

# 基于Thomas-Fermi-Kirzhnits模型的物态方程研究\*

王坤 史宗谦<sup>†</sup> 石元杰 吴坚 贾申利 邱爱慈

(西安交通大学, 电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049)

(2015年1月3日收到; 2015年3月18日收到修改稿)

本文针对丝阵Z箍缩等高能密度物理实验的数值模拟研究, 建立了一种适用温度、密度范围宽的三项式半经验物态方程. 三项式半经验物态方程包括零温自由能项, 电子热贡献项和离子热贡献项. 零温自由能项采用多项式拟合的方法确定. 多项式系数通过多项式计算的结果与高压压缩比区域和压缩比为1时零温Thomas-Fermi-Kirzhnits模型计算的结果对应相等得到. 离子对物态方程的热贡献采用一种准谐振模型, 此谐振模型可以描述离子在固态相中的行为, 并且在高温、低密度区域趋近于理想气体物态方程. 电子对物态方程的热贡献采用含温Thomas-Fermi-Kirzhnits模型计算. 利用所建立的三项式半经验物态方程计算了铝的等温压缩曲线, 并与实验数据做了对比. 给出了很宽温度、密度范围内铝的压强, 其数据与相应的SESAME数据库数据做了对比.

**关键词:** 状态方程, Thomas-Fermi-Kirzhnits模型, Z箍缩

**PACS:** 64.30.-t, 31.15.bt

**DOI:** 10.7498/aps.64.156401

## 1 引言

金属在Z箍缩、激光诱导等离子体等高能密度物理实验中经历了从固态、液态、气态到等离子体态的剧烈的相变<sup>[1]</sup>. 这些实验的数值模拟需要不同状态下金属的物态方程. 部分电离的稠密等离子体物态方程可以用自洽变分自由能模型计算<sup>[2]</sup>, 固态相可以用格林爱森物态方程描述<sup>[3,4]</sup>, 然而, 建立精确描述金属由固态到等离子体态行为的物态方程依然是非常困难的. 随着计算机的发展, 蒙特卡罗方法和分子动力学方法开始应用于物态方程计算, 其计算结果的准确性与计算速度依赖于势函数的精度和复杂程度<sup>[5]</sup>. 近年来, 在量子力学的基础上结合分子动力学形成的从头算方法(第一原理方法), 由于其不依赖于实验数据和经验公式, 在凝聚态物质物态方程和力学性能方面得到越来越多的

应用<sup>[6,7]</sup>. 虽然针对金属的单一相区可以建立比较准确的物态方程, 但是单一相区物态方程难以描述如此宽温度、密度范围的热力学状态变化, 需要设计合理的不同相区物态方程的衔接处理<sup>[8]</sup>. 为了避免处理不同相区的物态方程的衔接问题, 一般采用半经验的方法建立物态方程模型<sup>[9]</sup>. 三项式半经验物态方程通常包含零温自由能项, 离子热贡献项和电子热贡献项<sup>[10]</sup>.

从头算方法等理论可以得到更为精确的物态方程结果, 但是实际应用中, 从头算方法不仅涉及许多复杂的物理思想和物理方法, 而且会耗费大量的计算资源和计算时间. Thomas-Fermi(TF)模型以其清晰的物理概念, 简洁的数学处理和适用温度、密度范围宽等优点广泛的应用于分子物理、固态物理和物态方程计算中, 至今仍然是求解高温、高压物态方程的有效方法. TF模型最初是为了解决多电子原子电荷密度分布而提出来的<sup>[5]</sup>. 基

\* 国家自然科学基金(批准号: 51322706, 51237006, 51325705), 教育部新世纪优秀人才支持计划(批准号: NCET-11-0428)和中央高校基本科研业务费专项资金资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: zqshi@mail.xjtu.edu.cn

于TF模型的热力学函数在高温、低密度情况下符合理想 Boltzmann 分布,而在低温、高密度情况下符合 Fermi-Dirac 分布<sup>[11]</sup>.因此,TF模型广泛的用于确定电子对物态方程的贡献.但是,TF模型不包括由于泡利不相容原理引起的粒子间交换效应和描述与不确定性原理有关的量子效应.Kirzhnits在TF模型中同时引入了量子修正和交换修正,提出了 Thomas-Fermi-Kirzhnits(TFK)模型<sup>[12]</sup>.交换修正和量子修正在接近固态密度、低温区域降低了电子的压强,从而表现出一种结合的力.因此,TFK模型可以近似的描述金属中电子在不同相区的行为<sup>[13]</sup>.

在本文中,建立了一个三项式半经验物态方程.TFK模型用于计算电子对物态方程的贡献.物态方程中离子热贡献项采用一种准谐振模型.在高温、低密度情况下,此离子模型趋近于理想气体模型,因此,可以近似描述固态到等离子体态中离子的行为.三项式半经验物态方程中零温自由能项通过多项式拟合的方式确定.多项式的系数是通过对比高压压缩比区域以及压缩比为1时零温TFK模型计算的压强和相关热力学量之间的关系求得.三项式半经验物态方程计算300 K时的等温压缩曲线与实验数据做了对比.并且,给出了很宽温度、密度范围的压强曲线,此结果也与相关的SESAME数据库做了对比.本文工作是在单丝电爆炸和丝阵Z箍缩的背景下开展的,金属铝是实验中广泛应用的材料,因此本文计算以铝为例.

## 2 三项式半经验物态方程模型

描述凝聚态物质的物态方程可以分为零温项(与温度无关)和热贡献项<sup>[5]</sup>.根据绝热近似假设,热贡献项又可以分为离子热贡献项和电子热贡献项,为了方便起见,一般零温项就不再将离子和电子的贡献分开.因此,本文三项式半经验物态方程由零温自由能项,离子热贡献项和电子热贡献项组成.对于给定比体积 $V$ 和温度 $T$ 的体系,体系总自由能 $F$ 可以表示为

$$F(V, T) = F_c(V) + F_i(V, T) + F_e(V, T), \quad (1)$$

其中, $F_i$ 表示离子热贡献项, $F_e$ 表示电子热贡献项, $F_c$ 表示零温自由能项.当压缩比 $\sigma_c \geq 1$ 时, $F_c$ 通常可以表示成如下形式<sup>[14]</sup>

$$F_c(V) = a_0 V_{0c} \ln \sigma_c - 3V_{0c} \sum_{k=1}^3 \frac{a_k}{k} \left( \sigma_c^{-k/3} - 1 \right)$$

$$+ 3V_{0c} \sum_{k=1}^2 \frac{b_k}{k} \left( \sigma_c^{-k/3} - 1 \right), \quad (2)$$

(2)式中 $V_{0c}$ 是压强 $P = 0$ 和温度 $T = 0$ 时的比体积, $\sigma_c = V_{0c}/V$ 为压缩比, $a_0, a_k, b_k$ 为待定系数.Khishchenko在高压下金属镁的物态方程的研究中提出了(2)式,用于拟合压缩比大于1的区域的零温自由能项,并且得到了与实验结果符合得比较好的物态方程结果.(2)式满足 $F_c(V_{0c}) = 0$ .当 $\sigma_c < 1$ 时, $F_c$ 的表达式为<sup>[9]</sup>

$$F_c(V) = V_{0c} \left( a_l \left( \sigma_c^x/x - \sigma_c^j/j \right) + a_n \left( \sigma_c^y/y - \sigma_c^j/j \right) \right) + E_{\text{sub}}, \quad (3)$$

(3)式中 $a_l, a_n$ 为待定系数. $x, j, y$ 为经验参数, $E_{\text{sub}}$ 为升华能.

系数 $b_k$ 是根据与高压压缩比( $\sigma_c \sim 10^4$ )时零温TFK模型计算的压强对比得到,可通过下式计算 $b_1 = -(0.484Z^2 + 0.3Z^{4/3})a_B E_H (Am_u V_{0c})^{-4/3}$ , $b_2 = 2Z^{5/3}a_B^2 E_H (Am_u V_{0c})^{-5/3}$ .其中, $E_H$ 是哈特里能量, $a_B$ 为波尔半径, $A$ 为相对原子质量, $m_u$ 原子质量单位, $Z$ 为原子序数.而 $a_0, a_k, a_n, a_l$ 根据压缩比 $\sigma_c = 1$ 时由零温自由能项的多项式和零温TFK模型计算的压强、零温时体积模量及其一阶、二阶导数对应相等确定.

零温自由能项的多项式(2),(3)在压缩比 $\sigma_c = 1$ 处存在跳跃间断点.因此,本文在应用此模型时建立了连接公式,以确保得到平滑的压强等热力学量的数值解.假设 $\sigma_c = 1$ 的一个邻域( $\sigma_{c1}, \sigma_{c2}$ ),其中任意的 $\sigma_{c3}(\sigma_{c1} < \sigma_{c3} < \sigma_{c2})$ ,代入(2)式计算的结果为 $F_{c1}$ ,代入(3)式计算的结果为 $F_{c2}$ ,此时, $\sigma_{c3}$ 对应的零温自由能项 $F_c = (F_{c1}^{-2} + F_{c2}^{-2})^{-1/2}$ .

(1)式中 $F_i, F_e$ 分别对应离子热贡献项和电子热贡献项,满足 $F_i(V, 0) = 0, F_e(V, 0) = 0$ .离子对物态方程的热贡献在固态和气态都有比较准确的模型.在全局范围内描述离子对物态方程的热贡献需要合理的插值方法,将固态到理想气态连接起来<sup>[3]</sup>.在本文中采用一种准谐振模型<sup>[9,15]</sup>,如(4)所示.此准谐振模型可用于描述固态中离子对物态方程的热贡献.通过计算验证,此准谐振模型在高温、低密度区域,逐渐趋于理想气体物态方程.因此,可以用于近似描述离子在固态、液态以及气态中的行为.采用此模型在满足一定精度的要求下,简化了整体的物态方程模型,并且还可以减少引进的经验参数.

$$F_i(V, T) = 3RT \ln(1 - \exp(-\theta(V)/T))$$

$$-\sqrt{T_0\sigma^{2/3}/T}), \quad (4)$$

其中, 特征温度  $\theta(V)$  可按下式计算:

$$\theta(V) = \theta_0\sigma^{2/3} \exp\left( (\gamma_0 - 2/3) \frac{f^2 + d^2}{f} \right) \times \arctan\left( \frac{f \ln \sigma}{f^2 + d(\ln \sigma + d)} \right), \quad (5)$$

$\sigma = V_0/V$ ,  $V_0$  为常压下比体积,  $R$  为普适气体常量,  $\theta_0, \gamma_0, T_0, f, d$  为常数.

金属中电子在不同相中的行为采用 TFK 模型计算. TFK 模型是在 TF 模型的基础上, 加入了量子修正和交换修正以体现在凝聚态(固态、液态)下的结合力, 从而电子会释放出很小的压强. 在高密度、低温度的气体状态, TFK 模型计算的电子压强远小于理想气体物态方程计算结果<sup>[13]</sup>. 物态方程考虑交换效应和量子效应使得凝聚态物质的流体

数值模拟成为可能. 无论是 TF 模型, 还是交换修正和量子修正模型中, 不仅计算量大, 而且存在很多计算的困难<sup>[16]</sup>. Latter<sup>[17]</sup> 分析了含温 TF 模型的数学性质, 并且给出了 TF 模型求解的方法. Shi 基于 Runge-Kutta 法提出了更为简便计算 TF 模型的方法<sup>[18]</sup>. 本文中 TF 模型的交换修正和量子修正模型也采用四阶标准 Runge-Kutta 法求解.

### 3 计算结果与讨论

铝的三项式半经验物态方程中涉及的参数如表 1 所示. 在表 1 中, 用于计算离子热贡献项的系数  $T_0, \theta_0, f, d, \gamma_0$  取自参考文献<sup>[10]</sup>. 零温自由能项多项式中的系数  $a_0, a_1, a_2, a_3, a_l, a_n, b_1, b_2$  是根据本文中介绍的计算方法确定的.  $x, j, y$  为本模型中确定的比较合适的经验参数.

表 1 铝的自由能表达式参数

Table 1. The parameters of the expression of the free energy of aluminum.

$a_0/(\text{J/m}^3)$	$a_1/(\text{J/m}^3)$	$a_2/(\text{J/m}^3)$	$a_3/(\text{J/m}^3)$	$a_l/(\text{J/m}^3)$			
$6.8 \times 10^{12}$	$-4.9 \times 10^{12}$	$1.3 \times 10^{12}$	$5 \times 10^{10}$	$-3.3 \times 10^{11}$			
$a_n/(\text{J/m}^3)$	$b_1/(\text{J/m}^3)$	$b_2/(\text{J/m}^3)$	$E_{\text{sub}}/(\text{J/kg})$	$V_{0c}/(\text{m}^3/\text{kg})$			
$1.5 \times 10^{11}$	$-5.2 \times 10^{12}$	$1.6 \times 10^{12}$	$1.2 \times 10^7$	$3.6 \times 10^{-4}$			
$T_0/\text{K}$	$\theta_0/\text{K}$	$f$	$d$	$\gamma_0$	$x$	$j$	$y$
0.894	200	0.5	0.357	2	1.2	1.1	1.7

由以上三项式半经验物态方程可以计算压强等热力学量

$$P = -\left(\frac{dF}{dV}\right)_T, \quad (6)$$

零温自由能项  $F_c$  计算的冷压  $P_c$  与零温 TFK 模型计算压强结果对比如图 1 所示.

在本文中, 利用建立的三项式半经验物态方程计算等温压缩曲线与实验测量数据做了对比, 如图 2 所示. 300 K 等温压缩曲线的实验数据比较丰富, 而且实验结果精度比较高, 本文中模型计算数据与实验测量值<sup>[19,20]</sup> 符合的比较好.

在丝阵 Z 箍缩早期过程中, 金属丝经历了由固态到液态、气态和等离子体态的转变. 其冷启动(计算从室温开始)数值模拟需要密度范围  $10^{-4} \text{ g/cm}^3 < \rho < 2.7 \text{ g/cm}^3$  (假设真空的密度  $10^{-4} \text{ g/cm}^3$ , 铝常压下密度  $2.7 \text{ g/cm}^3$ ), 温度范围  $0.02 \text{ eV} < T < 100 \text{ eV}$  内物态方程数据. 利用本文建立的三项式半经验物态方程得到了不同温度、密度下

的压强, 如图 3 所示.

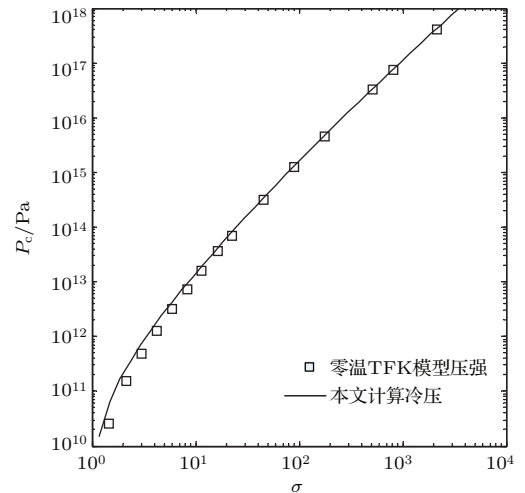


图 1 本文计算冷压 ( $T = 0$ ) 曲线与零温 TFK 模型计算的压强对比

Fig. 1. The comparison of the curve of cold pressure ( $T = 0$ ) calculated by present work with the results of zero-temperature TFK model.

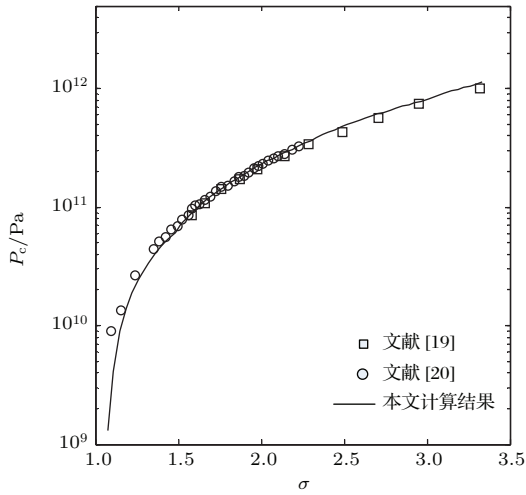


图2 铝在300 K时等温压缩曲线与实验测量值对比  
Fig. 2. The comparison of isothermal compression curve of aluminum at 300 K with experimental data.

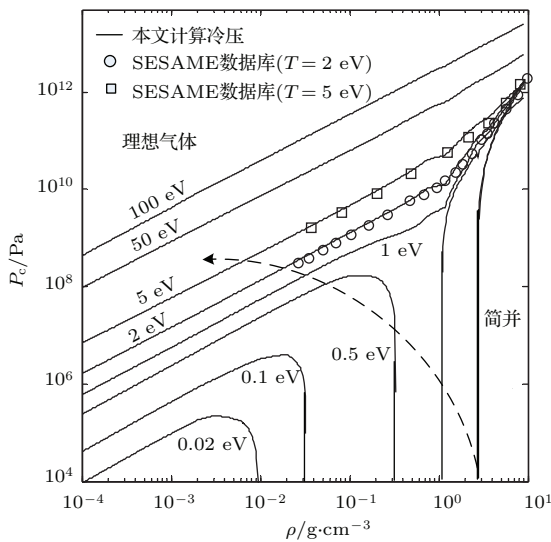


图3 在不同密度、温度下计算铝的压强与部分 SESAME 数据库数据对比  
Fig. 3. The pressure of aluminum as a function of density at different temperature and compared with relevant data of SESAME database.

由三项式半经验物态方程计算的结果可以看出, 在密度范围  $10^{-2} \text{ g/cm}^3 < \rho < 2.7 \text{ g/cm}^3$  内, 较低温度的情况下 (0.02 eV, 0.1 eV, 0.5 eV), 铝等离子体会表现出负压强, 这时电子表现出来的结合力以负压强的形式描述铝在凝聚态下的行为. 本文计算的压强曲线与文献 [21] 中 SESAME 数据库中铝的 3720 压强表格具有相似的变化规律. 但是, 文献 [21] 等温压强曲线中并没有标出具体温度值, 所以本文计算结果只与文献 [3] 公布的两组 SESAME 数据库数据 ( $T = 2 \text{ eV}, 5 \text{ eV}$ ) 做了对比. 三项式半经验物态方程计算的压强结果与 SESAME 数据库

数据符合的比较好. 在低温度、高密度区域, 电子处于强简并状态, 随着温度的升高和密度的降低逐渐接近理想等离子体区域. 图 3 中虚线表示金属在丝阵 Z 箍缩初始阶段消融形成冕层等离子体的轨迹示意图.

## 4 结 论

在很多高能量密度物理实验中, 金属会经历由固态、液态、气态到等离子体态的变化. 精确的描述金属的状态涉及非常复杂的物理问题. 本文建立了一个适用温度、密度范围很宽的三项式半经验物态方程. 三项式半经验物态方程包括零温自由能项, 电子热贡献项和离子热贡献项. 零温自由能项采用多项式的形式, 通过拟合高压压缩比区域零温 TFK 模型压强以及压缩比为 1 时零温 TFK 模型压强和相关的热力学量的关系来确定多项式的系数. 本模型计算的冷压在  $\sigma > 1$  的密度区域与 TFK 模型计算的压强做了对比, 在全区域内符合的比较好. 离子的热贡献项采用一种准谐振模型计算, 近似描述离子在不同相中的行为. 采用 TFK 模型描述电子对物态方程的贡献. 利用三项式半经验物态方程计算 300 K 时等温压缩曲线与实验值符合的比较好. 并且, 计算了很宽温度、密度范围内的压强曲线, 揭示了铝在压缩区域和扩张区域压强的变化规律. 本模型的理论计算值 ( $T = 2 \text{ eV}, 5 \text{ eV}$ ) 与相应的 SESAME 数据库数据符合得很好.

本文建立的三项式半经验物态方程适用范围宽、计算简单, 精度也比较高. 可应用于单丝电爆炸、丝阵 Z 箍缩等高能量密度物理实验数值模拟研究中. 但是, 此三项式半经验物态方程不能计算熔点与沸点, 在今后的工作中, 需要进一步完善.

## 参考文献

- [1] Sheng L, Wang L P, Wu J, Li Y, Peng B D, Zhang M 2011 *Chin. Phys. B* **20** 055202
- [2] Zhang Y, Chen Q F, Gu Y J, Cai L C, Lu T C 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1318 (in Chinese) [张颖, 陈其峰, 顾云军, 蔡灵仓, 卢铁城 2007 物理学报 **56** 1318]
- [3] Eliezer S, Ghatak A, Hora H 2002 *Fundamentals of equations of state* (London: World Scientific) p153
- [4] Lin H L, Zhang R Q 1991 *Chin. J. High Pressure Phys.* **5** 62 (in Chinese) [林华令, 张若棋 1991 高压物理学报 **5** 62]

- [5] Tang W H, Zhang R Q 2008 *Introduction to theory and computation of equation of state* (Beijing: Higher Education Press) p254 (in Chinese) [汤文辉, 张若棋物态方程理论及计算概论 (北京: 高等教育出版社) 第254页]
- [6] Ji G F, Zhang Y L, Cui H L, Li X F, Zhao F, Meng C M, Song Z F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4103 (in Chinese) [姬广富, 张艳丽, 崔红玲, 李晓凤, 赵峰, 孟川民, 宋振飞 2009 物理学报 **58** 4103]
- [7] Meng C M, Ji G F, Huang H J 2005 *Chin. J. High Pressure Phys.* **19** 253 (in Chinese) [孟川民, 姬广富, 黄海军 2005 高压物理学报 **19** 353]
- [8] Yu J D, Li P, Wang W Q, Wu Q 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 116401 (in Chinese) [于继东, 李平, 王文强, 吴强 2014 物理学报 **63** 116401]
- [9] Shemyakin O P, Levashov P R, Khishchenko K V 2012 *Contrib. Plasma Phys.* **52** 37
- [10] Duan Y Y, Guo Y H, Qiu A C 2011 *Nucl. Fusion Plasma Phys.* **31** 97 (in Chinese) [段耀勇, 郭永辉, 邱爱慈 2011 核聚变与等立体物理 **31** 97]
- [11] Shemyakin O P, Levashov P R, Obruchkova L R, Khishchenko K V 2010 *J. Phys. A: Math. Theor.* **43** 335003
- [12] Kirzhnits D A 1957 *Soviet Phys. JETP* **5** 64
- [13] Chittenden J P, Lebedev S V, Ruiz-Camacho J, Beg F N, Bland S N, Jennings C A, Bell A R, Haines M G, Pikuz S A, Shelkovenko T A, Hammer D A 2000 *Phys. Rev. E* **61** 4370
- [14] Khishchenko K V 2004 *Tech. Phys. Lett.* **30** 829
- [15] Khishchenko K V 2008 *J. Phys.: Conf. Ser.* **121** 022025
- [16] McCarthy S L 1965 *Lawrence Radiation Laboratory Report: UCRL-14365*
- [17] Latter R 1955 *Phys. Rev.* **99** 1854
- [18] Shi Z Q, Wang K, Li Y, Shi Y J, Wu J, Jia S L 2014 *Phys. Plasmas* **21** 032702
- [19] Nellis W J, Moriarty J A, Mitchell A C, Ross M, Dandrea R G, Ashcroft N W, Holmes N C, Gathers G R 1988 *Phys. Rev. Lett.* **60** 1414
- [20] Akahama Y, Nishimura M, Kinoshita K, Kawamura H, Ohishi Y 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 045505
- [21] Cochrane K, Desjarlais M, Hail T, Lawrence J, Knudson M, Dunham G 2006 *Sandia Report SAND2006-1739*

# Study on equation of state based on Thomas-Fermi-Kirzhnits model\*

Wang Kun Shi Zong-Qian<sup>†</sup> Shi Yuan-Jie Wu Jian Jia Shen-Li Qiu Ai-Ci

(Xi'an Jiaotong University, State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an 710049, China)

( Received 3 January 2015; revised manuscript received 18 March 2015 )

## Abstract

A wide-range semi-empirical equation of state is constructed for numerical simulation of high-energy density experiments, such as, wire-array Z-pinch etc. The equation of state consists of zero-temperature free energy term, and thermal contributions of electron and ion. Thomas-Fermi model, which was firstly put forward by Thomas and Fermi, is initially developed to study the electron distribution of multi-electron atoms. Since its advent, this model has been widely used in solid-state physics, atomic physics, astrophysics and equation of state computations. It is a particularly important model to describe the behavior of matter under extreme conditions of high temperature and high density. This model provides reasonably accurate results that are validated experimentally for some thermodynamic quantities, such as the pressure. However, the Thomas-Fermi model yields a pressure of a few GPa under normal density even at very low temperature, and the pressure is always positive, indicating an obvious limitation of this model. Kirzhnits has evaluated the influence of quantum effect and exchange effect on temperature-dependent Thomas-Fermi model and their contributions to the Thomas-Fermi equation of state. Basically, the Thomas-Fermi model with its quantum and exchange corrections which is called Thomas-Fermi-Kirzhnits model, can be applied to calculate the thermal contribution of electrons to the thermodynamic functions, which can lower the pressure given from the Thomas-Fermi model. The zero-temperature free energy term in the semi-empirical equation of state is described by a polynomial expression. The coefficients of the polynomial expression is calculated by using zero-temperature Thomas-Fermi-Kirzhnits model and the relation between thermodynamic quantities. A quasi-harmonic model is adopted to describe the behavior of ions. It is originally applied to calculate the contribution of ions in the condensed state. However, the quasi-harmonic model is close to an ideal equation of state in the high-temperature and low-density region. This model makes the description of the behavior of ions in the phase transition from the solid state to plasma state be approximated. Thomas-Fermi-Kirzhnits model is adopted to calculate the thermal contribution of electrons. The semi-empirical equation of state has the advantages of less calculation and clear physical concepts. Experimental data of isothermal compression at 300 K is fruitful and accurate. They can be used to verify the results of the semi-empirical equation of state. An isothermal compression curve is calculated by the present work and compared with experimental data. The pressures over a wide-range of temperature and density are derived and compared with corresponding data of SESAME database. The trajectory of the electrical explosion of aluminum is demonstrated from solid state to ideal plasma state.

**Keywords:** equation of state, Thomas-Fermi-Kirzhnits model, Z-pinch

**PACS:** 64.30.-t, 31.15.bt

**DOI:** 10.7498/aps.64.156401

\* Project supported in part by the National Science Foundation of China (Grant Nos. 51322706, 51237006, 51325705), in part by the Program for New Century Excellent Talents in University, China (Grant No. NCET-11-0428), and in part by the Fundamental Research Funds for the Central Universities.

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [zqshi@mail.xjtu.edu.cn](mailto:zqshi@mail.xjtu.edu.cn)