

用 Fermi-Thomas 方法計算金屬的結合能*

程 開 甲

(南 京 大 學)

提 要

本文用 Fermi-Thomas 方法計算了金屬的結合能。得到初步結果：金屬的能量與晶格常數的關係中，有一極小值。此極小值所對應的原子間距對重金屬與實驗值相近，而對單價鹼金屬則理論值太小。所得結合能的數值較實驗值大很多。作者認為這是由於 F. T. 方法應用到原子上所存在的誤差所引起的，而不是在金屬內應用的誤差所引起的。

一. 引 言

Thomas^[1]在 1926 年將 Fermi 統計用到原子上。假設在相空間裏，動量 p 小於某一定值 p 的範圍中，電子均勻分佈，即每 h^3 的相體積中有兩個電子；並假設原子中有僅依賴於與核的距離 r 的位能 V 存在，再利用 Poisson 方程，而得到原子中各處電位所應遵守的方程。Milne^[2]，Baker^[3] 等用這一方程對原子的結合能作了具體計算，所得結果較 Hartree 方法所得出的結果約大 20% 左右；Scott^[4] 作了邊界效應與交換能的修正，與實驗值及 Hartree 方法的計算值符合得很好，誤差在 3% 以下。這一方法在原子中應用的成功，使人們希望能應用到金屬中去。因為對金屬結合能的計算，以前用 Wigner 及 Seitz^[5] 的方法，僅對鹼金屬可能得到與實驗符合的結果，對多價金屬則很難處理。統計方法應該恰好彌補這方面的不足。1935 年 Slater 和 Krutter^[6] 在這方面進行了工作，但根本得不到金屬的結合；即金屬的總能量對原子間距的曲綫圖中沒有極小值出現，加入交換能的修正後，也沒有大的改善。他們認為這是由於沒有計入相關能所造成的。Gombás^[7] 從 1936 年起作了一系列的研究，他認為：Slater 等計算中的問題不在於忽略了相關能，而在於他們不恰當地把價電子與離子中的電子當作具有同一屬性，籠統的、混合的加以統計。Gombás 認為：作計算時，將價電子當作自由電子，在金屬中均勻分佈，與離子中電子分別進行統計，計及自由電子的交換能與相關能，再加上離子與離子的相互作用，價電子與離子壳層的交換能等，則可以使金屬點陣穩定，並得到與實驗數據基本符合的結果。Gombás 所計算的僅僅是鹼金屬與鹼土金屬，這兩者的價電子實際上幾乎是自由電子，故而所得結果可以與由 Hartree 方法所得結果接近相同。但對其他金屬，這種近似就遇到了根本性的困難，價電子與離子壳層中的電子的區別不是這麼明顯。例如，在銅中，用 Hartree 波函數來研究，可以發現， d 壳層的 $10e$ 電荷中有 $0.4e$ 是分佈在體積等於單位晶胞的原子球之外，這就是說， d 能級在晶體中也擴展為比較寬的能帶， d 電子對結合能的影響幾乎與價電子佔有同等重要的地位^[8]。沒有足夠的理由把價電子與內壳層電子截然

* 1957 年 7 月 18 日收到。

分開。另一方面，統計方法只有對粒子數目足夠多的系統才能得到符合於實際情況的結果，對個別的一兩顆粒子進行統計處理是沒有意義的。而 Gombás 將價電子與內殼層電子分開以後，價電子的系統正是個別粒子的系統，應不服從統計規律。雖則 Gombás 計算的結果在定量上也相當符合，但很可能這是一種偶然的巧合，是缺乏足夠根據的。

我們希望能找到一個普遍的方法來解決多個價電子或稀土金屬的結合能問題。我們認為 Slater 和 Krutter 工作的失敗，不在於忽略了相關效應，也不在於將價電子與內殼層電子合併統計，而是由於他們所用的邊界條件不夠恰當。下面我們將代入適當的邊界條件來解 Fermi-Thomas 方程，求出較好的結果。

二. Fermi-Thomas 方程及其邊界條件

應用 Wigner 和 Seitz 的球形近似法，圍繞每一個原子作一個半徑為 R 的圓球，球的體積等於單位晶胞的體積，則每一個球都應該是電性中和的，球與球之間的相互作用可以略去不計。故而在計算中，可以僅計算每一個球體中的能量，用這個能量減去孤立原子所具有的能量，即為結合能。

設在每個原子球體中存在着一個僅依賴於與核的距離 r 的位函數 $V(r)$ ，則 $-eV(r)$ 為在 r 處的一顆電子與核及與其他電子相互作用位能之和， $p^2/2m$ 為電子的動能，則電子的總能量 $-eE$ 為

$$\frac{p^2}{2m} - eV = -eE.$$

在經典情形中，若要求運動能夠存在，動量 p 必須為實數，即 $-e(E - V)$ 應為正數。

對應於電子的最大動量 P 的總能量為 $-eE_0$ ， $-eE_0$ 即為金屬中 Fermi 分佈表面上電子所具有的能量，根據上式可得

$$P = [-2me(E_0 - V)]^{\frac{1}{2}}.$$

按照 Fermi 統計，空間的電荷密度為

$$\rho_e = -\frac{8\pi e P^3}{3h^3} = \left(-\frac{8\pi e}{3h^3}\right) [-2me(E_0 - V)]^{\frac{3}{2}}.$$

代入 Poisson 方程，

$$\nabla^2 V = -4\pi\rho_e.$$

並假設電子分佈為球形對稱，則得

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial V}{\partial r} \right) = \frac{32}{3} \pi^2 \frac{e}{h^3} [2me(V - E_0)]^{\frac{3}{2}}. \quad (1)$$

令 $r = \mu x$,

$$\mu = a_0 \left(\frac{9\pi^2}{128z} \right)^{\frac{1}{3}} = \frac{0.4685}{z^{\frac{1}{3}}} \text{ \AA}, \quad (2)$$

$$V - E_0 = \frac{\gamma\phi}{x}, \quad e\gamma = \frac{ze^2}{\mu} = 2.2590 z^{\frac{4}{3}} \text{ ry}. \quad (3)$$

由上式可知：

$$ze\phi = (V - E_0)r, \quad \text{當 } r \rightarrow 0 \text{ 時, } r(V - E_0) \rightarrow ze,$$

所以

$$\phi(0) = 1. \quad (4)$$

代入新變數, Poisson 方程變為

$$\phi'' = \frac{\phi^{\frac{3}{2}}}{x^{\frac{1}{2}}}. \quad (5)$$

依照 Slater 和 Krutter, 由於球體中電性中和, 故在其邊界處電場為 0. 即

$$\left. \frac{\partial V}{\partial r} \right|_{r=R} = 0,$$

其中 R 為球的半徑. 亦即

$$\phi'_X = \frac{\phi_X}{X}, \quad X = \frac{R}{\mu}. \quad (6)$$

這裏 ϕ_X 為 ϕ 在球的邊界上的值. 利用邊界條件(4), 用數值計算解方程(5). 給定一個初始斜率 ϕ'_0 , 可以得到一根 ϕ 對 x 的曲線. 根據條件(6), 由原點作這些曲線的切綫, 則切點的坐標 X 即代表原子球半徑. 對於一定的初始斜率, ϕ 對 x 的曲綫切 x 軸於無窮遠處, 即對應於孤立原子的解. 由此數值解法, 我們得到一系列的 X , ϕ'_0 , ϕ'_X 及 ϕ_X 的數值. 從這些數值中, 可以算出晶體的位能、動能及總能量.

每個原子中電子的總位能為

$$\frac{1}{2} \int_0^X \rho_e V dv + \frac{1}{2} zeV_0,$$

ρ_e 為電子密度, V_0 為電子在核處所引起的電位.

$$\rho_e = -\frac{\gamma}{4\pi\mu^2} \frac{\phi^{\frac{3}{2}}}{x^{\frac{3}{2}}}, \quad V_0 = \int_0^X \frac{\rho_e}{r} dv.$$

代入, 並藉助於 $\phi'' = \phi^{\frac{3}{2}}/x^{\frac{1}{2}}$, 作類似於 Milne 的分部積分, 可得

$$\begin{aligned} \text{位能} &= \frac{1}{2} \int_0^X \left(-\frac{\gamma}{\mu^2} \frac{\phi^{\frac{3}{2}}}{x^{\frac{3}{2}}} \right) \left(\frac{\gamma\phi}{x} + E_0 \right) \mu^3 x^2 dx + \frac{1}{2} ze \int_0^X (-\gamma) \frac{\phi^{\frac{3}{2}}}{x^{\frac{1}{2}}} dx = \\ &= -\frac{1}{2} z e \gamma \int_0^X \frac{\phi^{\frac{5}{2}}}{x^{\frac{1}{2}}} dx - \frac{1}{2} z e E_0 \int_0^X \phi^{\frac{3}{2}} x^{\frac{1}{2}} dx - \frac{1}{2} z e \gamma \int_0^X \frac{\phi^{\frac{3}{2}}}{x^{\frac{1}{2}}} dx = \\ &= -\frac{1}{2} z e \gamma \left[\frac{5}{7} \left(\phi\phi' - x(\phi')^2 + \frac{4}{5} x^{\frac{1}{2}} \phi^{\frac{5}{2}} \right) \right]_0^X - \\ &\quad - \frac{1}{2} z e E_0 \left[x\phi' - \phi \right]_0^X - \frac{1}{2} z e \gamma \left[\phi' \right]_0^X. \end{aligned}$$

由邊界條件 $\phi(0) = 1$, 可得

$$\text{位能} = \frac{3}{7} z e \gamma \left[2\phi'_0 - \frac{2}{3} X^{\frac{1}{2}} \phi_X^{\frac{5}{2}} \right] - \frac{1}{2} z e E_0 - \frac{1}{2} z e \gamma \phi'_X. \quad (7)$$

電子最大動能為 $e(V - E_0)$. 按照 Fermi 統計, 平均動能為它的 3/5, 故而動能為

$$\begin{aligned} \text{動能} &= \int_0^X \frac{3}{5} (V - E_0) \rho_e dv = \frac{3}{5} z e \gamma \int_0^X \frac{\phi}{x} \frac{\phi^{\frac{3}{2}}}{x^{\frac{3}{2}}} x^2 dx = \\ &= \frac{3}{7} z e \gamma \left[-\phi'_0 + \frac{4}{5} X^{\frac{1}{2}} \phi_X^{\frac{5}{2}} \right]. \quad (8) \end{aligned}$$

$$\text{總能量} = \text{位能} + \text{動能} = \frac{3}{7} z e r \left[\phi'_0 + \frac{2}{15} X^{\frac{1}{2}} \phi_X^{\frac{5}{2}} \right] - \frac{1}{2} z e E_0 - \frac{1}{2} z e r \phi'_X. \quad (9)$$

現在存在的問題是決定 E_0 。

Slater 和 Krutter 用以決定 E_0 的條件是：在核的緊鄰處 ($r \rightarrow 0$) 的電位不受原子間距的影響，即在孤立原子中及金屬中核的緊鄰處的電位是相等的。得到

$$E_0 = r[\phi'_0(\infty) - \phi'_0(X)].$$

其中 $\phi'_0(\infty)$ 為對應於孤立原子解的初始斜率，並且

$$V_0 = \int_0^\infty \frac{\rho_e}{r} dv = -r\phi'_0(\infty).$$

於是得到

$$\text{總能量} = \frac{3}{7} z e r \left[\phi'_0 + \frac{2}{15} X^{\frac{1}{2}} \phi_X^{\frac{5}{2}} \right]. \quad (10)$$

由這一個式子出發¹⁾，作總能量對 X 的曲線，得不到極小值，即不能說明金屬結合的穩定性。

我們認為這樣的邊界條件是不够恰當的。在核緊鄰處的電位是把一顆電子從無窮遠處移到核的緊鄰處所做的功，這對於孤立原子與金屬中的原子顯然是不相同的。將一顆電子從無窮遠處拿到金屬中去，必需克服金屬邊界的影響，即與拿到原子中去所需的功相差一個金屬的功函數。Slater 等忽略了這一點，故而得不到穩定的金屬結合。我們曾加以計算，用他們的假設與假設在球的邊界處位能為零和下面的假定：

$$V_0 = \int_0^X \frac{\rho_e}{r} dv = -r(\phi'_X - \phi'_0)$$

是等價的，後一種假設也可以得出與(10)式完全相同的結果。但 Slater 等却認為後一種假設是缺乏物理意義的。

Fermi-Thomas 統計是將所有電子一齊統計進去而求出空間各點的電荷密度。當由此電荷密度來求電子的位能時，我們應該注意到，這一個位能是指一顆給定的電子在原子核及其他電子所產生的位場中具有的能量。故而嚴格地說：在求某一給定電子的位能時，應將除去這顆電子以外的所有其他電子所產生的位能來加以統計。但是也必須要計入這顆給定電子對其他電子的影響，來求得電荷分佈。由此電荷分佈可以求出這顆給定的電子所具有的位能。但我們統計的對象是電子數 z 很大的系統，故而在原子球內部近似地可以用 z 個電子的分佈密度來代替 $z-1$ 個電子的分佈密度，這樣的代替所引起的誤差不超過 $\frac{1}{z}$ 。但是考慮到在原子球邊界處的一顆給定的電子所受到其他電子所產生

的電位時，那就應該取為 $\frac{e}{R}$ ，而不是零；因為這給定電子所受的位能是 $z-1$ 個負電荷和 z 個正電荷所產生的，不能平均地看作中和的球體所發生的電位，因此就沒有電位作用了。

於是邊界條件為：

$$V|_{T=R} = \frac{e}{R} = \frac{e}{\mu X} = r \frac{1}{zX},$$

1) (10)似乎有一些錯誤，但在 Slater 文中沒有把具體計算列出，所以不能肯定 Slater 的計算是否仍為準確。

則

$$E_0 = V_R - r \frac{\phi_X}{X} = r \frac{1}{zX} - r\phi'_X,$$

代入(9)式化簡後得

$$\text{總能量} = \frac{3}{7} z e r \left[\phi'_0 + \frac{2}{15} X^{\frac{1}{2}} \phi^{\frac{5}{2}} - \frac{7}{6} \frac{1}{zX} \right]. \quad (11)$$

三. 結合能的計算結果

金屬的結合能為金屬中每個原子的總能量減去孤立原子的總能量。而結合能的數量級為孤立原子總能量的 10^{-4} 到 10^{-6} 左右。故而要求出結合能的精確數值必須要精確地解(5)式, 所得數值的有效數字約須八位, 現在尚沒有這樣精確的數值解。以下我們用兩種方法來計算, 並將所得結果加以比較。兩者基本上是相符的。下面首先用近似展開的方法去掉孤立原子的能量, 加以計算, 而後再利用(5)式的數值解來校正。

1. 近似展開

令

$$\phi = \phi_A + \psi.$$

其中 ϕ_A 為對應於孤立原子的函數, ψ 為一附加函數, 在 r 大的地方兩者的數量級相同。但一般的我們當作 $\phi_A > \psi$, 代入(5)式, 求其近似解:

$$\phi_A'' + \psi'' = \frac{(\phi_A + \psi)^{\frac{3}{2}}}{x^{\frac{1}{2}}} \sim \frac{\phi_A^{\frac{3}{2}}}{x^{\frac{1}{2}}} + \frac{3}{2} \left(\frac{\phi_A}{x} \right)^{\frac{1}{2}} \psi.$$

在孤立原子中, 函數 ϕ_A 適合方程:

$$\phi_A'' = \frac{\phi_A^{\frac{3}{2}}}{x^{\frac{1}{2}}}, \quad (12)$$

所以

$$\psi'' = \frac{3}{2} \left(\frac{\phi_A}{x} \right)^{\frac{1}{2}} \psi. \quad (13)$$

利用 Bush 和 Caldwell^[9]對(12)式的解, 就可以用數值解法解(13)式。(13)式為綫性微分方程, 故而它的解可以相差任一常數因子 B , 這一常數可以由邊界條件確定。

由邊界條件

$$\phi'_X = \frac{\phi_X}{X}, \quad \phi'_A + B\psi'|_{z=X} = \frac{\phi_{AX} + B\psi_X}{X}$$

得到

$$B = \frac{\phi_{AX} - X\phi'_{AX}}{X\psi'_X - \psi_X}. \quad (14)$$

B 為原子球半徑 X 的函數, 將這些數值代入(11)式, 並除去對應於孤立原子的函數, 即得結合能 ΔE 為原子半徑 X 的函數:

$$\Delta E = \frac{3}{7} z e r \left[B\phi'_0 + \frac{2}{15} X^{\frac{1}{2}} (\phi_{AX} + B\psi_X)^{\frac{5}{2}} - \frac{7}{6} \frac{1}{zX} \right].$$

ΔE 對 X 的曲綫圖中有一極小值, 對應於這一極小值的原子球半徑在某些金屬中如表 1 所示。

表 1 (R 的單位為 \AA)

元 素	Na	Al	K	V	Cr	Co	Cu	Mo	Ag	Ta	Pt	
原子序數	11	13	19	23	24	27	29	42	47	73	78	
R	實驗	2.08	1.62	2.57	1.47	1.41	1.39	1.41	1.54	1.59	1.61	1.54
	理論	1.48	1.49	1.44	1.39	1.39	1.35	1.38	1.36	1.32	1.26	1.23

對應於這一極小值的 ΔE 都太大, 約大 1 到 2 個數量級。這是由於計算裏在孤立原子中所用的近似性所引入的。由於這種近似性, 這樣的誤差是可以估計到的。

2. 數值計算

Slater 和 Krutter, Feynman, Metropolis 和 Teller^[10], 以及 March^[11], Latter^[12] 等曾分別計算過(5)式的數值積分, 其中以 Latter 所給出的為最詳細。但在他所列出的數據中, 有效數字均僅為五位, 這對計算結合能來講是不夠的。我們應用他所列出的表來計算 ϕ'_0 , ϕ_x 與 X 的關係時, 估計了兩位。所得數值如表 2 所示。對應於孤立原子解的初始斜率約為 -1.588073 。

表 2

X	$-\phi'_0$	ϕ_x	X	$-\phi'_0$	ϕ_x
4.905	1.583768	0.20099	8.733	1.587854	0.071490
5.229	1.584923	0.18058	9.565	1.587932	0.059868
5.401	1.585302	0.17095	9.858	1.587970	0.056426
5.506	1.585504	0.16511	10.804	1.588023	0.046934
5.850	1.586275	0.14899	11.300	1.588030	0.042832
6.177	1.586675	0.13547	11.963	1.588033	0.038086
6.206	1.586687	0.13433	12.369	1.588036	0.035529
7.014	1.587314	0.10539	13.771	1.588040	0.028322
7.385	1.587435	0.098098	15.471	1.588045	0.022021
7.790	1.587560	0.088823	15.870	1.588050	0.020825
8.015	1.587643	0.084193	16.00	1.588060	0.020454
8.588	1.587798	0.073821			

將表 2 所列數值代入(11)式, 可得 ΔE 對 X 的曲綫, 有一極小值, 此極小值所對應的原子半徑如表 3 所示。

表 3 (R 的單位為 \AA)

元 素	Na	Al	K	V	Cr	Co	Cu	Mo	Ag	
原子序數	11	13	19	23	24	27	29	42	47	
R	實驗	2.08	1.62	2.57	1.47	1.41	1.39	1.41	1.54	1.59
	理論	1.47	1.49	1.44	1.37	1.38	1.37	1.40	1.52	1.57

所得 ΔE 的數值與前一近似方法所得的相同。

四. 討 論

由上表可以看出：由理論所求得的原子半徑與實驗基本符合。在多價和 B 羣的金屬如 V, Cr, Co, Cu, Ag 等符合得很好，而對 A 羣的單價鹼金屬 Na, K 等則偏離較大。這個原因很容易看出是由於鹼金屬的結合能基本上是由一顆價電子的電子雲分佈的改變所決定的，而 Fermi 統計本身對於單個電子問題就能引起很大誤差。故而對於單價鹼金屬不可能希望得到完全一致的結果。

對於計算的結合能和實驗值相差太大，我們認為是由於以下的原因造成的：金屬結合能的數值約為原子的全部離化能的 10^{-4} 到 10^{-6} ，即在原子的總能量中的百分之一甚至千分之一的誤差，就足以導致結合能的完全不符的結果。而 Fermi-Thomas 方法本身的精確性就在 $\frac{1}{2}$ 以內，要想得到結合能的精確數值是有困難的。如果可以找到一種數學運算，使原子的能量在最後結果中，能準確地自動分開抵消掉，不再在最後的結合能中出現或影響結合能的數值，則可以使這種誤差大部分消除。

在 Fermi-Thomas 統計中，應用了經典的概念，電子的動量 p 必須為實數，即電子的動能一定是正值。這與量子力學的概念是有矛盾的。量子力學指出：在原子較外部的地方，電子動能可以為負值。當應用 Fermi-Thomas 方法去計算原子的總能量時，不計這部分負動能不致產生太大的誤差，而對結合能的數值却起着巨大的影響。故在精確計算中應估計這部分負動能的大小來加以修正。在實際問題中，例如計算合金的能量時，則可以引用純金屬的實驗數據來確定這部分的修正。

本文為對純金屬結合能的初步計算，沒有計及交換能與相關能。但已獲得較 Slater 和 Krutter 的工作更進一步的結果，有了負的極小值的金屬結合能，有了基本上能符合於實驗值的原子球半徑。在這種方法上再加以修正，可以給出進一步計算重金屬中稀土金屬合金和黑色金屬合金的結合能的可能性。這對於研究合金問題是有重大的意義的。

參 考 文 獻

- [1] Thomas, L. H., *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23** (1926), 542.
- [2] Milne, E. A., *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23** (1927), 792.
- [3] Baker, E. B., *Phys. Rev.* **36** (1930), 630.
- [4] Scott, J. M. C., *Phil. Mag.* **43** (1952), 859.
- [5] Wigner, E. and Seitz, F., *Phys. Rev.* **43** (1933), 804; **46** (1934), 509.
- [6] Slater, J. C. and Krutter, K. M., *Phys. Rev.* **47** (1935), 559.
- [7] Gombás, P., *Z. Physik* **99** (1936), 729; **100** (1936), 599; **104** (1937), 592; **108** (1938), 509.
- [8] Seitz, F., *The Modern Theory of Solids* (1940), p. 367.
- [9] Bush, V. and Caldwell, S. H., *Phys. Rev.* **38** (1931), 1898.
- [10] Feynman, R. P., Metropolis, N. and Teller, E., *Phys. Rev.* **75** (1949), 1561.
- [11] March, N. H., *Proc. Camb. Phil. Soc.* **48** (1952), 665.
- [12] Latter, R., *J. Chem. Phys.* **24** (1956), 280.

CALCULATION OF THE COHESIVE ENERGY OF METALS BY THE FERMI-THOMAS METHOD

CHENG KAI-CHIA

(*Nanking University*)

ABSTRACT

Slater and Krutter have attempted to solve the problem of cohesive energy of metals by using the Fermi-Thomas method. They treated the valence electrons and the electrons in the ion core on the same footing. In a way similar to Seitz's cellular method, a sphere with a volume equal to that of a unit cell was drawn and periodic boundary conditions were applied on the surface. Furthermore another boundary condition was imposed in their calculation, namely, on the ground that the sphere as a whole is electrically neutral, the potential energy of an electron on the surface should be equal to zero. Then it was expected that there existed a minimum of the total energy versus the interatomic distance. However, actual computation gave no such a minimum at all. This discrepancy was ascribed to the neglect of the correlation energy of the electrons.

It now appears to the present author that the failure to find a minimum is the result of an incorrect boundary condition imposed by the previous authors. In view of the fact that each electron is only acted by all the other electrons except the one being considered, obviously an electron on the surface on the average receives a potential energy $-e^2/R$. Using this boundary condition we can calculate the total energy by numerical integration of the equation, in which the data of Feynman, Metropolis and Teller are adopted. A minimum of the energy versus the interatomic distances is found. The calculated interatomic distances for the minimum for various elements together with the observed ones are tabulated and compared. For the multivalent heavy elements the agreement is remarkably good. For the monovalent light elements, e.g. for the alkali metals, the agreement is not so satisfactory, giving only an order of magnitude. This, however, is expected from the statistical nature of the present method, which certainly is not adequate for the description of the single valence electrons, e.g. those in the alkali metals.

For the cohesive energy of the metals, the total energy of the system is subtracted by the energy of the free atoms. We use the Fermi-Thomas model for the free atoms also. In view of the fact that for the free atoms the Fermi-Thomas model is accurate only within 1%, the result of the subtraction would introduce an error which is about hundred times that of the total cohesive energy. Hence the absolute value of the cohesive energy up to the present stage is not reliable. The author believes that this method can be extended to the calculation of the energy of formation of alloys, where the total energy of a free atom is not necessarily known. It is hoped that this program will be carried out in the near future.