

中低温等离子体原子能量的分波法计算^{*}

朱希睿[†] 孟续军 田明锋 姜旻昊

(北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100088)

(2006 年 8 月 26 日收到, 2006 年 11 月 16 日收到修改稿)

在改进的平均原子模型的基础上, 在中心场近似下用分波法处理自由电子密度分布函数, 提高了电子波函数、电子占据数等原子参数的计算精度. 通过使用分波法准确计算电子间各部分的相互作用能, 使得原子能量的计算结果更加准确, 零温基态能的计算结果与 Hartree-Fock 理论给出的结果很好地符合. 作为算例, 计算了 W, Au, Rn, Am 等元素的原子能量、熵及定容热容.

关键词: 自洽场原子结构, 原子能量

PACC: 3120B, 6500

1. 引 言

含温有界物质的状态方程参数是近代自然科学研究和工程应用中的重要参数. 天体演化、地球内部构造、激光约束聚变等均涉及到物质处于有限温度、密度下发生的物理过程. 研究这些过程迫切需要该状态下的状态方程数据, 虽然实验可以为我们提供一些有用的状态方程数据, 但是对于目前实验室技术还难以达到的压力和温度区, 只能靠一些状态方程的理论进行数值计算.

状态方程的理论计算涉及到物质的原子结构和整体构型, 因具体物质和温度密度分区而异, 很难用统一的理论或实验加以描述.

在室温附近, 以密度泛函为基础的各种理论可以给出很好的热力学数据, 但是由于理论本身不含温度效应, 只能在零温附近作小范围的温度微扰, 因而无法应用于计算中高温情况. 而在极高温高压区, TK(Thomas-Fermi)包括 TFS(Thomas-Fermi-Shell), TFD(Thomas-Fermi-Dirac), TFK(Thomas-Fermi-Kirzhnits)以及 Rozsnyai 的模型等都可以提供与实验数据符合较好的物质状态方程数据, 但是在零温及中低温过渡区, 这些模型都无法给出有用的电子压强和原子能量数据. 这些都说明, 在状态方程中还有一些很重要的因素有待探讨. 对中低温物质而言, 随着温度的降

低, 各种交换、关联效应会相对逐渐增强, 这个过程从物理机制上是物质内部电子间直接和交换作用的消长过程, 这时必须重点考虑原子结构的影响.

对于状态方程中原子能量的精确计算问题, 本文以改进的分波平均原子模型为基础, 从精确的组态平均能量计算出发, 给出了中低温下原子能量的计算方法. 作为本方法的应用, 对 W, Au, Rn, Am 等离子体的状态方程进行了计算, 并对结果进行了分析. 本文在计算中除特别说明外均使用原子单位.

2. 理 论

2.1. 改进的平均原子模型

在通常的平均原子模型^[1, 2]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, 由我们以前取得的成果可以把自由电子判据调整为等离子体内部平均势阱的深度^[3]. 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.

在以前的平均原子模型中, 对自由电子密度分布的处理一般是采用 Fermi-Dirac 统计计算得到, 而对束缚电子密度分布则通过求解径向 Schrödinger 方程(相对论情形下为求解 Dirac 径向方程)得到径向波函数来计算. 由于束缚电子与自由电子计算上的一致, 在束缚电子密度分布和自由电子密度分布

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10174010)资助的课题.

[†] E-mail: zxr1978@sina.com

之间会存在一个间断区. 温度越低, 就相当于间断区越宽. 为了弥合间断区, 我们可以把自由电子用完全的分波法来处理.

由泊松方程可以得到

$$4\pi r^2 \rho_b(r) = \int_{-R_0}^{\epsilon_{\max}} \frac{d\epsilon}{e^{(\epsilon - \mu) \gamma T} + 1} \sum_{l=0}^{l_{\max}} \chi(2l + 1) P_{el}^2(r), \quad (1)$$

式中 l_{\max} 为分波轨道的上限, 其值由下式决定:

$$\chi(\epsilon + V(r)) - \frac{l(l + 1)}{r^2} \geq 0. \quad (2)$$

(1) 式中的正能态波函数^[4] $P_{el}(r)$ 为按能量归一化的非束缚态电子径向波函数. 考虑到在高温情况下, 电子可能达到的分波轨道的上限 l_{\max} 会很大, 使得程序计算量无法承受, 可以把 (1) 式分解为高分波和低分波两部分,

$$4\pi r^2 \rho(r) = \int_{-R_0}^{\epsilon_{\max}} \frac{d\epsilon}{e^{(\epsilon - \mu) \gamma T} + 1} \sum_{l=0}^{l_0} \chi(2l + 1) P_{el}^2(r) + \frac{4r^2}{\pi} \int_{-R_0}^{\epsilon_{\max}} \frac{\sqrt{\chi(\epsilon + V(r)) - \frac{l_0(l_0 + 1)}{r^2}}}{e^{(\epsilon - \mu) \gamma T} + 1} d\epsilon. \quad (3)$$

这里 l_0 的取值视所需计算量和精度而定, 理论上, l_0 越大则精度越高, 但程序计算量也将越大. 在本文的计算中 l_0 取为 45.

束缚电子数密度 $\rho_b(r)$ 可以通过严格求解径向 Schrödinger 方程获得. 单电子径向 Schrödinger 方程为

$$P_l''(r) + \left[\chi(\epsilon - V(r)) - \frac{l(l + 1)}{r^2} \right] P_l(r) = 0. \quad (4)$$

通过求解 (4) 式就可以获得束缚态电子的径向波函数, 进而可以求得束缚态电子数密度 $\rho_b(r)$ 为

$$4\pi r^2 \rho_b(r) = \sum_i N_i P_i^2(r). \quad (5)$$

图 1、图 2 给出了用本文平均原子模型改进前后计算得到束缚电子和自由电子密度径向分布的比较, 其中图 1 展示了束缚电子的径向分布规律, 图中实线表示分波法计算得到的束缚电子数密度的径向分布, 虚线表示用 Fermi-Dirac 统计方法计算得到的束缚电子数密度径向分布. 由于使用分波法能准确计算自由电子波函数分布, 从而完全消除了原来统计方法计算自由电子与求解 Schrödinger 方程准确计算束缚电子之间的间断区, 使计算得到的束缚电子

分布曲线在原子半径处几乎完全衰减为零, 这也恰恰符合了束缚电子主要出现在原子的内层轨道, 在原子边界处出现的概率应近似为零的特点. 而且这样得到的束缚电子由于波函数无法延伸到原子边界处, 不再对电子压强有直接贡献. 而未加修正的简单平均原子模型给出的结果在原子边界处依然有束缚电子存在, 这说明简单平均原子模型中的束缚电子部分由于包含少部分准自由电子, 实际上对电子压强是有直接贡献的, 只是在计算中被忽略了^[3].

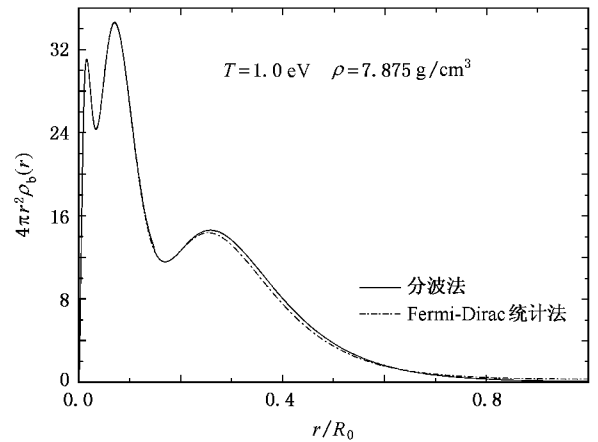


图 1 两种模型得到 Fe 原子束缚电子数密度的径向分布

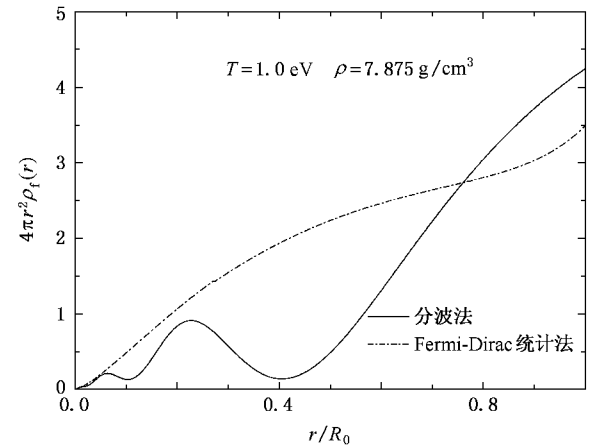


图 2 两种模型得到 Fe 原子自由电子数密度的径向分布

图 2 给出了两种模型计算的自由电子数密度的径向分布. 从图 2 同样可以看出, 使用分波法计算得到的自由电子波函数分布, 计算结果带有部分的壳层效应, 而用统计方法是完全得不到的, 在原子边界处分波法计算的结果要比统计方法计算的值大, 这说明, 原来统计方法计算得到的束缚电子中在边界处包含了部分的准自由电子, 只是由于计算方法上

的不准确,不能严格地进行区分.从图 2 中还可以看出,统计方法计算得到的电子径向分布在原子边界处有不正常的上翘现象,而分波法的计算结果在原子边界处则有下降的趋势,从而使得计算得出的电子波函数和邻近原子的波函数能够更好地光滑衔接.

表 1 给出了用统计方法计算自由电子密度分布和用分波法计算自由电子密度分布自洽得到束缚态能级的比较.从表 1 可以看出,用 Fermi-Dirac 统计方法计算得到的束缚态能级在低壳层与用分波法得到的结果相差不大,但是随着 n, l 的增大,用 Fermi-Dirac 统计方法得到的束缚态能级与用分波法得到的结果差别也将越来越大,如表 1 中 Fe 的 3s 壳层所示.

表 1 Fe 在 1.0 eV, 7.875 g/cm³ 下两种模型计算得到的束缚电子能级比较

| 壳层 | 统计法计算得到的能级 ϵ_{FD} | 分波法计算得到的能级 ϵ_{pw} |
|----|----------------------------|----------------------------|
| 1s | -257.8329 | -257.8702 |
| 2s | -30.33203 | -30.37551 |
| 2p | -26.40319 | -26.44604 |
| 3s | -3.451385 | -3.489362 |
| 3p | -2.268282 | -2.305074 |
| 3d | -0.3602362 | -0.3910127 |
| 4s | -0.3114950 | -0.3265976 |
| 4p | -0.009012599 | -0.02448483 |

2.2. 含温有界原子能量的全分波法计算

我们知道,简并度为 g_{nlj} 的能级 ϵ_{nlj} 上的电子占据数可以用 Fermi-Dirac 分布表示,那么,不考虑自由电子影响的束缚电子的组态平均能量表达式可以写为

$$E_b = \sum_i q_i \mathcal{K}(n_i l_i) + \frac{1}{2} \sum_i q_i (q_i - f_i) \times \left[F_0(n_i l_i, n_i l_i) - \frac{2l_i + 1}{4l_i + 1} \right]$$

$$E_{bav} = \sum_i q_i \mathcal{K}(n_i l_i) + \frac{1}{2} \sum_i q_i (q_i - f_i) \left[F_0(n_i l_i, n_i l_i) - \frac{2l_i + 1}{4l_i + 1} \sum_{k \neq 0} \binom{l_i}{0} \binom{k}{0} \binom{l_i}{0}^2 F_k(n_i l_i, n_i l_i) \right] + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} q_i q_j \left[F_0(n_i l_i, n_j l_j) - \frac{1}{2} \sum_k \binom{l_i}{0} \binom{k}{0} \binom{l_j}{0}^2 G_k(n_i l_i, n_j l_j) \right], \quad (9)$$

$$E_f = \sum_l \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_{\max}} \frac{\mathcal{X}(2l+1)D_{el}}{e^{\epsilon-\mu} \gamma T + 1} \mathcal{K}(n_i l_i) \lambda d\epsilon$$

$$\times \sum_{k \neq 0} \binom{l_i}{0} \binom{k}{0} \binom{l_i}{0}^2 F_k(n_i l_i, n_i l_i) \left] + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} q_i q_j \left[F_0(n_i l_i, n_j l_j) - \frac{1}{2} \sum_k \binom{l_i}{0} \binom{k}{0} \binom{l_j}{0}^2 G_k(n_i l_i, n_j l_j) \right], \quad (6)$$

其中 q_i 为 Fermi-Dirac 分布.(6)式中单电子积分 $\mathcal{K}(n_i l_i)$ 、双电子直接积分 $F_k(n_i l_i, n_i l_j)$ 和双电子交换积分 $G_k(n_i l_i, n_j l_j)$ 的表达式如下:

$$\mathcal{K}(n_i l_i) = \epsilon_i - \int_0^{R_0} \left[\mathcal{V}(r) + \frac{Z}{r} \right] P_i^2(r) dr, \quad (7)$$

$$F_k(n_i l_i, n_j l_j) = \int_0^{R_0} \int_0^{R_0} \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} P_{n_i l_i}^2(r_1) P_{n_j l_j}^2(r_2) dr_1 dr_2,$$

$$G_k(n_i l_i, n_j l_j) = \int_0^{R_0} \int_0^{R_0} \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} P_{n_i l_i}(r_1) P_{n_j l_j}(r_1) \times P_{n_i l_i}(r_2) P_{n_j l_j}(r_2) dr_1 dr_2.$$

Hartree-Fock 理论体系不考虑自由电子对原子的影响,如不存在电子离化的自由原子情形,此时的原子能量可以用束缚电子的组态平均能量来表示,即为原子基态能量.但是在更为广泛的含温有界条件下,由于温度和密度效应,原子或离子中的束缚电子还会与不断离化出的自由电子发生库仑相互作用,使得原子或离子的能量发生变化,因而在计算含温有界情形下的原子能量时,必须考虑自由电子对原子能量的影响.

在含温有界原子模型下,精确的原子总能量 E_{tot} 就由束缚电子的组态平均能量 E_{bav} 、自由电子的单电子能 E_f 、束缚电子与自由电子间的相互作用能 E_{b-f} 以及自由电子与自由电子间的相互作用能 E_{f-f} 四部分组成,

$$E_{\text{tot}} = E_{bav} + E_f + E_{b-f} + E_{f-f}. \quad (8)$$

对组成原子总能量的各部分相互作用能分别推导并简化后得

$$= \sum_l \left[\int_{\epsilon_0}^{\epsilon_{\max}} \frac{\chi(2l+1)\epsilon D_{\epsilon l}}{e^{(\epsilon-\mu)T} + 1} d\epsilon - \int_{\epsilon'_0}^{\epsilon'_{\max}} \frac{\chi(2l+1)}{e^{(\epsilon'-\mu)T} + 1} \int_0^{R_0} \left[V(r) + \frac{z}{r} \right] P_{\epsilon l}^2 dr d\epsilon' \right], \quad (10)$$

$$\begin{aligned} E_{b-f} &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_{l=0}^{l_0} q_i q_l \left[F_0(n_i l_i, n_j l_j) - \frac{1}{2} \sum_k \begin{pmatrix} l_i & k & l_j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 G_k(n_i l_i, n_j l_j) \right] \\ &= \sum_i \sum_{l=0}^{l_0} \sum_{\epsilon} \int_0^{\epsilon_{\max}} \int_0^{R_0} \int_0^{R_0} \frac{q_i}{r_{>}} \frac{(2l+1)}{e^{(\epsilon'-\mu)T} + 1} P_{\epsilon l}^2(r_1) P_{\epsilon' l}^2(r_2) \lambda dr_1 dr_2 d\epsilon' \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_i \sum_{l=0}^{l_0} \sum_{\epsilon} \sum_k \int_0^{\epsilon_{\max}} \int_0^{R_0} \int_0^{R_0} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \frac{q_i(2l+1)}{e^{(\epsilon'-\mu)T} + 1} \begin{pmatrix} l_i & k & l_j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 P_i(r_1) P_{\epsilon' l}(r_2) P_i(r_2) P_{\epsilon' l}(r_1) \lambda dr_1 dr_2 d\epsilon', \quad (11) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_{c-f} &= \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} q_i q_j \left[F_0(n_i l_i, n_j l_j) - \frac{1}{2} \sum_k \begin{pmatrix} l_i & k & l_j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 G_k(n_i l_i, n_j l_j) \right] \\ &= 2 \sum_{l_1} \sum_{l_2} \int_{\epsilon'_0}^{\epsilon'_{\max}} \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_{\max}} \int_0^{R_0} \int_0^{R_0} \frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{e^{(\epsilon'-\mu)T} + 1} \frac{1}{r_{>}} P_{\epsilon l_1}^2(r_1) P_{\epsilon' l_2}^2(r_2) \lambda dr_1 dr_2 d\epsilon d\epsilon' \\ &\quad - \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_k \int_{\epsilon'_0}^{\epsilon'_{\max}} \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_{\max}} \int_0^{R_0} \int_0^{R_0} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{(e^{(\epsilon'-\mu)T} + 1)(e^{(\epsilon-\mu)T} + 1)} \begin{pmatrix} l_1 & k & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 P_{\epsilon l_1}(r_1) P_{\epsilon' l_2}(r_2) P_{\epsilon l_1}(r_2) P_{\epsilon' l_2}(r_1) \lambda dr_1 dr_2 d\epsilon d\epsilon' \quad (12) \end{aligned}$$

式中 $D_{\epsilon l}$ 为能态密度.

原子总能量就由(9)-(12)式相加后得到

$$\begin{aligned} E_{\text{tot}} &= \sum_i q_{b-i} K(n_i l_i) + \sum_l \left[\int_{\epsilon_0}^{\epsilon_{\max}} \frac{\chi(2l+1)\epsilon D_{\epsilon l}}{e^{(\epsilon-\mu)T} + 1} d\epsilon - 4\pi \int_0^{R_0} r^2 \left[V(r) + \frac{z}{r} \right] \rho_l dr \right] \\ &\quad + \frac{1}{2} \int_0^{R_0} \int_0^{R_0} \frac{1}{r_{>}} \rho_a(r_1) \rho_b(r_2) \lambda dr_1 dr_2 + \int_0^{R_0} \int_0^{R_0} \frac{1}{r_{>}} \rho_b(r_1) \rho_c(r_2) \lambda dr_1 dr_2 \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} q_{b-i} q_{b-j} \left[F_0(n_i l_i, n_j l_j) - \frac{1}{2} \sum_k \begin{pmatrix} l_i & k & l_j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 G_k(n_i l_i, n_j l_j) \right] \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_i q_{b-i} (q_{b-i} - f_i) \left[F_0(n_i l_i, n_i l_i) - \frac{2l_i+1}{4l_i+1} \sum_{k \neq 0} \begin{pmatrix} l_i & k & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 F_k(n_i l_i, n_i l_i) \right] \\ &\quad - \sum_i \sum_l (2l+1) \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_{\max}} \frac{q_i}{e^{(\epsilon-\mu)T} + 1} d\epsilon \sum_k \begin{pmatrix} l_i & k & l_j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \int_0^{R_0} \int_0^{R_0} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_i(r_1) P_{\epsilon l}(r_2) P_i(r_2) P_{\epsilon l}(r_1) \lambda dr_1 dr_2 \\ &\quad - \sum_{l_1} \sum_{l_2} \int_{\epsilon'_0}^{\epsilon'_{\max}} \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_{\max}} \int_0^{R_0} \int_0^{R_0} \sum_k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \begin{pmatrix} l_1 & k & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \frac{(2l_2+1)(2l_1+1)}{(e^{(\epsilon'-\mu)T} + 1)(e^{(\epsilon-\mu)T} + 1)} P_{\epsilon l_1}(r_1) P_{\epsilon' l_2}(r_2) P_{\epsilon l_1}(r_2) P_{\epsilon' l_2}(r_1) \lambda dr_1 dr_2 d\epsilon d\epsilon'. \quad (13) \end{aligned}$$

电子熵 S 用电子状态数表示为

$$S = -k \left[\sum_i n_i \ln n_i + (1 - n_i) \ln(1 - n_i) \right]. \quad (14)$$

电子定容热容 C_V 用原子能量对温度的偏导可表示为

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V. \quad (15)$$

3. 计算结果及讨论

本文以改进的分波法平均原子模型为基础,对含温有界原子能量问题进行了理论推导和计算,表

2 及图 3—图 11 给出了本模型计算得到的 W , Au , Rn , Am 等元素的原子能量、熵和定容热容的结果.

使用温度为 0.01 eV 、密度为 0.01 g/cm^3 时的原子能量来模拟零温极稀密度下的原子基态能量,将模拟基态能得到的计算结果与文献[5]给出的

Hartree-Fock 结果一并示于表 2 和图 3 中,在改进的含温有界平均原子模型的基础上,使用全分波法计算得到的原子基态能与精确的零温 Hartree-Fock 理论的计算结果相对误差普遍在 10^{-5} 的量级上.通过对大范围多种元素的计算可以看出,本文模型的计算精度对各种元素的适应性都是很强的.

表 2 本模型计算得到的原子基态能与精确的 Hartree-Fock 计算结果^[5]的比较

| 原子序数 | 基态能计算值 | Hartree-Fock 计算结果 ^[5] | 误差/ 10^{-4} | 原子序数 | 基态能计算值 | Hartree-Fock 计算结果 ^[5] | 误差/ 10^{-4} |
|------|------------|----------------------------------|---------------|------|-------------|----------------------------------|---------------|
| 10 | -128.5219 | -128.5471 | 1.96 | 51 | -6313.3664 | -6313.4853 | 0.18 |
| 11 | -161.8354 | -161.8589 | 1.45 | 52 | -6611.7047 | -6611.7840 | 0.11 |
| 12 | -199.5944 | -199.6146 | 1.01 | 53 | -6917.9244 | -6917.9809 | 0.08 |
| 13 | -241.8522 | -241.8767 | 1.01 | 54 | -7232.0821 | -7232.1384 | 0.07 |
| 14 | -288.8099 | -288.8543 | 1.53 | 55 | -7553.8797 | -7553.9336 | 0.07 |
| 15 | -340.6938 | -340.7187 | 0.73 | 56 | -7883.4857 | -7883.5438 | 0.07 |
| 16 | -397.4527 | -397.5049 | 1.31 | 58 | -8566.5795 | -8566.9196 | 0.39 |
| 17 | -459.4553 | -459.4820 | 0.58 | 59 | -8920.6269 | -8921.1810 | 0.62 |
| 18 | -526.7894 | -526.8175 | 0.53 | 60 | -9283.0651 | -9283.8829 | 0.88 |
| 19 | -599.1372 | -599.1647 | 0.45 | 61 | -9654.2224 | -9655.0990 | 0.90 |
| 20 | -676.7330 | -676.7581 | 0.37 | 62 | -10033.9829 | -10034.9530 | 0.96 |
| 21 | -759.7422 | -759.7357 | 0.08 | 63 | -10422.4222 | -10423.5430 | 1.07 |
| 22 | -848.3331 | -848.4060 | 0.85 | 64 | -10819.6140 | -10820.6170 | 0.92 |
| 26 | -1262.4718 | -1262.4437 | 0.22 | 65 | -11225.6333 | -11226.5680 | 0.83 |
| 29 | -1638.8839 | -1638.9501 | 0.40 | 66 | -11640.5547 | -11641.4530 | 0.77 |
| 30 | -1777.7793 | -1777.8481 | 0.38 | 69 | -12939.3915 | -12940.1740 | 0.60 |
| 32 | -2075.2883 | -2075.3597 | 0.34 | 70 | -13391.3267 | -13391.4560 | 0.09 |
| 33 | -2234.1447 | -2234.2386 | 0.42 | 71 | -13851.6872 | -13851.8080 | 0.08 |
| 34 | -2399.7899 | -2399.8676 | 0.32 | 72 | -14321.1101 | -14321.2500 | 0.09 |
| 35 | -2572.4450 | -2572.4413 | 0.01 | 73 | -14799.6454 | -14799.8130 | 0.11 |
| 36 | -2752.0381 | -2752.0550 | 0.06 | 74 | -15287.3664 | -15287.5460 | 0.11 |
| 37 | -2938.3091 | -2938.3574 | 0.16 | 75 | -15783.7333 | -15784.5330 | 0.50 |
| 38 | -3131.5008 | -3131.5457 | 0.14 | 76 | -16289.9300 | -16290.6490 | 0.44 |
| 39 | -3331.9087 | -3331.6842 | 0.67 | 77 | -16805.4494 | -16806.1130 | 0.39 |
| 40 | -3539.0518 | -3538.9951 | 0.16 | 78 | -17330.3434 | -17330.9490 | 0.34 |
| 41 | -3753.9456 | -3753.5520 | 1.04 | 79 | -17865.2288 | -17865.2120 | 0.01 |
| 43 | -4204.6015 | -4204.7887 | 0.44 | 80 | -18408.8905 | -18408.9910 | 0.05 |
| 44 | -4441.3903 | -4441.4873 | 0.21 | 82 | -19523.8962 | -19524.0080 | 0.05 |
| 45 | -4685.7740 | -4685.8012 | 0.05 | 83 | -20095.4366 | -20095.5860 | 0.07 |
| 48 | -5465.0654 | -5464.1331 | 1.70 | 84 | -20676.3912 | -20676.5010 | 0.05 |
| 49 | -5740.1027 | -5740.1691 | 0.11 | 85 | -21266.7960 | -21266.8820 | 0.04 |
| 50 | -6022.8516 | -6022.9317 | 0.13 | 86 | -21866.6899 | -21866.7720 | 0.03 |

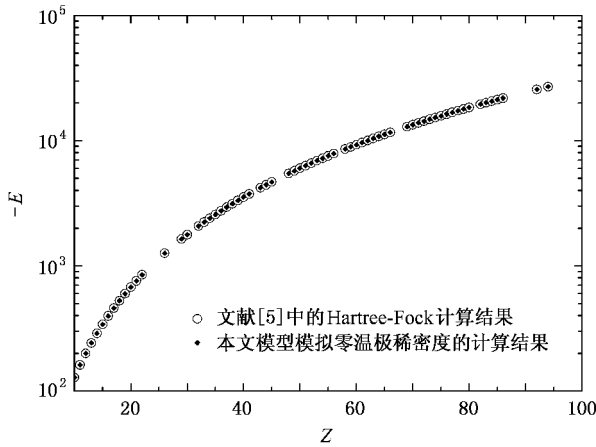


图 3 两种模型得到的原子基态能随原子序数的变化

图 4 给出了元素 Au 在温度分别为 0.1、5.0 和 10 eV 下原子能量随物质密度的变化关系(密度为 1.0—500 g/cm³), 计算得到 Au 的基态能 $E_0 = -17865.2288$. 从图 4 可以看出, 在密度分别为 8.0 和 40 g/cm³ 时, 计算结果均显示出了强烈的原子壳层效应, 具体表现为原子能量不再随密度的增加而稳步上升, 甚至会出现随密度的增加, 原子能量反而降低的现象. 这是由于模型考虑的是孤立原子的能量, 在密度比较低的时候, 低壳层会出现一些空轨道, 而密度的增加标志着压力的增大, 会把一些外壳层的电子压回低壳层的空轨道上, 使得电子的总势能下降, 从而造成整个原子的能量会有所降低.

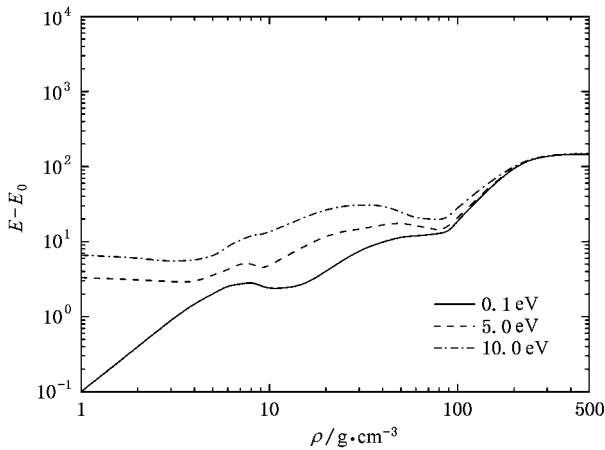


图 4 Au 在不同温度下的原子能量随密度的变化

图 5 给出了元素 Am 在密度为 10.0 g/cm³ 时原子总能量 E_{tot} 、束缚电子组态平均能量 E_{bav} 、自由电子单电子能 E_f 、束缚-自由电子间相互作用能 E_{b-f} 以及自由-自由电子间相互作用能 E_{f-f} 随温度的变化关

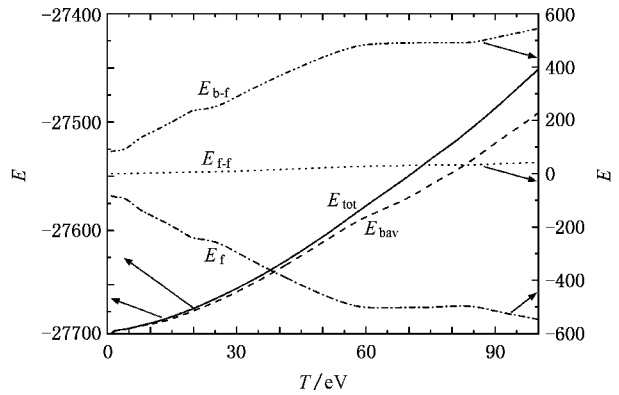


图 5 Am 在 10 g/cm³ 下的原子能量随温度的变化

系. 由于模型考虑的是孤立原子的能量, 并且原子结构中具有壳层效应, 因而随着温度的增加, 在不同壳层间发生电子电离的难易程度会有所不同. 在温度 T 分别为 20、60、85 eV 时, 图 5 中与自由电子密度有关的自由电子单电子能 E_f 、束缚-自由电子间相互作用能 E_{b-f} 以及自由-自由电子间相互作用能 E_{f-f} 均随温度出现壳层的变化规律. 温度提高以后, 由于能级抬升部分消弭了壳层电离的不连续性, 因而原子总能量 E_{tot} 、束缚电子组态平均能量 E_{bav} 会随温度的提高而比较光滑地增大, 而自由-自由电子间相互作用能 E_{f-f} 由于计算的是电子波函数的交换积分, 因而壳层效应并不明显.

为了验证本模型在大范围温度、密度下能量计算结果的可靠性, 图 6 给出了 86 号元素 Rn 在 784 个温度、密度点(温度为 0.1—100 eV、密度为 0.1—100 g/cm³) 下原子能量的变化规律, 计算得到 Rn 的基态能 $E_0 = -21866.6899$. 从图 6 可以看出, 随温度、密度的增加, 利用本文模型计算得到的原子能量也光滑地增加, 没有出现不正常的奇点. 在温度比较高、密度比较低的情形下, 也会出现由于压致回填壳层造成的原子能量随密度增大而下降的现象, 如图 4 所示.

图 7、图 8 分别为元素 W、Am 在密度为 5.0—30.0 g/cm³ 时, 计算得到的电子定容热容随温度变化的曲线. 对于内部处于激发的非基态原子, 在密度固定的条件下, 随着温度的升高, 原子中电子被激发就会变得越来越容易, 从而表现出在物质密度一定的情况下, 计算出的电子定容热容随温度的不断升高而连续增加. 但是, 原子中电子的壳层结构又使得在壳层打破之前, 电子激发所需要的能量是稳定增加的, 表现为热容的增加是光滑稳定的. 而在一个壳层被打破时, 电子激发所需要的能量就会发生较大

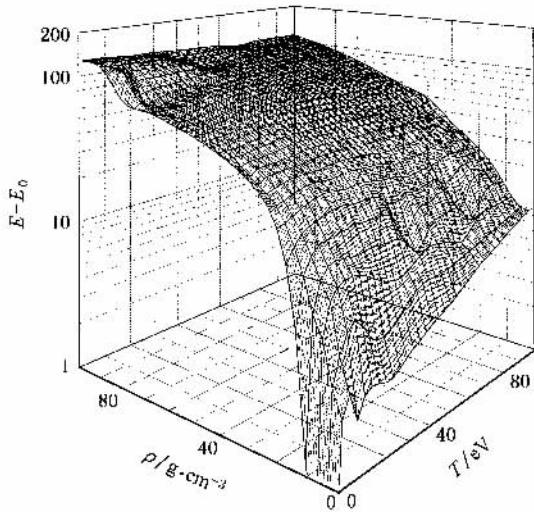


图 6 Rn 的原子能量随温度、密度的变化

的突变,从而表现为计算出的电子定容热容对温度的斜率会发生较大的改变.如图 7 中 Am 在温度升高时,电子定容热容也比较光滑地增加,而在温度分别升高至 57.76 eV 附近时,电子的定容热容出现了较大的变化.

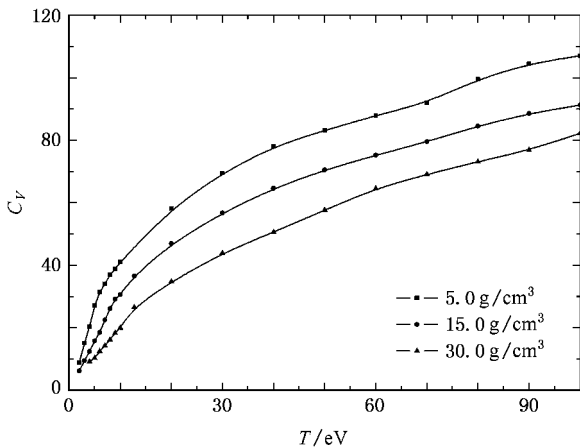


图 7 W 的电子热容随温度的变化

图 9 为元素 W 在密度分别为 1.0, 10.0 及 30.0 g/cm³ 时, 电子的熵随温度变化的曲线. 从图 9 可以看出, 对于内部处于激发的原子, 在密度固定的情况下, 随着温度的升高电子的离化度增大, 自由电子数增多, 同时, 温度的升高还伴随着高壳层中束缚电子的减少, 因而电子熵随温度的增加而增大. 同理, 在温度一定的情况下, 随着密度的减小电子压强也随之减小, 电子的混乱程度也随之提高, 因而表现为电子熵随密度的减小而增大.

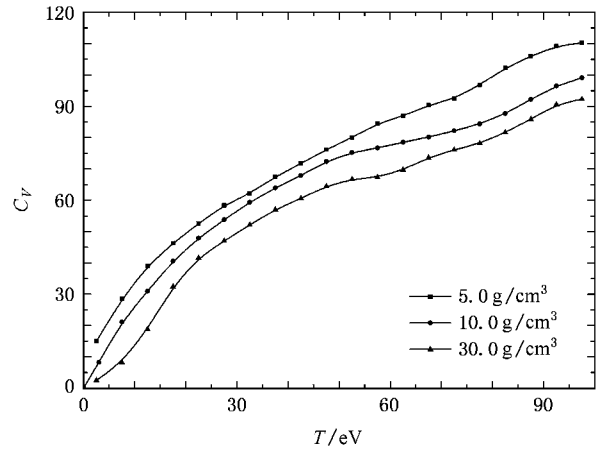


图 8 Am 的电子热容随温度的变化

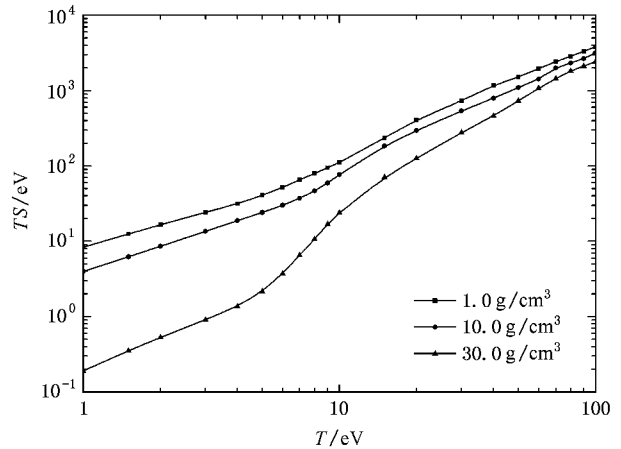


图 9 W 的电子熵随温度的变化

4. 结 论

通过对平均原子自洽场模型的修改, 使用分波法处理非束缚电子, 能在很大程度上消除计算电子密度分布时 Fermi-Dirac 统计方法与严格求解 Schrödinger 方程之间计算方法上的“间断区”造成的计算不准确问题, 从而改善平均原子模型. 在计算原子能量的时候, 以组态平均能量为出发点, 通过准确地考虑束缚电子的单电子能、束缚电子与束缚电子间的相互作用能、自由电子的单电子能、自由电子与自由电子间的相互作用能以及束缚电子与自由电子间的相互作用能, 就可以准确地得到整个原子的能量. 把本模型退化到零温情况下, 通过与文献 [5] 给出的 Hartree-Fock 计算结果的比较可知, 本模型计算大量元素的原子基态能相对误差基本都在 10⁻⁵ 以内, 这说明本模型在计算原子能量时是可信的.

- [1] Rozsnyai B F 1972 *Phys. Rev. A* **5** 1137 (in Chinese) [朱希睿、孟续军 2005 高压物理学报 **18** 333]
- [2] Meng X J , Sun Y S 1994 *Acta Phys. Sin.* **43** 345 (in Chinese) [孟续军、孙永盛 1994 物理学报 **43** 345]
- [3] Zhu X R , Meng X J 2005 *Chin. J. High Pres. Phys.* **18** 333
- [4] Meng X J , Zhu X R 2005 *Chin Phys. Lett.* **22** 310
- [5] Fischer C F 1977 *The Hartree-Fock Method for Atoms* (New York : Wiley-Interscience Publication) pp28—88

Calculation of atomic energy using partial-wave method for plasmas at medium-low temperature^{*}

Zhu Xi-Rui[†] Meng Xu-Jun Tian Ming-Feng Jiang Min-Hao

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

(Received 26 August 2006 ; revised manuscript received 16 November 2006)

Abstract

On the basis of the improved averaged atomic model , the distribution of the free electrons is dealt with by the partial-wave method to improve the precision of determination of the energy level , electron populations and atomic inner energy . The obtained results of atomic energy for ground state are in rather good agreement with that of Hartree-Fock method . As samples , the total electron energies of W , Au , Rn and Am are calculated respectively .

Keywords : self-consistent field atomic model , atomic energy

PACC : 3120B , 6500

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10174010).

[†] E-mail : zxr1978@sina.com