

# 等离子体电子压强的 Hartree-Fock-Slater 自治场计算\*

朱希睿<sup>†</sup> 孟续军 田明锋 王志刚 姜旻昊

(北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100088)

(2004 年 10 月 29 日收到, 2005 年 1 月 6 日收到修改稿)

在对传统平均原子模型(AAMI)作动态自由电子判据改进的基础上,在中心场近似下使用了带边界条件的正能态波函数,提高电子压强的计算精度,使得电子压强满足常态物理条件.作为算例,计算了 Fe, Ni, Pb, Am 的电子压强.

关键词:自治场原子结构,电子压强

PACC: 3120B, 6500

## 1. 引 言

天体物理、材料物理等很多领域都需要处于特定温度密度下的状态方程数据.实验室可以获得的状态方程参数是很有限的,不能获得高温、高密下的状态方程数据,工程物理的需求强烈牵引着理论模型的发展.当密度很稀时,近似理想情况,一些理论模型可以很好的处理,如借助光谱数据等.在极高温高密度下,通过 Thomas-Fermi-shell(TFS), Thomas-Fermi-Dirac(TFD)以及 Thomas-Fermi-Kirzhnits(TFK)等模型都可以得到实用的状态方程.但是在压强从  $10^5$  MPa— $10^7$  MPa 之间的过渡区,未见令人满意的结果.对过渡区的物质而言,随着温度的降低,电子的动压越来越小,各种关联的总和甚至超过了动压的贡献,如果温度继续降低,物质就由等离子体冷凝成固态.从物理机理上讲,就是物质内部各种电子产生的动压和交换效应产生的负压的消长问题.这时就必须重点考虑原子结构因素的贡献.本文从平均原子模型出发,通过对原子结构的修改,重点对连续态波函数作了修改,并适当引入交换关联机理基本解决了从极稀密度到高密度,从零温到极高温,贯穿过渡区的大范围电子压强计算.

## 2. 理 论

### 2.1. 平均原子模型的改善

在通常的平均原子模型<sup>[1,2]</sup>中,自由电子的判据比较苛刻,电子能量大于零的电子才被判断为自由电子.在这里,自由电子判据调整为等离子体内部平均势阱的深度.只要电子的能级大于势阱深度,无论正负,全被当作准自由电子.在传统平均原子模型中,自由电子密度一般采用 Fermi-Dirac 统计计算,束缚电子密度通过径向波函数计算.正是由于束缚电子与自由电子计算上的不一致,在束缚电子密度分布和自由电子密度分布之间存在间断区.温度越低,就相当于间断区越宽.为了弥合间断区,需要把一些电子用分波法处理.这些电子在等离子体内部看是自由电子,在等离子体外看则完全包含了分波电子和部分包含了自由电子.因此,非束缚电子可以按下面的方法进行处理:按能量和分波把非束缚电子分为高能高分波电子(类似于传统意义的自由电子)、低能高分波电子、高能低分波电子和低能低分波电子四部分.其中,低分波电子用分波法严格计算,高分波电子由于分波无限,所以用统计方法计算.

由泊松方程,可以导出

\* 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.

<sup>†</sup>E-mail: zxr1978@sina.com

$$4\pi r^2 \rho_f(r) = \int_{-1(R_0)}^{\infty} \frac{d\epsilon}{\exp((\epsilon - \mu)/T) + 1} \times \sum_{l=0}^{\infty} \chi(2l+1) P_{\epsilon l}^2(r), \quad (1)$$

进行变形后,得

$$4\pi r^2 \rho_f(\epsilon) = \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_1} \frac{d\epsilon}{\exp((\epsilon - \mu)/T) + 1} \sum_{l=0}^{l_0} \chi(2l+1) P_{\epsilon l}^2(r) + \int_{\epsilon_1}^{\infty} \frac{d\epsilon}{\exp((\epsilon - \mu)/T) + 1} \sum_{l=0}^{l_0} \chi(2l+1) P_{\epsilon l}^2(r) + \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_1} \frac{d\epsilon}{\exp((\epsilon - \mu)/T) + 1} \sum_{l=l_0+1}^{\infty} \chi(2l+1) P_{\epsilon l}^2(r)$$

$$+ \int_{\epsilon_1}^{\infty} \frac{d\epsilon}{\exp((\epsilon - \mu)/T) + 1} \sum_{l=l_0+1}^{\infty} \chi(2l+1) P_{\epsilon l}^2(r), \quad (2)$$

其中,  $l_0$  为分波轨道界限, 分波数小于  $l_0$  的电子用分波法来严格计算; 大于  $l_0$  的分波用平面波进行统计。(1)(2)式中的正能态波函数  $P_{\epsilon l}(r)$  按能量归一化。

原则上  $l_0$  的取值越大越好, 这样按平面波统计的电子就被分波处理的电子全部代替。事实上, 由于分波计算非常耗时, 且当分波数达到一定值时, 用分波法处理的自由电子数会趋于饱和, 基本接近统计的效果, 也就没有必要全部用分波进行处理。通过对电子密度分布的改进, 四部分电子对压强的贡献得以在程序中更细致地自洽调节。

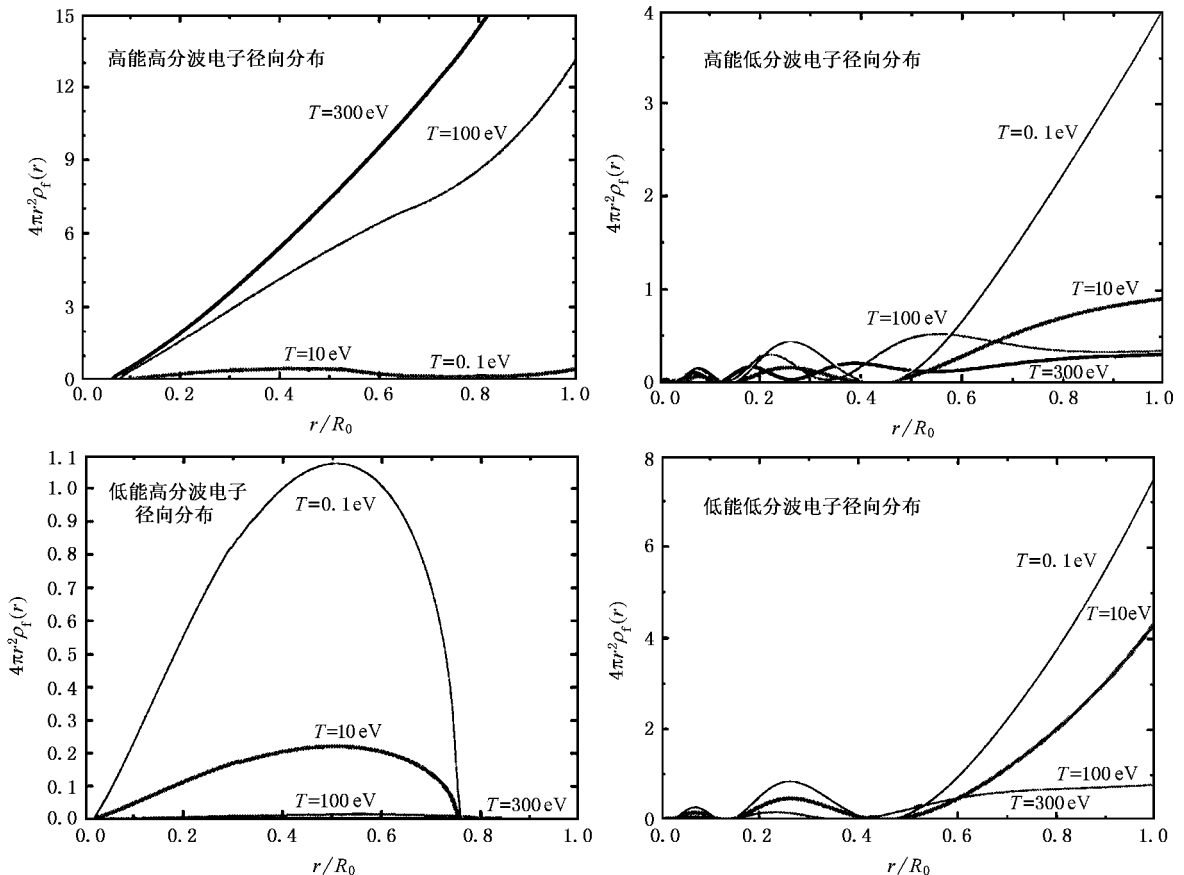


图 1 准自由电子的四部分在不同温度下所占的份额

图 1 给出了准自由电子的四部分在不同温度条件下在电子密度中所占份额的变化, 由图 1 可知:

1. 高能高分波自由电子((2)式中第四项)在高温、中低密度情况下在电子离化度中占主导地位, 并且主要分布在原子的外壳层; 但是随着温度的降低

或密度的升高, 传统自由电子的地位逐渐被低能低分波电子和共振电子所代替, 其数值越来越小, 到零温时基本为零。

2. 低能低分波电子在低温、中高密度时会超过其他准自由电子而占据主导, 并且, 就波函数来看,

大部分分布在原子外壳层。

3. 高能低分波电子则主要分布在低温区, 零温时的电子离化主要靠高能低分波电子和低能低分波电子提供。

4. 低能高分波电子((2)式中第三项), 在准自由电子中的分布不多, 但全部都集中在原子的中间部分, 波函数无法延伸到原子边界处。因而, 这部分电子虽然占据准自由电子的份额却不提供压强, 并且随着温度的升高, 低能高分波电子的份额越来越小, 到 300eV 的时候已经完全没有, 但是在低温时的份额却不小, 这正是我们所期望的, 在低温情况下可以有效降低自由电子的分布从而降低整个电子压强, 在高温情况下却对电子分布没有任何影响, 从而对压强也不产生影响。

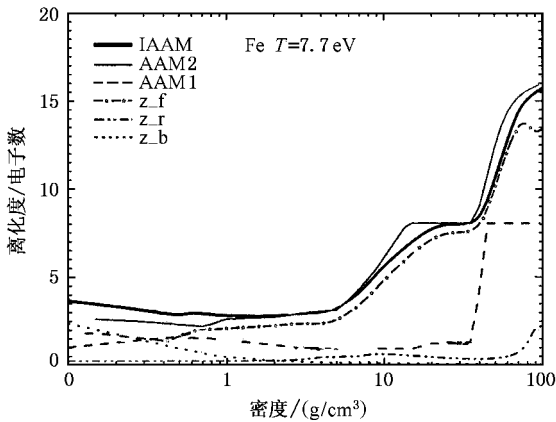


图2 7.7eV 下三种模型计算的 Fe 离化度的比较

图2给出了用三种平均原子模型计算的 Fe 元素在温度为 7.7eV 时的非束缚电子数: 未作改进的传统平均原子模型(AAM1)、2003 年作者改进原子结构的结果(AAM2)<sup>[21]</sup>、最近改进的平均原子模型(IAAM); 图中的 z-f, z-r, z-b 分别代表高能高分波、高能低分波以及束缚电子部分。从图中可以看到: AAM 给出的离化度要么变化呈跳跃状, 要么随密度不变化, 从而导致压强的不连贯跳跃。而 IAAM 给出的结果是离化度随密度连续变化, 有壳层破坏时变化剧烈, 无壳层破坏时趋于平缓。这主要是准自由电子判据随密度连续变化的结果。由于自由电子判据普遍低于原来的判据数值, IAAM 给出的准自由电子数(即非束缚电子数)要比传统的自由电子数多, 而且即使在零温情况下也会存在准自由电子, 以能保证固体内部电子动压与交换负压的平衡。

### 2.2. 正能态波函数的边界问题

目前, 准自由电子波函数一般按能量归一化, 普遍的做法是径向波函数在原子半径内的部分用数值计算, 原子半径以外的部分则取为解析形式, 然后要求两支波函数在原子半径处光滑对接。在这种情况下, 实际上波函数被人为延伸到了无穷远, 也就是说, 这种方法实际上是用无界原子的归一化来替代有界原子的情况。虽然, 在低温稀密度下有界原子与自由原子情形类似, 但是对稠密等离子体中的原子而言, 则完全不可能存在半径为无穷远的边界条件。方法的另一个缺点是当电子能量趋于零时, 给出的正能态波函数在原子边界处尾巴会甩得很高, 无法和周期场中临近原子的波函数光滑衔接。

在高温情况下, 由于剧烈的热运动, 使得物质结构的周期性被破坏, 各种统计效应占据主导地位, 所以即使引入了周期场的贡献也对计算结果没什么影响, 但随着温度的降低、物质密度的增大, 周期性在等离子体中的作用也越来越重要。如果考虑周期场边界条件, 非束缚电子径向波函数在原子边界处的取值就不能再是自由的了, 而必须满足周期边界条件。第一类边界条件对应能量很低的情况, 而且周期性边界条件只对准自由的低分波电子有明显的作用, 并且这些分波只是在能量很低时才会出现行为异常。所以在电子压强部分引入第一类边界条件就会对中低温下电子压强的计算带来很好的效果。

图3给出了未进行边界条件限定的两支波函数和进行边界条件限定的波函数的示意。

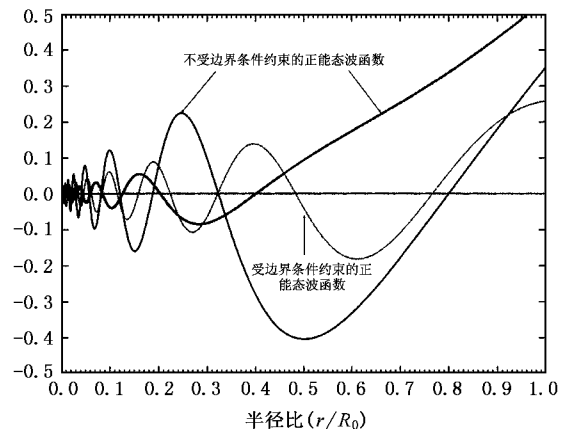


图3 边界条件约束下的正能态波函数

依照能量归一化的定义<sup>[4]</sup>

$$\begin{aligned}
 G_{\epsilon}^E(r) &= \sqrt{D(\epsilon)} G_{\epsilon}^V(r) \\
 &= \sqrt{\frac{2}{\pi k_{\epsilon}(r_m)} G_{\epsilon}^2(r_m)} \int_0^{R_0} G_{\epsilon}^2(r) dr G_{\epsilon}^V(r) \\
 &= \sqrt{\frac{2}{\pi k_{\epsilon}(r_m)}} G_{\epsilon}(r) |G_{\epsilon}(r_m)|. \quad (3)
 \end{aligned}$$

### 2.3. 电子压强的改善

在巨正则系综中,无量子交换效应的电子压强可由巨配分函数  $\Xi$  得到

$$P = T \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V}. \quad (4)$$

由于模型中已经把准自由电子判据作了修改,一部分波函数能延及边界处的电子已划归分波法处理,剩下的束缚电子的径向波函数基本不能延伸到原子边界处,束缚电子配分函数对体积的导数为零,电子压强就只能与非束缚电子的巨配分函数有关.这样得到的压强就是电子的动压.自由电子在原子边界处产生的动压为

$$P_k = \frac{2}{3\pi^2} \int_{-V(R_0)}^{\infty} \frac{(\epsilon + V(R_0)) \sqrt{\chi(\epsilon + V(R_0)) - l_0(l_0 + 1)R_0^2}}{\exp((\epsilon - \mu)/T) + 1} d\epsilon. \quad (5)$$

共振电子压强  $P_r$  是由于势场的散射造成的,其数值比动能压强小很多,表达式如下<sup>[5]</sup>:

$$P_r = \frac{1}{4\pi} \sum_{l=0}^{l_0} \frac{\chi(2l+1) \bar{\epsilon}_{l,rc}(P_{l,rc}(R_0))^2}{\exp((\epsilon_{l,rc} - \mu)/T) + 1}, \quad (6)$$

其中  $P_{l,rc}(R_0)$  是分波在元胞边界处的值,  $\bar{\epsilon}_{l,rc}$  是加权平均的共振能位置.

电子间的交换作用表现为电子间的相互吸引,提供一个负压,电子间的库仑关联等效于电子间的排斥作用,提供一个微不足道的正压.根据维里定理,元胞边界的交换加库仑关联压强为

$$P_{\text{ex+corr}} = \frac{1}{6} \rho(R_0) (V_{\text{ex}}(R_0) + V_{\text{corr}}(R_0)), \quad (7)$$

其中  $\rho(R_0)$  为总电子密度分布,  $V_{\text{ex}}(R_0)$ ,  $V_{\text{corr}}(R_0)$  分别为电子的交换势和库仑关联势<sup>[6]</sup>.那么,电子的总压强为

$$P = P_k + P_r + P_{\text{ex+corr}}. \quad (8)$$

## 3. 计算结果和讨论

本文在传统平均原子模型<sup>[2]</sup>的基础上对电子密度分布、电子压强以及正能态波函数的边界条件做了改进,下面图 4 至图 12 展示了本模型计算 Fe, Mi, Pb, Am 的电子压强的最新结果.

图 4 给出了元素 Fe 在零温下的 4 条等温曲线,分别对应 TF 模型、TFD 模型、作者 2003 年(图中 AAM2)的计算结果和本文计算(图中 IAAM)的结果.从图中可以看出,在密度小于  $50\text{g}/\text{cm}^3$  时,随着密度的继续下降,本文的电子压强也急剧下降,当密度在  $7\text{g}/\text{cm}^3$  附近时,压强在正负方向上接近零,表现为向外膨胀的动压和向内收缩的交换负压基本达到平

衡.虽然理论上,在零温下,元素 Fe 的电子压强应在其常密度处附近达到零点,但相对于 TF 和 TFD 模型,本文的结果明显要好得多.本文的结果在  $50\text{g}/\text{cm}^3$  处显示了  $3p$  壳层的压致离化,而且通过在该处加密计算点后发现,该处的压强是光滑变化的,并没有出现不合理跳跃.

图 5 计算了元素 Pb 的零温曲线,图中分别给出了 TF 模型、TFD 模型及本文的计算结果.从图中可以看出:1)各模型计算的结果在密度达 11 倍常密度后差别很小,曲线几乎重合在一起,这说明在高温、高密下,各模型的结果都是可信的;2)在密度达到 4 倍常密度以下后,各种计算结果开始出现分叉,TF 模型计算的压强依然是最大的,TFD 模型好一些.本文综合了壳层效应、分波共振电子、不完全自由电子对电子分布及压强的影响,正能态波函数的边界条件适当引入了交换效应及关联效应.本文的计算结果显示 Pb 元素在密度为  $11\text{g}/\text{cm}^3$  时凝结为固态,这与 Pb 的常密度  $11.35\text{g}/\text{cm}^3$  很接近.

图 6 计算了元素 Am 在零温下的等温曲线,图中分别给出了 TF 模型、TFD 模型及本文模型的计算结果.从图中可以看出,在中、低密度下,各种模型的计算结果开始出现很大的差别,其中,用 TF 模型计算的最差,TFD 模型要好一些.本文计算的 Am 元素固态凝结点显然更接近常密度.

图 7 给出了元素 Ni 在温度为零温的 5 条曲线,分别对应 TF 模型、TFD 模型、作者 2003 年的结果、作者最近的计算结果(图中 IAAM)以及 Al'tshuler<sup>[7]</sup>等人的实验数据(图中 Exp).从图中可以看出,本文计算的曲线与实验得到的曲线基本重合,只在常密度附近与实验有所偏离,但偏离不大.

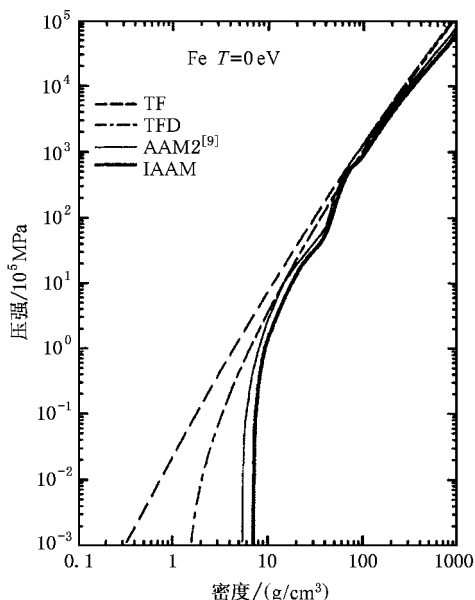


图 4 铁在零温时的电子压强

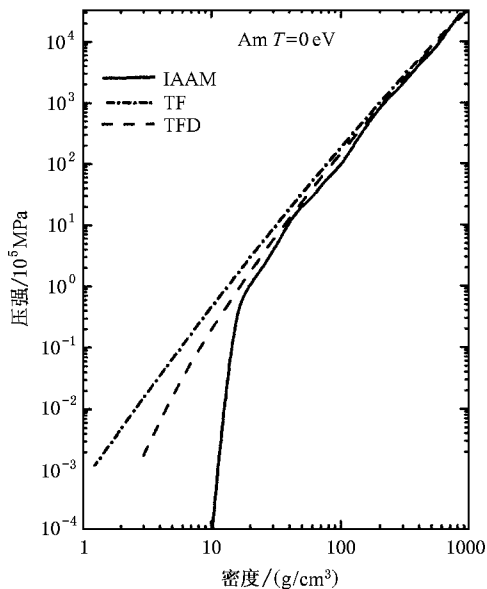


图 6 镅电子压强不同模型的比较

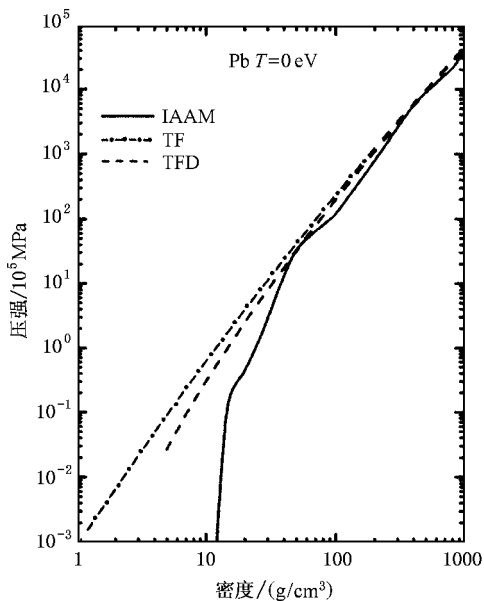


图 5 铅电子压强不同模型的比较

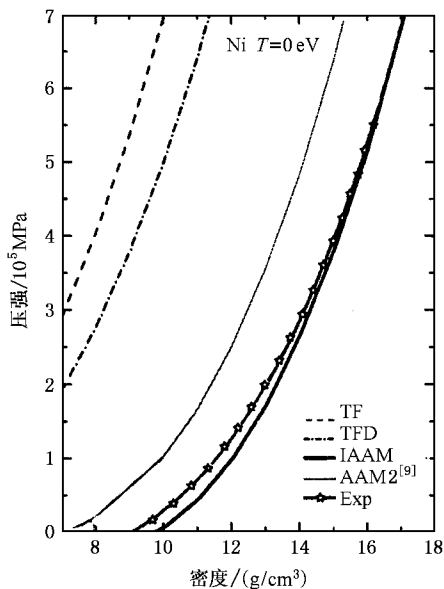


图 7 零温下镍电子压强与实验的比较

图 8 把 Fe 的本文结果分别和 TF 模型、TFS<sup>[8]</sup>模型、TFSR 模型以及作者 2003 年的计算结果作了比较. 由图可看出, TFS 模型在计算自由电子数时放大了壳层效应, 产生了曲线的断折, 原因来自于非自洽. TFSR 模型在引进共振电子后, 改善了壳层效应, 但由于它也是非自洽的, 因而虽然曲线很平滑, 但是低密和高密时的走向都不同. 从本文结果, 可以看出在密度分别为  $5\text{g/cm}^3$  和  $40\text{g/cm}^3$  时压强曲线的斜率有明显的变化, 分别对应  $3d4s$ ,  $3p3s$  壳层的

离化(因篇幅所限未附上). 由于本文用分波法处理了低能量、低分波自由电子, 所以在出现压致电离的地方并没有出现台阶状的跳跃, 而是光滑过渡. 另外, 由于考虑了准自电子所必须满足的边界条件以及能态波函数的归一化问题, 再加上电子交换效应的负压, 因而得到的电子压强普遍低于其他模型的结果.

图 9 计算了元素 Pb 在温度为  $10\text{eV}$  时的等温曲线, 图中给出了包括本文的各种模型的计算结果<sup>[9]</sup>.

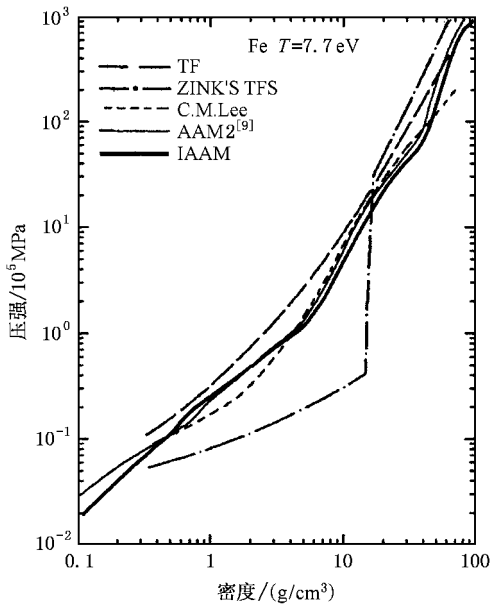


图 8 铁在 7.7eV 下的电子压强

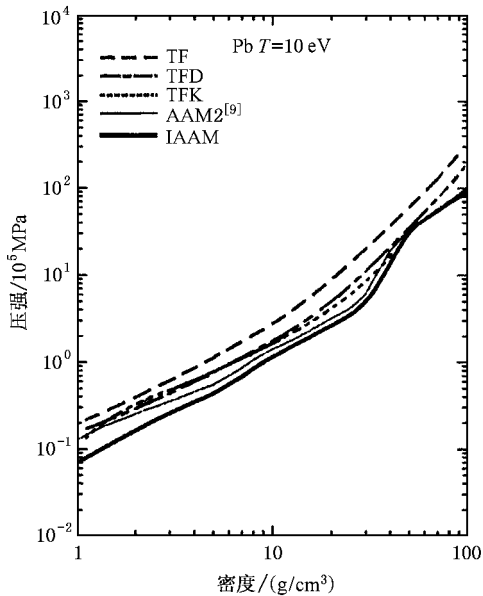


图 9 铅电子压强不同模型间的比较

可以看出,在温度为 10eV 时,各种模型计算的结果虽不像零温情况时有量级上的差别,但是相差还是很大的.其中 TFK 模型在考虑交换效应的同时引进了量子效应修正,因而结果要好一些.由于本文的结果在高密度时与 TFK 模型比较相似,但在低密度时则更低一些.这也达到了我们预期的效果.在密度为  $33\text{g/cm}^3$  的地方,本文计算的结果显示了壳层结构的压致离化,通过分析束缚态能级上的电子占据数

的变化,可以知道对应 5d 轨道电子的压致离化.

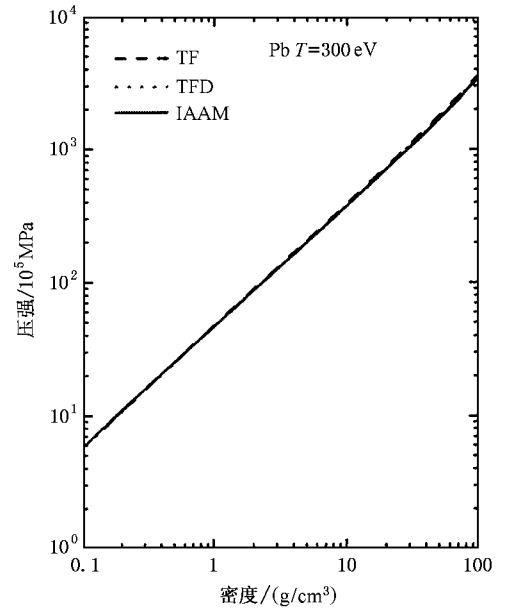


图 10 高温下铅电子压强不同模型间的比较

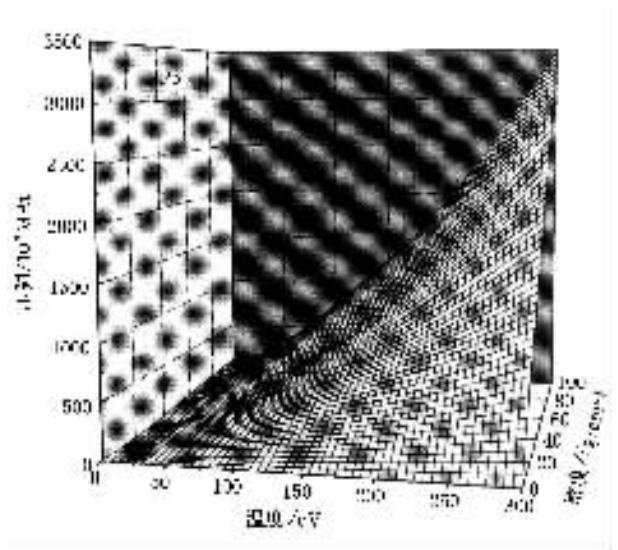


图 11 铅在不同温度密度下的电子压强

图 10 计算了元素 Pb 在温度为 300eV 时的等温曲线,图中分别给出了 TF 模型、TFD 模型及本文的计算结果.从图中可以看出,和 Fe 图类似,在温度达到 300eV 时,等离子体环境非常强,因而,不管是 TF 模型还是 TFD 模型以及本文改进的平均原子模型计算出的曲线都非常平滑,几乎为一条直线,而且各种模型计算出的结果也几乎完全重合.这说明,高温情况下,本文的结果也是可信的.

图 11 计算了元素 Pb 在温度从  $0.01\text{eV}$ — $300\text{eV}$ ,密度从  $0.1\text{g/cm}^3$ — $100\text{g/cm}^3$  时电子压强随温度密

度变化的曲面. 从图中可以看出, 随温度密度的增加, 电子压强也光滑地增加. 从高温高密度到极低温极稀密度光滑通过过渡区. 这说明, 在大范围的温度、密度下本模型也是可信的.

## 4. 结 论

通过对平均原子自洽场模型的修改, 重新引进

自由电子判据, 并联合使用分波法和 Fermi-Dirac 统计处理非束缚电子, 能较好地改善原子结构. 在计算电子压强时, 考虑电子共振态、不完全自由电子和交换、关联机理就能给出比较合理的结果. 通过引进周期场下准自由电子的边界条件就能把原子边界处不符合物理实际的波函数对压强的影响消除掉. 如果能选择更好的交换势形式, 就能使计算结果更接近实验, 从而使大范围的电子压强计算更加合理.

- |       |  |       |  |
|-------|--|-------|--|
| [ 1 ] | Rozsnyai B F 1972 <i>Phys. Rev. A</i> <b>5</b> 1137  | [ 6 ] | Dharma-Wardana M W C and Taylor R 1981 <i>J. Phys. C</i> <b>14</b> 629   |
| [ 2 ] | Meng X J and Sun Y S 1994 <i>Acta Phys. Sin.</i> <b>43</b> 345 ( in Chinese )<br>[ 孟续军、孙永盛 1994 物理学报 <b>43</b> 345 ]                         | [ 7 ] | Al 'tshuler L V and Kormer S B 1960 <i>Sov. Phys. JETP.</i> <b>11</b> 573  |
| [ 3 ] | Zhu X R and Meng X J 2004 <i>Chinese Journal of High Pressure Physics</i> <b>18</b> 333 ( in Chinese ) [ 朱希睿、孟续军 2004 高压物理学报 <b>18</b> 333 ] | [ 8 ] | Zink J W 1968 <i>Phys. Rev.</i> <b>176</b> 279   |
| [ 4 ] | Meng X J and Zhu X R 2005 <i>Chin. Phys. Lett.</i> <b>22</b> 310   | [ 9 ] | Xu X S Zhang W X 1986 <i>Introduction to Practical Theory of Equation - of - State</i> ( Beijing : Science Press ) p204—216 ( in Chinese ) [ 徐锡深、张万箱 1986 实用物态方程理论导引( 北京 科学出版社 ) 第 204—216 页 ] |
| [ 5 ] | Lee C M and Thorsos E I 1978 <i>Phys. Rev. A</i> <b>17</b> 2073  |       |  |

# Hartree-Fock-Slater self-consistent field calculation of electron pressure for plasmas \*

Zhu Xi-Rui<sup>†</sup> Meng Xu-Jun Tian Ming-Feng Wang Zhi-Gang Jiang Min-Hao

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

( Received 29 October 2004 ; revised manuscript received 6 January 2005 )

## Abstract

On the basis of dynamic criterion for free electrons , a traditional averaged atomic model ( AAM 1 ) is improved in several aspects. The continuum radial wave function in central field approximation is normalized in a certain boundary condition. The contributions of the free electrons are dealt with in four parts to improve the precision of electron pressure. The condition of normal density is spontaneously satisfied. As samples electron pressure of Iron , Nickel , Lead and Americium are calculated and compared with the results other theories and experiments .

**Keywords** : self-consistent field atomic model , electron pressure

**PACC** : 3120B , 6500

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

<sup>†</sup>E-mail : zxr1978@sina.com