

高能量密度氘、氦的第一原理研究进展*

王 聪 贺贤土 张 平[†]

(北京应用物理与计算数学研究所 计算物理重点实验室 北京 100088)

摘 要 极端条件下氘、氦的研究对于凝聚态物理、等离子体物理、天体物理以及惯性约束聚变的研究具有重要意义. 文章综述了近年来温稠密区、热稠密区以及低温高压区的最新研究进展, 归纳了尚待解决的科学问题, 从而为进一步的研究提供参考.

关键词 高能量密度物理, 温稠密物质, 热稠密等离子体

High energy density deuterium and helium: ab initio studies

WANG Cong HE Xian-Tu ZHANG Ping[†]

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

Abstract The thermal physical properties of materials such as deuterium and helium, under extreme conditions are of extreme interest in condensed matter physics, plasma physics, astrophysics, and inertial confinement fusion. A brief review is given of recent studies in the warm and hot dense regimes, and the high pressure, low temperature region. The challenges in this research area are also discussed.

Keywords high energy density physics, warm dense matter, hot dense plasmas

1 引言

氘、氦在高能量密度区的物性研究有着重要的理论价值和工程应用背景. 首先, 由于传统能源的供应难以满足今后日益增长的需求, 新能源的探索一直是各国科学研究的重要领域, 目前受控热核聚变是最有希望解决日后能源枯竭问题的新方法之一. 实现受控热核聚变主要有两种途径: 磁约束和惯性约束. 其中惯性约束核聚变应用的反应材料是氢的同位素氘和氦的混合物, 实验上是用强激光冲击氘氦混合物, 形成等离子体, 并利用粒子自身的惯性实现约束^[1]. 另一方面, 氢、氦在极端条件下的性质对于理解行星、恒星内部结构、电磁场的产生有着重要作用, 因此天体物理学领域对于氢、氦在冲击加载过程中的物性也非常关注^[2]. 此外, 氢分子在静高压下会形成具有多种结构的固体相, 其中涉及的基础科学问题在强关联和超导等研究领域都是热点研究方向^[3].

高能量密度区是指能量密度达到 10^{11} J/m^3 , 压

强超过百万大气压的极端条件, 通常存在于惯性约束核聚变中和星体内部, 以及高能粒子束或高能激光实验中. 与高能量密度区紧密相关的是温稠密区, 其密度能够达到十倍固体密度, 温度达到数十电子伏. 材料在温稠密区处于一个介于凝聚态和等离子态之间, 多种粒子(如分子、原子、离子、电子)共存的状态. 材料在宽的温度、密度、压强区域的物理性质难以用单一的凝聚态理论或者等离子体理论来进行研究, 而需要涉及多学科的交叉. 极端条件的实现主要通过冲击实验, 其具体的技术方法有多种, 常见的有: 气炮、高能炸药、磁驱动、高能激光以及核爆实验等. 材料在实验过程中, 会经历凝聚态、温稠密状态、热稠密状态后到达等离子体区^[4].

2 理论研究

极端条件下, 模拟材料物性的经典模拟方法主

* 国家自然科学基金(批准号: 11005012; 51071032)资助项目
2011-06-03 收到

[†] 通讯联系人. Email: zhang_ping@iapcm.ac.cn

要有以下几种:分子间相互作用势法、化学流体变分法、线性混合模型法等.这类方法一般是通过拟合实验上的一些数据(如状态方程、结合能等),给出其需要的参数,并在特定的条件下研究其物理过程.经典模型存在的最明显的缺点是过于依赖于实验数据,难以准确地预测缺乏参数区域的物理性质.近年来,随着计算机技术的飞速发展以及计算软件的优化,纯粹基于量子力学的大规模粒子计算模拟已经成功地应用于高能量密度物理的研究.可以概括为:玻恩-奥本海默方法(BOMD或QMD)、量子朗之万方法(QLMD)、Car-Parrinello方法(CPMD),以及路径积分方法(PIMC)^[5-8].BOMD应用有限温度密度泛函理论处理电子与离子的相互作用,由量子力学计算得到原子受到的力后,原子按照牛顿方程运动.QLMD方法中引入朗之万方程,在多粒子体系中考虑了电子与离子之间的碰撞.CPMD是把电子波函数的演化与原子核的运动写成统一的拉格朗日方程,原子核是经典粒子,符合牛顿方程运动规律.PIMC中原子核的运动方式是纯粹的“量子”方式,即多条路径都有一定的几率分布.

2.1 温稠密气的绝热冲击物性

直接的精确测量热稠密等离子体状态方程存在一定的困难,主要是因为高温、高压、高密度的条件难以实现,目前的实验数据集中在温稠密区.冲击实验主要可以分为绝热冲击和等熵冲击两类,冲击压强可以达到约300GPa.绝热冲击过程满足雨贡纽关系:

$$(E_0 - E_1) + \frac{1}{2}(V_0 - V_1)(P_0 + P_1) = 0,$$

其中 E, V, P 分别对应体系的内能、体积和压强,下标0和1分别表示冲击的初态和末态.雨贡纽关系是由孤立体系冲击加载过程中的粒子数、能量、动量守恒定律导出的.

气炮、高能炸药、磁驱动等方法的实验精度较高,但是采用这些方法能够达到的最大压强约为100GPa,这类实验结果表明,氙在单次冲击压缩过程中的雨贡纽曲线在100GPa以下时存在拐点,对应的最大压缩比为4.3左右,相应的转变压强为40—50GPa^[9-11].高能激光的实验研究结果表明,其最大压缩比在压强为100GPa以下时为4.5,而压强在100—200GPa之间时,最大压缩比在5到6之间^[12,13].从理论上讲,线性混合模型、化学模型等经典方法能够对氙在冲击压缩状态下的物态方程进行定性的描述,但是其研究结果与实验数据相差较大^[14,15];基于密度泛函理论的第一原理方法能够比

较好地给出氙在100GPa以下的物态方程,同时计算出最大压缩比为4.5左右,相应的转变压强为50GPa左右,但是当压强在100GPa以上时,物态方程描述就不够准确;最近,路径积分蒙特卡罗方法能够给出氙在冲击过程中的最大压缩比在5到6之间^[16],但是其具体数据与实验符合得不好.通过分析总结此前的理论与实验研究结果,同时考虑到电子电离对氙在极端条件下物态方程的影响,我们引入萨哈(Saha)方程,对电子电离效应进行描述,修正了第一原理分子动力学的计算结果^[17].我们对300多个状态(不同温度、密度)点进行第一原理分子动力学模拟,给出了10—300GPa区间的雨贡纽曲线(如图1).计算结果表明,在压强较低时(小于70GPa),雨贡纽曲线的最大压缩比为4.5,相应的转变压强为40GPa,与此前的理论和实验研究结果相符合.随着压强和温度的增加,氙逐渐变成原子形态,雨贡纽曲线趋近于理想单原子分子形态.在考虑电子电离的条件下,雨贡纽曲线随着压强的增加向着增大压缩比的方向移动,最终在200GPa左右达到最大值,数值为5.

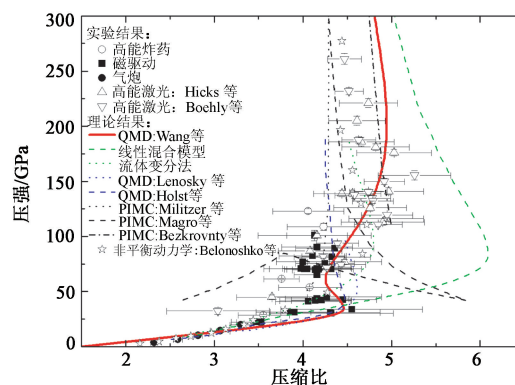


图1 氙在绝热冲击过程中的雨贡纽曲线

状态方程的计算结果表明,量子力学的计算能够很好地模拟极端条件下氙的动力学特征,进一步,利用量子力学线性响应理论可以计算冲击体系的动态电导,进而可以计算介电函数以及光反射率,相关的理论可以参考文献^[17].根据久保-格林伍德(Kubo-Greenwood)公式可以计算沿着雨贡纽曲线上点的动态电导,其中静态电导是动态电导当中的频率趋近于0时的数值.对应不同的雨贡纽点,一般选取体系平衡状态下30个轨迹点分别进行计算,对计算结果求平均值后,把静态电导示于图2中.从图2可以看出,静态电导在20—40GPa之间有很快的上升,在大约40GPa时,达到了约 $10^3(\Omega/\text{cm})^{-1}$ 量级(标准的金属电导),这与实验结果相一致.发生在接近

最大压缩比处,相应的体系基本上是以原子形态存在,此时原子之间的距离很近,使得原本没有重叠的电子发生重叠,同时温度效应开始显现出来,电子能级受到温度的作用而展宽是造成非金属—金属转变的主要原因。

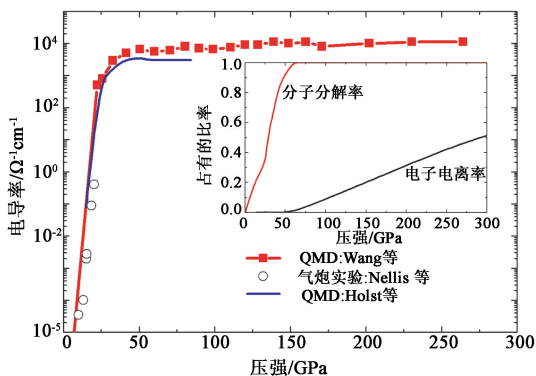


图2 氢在绝热冲击过程中的电导率随压强的变化关系(插图为相应的分子分解率与电子电离率)

进一步可以给出波长为 808nm 时的光反射率沿着两贡纽曲线随着压强的变化关系. 总体来说,反射率从 0.05 变到 0.6,这种变化主要是因为随着压强的增加,分子流体逐渐转变为原子流体而导致的,此时原子之间的键和作用非常强. 反射率在压强达到 40GPa 以后就稳定在 0.5—0.6 之间(见图 3),与实验结果相一致^[18].

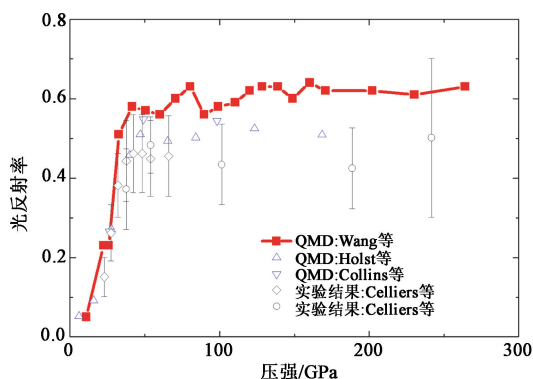


图3 氢在绝热冲击过程中的对应波长为 808nm 时的光反射率随压强的变化关系

2.2 热稠密氢、氦等离子体的计算

理想的聚变反应方程为



因此,氢、氘、氦及其混合物在密度达到 $\sim 10^2 \text{g/cm}^3$ 和温度达到 $10^3 - 10^4 \text{eV}$ 时的物理性质都是惯性约束聚变工程上关心的内容. 在直接驱动模式下,氘氚靶包裹层对强激光的吸收效率,包裹层的消融,界面处的各种动力学不稳定性问题(如:包裹层—氘氚靶界面,氘氚固体层—氘氚流体层界面,以及热点的扩

散等)^[19-21],都与状态方程和电子热导直接相关。

标注等离子体的状态可以应用 2 个无量纲参数:离子—离子耦合系数 Γ_{ii} 和简并系数 θ . 通常把离子之间的平均静电势能与其平均动能的比值定义为离子—离子耦合系数 ($\Gamma_{ii} = Z^2 / k_B T a$),其中 Z^* 是离子电荷, a 是离子间平均距离. 简并系数定义为体系温度与费米温度的比值,即 $\theta = T / T_F$, $T_F = (3 / \pi^2 n_e)^{2/3} / 3$,其中 n_e 是电子密度. 研究密度为 $\sim 10^2 \text{g/cm}^3$,温度达到 10^3eV 的体系一般是从强耦合区域完全简并的状态演化到弱耦合区域部分简并的状态。

基于平面波的第一原理分子动力学方法为了节省计算量,会采用具有一定截断半径的原子赝势,这样可以减少平面波的展开数量. 这种近似在研究通常条件下的凝聚体没有任何问题,但是研究超高密度的材料时会遇到原子之间的距离过近以致于原子的赝半径发生交叠,导致计算方法失效. 为了克服这种困难,最近发展了短截断半径 ($r_c = 0.001 a. u.$) 的原子库仑势以取代通常的原子赝势,代价是需要更多的计算量. QMD 方法一般能够计算到约 300eV,更高的温度会产生大量的激发能级,使计算量大增,即使是现在的计算能力也难以满足需求. 因此,对于更高的温度,现在通常是采取自由轨道基分子动力学方法 (OFDFT),在最近的工作中^[22],我们用此方法计算了温度达到 1000eV 的氢和氦的状态方程 (见图 4).

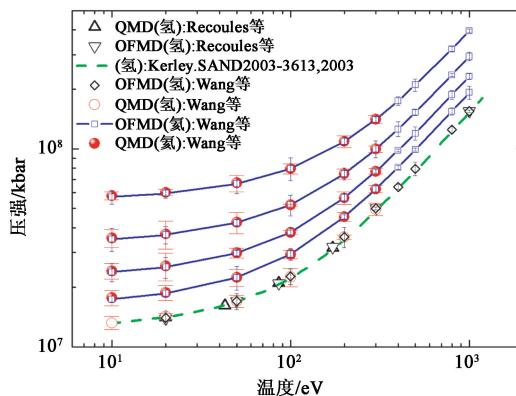


图4 氢 (80g/cm^3) 和氦 ($400 - 800 \text{g/cm}^3$) 的压强随温度的变化关系

电子热导可以通过线性响应理论来计算,相关的理论叙述可以参考文献^[22]. 图 5 给出了几种能够计算高密度等离子体电子热导的模型,下面分别简述各种模型的特点以及适用条件. 在惯性聚变理论设计中,常用的针对电子热导的理论模型有 Hubbard 模型, Lee - More 模型和 Spitzer 模

型^[23-25]. Hubbard 模型考虑完全费米简并的体系, 在玻恩近似下, 电子可认为是独立的平面波, 这种模型对于温度高于费米温度的部分简并区不适用. 离子构型通常采用德拜模型或者是单组分等离子体模型. Lee-More 模型使用一些经验公式来描述电子在固体、液体或者等离子体中的寿命, 但是这类经验公式一般难以模拟从凝聚体到等离子体之间的过渡区域的性质. Spitzer 模型大致与 $T^{5/2}$ 成正比, 在温度高于费米温度时, 第一原理的计算结果和 Lee-More 模型同时与 Spitzer 模型趋于一致. 自洽平均原子位置模型 (SCAALP)^[26] 也是基于有限温度密度泛函理论来计算电子传导系数, 因而给出的结果与第一原理分子动力学的结果相符合. 在图中, 我们同时给出了氢、氦和氘的电子热导系数.

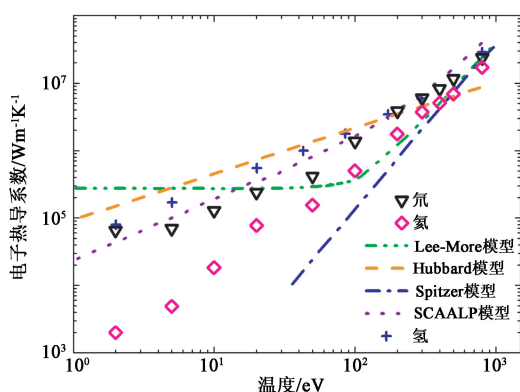


图5 氢(80g/cm³)、氦(320g/cm³)和氘的电子热导系数随温度的变化关系

经典维德曼-弗兰兹 (Wiedemann-Franz) 理论定义了洛伦兹系数为 $L = \frac{K}{\sigma T}$. 在简并区, L 为 2.44×10^{-8} ; 在非简并区, L 为 1.18×10^{-8} . 但是, 在介于完全简并与完全非简并之间的过渡区就难以用电子热传导系数直接确定电子电导. 第一原理能够直接计算出电子电导和电子热导, 反推出来的洛伦兹系数能够实现经典模型与量子力学的对照 (见图 6). 随着简并系数从 0.01 变化到大于 1, 相应的洛伦兹系数也从完全简并的 2.44×10^{-8} 向着完全非简并的方向移动.

氘、氦在高能量密度区物性的研究也有相当一部分工作应用路径积分蒙特卡罗方法. Militzer 等人^[27,28] 陆续研究了氘在温稠密区、热稠密区的冲击雨贡纽曲线, 同时应用玻恩-奥本海默方法与路径积分方法相结合的方法研究了氦的雨贡纽曲线, 给出了非常有意义的结果. 袁建民研究组采用量子朗之万方法研究了氢、氦及其混合物在高能量密度区

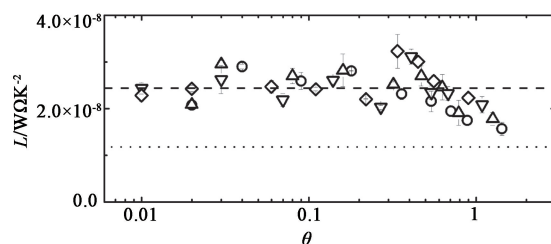


图6 氢(400—800g/cm³)的洛伦兹系数 L 随简并系数 θ 的变化关系

的状态方程以及电子结构, 揭示了在第一原理分子动力学计算中考虑电子-离子碰撞效应的新的物理内涵^[8,29,30], 在国际上产生了重要的影响.

2.3 流体氢的一阶相变

氢在高压流体区一般存在多种相变, 例如: 分子流体-原子流体转变, 及与之伴随的非金属-金属转变, 原子流体之间的非金属-金属转变, 以及在高温区的凝聚体-等离子体相变. 其中非金属-金属相变是最受关注的一类问题. 流体中的非金属-金属转变可能造成一阶相变的看法是在 70 年前由朗道和 Zeldovich 在研究水银的过程中首次提出的^[31]. 与此相类似, 流体氢中也可能存在一阶相变. 早期使用化学方法在这个领域进行了大量的研究, 基本上明确了一阶相变发生在 10000—15000K, 相应的压强为 50GPa^[32]. 引入泡利阻挡效应之后, 相变的温度降低为 6450K^[33]. Weir 等人于 1996 年^[34] 在 2500K 和 140GPa 条件下首次从实验上观测到流体金属氢, 但是要确定其相图需要进行更加细致的实验工作, 例如, 进行等熵压缩或者激光加热的静压实验, 来确定相变条件, 但是这类工作目前仍然比较匮乏. 在理论方面, Morales 研究组应用量子蒙特卡罗方法系统地确定了液体间的一阶相变^[35]. Redmer 研究组于 2010 年应用玻恩-奥本海默方法系统地研究了流体氢的非金属-金属转变^[36], 通过计算大量不同温度和密度环境下的状态方程以及电导率, 确定了流体氢的一阶相变过程.

2.4 高压条件下氢的熔化曲线

氢作为元素周期表中的第一号元素, 在通常条件下形成简单的双原子分子, 但是与其同一主族的其他元素 (如 Li, Na, K 等) 相比, 氢又是非常特殊的元素, 因为只有氢是非金属. 人们很早就猜想, 氢在足够高压的条件下能够转变成与碱金属相类似的结构与物性. 因此, 氢在高压、低温条件下的固-固相变以及熔化曲线具有重要的研究价值. 目前的静高压实验能够达到约 300GPa 的压强^[37], 在这种条件下, 氢依然具有非金属性. 在理论方面, 氢在高压下

的相变可以由基于第一原理的随机结构搜索技术来研究, Pickard 等人研究了氢在压强达到 500GPa 的固体结构^[3]。在熔化曲线方面, Bonev 等人应用 Car-Parrinello 方法研究了氘在压强达到 200GPa 时的熔化行为^[7], 指出其熔点在 90GPa 时达到最大值, 随后熔点开始下降。压强高于 200GPa 时的熔化行为的研究仍然在发展当中, 其中最大的挑战在于, 是否存在一个压强点, 使得氢的熔点为 0K, 此时的氢是否是超导或者超流的状态? 如果继续增加压强, 其熔点是否会重新上升, 以及此后体系的结构与物性是否会发生新的变化, 氢在高压低温条件下存在许多具有挑战性的新物理特性, 等待人们继续探索。

3 结束语与展望

综上所述, 高能量密度物理的研究充满了挑战。在低温高压区, 强关联效应可能导致体系成为超导性或者超流性, 低温零点振动效应也是需要仔细考虑的问题。在流体区, 传统的密度泛函理论会低估体系的电子带隙, 预测的非金属-金属转变要比实际情况更加容易实现, 因此, 精确计算电导的理论方法亟待发展。在冲击加载过程中, 会涉及分子、原子、离子、电子等粒子的混合体系研究, 如何精确而又定量地测量各种粒子在复杂环境下的能量以及压强等参数至关重要。超高密度、高温等离子体的模拟, 尤其是达到聚变条件的材料物性模拟, 无论在理论还是实际工程应用上都是非常必要的。

高能量密度物理是一门新兴学科并充满挑战, 它所涉及的领域不仅包括了静高压、高能粒子束、强激光等实验技术, 还涉及到惯性约束聚变等国际大型工程, 同时也是凝聚态物理、等离子体物理以及天体物理等领域关注的重点内容。高能量密度物理的发展必将拓展出新的交叉研究领域, 其内涵将继续得到丰富。

参考文献

- [1] Atzeni S, Meyer-ter-Vehn J. *The Physics of Inertial Fusion*. New York: Oxford University Press, 2004
- [2] Lorenzen W, Holst B, Redmer R. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 102: 115701
- [3] Pickard C J, Needs R J. *Nature Phys.*, 2007, 3: 473
- [4] Nellis W J. *Rep. Prog. Phys.*, 2006, 69: 1479
- [5] Holst B, Redmer R, Desjarlais M P. *Phys. Rev. B*, 2008, 77: 184201
- [6] Car R, Parrinello M. *Phys. Rev. Lett.*, 1985, 55: 2471
- [7] Bonev S A *et al.* *Nature (London)*, 2004, 431: 669
- [8] Dai D Y, Hou Y, Yuan J M. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 104: 245001
- [9] Nellis W J *et al.* *J. Chem. Phys.*, 1983, 79: 1480
- [10] Boriskov G V *et al.* *Phys. Rev. B*, 2005, 71: 092104
- [11] Knudson M D *et al.* *Phys. Rev. B*, 2004, 69: 144209
- [12] Boehly T R *et al.* *Phys. Plasmas*, 2004, 11: L49
- [13] Hicks D G *et al.* *Phys. Rev. B*, 2009, 79: 014112
- [14] Ross M. *Phys. Rev. B*, 1998, 58: 669
- [15] Juranek H, Redmer R. *J. Chem. Phys.*, 2000, 112: 3780
- [16] Magro W R *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 76: 1240
- [17] Wang C, He X T, Zhang P. *J. Appl. Phys.*, 2010, 108: 044909
- [18] Celliers P M *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 84: 5564
- [19] Hammel B A *et al.* *J. Phys. Conf. Ser.*, 2008, 112: 022007
- [20] Lobatchev V, Betti R. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 85: 4522
- [21] Gauthier P, Chaland F, Masse L. *Phys. Rev. E*, 2004, 70: 055401(R)
- [22] Wang C, He X T, Zhang P. *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 106: 145002
- [23] Hubbard W B. *Astrophys. J.*, 1966, 146: 858
- [24] Spitzer L, Härm R. *Phys. Rev.*, 1953, 89: 977
- [25] Lee Y T, More R M. *Phys. Fluids*, 1984, 27: 1273
- [26] Faussurier G *et al.* *Phys. Plasmas*, 2010, 17: 052707
- [27] Militzer B, Ceperley D M. *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 85: 1890
- [28] Militzer B. *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 97: 175501
- [29] Dai D Y, Hou Y, Yuan J M. *The Astrophysical Journal*, 2010, 721: 1158
- [30] Dai D Y, Hou Y, Yuan J M. *High energy density physics*, 2011, 7: 84
- [31] Landau L, Zeldovich J. *Acta Physicochim. URSS*, 1943, 18: 194
- [32] Holst B, Nettelmann N, Redmer R. *Contrib. Plasma Phys.*, 2007, 47: 368
- [33] Ebeling W *et al.* *Contrib. Plasma Phys.*, 2008, 48: 670
- [34] Weir S T, Mitchell A C, Nellis W J. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 76: 1860
- [35] Lin F *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 103: 256401
- [36] Lorenzen W, Holst B, Redmer R. *Phys. Rev. B*, 2010, 82: 195107
- [37] Loubeyre P, Occelli F, LeToullec R. *Nature (London)*, 2002, 416: 613