

TF (或 TFD) 模型中原子的 边界势及状态方程

程开甲¹⁾ 樊启科 高占鹏

(西北核技术研究所)

1982年8月5日收到

提 要

本文应用 TFD 方法计算了电子的密度分布,应用维里定律计算了压力,指出固体中原子边界上对一个电子所受的位能不应该是零,严格推导证明,此值约接近于 $-e^2/r_0$,相当于电子的自能. 考虑这一项后,计算出的压力值比以前大大改善,特别是低压部分明显下降. 根据这一考虑,本文计算了 U, Pb, Au, Ag, Cu, Fe, Al, K, Na, Li 等元素压缩度从 1 到 10 的冷压状态方程. 所得结果,其高压部分和一般的 TFD 给出的接近;低压部分与实测值符合较好. 如对 U 和 Ag,其理论值与实测值相当一致,得到了 $P(v_0) \approx 0$ 的理想结果.

对低 Z 元素,能带理论与 TF 模型有较大差别,这个差别主要是由于周期场对靠近边界的电子的作用引起的,把这个作用称为赝势. 由于赝势的引入,计算结果十分理想,与实测值的误差均在 10% 左右.

在数值计算方法上也作了改进²⁾,由于采用了新的变量替换,变换后的 TFD 方程所具有的两个边界条件在数值积分中很容易满足,其计算精度比以往提高三个量级.

一、前 言

Thomas^[1] 把费密统计应用于处理原子问题与 Hartree-Fock 自洽法相比,虽然精度差一些,但方法简单,物理图象清楚,使用方便. 许多作者应用统计理论计算了物质的状态方程,其中以 Latter^[2] 的计算最为详细. 计算结果表明,对原子序数较大的元素或高压区是成功的,但在低压区比实测值高达一个数量级以上. Dirac^[3] 对 TF 理论加了交换能的修正,称为 TFD 模型,Metropolis 和 Reitz^[4] 给出了 24 种元素的 TFD 数值解. 从给出的结果来看,虽然 TFD 方法使压力降低了一些,但低压仍比实测值高得多. 后来又有许多作者^[5-8]做了诸如量子和相关效应等修正,但所有这些修正均未改变低压远高于实测值的问题. 本文认为,产生这些问题的实质在于:当应用维里定理求原子边界上的压力时,其边界上的位能不应该取成零.

本文作者之一 1958 年指出^[9],TF 统计是把原子内的 Z 个电子一并加以统计而求出

1) 南京大学兼任教授.

2) 这部分是樊启科做的.

原子内各点的电荷密度。由此电荷密度求边界上的位能时, 应注意到此位能是指一个给定的电子在原子核及其它电子所产生的位场中具有的能量, 具体地说是 $(Z - 1)$ 个电子和核 (Z 个正电荷) 与这个给定的电子相互作用产生的能量。本文经详细推导证实, 在原子的边界 r_0 处电子所受的位能接近于

$$W(r_0) = -\frac{e^2}{r_0} n(r_0). \quad (1)$$

(详细推导见下一节。)此值相当于电子的自能, 其中 $n(r_0)$ 为电子的分布密度。

我们知道, 电子的分布密度 $n(r)$ 是根据泊松方程

$$\nabla^2 V(r) = 4\pi e \cdot n(r) \quad (2)$$

和边界条件

$$\begin{aligned} rV(r) &= eZ \quad r \rightarrow 0, \\ \frac{\partial n(r)}{\partial r} &= 0 \quad r = r_0 \end{aligned} \quad (3)$$

求出的, 这无疑是准确的, 因为 Wigner-Seitz 球内对称分布的位 $V(r)$ 严格遵守泊松方程。(3)式的第二边界条件也可以写成 $V'(r) = 0$, 但这并不意味着 $V(r_0) = 0$ 。因此原子边界处位等于零是不必要的, 而且导致了难以与实际相符的结果。

Herman 和 Skillman^[10]在“原子结构计算”一书中指出: 当电子离原子核很远时, 则该电子的位能不是零, 应为 $-e^2/r$ 。他们认为, 当 r 很大时, 用自由电子近似得到的交换能公式

$$W_{ex} = -6 \left[\frac{3}{8\pi} \rho(r) \right]^{1/3} \quad (4)$$

已不适用。因此也就不能把总交换能中的自交换部分与电子的自库仑能完全抵消。

Hartree-Fock-Slater 方程可写成如下形式:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\lambda(\lambda+1)}{r^2} + W(r) \right] P_{n\lambda}(r) = E_{n\lambda} P_{n\lambda}(r), \quad (5)$$

其中 $W(r)$ 为核的库仑势、总电子的库仑势和交换势的和, 即

$$\begin{aligned} W(r) &= -\frac{2Z}{r} + \frac{2}{r} \int_0^r \sigma(t) dt + 2 \int_r^\infty \sigma(t) dt \\ &\quad - 6 \left[\frac{3}{8\pi} \rho(r) \right]^{1/3}. \end{aligned} \quad (6)$$

Z 为原子序数, $\rho(r) = (4\pi r^2)^{-1} \sigma(r)$, 为球形平均的总电子的电荷密度。(4)–(6)式全部采用了原子单位。从(6)式直接看出, 当 r 足够大时, 前两项抵消, 第三项为零, 只剩下最后一项, 这一项仅依赖于 $\rho(r)$, r 变大时, $\rho(r) \rightarrow 0$, 因而 $W(r) \rightarrow 0$ 。但是, 这是不正确的。Herman 和 Skillman 认为, 此时电子应受到一个带有单位正电荷的位场的作用, 其势能为 $-e^2/r$ 。Herman 和 Skillman 指出的这一项实际上就是本文指出的原子边界上的位能。本文认为, 不仅当 r 很大时, 原子边界上的位能为 $-e^2/r_0$, 而且对任何 r 来说, 原子边界上一个电子所受的位能也应该是一 e^2/r_0 , 只是当 r 小时, 此值与总能相比可以忽略不计。Herman 和 Skillman 对 r 足够大时位能 $W(r)$ 的修正与实际情况很符合, 至今一些原子结构的计算仍然引用。不过其缺点是当 $r = r_1$ 时, $W'(r)$ 是不连续的。这

里所指的 r_1 是 $W(r) = -e^2(Z - N + 1)/r$ 的那个 r 值, N 为原子或离子中的电子数, 本文的讨论克服了这个缺点.

由于 TF 理论要求边界上电子密度 $n(r)$ 连续, 即

$$\left. \frac{\partial \phi^2(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \right|_{r=r_0} = \left. \frac{\partial \phi^2(-\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}} \right|_{r=r_0}, \quad (7)$$

亦即密度的周期性. 但它满足不了周期场对波函数的要求

$$\left. \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \phi(\mathbf{r}) \right|_{r=r_0} = \left. \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \phi(-\mathbf{r}) \right|_{r=r_0} \quad \text{及} \quad \phi(\mathbf{r}_0) = \phi(-\mathbf{r}_0). \quad (8)$$

显然(8)式成立, 则(7)式必然成立; 反之则不然. 这说明 TF 理论不能描述原子边界上周期场对电子的作用. 为此, 本文在原子的边界上引入了一个赝势项, 其形式为

$$W_{ps}(\mathbf{r}_0) = \frac{Ae^2}{r_0} n(\mathbf{r}_0), \quad (9)$$

其中 A 为待定常数, 其确定办法在第三节说明. 按本文的上述考虑, 那么电子在原子边界 r_0 处所受的总位能应为

$$E_{\text{pot}} = - \frac{(1-A)}{r_0} n(\mathbf{r}_0) e^2. \quad (10)$$

因此, 当我们用维里定律(对一个单独电子平均时)求原子边界上的压力时, 应为

$$P = \frac{2}{3} \frac{E_{\text{kin}}}{v} - \frac{(1-A)}{3} \frac{e^2}{r_0} n(\mathbf{r}_0), \quad (11)$$

其中 E_{kin} 为电子的动能, $v = 4\pi r_0^3/3$ 为原胞的体积, $n(\mathbf{r}_0)$ 为边界上的电子密度. 所以, 考虑电子交换效应的压力表示式变成

$$P = P_{\text{TFD}} - \frac{(1-A)}{3} \frac{e^2}{r_0} n(\mathbf{r}_0). \quad (12)$$

本文用上式对十种金属元素的冷压状态方程进行了计算, 计算结果与实测值符合相当好, 误差均在 10% 左右.

二、原子边界上的位势求法

1. 电子的波函数为 Hartree-Fock 的情况

假定原子内有 Z 个电子, 根据泡利不相容原理, 则 Z 个电子组成的反对称波函数为

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{Z!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{r}_1) \varphi_1(\mathbf{r}_2) \cdots \varphi_1(\mathbf{r}_Z) \\ \varphi_2(\mathbf{r}_1) \varphi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \varphi_2(\mathbf{r}_Z) \\ \vdots \\ \varphi_Z(\mathbf{r}_1) \varphi_Z(\mathbf{r}_2) \cdots \varphi_Z(\mathbf{r}_Z) \end{vmatrix}, \quad (13)$$

原子边界上的电子 L 受到原子内其它 $(Z-1)$ 个电子及原子核 Ze^+ 的作用, 即

$$W_L = \sum_i' \frac{e^2}{r_{Li}} - \frac{Ze^2}{r_L}, \quad (14)$$

原子内的电子与边界上电子 L 的位分布密度为

$$\Delta W_{Lj} = \sum_j^{Z-1} \frac{e^2}{r_{Lj}} \Phi^* \Phi d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_Z, \quad (15)$$

L 电子的总位能:

W_L 的第二项很简单, 暂先计及第一项

$$\begin{aligned} U_L &= \int \cdots \int \sum_j' \frac{e^2}{r_{Lj}} \Phi^* \Phi d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_Z \\ &= \sum_j^{Z-1} \int \cdots \int' \frac{e^2}{r_{Lj}} \Phi^* \Phi d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_Z, \end{aligned} \quad (16)$$

Σ' 表示求和不包括 L . 把求和号中的波函数 Φ^* 及 Φ 按第 j 列及第 L 列二阶子式展开, 其展开是子式与其它余式(与第 j 个电子和第 L 个电子坐标无关)的组合, 共 $(Z-2)!$ 项, 故求和号中积分后为

$$\begin{aligned} U_{Lj} &= \frac{(Z-2)!}{Z!} \int \frac{e^2}{r_{Lj}} \sum_{i < k=2}^Z \left| \frac{\varphi_i^*(\mathbf{r}_j) \varphi_i^*(\mathbf{r}_L)}{\varphi_k^*(\mathbf{r}_j) \varphi_k^*(\mathbf{r}_L)} \right| \cdot \left| \frac{\varphi_i(\mathbf{r}_j) \varphi_i(\mathbf{r}_L)}{\varphi_k(\mathbf{r}_j) \varphi_k(\mathbf{r}_L)} \right| d\mathbf{r}_i, \\ &= \frac{2}{Z(Z-1)} \int \frac{e^2}{r_{Lj}} \sum_{i < k=2}^Z [|\varphi_i(\mathbf{r}_j)|^2 \cdot |\varphi_k(\mathbf{r}_L)|^2 \\ &\quad - \varphi_i^*(\mathbf{r}_j) \varphi_i(\mathbf{r}_L) \varphi_k^*(\mathbf{r}_L) \varphi_k(\mathbf{r}_j)] d\mathbf{r}_i, \end{aligned} \quad (17)$$

在上式积分号内加一项和减一项

$$\frac{1}{Z(Z-1)} \frac{e^2}{r_{Lj}} \sum_{i=1}^Z |\varphi_i(\mathbf{r}_j)|^2 \cdot |\varphi_i(\mathbf{r}_L)|^2,$$

则(17)式变为

$$\begin{aligned} U_{Lj} &= \frac{1}{Z(Z-1)} \int \frac{e^2}{r_{Lj}} \left\{ \left[\sum_{i=1}^Z |\varphi_i(\mathbf{r}_j)|^2 \right] \cdot \left[\sum_{i=1}^Z |\varphi_i(\mathbf{r}_L)|^2 \right] \right. \\ &\quad \left. - \left| \sum_{i=1}^Z \varphi_i^*(\mathbf{r}_j) \varphi_i(\mathbf{r}_L) \right|^2 \right\} d\mathbf{r}_i, \end{aligned} \quad (18)$$

把(18)式代到(16)式, 因为边界上的电子 L 对球内任一电子的作用都可以用(18)式表示, 球内共有 $(Z-1)$ 个电子, L 电子可以是球中的任何一个, 所以共有 $Z(Z-1)$ 个 U_{Lj} , 故边界上任一电子所受到的位能为

$$\begin{aligned} U_L &= \int \frac{e^2}{r_{Lj}} \left\{ \left[\sum_{i=1}^Z |\varphi_i(\mathbf{r}_j)|^2 \right] \cdot \left[\sum_{i=1}^Z |\varphi_i(\mathbf{r}_L)|^2 \right] \right. \\ &\quad \left. - \left| \sum_{i=1}^Z \varphi_i^*(\mathbf{r}_j) \varphi_i(\mathbf{r}_L) \right|^2 \right\} d\mathbf{r}_i. \end{aligned} \quad (19)$$

定义

$$n(r) = \sum_{i=1}^Z |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad \psi_i(\mathbf{r}) = \varphi_i(\mathbf{r}) \eta_i(\sigma), \quad (20)$$

其中 η_i 为自旋波函数, σ 为自旋函数, 满足

$$\int \eta^*(\sigma)\eta(\sigma)d\sigma = 1,$$

所以

$$U_L = \int \frac{e^2}{r_{Lj}} n(\mathbf{r}_j) n(\mathbf{r}_L) d\mathbf{r}_j - \int \frac{e^2}{r_{Lj}} \left| \sum_{i=1}^Z \phi_i^*(\mathbf{r}_j) \phi_i(\mathbf{r}_L) \right|^2 d\mathbf{r}_j. \quad (21)$$

(21)式右端的第一项为

$$\begin{aligned} \int \frac{e^2}{r_{Lj}} n(\mathbf{r}_j) n(\mathbf{r}_L) d\mathbf{r}_j &= n(\mathbf{r}_L) \int \frac{e^2}{r_{Lj}} n(\mathbf{r}_j) d\mathbf{r}_j \\ &= n(\mathbf{r}_L) \cdot e \cdot \int \frac{dQ_j}{r_{Lj}} = \frac{Ze^2}{r_L} n(\mathbf{r}_L), \end{aligned}$$

其中 $dQ_j = n(\mathbf{r}_j) e d\mathbf{r}_j$, dQ_j/r_{Lj} 为球内体电荷 dQ_j 对 L 点的贡献. 若 $n(\mathbf{r}_j)$ 为球形对称, 这正是 TF 统计模型的基本假定, 则可由高斯定理, 球体内总的电荷对 L 的贡献等于球内总电荷集中于中心点, 半径为 r_L 的电位 $Q/r_L = Ze/r_L$.

下面对球形对称, 以及球内各电子的波函数 $\phi_i(\mathbf{r})$ 的特点作一些分析.

$$\begin{aligned} n(r) &= \sum_i \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}), \\ \phi_i(\mathbf{r}) &= \sum \beta_{m_i m} Y_{lm}(\theta, \varphi) f_{nl}(r) \eta_i(\sigma), \end{aligned} \quad (22)$$

其中 $f_{nl}(r)$ 满足

$$(rf_{nl}(r))'' + \frac{8\pi^2 m}{\hbar^2} \left(E_{nl} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{r^2} - W(r) \right) (rf_{nl}(r)) = 0,$$

$$\int |Y_{lm}(\theta, \varphi)|^2 d\Omega = 1 \quad \text{立体角归一化,}$$

$$\int_0^{r_0} f_{nl}^2(r) r^2 dr = 1 \quad \text{对 } r \text{ 的归一化,}$$

$$\int \eta_i^*(\sigma) \eta_i(\sigma) d\sigma = 1 \quad \text{对自旋波函数归一化,}$$

$$\sum_{m_i} \beta_{m_i m}^* \beta_{m_i m'} = \delta_{mm'}.$$

于是(22)式变为

$$\begin{aligned} \sum_i \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) &= \sum_i \beta_{m_i m}^* Y_{lm}^*(\theta\varphi) f_{nl}^*(r) \beta_{m_i m} Y_{lm}(\theta\varphi) f_{nl}(r) \\ &= \sum_{m, l, n} |Y_{lm}|^2 f_{nl}^2(r) = \sum_{l, n} \frac{2l+1}{4\pi} f_{nl}^2(r). \end{aligned}$$

$n(r)$ 为球形对称, 若对每个 $l \neq 0$, ϕ_i 形成满壳层, 虽然对电子自旋方向不受限制, 可以有两个满壳层. 至于为什么球形对称的假定基本上能成立, 则是需要进一步探讨的课题.

对于 W_L 中第二项中积分因子

$$- \int \frac{e^2}{r_{Lj}} \left| \sum_i \phi_i^*(\mathbf{r}_j) \cdot \phi_i(\mathbf{r}_L) \right|^2 d\mathbf{r}_j \text{ 中}$$

$\sum_i \phi_i^*(\mathbf{r}_i) \cdot \phi_i(\mathbf{r}_L)$, 代入 (22) 式得

$$\begin{aligned} \sum_i \phi_i^*(\mathbf{r}_i) \cdot \phi_i(\mathbf{r}_L) &= \sum_{nl} f_{nl}^*(r_i) f_{nl}(r_L) \cdot \left(\sum_m Y_{ml}^*(\theta_i \varphi_i) Y_{ml}(\theta_L \varphi_L) \right) \\ &= \sum_{nl} \frac{2l+1}{4\pi} \cdot P^l(\theta_{iL}) \cdot f_{nl}^*(r_i) f_{nl}(r_L). \end{aligned}$$

对于 $l \neq 0$ 的状态为满壳层, 因此 $f_{nl}(r)$ 只有 r 比较小, $r < r_L$ 贡献比较大; $l = 0$ 除外, 特别是最外层的价电子层中, $f_{n0}(r)$ 在 $r \sim r_L$ 时较大, 这样, 上式中 $l \neq 0$ 的项的贡献只有在 r_i 小时大, 上面的积分因子可以看作一个均匀分布加上内层的小区域的二极矩、四极矩等 $P^l(\theta_{iL})$ 函数. 所以作为零级近似, 略去极矩的影响, 上式积分仍可以用高斯定理, 先求总电荷

$$\int \left| \sum_i \phi_i(\mathbf{r}_i) \phi_i(\mathbf{r}_L) \right|^2 d\mathbf{r}_i,$$

并利用波函数的正交和归一化条件得到

$$\begin{aligned} \sum_i \int |\phi_i(\mathbf{r}_i)|^2 \cdot |\phi_i(\mathbf{r}_L)|^2 d\mathbf{r}_i \\ = \sum_i |\phi_i(\mathbf{r}_L)|^2 \cdot 1 = n(\mathbf{r}_L). \end{aligned} \quad (23)$$

再次利用高斯定理和(23)式, 推得(21)式的第二项为

$$-\int \frac{e^2}{r_{Li}} \left| \sum_i \phi_i^*(\mathbf{r}_i) \phi_i(\mathbf{r}_L) \right|^2 d\mathbf{r}_i = -\frac{e^2}{r_L} n(\mathbf{r}_L), \quad (24)$$

所以

$$U_L = \frac{Ze^2}{r_L} n(\mathbf{r}_L) - \frac{e^2}{r_L} n(\mathbf{r}_L).$$

W_L 的第二项在球面上的位能(即 L 电子受原子核作用的总能)为 $-Ze^2 n(\mathbf{r}_L)/r_L$. 因此, 在球面上电子的总位能为

$$\begin{aligned} W &= \frac{Ze^2}{r_L} n(\mathbf{r}_L) - \frac{e^2}{r_L} n(\mathbf{r}_L) - \frac{Ze^2}{r_L} n(\mathbf{r}_L) \\ &= \frac{e^2}{r_L} n(\mathbf{r}_L). \end{aligned} \quad (25)$$

2. 电子的波函数为 Hartree 的情况

这时波函数为(13)式的对角项乘积. 用完全相同的办法可以导出边界上任一电子受球内其它 $(Z-1)$ 个电子的作用而产生的位能为

$$U_L = \int \frac{e^2}{r_{Li}} \left\{ \sum_{i < k}^Z |\varphi_i(\mathbf{r}_i)|^2 \cdot |\varphi_k(\mathbf{r}_L)|^2 \right\} d\mathbf{r}_i. \quad (26)$$

上式被积函数加一项和减一项

$$\frac{e^2}{r_{Li}} \sum_{i=1}^{Z'} |\varphi_i(\mathbf{r}_i)|^2 \cdot |\varphi_i(\mathbf{r}_L)|^2,$$

则

$$U_L = \int \frac{e^2}{r_{Lj}} \left\{ \left[\sum_{i=1}^Z |\varphi_i(\mathbf{r}_j)|^2 \right] \cdot \left[\sum_{i=1}^Z |\varphi_i(\mathbf{r}_L)|^2 \right] - \sum_{i=1}^Z |\varphi_i(\mathbf{r}_j)|^2 \cdot |\varphi_i(\mathbf{r}_L)|^2 \right\} d\mathbf{r}_j. \quad (27)$$

由(27)式和(20)–(24)式可导出与(25)式相同的结果。

由此可见,边界上电子所受的位能不等于零,而且与交换作用无关。

应当指出的是,我们推导的(25)式为边界上电子与整个原子其它($Z-1$)个电子相互作用产生的位能,它与在第三节中求 TFD 压力时所用到的电子交换能密度无关。交换能密度为

$$E_{\text{ex}} = -\frac{3}{4} e^2 \left(\frac{3}{4} \right)^{1/3} n(r)^{4/3}. \quad (28)$$

它指的是在一个电子“近旁”的交叉积分作用,在自由电子近似下推导出来的,代表一个点上的平均交换能密度,并不是整个原子和电子的交换能。当然许多作者曾对这个式子的可靠性提出过质疑,姑且不问。严格地说,我们所指的交换能应该是费密面上的一个态的有效交换势,与本文中的(25)式无关,它只能是交叉积分中的一部分(在本文的推导中近似地忽略部分)。

实际用(28)及(25)式计算表明

$$P_{\text{ex}} = \left| \frac{1}{3} E_{\text{ex}} \right| < \left| \frac{1}{3} W_L \right| = P_s. \quad (29)$$

说明(28)式并不包括(25)式,即电子的交换产生的压力与电子自能产生的压力是两种不同的机制来源(数据见表8)。

三、数值计算方法及结果

1. Thomas-Fermi-Dirac 方程的数值解法

根据原子的 TFD 统计理论,可以推出绝对零度情况下电子的密度表达式为

$$n(r) = \frac{8\pi}{3h^3} \left\{ \frac{2me^2}{h} + \left[\frac{4m^2e^4}{h^2} + 2mc(V(r) - E_0) \right]^{\frac{1}{2}} \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (30)$$

式中 m 和 e 分别为电子的质量和电子电荷的绝对值, $V(r)$ 为维格纳-赛茨球中与核的距离有关的势, $-eE_0$ 为电子的最大总能量, h 为普朗克常数。

令

$$\mu = a_0 \left(\frac{9\pi^2}{128Z} \right)^{\frac{1}{3}} = 0.88534 a_0 Z^{-\frac{1}{3}}, \quad (31)$$

$$r = \mu x, \quad (32)$$

$$\varepsilon = \left(\frac{3}{32\pi^2} \right)^{\frac{1}{3}} Z^{-\frac{2}{3}} = 0.2117832 Z^{-\frac{2}{3}}, \quad (33)$$

$$V(r) - E_0 + \frac{2me^2}{h^2} = \frac{Ze}{\mu x} \phi(x), \quad (34)$$

由 (30)–(34) 式则得

$$n(r) = \frac{Z}{4\pi\mu^3} \left[\left(\frac{\phi(x)}{x} \right)^{\frac{1}{2}} + \varepsilon \right]^3, \quad (35)$$

其中 Z 为原子序数, a_0 为氢原子的第一玻尔轨道半径, x 是以 μ 为单位的原子的半径.

假定 $V(r)$ 的分布为球形对称, 将 $n(r)$ 和 $V(r)$ 代入泊松方程

$$\nabla^2 V(r) = 4\pi e \cdot n(r), \quad (36)$$

则得出绝对零度情况下非孤立的中心原子的 TFD 方程为

$$\phi''(x) = x \left[\left(\frac{\phi(x)}{x} \right)^{\frac{1}{2}} + \varepsilon \right]^3, \quad \phi(0) = 1, \quad \phi'(x_0) = \phi(x_0)/x_0, \quad (37)$$

其中 x_0 是以 μ 为单位的原子的边界半径.

方程(37)是一个二阶的非线性微分方程. 如果积分步长选择的不好, 数值积分将是不稳定的, $\phi'(x_0)$ 的微小变化将对 $\phi(x_0)$ 和 x_0 产生大的影响, 使得 $\phi'(x_0) = \phi(x_0)/x_0$ 这个条件很难满足, 因而影响了计算精度. Metropolis 等人^[4,11]对方程(37)进行了数值求解, 并给出了一些元素的 TFD 数值解, 但这些数值解的精度较差, 压缩度范围较窄, 当用来计算元素在全压缩度范围内的状态方程时, 这些数据是不够用的. 基于上述原因, 本文把 Latter^[2] 对 TF 方程的数值解法应用到 TFD 方程的数值解中, 对 TFD 方程给出了一个新的数值解法.

令

$$\begin{aligned} w = r/r_0 = x/x_0, \quad eV(r) + \alpha + \frac{2me^4}{\hbar^2} &= \frac{\alpha\varphi(w)}{w}, \\ \alpha = -eE_0, \quad \lambda = \left(\frac{r_0}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{r_0\alpha}{Ze^2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad \mu &= \left(\frac{9\pi^2}{128Z} \right)^{\frac{1}{3}} a_0, \end{aligned} \quad (38)$$

在此新变量替换下, 可以推得

$$\begin{aligned} \varphi''(w) &= a w \left[\left(\frac{\varphi(w)}{w} \right)^{\frac{1}{2}} + \varphi^{\frac{1}{3}}(0) a^{\frac{1}{3}} \varepsilon \right]^3, \\ \varphi'(1) = \varphi(1) &= 1, \quad \varphi(0) = \frac{Ze^2}{\alpha r_0} \end{aligned} \quad (39)$$

及

$$\phi(x) = \frac{\varphi(w)}{\varphi(0)}, \quad \phi(x_0) = \frac{1}{\varphi(0)}, \quad x_0 = a^{2/3} \varphi^{1/3}(0). \quad (40)$$

可以证明, 在 $w = 1$ 附近, $\varphi(w)$ 可以展成如下形式的幂级数:

$$\varphi(w) = w + a \sum_{k=0}^n A_k \left[\frac{(1-w)^{k+2}}{(k+1)(k+2)} - \frac{(1-w)^{k+3}}{(k+2)(k+3)} \right]. \quad (41)$$

将 (41) 式代入方程 (39), 比较方程两端 w 的同幂项系数, 即可得出幂级数展开中的系数 A_k . 对于状态方程的计算, 幂级数取前四项即可. 本文经过详细推导给出了前四项展开的系数为

$$\begin{aligned} A_0 &= (1+b)^3, & A_1 &= 0, \\ A_2 &= \frac{3}{4} a(1+b)^5, & A_3 &= \frac{1}{2} a(1+b)^5, \end{aligned}$$

其中 $b = \varphi^{\frac{2}{3}}(0)a^{\frac{1}{3}}\varepsilon$.

系数 A_k 确定之后,就可以对方程(39)进行数值求解. 由于方程(39)不含 $\varphi(w)$ 的一阶导数,所以本文选用了 Störmer 的数值计算方法. 数值积分中所需要的积分初值可以用(41)式求出. 数值积分从 $w = 1$ 开始,到 $w = 0$ 结束,积分步长 $h = 0.005$.

对每一个 Z ,一旦参量 a 给定,就可以求出方程(39)在闭区间 $0 \leq w \leq 1$ 内的一组数值解 $\varphi(w)$.

由于本文采用了一个新的变量替换,变换后的 TFD 方程的两个边界条件为

$$\begin{aligned}\varphi'(w) &= \varphi(w) = 1 \quad w = 1, \\ \varphi(w) &= \frac{Ze^2}{\alpha r_0} \quad w = 0.\end{aligned}$$

在数值积分过程中,这两个条件很容易满足. 因为数值积分在闭区间进行,积分原点选在 $w = 1$,由(41)式看出,原点的 $\varphi(w) = 1$. 数值积分的终点为 $w = 0$,但是 $\varphi(0)$ 不能根据 $\varphi(0) = Ze^2/\alpha r_0$ 求出,因为 α 和 r_0 是未知的,所以 $\varphi(0)$ 必须迭代求解. 如果 $\varphi(0)$ 满足迭代求解所要求的精确度(本文要求的精确度为 10^{-8}),则认为 $\varphi(0)$ 为最终所求的解. 一旦 $\varphi(0)$ 求出,就可以利用(40)式计算出 $\phi(x)$, $\phi(x_0)$ 及 x_0 ,然后根据 TFD 方程的第二个边界条件 $\varphi(0) = Ze^2/\alpha r_0$ 求出功函数 α ,进而可求出 $V(r)$ 及边界上的电子密度 $n(r_0)$. 由此可以看出,本文对 TFD 方程的数值解法回避了以往在数值解中所遇到的困难,同时也提高了计算精度.

2. 状态方程的计算

按本文第一、二节提出的理论,冷压表示式可写成

$$P = P_{\text{TFD}} + P_s + P_{\text{ps}}, \quad (42)$$

其中 P_{TFD} 为考虑电子交换效应的 TFD 压力; P_s 是考虑到原子边界上的电子的位能不等于零时对压力的贡献; P_{ps} 是赝势对压力的贡献. 这三项可分别表示为

$$P_{\text{TFD}} = \frac{Z^2 e^2}{10\pi\mu^4} \left[\left(\frac{\phi(x_0)}{x_0} \right)^{\frac{1}{2}} + \varepsilon \right]^5 \left\{ 1 - \frac{\frac{5}{4}\varepsilon}{\left(\frac{\phi(x_0)}{x_0} \right)^{1/2} + \varepsilon} \right\}, \quad (43)$$

$$P_s = -\frac{n(r_0)e^2}{3r_0}, \quad (44)$$

$$P_{\text{ps}} = \frac{An(r_0)e^2}{3r_0}. \quad (45)$$

$\phi(x_0)$, x_0 及 $n(r_0)$ 由 TFD 方程的数值解得出.

赝势中的待定常数 A 用下述方法确定:

令

$$P_{\text{TFDS}} = P_{\text{TFD}} + P_s,$$

则

$$P = P_{\text{TFDS}} + \frac{An(r_0)e^2}{3r_0}.$$

如果 $P = P_*$ 为根据 Hugoniot 值换算的某一点的冷压值, 则

$$A = \frac{3r_0(P_* - P_{\text{TFDS}})}{n(r_0)e^2}. \quad (46)$$

P_{TFDS} 可通过理论计算得出.

从(46)式可以看出, 只要选择一个适当的压缩度 $\eta (\eta = v_0/v)$, 其相应的实测压力值

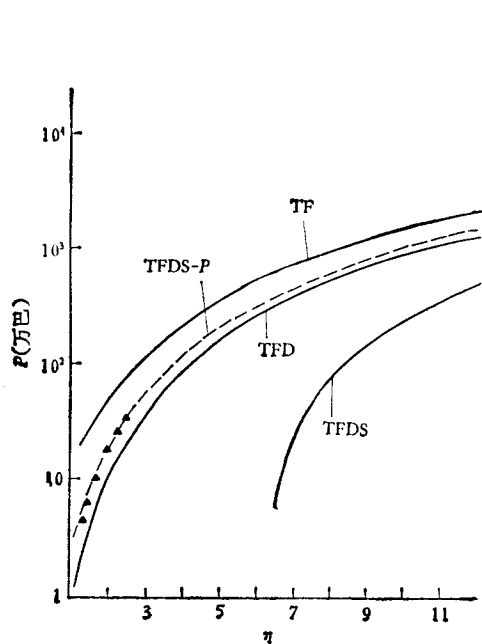


图1 Li 的压力 P 与压缩度 η 关系

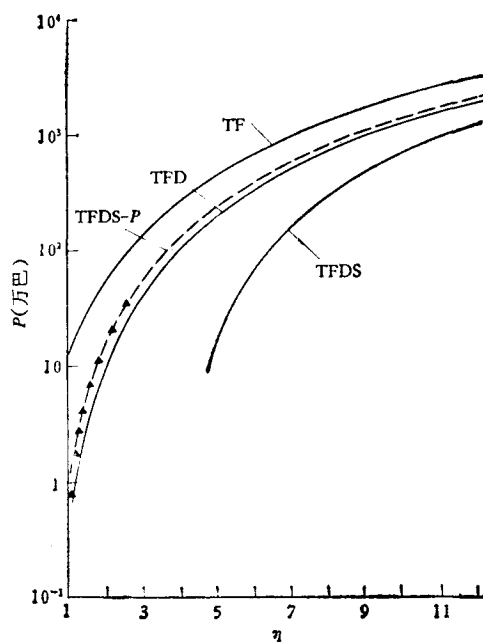


图2 Na 的压力 P 与压缩度 η 关系

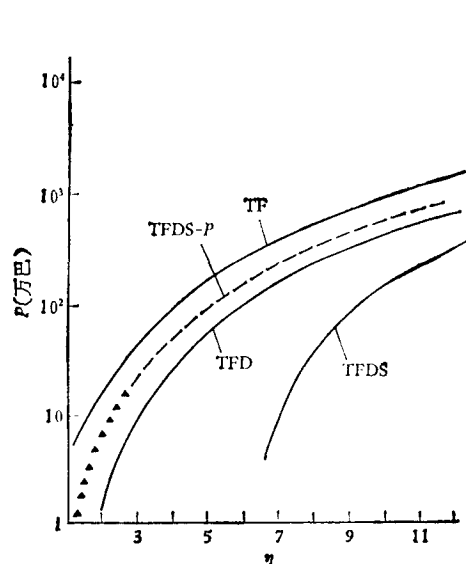


图3 K 的压力 P 与压缩度 η 关系

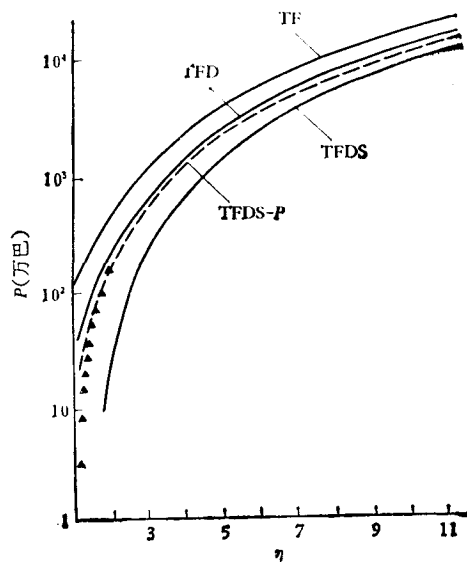


图4 Al 的压力 P 与压缩度 η 关系

为 P_* , 那么就可以通过(46)式求出待定常数 A , 一旦 A 确定后, 就可以用(42)式计算出我们所需要的某种元素的冷压状态方程。

3. 计算结果

利用上述理论, 本文计算了 U, Pb, Au, Ag, Cu, Fe, K, Al, Na 及 Li 十种元

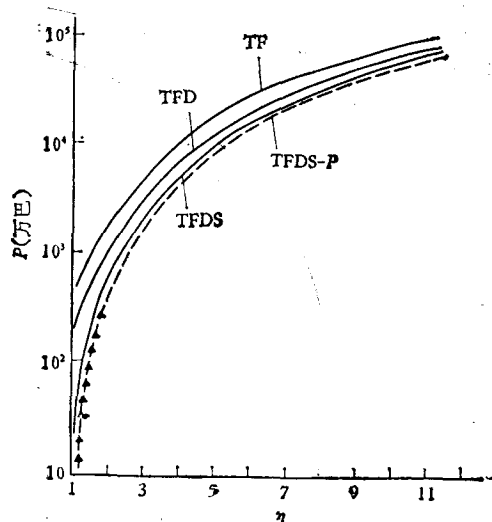


图5 Fe 的压力 P 与压缩度 η 关系

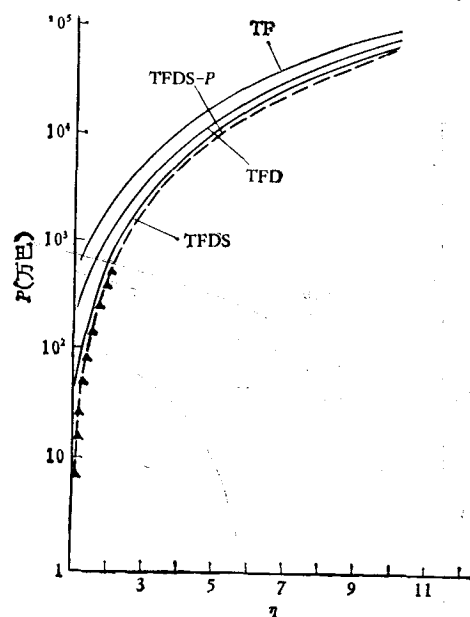


图6 Cu 的压力 P 与压缩度 η 关系

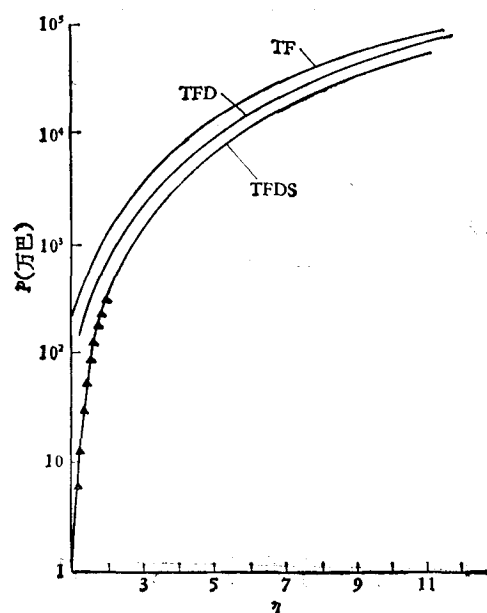


图7 Ag 的压力 P 与压缩度 η 关系

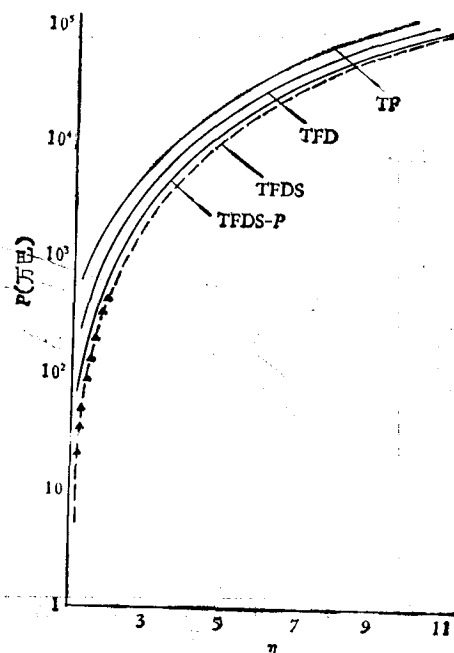
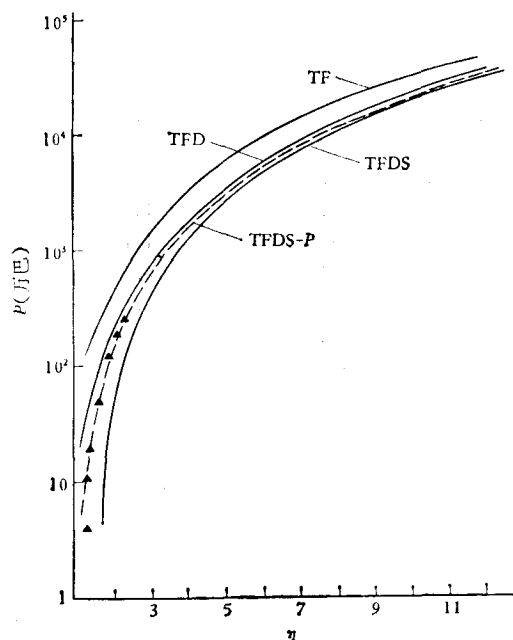
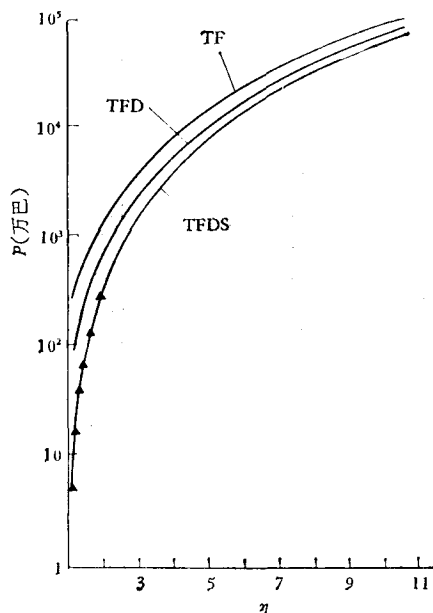


图8 Au 的压力 P 与压缩度 η 关系

图9 Pb 的压力 P 与压缩度 η 关系图10 U 的压力 P 与压缩度 η 关系

素的冷压状态方程。图1至图10给出了这些元素的压力 P 与压缩度 η 的曲线,图中的三角号是根据实验的 Hugoniot 换算的冷压值。铝的实验数据取自文献[12],铁的实验数据取自文献[13],其它元素的实验数据均取自文献[14]。图中的 P - η 曲线均由本文理论计算所得,TFDS 表示在 TFD 统计模型中考虑原子边界上的位能不等于零时计算出的压力值,TFDS-P 是考虑赝势以后计算出的压力。表1至表6给出了 Li, Na, Al, Fe, Ag, U 的 TFD 方程的数值解及 P - η 数据,压缩度的范围从1到10,压力的范围从几万巴到

表1 Li 的 P - η 数据及 TFD 方程数值解

x_0	$\phi(x_0)$	η	P_{TFD} (万巴)	P_{TFDS} (万巴)	P_{TFDS-P} (万巴)
2.47060(0)	3.23871(-1)	1.00436(1)	9.25161(2)	2.58997(2)	1.04760(3) ¹⁾
2.63309	2.79780	8.29666(0)	5.97358	1.07153	6.87456(2)
2.75534	2.50692	7.24060	4.34343	4.13650(1)	5.06572
2.91943	2.16311	6.08760	2.86611	-8.88230(0)	3.40922
3.10874	1.82254	5.04138	1.79984	-3.58156(1)	2.19647
3.51445	1.25065	3.48922	6.89436(1)	-4.60202	9.00729(1)
3.70620	1.03912	2.97519	4.43010	-4.25458	6.02634
4.21483	6.11626(-2)	2.02284	1.37665	-2.91950	4.79383
4.42240	4.81155	1.75117	8.44871(0)	-2.42015	1.44498
4.59620	3.87615	1.55991	5.54068	-2.05095	1.04068
4.88386	2.59900	1.30020	2.62990	-1.53905	5.99611(0)
5.00735	2.14221	1.20636	1.85442	-1.35429	4.68442
5.15314	1.66623	1.10684	1.18194	-1.10015	3.53160

1) 数据后括弧中的数表示10的方次,如 $1.04760(3)=1.04760 \times 10^3$, 以下各表中的数据表示法同表1。

表2 Na 的 P - η 数据及 TFD 方程数值解

x_0	$\phi(x_0)$	η	P_{TFD} (万巴)	P_{TFDS} (万巴)	P_{TFDS-P} (万巴)
4.62670(0)	1.28682(-1)	1.01479(1)	1.35889(3)	6.78659(2)	1.42472(3)
4.96015	1.07381	8.23587(0)	8.01468(2)	3.29126	8.47189(2)
5.82336	6.70935(-2)	5.08949	2.21658	2.29274(1)	2.40894
6.93370	3.54993	3.01508	4.69783(1)	-2.67768	5.41179(1)
7.91886	1.87331	2.02398	1.19743	-2.10461	1.51706
8.11064	1.63108	1.88377	9.09729(0)	-1.92950	1.18456
8.37276	1.33570	1.71233	6.18838	-1.69530	8.42848(0)
8.53375	1.17302	1.61724	4.84783	-1.55790	6.82511
8.68558	1.03168	1.53390	3.82443	-1.43416	5.58286
8.96615	7.99103(-3)	1.39436	2.40990	-1.22220	3.82626
9.17191	6.50303	1.30261	1.67101	-1.08109	2.87924
9.40943	4.99539	1.20643	1.04723	-9.33036(0)	2.05168
9.66949	3.58372	1.11169	5.72420(-1)	-7.88125	1.39073

表3 Al 的 P - η 数据及 TFD 方程数值解

x_0	$\phi(x_0)$	η	P_{TFD} (万巴)	P_{TFDS} (万巴)	P_{TFDS-P} (万巴)
3.64191(0)	2.32326(-1)	1.03298(1)	1.36978(4)	1.02867(4)	1.30186(4)
3.87707	2.04232	8.56191(0)	8.91024(3)	6.40922(3)	8.41228(3)
4.62872	1.37299	5.03152	2.51627	1.49863	2.31364
5.44308	9.04882(-2)	3.09421	7.35275(2)	3.01484(2)	6.48906(2)
6.28285	5.88375	2.01192	2.28581	3.05732(1)	1.89157
6.48742	5.28870	1.82754	1.73805	8.34451(0)	1.40862
6.64033	4.87994	1.70418	1.41910	-3.13377	1.13031
6.76800	4.56029	1.60954	1.19946	-1.01949(1)	9.40350(1)
6.93156	4.17756	1.49826	9.68272(1)	-1.66592	7.42317
7.15950	3.69017	1.35967	7.19864	-2.21062	5.32525
7.35323	3.31419	1.25501	5.60222	-2.44485	4.00005
7.68000	2.75083	1.10154	3.67428	-2.54089	2.43685
7.76712	2.61429	1.06488	3.26330	-2.52437	2.12699

表4 Fe 的 P - η 数据及 TFD 方程数值解

x_0	$\phi(x_0)$	η	P_{TFD} (万巴)	P_{TFDS} (万巴)	P_{TFDS-P} (万巴)
4.15815(0)	2.06167(-1)	9.90571(0)	6.37915(4)	5.45948(4)	5.25649(4)
4.72342	1.59513	6.75797	2.63533	2.15139	2.04457
4.99004	1.41965	5.73155	1.78367	1.41831	1.33766
5.64677	1.07523	3.95535	7.23535(3)	5.31569(3)	4.89198(3)
6.14569	8.76273(-2)	3.06819	3.81990	2.59574	2.32554
7.01152	6.19222	2.06609	1.35819	7.60441(2)	6.28508(2)
7.94372	4.27650	1.42073	4.83057(2)	1.86212	1.20692
8.11628	3.99219	1.33203	4.01711	1.39176	8.12292(1)
8.35697	3.62550	1.22022	3.11529	8.96444(1)	4.06701
8.45361	3.48737	1.17885	2.81550	7.39567	2.81367
8.62118	3.25935	1.11144	2.36506	5.13139	1.04383
8.76606	3.07332	1.05723	2.03628	3.56389	-1.43963(0)
8.89560	2.91520	1.01171	1.78256	2.41474	-9.86753

表 5 Ag 的 $P-\eta$ 数据及 TFD 方程数值解

x_0	$\psi(x_0)$	η	P_{TFD} (万巴)	P_{TFDS} (万巴)	P_{TFDS-P} (万巴)
6.04969(0)	1.06238(-1)	8.41494(0)	3.59458(4)	3.04332(4)	与 P_{TFDS} 相同, 因为 $P_{ps} = 0$.
7.01253	7.57211(-2)	5.40290	1.18939	9.38770(3)	
8.45026	4.69043	3.08774	2.73017(3)	1.83413	
9.06218	3.84598	2.50352	1.53211	9.29261(2)	
9.55026	3.28595	2.13897	9.82262(2)	5.36388	
1.00289(1)	2.81638	1.84709	6.42807	3.07421	
1.03008	2.57972	1.70465	5.07551	2.20984	
1.05140	2.40769	1.60302	4.22604	1.68761	
1.07783	2.20963	1.48799	3.37573	1.18616	
1.12638	1.88484	1.30364	2.24741	5.67728(1)	
1.15489	1.71512	1.20945	1.77525	3.32439	
1.17043	1.62853	1.16191	1.56241	2.32889	
1.18506	1.55061	1.11942	1.38611	1.54261	

表 6 U 的 $P-\eta$ 数据及 TFD 方程数值解

x_0	$\psi(x_0)$	η	P_{TFD} (万巴)	P_{TFDS} (万巴)	P_{TFDS-P} (万巴)
7.61064(0)	7.24157(-2)	1.01323(1)	6.90556(4)	6.10359(4)	与 P_{TFDS} 相同, 因为 $P_{ps} = 0$.
7.99558	6.46822	8.73826(0)	4.74329	4.13013	
9.26453	4.52722	5.61701	1.49924	1.22801	
1.11944(1)	2.71373	3.18406	3.15919(3)	2.23998(3)	
1.29445	1.73244	2.05927	8.86774(2)	4.98095(2)	
1.34166	1.53568	1.84945	6.60170	3.27278	
1.39536	1.33834	1.64402	4.44959	1.98823	
1.45219	1.15599	1.45947	3.24908	1.12596	
1.53679	9.26848(-3)	1.23263	1.75576	4.07435(1)	
1.58419	8.17198	1.12344	1.29440	1.82912	
1.60606	7.70557	1.07816	1.12540	1.07422	
1.62695	7.28195	1.03716	9.85052(1)	4.83382(0)	
1.64698	6.89477	9.99792(-1)	8.67229	1.77389(-1)	

表 7 状态方程计算中所用的参数

元 素	参 数	Z	M	ρ_0 [(克/厘米 ³)	A	说 明
Li		3	6.941	0.53	1.1838	M 为原子量, A 为赝势中 的特定常数
Na		11	22.990	0.97	1.0968	
Al		13	26.982	2.71	0.8009	
K		19	39.098	0.86	1.5696	
Fe		26	55.847	7.86	-0.22072	
Cu		29	63.546	8.93	-0.26334	
Ag		47	107.868	10.49	0.	
Au		79	196.967	19.29	-0.26289	
Pb		82	207.200	11.34	0.58633	
U		92	238.029	18.90	0.	

表 8 Fe 的 P_{ex} 与 P_s 的比较

η	1.011	1.22	1.42	2.07	3.07	5.73	9.91
$ P_{ex} $ (万巴)	107.6	157.5	216.4	465.8	1016	3308	8882
$ P_s $ (万巴)	154.1	221.8	296.8	597.7	1224	3653	9196

亿巴。表 7 给出了状态方程计算中所用的参数。

四、讨 论

从计算结果可以看出,由于考虑到原子边界上电子的位能不等于零以及赝势的影响,理论上计算的压力值在低压部分与实测值符合得较好,误差均在 10% 左右(硷金属 Li, Na, K 除外,它们在 5 万巴以下的性质有待于探讨)。在千万巴以上,与以往的 TFD 比较接近,对 Z 大的元素略低,对 Z 小的元素略高。按本文给出的理论模型,可以对任一给定的元素计算出从低压(几万巴)到高压(亿巴)的全部 P - η 数据,这就解决了以往在理论计算中从低压区到高压区过渡中所遇到的一些困难。

对高 Z 元素,电子密度分布的对称性较好,而且把原子单独看成元胞和由它组成的晶体结构没有多大差别,所以理论结果与实测值符合较好,赝势修正很小,如 U 和 Ag 的赝势中的待定参数 $A = 0$ 。

对中 Z 元素,例如 Fe, Cu 等,其理论值与实测值略有差别(见图 5 和图 6),但加上赝势修正后与实测值符合得较好,误差在 10% 左右。这说明,对中 Z 元素来讲,电子和晶格结构对压力都有影响。

对低 Z 元素 ($Z < 25$), 例如 Al, 其理论值与实测值偏离较大,特别是 Li, Na 偏离更大。但加上赝势以后均与实测值符合在 10% 左右。这说明,对低 Z 元素来讲,用 TFD 统计模型,把原子单独作为元胞看待与晶格结构本身差别甚大。在这种情况下,晶格结构的影响,价电子的影响比较突出,所以还需考虑赝势对压力的影响。从所得结果来看,凡体模量较小,原子间距比较大的元素,其理论值与实测值符合得都比较差,这正说明了结构的量子效应起了一定的作用。另外,低 Z 元素的价电子的轨道半径比离子的大,在形成晶体的结合中,自由原子边界上的电子云发生重叠,这就增加了原子间的排斥势作用,这种排斥势与边界上的位能有相抵消的作用。因此,对低 Z 元素来说,在原子边界上任何效应都不考虑,相当于以往的 TFD 结果。此结果与实测值反而差别不大。总之,对低 Z 元素而言,除了对称性不好之外,结构影响很明显,考虑赝势作用是很有道理的,反映了实际情况。

值得说明的一点是,我们确定赝势常数 A 时,仅用了一个实测点。所得到的结果,使曲线上全部点都与实测值符合,这个事实说明赝势修正前的理论值是正确的;反之,如果用以往的 TFD 计算,引进一个简单的赝势常数,不可能得到与实测值一致的结果。当然也可能对个别的元素符合得好,但决不能对所有元素中所有的实测点都拟合。因为以往的 TFD 值与现在的理论值在低压部分曲线的规律有明显的差别。所以赝势常数 A 的

确定办法是有理论性的。

TF 统计加上其它的修正,如关联修正,量子修正,Zink 的壳层结构修正,对电子的密度分布 $n(r)$ 有不同程度的改善。然而,对状态方程有较大改善的仍是在元胞的边界处。如能准确地给出由于对称性及晶格结构对边界的影响,那么结果将会更好。如用能带理论给出边界上的能量,或给出更好的赝势形式,其结果将会更加理想。

这里值得说明的是,本文考虑原子边界上电子的位能不等于零,但电子的分布密度 $n(r)$ 和位能 $V(r)$ 严格遵守泊松方程,在边界上位能的一阶导数仍然等于零,即

$$V'(r)|_{r=r_0} = 0.$$

所以 TFD 方程及其边界条件不受影响,数值解与 $V(r_0) = 0$ 时的情况一样。

工作中和乔登江同志作过有益的讨论,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **23**(1927), 542.
- [2] R. Latter, *J. Chem. Phys.*, **24**(1956), 281.
- [3] P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **26**(1930), 376.
- [4] N. Metropolis and J. R. Reitz, *J. Chem. Phys.*, **19**(1951), 555.
- [5] Д. А. Киржниц, *ЖЭТФ*, **35** (1958), 1545.
- [6] Н. Н. Калинкин, *ЖЭТФ*, **38** (1960), 1534.
- [7] J. W. Zink, *Phys. Rev. A*, **176**(1968), 279.
- [8] E. E. Salpeter and H. S. Zapalsky, *Phys. Rev.*, **158**(1967), 876.
- [9] 程开甲, *物理学报*, **14**(1958), 106.
- [10] F. Herman and S. Skillman, *Atomic Structure Calculations*, Prentice-Hall, Inc., New Jersey, (1963).
- [11] R. P. Feynman, N. Metropolis and E. Teller, *Phys. Rev.*, **75**(1949), 1561.
- [12] Л. В. Альмшулер, *ЖЭТФ*, **38** (1960), 791.
- [13] Л. В. Альмшулер, *ЖЭТФ*, **34** (1958), 874.
- [14] M. Van Thiel *et al.*, UCRL-50108, (1966).

POTENTIAL AT ATOMIC BOUNDARIES IN THE TF(OR TFD) MODEL AND EQUATIONS OF STATES

CHENG KAI-JIA* FAN QI-KE GAO ZHAN-PENG

(North-West Institute of Nuclear Technology)

ABSTRACT

It was pointed out^[9] that the potential acting on an electron at the boundary of an atom inside a solid should not vanish in a TF model of calculation. A strict deduction shows that it approaches to the value $-e^2/r_0$. When this term is taken into account, the calculated pressure values lie near those measured in a large range of compressions. Thus, equations of states for the metals U, Pb, Au, Ag, Cu, Fe, K, Al, Na and Li can be derived for the compression ratios from 1 to 10 at the temperature of absolute zero. Results are in good agreement with the corresponding current calculations in the high pressure limit. In the low pressure range, the agreement between calculated and observed ones are good within 10%. Particularly, for high- Z atomic number, for instance, the elements U and Ag, the agreement is excellent and at $v=v_0$, $P(v_0)=0$.

Nevertheless, large deviations arise in the low- Z elements. This is due to the quantum effects of the Brillouin zones. As a recipe, normally a pseudo-potential is introduced. Accordingly, we do the same for the potential near the boundary of the atom. This leads to a better agreement within 10% again for all the elements mentioned above.

In this paper, the method of numerical iteration for fitting the boundary conditions is improved by means of a new transformation of parameters. The accuracy in the numerical computation is thereby raised to 10^{-6} .

* Concurrent professor of Nanjing University.