国防科技大学学报
JOURNAL OF NATIONAL UNIVERSITY OF DEFENSE TECHNOLOGY
一九八七年第三期　总第五十九期　No. 3 1987 Sum. 59

统计平均交换势的一种推导方法

宋昱华　袁建民

（应用物理系）

摘　要　本文给出了统计平均交换势的一种推导方法，其过程简单明了。

一、引　言

用Hartree—Fock方法[1]计算原子结构时，由于Hartree—Fock方程中含有大量的交换积分，计算起来很复杂。Slater通过引入平均交换势的概念，克服了此问题[2]。

在统计近似下，可以导出平均交换势的具体表达式。这种近似的平均交换势称为统计平均交换势。在未把求和化为积分时，统计平均交换势可以写成[3]

$$\bar{V}_x^s = -\frac{4\pi\hbar^2}{NV}\sum_{i,j}\delta(m_{s_i},m_{s_j})\frac{1}{|\vec{P}_i-\vec{P}_j|^2} \tag{1}$$

式中，N是原子中的电子数，V是电子运动范围的体积，即原子的体积。m_s是电子的自旋投影量子数，$\vec{P}$是电子动量。

需要指出，(1)中已经包含了电子的自旋相互作用势。

要得出(1)的具体表达式，需要把该式中对i和j的求和化为积分。1951年，Slater[2]采用对i和j求和分两次化为积分的步骤导出了统计平均交换势的具体表达式。

本文中，我们采用对i和j求和同时化为积分的方式导出了统计平均交换势的具体表达式。

二、推导方法

对(1)中i和j求和时，i和j均从1到N共有N^2项。

如果假定近似有

$$N\uparrow = N\downarrow = \frac{N}{2} \tag{2}$$

本文1986年7月30日收到

即假定原子中自旋向上和向下的电子各占一半。则在N^2项中有$N^2/2$项因自旋方向反平行而等于零，故实际上只剩下$N^2/2$项。

如果不考虑自旋方向必须反平行的要求，在(2)成立的条件下，可以把(1)改写成

$$\bar{V}_x^s = -\frac{2\pi h^2}{NV}\sum_{i,j}\frac{1}{|\vec{P}_i-\vec{P}_j|^2} \tag{3}$$

现在，需把(3)中对i和j的求和化为积分。根据统计物理[4]，在电子运动的相空间内，每个相格可容纳两个自旋方向相反的电子，而每个相格占有相空间h^3的体积，因此，在i电子运动的相空间

$$\Delta x\Delta y\Delta z\Delta P_{xi}\Delta P_{yi}\Delta P_{zi} \tag{4}$$

范围内，共有

$$2\frac{\Delta x\Delta y\Delta z\Delta P_{xi}\Delta P_{yi}\Delta P_{zi}}{h^3} \tag{5}$$

个电子，计及i电子运动的空间范围为

$$V=\Delta x\Delta y\Delta z \tag{6}$$

可知在$\Delta P_{xi}\Delta P_{yi}\Delta P_{zi}$的动量范围内共有

$$\frac{2V}{h^3}\Delta P_{xi}\Delta P_{yi}\Delta P_{zi}$$

个电子，因而对i的求和可以化为对

$$\frac{2V}{h^3}dP_{xi}dP_{yi}dP_{zi}=\frac{2V}{h^3}d\vec{P}_i \tag{7}$$

求积分。同理，对j的求和可以化为对

$$\frac{2V}{h^3}\ dP_{xj}dP_{yj}dP_{zj}=\frac{2V}{h^3}d\vec{P}_j \tag{8}$$

求积分。于是(3)成为

$$\begin{aligned}\bar{V}_x^s &= -\frac{2\pi h^2}{NV}\left(\frac{2V}{h^3}\right)^2\iint|\vec{P}_i-\vec{P}_j|^{-2}d\vec{P}_i d\vec{P}_j\\ &= -\frac{V}{8\pi^5 h^4 N}\iint|\vec{P}_i-\vec{P}_j|^{-2}d\vec{P}_i d\vec{P}_j\end{aligned} \tag{9}$$

在绝对零度下，电子充满动量P从0到P_{max}的所有态。因此，在(9)中，P_i和P_j均应从0积到P_{max}。这样，上式又可改写成

$$\bar{V}_x^s = -\frac{V}{8\pi^5 h^4 N}\iint|\vec{P}_i-\vec{P}_j|^{-2}\theta(P_{max}-P_i)\theta(P_{max}-P_j)\cdot d\vec{P}_i d\vec{P}_j \tag{10}$$

其中

$$\theta(P)=\begin{cases}1, & 当P>0\\ 0, & 当P<0\end{cases} \tag{11}$$

是阶梯函数。

令

$$\vec{P}_i-\vec{P}_j=\vec{q} \tag{12}$$

(10)成为

$$\bar{V}_x^s = -\frac{V}{8\pi^5 h^4 N}\iint q^{-2}\theta(P_{\max} - |\vec{P}_j + \vec{q}|)\cdot\theta(P_{\max} - P_j)d\vec{q}d\vec{P}_j \tag{13}$$

再令 $\vec{P} = \vec{P}_j + \frac{1}{2}\vec{q}$ (14)

(13)成为

$$\bar{V}_x^s = -\frac{V}{8\pi^5 h^4 N}\iint q^{-2}\theta\left(P_{\max} - \left|\vec{P} + \frac{1}{2}\vec{q}\right|\right)\cdot\theta\left(P_{\max} - \left|\vec{P} - \frac{1}{2}\vec{q}\right|\right)d\vec{q}d\vec{P}$$

$$= -\frac{V}{8\pi^5 h^4 N}\int q^{-2}\tau d\vec{q} \tag{15}$$

其中 $\tau = \int\theta\left(P_{\max} - \left|\vec{P} + \frac{1}{2}\vec{q}\right|\right)\theta\left(P_{\max} - \left|\vec{P} - \frac{1}{2}\vec{q}\right|\right)d\vec{P}$ (16)

为了看出τ的意义，作两个以$P_{\max}$为半径的球，令球心o与另一个球心o'之间相距$\vec{q}$，并在$q^2/2$处作垂直于$\vec{q}$的矢量$\vec{P}$，如图1所示。由图可见，τ表示两球相交部分的体积。

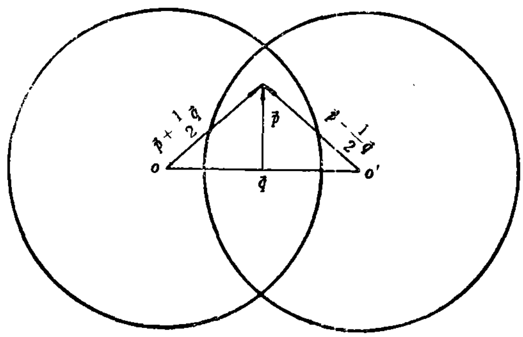

图1 两个半径为$P_{\max}$的球相交，当$\left|\vec{P}+\frac{1}{2}\vec{q}\right| < P_{\max}$且$\left|\vec{P}-\vec{q}\frac{1}{2}\right| < P_{\max}$时，$\vec{P}$的端点一定限于位在两球相交部分内。

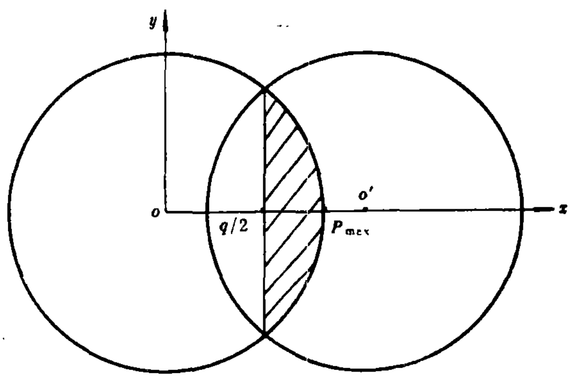

图2 两个半径为$P_{\max}$的球相交，以一个球的球心o为原点作垂直坐标系，令两个球心间连线为x轴。

为了计算 τ，按图 2 选定坐标，则图中阴影部分的体积为$\tau/2$，因而

$$\frac{\tau}{2}=\pi\int_{q/2}^{P_{max}} y^2 dx \tag{17}$$

其中 $x^2+y^2=P_{max}^2$ (18)

于是求出

$$\tau=2\pi\int_{q/2}^{P_{max}}(P_{max}^2-x^2)dx$$

$$=\frac{4\pi}{3}P_{max}^3-\pi P_{max}^2 q+\frac{\pi}{12}q^3 \tag{19}$$

令

$$\lambda=q/(2P_{max}) \tag{20}$$

则(19)成为

$$\tau=\frac{4\pi}{3}P_{max}^3\left(1-\frac{3}{2}\lambda+\frac{1}{2}\lambda^3\right) \tag{21}$$

把(21)代入(15)，得出

$$\bar{V}_x^x=-\frac{V}{6\pi^4 h^4 N}P_{max}^3\int q^{-2}\left(1-\frac{3}{2}\lambda+\frac{1}{2}\lambda^3\right)d\vec{q} \tag{22}$$

因为 $\vec{q}$ 可在整个空间 4π 立体角范围内任意取向，因而

$$d\vec{q}=4\pi q^2 dq \tag{23}$$

又从图 1 可以看出，q 的变化范围是从 0 到$2P_{max}$，因而(22)成为

$$\bar{V}_x^x=-\frac{2V}{3\pi^3 h^4 N}P_{max}^3\int_0^{2P_{max}}\left(1-\frac{3}{2}\lambda+\frac{1}{2}\lambda^3\right)dq \tag{24}$$

再计及 q 与 λ 之间的关系(20)后，上式成为

$$\bar{V}_x^x=-\frac{4V}{3\pi^3 h^4 N}P_{max}^4\int_0^1\left(1-\frac{3}{2}\lambda+\frac{1}{2}\lambda^3\right)d\lambda \tag{25}$$

根据统计物理，P_{max}与电子数密度

$$n=\frac{N}{V} \tag{26}$$

的关系为

$$P_{max}=(3\pi^2 n)^{1/3}h \tag{27}$$

把(26)和(27)代入(25)，最后可得出

$$\bar{V}_x^x=-\frac{4}{\pi}(3\pi^2 n)^{1/3}\int_0^1\left(1-\frac{3}{2}\lambda+\frac{1}{2}\lambda^3\right)d\lambda$$

$$=-3\left(\frac{3}{8\pi}n\right)^{1/3} \tag{28}$$

这就是统计平均交换势。

在统计近似下，把原子中N个电子都近似当作自由电子，它们均匀分布在原子体积中，因而有(26)那样的关系式。然而事实上这些电子并非自由电子，而是束缚电子，它们在原子中的分布应用电子的波函数来描述。考虑到这一点，可在(28)中将电子的数密

度 n 用电子的概率密度$\rho(\vec{r})$来替换，即令

$$n=\rho(\vec{r}) \tag{29}$$

便得到

$$\bar{V}_x^s=-3\left[\frac{3}{8\pi}\rho(\vec{r})\right]^{1/3} \tag{30}$$

$\rho(\vec{r})$可根据电子的波函数表示成

$$\rho(\vec{r})=\sum_i u_i^*(\vec{r})u_i(\vec{r}) \tag{31}$$

(30)称为Slater交换势。

以上我们用一种不同于Slater的方法，导出了统计平均交换势的表达式。从推导过程可以看出，其导出方法是简单的。

本文的完成得到张志杰副教授和赵伊君教授的指导，在此表示衷心地感谢。

参考文献

[1] D.R.Hartree, The Calculation of Atomic Structures, John Wiley & Sons, Inc.(1957).
[2] J.C.Slater, A Simplification of the Hartree-Fock Method, Phys.Rev.81(1951),785.
[3] 赵伊君，张志杰，原子结构计算，科学出版社（出版中）。
[4] 汪志诚，热力学与统计物理，人民教育出版社(1980)。

A Method for Derivation of the Statistical Averaged Exchange Potential

Song Yuhua Yuan Jianming

Abstract

In this paper, a method for derivation of the statistical averaged potential is presented, with simplicity and clasity of its process.