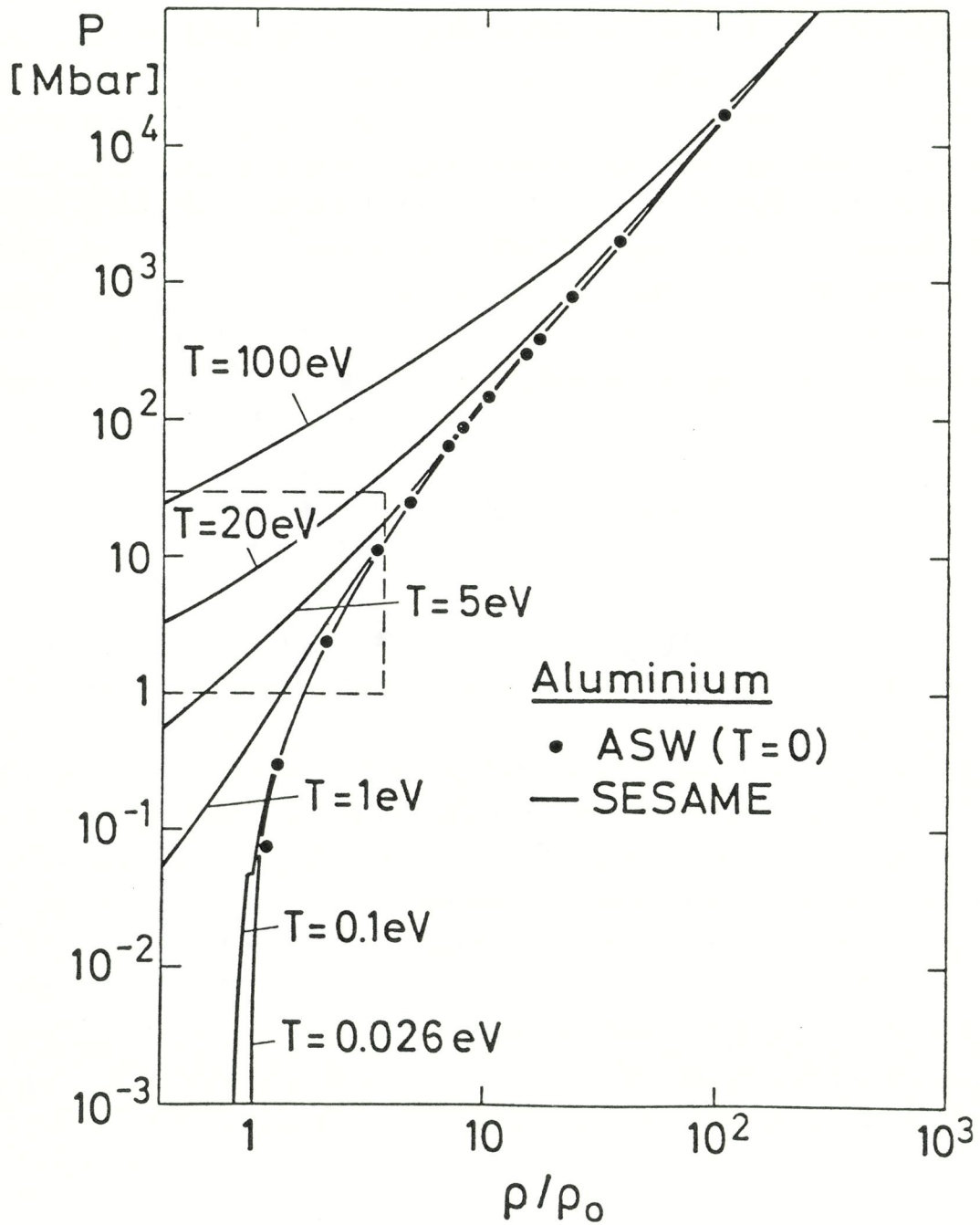


Abb. 45:

$T = 0$  Zustandsgleichung von Aluminium. Punkte: ASW; durchgezogen: SESAME.

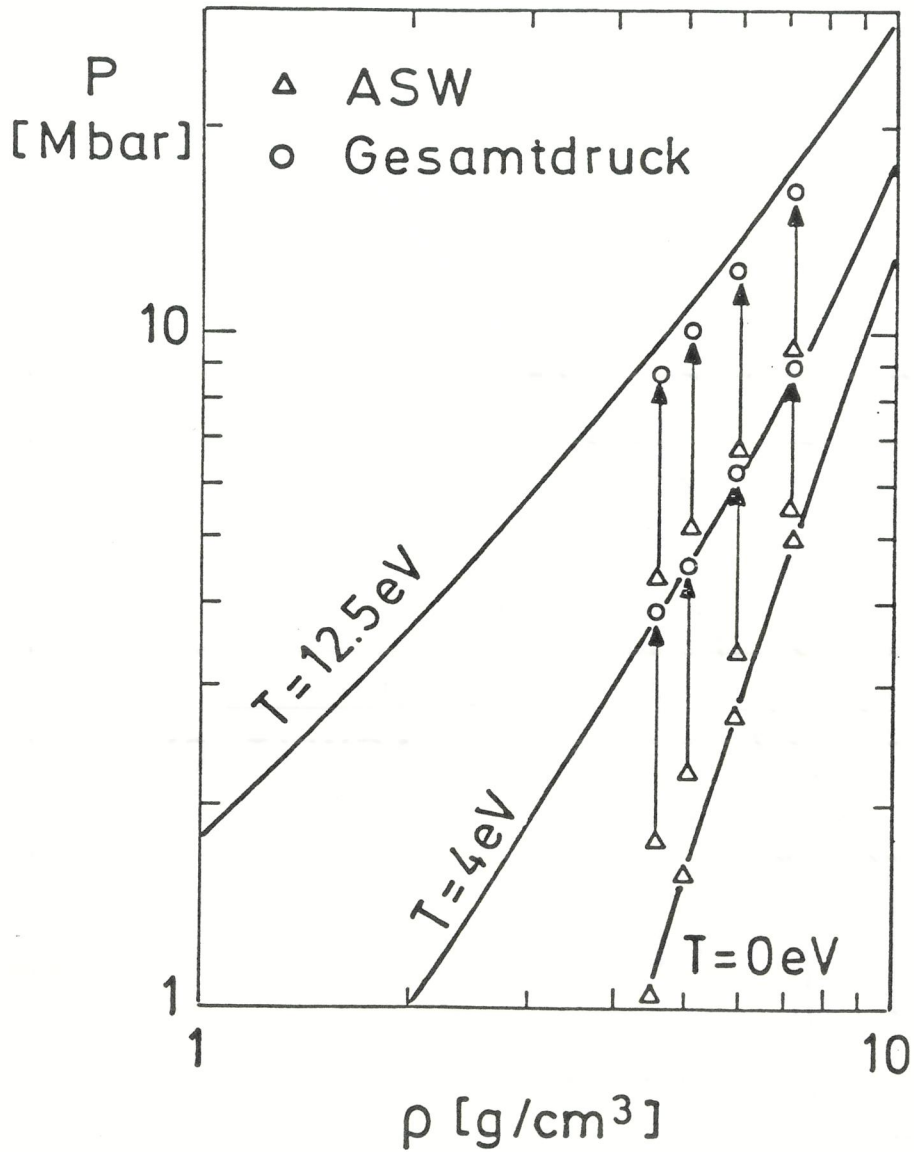


Abb. 46:

Druckisothermen von Aluminium für  $T = 0 \text{ eV}$ ,  $T = 4 \text{ eV}$  und  $T = 12,5 \text{ eV}$ . Die Dreiecke ( $\Delta$ ) geben den ASW-Beitrag; die Kreise ( $\circ$ ) den Gesamtdruck; durchgezogen: SESAME.

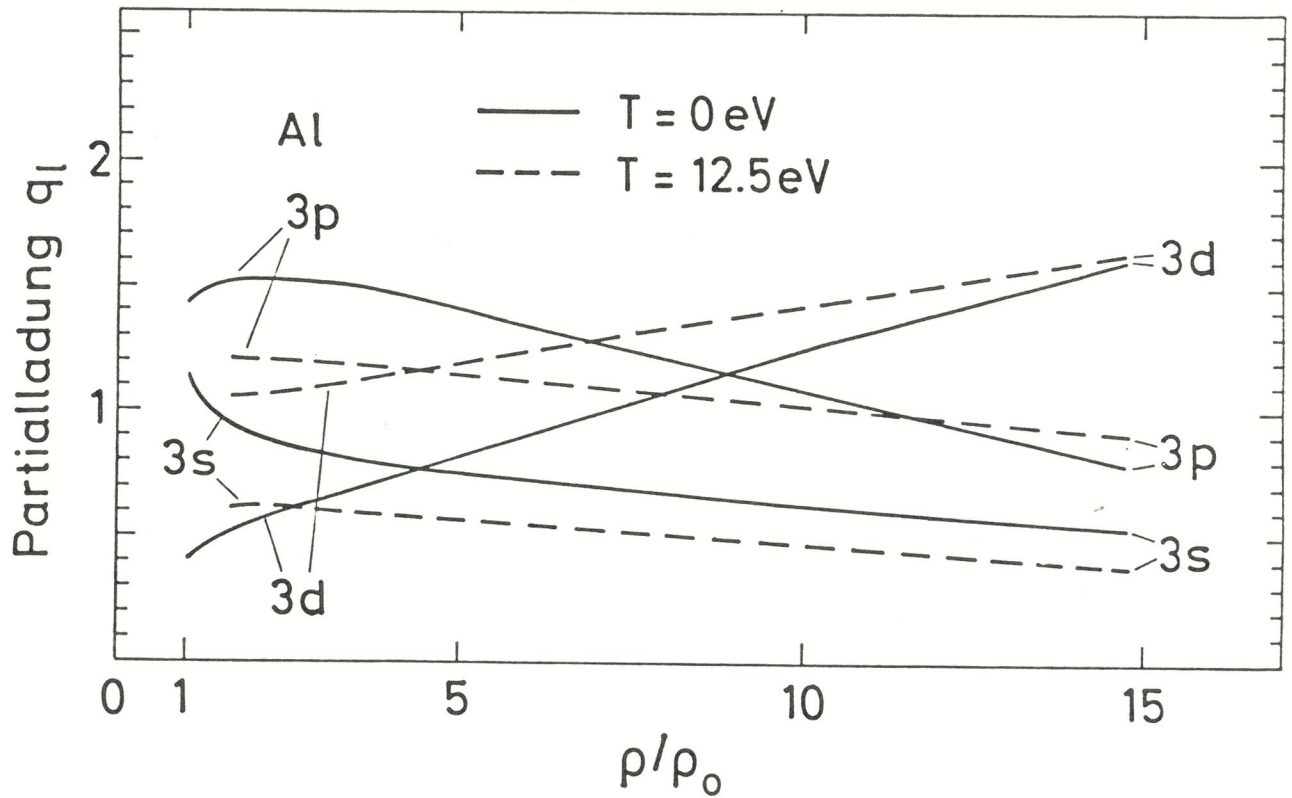


Abb. 47:

Partiellladungen von Aluminium für  $T = 0 \text{ eV}$  und  $T = 12,5 \text{ eV}$  im Dichtebereich  $1 \leq \rho/\rho_0 \leq 15$ .

leitungen nicht aus einem Fit wie bei Lithium sondern durch numerische Differentiation bestimmt.

In Abb. 47 sind die partiellen Ladungen für  $T = 0$  eV und  $T = 12,5$  eV gezeichnet. Die durchgezogenen Kurven geben die  $T = 0$  eV-Werte aus Abb. 38 wieder. Die gestrichelten Kurven zeigen die partiellen Ladungen für  $T = 12,5$  eV. Sie zeigen über den betrachteten Dichtebereich eine Absenkung der 3s-Ladung mit der Temperatur zu Gunsten der 3d-Ladung. Das 3p-Band wird für  $\rho \cong \rho_0$  mit der Temperatur entleert und bei hoher Kompression ( $\rho/\rho_0 = 15,6$ ) stärker besetzt als für  $T = 0$  eV. Insgesamt gesehen zeigt sich wieder die ausgleichende Tendenz des Temperatureinflusses, die man ja auch erwartet.

### VI.3 Hugoniotkurven

In diesem Abschnitt zeigen wir einige Resultate von Hugoniotrechnungen. Dazu wurde zunächst der Grüneisenparameter bestimmt. Dieser ist in Abb. 48 dargestellt. Die durchgezogene Kurve zeigt den aus dem  $T = 0$  ASW-Druck berechneten Grüneisenparameter. Er wurde mit demselben Fitansatz wie in Kap. V.2.2 erzeugt. Zusätzlich wurde er aber mit durch numerische Differentiation gewonnenen Werten verglichen. Es zeigte sich nahezu Übereinstimmung. Die "Fehlerbalken" geben den Bereich, über den die mit verschiedenen Modellen bestimmten Werte streuen: Kreise entsprechen der Slaterformel ( $m = 0$ ), Vierecke der Dugdale-McDonald-Formel ( $m = 1$ ) und Dreiecke der Zubarev-Vashchenko-Formel ( $m = 2$ ). Die zusätzlich eingezeichnete gestrichelte Kurve zeigt den aus dem temperaturabhängigen Druck entlang der Hugoniotkurve berechneten Grüneisenparameter in Slaternäherung ( $m = 0$ ). Die Zahlen an den Punkten geben dabei die dem jeweiligen Zustand entsprechende Temperatur an.

In Abb. 49 ist die Hugoniotkurve in  $p - \rho$  Darstellung gezeichnet. Die experimentellen Werte stammen aus Los Alamos (+ : [100]), von Al'tshuler et al. (■ : [101]) und von Ragan ( $\Delta$  : [105],  $\circ$  : [106]). Mit eingezeichnet sind unsere ASW-Resultate. Die durchgezogene Kurve wurde mit temperaturunabhängigem und die gestrichelte Kurve mit

temperaturabhängigem Grüneisenparameter in Slater-Näherung erzeugt. Letztere beschreibt annähernd die experimentellen Werte von Ragan. Die weiter eingezeichnete dünne Kurve gibt die mit den SESAME-Daten erzeugte Hugoniotkurve. Sie liegt zum großen Teil auf den experimentellen Werten. Diese streuen im Hochdruckbereich allerdings erheblich.

Wie in Kap. IV.3.2 besprochen wurde, erreicht man im Limes höchster Drucke mit einem Stoß vierfache Kompression. Dies wird in Abb. 50 gezeigt. Hier ist die Hugoniotkurve von Aluminium über einen großen Druckbereich für verschiedene theoretische Modelle gezeichnet. Zum Vergleich sind die experimentellen Werte wie in Abb. 49 eingetragen. Als Ausgangswerte für die Rechnungen dienten  $\rho_0 = 2,7 \text{ g/cm}^3$  und  $T_0 = 292 \text{ K} \hat{=} 0,0252 \text{ eV}$ . Die dünne durchgezogene Kurve bei  $\rho/\rho_0 \cong 4$  beschreibt das ideale Gas. Wie man sich leicht überzeugt, gilt sie für jedes Gas, das der Virialgleichung  $3PV = 2E$  genügt. Nur der  $T_0$  und  $\rho_0$  zugeordnete Druck  $p_0$  hängt hier von den Details der Zustandsgleichung ab. Die gestrichelte Kurve gibt den Thomas-Fermi-Druck. Für  $(\rho_0, T_0)$  ist er bereits sehr hoch ( $\sim 1,5 \text{ Mbar}$ ). Im Bereich  $p > 100 \text{ Mbar}$  übersteigt er den Wert des idealen Gases und erlaubt maximale Kompression  $\rho/\rho_0 \cong 4,8$  bei  $p \cong 1000 \text{ Mbar}$ . Für höhere Drucke nimmt die Kompression wieder ab und erreicht ihren limitierenden Wert  $\rho/\rho_0 = 4$ . In Abb. 50 ist noch eine zweite Vorhersage des statistischen Modells eingezeichnet, die Inhomogenitäts- und Austauschkorrekturen berücksichtigende "Thomas-Fermi-Kirzhnits Kurve" (strichpunktiert). Sie läßt sich über den Zusammenhang von Stoß- und Teilchengeschwindigkeit leicht erstellen [101]:  $D = 4,14 + 1,203 u_p + 154 \cdot 10^{-6} u_p^2$ . Die Geschwindigkeiten sind dabei in km/s einzusetzen. Die dicke durchgezogene Kurve zeigt die mit den SESAME-Daten erzeugte Hugoniotkurve.

Im Vergleich zum idealen Gas erkennt man, um wieviel weniger Kompression eine Austauschkräfte berücksichtigende Zustandsgleichung für Festkörper im Bereich  $p < 100 \text{ Mbar}$  erlaubt. Da in hydrodynamischen Simulationsrechnungen noch teilweise die ideale Gasgleichung benutzt wird, kann dies bei der Vorhersage hydrodynamischer Effekte zu erheblichen Änderungen führen [107].

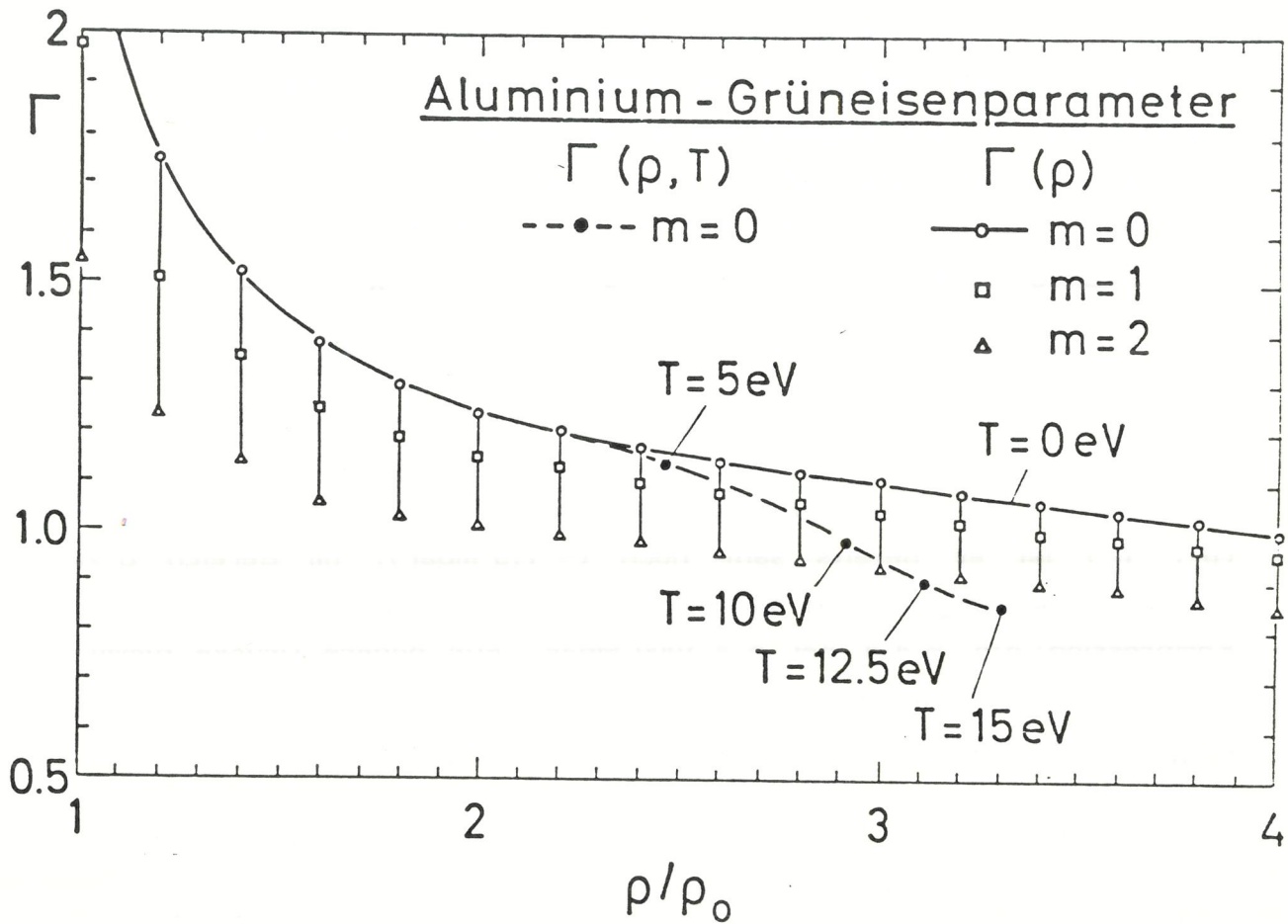


Abb. 48:

Grüneisenparameter für Aluminium. Der ASW-Elektronendruck wurde benutzt, um  $\Gamma$  in Debye-Näherung für verschiedene Modelle zu berechnen: 0 Slater ( $m = 0$ ),  $\square$  Dugdale-McDonald ( $m = 1$ ),  $\triangle$  Zubarev-Vashchenko ( $m = 2$ ). Die unterbrochene Kurve zeigt das mit T-abhängigem Druck im Slatermodell berechnete  $\Gamma$  entlang der Hugoniotkurve.

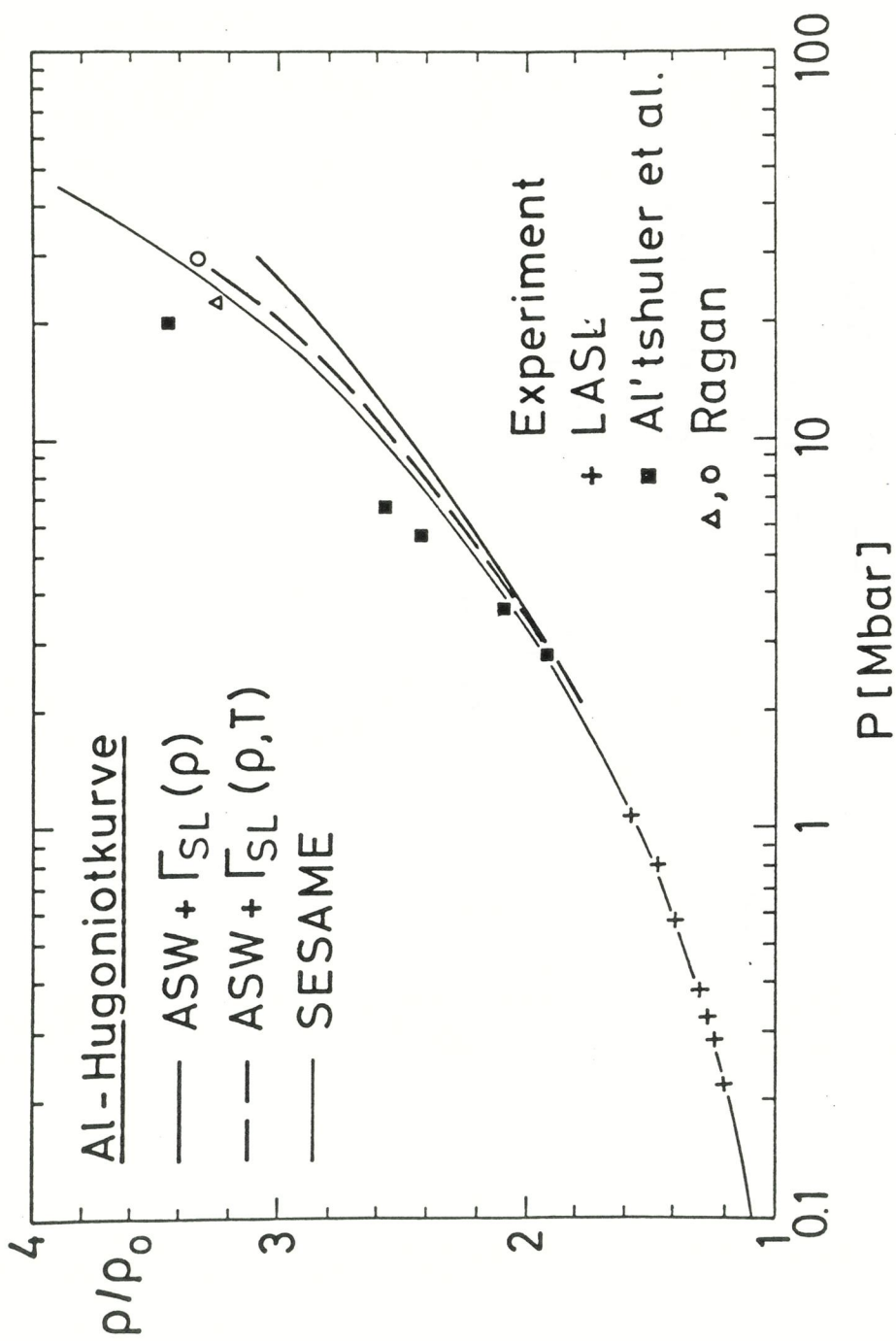


Abb. 49:

Hugoniotkurve für Aluminium. Die experimentellen Werte stammen von Al'tshuler et al. (■, [101]), Ragan (Δ, ○, [105], [106]) und aus Los Alamos (+, [100]). Die dicken Kurven zeigen unsere ASW-Ergebnisse in Verbindung mit zwei verschiedenen Grüneisenparametern (durchgezogen:  $\Gamma_{SL}(\rho, 0)$ , gestrichelt:  $\Gamma_{SL}(\rho, T)$ ). Die dünne durchgezogene Kurve wurde mit SESAME-Daten berechnet.

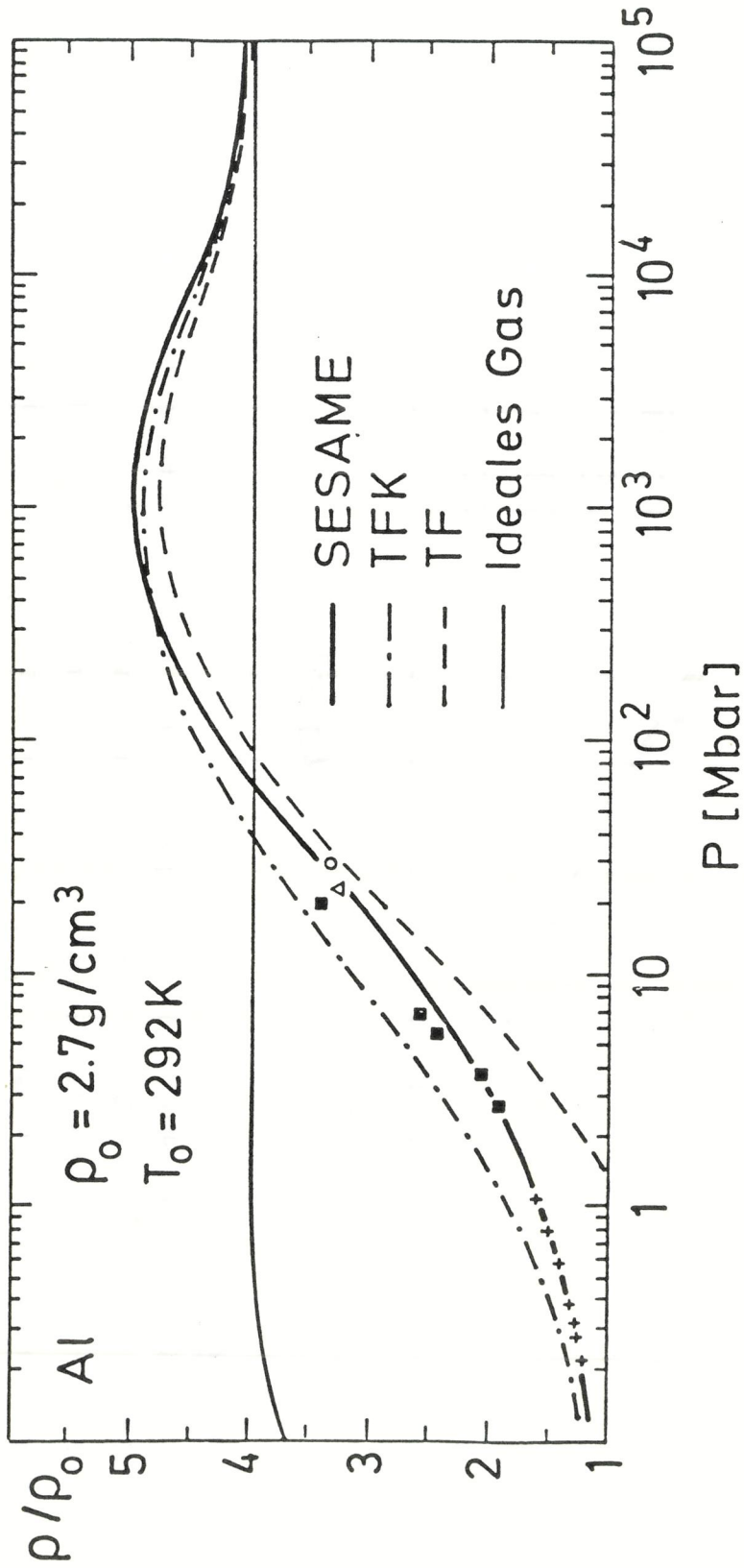


Abb. 50:  
 Hugoniotkurve für Aluminium. Experimentelle Werte wie in Abb. 49.  
 Theoretische Modelle: — ideales Gas; - - - Thomas-Fermi;  
 - · - · Thomas-Fermi-Kirzhnits; — SESAME.

## VII. Helium

Nachdem wir bisher mit Lithium und Aluminium nur Metalle betrachtet haben, sollen in diesem Abschnitt  $T = 0$  Resultate für das Edelgas Helium gezeigt werden. Wie wir sehen werden, erhält man gute Übereinstimmung von QSM und quantenmechanischer ASW-Rechnung ab dem Bereich, in dem Helium metallisch wird, also 1s- und 2p-Band zu überlappen beginnen.

Helium mit zwei Elektronen hat bei normaler Dichte ( ${}^3\text{He} : \rho_0 = 0.08 \text{ g/cm}^3$ ;  ${}^4\text{He} : \rho_0 = 0.14 \text{ g/cm}^3$ ) nur das 1s-Niveau besetzt. Deren Verteilung auf nur ein Energieniveau läßt die Annahme einer statistischen Verteilung erst bei hohen Drucken gerechtfertigt erscheinen. Obwohl  ${}^4\text{He}$  experimentell bei niedrigen Temperaturen suprafluid wird, ließen wir damit verbundene Komplikationen in unseren Rechnungen außer acht. Über den gesamten Dichtebereich legten wir eine Festkörpersymmetrie mit hcp-Struktur zu Grunde. In Abb. 51 sind die Energiebänder für Helium gezeichnet. Es wurden nur 1s- und 2p-Band berücksichtigt. Sie sind von Anfang an miteinander hybridisiert gerechnet. Das 1s-Niveau verbreitert sich zu einem Band für Dichten  $\rho \geq 0,3 \text{ g/cm}^3$ . Das 2p-Niveau ist schon bei der kleinsten gerechneten Dichte  $\rho = 0,1 \text{ g/cm}^3$  zum Band aufgespalten. Mit zunehmender Kompression verbreitert es sich und wandert zu höherer Energie. Bei  $\rho = 12,1 \text{ g/cm}^3$ , einem Wigner-Seitz Radius  $r = 0,915 a_B$  entsprechend, beginnt es mit dem 1s-Band zu überlappen. Dadurch wird Helium leitend. In einer älteren Arbeit wird  $r = 0,91 a_B$  angegeben [108]; das ist in guter Übereinstimmung mit unserer Rechnung. Es ist auch interessant mit einer alten, einfachen Abschätzung von Herzfeld zu vergleichen [109]. Danach tritt Metallisierung dann ein, wenn das molare Volumen gleich oder kleiner dem molaren Brechnungsindex der Gasphase  $R$  wird. Mit  $R = 0,518 \text{ cm}^3/\text{mol}$  für Helium [109] erhält man die Metallisierungsdichte zu  $\rho = 7,8 \text{ g/cm}^3$ .

In Abb. 52 zeigen wir die  $T = 0$  Druckzustandsgleichung. Hier werden einige Versionen des statistischen Modells mit der ASW-Rechnung verglichen. Der Metallisierungsdichte  $\rho = 12,1 \text{ g/cm}^3$  entspricht ein ASW-Druck von  $P = 110 \text{ Mbar}$  in guter Übereinstimmung mit Young et al. ( $P = 112 \text{ Mbar}$ ) [110]. Die in Abb. 52 eingezeichnete Gerade zeigt

den Druck des idealen Fermigases  $p \sim \rho^{5/3}$ . Die darunterliegende Kurve wurde mit dem TF-Modell errechnet. Beide Kurven zeigen erhebliche Abweichungen voneinander und von der ASW-Kurve. Diese wird auch mit Ergebnissen des QSM-Modells verglichen. Sie sind mit —, gekennzeichnet. Die Austausch- und Gradiententerme bringen eine wesentliche Druckreduzierung.

In Abb. 53 zeigen wir den Druck relativ zum TF-Druck. Die durchgezogene Kurve gibt den ASW-Druck. Die darüberliegende gestrichelte Kurve wurde mit QSM errechnet. Gute Übereinstimmung der Vorhersagen des statistischen Modells mit ASW-Resultaten erhält man für  $\rho \geq 10 \text{ g/cm}^3$ . Dies entspricht in etwa der Dichte ab der 1s- und 2p-Bänder überlappen und Helium metallisch wird.

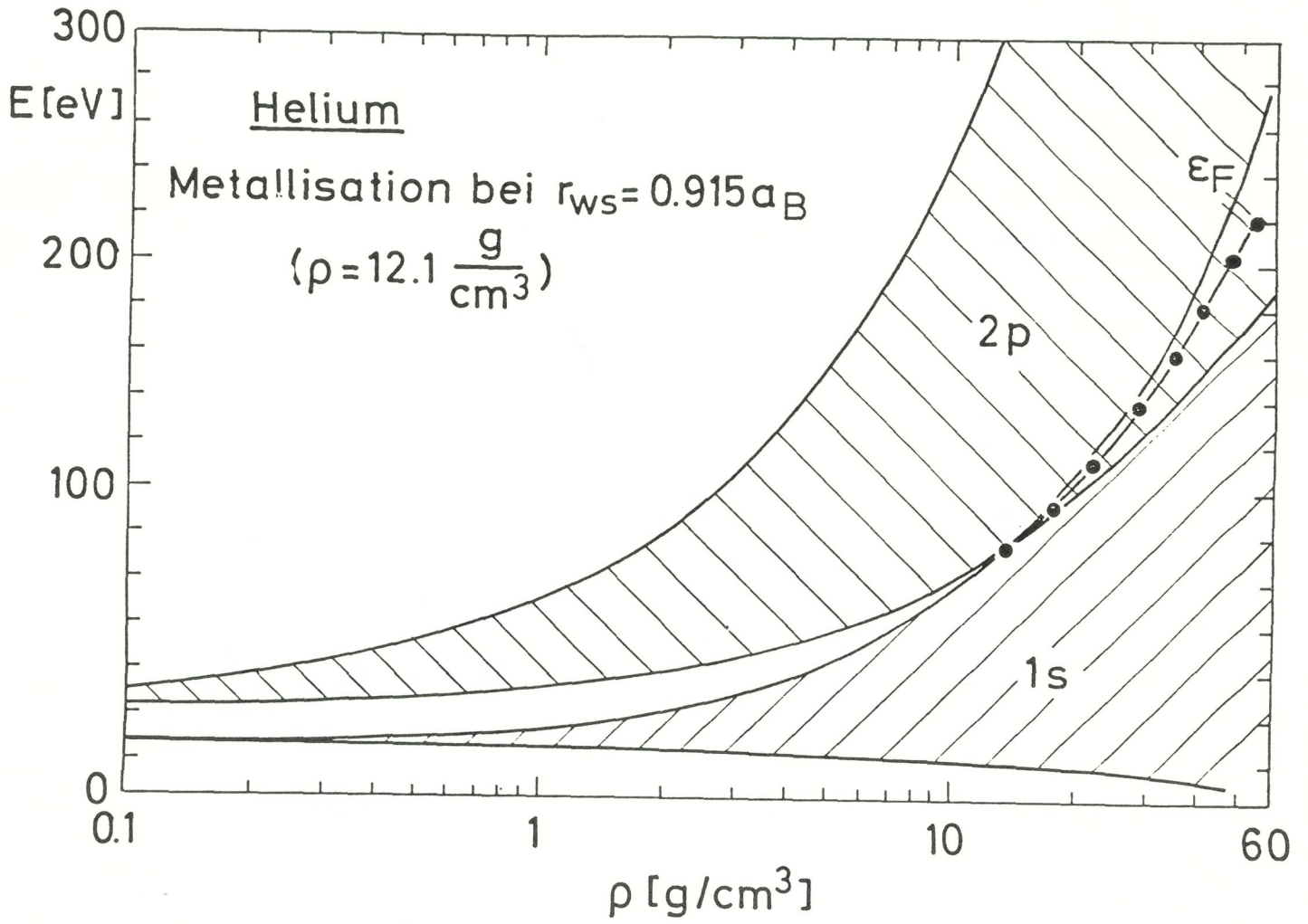


Abb. 51:

Energiebänder von Helium unter Kompression. 1s und 2p Band überlappen bei  $\rho \geq 12.1 \text{ g/cm}^3$ .

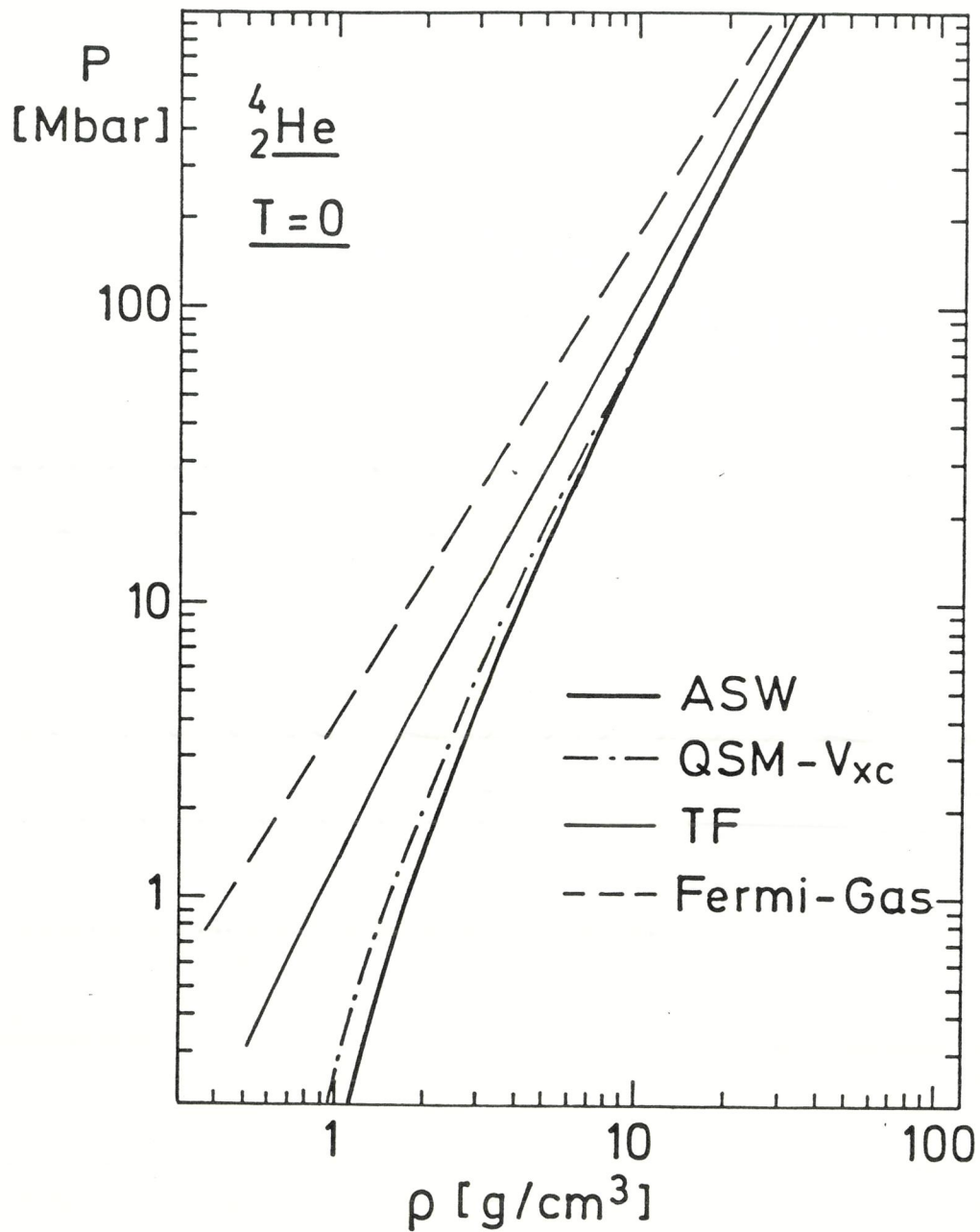


Abb. 52:

$T = 0$  Zustandsgleichung von Helium. Vergleich von statistischen Modellrechnungen (--- Fermigas, — TF, —·— QSM- $V_{xc}$ ) und ASW-Rechnung (—). Der Metallisierungsdichte  $\rho = 12,1 \text{ g/cm}^3$  entspricht der Druck  $P = 110 \text{ Mbar}$ .

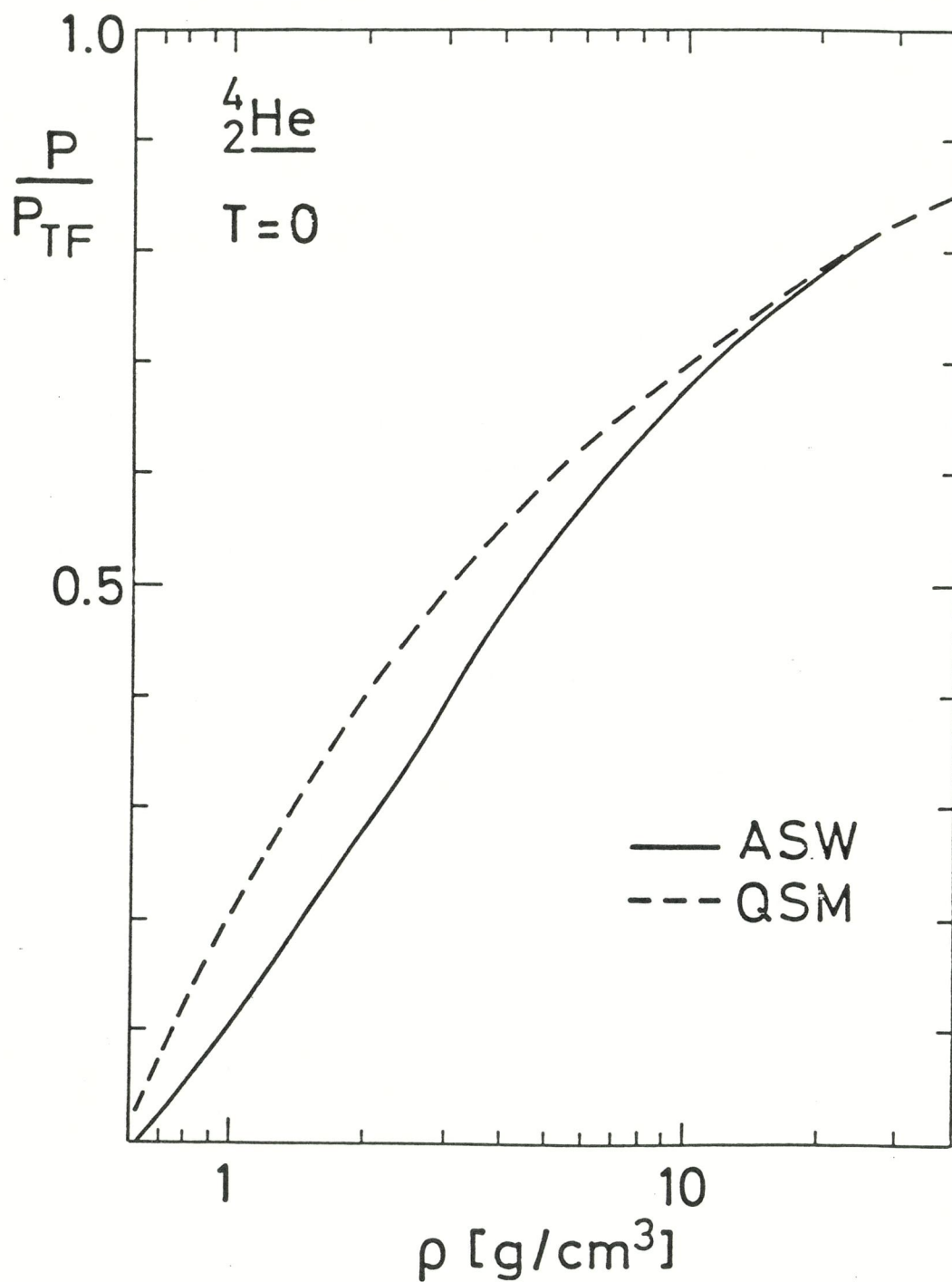


Abb. 53:

ASW-Druck (—) und QSM-Druck (--) relativ zum TF-Druck.

## VIII. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Abschnitt werden die wesentlichen Ergebnisse der Arbeit noch einmal zusammengefaßt und die aufgezeigten offenen Probleme dargestellt.

### VIII.1 Zusammenfassung

Im ersten Abschnitt dieser Arbeit wurden vom Fermigas ausgehend die verschiedenen Näherungen im statistischen Modell im gemeinsamen Rahmen des Dichtefunktionalformalismus formuliert und die Stufen der Näherung als systematische Berücksichtigung verbesserter Näherungen für Potential und kin. Energie dargestellt. Es wurde angesprochen, daß eine systematische Berücksichtigung von Dichteoszillationen im statistischen Modell nicht möglich ist, sondern nur durch wellenmechanische Behandlung des Terms der kin. Energie. Zwei bisher oft zitierte Ansätze von Kirzhnits et al. und Zink, die die Schwierigkeiten über die Bohr-Sommerfeld-Quantisierungsbedingungen zu umgehen versuchen, wurden besprochen und zum erstenmal am konkreten Beispiel Lithium quantitativ und qualitativ als unhaltbar widerlegt. In Kap. III wurde der temperaturabhängige Dichtefunktionalformalismus für wechselwirkende Vielelektronensysteme referiert und unseres Wissens zum erstenmal vollständig mit temperaturabhängigen Formeln für Gesamtenergie und Druck dargestellt. In diesem Zusammenhang wurde ein von Gupta und Rajagopal berechnetes T-abhängiges Austauschpotential in neuer (auch von Perrot et al. gefundener) Form als Funktion von Fermiintegralen geschrieben. Damit wurden neue Formeln für den entsprechenden Entropieanteil und den Anteil zur kin. Energie abgeleitet.

Eine Methode zum Lösen der Grundgleichungen des Dichtefunktionalformalismus (der Kohn-Sham-Gleichungen) für Bandstrukturen, die ASW-Methode, wurde zum erstenmal temperaturabhängig zur Berechnung von Hochdruckzustandsgleichungen benutzt.

Es wurde die Zustandsgleichung für Lithium mit den oben beschriebenen Methoden über den gesamten Dichtebereich und für Temperaturen bis  $T = 10$  eV untersucht. Für die  $T = 0$  Isotherme wurde eine Druck-

anomalie im Bereich  $3 \leq p \leq 30$  Mbar gefunden und auf die Valenzbandumordnung  $2s \rightarrow 2p$  zurückgeführt. Es wurde gezeigt, daß solche Umordnungen notwendig beim druckinduzierten Übergang vom Atom zum Fermigas stattfinden müssen. Für  $T > 0$  wurde die ausgleichende Tendenz des thermischen Elektronendruckes gezeigt, die sich hier in einer Druckerhöhung  $\left. \frac{dP_{el}}{dT} \right|_p < 0$  (des elektronischen Anteils der Zustandsgleichung) äußert. Sie wurde auf den gemeinsamen Ursprung der Valenzbandumordnung zurückgeführt. Es wurde der Grüneisenparameter  $\Gamma$  in der Debyenäherung aus dem Elektronendruck berechnet. Die Valenzbandumordnung bewirkt hier starke Oszillationen im Vergleich zum glatten Verlauf des im statistischen Modells errechneten Grüneisenparameters. Dabei zeigte sich, daß die Benutzung eines T-abhängigen oder T-unabhängigen Grüneisenparameters zu unterschiedlichem Verhalten der Zustandsgleichung führt. Im zweiten Fall erhält man einen Phasenübergang für  $T \geq 2$  eV, im ersten Fall nicht. Die Ergebnisse wurden mit einem glatten aus Pseudopotentialrechnungen stammenden Grüneisenparameter verglichen.

Es wurde gezeigt, daß die Abweichungen der verschiedenen Grüneisenparameter  $\Gamma$  zu drastischen Unterschieden in der Hugoniotkurve im Bereich 1-10 Mbar führen. Dort wurden bisher keine Experimente durchgeführt. Die starke durch die Anomalie in der  $T = 0$  Druckisotherme bedingte Oszillation im Grüneisenparameter führt auf einen Phasenübergang. Dieser zeigt sich im  $u_s - u_p$  Geschwindigkeitsdiagramm der Hugoniotkurve als Knick. Eine experimentelle Untersuchung dieses Effekts wäre wünschenswert.

Weiter wurden Rechnungen für Aluminium durchgeführt. Hier ergab sich eine entsprechende Druckerhöhung, diesmal durch die Valenzbandumordnung  $3s3p \rightarrow 3d$  initiiert. Erwartungsgemäß war sie viel weniger ausgeprägt als bei Lithium. Es wurde auch mit der SESAME-Zustandsgleichung verglichen. Sie steht hier, anders als bei Lithium, in sehr guter Übereinstimmung mit der ASW  $T = 0$  Isotherme. Es wurden einige T-abhängige Rechnungen durchgeführt. Der Vergleich mit SESAME zeigt gute Übereinstimmung der Daten für  $T = 4$  eV und kleine Abweichungen für  $T = 12,5$  eV. Es wurde die Hugoniotkurve mit temperaturabhängigem und temperaturunabhängigem Grüneisenparameter in Debye-Näherung berechnet.

Als einziges Nichtmetall wurde Helium untersucht. Unter Druck wird es bei  $\rho = 12,1 \text{ g/cm}^3$  und  $P = 110 \text{ Mbar}$  leitend. Der Vergleich mit der QSM-Rechnung zeigte, daß die quasiklassische Rechnung etwa ab dem Bereich gute Ergebnisse liefert, in dem Metallisierung eintritt.

An den Beispielen Lithium und Aluminium untersuchten wir die elektronische Struktur unter Druck etwas ausführlicher. Als allgemeine Erkenntnis läßt sich festhalten, daß das statistische Modell (QSM) im Vergleich mit ASW den Druck zwar schon früh relativ gut beschreibt (He:  $p \geq 100 \text{ Mbar}$ ; Li:  $p \geq 30 \text{ Mbar}$ ; Al:  $p \geq 380 \text{ Mbar}$ ), aber die Energiebänder und damit die Zustandsdichte auch für sehr hohe Drücke (z.B. Al  $p > 10^4 \text{ Mbar}$ ) noch strukturiert sind (Energielücken) und stark vom Fermigasverhalten  $E \sim k^2$  bzw.  $Z(E) \sim \sqrt{E}$  abweichen.

## VIII.2 Ausblick

Im Verlauf der Arbeit zeigte sich, daß ein Hauptproblem bei der Erstellung temperaturabhängiger Zustandsgleichungen die richtige Berücksichtigung des Gitters bildet. Wir benutzten für das Gitter, einer Reihe von Arbeiten folgend, die Mie-Grüneisen Zustandsgleichung in Debye-Näherung; der elektronische Beitrag wurde wie bei  $T = 0$  mit einem fixierten Gitter gerechnet. Die allmähliche Zerstörung der Gitterordnung mit zunehmender Temperatur ist in dieser Näherung nicht berücksichtigt. Für hohe Temperaturen (dichtes Plasma,  $T \gg 10 \text{ eV}$ ) sollten sich die Ionen wie ein ideales Gas verhalten, was durch die hier gewählte Beschreibung nicht richtig wiedergegeben wird. Es liegt auf der Hand, daß die Bandstruktureffekte, die in dieser Arbeit diskutiert wurden, eng mit der Annahme eines eingefrorenen Gitters verbunden sind, und die Gültigkeit der hier benutzten Methode zu höheren Temperaturen hin begrenzt ist. Eine befriedigende theoretische Beschreibung im Übergangsbereich der Ionen zwischen geordnetem Gitter und ungeordnetem Gas ist uns nicht bekannt. Dies scheint uns ein lohnendes Thema für künftige theoretische Arbeit zu sein.

Auf der anderen Seite macht die hier vorgelegte Arbeit erneut das grundlegende Interesse an Hochdruckexperimenten im Bereich über

1 Mbar deutlich. Hochleistungslaser bieten zur Zeit neue Möglichkeiten für Stoßwellenexperimente im Druckbereich 1-100 Mbar. Wir schlagen an dieser Stelle Hugoniot-Messungen an Lithium vor, um die in dieser Arbeit postulierten Anomalien der Zustandsgleichung bei  $p \cong 5-10$  Mbar einer experimentellen Prüfung zu unterziehen. Das Abflachen der  $T = 0$  Druckisotherme setzt bereits im Bereich 3-5 Mbar ein. Dieser wird möglicherweise in absehbarer Zeit für statische Druckexperimente (Diamantstempel) zugänglich [75]. Damit hätte man die Möglichkeit, die  $T = 0$  Anomalie bei Lithium wenigstens teilweise zu messen.

Anhang I

Parametrisierung der Fermi-Dirac-Integrale

Das Fermi-Dirac-Integral s-ter Ordnung ist folgendermaßen definiert:

$$I_s(\alpha) = \frac{1}{s!} \int_0^{\infty} \frac{y^s dy}{e^{y-\alpha} + 1}$$

weiter gilt für  $s > 0$ :

$$\frac{d}{d\alpha} I_s(\alpha) = I_{s-1}(\alpha)$$

Für  $s = -1/2, 1/2, 3/2, 5/2, 7/2, 3, 4$  findet man tabellierte Werte von  $-4 \leq \alpha \leq 20$  in [25].

Es gelten folgende Entwicklungen:

für  $\alpha < 0$ :

$$I_s(\alpha) = e^{\alpha} \left( 1 + \sum_{i=0}^{\infty} (-1)^i \frac{e^{i\alpha}}{(i+1)^{s+1}} \right)$$

für  $\alpha > 0$ :

$$I_s(\alpha) = \frac{\alpha^{s+1}}{(s+1)!} \left( 1 + I_s^{(1)} + I_s^{(2)} + I_s^{(3)} + I_s^{(4)} + \mathcal{O}(\alpha^{-10}) \right)$$

mit

$$I_s^{(1)} = \frac{\pi^2}{6} (s+1)s \alpha^{-2}$$

$$I_s^{(2)} = \frac{\pi^4}{90} \frac{7}{4} (s+1)s(s-1)(s-2) \alpha^{-4}$$

$$I_s^{(3)} = \frac{\pi^6}{945} \frac{31}{16} (s+1) \dots (s-4) \alpha^{-6}$$

$$I_s^{(4)} = \frac{127}{604} \frac{\pi^8}{800} (s+1) \dots (s-6) \alpha^{-8}$$

Im Bereich  $-1 \leq \alpha \leq 9$  konvergieren die Entwicklungen sehr schlecht. Dort wurden folgende Näherungen benutzt:

(1) für  $s = -1/2$

$-1 \leq \alpha \leq 0$ :

$$I'_{1/2}(\alpha) = 0,605 + 0,381612\alpha + 6,35757 \cdot 10^{-2}\alpha^2 - 1,06408 \cdot 10^{-2}\alpha^3 - 3,60862 \cdot 10^{-3}\alpha^4$$

$0 \leq \alpha \leq 3$ :

$$I'_{1/2}(\alpha) = 0,605 + 0,37648\alpha + 6,97565 \cdot 10^{-2}\alpha^2 - 2,71484 \cdot 10^{-2}\alpha^3 + 2,76677 \cdot 10^{-3}\alpha^4$$

$3 \leq \alpha \leq 9$ :

$$I'_{1/2}(\alpha) = 0,4426505 + 0,6105716\alpha - 5,696959 \cdot 10^{-2}\alpha^2 + 3,727426 \cdot 10^{-3}\alpha^3 - 1,026696 \cdot 10^{-4}\alpha^4$$

Der absolute Fehler  $\varepsilon$  im Vergleich zu [25] ist  $\varepsilon < 3 \cdot 10^{-4}$ , meist sogar  $\varepsilon < 1 \cdot 10^{-4}$ .

(2) für  $s = +1/2$  (siehe auch [28])

$-1 \leq \alpha \leq 0$ :

$$I_{1/2}(\alpha) = 0,765143758 + 0,605033152\alpha + 0,190806074\alpha^2 + 2,11918894 \cdot 10^{-2}\alpha^3 - 2,66020354 \cdot 10^{-3}\alpha^4 - 7,21723498 \cdot 10^{-4}\alpha^5$$

$0 \leq \alpha \leq 3$ :

$$I_{1/2}(\alpha) = 0,765143758 + 0,605240018\alpha + 0,188240162\alpha^2 + 2,3252171 \cdot 10^{-2}\alpha^3 - 6,78709914 \cdot 10^{-3}\alpha^4 - 5,53354887 \cdot 10^{-4}\alpha^5$$

$3 \leq \alpha \leq 9$ :

$$I_{1/2}(\alpha) = 0,854256046 + 0,442650509\alpha + 0,305285805\alpha^2 - 1,89898654 \cdot 10^{-2}\alpha^3 + 9,31856589 \cdot 10^{-4}\alpha^4 - 2,05339169 \cdot 10^{-5}\alpha^5$$

Der Fehler ist  $\varepsilon < 6 \cdot 10^{-5}$

(3) für  $s = 3/2$

$-1 \leq \alpha \leq 0$ :

$$I_{3/2}(\alpha) = 0,86719357 + 0,76483317\alpha + 0,30131082\alpha^2 \\ + 0,65528118 \cdot 10^{-2}\alpha^3 + 1,4745047 \cdot 10^{-2}\alpha^4 + 6,25 \cdot 10^{-3}\alpha^5$$

$0 \leq \alpha \leq 3$ :

$$I_{3/2}(\alpha) = 0,86719357 + 0,76601118\alpha + 0,29941899\alpha^2 \\ + 6,7181418 \cdot 10^{-2}\alpha^3 + 2,9975795 \cdot 10^{-3}\alpha^4 - 5,27148 \cdot 10^{-4}\alpha^5$$

$3 \leq \alpha \leq 9$ :

$$I_{3/2}(\alpha) = 0,94811736 + 0,71975633\alpha + 0,28232193\alpha^2 \\ + 8,7404691 \cdot 10^{-2}\alpha^3 - 2,8939269 \cdot 10^{-3}\alpha^4 + 6,166838 \cdot 10^{-5}\alpha^5$$

Der Fehler ist  $\varepsilon < 2 \cdot 10^{-4}$ , meist sogar  $\varepsilon < 1 \cdot 10^{-4}$

(4) Parametrisierung von

$$J(\alpha) = \int_{-\infty}^{\alpha} (I_{1/2}(x))^2 dx$$

$\alpha \leq -1$ :

$$J(\alpha) = \frac{1}{2} e^{2\alpha} - 0,47140452 e^{3\alpha} + 0,413675135 e^{4\alpha} \\ - 0,363299316 e^{5\alpha} + 0,322477884 e^{6\alpha} - 0,289471763 e^{7\alpha} \\ + 0,262459624 e^{8\alpha} - 0,240027487 e^{9\alpha} + 0,221135074 e^{10\alpha}$$

$-1 \leq \alpha \leq 0$ :

$$J(\alpha) = 0,248858 + 0,366025\alpha + 0,23087526\alpha^2 + 7,4184772 \cdot 10^{-2}\alpha^3 \\ + 8,911783 \cdot 10^{-3}\alpha^4 - 1,689175 \cdot 10^{-3}\alpha^5 - 6,8453 \cdot 10^{-4}\alpha^6 \\ - 4,9 \cdot 10^{-5}\alpha^7$$

$0 \leq \alpha \leq 3:$

$$\begin{aligned} J(\alpha) = & 0,242252 + 0,366025\alpha + 0,2277704\alpha^2 + 7,53852 \cdot 10^{-2}\alpha^3 \\ & + 4,918573 \cdot 10^{-3}\alpha^4 - 2,445579 \cdot 10^{-3}\alpha^5 - 2,840474 \cdot 10^{-4}\alpha^6 \\ & + 1,6043379 \cdot 10^{-4}\alpha^7 - 1,8778372 \cdot 10^{-5}\alpha^8 + 2,505592 \cdot 10^{-7}\alpha^9 \end{aligned}$$

$3 \leq \alpha \leq 9:$

$$\begin{aligned} J(\alpha) = & 0,378942 + 0,195939465\alpha + 0,270269224\alpha^2 \\ & + 0,107454148\alpha^3 - 1,6567033 \cdot 10^{-2}\alpha^4 + 1,541272 \cdot 10^{-3}\alpha^5 \\ & - 9,61679024 \cdot 10^{-5}\alpha^6 + 3,655371 \cdot 10^{-6}\alpha^7 - 9,567333 \cdot 10^{-8}\alpha^8 \\ & + 1,171227 \cdot 10^{-9}\alpha^9 \end{aligned}$$

$9 \leq \alpha:$

$$J(\alpha) = \frac{2}{\pi} \alpha^2 - \frac{\pi}{3} \ln \alpha + \frac{5}{72} \pi^3 \frac{1}{\alpha^2} + \frac{17}{288} \pi^5 \frac{1}{\alpha^4} + 0,427724$$

Anhang II

ASW - Matrixelemente

Definiert man für  $\varepsilon_n > 0$ :

$$\begin{aligned} \bar{j}_l^n &= K_n^{-l} j_l(K_n R) \\ \bar{n}_l^n &= K_n^{l+1} n_l(K_n R) \\ d\bar{j}_l^n &= K_n^{-l} \frac{d}{dr} j_l(K_n r) \Big|_R \\ d\bar{n}_l^n &= K_n^{l+1} \frac{d}{dr} n_l(K_n r) \Big|_R \end{aligned}$$

so gilt für die Matrixelemente  $n \neq n'$ :

$$\langle \tilde{J}_L^n | \tilde{J}_L^{n'} \rangle = \frac{R^2}{E_{nL}^J - E_{n'L}^J} (\bar{j}_l^n d\bar{j}_l^{n'} - \bar{j}_l^{n'} d\bar{j}_l^n)$$

$$\langle \tilde{N}_L^n | \tilde{N}_L^{n'} \rangle = \frac{R^2}{E_{nL}^N - E_{n'L}^N} (\bar{n}_l^n d\bar{n}_l^{n'} - \bar{n}_l^{n'} d\bar{n}_l^n)$$

$$\langle \tilde{J}_L^n | \tilde{N}_L^{n'} \rangle = \frac{R^2}{E_{nL}^J - E_{n'L}^N} (\bar{j}_l^n d\bar{n}_l^{n'} - \bar{n}_l^{n'} d\bar{j}_l^n)$$

$$\langle J_L^n | J_L^{n'} \rangle = \frac{R^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_{n'}} (\bar{j}_l^n d\bar{j}_l^{n'} - \bar{j}_l^{n'} d\bar{j}_l^n)$$

$$\langle N_L^n | N_L^{n'} \rangle = \frac{-R^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_{n'}} (\bar{n}_l^n d\bar{n}_l^{n'} - \bar{n}_l^{n'} d\bar{n}_l^n)$$

$$\langle J_L^n | N_L^{n'} \rangle = \frac{R^2}{\varepsilon_n - \varepsilon_{n'}} (\bar{j}_l^n d\bar{n}_l^{n'} - \bar{n}_l^{n'} d\bar{j}_l^n + 1)$$

$$\{ N_L^n | N_L^{n'} \} = \frac{B_{LL'}^{n*}(\vec{k}) - B_{LL'}^{n'*}(\vec{k})}{\varepsilon_n - \varepsilon_{n'}}$$

Man beachte, daß sich  $\{ N_L^n, N_L^{n'} \}$  in der Sekulargleichung (66) gegen den letzten Term in  $\langle J_L^n, N_L^{n'} \rangle$  wegekürzt.

$j_\ell$  bezeichnet die sphärische Besselfunktion,  $n_\ell$  die sphärische Neumannfunktion.

$J_L^n$  und  $N_L^{n'}$  kennzeichnen die zugehörigen Basisfunktionen. Die jeweiligen augmentierten Funktionen sind mit  $\tilde{J}_L^n$  bzw.  $\tilde{N}_L^{n'}$  benannt.

Für  $n = n'$  erhält man:

$$\langle \tilde{J}_L^m | \tilde{N}_L^m \rangle = \frac{1}{E_{mL}^J - E_{mL}^N}$$
$$\{ N_L^n | N_L^{n'} \} = \frac{d}{d\varepsilon_n} B_{LL'}^n(\vec{k})$$

Die anderen Integrale der augmentierten Funktionen muß man numerisch auswerten.

Für  $\varepsilon_n < 0$  muß man in obigen Formeln die Neumannfunktionen durch die Hankelfunktionen  $h_\ell$  bzw.  $H_L^n$  ersetzen.

Anhang III

Temperaturabhängiges Austausch-Korrelationspotential in LDA

In diesem Anhang wird das Austauschpotential von Gupta und Rajagopal [68] gegeben. Die Formeln werden zum ersten Mal mit Fermi-Dirac-Integralen geschrieben. Mit der Parametrisierung aus Anhang I kann man sie damit in selbstkonsistenten Rechnungen on-Line benutzen. Weiter werden die Austauschbeiträge zu Entropie und kinetischer Energie berechnet. Im zweiten Abschnitt wird eine einfache, grobe Näherung für das Korrelationspotential von [68] gegeben.

(1) Austauschpotential

Gupta und Rajagopal erhalten für den Austauschbeitrag zur freien Energie:

$$E_x[n] = E_x^0[n] F_1(t)$$

mit

$$E_x^0[n] = \frac{-3e^2}{4\pi} (3\pi^2 n)^{1/3}$$

$$F_1(t) = 2 \int_0^\infty \int_0^\infty dx dy x f\left(\frac{x^2}{t}\right) y f\left(\frac{y^2}{t}\right) \ln \left| \frac{x+y}{x-y} \right|$$

$$t = \frac{T}{T_F} = \frac{k_B T}{\frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3}}$$

$$f\left(\frac{x^2}{t}\right) = \frac{1}{e^{\frac{x^2}{t} - \alpha} + 1}$$

$\alpha$  wird dabei aus

$$I_{1/2}(\alpha) = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} t^{-3/2}$$

bestimmt.

Mit der Transformation  $w = x^2/t$  und  $z = y^2/t$  erhält man

$$F_1(t) = \frac{t^2}{2} \int_0^\infty dz \int_0^\infty dw f(w) f(z) \ln \left| \frac{\sqrt{w} + \sqrt{z}}{\sqrt{w} - \sqrt{z}} \right|$$

Dieses Integral läßt sich umformen zu [34]:

$$F_1(t) = \frac{\pi}{2} t^2 \int_{-\infty}^{\alpha(t)} [I'_{1/2}(x)]^2 dx$$

Dieser Ausdruck ist mit dem von Perrot et al. gefundenen identisch [68]. Damit erhält man das Austauschpotential:

$$\mu_x [n] = \frac{d}{dn} (n \cdot f_x [n]) = \mu_x^{\circ} [n] F(t)$$

mit

$$\mu_x^{\circ} [n] = -\frac{e^2}{\pi} (3\pi^2 n)^{1/3}$$

und

$$F(t) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sqrt{t} I_{1/2}'(\alpha(t))$$

Der Verlauf von  $F_I(t)$  und  $F(t)$  ist in Abb. 20 Seite 64 gezeigt. Die Entropiedichte erhält man aus

$$s_x [n] = - \left. \frac{\partial f_x [n]}{\partial T} \right|_n$$

zu

$$s_x [n] = \frac{1}{2T} \epsilon_x^{\circ} [n] \{ F(t) - F_I(t) \}$$

und damit die Energiedichte zu

$$\epsilon_x [n] = \epsilon_x^{\circ} [n] \{ 2F(t) - F_I(t) \}$$

Der Beitrag zur kinetischen Energie berechnet sich aus

$$k_x [n] = 3\mu_x [n] - 4f_x [n] - T s_x [n]$$

zu

$$k_x [n] = T \cdot s_x [n]$$

bzw.

$$K_x [n] = T \cdot \int d\vec{r} n(r) s_x [n(r)]$$

Die kinetische Energie des Austauschanteils wird also vollständig durch die Entropie gegeben.

(2) Grenzverhalten

für  $T \rightarrow \infty$ :

mit den asymptotischen Formeln aus Anhang I gilt:

$$\alpha \longrightarrow \ln\left(\frac{4}{3\sqrt{\pi}} t^{-3/2}\right); \quad I'_{1/2}(\alpha) \longrightarrow e^\alpha = \frac{4}{3\sqrt{\pi}} t^{-3/2}$$

und damit

$$\lim_{T \rightarrow \infty} F(t) = \frac{2}{3t}$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} F_1(t) = \frac{\pi}{2} t^2 \int_{-\infty}^{\alpha} e^{2x} dx = \frac{4}{9t},$$

also

$$\lim_{T \rightarrow \infty} f_x[n] = \epsilon_x^0[n] \frac{4}{9t}$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \mu_x[n] = \mu_x^0[n] \frac{2}{3t}$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} T s_x[n] = \epsilon_x^0[n] \frac{5}{9t}$$

für  $T \rightarrow 0$ :

$$\alpha \longrightarrow \frac{\mu}{k_0 T} = \frac{1}{t}; \quad I'_{1/2}(\alpha) \longrightarrow \frac{2}{\pi} \sqrt{\alpha} = \frac{2}{\sqrt{\pi} t}$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\alpha} (I'_{1/2}(x))^2 dx = \frac{2}{\pi t^2}$$

und damit

$$\lim_{T \rightarrow 0} F_1(t) = \lim_{T \rightarrow 0} F(t) = 1;$$

also

$$\lim_{T \rightarrow 0} f_x[n] = \lim_{T \rightarrow 0} \epsilon_x[n] = \epsilon_x^0[n]$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} \mu_x[n] = \mu_x^0[n]$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} s_x[n] = 0$$

(3) Korrelationspotential

Der von Gupta und Rajagopal [68] angegebene Ausdruck ist zu komplex für selbstkonsistente Rechnungen. Er wurde mit folgendem Fit angenähert:

$$f_c[n] = \frac{\tilde{n} \epsilon_c^0[n] + \text{const } f_{DH}[n]}{\tilde{n} + \text{const}}$$

wobei

$$\tilde{n} = n \left( \frac{\hbar^2}{2m} \frac{4\pi}{k_B T} \right)^{3/2}$$

$$\text{const} = 1,3$$

$$f_{DH}[n] = \frac{-2}{3} e^2 \sqrt{\frac{2\pi n}{k_B T}}$$

$$\epsilon_c^0[n] = -0.045 \left[ (1+x^3) \ln \left( 1 + \frac{1}{x} \right) + \frac{x}{2} - x^2 - \frac{1}{3} \right] \frac{e^2}{2a_B}$$

$$x = \frac{r_s}{21}, \quad \frac{4}{3} \pi r_s^3 = \frac{1}{n}$$

Das daraus abgeleitete Potential  $\mu_c = d/dn(n \cdot f_c)$  und  $f_c$  stimmen im Bereich  $10^{26} \text{ cm}^{-3} < n < 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  besser als 30 % und für  $n \cong 10^{24} \text{ cm}^{-3}$  besser als 10 % mit den bei Gupta und Rajagopal gegebenen Werten überein.

Für die Entropie

$$s_c[n] = - \left. \frac{\partial f_c[n]}{\partial T} \right|_n$$

konnte der Fit nicht verglichen werden, da wir hierfür nirgends tabellierte Werte fanden. Im Grenzverhalten  $T \rightarrow 0$  und  $T \rightarrow \infty$  strebt er aber falsche Grenzwerte an. Dadurch ist obiger Fit zwar geeignet, Druckkorrekturen zur Zustandsgleichung, nicht aber Energiekorrekturen, in die ja die Entropie eingeht, zu berechnen. Ein günstigerer Fit konnte im Rahmen der Arbeit nicht gefunden werden.

Literatur

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864 (1964)
- [2] A.R. Williams, J. Kübler, C.D. Gelatt, Phys. Rev. B19, 6094 (1979)
- [3] D.A. Kirzhnits, Yu. E. Lozovik, G.V. Shpátakovskaya, Sov. Phys. Usp. 18, 649 (1976)
- [4] L.H. Thomas, Proc. Camb. Phil. Soc. 23, 542 (1927);  
E. Fermi: Zeitschrift für Physik 48, 73 (1928)
- [5] C.F. von Weizsäcker, Zeitschrift f. Physik 96, 431 (1935)
- [6] D.A. Kirzhnits, Field-Theoretical Methods in Many-Body-Systems, (Pergamon Press, Oxford, 1967)
- [7] N.N. Kalitkin, L.V. Kuz'mina, Sov. Phys. Sol. State 13, 1938 (1972)
- [8] D.A. Kirzhnits, G.V. Shpatakovskaya, Sov. Phys. JÉTP 39, 899 (1975)
- [9] J.W. Zink, Phys. Rev. 176, 279 (1968)
- [10] L.F. Mattheiss, J.H. Wood, A.C. Switendick in, Methods in Computational Physics Vol. 8, Energy bands of solids (Academic Press, New York, London 1968)
- [11] J. Korrynga, Physica 13, 392 (1947)  
W. Kohn, N. Rostocker, Phys. Rev. 94, 1111 (1954)
- [12] J. Callaway, X. Zou, D. Bagayoko, Phys. Rev. B27, 631 (1983)
- [13] O.K. Andersen, Phys. Rev. B12, 3060 (1975)

- [14] G.M. Gandel'man, V.M. Ermachenko, Ya. B. Zel'dovich,  
Sov. Phys. JETP 17, 263 (1963)  
A.K. McMahan, R.C. Albers, Phys. Rev. Lett. 49, 1198 (1982)
- [15] A.K. McMahan, erscheint in:  
Proceedings of the Xth AIRAPT High Pressure Conference on  
Research in High Pressure Science and Technology, Amsterdam,  
Juli 8-11, 1985
- [16] R.M. More, Phys. Rev. A19, 1234 (1979)
- [17] SESAME library, B.I. Bennett, J.D. Johnson, G.I. Kerley,  
G.T. Rood, LASL-Report LA-7130 (1978)
- [18] V.N. Zharkov, V.A. Kalinin, Equations of State for Solids at  
High Pressures and Temperatures, (Consultantsbureau, New York,  
1971)
- [19] A. Unsöld, Physik der Sternatmosphären. 2. Aufl. (Springer,  
Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1955)
- [20] W. Geiger, H. Hornberg, K.H. Schramm, Springer tracts in modern  
physics 46, 1 (1969)
- [21] N.D. Mermin, Phys. Rev. A137, 1441 (1965)
- [22] P. Gombás, statistische Behandlung des Atoms, in: Handbuch der  
Physik, Bd. XXXVI, Atome, Springer 1956  
H. Nagara, T. Nakamura, Phys. Rev. B31; 1844 (1985)
- [23] A. Messiah, Quantum Mechanics, Vol. I (North-Holland,  
Amsterdam, 1961)
- [24] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid state physics (Holt, Rinehart  
and Winston, 1976)
- [25] A. Bañuelos, R.A. Depine, R.C. Mancini, Comp. Phys. Com. 21,  
315 (1981)

- [26] R.P. Feynman, N. Metropolis, E. Teller, Phys. Rev. 75, 1561 (1949)
- [27] R.E. Marshak, H.A. Bethe, Astroph. J. 91, 239 (1940)
- [28] R. Latter, Phys. Rev. 99, 1854 (1955)
- [29] M.K. Brachmann, Phys. Rev. 84, 1263 (1951)  
R.E. Marshak, Morse, York: Astrophys. J. 111, 214 (1950)
- [30] P.A.M. Dirac, Proc. Camb. Phil. Soc. 26, 376 (1930)  
P. Gombás, Die stat. Theorie des Atoms und ihre Anwendungen  
(Springer, Wien, 1949)
- [31] R.D. Cowan, J. Ashkin, Phys. Rev. 105, 144 (1957)
- [32] A.S. Kompaneets, E.S. Pavlovskii, Sov. Phys. JETP 4, 328 (1957)
- [33] S.L. McCarthy, LLRL-Livermore, UCRL 14364 (1965)
- [34] D.A. Kirzhnits, Sov. Phys. JETP 8, 1081 (1959)
- [35] N.N. Kalitkin, Sov. Phys. JETP 11, 1106 (1960)
- [36] A.K. Ghatak, S. Eliezer, Laser and Particle Beams 2, 309 (1984)
- [37] H. Szichman, A.D. Krumbein, S. Eliezer, Soreq Nuclear Research  
Centre, Israel, IA-1407 (1984)
- [38] F. Perrot, Physica 98A, 555 (1979)
- [39] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965)
- [40] F. Perrot, Phys. Rev. A20, 586 (1979)
- [41] D.A. Kirzhnits, Sov. Phys. JETP 5, 64 (1957)
- [42] W. Jones, W.H. Young, J. Phys. C4, 1322 (1971)

- [43] M.L. Plumer, M.J. Stott, J. Phys. C18, 4143 (1985)
- [44] J. Stoer, R. Bulirsch, Einführung in die num. Mathematik II (Springer, 1978)
- [45] R. Bulirsch, Die Mehrzielmethode zur num. Lösung von nicht-linearen Randwertproblemen und Aufgaben der optimalen Steuerung, Report der Carl-Cranz-Gesellschaft, München 1971
- [46] M.J. Stephen, K. Zalewski, Proc. R. Soc. A270, 435 (1962)  
H. Payne, Phys. Rev. 132, 2544 (1963)  
D.A. Kirzhnits, G.V. Shpatakovskaya, Sov. Phys. JETP 35, 1088 (1972)
- [47] C.M. Lee, E.I. Thorsos, Phys. Rev. A17, 2073 (1978)
- [48] F. Seitz, Modern Theory of Solids (McGraw Hill, 1940) Kap. X
- [49] B.F. Rozsnyai, Phys. Rev. A5, 1137 (1972)  
D.A. Liberman, Phys. Rev. B20, 4981 (1979)
- [50] A.K. Rajagopal in Advances in chemical physics, Vol. XLI, ed. by I. Prigogine, S.A. Rice (Wiley, New York 1980)
- [51] J.D. Bjørken, S.D. Drell, relativistische Quantenmechanik (Bibliographisches Institut, Mannheim, 1966)
- [52] W. Kohn, P. Vashishta in Theory of the Inhomogeneous Electron gas ed. by S. Lundqvist, N.H. March (Plenum Press, New York 1983)
- [53] U. Gupta, A.K. Rajagopal, Phys. Rep. 87, 259 (1982)
- [54] Landau, Lifschitz, Lehrbuch der theor. Physik Bd. V (Akademie Verlag, Berlin, 1975)
- [55] J.C. Slater, J. Chem. Phys. 57, 2389 (1972)
- [56] D.A. Liberman, Phys. Rev. B3, 2081 (1971)

- [57] C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, 4. Aufl.  
(Oldenburg Verlag, München-Wien, 1976)
- [58] D. Hackenbracht, Diplomarbeit, Ruhr-Universität Bochum 1979
- [59] siehe Fußnote 29 in Ref. [2]
- [60] J. Kübler, persönliche Mitteilung
- [61] R. Beckhaus, unveröffentlicht
- [62] D.G. Anderson, J. Assoc. Comp. Machinery 12, 547 (1965)  
H. Akai, P.H. Dederichs, J. Phys. C 18, 2455 (1985)
- [63] D.G. Pettifor, Comm. Phys. 1, (1976)
- [64] H.J.F. Jansen, K.B. Hathaway, A.J. Freeman, Phys. Rev. B30,  
6177 (1984)  
O. Gunnarsson, R.O. Jones, Phys. Rev. B31, 7588 (1985)  
P. Krüger, G. Wolfgarten, J. Pollmann, Sol. State, Com. 53,  
885 (1985)  
O. Gunnarsson, M. Jonson, B.I. Lundqvist, Phys. Rev. B20,  
3136 (1979)
- [65] M. Gell-Mann, K.A. Brückner, Phys. Rev. 106, 364 (1957)  
U. von Barth, L. Hedin, J. Phys. C5, 1629 (1972)  
D.M. Ceperley, B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980)
- [66] A.F. Nikiforov, V.G. Novikov, V.B. Ivarov,  
Sov. Phys. Dokl. 27, 956 (1982)
- [67] A.K. McMahan, M. Ross, Phys. Rev. B15, 718 (1977)
- [68] U. Gupta, A.K. Rajagopal, Phys. Rev. A21, 2064 (1980)  
U. Gupta, A.K. Rajagopal, Phys. Rev. A22, 2792 (1980)  
F. Perrot, M.W.C. Dharma-wardana, Phys. Rev. A30, 2619 (1984)
- [69] J.F. Janak, Phys. Rev. B9, 3985 (1974)

- [70] G. Leibfried, W. Ludwig, in: Solid State Physics, ed. by H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull (Academic, New York 1961) Vol. 12, p. 275
- [71] J.A. Moriarty, Phys. Rev. B26, 1754 (1982)  
M.M. Dacorogna, M.L. Cohen, P.K. Lam, Phys. Rev. Lett. 55, 837 (1985)
- [72] J.C. Slater, Introduction to chemical physics (McGraw-Hill, 1939) p. 238
- [73] J.S. Dugdale, D.K.C. MacDonald, Phys. Rev. 89, 832 (1953)
- [74] V.Ya. Vashchenko, V.N. Zubarev, Fiz. Tverd. Tela 5, 886 (1963)
- [75] A. Jayaraman, Rev. Mod. Phys. 55, 65 (1983)  
A. Jayaraman, Spektrum d. Wissensch. Juni 1984, S. 102
- [76] B.K. Godwal, S.K. Sikka, R. Chidambaram, Phys. Rep. 102, 121 (1983)
- [77] Ya. B. Zel'dovich, Yu. R. Raizer, Physics of Shockwaves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena, (Academic Press, New York, 1966)
- [78] A.V. Bushman, V.E. Fortov, Usp. Fiz. Nauk 140, 177 (1983)
- [79] M. Ross, Rep. Prog. Phys. 48, 1 (1985)
- [80] D.A. Liberman, Coll. Int. du Centre de Rech. Scient. No. 188, Grenoble (8.-10. Sept. 1969), p. 35
- [81] J.C. Boettger, S.B. Trickey, Phys. Rev. B32, 3391 (1985)
- [82] B. Olinger, J.W. Shaner, Science 219, 1071 (1983)

- [83] W. Zittel, J. Meyer-ter-Vehn, J. Kübler, erscheint in:  
Proceedings of the Xth AIRAPT International High Pressure  
Conference, Amsterdam, Juli 8-11, 1985
- [84] E.P. Wigner, F. Seitz, Solid state physics 1, 97 (1955)
- [85] J.C. Slater, Quantum theory of molecules and solids, vol. 2  
(McGraw-Hill, New York, 1965)
- [86] H.L. Skriver, Phys. Rev. B31, 1909 (1985)
- [87] A.R. Mackintosh, O.K. Anderson in: Electrons at the Fermi-  
surface, ed. by Springford (Cambridge University Press,  
London, 1980)
- [88] W. Zittel, J. Meyer-ter-Vehn, J.C. Boettger, S.B. Trickey,  
J. Phys. F15, L247 (1985)
- [89] G.I. Kerley, AIP Conference Proceedings Nr. 78,  
Shock Waves in Condensed Matter-1981, ed. by W.J. Nellis,  
L. Seaman, R.A. Graham, New York (1982), p. 208
- [90] D.A. Young, M. Ross, Phys. Rev. B29, 682 (1984)
- [91] A.K. McMahan, M. Ross, Proc. VI. Internat. AIRAPT Conference,  
Colorado 1978, Vol. 2, p. 920
- [92] H.C. Gupta, B.B. Tripathi, Phys. Rev. B3, 2087 (1971)
- [93] zitiert in Gschneider, Sol. State Phys. 16, 275 (1964)
- [94] A.K. McMahan, H.L. Skriver, B. Johansson, Phys. Rev. B23,  
5016 (1981)
- [95] C.E. Ragan III, M.G. Silbert, B.C. Diven, Journal of applied  
physics 48, 2860 (1977)
- [96] zitiert in [97]

- [97] D. Glözel, A.K. McMahan, Phys. Rev. B20, 3210 (1979)
- [98] A.K. Bakanova, I.P. Dudoladov, R.F. Trunin, Sov. Phys. Sol. State 7, 1307 (1965)
- [99] M.H. Rice, J. Phys. Chem. Solids 26, 483 (1965)
- [100] LASL Shock Hugoniot Data, ed. by S.P. Marsh, University of California Press, 1980
- [101] L.V. Al'tshuler, N.N. Kalitkin, L.V. Kuz'mina, B.S. Chekin Sov. Phys. JETP 45, 167 (1977)
- [102] W. Zittel, J. Meyer-ter-Vehn, J. Kübler, GSI-Report, GSI-85-21 (1985)
- [103] O. Gunnarsson, J. Harris, R.O. Jones, J. Phys. C9, 2739 (1976)
- [104] L.V. Al'tshuler, K.K. Krupnikov, M.I. Brazhnik, Sov. Phys. JETP 7, 614 (1958)
- [105] C.E. Ragan III, Phys. Rev. A 25, 3360 (1982)
- [106] C.E. Ragan III, Phys. Rev. A 29, 1391 (1984)
- [107] R.F. Schmalz, J. Meyer-ter-Vehn, Phys. of Fluids 28, 932 (1982)
- [108] N.H. March in: Advances in High Pressure Research, Vol. 3, ed. by R.S. Bradley (Academic Press, London, 1969)
- [109] K.F. Herzfeld, Phys. Rev. 29, 701 (1927)
- [110] D.A. Young, A.K. McMahan, M. Ross, Phys. Rev. B24, 5119 (1981)

### Danksagung

Die Thematik dieser Arbeit wurde von Dr. habil. Jürgen Meyer-ter-Vehn vorgeschlagen. An dieser Stelle möchte ich ihm für das fortwährende Interesse und die intensive Betreuung, vor allem in der Einarbeitungszeit und in der letzten Phase der Arbeit, meinen besonderen Dank aussprechen.

Dr. Siegbert Witkowski danke ich dafür, daß ich die Arbeit im Rahmen eines Promotionsstipendiums am Max-Planck-Institut für Quantenoptik anfertigen konnte, sowie für Reisemöglichkeiten, die mir befruchtende Kontakte ermöglichten.

Mein besonderer Dank gilt auch Prof. Dr. Jürgen Kübler, ohne dessen großzügige Überlassung des ASW-Codes die Arbeit in der vorliegenden Form nicht möglich gewesen wäre. Auch möchte ich ihm meinen Dank für die Bereitschaft zur Zusammenarbeit und letztlich für die Übernahme der Begutachtung der Arbeit ausdrücken.

Den Herren Dipl. Phys. Jürgen Sticht, Ralph Beckhaus und Sven Kabus danke ich für die Unterstützung bei der Einarbeitung in das ASW-Programm und für hilfreiche Beiträge zur Änderung der ursprünglichen Programmversion.

Dr. Richard Arnold, Dr. Doris Lackner-Russo, Thomas Peter und Dr. Reiner Schmalz danke ich für die angenehme Atmosphäre innerhalb der Arbeitsgruppe und für manche hilfreiche Diskussion.

Frau Josefine Pfister sei für die sorgfältige Ausarbeitung der Zeichnungen gedankt. Frau Irmgard Böckmann schließlich gebührt das Verdienst, mir durch das rasche Anfertigen des Manuskriptes noch das Einhalten des zeitlich festgelegten Rahmens ermöglicht zu haben.