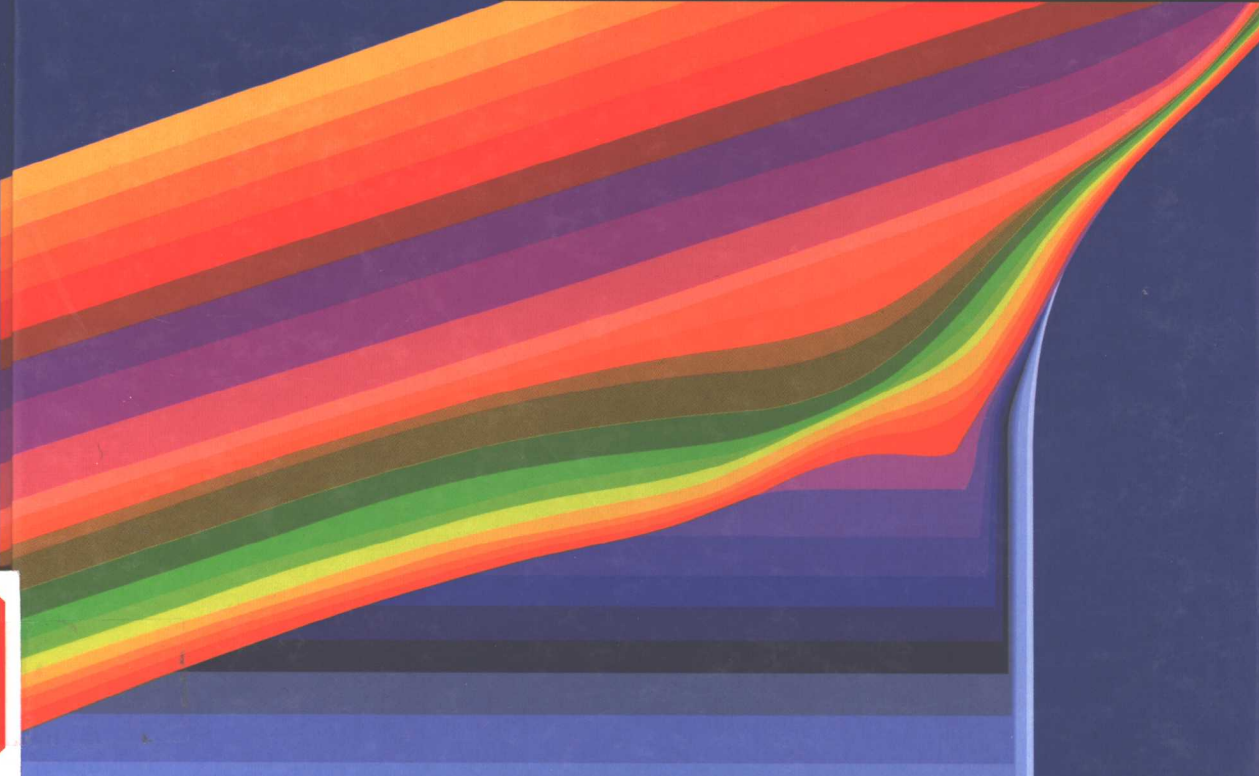


高温等离子体

辐射不透明度和状态方程 的计算

[俄] A.Φ.尼基弗洛夫 B.Γ.诺维科夫 B.Б.乌瓦洛夫 著 李国政 译



国防工业出版社

高温等离子体 辐射不透明度和状态方程的计算

A.Φ. 尼基弗洛夫
[俄] B.Γ. 诺维科夫 著
B.Б. 乌瓦洛夫
李国政 译

国防工业出版社

·北京·

图书在版编目(CIP)数据

高温等离子体辐射不透明度和状态方程的计算 / (俄) 尼基弗洛夫等著; 李国政译. —北京: 国防工业出版社, 2004. 1

ISBN 7-118-03128-3

I. 高... II. ①尼... ②李... III. ①高温等离子体—量子统计物理学—统计模型—计算方法 ②高温等离子体—不透明度和计算方法 ③高温等离子体—状态方程—计算方法 IV. 053

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 022932 号

КВАНТОВО-СТАТИСТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ И МЕТОДЫ РАСЧЕТА РОССЕЛАНДОВЫХ ПРОБЕГОВ И УРАВНЕНИЙ СОСТОЯНИЯ

Редактор В. С. Ярунин

Оригинал-макет И. И. Каледина

© ФИЗМАТЛИТ, 2000

© А. Ф. Никифоров, В. Г. Новиков,

В. Б. Уваров, 2000

本书中文版由 А. Ф. Никифоров, В. Г. Новиков 授予国防工业出版社独家出版发行。版权所有, 侵权必究。

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

北京奥隆印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787 × 960 1/16 印张 21½ 410 千字

2004 年 1 月第 1 版 2004 年 1 月北京第 1 次印刷

印数: 1—2500 册 定价: 54.00 元

(本书如有印装错误, 我社负责调换)

中文版前言

本书是俄罗斯科学院克尔德什应用数学研究所 A. Φ. 尼基弗洛夫教授、B. Γ. 诺维科夫教授和 B. Б. 乌瓦洛夫教授共同撰写的一部专著, 2000 年出版, 反映了作者在这一领域的研究成果。本书是研究在极端条件下, 即温度从绝对零度到热核温度, 密度从气体状态密度到几十倍固体状态密度高温等离子体中的物理过程, 包括星体内部、不同物理技术装置上发生的过程等, 因此, 本书提供的物理模型和计算方法对这类过程的研究具有重要意义。

本书包括三大部分: 第一部分详细介绍了至今仍广泛采用的描述高温等离子体性质的理论模型——量子统计自治模型, 包括广义托马斯-费米模型、哈特里-福克模型和哈特里-福克-斯莱特模型; 第二部分给出了高温稠密等离子体辐射性能和热力学性能, 包括罗歇兰自由程、不透明度和状态方程的计算方法; 最后是补充部分, 给出了求解薛定谔方程和狄拉克方程的数学方法。本书的部分内容曾作为专门教程, 作者近十年来对莫斯科大学物理系高年级学生开过课。本书的第一作者 A. Φ. 尼基弗洛夫教授在授权李国政教授翻译本书中文版的信中, 同时寄来了对本书 2000 年版的补充和订正。本书的翻译是应我所承担的国家自然科学基金重点项目“高功率 Z-箍缩内爆、辐射特性及其脉冲功率技术研究”(10035020) 的需要而急迫完成的。因此, 相信本书的出版对于从事量子力学、原子物理、统计物理、等离子体物理和研究脉冲功率源辐射对不同物质作用等广泛领域的专家和科技研究人员, 以及相关专业方向的研究生、大学生和高校教师等是十分有益的。

本书的翻译出版得到了许多同志的支持和帮助。译者首先要感谢程开甲院士、乔登江院士、邱爱慈院士对本书翻译出版的支持和推荐, 感谢邱爱慈院士、曾正中研究员、段耀勇博士对部分译稿的审阅, 感谢王文生博士和李梅老师在本书译文初稿录入方面给予的巨大帮助。译者还要感谢国防工业出版社和责任编辑肖志力同志对本书出版的大力支持和帮助。由于译者水平有限, 译文不当之处在所难免, 敬请读者指正。

译 者

内 容 简 介

本书是俄罗斯科学院克尔德什应用数学研究所 A. Φ. 尼基弗洛夫教授、B. Γ. 诺维科夫教授和 B. Б. 乌瓦洛夫教授共同撰写的一部专著, 2000 年出版, 反映了作者在这一领域直到最近几年的研究成果。本书包括三大部分, 第一部分详细介绍了至今仍广泛采用的描述高温等离子体性质的理论模型——量子统计自治模型, 包括广义托马斯 – 费米模型、哈特里 – 福克模型和哈特里 – 福克 – 斯莱特模型; 第二部分给出了高温稠密等离子体辐射性能和热力学性能, 包括罗歇兰自由程、不透明度和状态方程的计算方法; 最后是补充部分, 给出了求解薛定谔方程和狄拉克方程的数学方法。

本书可供从事量子力学、原子物理、统计物理、等离子体物理和研究脉冲功率源辐射对不同物质作用等广泛领域的专家和科技研究人员, 以及相关专业方向的研究生、大学生和高校教师参考。

目 录

引言	1
----	---

第一部分 量子统计自洽场模型

第一章 广义托马斯-费米模型	5
第一节 给定温度和密度物质的托马斯-费米模型	5
1.1.1 关于相互作用粒子系统的费米-狄拉克统计	5
1.1.2 原子势的泊松-费米-狄拉克方程推导	9
1.1.3 边界问题处理	10
1.1.4 采用托马斯-费米势作为两个变量泊松方程的解	11
1.1.5 费米-狄拉克函数基本性质	12
1.1.6 高温情况下自由电子恒密度模型	13
1.1.7 零温度的托马斯-费米模型	15
第二节 托马斯-费米势方程的数值积分方法	16
1.2.1 “射击”方法, 莱特曲线图	16
1.2.2 方程线性化, 差分法	19
1.2.3 迭代追赶法	20
第三节 混合物的托马斯-费米模型	21
1.3.1 问题的提出, 热力学平衡条件	21
1.3.2 方程组线性化	22
1.3.3 迭代法和追赶法	23
1.3.4 计算结果讨论	26
第二章 给定势中电子的波函数	28
第一节 球形原子单元中电子状态的描述	28
2.1.1 原子单元内电子状态分类	29
2.1.2 平均填充数原子模型	31
2.1.3 利用准经典近似波函数获取电子密度表达式	33
2.1.4 物质平均电离度	36
2.1.5 关于托马斯-费米模型的修正	38

第二节 分立谱波函数	39
2.2.1 求解薛定谔方程的数值方法	39
2.2.2 类氢和准经典波函数	40
2.2.3 相对论波函数	46
第三节 连续谱波函数	53
2.3.1 薛定谔方程	53
2.3.2 狄拉克方程	55
第三章 自洽场的量子统计模型	60
第一节 分立谱电子的广义托马斯-费米模型量子力学精确化	60
3.1.1 平均原子的哈特里自洽场	60
3.1.2 算法	62
3.1.3 对铁的计算结果分析	65
3.1.4 相对论哈特里模型	68
第二节 给定温度和密度物质的哈特里-福克自洽场方法	73
3.2.1 基于大热力学势最小值要求的变分原理	73
3.2.2 自洽场方程的哈特里-福克近似	75
3.2.3 自由离子的哈特里-福克方程	78
第三节 哈特里-福克-斯莱特修正模型	83
3.3.1 交换相互作用的准经典近似	83
3.3.2 哈特里-福克-斯莱特模型方程	86
3.3.3 连续谱电子哈特里-福克-斯莱特模型方程的准经典近似	89
3.3.4 热力学自洽性条件	92
第四章 平均原子的哈特里-福克-斯莱特模型	95
第一节 球形原子单元的哈特里-福克-斯莱特方程组	95
4.1.1 哈特里-福克-斯莱特自洽场	95
4.1.2 平均球形单元近似的周期性边界条件	98
4.1.3 哈特里-福克-斯莱特模型考虑能带的电子密度和原子势	100
4.1.4 相对论哈特里-福克-斯莱特模型	101
第二节 哈特里-福克-斯莱特方程组求解的迭代法	103
4.2.1 算法基础	103
4.2.2 电子谱的能带结构计算	104
4.2.3 部分计算结果	105
4.2.4 稀薄等离子体情况下的自由电子恒密度近似	108
第三节 对混合物的哈特里-福克-斯莱特方程组求解	109
4.3.1 问题的提出	109

4.3.2 迭代方法	110
4.3.3 计算实例	113
第四节 对离子单态的考虑	116
4.4.1 考虑离子单态的电子系统密度泛函	116
4.4.2 哈特里-福克-斯莱特离子方法方程的单元近似和等离子体 近似	118
4.4.3 等离子体中离子波函数和能级	121

第二部分 高温稠密等离子体辐射性能 和热力学性能

第五章 辐射与物质的相互作用	125
第一节 等离子体辐射热导率	125
5.1.1 物质中的辐射迁移方程	125
5.1.2 扩散近似	129
5.1.3 罗歇兰积分和不透明度系数	132
5.1.4 普朗克平均光子吸收系数, 光学薄层辐射	133
第二节 光子有效吸收截面的量子力学表达式	134
5.2.1 谱线吸收	134
5.2.2 光致电离	140
5.2.3 韧致吸收	144
5.2.4 康普顿散射	145
第三节 光子在谱线中吸收的特点	146
5.3.1 离子激发态概率分布	147
5.3.2 谱线位置	149
5.3.3 原子波函数和角动量相加	150
第四节 谱线形状	156
5.4.1 多普勒效应	157
5.4.2 碰撞近似下的电子展宽	158
5.4.3 辐射展宽和电子展宽的计算方法	165
5.4.4 离子展宽	171
5.4.5 福伊特轮廓	177
5.4.6 强磁场中氢等离子体谱线轮廓	178
第五节 考虑谱线组的统计方法	183
5.5.1 等离子体中谱线位移参数和展宽参数	184

5.5.2	高温稠密等离子体中填充数涨落	188
5.5.3	重叠多重态的统计描述	190
5.5.4	谱线集合的有效轮廓	195
5.5.5	光致电离过程的统计描述	200
第六节	光子罗歇兰自由程和谱吸收系数的计算结果	202
5.6.1	统计方法与细致计算的比较	202
5.6.2	光子吸收系数与元素序数、物质温度和密度的关系	205
5.6.3	谱吸收系数	214
5.6.4	发射热导率和电子热导率	218
第七节	关于光子在具有非平衡辐射场的等离子体中的吸收	219
5.7.1	基本过程的弛豫时间	219
5.7.2	光子迁移和电子能级动力学过程的共同考虑	222
5.7.3	具有非平衡辐射的等离子体的辐射性能	224
5.7.4	在很大温度和密度梯度情况下物质的热导率	226
第六章	状态方程	230
第一节	基于量子统计模型的物质热力学描述	230
6.1.1	托马斯-费米模型电子的压强、内能和熵公式	230
6.1.2	对托马斯-费米模型的量子修正、交换修正和谐振修正	237
第二节	电离平衡模型	241
6.2.1	原子单元的吉布斯分布	241
6.2.2	沙哈近似	242
6.2.3	求解电离平衡方程组的迭代法	244
第三节	根据哈特里-福克-斯莱特模型得到的物质热力学性能	245
6.3.1	电子的热力学函数	246
6.3.2	考虑离子热运动的带电固体小球近似	248
6.3.3	离子有效半径	249
6.3.4	关于大范围状态方程的获取方法	251
第四节	计算结果与实验和其他模型计算的比较	252
6.4.1	一般说明	252
6.4.2	冷压缩曲线	254
6.4.3	冲击绝热曲线	255
6.4.4	在等离子体区域不同模型计算结果与沙哈模型的比较	258
第五节	热物理数据表近似	261
6.5.1	构造保持原始函数几何性质的近似拟合曲线	261
6.5.2	部分数值计算结果	263

补充部分 薛定谔方程和狄拉克 方程的求解方法

A - I 解析方法	265
第一节 关于可以利用解析方法求解的量子力学问题	265
A.1.1 多维型方程	266
A.1.2 分立谱波函数和经典正交多项式	268
A.1.3 中心对称场的薛定谔方程求解	270
A.1.4 库仑场的波函数径向部分	272
第二节 库仑场的狄拉克方程求解	278
A.2.1 波函数径向部分方程组	279
A.2.2 将径向函数方程组转为多维型方程	281
A.2.3 分立谱状态的多维型方程及其求解	284
A.2.4 能级和径向函数	286
A.2.5 与非相对论理论的联系	288
A - II 近似方法	292
第三节 变分法和试验势法	292
A.3.1 变分法的基本特征	292
A.3.2 类氢波函数的获取	294
A.3.3 薛定谔方程和狄拉克方程的试验势法	297
第四节 准经典近似	300
A.4.1 一维准经典近似	300
A.4.2 利用 BKB 方法求解具有 $1/x^2$ 类奇异点的方程, 中心 对称场的准经典近似	304
A.4.3 玻尔 - 索末菲量子化规则	306
A.4.4 利用准经典近似对连续谱波函数的归一化	308
A - III 数值方法	309
第五节 计算能量本征值和波函数的相方法	309
A.5.1 相方程及其与准经典近似的联系	309
A.5.2 确定本征值的迭代法	310
A.5.3 计算径向函数的差分法	315
A.5.4 在 r 为零附近和很大时的径向函数	316
A.5.5 计算结果	318
A.5.6 求解狄拉克方程的相方法	322
参考文献	324

引 言

现代物理研究的过程涵盖了各种各样条件:温度从绝对零度附近直到星体内部的温度,而密度从气体密度直到超过固体几十倍的密度。因此,许多相关物理问题的解决,需要知道不同的乃至极端条件下物质性能的大量信息。同时,还要求大大提高信息的精确度,因为信息的精确度首先决定了许多技术设备和物理装置的可靠性和预估的可行性。

通常,对很广泛的温度和密度范围条件下物质性质的描述,仅采用理论物理教科书中比较简单的物理模型是不够的。而利用实验方法去获取极端条件下物质性能的数据,通常会碰到很大的技术困难,而在某些情况下花费的经济代价可能非常巨大。正因为如此,对物质性能的量子统计模型和计算方法进行系统研究和完善,对计算结果与实验观测进行比较研究就显得非常重要。现在在这一领域已出版的此类书籍很少。至于说到决定物质在高温条件下辐射热导率的不透明度计算,已出版的书籍有 Д. А. 弗朗克-卡缅涅茨基的书^[109]和 R. D. 科万(Cowan)的书^[134],以及不久前出版的扎尔茨曼的书^[224]。此外,还有一些文章和国际会议上的简要报道,对采用的理论模型和程序包^[130, 139, 140, 191, 208]进行了分析讨论。一个最完善的程序是 OPAL,利用这个程序建立了天文物理用的不透明度数据库^[158](美国利弗莫尔国家实验室)。T4 研究组(美国洛斯-阿拉莫斯国家实验室)对完善物质模型和获取热物理性能数据表进行了大量工作,这项工作的结果已系统地归纳到数据库 SESAME 中^[166]。

本书的目的,一是介绍某些在实践中已被证明很适用的自洽场量子统计模型(第一部分),其次是介绍在局域热力学平衡条件下处于高温范围的物质性能的计算方法(第二部分),并用许多例子说明所采用的模型和计算方法的有效性。

在本书的第一部分,我们是从物质在给定温度条件下即简单又综合的广义托马斯-费米模型开始写起。接着这个模型又被更完善的模型所代替,后者包括哈特里修正模型和哈特里-福克-斯莱特修正模型,以及相对论哈特里-福克-斯莱特模型。在最后一个模型中,采用了哈特里自洽场和径向波函数的相对论狄拉克方程,而哈特里自洽场是对修正斯莱特交换势的局域交换的近似。回忆一下历史是非常有益的,这里所采用的模型最初是针对温度为零时自由原子建立的,然后将它推广到任意温度和密度的所谓“平均原子”^[202],而“平均原子”指的是具有平

均填充数的离子。例如,托马斯-费米模型是在1926年—1928年间提出的,后来它在费曼、梅特洛伯利斯和泰勒的工作中^[138]得到完善推广。

上述所有的量子统计模型,包括给定物质温度和密度条件下的哈特里-福克模型,都可以在统一变分原理基础上得到。统一变分原理,就是大热力学势在相应的近似表示中应当满足具有最小值的要求。统一的处理方法,将使我们看清这些模型的定位,并了解不同近似的适用限度。

对构造自治场模型时产生的非线性方程组,需要制定专门的迭代方法求解。为求得自治场势,选用先前对不太精确模型得到的势作为它的初始近似。通过对所得到的自治场势的薛定谔方程和狄拉克方程的求解,可以得到量子力学系统的能谱和相应的波函数,以及电子状态的平均填充数和物质的平均电离度。在迭代过程中大量采用各种物理近似,并对耗费大量机时的个别地方给予特殊关注和处理,这样就可以建立有效而可靠的计算方法。我们发现,如果在广泛的温度和密度范围内,对任意物质和混合物进行计算的话,计算方法的可靠性在获取热物理数据表时就显得非常重要。

在本书的第二部分,基于上述模型给出了物质不同特性的计算方法,这些特性包括光子吸收的能谱系数、罗歇兰自由程和普朗克自由程、状态方程等。这些物质特性在对高温等离子体中伴有辐射迁移的流体动力学过程进行复杂计算时需要,包括对强激光辐射或其他能量源与物质相互作用过程进行的计算。此时需要考虑大量的各种各样效应,因此计算工作量非常大。对金等离子体在温度 $T = 1\text{keV}$ 和密度 $\rho = 0.1\text{g/cm}^3$ 条件下,得到了光子谱吸收系数图(见图1),它告诉我们这种类型的计算可能有多么复杂。

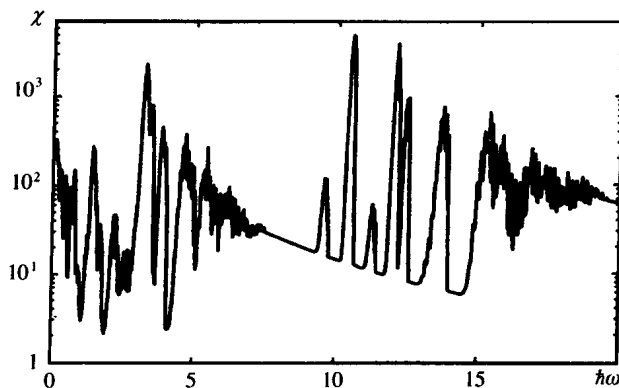


图1 金等离子体的谱吸收系数 $\chi(\text{cm}^2/\text{g})$ 与光子能量 $\hbar\omega(\text{keV})$ 的关系

(金等离子体: $Z = 79$, $T = 1\text{keV}$, $\rho = 0.1\text{g/cm}^3$)

在这样高的温度条件下,能量迁移主要通过光子实现。此时,必须考虑辐射与物质相互作用的基本过程,它们是谱线的光子吸收、光致电离、韧致吸收,以及康普

顿散射。

尽管谱线宽度很窄(小于 1eV),由于离子状态数很大,因而谱线数目也很大,这就使得在高温区等离子体热导率基本上由谱线的光子吸收决定。而对于每条谱线必须考虑它的分裂效应和展宽效应,必须计算由离子与电子及其他离子相互作用形成的谱线轮廓,又要计算谱线的强度和实现概率。显然,只有可靠的量子统计模型、有效的计算方法和高速计算机,才会帮助正确理解辐射与物质相互作用时所产生的各种效应的相对贡献,才可能在所需要的温度和密度范围内计算出罗歇兰自由程。

本书主要研究的物质都处于局域热力学平衡状态,而与等离子体非平衡态有关的问题和等离子体性能的获取方法,将在第五章末讨论。

对罗歇兰自由程的计算,几乎总是要求有离子能级和波函数的详细数据。而当计算状态方程时,通常可以只限于利用平均原子模型,或更确切地说,平均离子模型。在本书第六章中,比较容易就能得出利用不同模型的物质压强、内能和熵的计算公式。

在传统量子力学教科书中缺少的一些公共性质问题,在本书附录(补充部分)中给出。那里讨论了本书正文中采用的薛定谔方程和狄拉克方程的求解方法,并且假定粒子是在给定的中心对称场中运动,还给出了对这些方程求解的解析方法、近似方法和数值方法。虽然这些方法已经研究得很透彻,作者还是希望读者从中不但可以悟出所给出方法的创新性,还可以了解它们在实用中的有效性。例如,对于薛定谔方程和狄拉克方程数值积分的相方法,由于采用与准经典近似有关的一些考虑,利用它们可以通过 2 次~3 次迭代就能够求得精确度很高的本征能量值。此外,我们还证实了相方法对初始近似的选择很不敏感,因此在很大的温度和密度范围内,自洽场势计算结果非常可靠,而且又很节省计算时间。

在薛定谔方程和狄拉克方程有解析解的情况下,建议不要研究去掉渐近值之后的幂级数,而要研究将初始方程化为多维类型方程的非常一般并且很简单的方法,并且利用这个方法立刻就可以得到所需要的渐近值,以及通过经典正交多项式在封闭形式下表示的方程解。

准经典近似应当这样进行阐述,使得它不但很容易用于薛定谔方程求解,而且也很容易用于狄拉克方程求解。对于分立谱波函数,最好采用通过贝塞尔函数表示的准经典近似插值,而这种函数形式得到的解没有“角点”。在对薛定谔方程进行数值积分时,找到了合适的连续谱波函数的归一化方法,它是把第一个零点处的波函数作为准经典近似。

在过去的许多年中,在克尔德什应用数学研究所,本书作者积极地参加了许多重要核物理问题的解决。在所制定的量子统计模型和非线性方程组迭代求解方法的基础上,我们建立了程序软件包和数据库 THERMOS,利用它们可以得到在广泛

的温度和密度范围物质的辐射性能和热力学性能。在 THERMOS 程序和其他许多应用程序中采用的物理模型和算法,构成了本书的基本内容。作者许多年来给莫斯科大学物理系高年级学生讲授了本书的主要内容。

作者非常感谢克尔德什应用数学研究所和俄罗斯联邦核中心的同事们,他们多年来与作者一起工作过程中参与解决了许多问题,并进行计算和实验、讨论和阐释得到的结果。特别荣幸的是,我们还得到了 Ю. Б. 哈里通、Я. Б. 泽尔多维奇、Ю. Н. 巴巴耶夫、В. Н. 克里莫夫、А. Н. 吉洪诺夫、А. А. 萨马尔斯基、Ю. А. 罗曼诺夫、В. С. 伊莫舍尼克和 А. В. 扎博罗金等人的帮助和支持。

作者由衷地感谢本研究所在完成承担的任务中一起工作的同事们,他们是 А. С. 斯科罗波戈托娃、Н. Н. 库楚莫娃、Ю. Л. 列维丹、Н. Ф. 比特科、В. М. 马尔岑科、Н. И. 廖诺娃、В. В. 德拉戈洛夫和 А. Д. 所罗缅诺娅等,以及在本书手稿准备和出版过程中给予作者很大帮助的 К. В. 伊万诺娃和 Н. Н. 弗明。

由于多次在萨罗夫城(全俄实验物理研究院)、斯涅任斯克城(全俄技术物理研究院)和普里艾尔布鲁斯城(国立卡巴金诺-巴尔卡尔大学)举行的状态方程会议上,以及在第3届(1994年,德国)和第4届(1997年,西班牙)关于不透明度的国际会议上进行了多次有益的讨论,这对于我们在许多细微问题的理解上提供了无法估量的帮助。此外, S. J. 罗斯(S. J. Rose)、B. F. 罗茨纳依(B. F. Rozsnyai)和 C. A. 伊格列夏斯(C. A. Iglesias)提出了很有价值的意见。我们要感谢本书的科学编辑 В. С. 雅鲁宁不仅阅读了本书手稿还提出了一些有价值的建议。还要感谢 Ю. И. 莫罗佐夫、Ю. А. 丹尼洛夫和 Ю. Ф. 斯米尔诺夫,感谢他们与作者讨论了手稿的一些章节。

由于本书的作者之一——瓦西里·鲍里索维奇·乌瓦洛夫于1997年去世了,他在这里(引言部分)没有签名。瓦西里·鲍里索维奇·乌瓦洛夫是 М. В. 克尔德什应用数学研究所的首席研究员,莫斯科大学教授,1962年列宁奖金获得者,他在许多方面都很有天赋并且非常谦逊,他在解决现代物理和数学中许多复杂问题时,非常善于找到独创并且很简单的方法,其中的一些方法已构成本书的部分内容。

А. Ф. 尼基弗洛夫

В. Г. 诺维科夫

2000年1月于莫斯科

第一部分 量子统计自洽场模型

第一章 广义托马斯 - 费米模型

在高温强电离等离子体中,电子和离子主要是通过它们电荷的静电吸引和排斥发生相互作用。因此,在微观水平上研究物质性能时,最重要的首要任务是确定每个粒子在所在场中的静电势,以及任意一点的电荷密度。显然,这两个量应当相互一致,因为静电场决定了电荷分布,而电荷本身又是电场源。

确定电子和离子系统的稳定状态是个很困难的问题。为简化问题的处理,可以利用电子质量比原子核质量小许多倍,然而同时对它们的作用力却是一个数量级的事实。因此,原子核的运动比电子慢得多,并且可以认为相对电子而言,原子核是固定的作用力中心。随着原子核的移动,电子很快会发生重新排列。因此,研究原子核位置固定条件下电子系统的平衡状态,同时可以假定在任意的宏观小体积内电中性条件保持不变。

下面我们假设,考虑电子与原子核的相互作用和电子间的相互作用,电子系统的平衡状态对应电子能量的最可几分布,其条件是电子系统的总能量和电子总数都保持不变。对应电子最可几分布的势,满足将自洽势与电子密度关联起来的非线性泊松方程。

第一节 给定温度和密度物质的托马斯 - 费米模型

1.1.1 关于相互作用粒子系统的费米 - 狄拉克统计

在高温条件下,最完善和最简单的模型是广义托马斯 - 费米模型^[138],这个模型的基础是采用电子的费米 - 狄拉克统计和准经典近似,即根据费米 - 狄拉克统计。假设原子电子在相空间中是连续分布的,对于处于外场的理想气体,当单个粒子能级 ϵ_k 存在时^[61],费米 - 狄拉克统计通常可以推导出来。此时假定粒子系统的总能量 E 等于单个粒子的能量和

$$E = \sum_k N_k \epsilon_k$$

即可以忽略电子间的相互作用。因此,电子能量值 ϵ_k 与填充数 N_k 无关。对原子电子来说,这些初始假定不能用,因为首先是电子间的相互作用不能忽略,其次是原子电子能级位置与能级占位率有关。

现在推导费米-狄拉克分布,假定在自洽场近似条件下考虑电子间库仑相互作用,同时还假定系统处于某个固定体积内。对于相空间面积单元等于 $dx dp$ (x 为坐标, p 为动量) 的一维情况,借助玻尔-索末菲量子化规则很容易证实,每个量子态面积为 $2\pi\hbar$ 。如果考虑电子存在自旋,从而导致状态数加倍,并且采用原子单位制 ($e=1, m=1, \hbar=1$), 则将一维结果自然地推广到三维情况后,在准经典近似条件下,我们将得到对应相空间体积单元 $d\mathbf{r}d\mathbf{p}$ 的可能电子状态数等于 $2d\mathbf{r}d\mathbf{p}/(2\pi)^3$ ($\mathbf{p}$ 为电子动量, $d\mathbf{r}=dx dy dz$, $d\mathbf{p}=dp_x dp_y dp_z$)。与这个电子状态数对应的能级 ϵ_k 的统计权重 g_k (k 为表征状态的量子数总和)。

如果 $n(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ 为所研究状态的填充度,则系统电子总数为

$$N = \iiint n(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \frac{2d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \quad (1.1.1)$$

另一方面

$$N = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$$

式中 $\rho(\mathbf{r})$ 为电子密度(更确切地说为电子的浓度)。

与式(1.1.1)比较得到

$$\rho(\mathbf{r}) = \int n(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \frac{2d\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \quad (1.1.2)$$

现在确定电子系统总能量 E 。设 $V(\mathbf{r})$ 是由电子和电荷为 Z 的原子核所建立的势

$$V(\mathbf{r}) = V_a(\mathbf{r}) + V_e(\mathbf{r})$$

式中 $V_e(\mathbf{r})$ ——电子的势;

$V_a(\mathbf{r})$ ——原子核的势。

电子与原子核和其他电子相互作用的势能为

$$E_p = - \int \rho(\mathbf{r}) V_a(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}'$$

因此,在非相对论近似中,电子系统动能和势能和由下式给出

$$E = \iint \left[\frac{p^2}{2} - V_a(\mathbf{r}) \right] n(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \frac{2d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{(2\pi)^3} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (1.1.3)$$

根据统计热力学的基本假设,封闭系统以相等的概率处于任意允许的稳量子状态。因为认为电子系统的能量 E 是固定的,则电子的某个具体分布概率,将与在固定总能量为 E 和电子总数为 N 条件下该状态实现的可能方式数成正比。

设 S 为系统允许状态数的对数,即为熵^[58,160]。如果假设在 $V(\mathbf{r})$ 场中可以讲单个电子的状态,并且根据泡利原理这些状态有 $N_k \leq g_k$,则在给定填充数 N_k 条件下有

$$S = \ln \prod_k C_{g_k}^{N_k} = \sum_k \ln \frac{g_k!}{(g_k - N_k)! N_k!}$$

为了利用这个公式,没有必要假设粒子不发生相互作用。但要假设在电子状态填充数 N_k 变化条件下,在平衡位置附近这些状态数及其统计权重不会发生变化。

当 $n \gg \ln n$ 时,对于很大数的阶乘来说,可以利用斯提林格公式 $n! \approx \sqrt{2\pi n} (n/e)^n$,则有

$$\begin{aligned} S &= \sum_k [g_k \ln g_k - (g_k - N_k) \ln (g_k - N_k) - N_k \ln N_k] = \\ &= \sum_k \left[g_k \ln \frac{g_k}{g_k - N_k} - N_k \ln \frac{N_k}{g_k - N_k} \right] = \\ &= - \sum_k g_k [n_k \ln n_k + (1 - n_k) \ln (1 - n_k)] \end{aligned}$$

式中 $n_k = N_k/g_k$ 为状态 k 填充度。由此得到熵 S 的准经典近似表达式

$$S = - \iint [n \ln n + (1 - n) \ln (1 - n)] \frac{2d\mathbf{r}d\mathbf{p}}{(2\pi)^3} \quad (1.1.4)$$

式中 $n = n(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ 。这里假定,相体积单元 $d\mathbf{r}d\mathbf{p}$ 在宏观上很小,但包含足够大的粒子数。

需要求出在给定总能量 E 和电子总数 N 的条件下,熵 S 为最大时的电子状态填充度 $n(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ 。因此,假定 $\delta S = 0$ 并且在 E 和 N 值不变情况下改变 $n(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ 量,可以求得最可几分布。为了确认所有的变分 $\delta n(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \delta n$ 是相互独立的,我们将通过引入拉格朗日不确定因子 $\lambda_1 = -1/\theta$ 和 $\lambda_2 = \mu/\theta$ 来解决这个问题:

$$\delta S - \frac{1}{\theta} \delta E + \frac{\mu}{\theta} \delta N = 0 \quad (1.1.5)$$

下面将看到,量 μ 的意义是化学势,量 θ 是温度。

利用式(1.1.1)~式(1.1.4),计算式(1.1.5)中的变分 δS 、 δE 和 δN