

包含过渡区的等离子体电子状态方程的理论研究*

朱希睿[†] 孟续军 田明锋

(北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100088)
(2007 年 9 月 22 日收到, 2007 年 11 月 22 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来处理部分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. 通过平均近似处理, 给出了劈裂的能带, 从而改善了物质电子状态方程的计算精度. 作为算例, 计算了 Mo, Au 等元素的原子能量、电子压强、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

在武器物理、天体物理、ICF 等很多工程问题研究中迫切需要物质从低温稀密到高温稠密状态下的物态方程参数. 由于实验室技术发展的局限, 不可能依靠实验给出大范围物态方程的数据, 随着计算机的发展和理论模型以及计算方法的改进, 使得理论计算物态方程变得更加可靠和实用. 随着温度和压强的变化, 物质本身会经历固、液、气以及等离子体各态的变化, 发生电离、相变等各种过程, 理论计算涉及原子物理及量子统计等多个学科, 在具体问题中还会牵涉到各种物理因素, 因而现阶段很难用统一的理论或实验手段加以描述. 这说明在状态方程研究中, 还有一些很重要的因素有待探讨. 例如早期的 TF (Thomas-Fermi)^[1-3] 及其各种修正理论只能应用于极高温高压区, Rozsnyai 在 Zink 的 TFS (Thomas-Fermi-Shell) 模型^[4] 物理思想基础上发展了用简单平均原子模型计算任意温度密度下电子状态方程的方法^[5], 从而一定程度上缓和了电子离化的间断跳跃问题, 但中低温下的计算结果仍然比较粗糙; Liberman^[6,7] 在研究稠密物质状态方程时设计了考虑背景电子及离子环境的平均原子模型, 所给出的 Ni, Cu 和 Zn 的零温状态方程与实验结果^[8] 符合得很好, 但未见其含温过渡区状态方程的计算结果, 可见用平均原子模型计算含温有界物质状态方程虽然

很有效但还存在着一定的问题, 因而必须尝试不断改进平均原子模型来处理等离子体物性问题.

本文主要就等离子体的电子压强、原子能量、电子定容热容以及熵等热力学参量的理论计算问题, 以改进的含能带效应的分波法含温有界原子模型为基础, 给出包含过渡区等离子体电子状态方程的计算方法. 作为本方法的应用, 对 Mo, Au 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. 具有能带效应的分波法对含温有界原子模型的改善

在等离子体环境下, 由于密度产生的压制电离效应会使外壳层束缚电子的能级自然劈裂为能带, 那么占据在原来能级上的电子就会按照一定的统计概率按照态密度重新分配在能带中的各个能级上, 由于能带的存在使得高激发态束缚电子的离化就变得连续了. 我们知道, 在求解径向 Schrödinger 方程时, 严格确定电子波函数取第一类还是第二类边界条件是没有太大意义的. 当原子中的电子波函数取第一类边界条件与第二类边界条件之间的允许值时, 电子的能级就具有了一定的范围, 这个能级范围也可以叫做“能带”.

得到能带后, 束缚电子中对应于 n_i, l_i 能带上

* 国家自然科学基金(批准号: 10174010)资助的课题.

[†] E-mail: zxr1978@sina.com

的电子态密度 $g_i(\epsilon)$ 应满足归一化条件

$$\int_{\epsilon_i^b}^{\epsilon_i^u} g_i(\epsilon) d\epsilon = \omega_i, \quad (1)$$

式中的 $\epsilon_i^u, \epsilon_i^b$ 分别为由第二类和第一类边界条件所解出的能带上、下限. ω_i 为角动量取 l_i 时的简并度

$$\omega_i = \chi(2l_i + 1), \quad (2)$$

由平均近似得到满足归一化条件的态密度形式为

$$g_i(\epsilon) = \frac{\omega_i}{\epsilon_i^u - \epsilon_i^b}. \quad (3)$$

由上式按 Fermi-Dirac 分布得到束缚电子的占据概率 f_i 为

$$f_i = \frac{1}{\epsilon_i^u - \epsilon_i^b} \int_{\epsilon_i^b}^{\epsilon_i^u} \frac{1}{\exp[(\epsilon - \mu)/T] + 1} d\epsilon, \quad (4)$$

则 n_i, l_i 能带束缚电子的占据数 q_i 为

$$q_i = \frac{\chi(2l_i + 1)}{\epsilon_i^u - \epsilon_i^b} \int_{\epsilon_i^b}^{\epsilon_i^u} \frac{1}{\exp[(\epsilon - \mu)/T] + 1} d\epsilon. \quad (5)$$

由泊松方程可以得到自由电子径向密度分布 $\rho_f(r)$ 为

$$4\pi r^2 \rho_f(r) = \int_{-\chi(R_0)}^{\epsilon_{\max}} \frac{d\epsilon}{\exp[(\epsilon - \mu)/T] + 1} \times \sum_{l=0}^{l_{\max}} \chi(2l + 1) P_{\epsilon l}^2(r), \quad (6)$$

式中 $P_{\epsilon l}(r)$ 表示能量取 ϵ , 角动量取 l 并按能量归一化的自由电子径向波函数.

$$P_{\epsilon l}(r) + \left[\chi(\epsilon + V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P_{\epsilon l}(r) = 0, \quad (7)$$

l_{\max} 为自由电子分波轨道的上限, 其值由下式决定:

$$\chi(\epsilon + V(r)) - \frac{l_{\max}(l_{\max} + 1)}{r^2} = 0. \quad (8)$$

但是考虑到在高温情况下 l_{\max} 会很大, 使程序计算量无法承受, 可以把(6)式以分波界限 l_0 分为高分波和低分波两部分, 其中高分波部分通过 JWKB 近似后简化为统计形式, 低分波部分仍用分波法精确计算

$$4\pi r^2 \rho_f(r) = \int_{-\chi(R_0)}^{\epsilon_{\max}} \sum_{l=0}^{l_0} \chi(2l + 1) \cdot P_{\epsilon l}^2(r) \frac{d\epsilon}{\exp[(\epsilon - \mu)/T] + 1} + \frac{4r^2}{\pi}$$

$$\times \int_{-\chi(R_0)}^{\epsilon_{\max}} \frac{\sqrt{\chi(\epsilon + V(r)) - (l_0 + 1) \cdot (l_0 + 2)r^2}}{\exp[(\epsilon - \mu)/T] + 1} d\epsilon, \quad (9)$$

这里 l_0 的取值视所需计算量和精度决定, l_0 在收敛范围内取值越大则精度越高, 但程序计算量也会越大. 在本文中 l_0 取为 20. 总电子数 Z 为

$$Z = \sum_i \frac{\omega_i}{\epsilon_i^u - \epsilon_i^b} \int_{\epsilon_i^b}^{\epsilon_i^u} \frac{d\epsilon}{\exp[(\epsilon - \mu)/T] + 1} + \int_{0-\chi(R_0)}^{\epsilon_{\max}} \frac{1}{\exp[(\epsilon - \mu)/T] + 1} \times \sum_{l=0}^{l_0} \chi(2l + 1) \cdot P_{\epsilon l}^2(r) d\epsilon dr + \frac{4}{\pi} \int_{0-\chi(R_0)}^{\epsilon_{\max}} \frac{r^2}{\exp[(\epsilon - \mu)/T] + 1} \times \sqrt{\chi(\epsilon + V(r)) - (l_0 + 1) \cdot (l_0 + 2)r^2} d\epsilon dr. \quad (10)$$

图 1 给出了 Po 元素在温度为 1.0 eV, 密度为 10 g/cm³ 时外壳层的能级劈裂为能带的计算图, 其中放大图为能级范围 -4.0 a.u.—0.0 a.u. 的局部能带图示.

图 2—5 给出了元素 Mo 在有能带的分波法、无能带的分波法以及传统平均原子三种理论模型下束缚电子和自由电子的径向密度分布, 其中图 2, 3 是 Mo 在温度 $T = 5.0$ eV, 密度 $D = 200.0$ g/cm³ 下的结果, 图 4, 5 是 Mo 在温度 $T = 100.0$ eV, 物质密度 $D = 5.0$ g/cm³ 下计算的结果. 从图 2 可以看出, 由于使用了能带结构计算束缚电子态密度, 使用分波法来准确处理低分波自由电子部分, 从而消除了原来统计方法计算自由电子与求解 Schrödinger 方程得到束缚电子方法上的间断区, 计算出的束缚电子分布在原子半径处几乎完全衰减为零, 这也符合了束缚电子主要分布在原子的靠内部分, 在原子边界处的概率近似为零的特点. 从图 3 和图 5 可以看出, 分波法计算得到的自由电子径向分布带有部分壳层效应的结果, 并且在原子边界处, 分波法得到的自由电子分布值要比统计方法计算出的值大, 而具有能带效应的分波法又比无能带效应的分波法得到的值大, 这说明传统的统计方法计算出的束缚电子中在原子边界处包含了部分准自由电子, 只是由于理论及计算方法上的不准确造成不能严格区分. 从图 4 和图 5 还

可以看出,在温度比较高,密度比较稀的情况下,原子中外壳层电子的能带比较窄,因而此时有无能带结构计算出的结果基本一致.

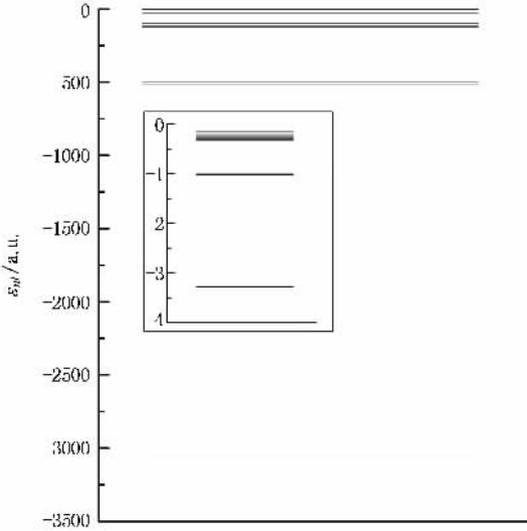


图 1 Po 外壳层能级劈裂为能带

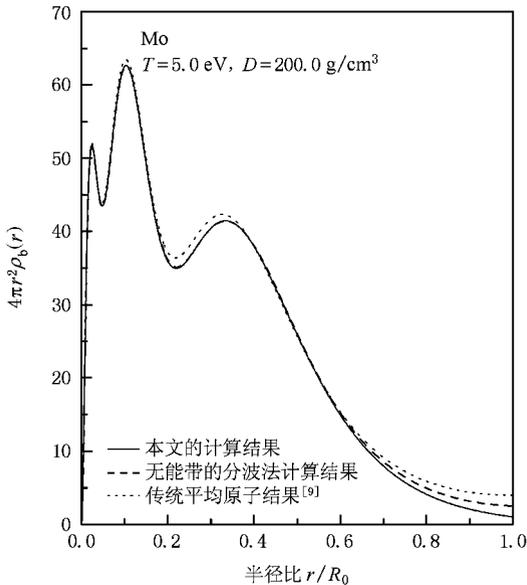


图 2 较低温度较高密度下 Mo 束缚电子的径向分布的比较

表 1 给出了分别用不含能带的分波法和具有能带效应的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;对比表 1 并结合图 2—5 可以看到,束缚态能级随着壳层 n, l 的增大,两种模型给出的结果之间的相对差异也越来越大,这样不但会导致改进前后原子的能量计算上的差异,也会影响离子化度与电子压强等一些看似与能级无关的敏感量.

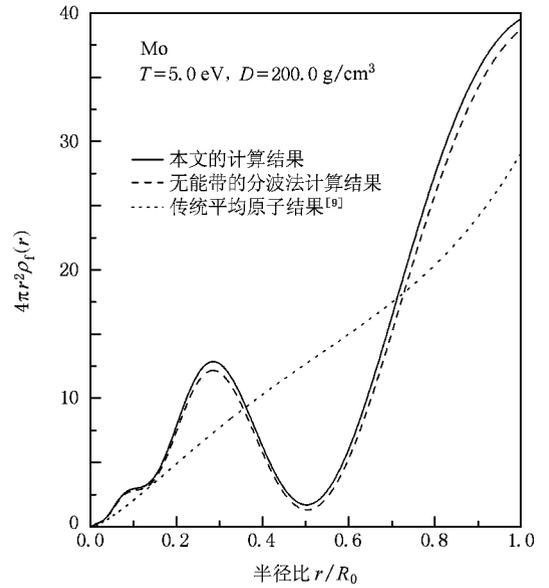


图 3 较低温度较高密度下 Mo 自由电子的径向分布的比较

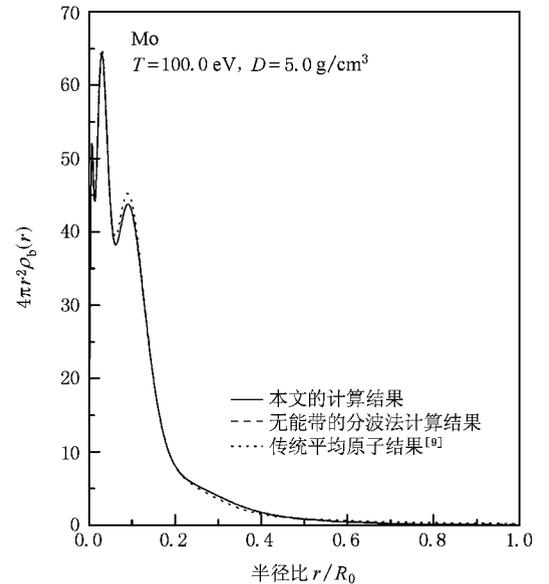


图 4 较高温度较低密度下 Mo 束缚电子的径向分布的比较

表 1 Mo 在 5.0 eV, 200.0 g/cm³ 两种模型下计算的束缚电子能级比较

	不含能带的分波法计算的能级/a.u.	含能带的分波法计算的能带上限和下限/a.u.	
s	-701.3434	-700.9916	-700.9916
2s	-90.9241	-90.7136	-90.7136
2p	-83.1430	-82.9093	-82.9093
3s	-10.3624	-10.1186	-10.3668
3p	-7.4216	-7.0996	-7.4241
3d	-1.9790	-1.5191	-1.9777

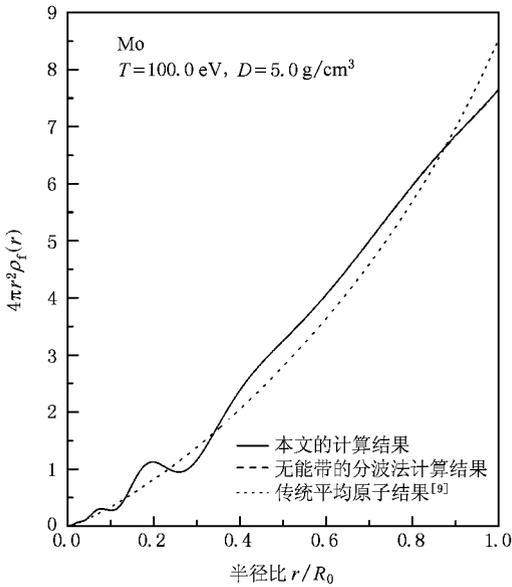


图 5 较高温度较低密度下 Mo 自由电子的径向分布的比较

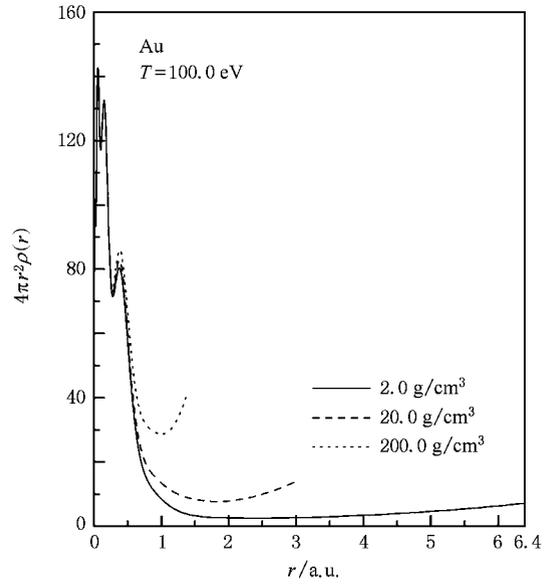


图 7 不同密度 Au 电子密度分布与 r 的关系

图 6—9 计算了不同温度密度下金属 Au 总电子的径向密度分布规律,在高温或高密度下,电子密度分布曲线的尾巴走向更趋向于自由电子径向密度分布的规律.在极低温度极稀密度下,由于原子基本处于基态,没有自由电子离化,因而电子密度分布曲线的尾巴贴近横轴,基本呈束缚电子的密度分布规律.

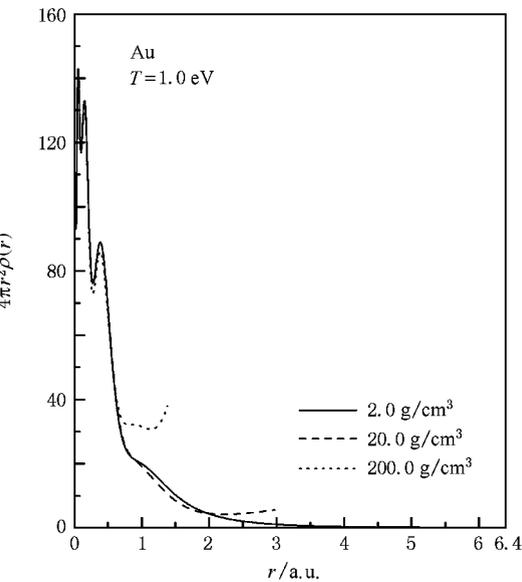


图 6 不同密度 Au 电子密度分布与 r 的关系

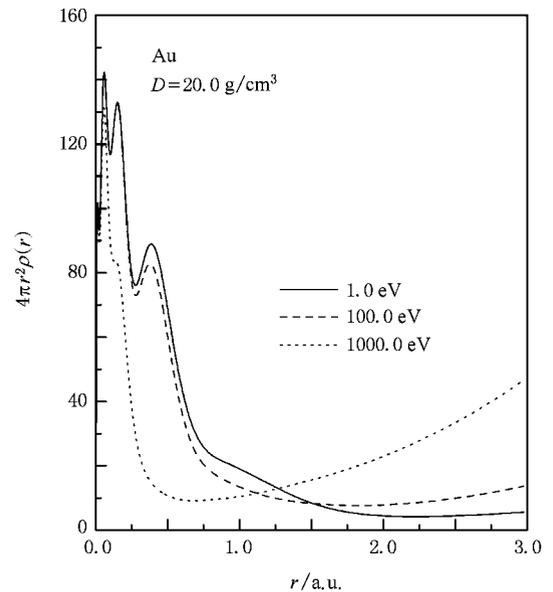


图 8 不同温度 Au 电子密度分布与 r 的关系

表 2 和表 3 给出了 Au 原子能带上限与束缚电子布居数随温度及密度变化的数据,表中 $\epsilon_i^b, \epsilon_i^u$ 分别为第一类边界条件确定的能带下限和第二类边

界条件所确定的能带上限, q_i 为电子布居数.从表中可以看出能级的劈裂通常只发生在最外的几个壳层,并且随着温度密度的升高,发生劈裂的能级数目也随之增加.

2.2. 电子状态方程的计算

2.2.1 电子压强的计算

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 Ξ 得到,即

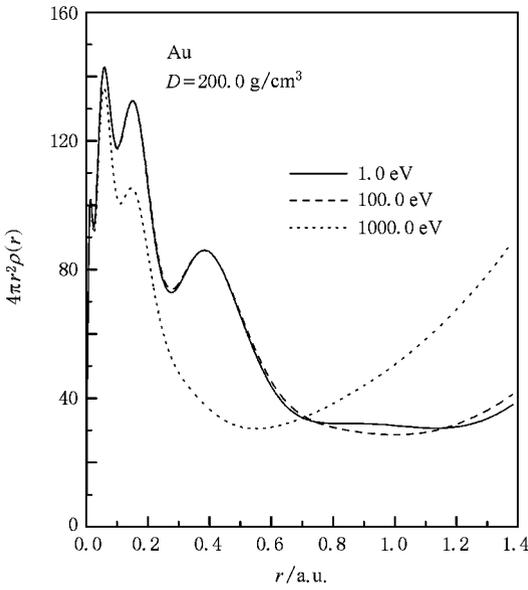


图9 不同温度 Au 电子密度分布与 r 的关系

$$P = T \frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \tag{11}$$

等离子体内电子的动压 p_k 是电子在接合部动量转移的结果,因而主要在元胞间的结合部起作用,不直接依赖等离子体或固体的位形结构.由于模型中已经把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 P_k .自由电子在原子边界处产生的动压为

$$p_k = \frac{2}{3\pi^2} \int_0^\infty (\epsilon + V(R_0)) \times \sqrt{\chi(\epsilon + V(R_0)) - l_0(l_0 + 1)R_0^2} d\epsilon \times (\exp[(\epsilon - \mu)/T] + 1)^{-1} \tag{12}$$

表2 Au 原子在温度 $T = 1.0$ eV 下原子能带上下限和电子布居数与密度的关系

	$D_{en} = 1.0 \text{ g/cm}^3$			$D_{en} = 10.0 \text{ g/cm}^3$			$D_{en} = 100.0 \text{ g/cm}^3$		
	$\epsilon_i^b/\text{a.u.}$	$\epsilon_i^u/\text{a.u.}$	q_i	$\epsilon_i^b/\text{a.u.}$	$\epsilon_i^u/\text{a.u.}$	q_i	$\epsilon_i^b/\text{a.u.}$	$\epsilon_i^u/\text{a.u.}$	q_i
1s	-2683.0913	-2683.0913	2.0000	-2683.3517	-2683.3517	2.0000	-2682.2872	-2682.2872	2.0000
2s	-447.9032	-447.9032	2.0000	-447.8456	-447.8456	2.0000	-446.6772	-446.6772	2.0000
2p	-430.7897	-430.7897	6.0000	-430.6914	-430.6914	6.0000	-429.5230	-429.5230	6.0000
3s	-104.8904	-104.8904	2.0000	-104.8002	-104.8002	2.0000	-103.5833	-103.5833	2.0000
3p	-96.7838	-96.7838	6.0000	-96.6845	-96.6845	6.0000	-95.4667	-95.4667	6.0000
3d	-81.5872	-81.5872	10.0000	-81.4885	-81.4885	10.0000	-80.2739	-80.2739	10.0000
4s	-22.1593	-22.1593	2.0000	-22.0608	-22.0608	2.0000	-20.9156	-20.9155	2.0000
4p	-18.6626	-18.6626	6.0000	-18.5618	-18.5618	6.0000	-17.4176	-17.4175	6.0000
4d	-12.2161	-12.2161	10.0000	-12.1154	-12.1154	10.0000	-10.9733	-10.9727	10.0000
4f	-3.5723	-3.5723	14.0000	-3.4711	-3.4711	14.0000	-2.3362	-2.3201	14.0000
5s	-3.2066	-3.2066	2.0000	-3.0961	-3.0960	2.0000	-2.3739	-1.7283	2.0000
5p	-2.0959	-2.0959	6.0000	-1.9821	-1.9816	6.0000	-1.3553	-0.8791	3.1463
5d	-0.3932	-0.3932	9.7597	-0.2866	-0.2537	9.9518			
6s	-0.2031	-0.2008	0.3648						
6p	-0.0531	-0.0518	0.0016						

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^[10]:

$$P_r = \frac{1}{4\pi} \sum_{l=0}^{l_0} \frac{\chi(2l+1) \epsilon_{1,rc}^- (P_{1,rc}(R_0))^2}{\exp[(\epsilon_{1,rc}^- - \mu)/T] + 1} \tag{13}$$

其中, $P_{1,rc}(R_0)$ 是分波在元胞边界处的值; $\epsilon_{1,rc}^-$ 是加权平均的共振能位置.

根据维里定理,元胞边界处的交换加库仑关联的压强为

$$p_{ex} + p_{corr} = \frac{1}{6} (\chi(R_0) V_{ex}(R_0) + V_{corr}(R_0)) \tag{14}$$

其中, $V_{ex}(R_0), V_{corr}(R_0)$ 分别为电子的交换势和库仑关联势,那么电子的总压强为

$$P = p_k + p_r + p_{ex} + p_{corr} \tag{15}$$

表3 Au原子在常密度下($D = 19.3 \text{ g/cm}^3$)能带上下限和电子布居数与温度的关系

	$T = 1.0 \text{ eV}$			$T = 10.0 \text{ eV}$			$T = 100.0 \text{ eV}$		
	$\epsilon_i^b/\text{a.u.}$	$\epsilon_i^u/\text{a.u.}$	q_i	$\epsilon_i^b/\text{a.u.}$	$\epsilon_i^u/\text{a.u.}$	q_i	$\epsilon_i^b/\text{a.u.}$	$\epsilon_i^u/\text{a.u.}$	q_i
1s	-2683.5651	-2683.5651	2.0000	-2683.7919	-2683.7919	2.0000	-2690.7327	-2690.7327	2.0000
2s	-448.0383	-448.0383	2.0000	-448.2608	-448.2608	2.0000	-455.2518	-455.2518	2.0000
2p	-430.8795	-430.8795	6.0000	-431.1033	-431.1033	6.0000	-438.0799	-438.0799	6.0000
3s	-104.9856	-104.9856	2.0000	-105.1975	-105.1975	2.0000	-112.1797	-112.1797	2.0000
3p	-96.8692	-96.8692	6.0000	-97.0816	-97.0816	6.0000	-104.0732	-104.0732	6.0000
3d	-81.6745	-81.6745	10.0000	-81.8885	-81.8885	10.0000	-88.9009	-88.9009	10.0000
4s	-22.2430	-22.2430	2.0000	-22.4542	-22.4542	2.0000	-28.4187	-28.4187	1.9942
4p	-18.7438	-18.7438	6.0000	-18.9549	-18.9549	6.0000	-24.8954	-24.8954	5.9552
4d	-12.2974	-12.2974	10.0000	-12.5083	-12.5083	10.0000	-18.4126	-18.4126	9.5792
4f	-3.6523	-3.6523	14.0000	-3.8606	-3.8606	13.9991	-9.7394	-9.7394	9.5544
5s	-3.2540	-3.2524	2.0000	-3.4241	-3.4228	1.9996	-6.6082	-6.6081	0.9565
5p	-2.1318	-2.1249	6.0000	-2.2890	-2.2838	5.9734	-5.2539	-5.2538	2.3283
5d	-0.4155	-0.3411	7.7759	-0.5139	-0.4427	6.2068	-2.8993	-2.8979	2.5041
5f							-0.2166	-0.1748	1.9321
5g							—	—	—
6s							-0.6829	-0.4545	0.3011
6p							-0.2789	-0.0721	0.4812

2.2.2 含温有界原子能量的全分波法计算

我们知道,简并度为 g_i 的能级 ϵ_i 上的电子占据数可以用 Fermi-Dirac 分布表示,如果不考虑自由电子的影响,那么,考虑能带后的束缚电子的组态平均能量表达式可以写为

$$\begin{aligned}
 E_b = & \sum_i \frac{g_i}{\epsilon_i^u - \epsilon_i^b} \int_{\epsilon_i^b}^{\epsilon_i^u} \frac{K(i)}{\exp[(\epsilon - \mu)/T] + 1} d\epsilon \\
 & + \frac{1}{2} \sum_i \frac{g_i}{\epsilon_i^u - \epsilon_i^b} \int_{\epsilon_i^b}^{\epsilon_i^u} \frac{1}{\exp[(\epsilon - \mu)/T] + 1} d\epsilon \\
 & \times \left(\frac{g_i}{\epsilon_i^u - \epsilon_i^b} \int_{\epsilon_i^b}^{\epsilon_i^u} \frac{1}{\exp[(\epsilon - \mu)/T] + 1} d\epsilon - f_i \right) \\
 & \times \left[F_0(i, i) - \frac{2l_i + 1}{4l_i + 1} \sum_{k \neq 0} \begin{pmatrix} l_i & k & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 F_k(i, i) \right] \\
 & + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{g_i \cdot g_j}{(\epsilon_i^u - \epsilon_i^b) \cdot (\epsilon_j^u - \epsilon_j^b)} \\
 & \times \int_{\epsilon_i^b}^{\epsilon_i^u} \int_{\epsilon_j^b}^{\epsilon_j^u} \frac{1}{\exp[(\epsilon - \mu)/T] + 1} \\
 & \times \frac{1}{\exp[(\epsilon' - \mu)/T] + 1} d\epsilon d\epsilon'
 \end{aligned}$$

$$\times \left[F_0(i, j) - \frac{1}{2} \sum_k \begin{pmatrix} l_i & k & l_j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 G_k(i, j) \right] \quad (16)$$

式中 $K(i)$ 为 n_i, l_i 的单电子积分, F_k 和 G_k 分别为双电子直接积分和交换积分.

在广泛的含温有界条件下,由于温度和密度效应,原子中的束缚电子还会与不断离化出的自由电子发生相互作用,使得原子的能量发生变化,因而含温有界原子模型下,精确的原子总能量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 $E_{\text{b-f}}$ 以及自由电子与自由电子间的相互作用能 $E_{\text{f-f}}$ 四部分组成

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{bav}} + E_f + E_{\text{b-f}} + E_{\text{f-f}}. \quad (17)$$

由泊松方程(5)化简得到自由电子的单电子能

$$\begin{aligned}
 E_f = & \sum_l \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_{\text{max}}} \frac{\chi(2l+1)\epsilon D_{\epsilon l}}{\exp[(\epsilon - \mu)/T] + 1} d\epsilon \\
 & - \int_0^{R_0} \left[\mathcal{K}(r) + \frac{z}{r} \right] \rho(r) dr, \quad (18)
 \end{aligned}$$

式中 $D_{\epsilon l}$ 为自由电子波函数的能态密度^[11], $\rho(r)$ 为自由电子径向密度分布.

束缚电子-自由电子间的相互作用能 $E_{\text{b-f}}$ 可以表达为下式:

$$\begin{aligned}
 E_{b-f} = & \sum_i \sum_{l=0}^{l_{\max}} \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_{\max}} \int_0^{R_0} \int_0^{R_0} \frac{q_i}{e^{(\epsilon-\mu)YT} + 1} \frac{(2l+1)}{r_{>}} \\
 & \times P_i^2(r_1) P_{\epsilon l}^2(r_2) dr_1 dr_2 d\epsilon \\
 & - \frac{1}{2} \sum_i \sum_{l=0}^{l_{\max}} \sum_k \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_{\max}} \int_0^{R_0} \int_0^{R_0} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \frac{q_i(2l+1)}{e^{(\epsilon-\mu)YT} + 1} \\
 & \times \begin{pmatrix} i & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 P_i(r_1) P_{\epsilon l}(r_2) P_{i_1}(r_2) P_{\epsilon l}(r_1) \\
 & \times dr_1 dr_2 d\epsilon, \tag{19}
 \end{aligned}$$

式中 $P_i(r), P_{\epsilon l}(r)$ 分别为 (n_i, l_i) 态束缚电子和 (ϵ, l) 处自由电子的径向波函数。

由泊松方程可以得到自由-自由电子间的相互作用能的直接能部分 E_{f-f_i} 可以表达为

$$\begin{aligned}
 E_{f-f_i} = & 2 \sum_{l_1} \sum_{l_2} \int_{\epsilon_0}^{\epsilon'_{\max}} \int_{\epsilon_0}^{\epsilon_{\max}} \int_0^{R_0} \int_0^{R_0} \frac{(2l_1+1)}{e^{(\epsilon'-\mu)YT} + 1} \\
 & \times \frac{(2l_2+1)}{e^{(\epsilon-\mu)YT} + 1} \frac{1}{r_{>}} \\
 & \times P_{\epsilon l_1}^2(r_1) P_{\epsilon l_2}^2(r_2) dr_1 dr_2 d\epsilon d\epsilon' \\
 = & 8\pi^2 \sum_{l_1} \sum_{l_2} \int_0^{R_0} \int_0^{R_0} \frac{1}{r_{>}} \rho(r_1) \rho(r_2) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2. \tag{20}
 \end{aligned}$$

那么自由-自由电子间的相互作用能

$$\begin{aligned}
 E_{f-f} = & 8\pi^2 \sum_{l_1} \sum_{l_2} \int_0^{R_0} \int_0^{R_0} \frac{1}{r_{>}} \rho(r_1) \rho(r_2) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \\
 & - \sum_{l_1} \sum_{l_2} \sum_k \begin{pmatrix} l_1 & k & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \\
 & \times \int_{\epsilon_{\min}}^{\epsilon'_{\max}} \frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{e^{(\epsilon'-\mu)YT} + 1} \\
 & \times \int_{\epsilon_{\min}}^{\epsilon_{\max}} \frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)YT} + 1} \int_0^{R_0} \int_0^{R_0} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \\
 & \times P_{\epsilon l_1}(r_1) P_{\epsilon l_2}(r_2) P_{\epsilon l_1}(r_2) P_{\epsilon l_2}(r_1) \\
 & \times dr_1 dr_2 d\epsilon d\epsilon', \tag{21}
 \end{aligned}$$

则原子总能量就由 (16)–(21) 式相应相加后得到。

热力学熵的计算公式为

$$S = - \sum_i [n_i \ln n_i + (1 - n_i) \ln(1 - n_i)]. \tag{22}$$

把 (22) 式按照束缚电子和自由电子分开计算, 把自由电子按照能量和分波展开分别计算得

$$S = - \sum_i \left[q_i \ln \frac{q_i}{\omega_i} + (\omega_i - q_i) \ln \left(1 - \frac{q_i}{\omega_i} \right) \right]$$

$$\begin{aligned}
 & - \int_{l(R_0)}^{\epsilon_{\max}} \sum_{l=0}^{l_{\max}} \chi(2l+1) \cdot D_{\epsilon l} \\
 & \times \left[\left(e^{(\epsilon-\mu)YT} + 1 \right)^{-1} \ln \left(\frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)YT} + 1} \right) \right. \\
 & \left. + \frac{e^{(\epsilon-\mu)YT}}{e^{(\epsilon-\mu)YT} + 1} \ln \left(\frac{e^{(\epsilon-\mu)YT}}{e^{(\epsilon-\mu)YT} + 1} \right) \right] d\epsilon. \tag{23}
 \end{aligned}$$

3. 计算结果和讨论

图 10 计算 Au 元素在温度分别为 0.01 eV, 10.0 eV, 100 eV, 1000 eV, 10000 eV 以及 100000 eV 下电子压强 P 随物质密度 D 的大范围变化关系(密度从 1.0 g/cm³—100000 g/cm³), 从计算结果中可以看出, 20 g/cm³, 60 g/cm³ 以及 600 g/cm³ 的地方均显示出了强烈的原子壳层效应, 这是由于原子壳层的压制离化所导致的; 从计算结果中还可以看出, 在温度达到 1000 eV 及以上时, 由于等离子体环境非常强, 各种统计效应占据主导地位, 因而本文的计算结果显示出了极其强烈的统计效果, 表现为曲线非常平滑, 几乎为一条直线, 在这样高的温度下, 原子的壳层结构已经被破坏殆尽, 所以在曲线上再也看不到原子壳层结构引起的压制离化现象。

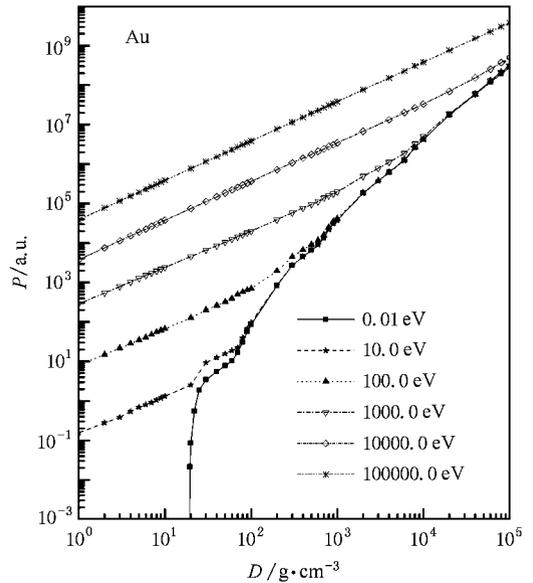


图 10 Au 电子压强 P 与密度 D 的关系

表 4 列出了 Au 元素在温度分别为 10.0 eV, 100 eV 及 1000 eV, 密度分别为 1.0 g/cm³, 10 g/cm³, 100 g/cm³, 1000 g/cm³ 及 10000 g/cm³ 时电子动压 p_k 、电子交换压 p_{ex} 及电子间关联压 p_{corr} 的计算数据, 表

表 4 不同温度、密度下 Au 的 p_k 、 p_{ex} 、 p_{corr} 关系

温度 T (eV)	密度 D (g/cm ³)	总电子压强 $P/a.u.$	电子动压 $p_k/a.u.$	电子交换压($p_{ex} + p_{corr}$) $/a.u.$	($ p_{ex} + p_{corr} /p_k$)%
10	1.0	0.150	0.153	- 0.003	2.008
	10	1.311	1.339	- 0.0278	2.123
	100	96.510	113.205	- 16.695	17.299
	1000	37419.920	39309.600	- 1889.681	5.050
	10000	4170353.000	4242710.000	- 72356.940	1.735
100	1.0	7.907	7.930	- 0.023	0.287
	10	66.674	66.779	- 0.105	0.157
	100	701.478	714.271	- 12.793	1.824
	1000	41035.920	42886.700	- 1850.775	4.510
	10000	4171799.000	4244270.000	- 72471.040	1.737
1000	1.0	286.129	286.230	- 0.101	0.035
	10	2395.790	2396.604	- 0.814	0.034
	100	20067.660	20072.400	- 4.741	0.024
	1000	198159.100	1994320.000	- 1272.876	0.642
	10000	5011563.000	5080720.000	- 69156.890	1.378

中还列出了电子间交换关联压相对电子动压的百分比,从计算结果可以看出在某些密度温度下, p_{ex} 和 p_{corr} 相对于 p_k 很大,是不可忽略的,如随着温度的降低,交换关联作用相对于电子的动压 p_k 也越来越重要。

图 11 展示了 Au 元素在温度分别为 0.01 eV, 10.0 eV, 100 eV, 1000 eV 以及 10000 eV 下原子能量 E 随物质密度 D 的大范围变化关系(密度从 1.0 g/cm³—20000 g/cm³),计算得到 Au 的基态能 $E_0 = -17865.2288$ a.u.,从图 10 中可以看出,在密度分别为 9.0 g/cm³, 150 g/cm³ 时,计算结果均显示出了

强烈的原子壳层效应,如原子能量不再随密度的增加而稳步上升,而是随物质密度的增加原子能量呈现平台式的缓慢变化现象,这是由于模型考虑的是孤立原子的能量,在密度比较稀的时候,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出现平台式的变化。

图 12, 13 分别计算了元素 Mo 在密度为 5.0 g/cm³, 50.0 g/cm³ 及 500.0 g/cm³ 时,计算得到的电子定容热容及熵随密度变化的曲线,对于内部处于

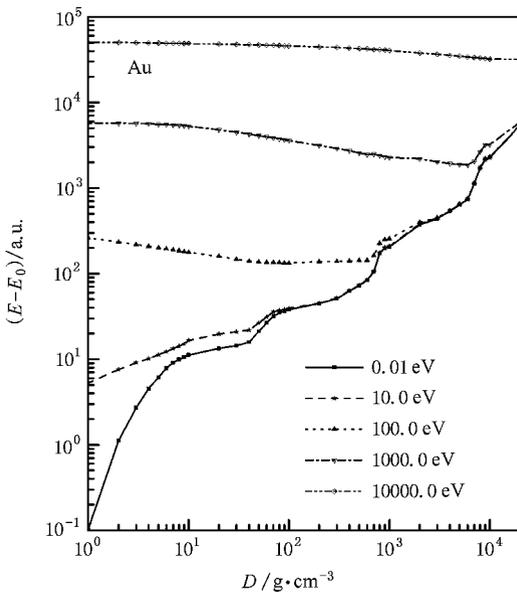


图 11 Au 原子能量 E 与密度 D 的关系

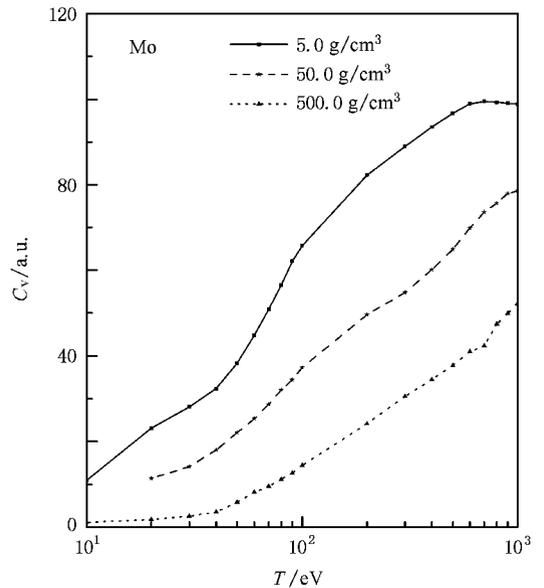


图 12 Mo 定容热容 C_v 与温度 T 的关系

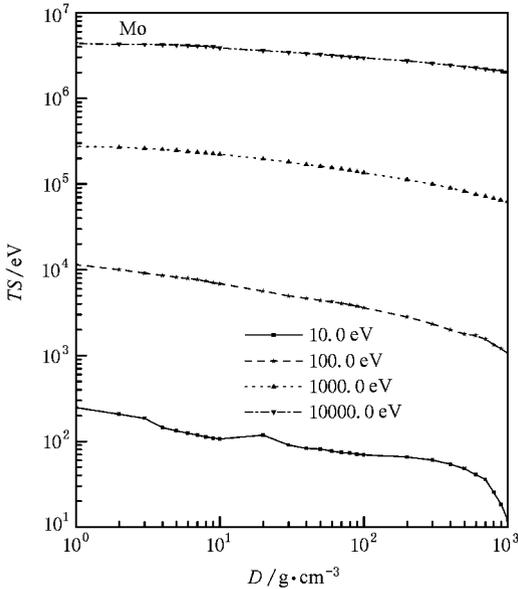


图 13 Mo 电子温熵 TS 与密度 D 的关系

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没有打破之前,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;从图 13 中可以看出,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,因而电子温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,因而表现为电子温熵随密度的减小而增大。

4. 结 论

通过使用两类边界条件为平均原子模型引进能带效应,在计算电子占据数时能很大程度的消除离化度的不正常跳跃现象,从而进一步改善了平均原子模型.在计算原子能量的时候,以精确的组态平均能量为出发点,通过准确地考虑束缚、自由各电子间的相互作用能,就可以准确地得到整个原子的能量;通过把自由电子分为高分波和低分波两部分,并在计算高分波交换贡献时引进一些近似处理就可以保证在不损失太多精度的情况下解决高温算不动的问题。

[1] Thomas L H 1927 *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23** 542

[2] Fermi E Un 1927 *Rend. Ac. Lincei.* **6** 602

[3] Feynman R P, Metroplis N, Teller E 1949 *Phys. Rev.* **75** 1561

[4] Zink J W 1968 *Phys. Rev.* **176** 279

[5] Rozsnyai B F 1972 *Phys. Rev. A* **5** 1137

[6] Liberman D A 1979 *Phys. Rev. B* **20** 4981

[7] Liberman D A 1994 *Phys. Rev. A* **500** 171

[8] Al 'tshuler L V, Korner S B 1960 *Sov. Phys. JETP.* **11** 573

[9] 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]

[10] Lee C M, Thorsos E I 1978 *Phys. Rev. A* **17** 2073

[11] Meng X J, Zhu X R 2005 *Chin Phys. Lett.* **22** 310

Theoretical study of electronic equation of state for plasmas with transitional region^{*}

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

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

(Received 22 September 2007 ; revised manuscript received 22 November 2007)

Abstract

On the basis of the improved averaged atomic model ,the distribution of the free electrons is dealt with by partial wave method in central field approximation to improve the precision of energy level and electron populations , The broadening of high electronic levels into bands is taken into account in a uniform approximation . Therefore ,the precision of atomic inner energy and pressure is improved . As samples , the parameter of EOS of Mo , Au 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