

用 Hartree-Fock-Slater-Boltzmann-Saha 模型研究 等离子体细致组态原子结构及其状态方程^{*}

姜 昊[†] 孟续军

(应用物理与计算数学研究所, 计算物理实验室, 北京 100088)

(2004 年 1 月 17 日收到, 2004 年 6 月 1 日收到修改稿)

用平均原子自洽势计算等离子体的自由电子背景, 通过在 Hartree-Fock-Slater 自洽场原子结构中引入背景修正计算离子组态结构, 为 Boltzmann-Saha 方程提供能级参数, 再通过调节共同的背景电子实现 Saha 方程与 Hartree-Fock-Slater 方程的耦合, 自洽求解等离子体细致组态原子结构, 提高 Saha 方程的计算精度. 以碳、铝等离子体作为算例, 分析了本方法的适用范围.

关键词: 原子结构, Boltzmann-Saha 方程, 状态方程

PACC: 3120B, 3120L, 6500

1. 引 言

等离子体的辐射不透明度和状态方程是工程物理中的重要参数, 这些物理参数取决于等离子体内大量离子类型的统计行为. 由于高温稠密等离子体内的离子类型多达百万, 一般只能用平均原子模型^[1-3]进行模拟. 当计算轻元素稀薄等离子体原子结构时, 平均原子结果与实验有一定的偏差, 而此时等离子体内离子类型数目有限, 正是细致组态模型适用的情况. 标准的 Saha 方程需要一一计算孤立的离子结构, 以获得不同离子类型的单电子能级. 计算孤立离子结构的程序很多, 有相对论^[4]、非相对论的自洽程序^[5,6], 还有非自洽的程序^[7]. 当然, 这些离子的能级还可以从实验获得. 但是, 标准的 Saha 方程^[8]使用的能级不含等离子体背景效应, 能级数会发散. 为了消除该缺陷, Saha 方程中引进了等离子体背景修正. 使用某种屏蔽势, 如德拜势, 可使离子的能级抬升, 截断能级数. 但是屏蔽的强弱取决于离子的离化程度, 而离子的离化又是离子受到背景屏蔽的结果, 这就导致一个互相决定问题. 如果事先确定屏蔽常数, 就会在事实上损害了 Saha 方程的高精度. 因为不同组态的离子感受到的屏蔽并不相同, 波函数的改变不同. 要想恰当反映等离子体背景对离

子的屏蔽效应, 就必须使用动态的离子结构参数(能级、波函数). 由于引入了自由电子背景, 根本无法保证事先选定的离子组态有意义. 为了解决这一问题, 本文把 Hartree-Fock-Slater(HFS)有界自洽场离子结构模型^[2]与 Boltzmann-Saha(BS)方程^[8]耦合在一起, 在计算离子结构时, 考虑离子的有限体积和离化出的自由电子(即背景电子)对电子能级的影响, 通过自洽迭代, 使 Saha 方程给出的自由电子满足背景电子的统计分布, 达到离子结构计算自洽和等离子体自由电子背景自洽的目的. 这就是本文的计算体系: Hartree-Fock-Slater-Boltzmann-Saha(HFSBS)细致原子结构模型. 作为本方法的应用, 对碳、铝等离子体的状态方程作了计算, 并与平均原子模型的结果作了对比分析. 本文使用原子单位 $m_e = \hbar = e = k = 1$.

2. 理 论

2.1. BS 方程

考虑单一物质等离子体中的一个离子, 它处于 m 离化度下的 r 激发态. 将该离子的所有束缚态电子作为一个研究系统, 那么其他对应着不同离化度不同激发态的离子构成了诸多系统. 这些系统拥有相同的化学势 μ 、体积 V 和温度 T , 不同的粒子数即

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10174010)和冲击波物理与爆轰物理国防科技重点实验室基金(批准号: 51478030203ZW0902)资助的课题.

[†] E-mail: jiang_minhao@iapcm.ac.cn

束缚态电子数 N_m 与不同的系统能量 $E_{m,r}$, 构成了一个巨正则系统. 根据巨正则系统理论, 系统处于 m 离化度 r 激发态的概率 $\rho_{m,r}$ 为

$$\rho_{m,r} = \frac{1}{\Xi} g_{m,r} e^{-\alpha N_m - \beta E_{m,r}},$$

$$\Xi = \sum_{m,r} g_{m,r} e^{-\alpha N_m - \beta E_{m,r}}, \quad (1)$$

其中 $g_{m,r}$ 为 m 离化度 r 激发态下离子的简并度; $E_{m,r}$ 为 m 离化度 r 激发态下离子的能量; $N_m = Z - m$ 为 m 离化度离子的束缚电子数; Z 为该物质的原子序数; $m=0$ 为中性原子; 激发态 $r=0$ 为基态; α 和 β 为系数, 在原子单位下分别有 $\alpha = -\mu/T$, $\beta = 1/T$. Ξ 是巨配分函数. 系统处于 m 离化度的概率 ρ_m 为

$$\rho_m = \frac{1}{\Xi} e^{-\alpha N_m} Z_m,$$

$$Z_m = \sum_r g_{m,r} e^{-\beta E_{m,r}}, \quad (2)$$

其中 Z_m 是 m 度离化系统的配分函数. 由 (2) 式可得出递推关系得到单一物质等离子体的 Saha 方程

$$\frac{\rho_{m+1}}{\rho_m} = e^{\alpha} \frac{Z_{m+1}}{Z_m} \quad (m = 0, 1, 2, \dots, Z), \quad (3)$$

对应的 Boltzmann 激发公式为

$$\frac{\rho_{m,r}}{\rho_{m,0}} = \frac{g_{m,r} e^{-\beta E_{m,r}}}{g_{m,0} e^{-\beta E_{m,0}}}. \quad (4)$$

根据 Saha 方程 (3) 式以及归一化条件 $\sum_{m=0}^Z \rho_m = 1$, 可以得出

$$\rho_m = Z_m e^{m\alpha} / \sum_{k=0}^Z Z_k e^{k\alpha}. \quad (5)$$

再由 Boltzmann 激发公式 (4) 式可得

$$\rho_{m,r} = g_{m,r} e^{-\beta E_{m,r}} \frac{\rho_m}{Z_m}. \quad (6)$$

为保证等离子体的电中性, 平均自由电子数应为

$$N_f = \sum_{m=0}^Z m \rho_m = \sum_{m=0}^Z m Z_m e^{m\alpha} / \sum_{m=0}^Z Z_m e^{m\alpha}. \quad (7)$$

如果作平均场近似, 认为自由电子处于一个中心对称的平均场 $V(r)$ 中, 则由 Fermi-Dirac 统计可以得出平均自由电子数应为

$$Z_f = \frac{4}{\pi} \int_0^{R_0} r^2 dr \int_{p_0(r)}^{\infty} \frac{p^2 dp}{\exp((p^2/2 - V(r) - \mu)/T) + 1}, \quad (8)$$

其中 R_0 为原子半径, 积分下限 $p_0(r)$ 为自由电子的动量下限, 有 $p_0(r) = \sqrt{2V(r)}$. 显然 (7)(8) 两式所确定的平均自由电子数应该相等. 由简单的偏导数

计算可知 (7) 式的 N_f 随化学势 μ 单调递减, (8) 式的 Z_f 随化学势 μ 单调递增. 于是可以通过 (7)(8) 两式的匹配来唯一确定化学势 μ .

由于自由无界离子的激发态数目有无穷多个, 在求解 Saha 方程的过程中, 将遇到配分函数 Z_m 的发散问题. 如果引入一个平均背景势, 就可解决这个问题. 因为电离出的自由电子并没有离开等离子体, 而是以背景的形式继续影响等离子体中的原子结构. 孤立离子中的束缚电子受到自由电子的作用, 能级将会升高, 导致某些外壳层的单电子能级大于零, 使束缚态能级数有限. 这里自由电子自洽背景势 $V(r)$ 为

$$V(r) = -\frac{1}{r} \int_0^r 4\pi t^2 \rho_f(t) dt$$

$$- \int_r^{R_0} 4\pi t \rho_f(t) dt, \quad (9)$$

其中 $\rho_f(r)$ 为自由电子密度分布, 可取为中心对称的平均势下自由电子的 Fermi-Dirac 分布:

$$\rho_f(r) = \frac{1}{\pi^2} \int_{p_0(r)}^{\infty} \frac{p^2 dp}{\exp((p^2/2 - V(r) - \mu)/T) + 1}. \quad (10)$$

这个中心对称的平均势是各种离子的综合效果, 取为平均原子模型^[2]给出的自洽势比较合理. 为保证各离化度离子均满足电中性条件, m 离化度的离子的自由电子密度分布应该是 $\rho_f(r)$ 乘以一个比例因子 m/Z_f . 另外, 有界原子模型也有助于能级的截断.

加入自由电子背景势 $V_f(r)$ 后, 改变了离子能量 $\{E_{m,r}\}$, 将导致 N_f 变化, 引起化学势 μ 改变. 从 (9)(10) 两式可以看出: 化学势 μ 的改变又将引起自由电子背景势 $V_f(r)$ 的变化, 这是一个自洽过程.

2.2. HFS 自洽场原子结构

求解 Saha 方程需要大量不同离化度不同激发态离子的能量 $\{E_{m,r}\}$. 一般来说, 得到 $\{E_{m,r}\}$ 可以有几种途径. 通过实验或预先制备数据库或直接计算. 显然实验无法满足大量理论计算的需要. 由于要动态改变自由电子背景势, 如果使用数据库数据并将背景势作为微扰来处理, 则需要各种离子的单电子能级和相应的波函数, 这将使制备的数据库异常庞大, 根本不现实. 只有直接计算比较方便. 计算离子能量的 Hartree-Fock 自洽场方法已经完善且具有很

高的精度. 但 Hartree-Fock 方法的运算量太大, 对数量庞大的离子一一计算是不可行的. 所以采用具有一定精度计算却大为简便的 HFS 方法是必要的.

对于等离子体中的任意离子组态, 电子等概率的出现在不同磁量子数的状态上, 于是不论是否满壳层, 都可以取球对称近似, 忽略电子的角分布. 这样电子径向波函数满足的方程为

$$P_{nl}''(r) + \{2[\epsilon_{nl} - V(r)] - l(l+1)/r^2\}P_{nl}(r) = 0, \quad (11)$$

其中 $P_{nl}(r)$ 为单电子波函数; ϵ_{nl} 为单电子能级; $V(r)$ 为原子(离子)的自洽势; n 和 l 分别为主量子数和轨道角量子数. 对于离子组态 $\{n_i l_i\}_i$, 有界原子自洽求解方程(11)的方法已经成熟. 需指出的是, 这里自洽势不仅包括束缚电子的 HFS 势 $V_{\text{HFS}}(r)$ 和电子关联势 $V_{\text{corr}}(r)$, 还包括自由电子背景势 $V_f(r)$, 即

$$V(r) = V_{\text{HFS}}(r) + V_{\text{corr}}(r) + V_f(r), \quad (12)$$

其中

$$V_{\text{HFS}}(r) = \frac{Z}{r} - \frac{1}{r} \int_0^r \sum_i q_i P_{n_i l_i}^2(t) dt - \int_r^{R_0} \frac{1}{t} \sum_i q_i P_{n_i l_i}^2(t) dt + 3 \left(\frac{3}{32\pi^2 r^2} \sum_i q_i P_{n_i l_i}^2(r) \right)^{1/3}, \quad (13)$$

$$V_{\text{corr}}(r) = \begin{cases} -0.0622 \ln r_s + 0.096 - 0.0049 r_s \ln r_s & (r_s \leq 1) \\ \frac{0.11294}{1 + 0.1216(r_s)^{1/3}} & (r_s > 1) \end{cases} \quad (14)$$

(13) 式中 q_i 为 $n_i l_i$ 轨道的电子占据数 (14) 式中 $r_s = (3/4\pi r^3 \rho(r))^{1/3}$, $\rho(r)$ 为束缚电子密度分布. 由 HFS 方法求出离子的单电子能级和波函数后, 就可以求出该离子的组态平均能量

$$E_{m,r}^b = \sum_i q_i \langle n_i l_i \rangle + \sum_i \frac{1}{2} q_i (q_i - 1) \left[F_0(n_i l_i, m_i l_i) - \frac{2l_i + 1}{4l_i + 1} \sum_{k \neq 0} \begin{pmatrix} l_i & k & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 F_k(n_i l_i, m_i l_i) \right] + \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} q_i q_j \left[F_0(n_i l_i, m_j l_j) - \frac{1}{2} \sum_k \begin{pmatrix} l_i & k & l_j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 G_k(n_i l_i, m_j l_j) \right]. \quad (15)$$

在加入自由电子背景势以后, 离子能量将会升高, 最后的离子能量应为

$$E_{m,r} = E_{m,r}^b + E_{m,r}^f, \quad (16)$$

其中自由电子引起的附加能为

$$E_{m,r}^f = - \int_0^{R_0} V(r) \sum_i q_i P_{n_i l_i}^2(r) dr. \quad (17)$$

2.3. 等离子体状态方程

求解 HFSBS 方程得到了等离子体的平均离化度、化学势、各种离子的占据概率等, 由此可以得出等离子体的状态方程. 如一个等离子体原子的平均内能为

$$U = \sum_{m,r} \rho_{m,r} E_{m,r} - E_0, \quad (18)$$

其中 E_0 为本底能量, 取零温无界原子的基态能量.

等离子体的电子压强应包括束缚电子压强 p_b 和自由电子压强 p_f 两部分:

$$p_b = T \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi_b \\ = T \frac{\partial}{\partial V} \ln \left\{ \sum_{m,r} g_{m,r} \exp(-\alpha N_m - \beta E_{m,r}) \right\}, \\ p_f = T \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi_f. \quad (19)$$

由于束缚电子压强涉及到化学势、单电子能级、单电子波函数等对离子体积求偏倒数的问题, 在本文研究的密度范围, 组态平均能量和化学势对原子体积 V 的改变不敏感, 可以忽略. 自由电子的巨配分函数写为

$$\ln \Xi_f = \frac{4}{\pi} \int_0^{R_0} r^2 dr \int_{\sqrt{2V_w(r)}}^{\infty} y^2 \ln \{ 1 + \exp[-(y^2/2 - V_w(r) - \mu)/T] \} dy, \quad (20)$$

于是自由电子压强为

$$P_f = \frac{2^{3/2} T^{5/2}}{3\pi^2} \left\{ \int_0^{\infty} \frac{(y + \xi)^{3/2}}{1 + e^{y+\alpha}} dy - \xi^{3/2} \ln(1 + e^{-\alpha}) \right\}, \quad (21)$$

其中 $\xi = V_w(R_0)/T$, $\alpha = -\mu/T$.

3. 计算结果与分析

3.1. 离化度计算与实验值的比较

等离子体平均离化度的确定在计算等离子体谱线时具有特殊重要的意义, 它决定了能级和谱线的基本位置. 标准实验^[9]测定 Al 元素在温度 40eV 密

度 0.0135g/cm^3 时的电离度为 7.0. 本文计算考虑了 12 个离化度共 1305 个组态, 在化学势 $\mu = -9.8324$ (a. u.) 时达到自洽, 得出的平均电离度为 6.956. 这个结果要明显好于平均原子模型的计算结果 6.7089. 如果不考虑自由电子背景势对原子结果影响, 则离化度为 6.9222. 计算表明该模型得出的平均离化度与实验结果相符, 且在稀密度时明显好于平均原子模型的结果; 加入自由电子背景势之后, Saha 方程求出的结果明显好于未加背景势修正的结果.

实验测定^[10] Fe 元素在温度 20eV 密度 10^{-4}g/cm^3 以及温度 25eV 密度 10^{-3}g/cm^3 时的电离度同为 $8.6^{[2]}$. 本文对应计算了 17 个离化度共 671 个组态和 17 个离化度共 750 个组态. 温度 20eV 密度 10^{-4}g/cm^3 的情况在化学势 $\mu = -8.1216$ (a. u.) 时达到自洽, 得出平均电离度为 8.59, 各离化度离子数分布如图 1 所示. 温度 25eV 密度 10^{-3}g/cm^3 的情况在化学势 $\mu = -8.3572$ (a. u.) 时达到自洽, 得出平均电离度为 8.616, 各离化度离子数分布如图 2 所示. 这两个温度密度点的计算结果与实验值的相对误差均在 0.2% 之内, 同样可以认为该模型得出的平均离化度与实验结果相符.

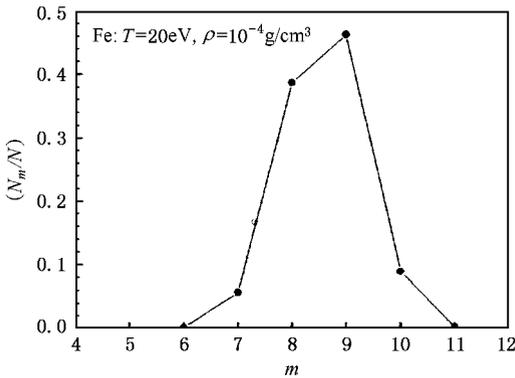


图 1 Fe 的离化度分布 (20eV , $\rho = 0.0001\text{g/cm}^3$)

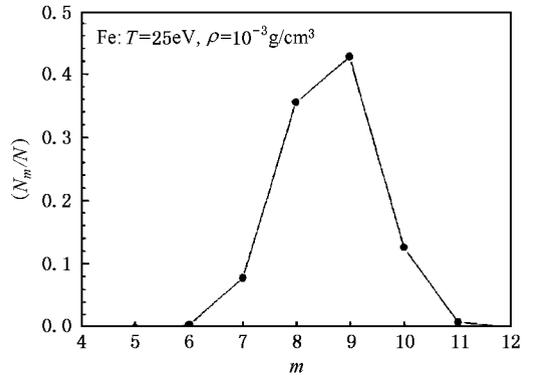


图 2 Fe 的离化度分布 (25eV , 0.001g/cm^3)

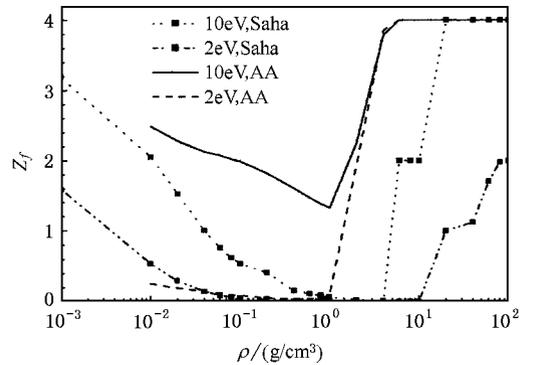


图 3 C 在 10 和 2eV 的离化度与平均原子结果的比较

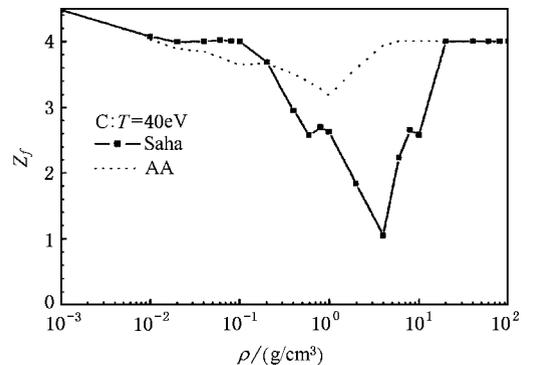


图 4 C 在 40eV 的离化度与平均原子结果的比较

3.2. 状态方程曲线

图 3 至图 8 分别给出不同温度下, C 的平均离化度、压强、能量随等离子体密度变化的曲线, 其中图 7 和图 8 中扣除的本底能量为孤立 C 原子的基态能量 37.688619. 图 9 至图 11 分别给出了温度为 100eV 和 40eV 的 Al 元素平均离化度、压强、能量随等离子体密度的变化曲线, 其中图 11 中扣除的本底能量为孤立 Al 原子的基态能量 241.87671. 从图 3

和图 4 中可以看到: 在低密度时, 得到的平均离化度随密度增大而减小, 并且与平均原子模型的计算结果符合得较好. 这就是等离子体离化度的“连续降低”现象. 在密度较高时, 应该出现压致离化现象. 从图 9 中可以看到: 当温度为 40eV, 密度大于 50g/cm^3 时, 有压致离化现象出现, HFSBS 方法的结果逐渐偏离并低于平均原子给出的结果. 当压致离化现象非

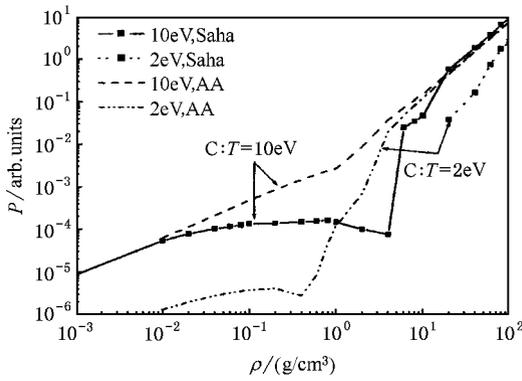


图 5 C 在 10 和 2eV 的电子压强与平均原子结果的比较

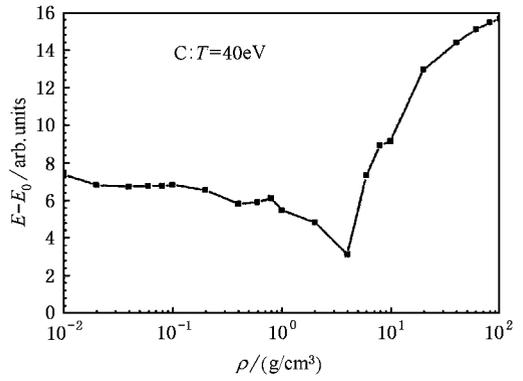


图 8 C 在 40eV 的能量曲线(本底能量 37.688619)

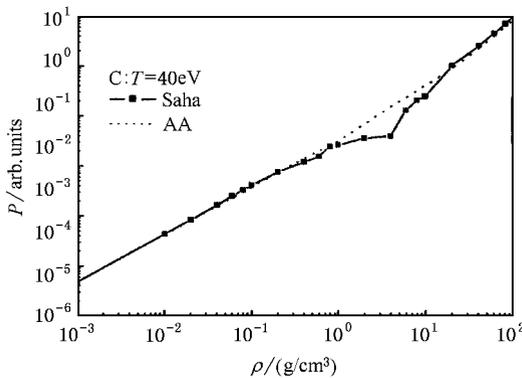


图 6 C 在 40eV 的电子压强与平均原子结果的比较

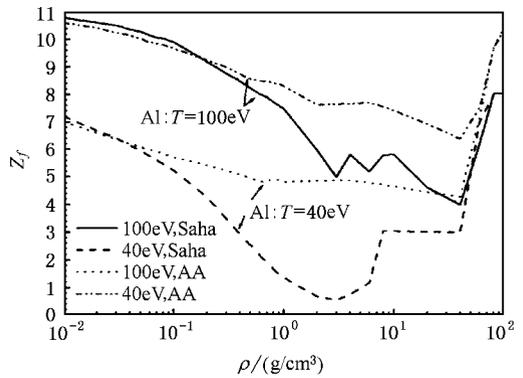


图 9 Al 在 100 和 40eV 的离化度与平均原子结果的比较

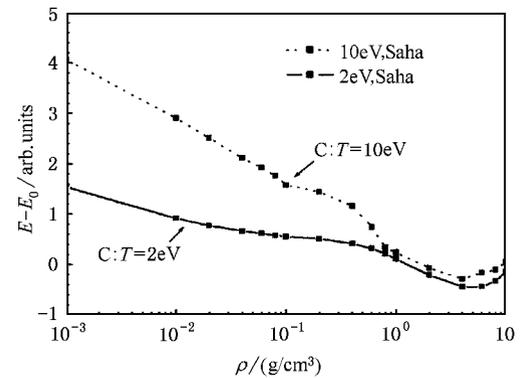


图 7 C 在 10 和 2eV 的能量曲线(本底能量 37.688619)

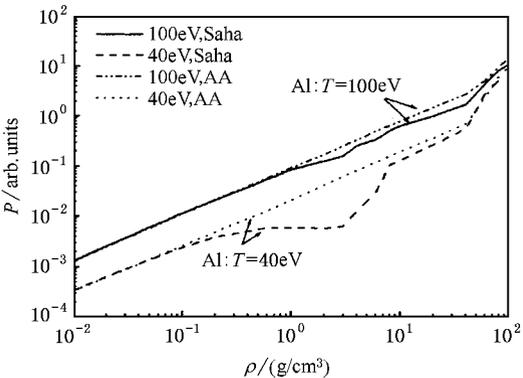


图 10 Al 在 100 和 40eV 的电子压强与平均原子结果的比较

常显著时, HFSBS 方法又趋于平均原子的结果. 平均原子模型的计算结果给出了更为明显的压致离化现象, 且在密度较高时平均离化度随密度递减排慢于该方法的结果. 通过与实验值的对比, 可以认为: 在高温低密度下, HFSBS 方法的结果要优于平均原子模型的结果, 在密度较高时 Saha 方程开始失效. 这是因为在(8)式中自由电子动量下限选取的条件为

单电子的总能量大于零, 而在实际的高密度等离子体中, 由于原子被压得很紧, 整个等离子体内电子的势能小于原子边界处电子的势能, 且小于零, 即 $U(r) \leq U(R_0) < 0$. 此时, 只要电子能量大于原子边界处的势能就可以自由地在等离子体内运动, 成为自由电子. 在低密度时 $U(R_0) \approx 0$, 该方法能得出与实验值符合得很好的结果; 而在高密度时 $U(R_0) \approx$

0 不再成立,需对自由电子的判据进行修正才能得出比较好的结果.同时,在求解径向 Schrödinger 方程时,也不能简单地以 $\epsilon_{nl} < 0$ 作为束缚态的判据,应改为 $\epsilon_{nl} < -U(R_0) < 0$. 如果加入上述修正,自由电子数将会增加,从而更为接近平均原子得出的结果.另一原因是当密度逐渐增高时,离子类型数目剧烈增加,已经远远超过了计算机的承受能力,当选取重要离子时,不可避免地存在严重漏失问题.这实际上也是 Saha 方程失败的主要原因.但当密度增加到很高时,电子壳层被破坏,电子无轨道回填,离子类型变得简单,数目减少,这时又适合 Saha 方程计算.

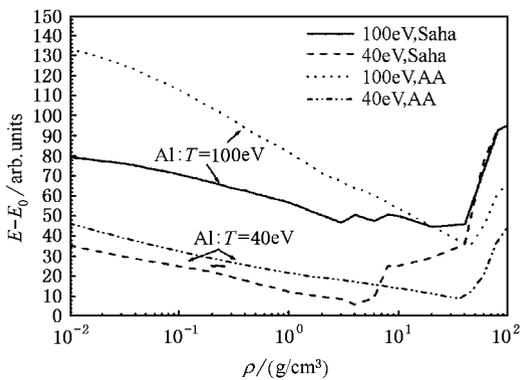


图 11 Al 在 100 和 40eV 的能量曲线(本底能量 241.8767 eV)

在图 5 和图 6 中看到:在 10eV 和 40eV 的低密度和高密度时,HFSBS 方法和平均原子模型给出的压强结果也符合得很好,但在中间密度下出现偏离.图 10 也显示:HFSBS 方法得出的自由电子压强在低

密度下随着密度的增大近似线性增大,当密度较大时,增大的趋势变缓,而当压致离化现象出现时,压强随密度的增大迅速增大.同样,在低密度时该方法的计算结果与平均原子模型的结果符合得很好,但在高密度时要明显低于平均原子的结果.原因是,当密度增高时,HFSBS 方法得出的自由电子数不够,导致压强随密度增加变缓.

在图 7 和图 8 中看到:能量有类似于平均离化度的随密度增加先递减后递增的行为.在图 11 中 Al 元素也有同样规律.这是因为平均电离度以及能量随密度增大而减小的行为来自于自由电子对束缚态轨道的回填,束缚电子被重新压入内壳层导致能量降低.在密度很大时,外层束缚轨道不存在,导致平均离化度和能量同时随密度增大而升高.

4. 结 论

用 Hartree-Fock-Slater-Boltzmann-Saha 方程研究等离子体细致组态原子结构以及等离子体状态方程,能够收到与实验结果符合很好的效果,尤其在高温低密度的区域内,可以得到精度很高的结果;当密度很高时又可得到与平均原子模型相近的结果,基本上综合了两者的优点,是一个具有较高精度的方法.但对于离子数目众多的情况,无论轻重元素,仍需要对 Saha 方程做进一步的改进.把该方法推广至中重元素以及引入对自由电子判据的修正将是下一步的研究目标.

[1] Rozsnyai B F 1972 *Phys. Rev. A* **5** 1137
 [2] Meng X J *et al* 1994 *Acta Phys. Sin.* **43** 345 [in Chinese] 孟续军等 1994 *物理学报* **43** 345
 [3] Meng X J *et al* 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2133 [in Chinese] 孟续军等 2000 *物理学报* **49** 2133
 [4] Grant I P 1970 *Advan. Phys.* **19** 747
 [5] Fischer C F 1967 *The Hartree-Fock Metho for Atoms*, John. Wiley & Sons, New York
 [6] Cowan R D 1981 *The Theory of Atomic Structure and Spectra*

(University of California Press)

[7] Shalitin D 1965 *Phys. Rev.* **140** 1857
 Shalitin D 1967 *Phys. Rev.* **155** 20
 [8] Xu X S and Zhang W X 1986 *Introduction to the Theory of Practical Equation of State*(Beijing: Science Press), pp106-113
 [9] Abdallah J Jr and Clark E H 1991 *J. Appl. Phys.* **69** 23
 [10] Springer P T *et al* *Laboratory Measurement of Opacity for Stellar Envelopes*, LLNL Report, UCRL-JC-127171

A Hartree-Fock-Slater-Boltzmann-Saha method for detailed atomic structure and equation of state of plasmas^{*}

Jiang Min-Hao Meng Xu-Jun

(*Institute of Applied Physics and Computational Mathematics ,Laboratory of Computational Physics , Beijing 100088 , China*)

(Received 17 January 2004 ; revised manuscript received 1 June 2004)

Abstract

The effect of the free electron background in plasmas is introduced in Hartree-Fock-Slater self-consistent field atomic model to correct the single electron energies for each electron configuration , and to provide accurate atomic data for Boltzmann-Saha equation. In the iteration process chemical potential is adjusted to change the free electron background to satisfy simultaneously the conservation of the free electrons in Saha equation as well as in Hartree-Fock-Slater self-consistent field atomic model. As examples the equations of state of the carbon and aluminum plasmas are calculated to show the applicability of this method.

Keywords : atomic structure , Boltzmann-Saha equation , equation of state

PACC : 3120B , 3120L , 6500

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 10174010) and the Foundation of National Defense Science and Technology for Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics , China(Grant No. 51478030203ZW0902).