文章编号：1000-5773(2004)04-0333-06

中低温稠密等离子体电子压强的自洽场计算*

朱希睿，孟续军

（北京应用物理与计算数学研究所，北京 100088）

摘要：对含温有界自洽场平均原子结构中自由电子的判据作了修改，用分波法和 Fermi-Dirac 统计处理自由电子。在计算电子压强时考虑了共振态和交换、库仑关联对压强的影响。计算并与实验比较了 Ni、Cu 的零温电子压强。以 Fe、Pb 为算例，展示了本模型的适用性。

关键词：平均原子模型；电子压强；共振态

中图分类号：O562 **文献标识码**：A

1 引 言

温度从室温到 10 eV 的物质的状态方程一直是实验室和工程应用中关心的重要问题。在这个温度范围内存在大量的实验状态方程数据，对各色各样的理论模型提出了强烈的挑战。高温稠密范围的等离子体状态方程由于其特性相对简单，对原子内部细微的改变不敏感，Thomas-Fermi 模型可以提供有用的状态方程参数。对低温稠密等离子体而言，TF 模型的计算结果不再令人满意。如果温度一直降低下去，等离子体就会逐渐冷凝成固态物质。从物理机制上讲，就是物质内部电子产生的动压和交换效应产生的负压的消长问题。在高温等离子体内部，电子的动压占绝对优势，原子壳层结构破坏殆尽，只要处理好电子的动压就基本解决了问题；即使考虑原子壳层的影响，也不过是较小的修正而已。随着温度的降低，电子的动压越来越小，各种关联的总和甚至超过了动压的贡献，这时就必须重点考虑原子结构因素的贡献。Zink[1] 在早些时候对 TF 模型作了非自洽的电子壳层效应修正，但他给出的壳层效应明显太强了。Rozsnyai[2] 则把 Zink 的方法发展成一种成熟的自洽场方法，就是传统的平均原子模型。但 Rozsnyai 只计算了电子的动压，没有考虑电子压强的全部机制，缺少交换负压，在低温情况下，压强的走向不对，无法在常温常密度附近形成固体。Liberman[3] 比较细致地研究了稠密物质的原子结构，给出了镍、铜、锌的零温状态方程。其中铜、锌的结果与实验吻合得很好。然而 Liberman 给出的规律是：对于镍，常密度附近吻合较好，随着密度增大偏差越来越大，且低于实验；对于铜锌，常密度情况高于实验，随着密度增大结果趋于一致。这种规律异常说明，在低温等离子体中，还有一些重要的因素有待探讨。在本文中，我们对同类的平均原子结构[4] 作了几点改进：(1) 考虑了稠密物质中的势阱效应，修改了自由电子的判据；(2) 将部分束缚电子和自由电子从总电荷密度里分离出来，作为共振电子用分波法处理；(3) 修改了自由电子的统计计算公式。在计算压强方面，考虑了共振态对电子压强的影响，引进了量子交换效应和库仑关联效应对压强的贡献。计算了 Fe、Cu、Ni、Pb 的电子压强方程，并将加共振电子修正后的计算结果与 TF、TFD 等模型以及现有试验作了比较。

2 理 论

等离子体内离子类型的复杂性决定了电子压强计算的复杂性。为了能够在温度较低时等离子体冷

* **收稿日期**：2003-12-22；**修回日期**：2004-03-25

基金项目：国家自然科学基金(10174010)；国防科技重点实验室基金(51478030203ZW0902)

作者简介：朱希睿(1978—)，男，硕士研究生，助理研究员. E-mail：zxr1978@sina.com

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。且不说这些元胞在热运动,即使这些元胞不运动,元胞之间也存在相互作用。为了能够使问题研究下去,需要对元胞间的相互作用进行简化。固体中的原子由于处于近似周期场中,分立的能级变成了能带,一些外层电子成了非局域电子,这些电子之间存在较强的相互作用。相对于孤立原子的情况,主要表现在非局域电子间的交换关联增强。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,在一定程度上削弱了非局域电子间的长程交换关联,所以电子间的交换关联应局限在临近原子之间。等离子体内电子压强主要由三部分组成:电子的动压、交换效应的负压以及元胞内束缚电子的"形变压"。"形变压"主要来自束缚电子状态的改变,不能完全等同于"冷压",它与温度有关系。当离子实压缩不是很厉害时,"形变压"可以忽略(关于此问题我们将另文讨论)。电子的动压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;而电子的交换产生的负压却强烈依赖等离子体或固体的位形结构。不过,通过泊松方程分析:只要元胞内的电子数守恒,元胞边界处的静电库仑势的零阶项就等于零,与电子密度的径向分布无关。只有交换势与电子的密度分布有关,这样元胞间的相互作用就只表现为元胞间的电子交换作用。元胞间的电子分布是对称的,作用势一定是缓变的。如果交换势采用某种局域密度泛函形式,就能使交换势也与等离子体的位形结构无直接关系。当然,密度泛函形式非常重要,与固体结构有关,不具有普适性,不能指望在温度接近室温,密度接近常密度时,两种机制的压强严格相等。但如果计算出的规律与实验给出的规律一致,就可以在常密度点标定交换压的实际贡献,得到大范围的电子压强状态方程。

2.1 平均原子模型的改善

在通常的平均原子模型中[2,4],自由电子的判据比较苛刻,使得某些束缚电子不能成为准自由电子,也就不能产生合适的电子动压,不能解释金属导电现象。在这里,自由电子判据调整等离子体内部平均势阱的深度

$$\varepsilon_0 = -V(R_0) \leqslant 0 \tag{1}$$

式中:R_0 为魏格纳塞茨元胞半径,$-V(R_0)$是元胞边界处的势能。只要电子的能级大于 ε_0,无论正负,全被当作自由电子。将准自由电子从束缚态中分离出后,束缚电子的密度就可以严格用波函数来构造,能带效应就不重要了。

在传统平均原子模型中,自由电子密度一般采用 Fermi-Dirac 统计计算,束缚电子密度通过径向波函数计算。由于束缚电子的判据与自由电子的统计判据不一致,在束缚电子密度分布和自由电子密度分布之间存在"间断区"。温度越低,就相当于间断区越宽。为了弥合间断区,需要把一些电子用分波法处理。这些电子在等离子体内部看是自由电子,在等离子体外看则完全包含了共振电子和部分包含了自由电子。分波数越多,被包含的自由电子数就越多。少量的分波就只能包含共振电子了。就这样球元胞中电子被分为束缚电子、分波法处理的自由电子和平面波法处理的自由电子三部分,其中,束缚电子的处理无变化。非束缚电子按下式进行处理

$$4\pi r^2\rho_{\mathrm{f+f}}(r) = \int_0^{\infty}\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\exp[(\varepsilon-\mu)/T]+1}\sum_{l=0}^{l_0}2(2l+1)P_{\varepsilon l}^2(r) + \int_0^{\infty}\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\exp[(\varepsilon-\mu)/T]+1}\int_0^{\infty}2(2l+1)\mathrm{d}l\cdot P_{\varepsilon l}^2(r) \tag{2}$$

式中:l_0 为分波轨道界限,小于 l_0 的电子可以称为共振电子;大于 l_0 的分波用平面波进行统计,是传统意义上的自由电子。正能态波函数 $P_{\varepsilon l}(r)$按能量归一化。

应用 JWKB 近似,可以求得正能态波函数 $P_{\varepsilon l}(r)$

$$P_{\varepsilon l}(r) = \sqrt{2/\pi Q(r)}\sin\left[\int Q(r)\mathrm{d}r + \delta\right] \tag{3}$$

式中

$$Q(r) = \sqrt{2[\varepsilon + V(r)] - l(l+1)/r^2} \tag{4}$$

将(3)式代入(2)式的第二项,得

$$4\pi r^2\rho_{\mathrm{f}}(r) = \frac{4r^2}{\pi}\int_0^{\infty}\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\exp[(\varepsilon-\mu)/T]+1}\int_{\infty}^{l_0}\mathrm{d}Q(r) = \frac{4r^2}{\pi}\int_0^{\infty}\frac{\sqrt{2[\varepsilon+V(r)]-l_0(l_0+1)/r^2}}{\exp[(\varepsilon-\mu)/T]+1}\mathrm{d}\varepsilon \tag{5}$$

那么,共振电子密度和自由电子密度分别为

$$\rho_{\mathrm{r}}(r)=\frac{1}{4\pi r^2}\int_0^{\infty}\frac{\mathrm{d}\varepsilon}{\exp[(\varepsilon-\mu)/T]+1}\sum_{l=0}^{l_0}2(2l+1)P_{\varepsilon l}^2(r) \tag{6}$$

$$\rho_{\mathrm{f}}(r)=\frac{1}{\pi^2}\int_0^{\infty}\frac{\sqrt{2[\varepsilon+V(r)]-l_0(l_0+1)/r^2}\,\mathrm{d}\varepsilon}{\exp[(\varepsilon-\mu)/T]+1} \tag{7}$$

原则上 l_0 的取值越大越好,这样按平面波统计的电子就被分波处理的电子全部代替。事实上,由于分波计算非常耗时,且当分波数达到一定值时,用分波法处理的自由电子数会趋于饱和,基本接近统计的效果,也就没有必要全部用分波进行处理。如果令 $l_0=0$,不难看到:(7)式就是传统平均原子模型中的自由电子部分,但(6)式并不为零,说明传统的平均原子模型中电子密度分布存在缺陷。通过对平均原子模型的改进,电子被分成束缚电子、用分波法处理的自由电子(l 很小时就是共振电子)和用统计平面波法处理的自由电子,它们对压强贡献的份额得以调整。由于分波计算出的电子密度分布普遍移向原子内部,降低了对电子压强的贡献,这正是模型所期望的。如果等离子体的温度不太高,l_0 最多取 5;对低温情况,l_0 取 1 就可以了。

2.2　电子压强的改善

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

$$p=T\frac{\partial\ln\Xi}{\partial V} \tag{8}$$

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

$$p_{\mathrm{k}}=\frac{2}{3\pi^2}\int_0^{\infty}\frac{[\varepsilon+V(R_0)]\sqrt{2[\varepsilon+V(R_0)]-l_0(l_0+1)/R_0^2}\,\mathrm{d}\varepsilon}{\exp[(\varepsilon-\mu)/T]+1} \tag{9}$$

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[5]

$$p_{\mathrm{r}}=\frac{1}{4\pi}\sum_{l=0}^{l_0}\frac{2(2l+1)\bar{\varepsilon}_{l,\mathrm{re}}[P_{l,\mathrm{re}}(R_0)]^2}{\exp[(\bar{\varepsilon}_{l,\mathrm{re}}-\mu)/T]+1} \tag{10}$$

式中 $P_{l,\mathrm{re}}(R_0)$ 是分波在元胞边界处的值;$\bar{\varepsilon}_{l,\mathrm{re}}$ 是加权平均的共振能位置

$$\frac{1}{1+\exp[(\bar{\varepsilon}_{l,\mathrm{re}}-\mu)/T]}\approx\int_{\mathrm{re}}\frac{\omega_l(\varepsilon-\varepsilon_{l,\mathrm{re}})\mathrm{d}\varepsilon}{1+\exp[(\varepsilon-\mu)/T]} \tag{11}$$

能态密度 $\omega_l(\varepsilon-\varepsilon_{l,\mathrm{re}})$ 由玻尔索末菲条件对能量求导后定出。

电子间的交换作用表现为电子间的相互吸引,提供一个负压;电子间的库仑关联等效于电子间的排斥作用,提供一个微不足道的正压。根据维里定理,元胞边界处的交换加库仑关联的压强为

$$p_{\mathrm{ex+corr}}=\frac{1}{6}\rho(R_0)[V_{\mathrm{ex}}(R_0)+V_{\mathrm{corr}}(R_0)] \tag{12}$$

式中:$\rho(R_0)$ 为总电子密度分布;$V_{\mathrm{ex}}(R_0)$、$V_{\mathrm{corr}}(R_0)$ 分别为电子的交换势和库仑关联势[6]。那么,电子的总压强为

$$p=p_{\mathrm{k}}+p_{\mathrm{r}}+p_{\mathrm{ex+corr}} \tag{13}$$

3　计算结果和讨论

我们首先在传统平均原子模型[4]的基础上作了改进,求解了单分量 Dirac 径向方程。只要令精细结构常数为零,整个计算体系就恢复为非相对论平均原子自洽场模型。图 1 给出了用两种平均原子模型计算的 Fe 元素在温度为 7.7 eV 时的非束缚电子数。AAM 表示未作改进的平均原子模型;IAAM 表示改进后的平均原子模型。从图中看到:AAM 给出的离化度要么变化呈跳跃状,要么随密度不变化,从而导致压强的不连贯跳跃。而 IAAM 给出的结果是:离化度随密度连续变化,有壳层破坏时变化

剧烈，无壳层破坏时趋于平缓。这主要是自由电子判据随密度连续变化的结果。由于自由电子判据普遍低于原来的判据数值，IAAM 给出的自由电子数（即非束缚电子数）要比原来的自由电子数多。而且即使在零温情况下也会存在准自由电子，以能保证固体内部电子动压与交换负压的平衡。

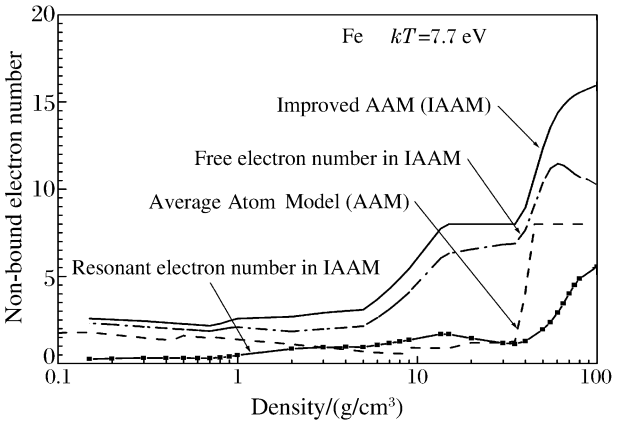


图 1 两种原子结构模型计算的铁等离子体离化度的比较

Fig. 1 Comparison of the ionic stage for iron plasmas between two atomic models

图 2 给出了 Fe 元素在温度为 7.7 eV 时的电子压强。把本文的结果分别和 TF 模型、Zink 的 TFS 模型以及 C. M. Lee 的 TFSR 模型[5]作了比较。由图可以看出：考虑壳层效应之后，在低密度范围电子压强要比 TF 的结果要低，原因是自由电子数下降了。但是 Zink 的壳层模型在数值上放大这些跳跃，因为 TFS 模型是非自洽的。TFSR 模型在引进共振电子后，一度改善了壳层效应，但它反映的 $3p$ 电子的离化实际上只相当于自洽场理论中的 $3d$ 电子的离化。没有反映 $3p3s$ 壳层离化的效果来，所以高压走向不好，原因同样来自非自洽。在本文的结果中，可以看出 Fe 元素在密度分别为：0.8、5、40 g/cm³ 时压强曲线的斜率有明显的变化，对应发生的三个壳层结构的压致离化，通过分析束缚能级上的电子占据数可以知道，分别对应：$4p4s$、$3d$、$3p3s$ 壳层的相继离化。由于本文中用分波法处理了低分波自由电子，等于引进了共振态，所以在出现压致电离的地方并没有出现台阶状的跳跃，而是光滑过渡。另外，由于分波法给出的电子压强较平面波给出的小，再加上电子交换效应的负压，得到的电子压强普遍低于 TF 模型的结果。在图 3 中，给出了元素 Fe 在零温下的三条等温曲线，分别对应 TF 模型、TFD 模型和本文计算的结果。从图中可以看出：在密度小于 6 g/cm³ 时，随着密度的继续下降，本文给出的电子压强也急剧下降；当密度在 5.5～5.6 g/cm³ 之间时，压强在正负方向上接近零，表现为向外膨胀的动压和向内收缩的交换负压基本达到平衡。虽然理论上，在零温环境下，元素 Fe 的电子压强应该在其常密度处附近达到零点，但相对于 TF 和 TFD 模型，本文的结果明显要好得多。本文的压强结果在 $\rho=40$ g/cm³ 处显示了 $3p3s$ 壳层的压致离化，而且通过在该处加密计算点后发现，该处的压强是光滑变化的，并没有出现壳层的不合理跳跃。

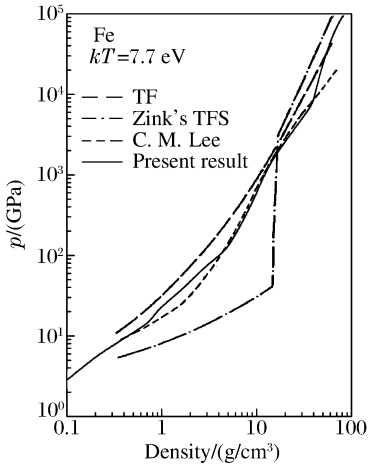


图 2 铁在 7.7 eV 下的电子压强

Fig. 2 Electron pressure of iron with density at a temperature of 7.7 eV

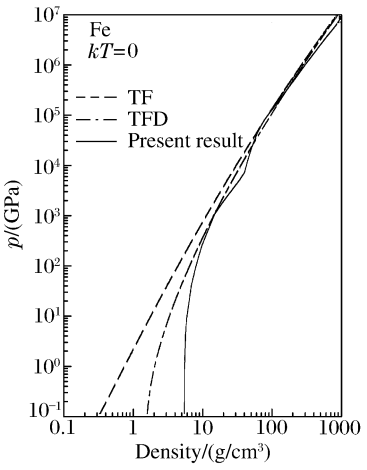


图 3 铁在零温时的电子压强

Fig. 3 Electron pressure of iron with density at zero temperature

图 4 给出了元素 Cu 在零温下的四条等温曲线,分别对应 TF 模型、TFD 模型、本文的计算结果和 Al'tchuler 等人的实验数据[7]。从图中可以很明显的看出:TF 模型最粗糙,在零温时曲线的量级走向都很差;TFD 模型,由于加入了交换修正,计算结果相比 TF 要好很多,相对实验曲线大致有 3 倍的误差。本文的结果由于考虑了自由电子共振态的重要性以及加入了交换势压强和关联势压强,因而计算结果比较靠近 Al'tchuler 等人的实验数据。根据压强反定物质密度,和实验相比,相差在 9%到 10%之间。图 5 给出了元素 Ni 在零温下的两条等温曲线,分别对应本文的计算结果和 Al'tchuler 等人的实验数据。从图中可以看出:在计算 Ni 元素时,反定的密度和实验相比相差在 12%到 17%之间。当然引用的实验数据误差在 3.5%左右。从曲线显示的规律来看:在没有任何人为参数的情况下,本文计算的曲线走向与实验曲线的走向最接近。如果在常密度点进行标定,适当调整交换效应的贡献,就能得到很准的零温电子压强,且不会影响高温稠密范围的状态方程。

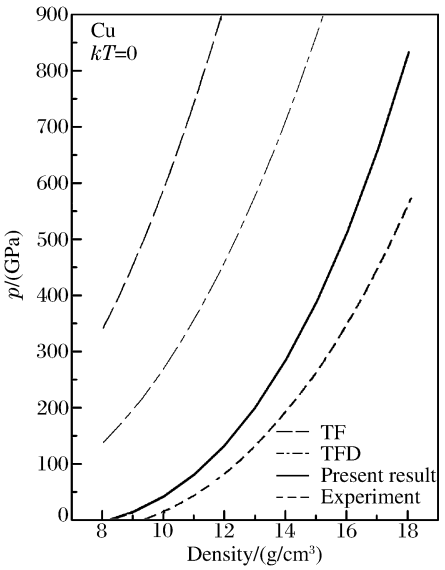


图 4　零温下铜电子压强与实验的比较

Fig. 4　Comparison of the electron pressure with experimental result for Cu at zero-temperature

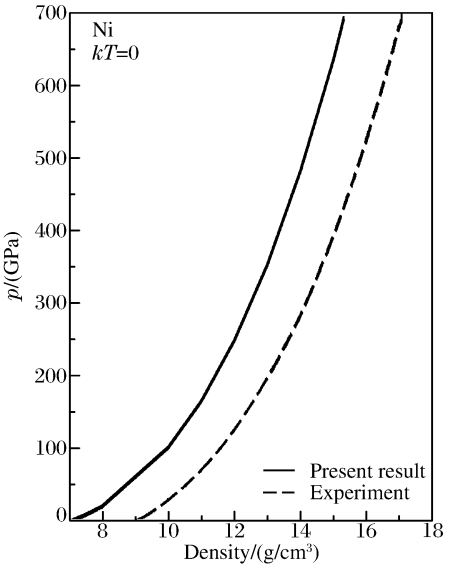


图 5　零温下镍电子压强与实验的比较

Fig. 5　Comparison of the electron pressure with experimental result for Ni at zero-temperature

图 6 计算了元素 Pb 在温度为 10 eV 时的等温曲线,图中给出了 TF 模型、TFD 以及 TFK 模型的计算结果[8]。从图中可以看出:在温度为 10 eV 时,各种模型计算的结果虽不像零温情况时有量级上的差别,但是相差还是很大的。其中,用 TF 模型计算的压强依然是各模型中最大的。TFK 模型[8]在考虑交换效应的同时引进了量子效应修正,因而结果要好一些。由于本文综合了壳层效应、共振电子对电子分布函数以及压强计算的影响,适当引入了交换效应以及关联效应产生的压强,因而计算的结果更好一些。在密度为 7 g/cm³ 和 31 g/cm³ 的地方,本文计算的结果显示了两个壳层结构的压致离化,通过分析束缚态能级上的电子占据数的变化,可以知道分别对应 6p 和 5d 轨道电子的压致离化。

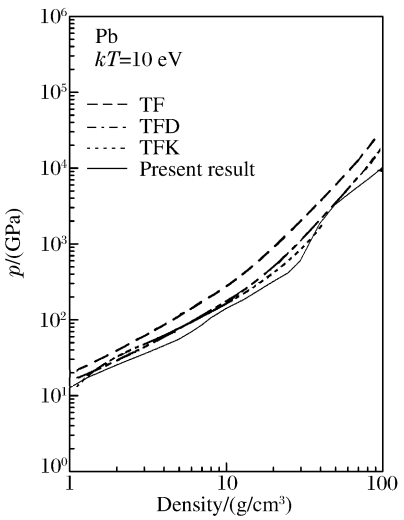


图 6　铅电子压强在不同模型间的比较

Fig. 6　Comparison of the electron pressure for Pb plasmas in different models

4 结 论

通过对平均原子自洽场模型的修改,重新引进自由电子判据,并联合使用分波法和 Fermi-Dirac 统计处理自由电子,能较好地改善原子结构。在计算电子压强时,考虑电子共振态和交换、关联机制就能给出比较合理的结果。通过选择好的交换势形式,就能使计算结果比较接近实验。如果再经过常密度点的标定自洽地调整交换效应的贡献,就能使大范围的电子压强计算更加合理。

References:

[1] Zink J W. Shell Structure and the Thomas-Fermi Equation of State [J]. Phys Rev,1968,176(1):279.

[2] Rozsnyai B F. Relativistic Hartree-Fock-Slater Calculations for Arbitrary Temperature and Matter Density [J]. Phys Rev A5,1972,(3):1137.

[3] Liberman D A. Self-Consistent Field Model for Condensed Matter [J]. Phys Rev B20,1979,(12):4981.

[4] Meng X J,Sun Y S. Calculation of Atomic Average Degree of Ionization [J]. Acta Physica Sinica,1994,43(3):345. (in Chinese)
孟续军,孙永盛. 原子平均离化度的研究 [J]. 物理学报,1994,43(3):345.

[5] Lee C M,Thorsos E I. Properties of Matter at High Pressures and Temperatures [J]. Phys Rev A17,1978,(6):2073.

[6] Dharma-Wardana M W C,Taylor R. J Phys C14,1981,629.

[7] Al'tshuler L V,Kormer S B,Bakanova A A,et al. Sov Phys JETP,1960,11:573;Sov Phys JETP,1962,15:65.

[8] Xu X S,Zhang W X. Introduction to the Theory of Practical Equation of State [M]. Beijing:Science Press,1986. 204－216. (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. 204－216.

Self-Consistent Field Calculation of Electron Pressure for Dense Plasmas with Medium-Low Temperature

ZHU Xi-Rui,MENG Xu-Jun

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

Abstract:Criterion for determining free electrons in general SCF average atomic model is revised to describe well the existence of the potential in condensed matter,and,partial wave and Fermi-Dirac statistics are employed for dealing with the resonant electrons and free electrons,individually. The electron pressure is acquired by taking into account the contribution of the resonant states and that of exchange and Coulomb correlations among electrons. The electron pressures for Ni and Cu at zero-temperature are calculated and compared with experiments. Applicability of the model is shown via calculations of pressure for Fe and Pb at definite low temperature and some densities.

Key words:average atomic model;electron pressure;resonant state