

改进的含温有界原子模型对金的电子物态方程的计算*

朱希睿[†] 孟续军

(北京应用物理与计算数学研究所, 北京 100088)

(2010年8月28日收到; 2010年11月3日收到修改稿)

在改进的含温有界原子模型基础上, 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. 通过平均近似处理, 给出劈裂的能带. 在原子结构的自洽计算中采用能带重叠作为自由电子的动态判据. 大量计算了 Au 的电子压强、能量、热容以及各种热力学系数.

关键词: 自洽场原子结构, 状态方程, 原子能量, 电子压强

PACS: 31.15.xr

1. 引言

贵金属元素由于具有优良的物理化学性能、电学性能、高的催化活性、强配位能力等, 在工业中用途极广, 其应用具有“少、小、精、广”等特点, 被称为现代“工业的维他命”, 而对于贵金属元素的研究与当代高新技术的发展关系尤其密切, 例如对惯性约束聚变、材料吸附和射线激光等都有重要意义. 在有关状态方程的研究中, 纯金的状态方程经常被作为实验中标定压强的标准^[1,2],

在实验上, 上世纪 50 年代后期发展起来的动力冲击压缩技术使得可测量的压力范围从静压法的几万大气压提高到上千万大气压, 在这方面国内外也发表了一些实验数据; 但是在工程应用上, 经常需要知道在一定温度下或超高压下的物质性质及状态方程数据, 这只能靠理论计算给予提供, 但鉴于状态方程问题的复杂性, 现阶段的各种状态方程理论都存在着这样或那样的问题, 包括 LDA, GGA 等^[3] 近似下的第一性原理可以在零温低压区给出很好的压强和能量数据, 但是它们无法计算中高温情况. 而高温区下的 TF 包括 TFS 等修正模型以及 Rozsnyai 等^[4] 模型则无法计算零温及中低温过渡区. Liberman^[5] 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, 给出了 Cu, Ni 的零温状态方程曲线, 但未给出含温过渡区状态方程结果. 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. 本文模型基于本课题组自主研制的改进的含温有界 Hartree-Fock-Slater 原子模型, 基本可以解决工程计算对 Au 电子压强、能量、电子定容热容、熵、压强系数、膨胀系数、压缩系数、弹性模量以及格林爱森系数等一系列热力学参量的需求, 可以给出包含过渡区的大范围金的电子状态方程计算结果.

2. 理论

2.1. 改进的含温有界原子模型^[6]

等离子体内离子类型的复杂性决定了其电子状态方程计算的复杂性. 为了能够在温度较低时等离子体冷凝成固体, 物理模型需要借助固体的概念, 把原子等效成为一个魏格纳塞茨元胞. 元胞之间存在相互作用. 固体中的原子由于处于近似周期场中, 分立的能级会自然劈裂为能带. 由于热运动在一定程度上破坏固体的周期性, 使得电子波函数的相位杂乱无章, 这就在一定程度上削弱了非局域电子间的长程交换关联.

* 中国工程物理研究院基金(批准号:2007A01002)资助的课题.

[†] E-mail: zxr1978@sina.com

在非相对论平均原子模型下,原子胞中的电子被分为束缚电子和自由电子,其数密度可以写为

$$\rho(r) = \rho_b(r) + \rho_f(r). \quad (1)$$

束缚态电子密度 $\rho_b(r)$ 为

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

以 TF 势作为模型计算的初始势,束缚态电子的波函数和能级由(3)式单电子 Schrödinger 方程得到

$$P''(r) + \left[2(\varepsilon - V(r)) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P(r) = 0. \quad (3)$$

通过对(3)式求解两类边界条件就可以得到束缚态电子能带的上下限,第一类边条件对应能量较低的能带下限,第二类边条件则对应能带的上限.

通过在束缚态电子中引入能带效应,束缚态的能级则自然变为能带,随着温度密度的增大,能带会出现重叠,能量小于零但能带发生重叠的传统意义上的束缚电子在本模型中被考虑为准自由电子,自由电子的判据则相应的由大于零修改为动态的能带重叠判据.

自由电子的数密度 $\rho_f(r)$ 如果精确计算的话,应该由全部自由电子的正能态波函数来确定,但由于自由电子的弥散,电子能量、轨道量子数都是无限的,为了实用化可以采用分波加统计的方法来解决,这样做可以在保证具有较高的精度的前提下大幅度地减少计算量.

自由电子数密度 $\rho_f(r)$ 可以写为

$$4\pi r^2 \rho_f(r) = \int_{-V(R_0)}^{\varepsilon_{\max}} \frac{d\varepsilon}{\exp[(\varepsilon - \mu)/T] + 1} \sum_{l=0}^{l_0} 2(2l+1) P_{sl}^2(r) + \frac{4r^2}{\pi} \int_{-V(R_0)}^{\varepsilon_{\max}} \frac{\sqrt{2(\varepsilon + V(r)) - l_0(l_0 + 1)/r^2}}{\exp[(\varepsilon - \mu)/T] + 1} \times d\varepsilon, \quad (4)$$

其中, $V(r)$ 是自洽势, μ 是化学势, T 是温度, l_0 是部分分波法的分波界限, l_0 为零时,表示自由电子全统计计算, l_0 趋近无穷或(4)式中第2项为零时表示自由电子全分波法计算, l_0 的具体取值视所需计算量和精度所定,本文在部分分波法计算中 l_0 取为 15.

势函数 $V(r)$ 包含电子交换部分 $V_{ex}(r)$ 以及关联修正 $V_{corr}(r)$, 即

$$V(r) = V_c(r) + V_{ex}(r) + V_{corr}(r). \quad (5)$$

下面图 1—3 考察了全分波法和 l_0 取为 15 的部分分波法对原子势、交换势、电子密度分布函数等

内部细致参数的影响.可以看出,在 1 个电子伏以下时,由于离化度小,所以在可计数范围内自由电子能达到的最大轨道角动量也很小, l 从 0—15 就基本囊括了所有的自由电子,在图中表现为 1 eV 下不论是原子势还是交换势或电子密度分布函数用全分波法和部分分波法计算的结果基本重合.随着温度的升高,部分分波法和全分波法在计算电子密度分布时,在原子边界附近出现少许的差别;随着温度的继续升高,这种差别会随着原子壳层结构的逐渐破坏而逐渐缩小,到 400 eV 时两者的计算结果又基本重合在了一起.

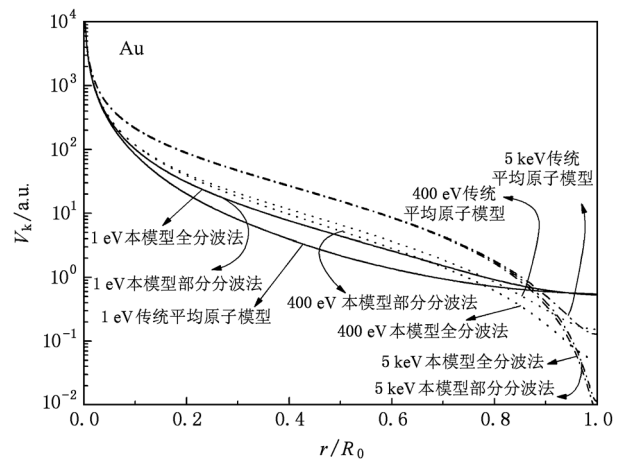


图 1 原子势与半径的关系图(不同的实线及虚线表示本模型下全分波法和部分分波法同未改进的传统平均原子模型计算的原子势结果)

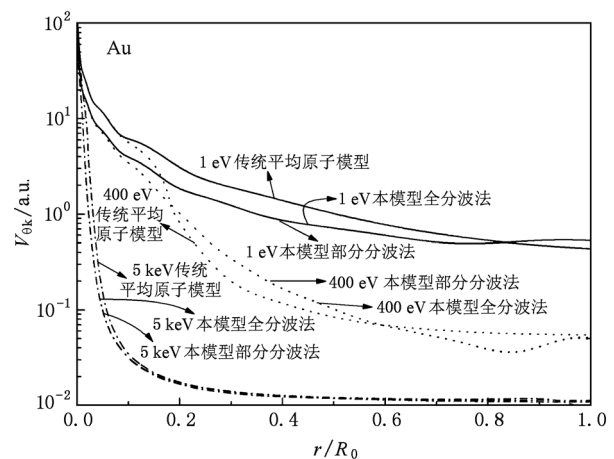


图 2 交换势与半径的关系图(不同的实线及虚线表示本模型下全分波法和部分分波法同未改进的传统平均原子模型计算的交换势结果)

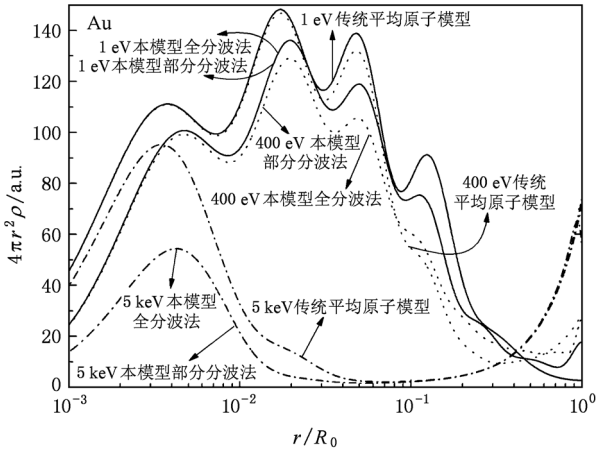


图3 电子密度分布与半径的关系图(不同的实线及虚线表示本模型下全分波法和部分分波法同未改进的传统平均原子模型计算的电子密度分布结果)

2.2. 电子状态方程的计算

等离子体内电子的动压 p_k 是电子边界处动量转移的结果,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.

自由电子在原子边界处产生的动压 p_k 为

$$p_k = \frac{2}{3\pi^2} \int_0^\infty \frac{(\varepsilon + V(R_0)) \sqrt{2(\varepsilon + V(R_0)) - l_0(l_0 + 1)/R_0^2} d\varepsilon}{\exp[(\varepsilon - \mu)/T] + 1} \quad (6)$$

根据维里定理,元胞边界处的交换加库仑关联的压强为

$$p_{ex} + p_{corr} = \frac{1}{6} \rho(R_0) (V_{ex}(R_0) + V_{corr}(R_0)). \quad (7)$$

电子的总压强为

$$P = p_k + p_{ex} + p_{corr}. \quad (8)$$

在含温有界原子模型下,原子能量不能只考虑束缚电子的组态平均能量,而要考虑自由电子的影响,原子的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_{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,即

$$E_{tot} = E_{bav} + E_f + E_{b-f} + E_{f-f}. \quad (9)$$

经过推导,得到原子能量的如下计算公式:

$$\begin{aligned} E_{tot} = & \sum_i q_{b-i} I(n_i l_i) + \sum_l \left[\int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_{max}} \frac{2(2l+1)\varepsilon D_{el}}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} + 1} d\varepsilon - 4\pi \int_0^{R_0} r^2 [V(r) + \frac{z}{r}] \rho_l dr \right] \\ & + \frac{1}{2} \int_0^{R_0} \int_0^{R_0} \frac{1}{r_{>}} \rho_f(r_1) \rho_f(r_2) dr_1 dr_2 + \int_0^{R_0} \int_0^{R_0} \frac{1}{r_{>}} \rho_b(r_1) \rho_f(r_2) dr_1 dr_2 \\ & + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} q_{b-i} q_{b-j} [F_0(n_i l_i, n_j l_j) - \frac{1}{2} \sum_k \begin{pmatrix} l_i & k & l_j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 G_k(n_i l_i, n_j l_j)] \\ & + \frac{1}{2} \sum_i q_{b-i} (q_{b-i} - f_i) [F_0(n_i l_i, n_i l_i) - \frac{2l_i + 1}{4l_i + 1} \sum_{k \neq 0} \begin{pmatrix} l_i & k & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 F_k(n_i l_i, n_i l_i)] \\ & - \sum_i \sum_l (2l+1) \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_{max}} \frac{q_i}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} + 1} d\varepsilon \sum_k \begin{pmatrix} l_i & k & l_i \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \int_0^{R_0} \int_0^{R_0} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_i(r_1) P_{el}(r_2) P_i(r_2) P_{el}(r_1) dr_1 dr_2 \\ & - \sum_{l_1} \sum_{l_2} \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon'_{max}} \int_{\varepsilon_0}^{\varepsilon_{max}} \int_0^{R_0} \int_0^{R_0} \sum_k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \begin{pmatrix} l_1 & k & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \frac{(2l_2+1)(2l_1+1)}{(e^{(\varepsilon-\mu)/T} + 1)(e^{(\varepsilon'-\mu)/T} + 1)} \\ & \times P_{el_1}(r_1) P_{el_2}(r_2) P_{el_1}(r_2) P_{el_2}(r_1) dr_1 dr_2 d\varepsilon d\varepsilon'. \end{aligned} \quad (10)$$

3. 计算结果和讨论

根据本文讨论的改进的平均原子模型以及电子状态方程各热力学参数的数值解法,编写了计算任意温度、密度下物质电子状态方程的计算程式.

计算了温度从 0.1—1000 eV、密度从 1.0—5000 g/cm³ 范围内 Au 元素的电子压强、原子能量、电子定容热容、体弹模量、膨胀系数、压强系数以及格林爱森系数等数据.

首先我们用本原子模型对 Au 在 300 K 的条件下计算了不同密度下的压强,用压强为零的条件反

定出单个原子的平衡体积 V_0 , 其结果如表 1 所示. 从表中可以看出在对 Au 的计算中相比较第一原理下的 LDA 近似和 GGA 近似, 本模型的计算结果与之比较一致. 通过与实验比较得知, 本文用零压反定出的单原子平衡体积为 113.565, 只比实验结果小 1%.

表 1 不同方法得到 Au 的晶格常数(原子单位)

方法	模型	$V_0/a. u.$
本方法	含温有界全分波原子模型	113.565
LCGTO-FF ^[7]	GGA	120.9
LCGTO-FF ^[7]	LDA	111.4
FLAPW ^[8]	GGA	121.4
FLAPW ^[8]	LDA	112.4
FP-LMTO ^[9]	GGA	118.2
FP-LMTO ^[9]	LDA	113.1
FP-LMTO ^[10]	LDA	113.4
实验 ^[1]	298K	114.45

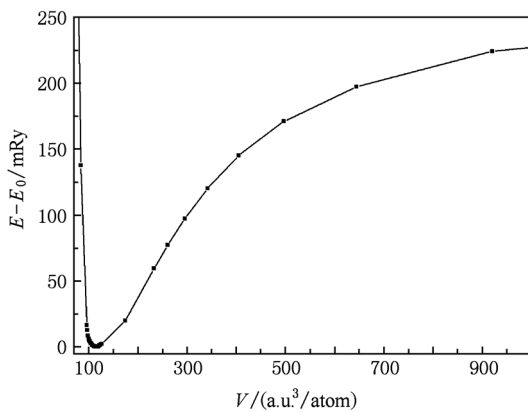


图 4 300 K 下单原子能与体积的关系

我们在体积从 70—1000 a. u.³ 范围内, 温度在 300 K 下用本模型对 Au 单原子能量进行了计算, 图 4 展示了计算结果, 图 5 给出了在此温度下平衡体积附近单原子能与体积的关系, 从图中可以得到单原子的平衡体积为 114.687, 比实验结果大 0.2%.

图 6、图 7 我们计算了 Au 在 300K (模拟室温) 下体积从 0.55—1.0 V_0 , 压强与体积的关系图. 图 6 给出了我们的含温有界原子模型与 LDA 和 GGA 近似的计算结果对比. 可以看出在室温常密度附近, 我们的结果与 LDA 及 GGA 的结果基本一致, 随着密度的增大, 我们的计算值比 LDA 和 GGA 的结果要大. 图 7 给出了含温有界原子模型的计算与

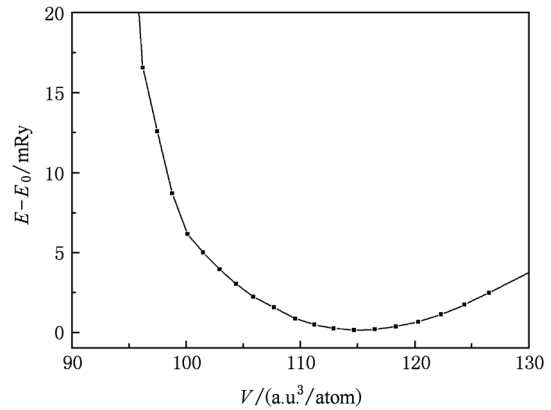


图 5 300 K 下平衡体积附近单原子能与体积的关系

Heinz^[1], Bel^[11] 的静压实验以及 Batani^[12] 等人的冲击压缩实验结果比较, 从图中可以看出, 在常密度附近, 本模型的结果与静压实验的结果符合得很好, 随着密度的升高, 在体积压缩到 0.65—0.55 V_0 时, 本模型的计算结果与冲击压缩的结果相比偏低, 在继续压缩到 0.55 V_0 以后两者结果又逐渐趋于一致, 这说明了我们的计算结果是可靠的.

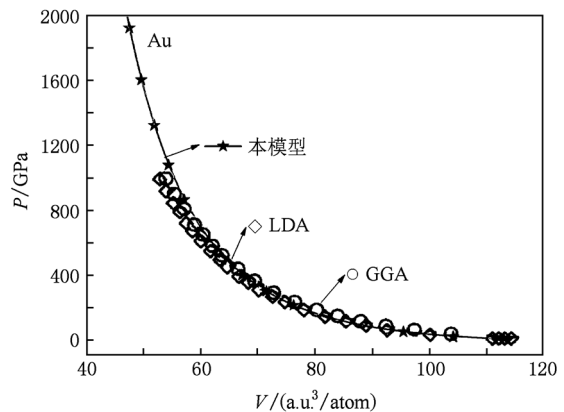


图 6 压强与体积的关系图(实线和★表示本模型的计算结果; ○和◇分别代表 Boettger 在 GGA 和 LDA 近似下的计算结果^[7])

由于我们的含温有界模型是自动包含温度、密度效应的, 并且由于部分分波法的引入大大降低了高温下原子参数和状态方程参量的计算量, 因而我们可以在保证相当的精度下快速得到任意温度密度下的状态方程参数, 在 Core 2 Q9550 cpu 下, 单核心计算一个温度密度点下的状态方程参量耗时在 5 min 以内. 图 8 展示了本模型计算的 Au 在温度分别为 0.1 eV, 5.0 eV, 10.0 eV, 50 eV, 100 eV, 500 eV, 1000 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—100000 g/cm³), 从计算结果中

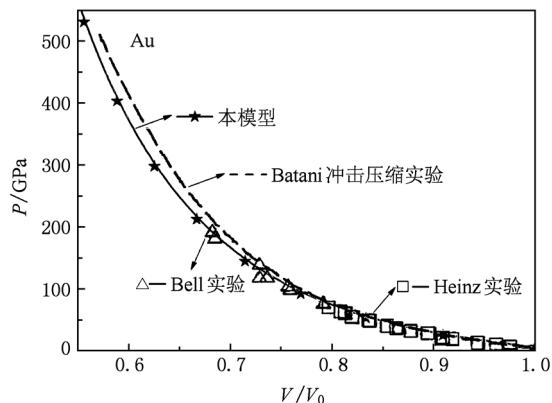


图7 压强与体积的关系图(实线和★是本模型的计算结果;□是 Heinz 等人的实验结果^[1];△是 Bell 等人的实验结果^[11];虚线是 Batani 等人的冲击压缩实验结果^[12])

可以看出, 20 g/cm^3 以及 70 g/cm^3 的地方均显示出了较强的原子壳层效应,这是由于原子壳层的压制离化所导致的.

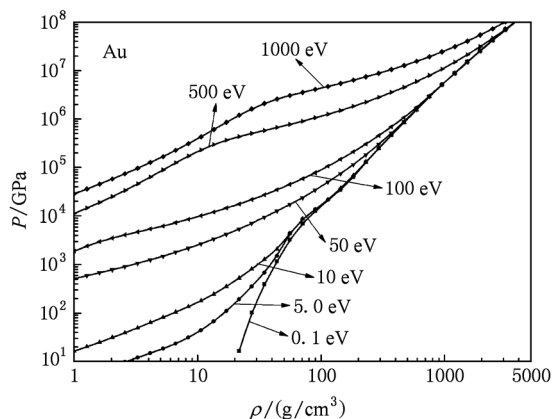


图8 Au 在不同温度下的电子压强 p 与密度 D 的关系

图9 展示了 Au 在温度分别为 0.1 eV , 5.0 eV , 10.0 eV , 50 eV , 100 eV , 500 eV 以及 1000 eV 下原子能量 E 随物质密度 D 的大范围变化关系(密度从 0.1 — 100000 g/cm^3), 基态能 $E_0 = -17865.2288 \text{ a.u.}$, 从图9 中可以看出, 在密度分别为 20 g/cm^3 时, 计算结果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, 甚至会出现随密度的增加, 原子能量降低的现象; 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会有所降低.

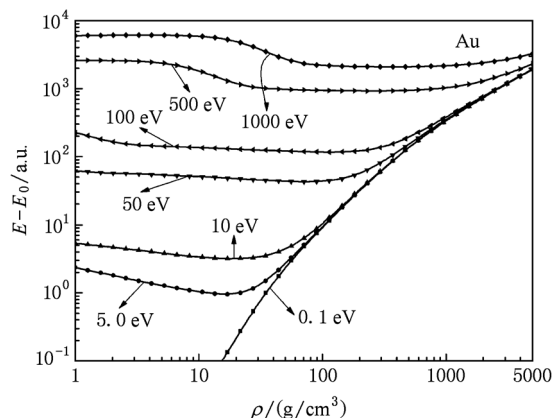


图9 Au 在不同温度下的原子能量 E 与密度 D 的关系

图10—14 计算了 Au 在不同温度 (0.1 — 500 eV)、密度 (1.0 — 1000 g/cm^3) 下, 电子的定容热容、体弹模量、膨胀系数、压强系数以及格林爱森系数. 可以看出个物理量的增减变化都能比较光滑的过渡.

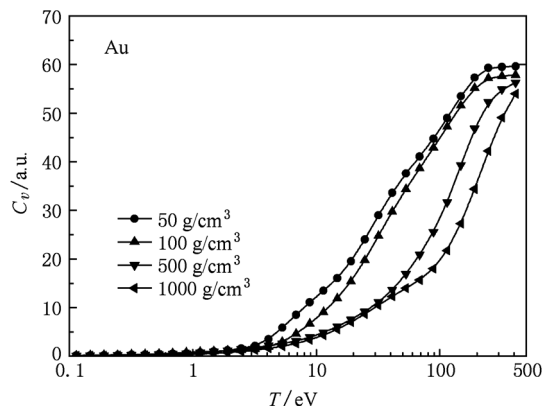


图10 Au 电子定容热容与温度 T 关系

通过大规模极限计算我们考察了原子结构及状态方程程序的稳定性和可靠性. 图15 和图16 计算了 Au 温度从 0.1 — 1000 eV , 密度从 1.0 — 5000 g/cm^3 , 电子压强及能量的变化. 整个计算没有出现奇点, 计算得到的压强和能量低温稀密度到高温稠密光滑连接过渡区.

4. 结 论

本模型从最基本的原子模型及热力学统计出发, 通过改进、发展含温有界 HFS 模型, 可以准确得到束缚态以及准自由态电子的波函数、能带及电子间相互作用势等原子参数, 在计算电子状态方程时

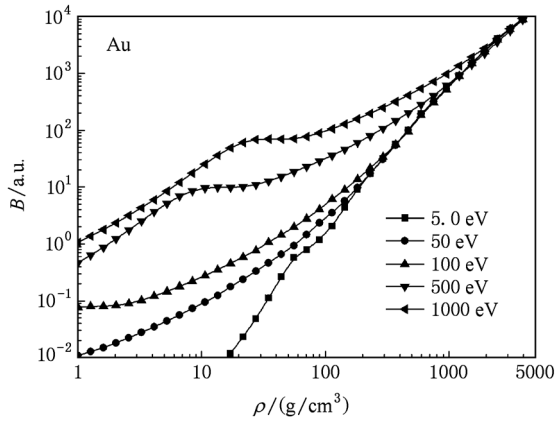


图 11 Au 电子弹性模量与密度关系

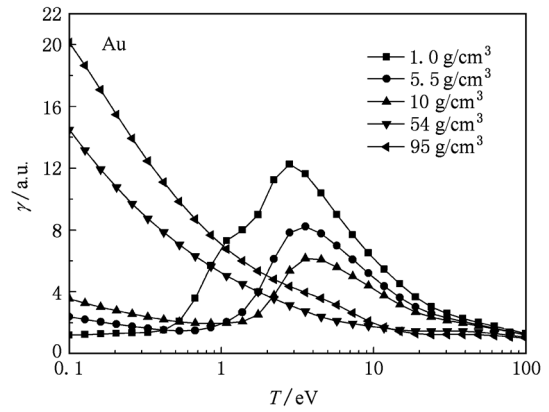


图 14 Au 电子格林爱森系数与温度关系

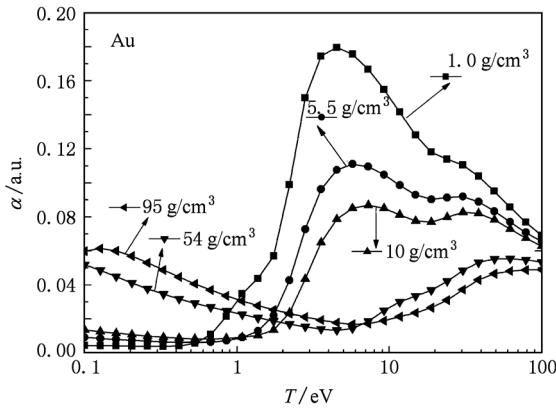


图 12 Au 电子膨胀系数与温度关系

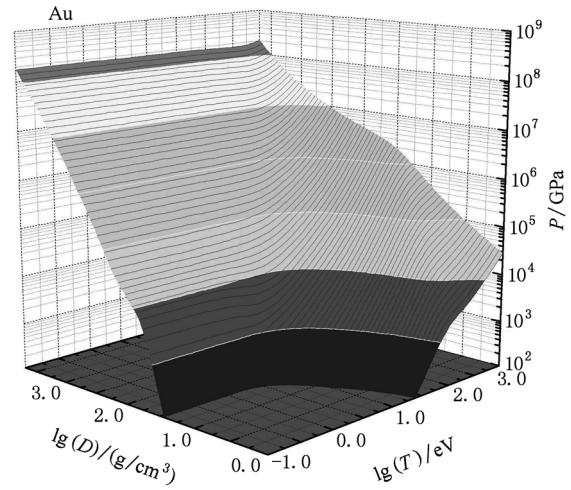


图 15 Au 电子压强

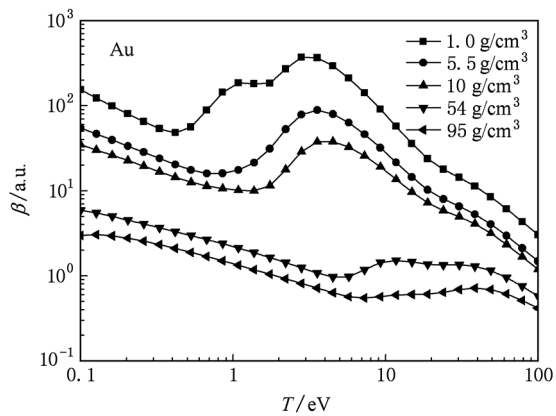


图 13 Au 电子压强系数与温度关系

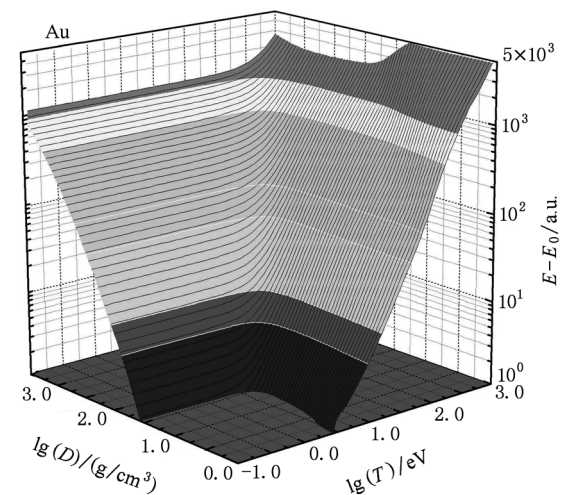


图 16 Au 电子能量

同时考虑了束缚电子、自由电子及其之间的相互作用贡献,可以比较精确得到电子状态方程的压强、能量及各种力学量. 本方法避免了密度泛函为理论基础的程序所遇到的无法计算中高温区的不足,同时也区别于 TF 的各种修正模型,避免了由于模型

过于简单而导致的无法在零温及中低温过渡区给

出有用状态方程数据的弊端. 本模型在低温常密度附近计算精度与第一性原理基本接近, 在高温下精度优于 TF 等各种修正模型, 能够在不依靠实验数

据的前提下基本实现比较准确、快速的计算大范围的电子状态方程参数的要求.

- [1] Heinz D L, Jeanloz R 1984 *J. Appl. Phys.* **55** 885
- [2] Anderson L, Issak D G, Yamamoto S 1989 *J. Appl. Phys.* **65** 1534
- [3] Lu M Y, Chen Z W, Li L X, Liu R P, Wang W K 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3576 (in Chinese) [吕梦雅、陈洲文、李立新、刘日平、王文魁 2006 物理学报 **55** 3576]
- [4] Rozsnyai B, Relativistic F 1972 *Phys. Rev. A* **5** 1137
- [5] Liberman D A 1994 *Phys. Rev. A* **500** 171
- [6] Zhu X R, Meng X J, Tian M F, Wang Z G, Jiang M H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4101 (in Chinese) [朱希睿、孟续军、田明锋、王志刚、姜旻昊 2005 物理学报 **54** 4101]
- [7] Boettger J C 2003 *Phys. Rev. B* **67** 174107
- [8] Khein A, Singh D J, Umrigar C J 1995 *Phys. Rev. B* **51** 4105
- [9] Ahuja R, Reki S, Johansson B 2001 *Phys. Rev. B* **63** 212101
- [10] Tsuchiya T, Kawamura K 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 2121
- [11] Bell P M, Xu J, Mao H K, Gupta Y M (edited) 1986 *Shock Waves in Condensed Matter* (New York :Plenum)
- [12] Batani D, Balducci A, Beretta D, Bernardinello A, Lower T, Koenig M, Benuzzi A, Faral B, Hall T 1999 *Phys. Rev. B* **61** 9287

Calculation of electronic equation of state (EOS) of gold at arbitrary temperature and matter density in improved atomic model*

Zhu Xi-Rui[†] Meng Xu-Jun

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

(Received 28 August 2010; revised manuscript received 3 November 2010)

Abstract

Based on the improved atomic model with considering temperature and density, the density distribution of the free electrons is dealt with by partial wave method based on the central field approximation. By an average of approximate treatment, the energy band split is given. In the atomic structure of the self-consistent calculation the band overlap is used as the free electron dynamic criterion. Electronic pressure, energy, heat capacity and other thermodynamic factors of gold are calculated

Keywords: Self-consistent field atomic structure, EOS, atomic energy, electronic pressure

PACS: 31.15.xr

* Project supported by the China Engineering Physics Research Institute Foundation (Grant No. 2007A01002).

[†] E-mail: zxr1978@sina.com