文章编号：1000-5773(2004)02-0123-07

高温稠密气态混合物质压强的计算*

刘会平，袁建民

（国防科学技术大学理学院，湖南长沙 410073）

摘要：基于含温有界相对论自洽场平均原子模型，计算了高温稠密条件下气态混合物的压强。通过求解相对论Dirac方程给出有界原子的电子波函数和轨道能量。电子在各单电子轨道上的平均占据数服从Fermi-Dirac分布。以铝、铝镁混合物、铁和高能炸药HMX（奥克托金）为算例，计算了在一些温度密度点下的压强并给出了分析。

关键词：平均原子模型；状态方程；HMX

中图分类号：O521 **文献标识码**：A

1 引 言

计算高温稠密混合物质压强，首先要知道其电子结构。利用Thomas-Fermi（TF）模型计算高温稠密混合物质电子结构是一种常用的方法[1~4]，TF模型忽略了原子中电子分布的壳层结构，将原子中的所有电子处理成服从Fermi-Dirac分布的自由电子，电子密度分布由经典电磁学的Poisson方程决定，所以在TF模型中所谓的电子壳层结构效应被完全忽略。然而即使是利用TF模型，对混和物质的计算也是非常复杂的。计算高温稠密混合物质电子结构的主要困难在于确定混合物质中各种元素共同的热力学和化学环境，也即温度、压强、化学势等。在确定的温度、密度条件下，所谓的压强与各元素的体积及电离平衡条件（由化学势决定）有关。使用平均原子模型计算混合物质电子结构是我们近年来发展的一种理论方法[5,6]，主要是针对上述混合物质电子结构计算的困难，利用自洽场方法计算混合物中各种元素原子和离子所占的体积并确定电离平衡的化学势。本文中，我们采用自洽场平均原子模型来计算电子结构，其主要思想是等离子体中各元素原子的原子实形成的空间正电荷背景，其正电荷密度呈均匀分布，也就是各种元素原子的体积和该种元素原子的原子实电荷成正比。因为各种元素原子的电离度在自洽计算过程中会有变化，相应原子实的正电荷也会变化，所以各种元素有界原子的大小在自洽过程中自动调节，但不会明显加大自洽迭代计算的次数。

2 理论概述

2.1 混合物质平均原子模型

2.1.1 混合物质的构成

假定混合物中含有多种元素，原子量分别为 $A_1, A_2, A_3, \cdots$，质量分数为 $w_1, w_2, w_3, \cdots$，则混合物中各元素粒子个数比 $n_1, n_2, n_3, \cdots$，由下式确定

$$n_i = (w_i/A_i)/\sum_j (w_j/A_j) \tag{1}$$

按照(1)式确定的百分比的各种原子混合在一起构成一个基本的“混合”分子。这个分子要求参与混合

* **收稿日期**：2003-07-15；**修回日期**：2004-03-22

基金项目：国家杰出青年科学基金(10025416)；国家高技术ICF主题资助的课题

作者简介：刘会平(1978—)，男，硕士研究生.

通讯作者：袁建民，教授，主要从事原子分子结构、高温稠密物质状态方程和光辐射不透明度、固体电子结构、原子碰撞、THz辐射和光谱等方面的研究. E-mail:jmyuan@nudt.edu.cn

的各个原子间满足混合平衡条件,即分子中原子边界上的电子压强相等、温度相等、各原子中电子化学势相等、总电子数守恒且满足电中性条件。这个“混合”分子的分子量为

$$A=\sum_i n_i A_i \tag{2}$$

设混合物质密度为 D,则每一个“混合”分子所占体积为

$$V_0=11.22A/D \tag{3}$$

式中系数来自不同单位的换算。V_0 取原子单位[7],A 取正常原子单位($A^{\mathrm{carbon}}=12.011$),$D$ 取 g/cm^3。

现在可以确定每个原子所占体积及其半径了。假如第 i 种元素的平均电离度为 Z_i^*,那么这种元素的原子实的平均有效电荷为 $Z_i^{\mathrm{eff}}=Z_i-Z_i^*$,这样第 i 种元素每个原子所占体积和原子半径分别为

$$V_i=V_0 Z_i^{\mathrm{eff}}\Big/\Big(\sum_j Z_i^{\mathrm{eff}} n_i\Big) \tag{4}$$

和

$$R_{\mathrm{b}}^i=(3V_i/4\pi)^{1/3} \tag{5}$$

2.1.2 *混合物质的平均原子模型*

采用单电子近似描述原子的结构,忽略电子之间相互作用的多体效应,则原子系统中电子的运动可以被看作 N 个独立的 Fermi 粒子在势场中运动。进一步忽略不同价离子之间的差别以及各价离子单电子轨道的差别,认为同一种元素的所有原子中的电子在同一个平均场中运动,电子在各单电子轨道上的分布遵从量子统计 Fermi-Dirac 分布,这样一个物理模型就是平均原子模型。

在平均原子模型下,电子在各单电子轨道的平均占据数服从 Fermi-Dirac 分布

$$b_j=\frac{2\mid k_j\mid}{\exp[(\varepsilon_j-\mu)/T]+1} \tag{6}$$

式中:$2|k_j|$ 为 j 轨道最大电子占据数,ε_j 为 j 轨道能量,μ 为化学势。

2.2 自洽场平均原子模型计算

2.2.1 Dirac *波动方程*

在平均场中,近似认为环境对原子的影响是球对称的,原子中电子的运动可以被看成是在一个中心场中的运动。在这种情况下,单电子波函数的径向分量可以通过求解相对论 Dirac 方程得到

$$\begin{aligned}&\frac{\mathrm{d}G(r)}{\mathrm{d}r}+\frac{kG(r)}{r}-\frac{1}{c}\Big[\varepsilon+c^2-V(r)\Big]F(r)=0\\&\frac{\mathrm{d}F(r)}{\mathrm{d}r}-\frac{kF(r)}{r}+\frac{1}{c}\Big[\varepsilon-c^2-V(r)\Big]G(r)=0\end{aligned} \tag{7}$$

式中:c 是光速,ε 是单电子能量本征值,G 和 F 分别是相对论性径向波函数的大、小分量。该径向方程的求解采用标准的数值积分打靶法[8]。

电子运动的平均场 $V(r)$ 由静电势、交换势和关联势组成,在局域近似下它们均可以表示为电荷密度 $\rho(r)$ 的函数[9]。求解方程(7)须满足边界条件

$$\begin{aligned}&G(r)\xrightarrow{r\to 0}ar^{l+1}\\&G(R_{\mathrm{b}})=0 \qquad\qquad (\text{束缚态})\\&\mathrm{d}\ln[G(r)]/\mathrm{d}r\mid_{r=R_{\mathrm{b}}}=0 \qquad (\text{自由电子态})\end{aligned} \tag{8}$$

式中 R_{b} 是原子边界的半径。束缚电子密度 $\rho_{\mathrm{b}}(r)$ 由下式给出

$$\rho_{\mathrm{b}}(r)=\frac{1}{4\pi r^2}\sum_j b_j\Big[G_j^2(r)+F_j^2(r)\Big] \tag{9}$$

对于自由电子采用 TF 近似处理,认为局域自由电子在动量空间满足 Fermi-Dirac 分布。自由电子密度可以写成

$$\rho_{\mathrm{f}}(r)=\frac{1}{\pi^2}\int_{p_0(r)}^{\infty}\frac{p^2\mathrm{d}p}{\exp\Big[\sqrt{p^2c^2+c^4}-c^2-V(r)-\mu\Big]\Big/T+1} \tag{10}$$

式中

$$p_0(r)=[2V(r)c^2+V^2(r)]^{1/2}/c$$

为了保证“混合”分子呈电中性,化学势 μ 必须满足条件

$$\rho_i(r)=\rho_{\mathrm{b}}^i(r)+\rho_{\mathrm{f}}^i(r) \tag{11}$$

$$\sum_i n_i\int_0^{R_{\mathrm{b}}^i}4\pi r^2\rho_i(r)\mathrm{d}r=\sum_i n_iZ_i \tag{12}$$

式中:n_i 为第 i 种元素粒子数百分比,Z_i 为其核电荷数。

由自由电子密度的表达式(10)式可以看出,如果我们选取原子边界处的势 $V(R_{\mathrm{b}})$ 为所有原子势场的共同参考点,例如:取为势场的零点,在所有原子的化学势相同的条件下,各个原子在原子边界处的自由电子密度相同。因为束缚电子密度在边界处为零,所以在原子边界处电子密度连续变化。根据 TF 理论,电子压强仅和自由电子的密度有关,所以在所有原子的化学势相同的条件下,可以自然保证在原子边界处的电子压强相同。

2.2.2 *混合物质压强计算公式*

在高温稠密环境下,混合物气体构成一种等离子体状态,其内部压强由三部分组成,即自由电子气体产生的压强,辐射压强(光子气体产生的压强)以及离子气体产生的压强。自由电子产生的压强是自由电子运动对原子球胞壁的碰撞引起的,可以表达为电子与单位面积原子边界之间的动量转移率。设电子的动量为 P,电子运动是各向同性的,则压强表达式为[4]

$$p_{\mathrm{e}}=\frac{1}{\pi^2}\int_0^{\infty}\frac{\frac{1}{3}P^2\times P^2\mathrm{d}P}{1+\exp\left[\left(\frac{P^2}{2}-\mu\right)\Big/T\right]} \tag{13}$$

利用 Fermi 函数

$$I_n(\xi)=\int_0^{\infty}\frac{y^n\mathrm{d}y}{1+\exp(y-\xi)}$$

(13)式可化为

$$p_{\mathrm{e}}=\frac{2^{3/2}}{3\pi^2}T^{5/2}I_{3/2}(\mu/T) \tag{14}$$

在高温下,辐射压强是不容忽视的,光子气体可以当作理想气体,其压强表达式为

$$p_{\mathrm{p}}=\frac{\pi^2}{45\bar{h}^3c^3}(\kappa T)^4=\frac{4\sigma}{3c}T^4 \tag{15}$$

式中:σ 是 Stefan-Boltzmann 常数,$\sigma=\pi^2\kappa^4/(60\bar{h}^3c^2)=5.67032\times10^{-8}\ \mathrm{W\cdot m^{-2}\cdot K^{-4}}$。

离子气体可看作经典理想气体,因为当温度很高时,de Broglie 热波长 $\lambda_{\mathrm{T}}=[2\pi\bar{h}^2/(m\kappa T)]^{1/2}$ 远远小于离子的半径。其压强表达式由

$$p_{\mathrm{A}}=\frac{N\kappa T}{V}=n\kappa T \tag{16}$$

给出,其中 n 为粒子数密度。混和气体的总压强为上面三部分之和

$$p=p_{\mathrm{e}}+p_{\mathrm{p}}+p_{\mathrm{A}} \tag{17}$$

从上面的讨论可知,为了确定各种元素原子球的体积(或边界),必须事先知道各种元素原子的平均电离度,而平均电离度的计算需要在已知原子球边界的前提下求解原子的单电子波函数和能级结构,所以上述整个求解过程通过迭代自洽计算实现。

3　结果和讨论

根据自由电子密度的表达式(10)式,可以看到在原子边界处自由电子的密度仅与边界处的势场 $V(r)$ 和化学势 μ 有关。根据对势场的连续性要求,所有类型元素的原子在边界处的势场应该相等,可以取原子边界处的势场为参考点,取值为零。根据(10)式,只要所有元素的化学势相等,就可以自然保证在原子边界处所有原子的自由电子密度相等,或者说所有原子在边界处具有相同的电子密度。这样我们就可以自然地保证在原子边界处的电子密度是连续的。再根据(13)式,原子边界处的电子压强仅和

自由电子密度有关，所以可以保证所有原子边界上的电子压强相同。

利用上述理论模型，我们首先计算了铝和铝镁混合物在高温稠密状态下的压强，即给出了所谓的压强状态方程。为了检验理论的正确性，在图 1 中给出了铝在 1 eV 温度下，压强随密度的变化，即所谓的等温压强曲线，作为比较，同时给出的还有 Sesame 数据库的结果[10]。可以看出在从 $10^{-2}\sim10^{3}$ g/cm^3 的密度范围内，我们的结果和 Sesame 数据库的结果吻合很好，在我们的结果中可以明显看出三个壳层结构，分别发生在 10^{-1} g/cm^3，10^{0} g/cm^3 和 4×10^{1} g/cm^3 密度处，分别对应于铝原子的 $3p$、$3s$ 和 $2p$ 电子的压致电离，所以可以解释实验曲线在 10^{0} g/cm^3 处的拐点是由 $3s$ 和 $2p$ 电子的压致电离而引起。因为在本文模型中没有考虑到不同原子相同壳层的实际压致电离可以不同时发生，所以结果显示出台阶状结构，而不是缓变的曲线。

在图 2 中给出了两种铝镁混合物的等密度压强曲线和纯铝的比较。在相同密度情况下，镁的加入可以提高压强，主要原因是镁的原子序数小，在相同温度和密度条件下，镁原子中的电子更容易被电离，增加自由电子的密度，从而增加自由电子对压强的贡献。从图 2 中可以看出，镁的加入对压强的改变并不明显，这是因为铝和镁是相邻的两种元素，原子量差别不大，高温高密度下电子电离的难易差别也不大。在图 3 中给出了铝的压强随温度和密度变化的整体特征。

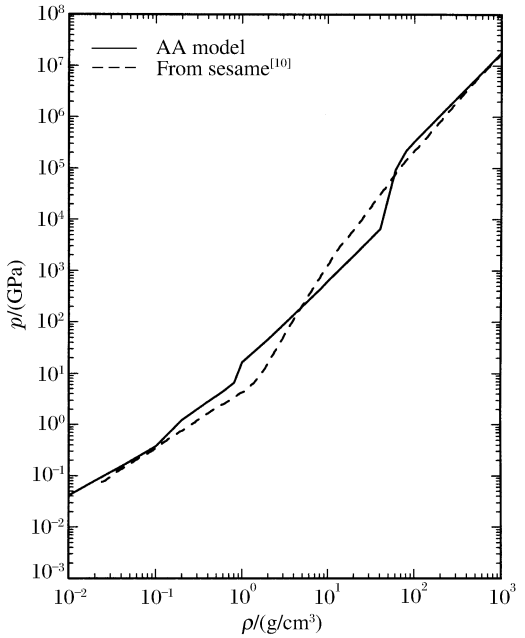


图 1 铝在 1 eV 温度下，压强随密度变化曲线

Fig. 1 The density dependence of the pressure of Al with a temperature of 1 eV

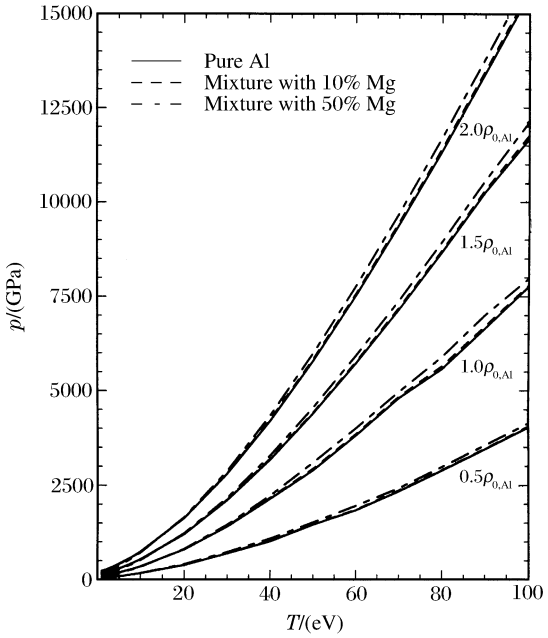


图 2 铝镁混合物的等密度压强曲线

Fig. 2 The temperature dependence of the pressure of the mixture of Al and Mg with constant density

为了进一步检验本文理论模型的正确性，在图 4 中给出了铁在温度为 7.7 eV 下的等温压强曲线计算结果，为了对比，同时还给出了 TF 模型、TF 模型带壳层结构修正(TFS)[11]以及 TF 模型带壳层结构修正和共振态(TFSR)等理论模型的结果[12]。可以看出本文的计算结果和 TF 模型的结果最为接近，在本文的模型中，壳层结构是被自然考虑进来的，通过对比可以看出 TFS 模型中对壳层结构的修正并不合适，夸大了壳层结构对压强的影响。通过图 1 和图 4 中的结果可知，壳层结构在等温压强曲线上会产生小的台阶状结构。共振态对压强的影响还是明显的，本文模型中考虑了共振态对自由电子数密度的减小效应，但没有计及共振态对压强的贡献。可以期望共振态对压强有增加作用，但不会很强。

我们还计算了常用炸药 HMX 在高温稠密状态下的压强，即给出了所谓的压强状态方程。图 5 中给出了 HMX 炸药在不同密度下压强随温度的变化，4 条曲线对应的密度分别是 HMX 常态密度(1.902 g/cm^3)的 0.5，1.0，1.5 和 2.0 倍，温度的变化从 10 eV 到 100 eV。随着温度升高，原子中更多

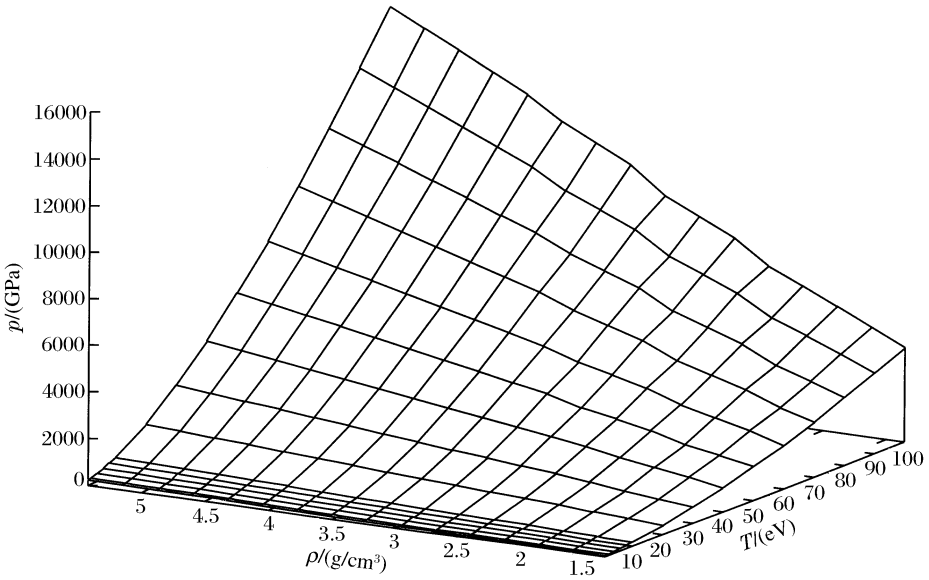


图 3　铝的压强随温度和密度变化的整体特征

Fig. 3　The general features of the temperature and density dependences of the pressure of Al

的电子被热运动电离,所以自由电子的密度随温度的升高而升高。根据(10)式,自由电子在动量空间的分布,随着温度的升高更多的自由电子具有大的动量。根据电子压强的表达式(13)式,电子压强随着温度的升高而升高。在 $T=10$ eV 处,电子压强给出了总压强的 57%～75%,比例随密度的增加而加大。在 $T=100$ eV 处,电子压强给出了总压强的 80%,比例随密度的变化不大。在所计算的温度范围内,光对压强的贡献可以忽略,原子热运动的贡献随温度由低到高为 40%～20%。由(16)式可知,原子热运动的贡献随温度线性增加,而根据图 5 中的等密度压强曲线可以看出,随温度的增加总压强的增加速度快于线性增加,这是因为电子压强的贡献随着温度的升高而增加的速度快于线性增加。由于计算的温度足够高,所以原子壳层结构对压强随温度变化的影响并不明显,只是在图 5 中最高密度曲线的 20 eV 处看到了不太明显的壳层的影响,对应于 C 和 N 原子 2*s* 壳层的电离。

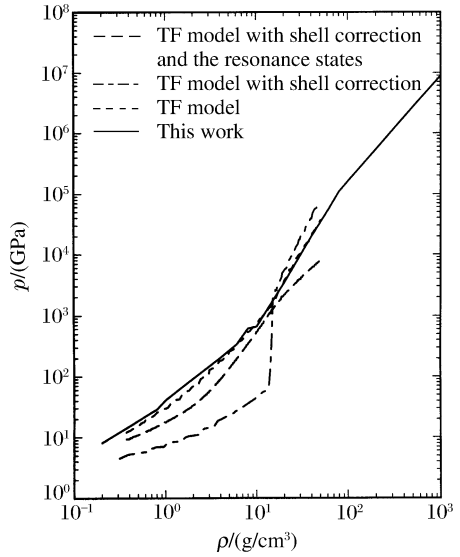


图 4　铁在温度为 7.7 eV 下的等温压强曲线

Fig. 4　The changes of the pressure of Fe with density at a temperature of 7.7 eV

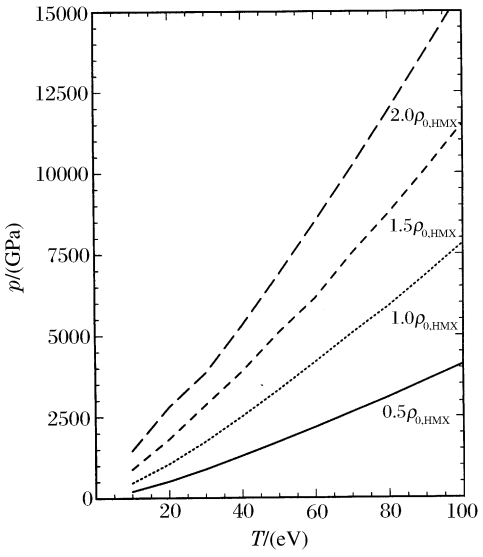


图 5　HMX 压强的等密度度变化曲线

Fig. 5　The temperature dependence of the pressure of HMX with constant density

在图 6 中我们给出了 HMX 炸药的压强随温度密度的变化，密度的变化从 1 g/cm^3 到 4 g/cm^3，温度的分布从 10 eV 到 100 eV。原子中电子的电离主要由原子的热运动引起，因此主要由物质的温度决定原子的电离度，如果忽略密度对电离平衡的影响，在确定温度下自由电子的密度随着物质密度的增加线性增加。根据电子压强的(13)式，电子压强会随着物质密度的增加单调上升。实际上密度对电离平衡有明显的影响，随着密度的增加，自由电子被原子捕俘的几率增加。在相同温度下，密度越高原子的平均电离度越低，因此自由电子的密度随着物质密度的增加一般达不到线性增加。但是密度效应影响原子平均电离度的还有所谓的压致电离效应，在一定程度上可以理解成量子尺度效应。随着物质密度的增高，物质中每个原子所占的空间体积变小，一些电子的束缚轨道不复存在，原来这些轨道上的占据电子变成自由电子。这种压致电离效应和原子的壳层结构有明确的对应关系，在压强随密度的变化曲线上会出现明显的拐点。在图 6 的结果中，因为温度足够高，所以压致电离效应和对应的壳层结构表现不明显，压强随密度基本上线性增加。

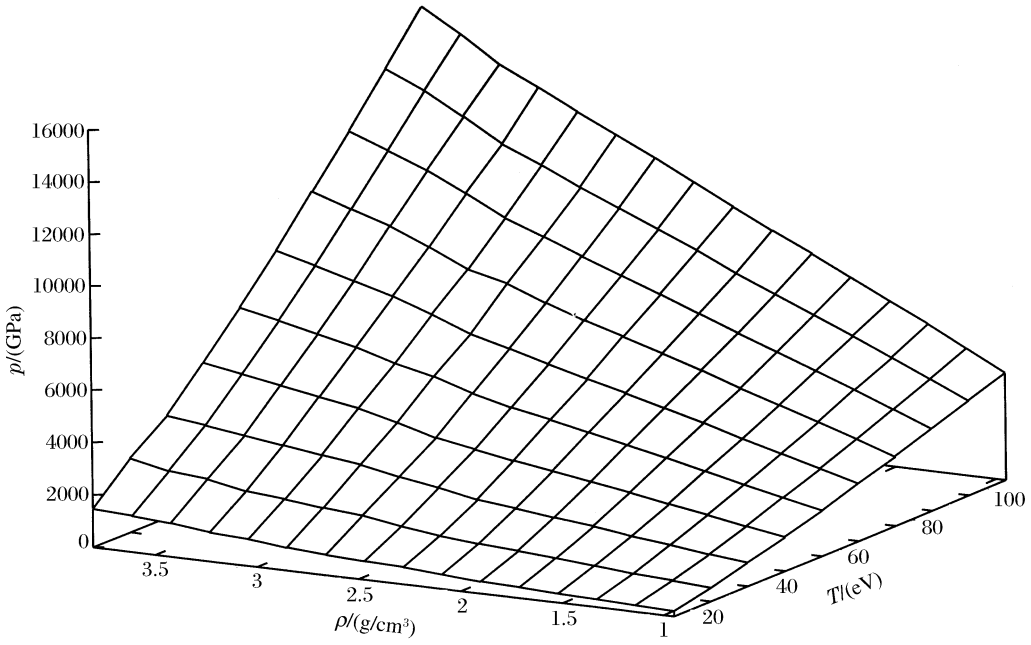


图 6 HMX 压强随温度和密度度变化的一般特征

Fig. 6 The general features of the temperature and density dependences of the pressure of HMX

4 结 论

平均原子模型是计算高温稠密物质压强有效且简单的理论方法，对电子的电离平衡、壳层结构等物理效应可以给出合理的描述。通过自洽迭代计算，可以将平均原子模型方便地推广至具有任意成分和比例的混合物质压强的计算，例如各种合金、化合物、空气等。

References:

[1] Thomas L H. The Calculation of Atomic Fields [J]. Proc Camb Phil Soc, 1927, 23: 542.

[2] Fermi E. Un Metodo Statistico per la Determinazione di Alcune Priorieta dell'atome [J]. Rend Ac Lincei, 1927, 6: 602.

[3] Fermi E. Sulla Deduzione Statistica di Alcune Proprietà dell'atomo. Applicazione alla Teoria del Sistema Periodico Degli Elementi [J]. Z Physik, 1928, 48: 73.

[4] Xu X S,Zhang W X. Introduction to the Theory of Practical Equation of States [M]. Beijing:Science Press,1986. 138－149. (in Chinese)
徐锡申,张万箱. 实用物态方程理论导引 [M]. 北京:科学出版社,1986. 138－149.
[5] Yuan J M. Self-Consistent Average-Atom Scheme for Electronic Structure of Hot and Dense Plasmas of Mixtures [J]. Phys Rev E,2002,66:047401.
[6] Yuan J M. Opacity of Hot and Dense Plasmas of a Mixture Using an Average-Atom Approach [J]. Chin Phys Lett,2002,19:1459.
[7] Zhao Y J,Zhang Z J. Angular Momentum and the Energy of Atom [M]. Beijing:Science Press,1982. (in Chinese)
赵伊君,张志杰. 角动量与原子能量 [M]. 北京:科学出版社,1982.
[8] Zhao Y J,Zhang Z J. Calculations of Atomic Structure [M]. Beijing:Science Press,1987. 134－147. (in Chinese)
赵伊君,张志杰. 原子结构的计算 [M]. 北京: 科学出版社,1987. 134－147.
[9] Dharma-Wardana M W C,Taylor R. Exchange and Correlation Potentials for Finite Temperature Quantum Calculations at Intermediate Degeneracies [J]. J Phys C:Solid State Phys,1981,14:629.
[10] Bennett B T,Johnson J D,Kerley G I,et al. Recent Developments in the Sesame Equation-of-State Library [R]. LA 7130,1978.
[11] Zink J W. Shell Structure and the Thomas-Fermi Equation of State [J]. Phys Rev,1968,176:279.
[12] Lee C M,Thorsos B I. Properties of Matter at High Pressures and Temperatures [J]. Phys Rev A,1978,17:2073.

Pressure Calculation for Hot and Dense Gas Mixture

LIU Hui-Ping,YUAN Jian-Min

(*College of Science*,*National University of Defense Technology*,*Changsha* 410073,*China*)

Abstract:Based on the relativistic self-consistent average atom model,the orbital energies and wavefunctions for the bound electrons are calculated by solving the Dirac equations. The average occupation numbers at each orbital and the average ionization degree of each kind of atom are determined by the Fermi-Dirac distribution. The pressure of hot and dense gas mixtures is presented in terms of a quantum free electron gas,a quantum photon gas,and a classical ion gas. The pressure of Al,the mixture of Al and Mg,Fe,and the explosive HMX are calculated at certain temperatures and densities.

Key words:average atom model;equation of state;HMX

《高压物理学报》再次被确定为物理类核心期刊

最近,编辑部收到北京大学图书馆通知,《高压物理学报》再次被确定为物理类核心期刊,并入编 2004 版《中文核心期刊要目总览》,该书将于 2004 年 7 月由北京大学出版社出版。此版《中文核心期刊要目总览》按《中国图书分类法》的学科体系,列出了 75 个学科的核心期刊表。

核心期刊缘起于 1934 年英国文献计量学家布拉德福发现的文献分布特点,其经典的表示就是,专业论文绝大多数集中在少数专业期刊之中。核心期刊的评选工作,是运用科学方法对各种刊物在一定时期内所刊登论文的学术水平和学术影响力进行综合评价的一种科研活动,北京高校图书馆期刊工作研究会成员馆、中国科学院文献中心、中国社会科学院文献中心、农业科学院文献中心、中国人民大学书报资料中心等相关单位的百余名专家和期刊工作者参加了研究,近两千名学科专家参加了 2004 版核心期刊评审。

2004 版核心期刊研究被列为"2001 年国家社会科学基金项目",本版核心期刊评选采用了被索量、被摘量、被引量、它引量、被摘率、影响因子、获国家奖或被国内外重要检索工具收录等 7 个评价指标。《高压物理学报》被确定为物理类核心期刊。

由北京大学图书馆主持的核心期刊评选工作自 1992 年开始、每四年举行一次,《高压物理学报》已连续四次被评为物理类核心期刊。在此,编辑部谨向厚爱《高压物理学报》的作者、读者以及为本刊文章严格把关的专家学者致以诚挚的感谢!