第 21 卷 第 12 期　　物 理 学 报　　Vol. 21, No. 12
1965 年 12 月　　ACTA PHYSICA SINICA　　Dec., 1965

金属氢費米能的变分法計算*

李 宝 牛

用 Wigner-Seitz 方法计算金属氢的结合能时，要求周期性氢原子场中波函数具有下列形式：

$$\psi_k = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_k = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}(f + i\mathbf{k}\cdot\nabla g), \tag{1}$$

其单电子能量为 $E(k)$，然后再对所有占据态求平均．在以等体积原子球近似原子多面体时，在球半径 R 处有边界条件（由 u_k 的周期性质得到）

$$\left(\frac{df}{dr}\right)_{r=R} = 0, \quad (\nabla g)_{r=R} = 0. \tag{2}$$

能量平均为

$$E = \frac{\int_0^{k_{\max}^3} E(k)d(k^3)}{k_{\max}^3}, \tag{3}$$

其中费米球半径 $k_{\max}$ 很容易由相宇体积决定：

$$2\frac{\frac{4\pi}{3}k_{\max}^3}{(2\pi)^3}\cdot\frac{4\pi}{3}R^3 = 1, \quad 即 \quad k_{\max} = \frac{\sqrt[3]{9\pi/4}}{R}. \tag{4}$$

在具体数值计算时，我们可以将 $k_{\max}^3$ 分为五等分，而将(3)式用数值积分

$$E = \frac{3}{5}\left\{\frac{1}{8}E_0 + \frac{3}{8}E_1 + \frac{3}{8}E_2 + \frac{1}{8}E_3\right\} + \frac{2}{5}\left\{\frac{1}{6}E_3 + \frac{4}{6}E_4 + \frac{1}{6}E_5\right\} \tag{5}$$

代替，其中 E_n 相当于 $k = k_n \equiv \sqrt[3]{\frac{n}{5}}k_{\max}$ 的 $E(k)$．

对于金属氢，哈密顿量比较简单，用原子单位有

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r}. \tag{6}$$

我们可以用变分法求 $E(k)$：

$$E(k) = \min[I] \equiv \min\left[\frac{\int\psi_k^* H\psi_k d\tau}{\int\psi_k^*\psi_k d\tau}\right], \tag{7}$$

此处对原子球体积积分．为满足边界条件(2)，可取尝试函数

$$f = \mathrm{ch}\frac{\alpha}{2}(R - r), \quad \nabla g = C\mathbf{r}\,\mathrm{sh}\frac{\alpha}{2}(R - r). \tag{8}$$

将(8)，(1)代入(7)式，而令 $x \equiv \alpha R$，得

* 1964 年 10 月 26 日收到．

$$I=\frac{1}{2}k^2+\frac{1}{Q}\left\{\frac{1}{R^2}\left[\frac{x^2}{8}\left(-2x-\frac{1}{3}x^3+2\,\mathrm{sh}\,x\right)+\frac{C}{3}k^2R^2\left(-6-3x^2-\frac{1}{4}x^4+6\,\mathrm{ch}\,x\right)+\right.\right.$$
$$\left.+\frac{C^2}{6}k^2R^2\left(-6x-x^3+\frac{1}{20}x^5+6\,\mathrm{sh}\,x\right)\right]-$$
$$\left.-\frac{1}{R}\left[x\left(-1+\frac{1}{2}x^2+\mathrm{ch}\,x\right)+\frac{C^2k^2R^2}{3x}\left(-6-3x^2-\frac{1}{4}x^4+6\,\mathrm{ch}\,x\right)\right]\right\},\qquad(9)$$

$$Q=\left(-2x+\frac{1}{3}x^3+2\,\mathrm{sh}\,x\right)+\frac{C^2k^2R^2}{3x^2}\left(-24x-4x^3+24\,\mathrm{sh}\,x-\frac{1}{5}x^5\right),\qquad(10)$$

此处 kR 及 R 均给定，参数 α，C 由极值条件

$$\frac{\partial I}{\partial\alpha}=0,\qquad\frac{\partial I}{\partial C}=0\qquad(11)$$

确定．数值 E 的结果见表 1.

表　1

R	E_0	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	E	$E(\sqrt{\overline{k^2}})$
0.50	−3.0551	−0.5444	0.9362	2.1745	3.2795	4.2950	1.3279	1.3560
0.75	−2.0581	−0.9434	−0.2894	0.2589	0.7488	1.1974	−0.1156	−0.1035
1.00	−1.5613	−0.9374	−0.5714	−0.2649	0.0084	0.2593	−0.4746	−0.4671
1.25	−1.2650	−0.8694	−0.6363	−0.4420	−0.2639	−0.1104	−0.5740	−0.5704
1.50	−1.0690	−0.7967	−0.6375	−0.5045	−0.3863	−0.2782	−0.5959	−0.5923
1.75	−0.9308	−0.7337	−0.6189	−0.5233	−0.4386	−0.3614	−0.5893	−0.5864
2.00	−0.8288	−0.6812	−0.5956	−0.5247	−0.4620	−0.4053	−0.5740	−0.5715
2.50	−0.6912	−0.6035	−0.5536	−0.5127	−0.4772	−0.4454	−0.5417	−0.5395
3.00	−0.6074	−0.5543	−0.5250	−0.5016	−0.4816	−0.4639	−0.5188	−0.5169
3.50	−0.5564	−0.5258	−0.5094	−0.4961	−0.4855	−0.4758	−0.5061	−0.5050

从表中我们看出，金属氢在 $R=1.5a_0$ 附近有一能量极小 $0.596\frac{e^2}{a_0}$（对应的理论密度等于 0.80 克/厘米^3，结合能为 59.9 千卡/克分子），比 Wigner 和 Huntington 的结果[1] $0.578\frac{e^2}{a_0}$（对应于结合能为 48.7 千卡/克分子．）稍强．

我们用变分法又计算了相当于 k 的均方根 $\sqrt{\overline{k^2}}=\sqrt{\frac{3}{5}}k_{\max}$ 的能量 $E(\sqrt{\overline{k^2}})$，数据列于表的最后一列．结果与(5)式所得接近，说明可以作为一种简便的变分计算．

参　考　文　献

[1] Wigner, E. and Huntington, H. B. *J. Chem. Phys.* **3** (1935), 764.