

全國穆斯堡爾譜學會議 論文匯編

(一)

1983. 12. 15—19

廣州

穆斯堡尔效应是在 58 年发现的，六十年代初已被介绍到我国。当时国内由于条件的限制只有在原子能研究所做些初步的工作。其后由于一些原因和十年动乱，工作被搁置起来。到了七十年代初，高能物理研究所穆斯堡尔研究小组有了性能良好的多道分析器，才建立了我国第一台实验室自制的能稳定工作的穆斯堡尔谱仪。由于许多单位对穆斯堡尔谱学的兴趣和重视，于 1974 年 11 月在高能物理所召开了全国穆斯堡尔谱学的座谈会。当时到会的只有 12 个单位，三十儿人。这次会议对促进穆斯堡尔谱学在全国的应用起了一定的促进作用。1981 年 6 月在南京大学召开的全国穆斯堡尔谱学会议以后，我国的穆斯堡尔谱学研究工作有了很大的发展。国内不少单位对谱学在我国的推广作了许多有意义的工作。这次全国穆斯堡尔谱学会议，是由上次会议的建议和中国核学会、核物理学会及穆斯堡尔谱学学组的委托，由高能物理所和中山大学共同组织召开的。目前国内大约有 80 个单位开展着穆斯堡尔谱学方面的应用研究工作。会议一共收到论文 121 篇，其中理论和评述性质的论文 12 篇，仪器和方法学方面 25 篇，地质考古方面 17 篇，非晶、磁性材料、铁氧体、冶金和合金方面 35 篇，化学、催化和生化方面 27 篇，辐射损伤、腐蚀和其它方面 5 篇。许多论文都有一定的创见和新结果，反映我国穆斯堡尔谱学应用研究工作的快速进展。我们深信，通过这次会议，我国的穆斯堡尔谱学研究工作将有更大的发展，为祖国的四化建设作出更大的贡献，并且在不久的将来，一定会达到世界的先进水平。

为了方便学术交流，促进穆斯堡尔谱学应用在我国的发展，我们把会议论文编订成册（共五分册），供同志们参阅。由于水平的限制和为了更充分地交流谱学应用研究的经验，我们对论文不作筛选。由于经费和条件的限制，印刷和装订质量上的不足之处，希读者原谅。这本资料得以装订成册，应该感谢论文作者的合作和中山大学同志们的努力，我们在此深表谢意。

我们还要感谢中国核学会的资助，北京261厂的资助以及高能物理所和中山大学在人力和财力上的大力支持。有了这些帮助，我们的会议才能成功召开。

全国穆斯堡尔谱学会议筹备组

1983年11月于广州

关于相对论增强因子 $S'(Z)$ 的研究和讨论

顾淦林

范守善

(清华大学物理系固体物理教研组)

一、引言

在研究穆斯堡尔同质异能移时,需要精确地计算电子接触浓度(即核内电子浓度),起初人们获得这一电子接触浓度是通过自洽地解 Hartree—Fock(HF) 方程,但是其解是不可能考虑到相对论效应的。众所周知,在核内电子的相对论效应是十分明显的,考虑到这一效应,电子在核内的实际停留时间要比用非相论处理得到的结果长得多,因此,可以预见实际的电子接触浓度一定比 HF 方程的计算结果高得多。

1964 年 shirley⁽¹⁾ 证明在非相对论和相对论电子接触浓度之间存在着一个只依赖于核电荷数 Z 的增强因子 $S'(Z)$, 即

$$\rho'(0) = S'(Z) \rho(0) \quad (1)$$

或者

$$\Delta \rho'(0) = S'(Z) \Delta \rho(0) \quad (2)$$

这里 $\rho'(0)$ 表示相对论电子接触浓度, $\rho(0)$ 表示非相对论电子接触浓度, $\Delta \rho'(0)$ (或 $\Delta \rho(0)$) 表示两种不同组态电子接触浓度的差。shirley 详细研究了各种元素的 $S(Z)$ 的值⁽²⁾, 例如, 对于 Ge 是 1.445, 对 Sn 是 2.306。shirley 的研究工作简单而又直接地利用非相对论的结果得到了相对论的电子接触浓度,

大大推动了穆斯堡尔谱学的研究工作。

随着大型计算机的发展,为计算物理开辟了广阔的道路。1971年 Liberman 等人 (3) 用自洽方法得到了相对论 Dirac-Fock-Slater (DFS) 方程的数值解,使得直接计算相对论电子接触浓度成为可能。但是由于程序复杂,计算的时间较长,人们对是直接应用相对论方程,还是用 Shirley 的方法从非相对论方程获得相对论结果一事一直存在着争论。

本文以穆斯堡尔原子 ^{73}Ge 和 ^{119}Sn 为例,详细比较了各种原子组态下相对论和非相对论电子接触浓度的值,而且还讨论了当原子不是自由的,而是被局域在固体内某一有限体积中时可能引起的相对论增强固子的变化,说明了在研究穆斯堡尔同质异能移问题时直接利用 DFS 方程的自洽解的必要性。

二、S' 对原子的电子组态的依赖关系

为了使 Liberman 等人的 DFS 自洽解的计算机程序更好地用于我们关心的工作,作者对程序进行了必要的修正,关于 Liberman 的计算机程序以及作者之一对该程序的修正可参阅文献 (3) 和 (4)。为了便于把相对论的计算结果和非相对论计算结果进行较为严格的比较,非相对论的计算结果是通过将光速 $c \rightarrow \infty$ 的 DFS 方程获得的。毫无疑问,这一非相对极限下的 DFS 方程和 HF 方程是完全等价的,我们把非相对论极限下的 DFS 方程的计算结果同 Herman 和 Skilman (1) 用 HF 方程计算的结果进行过比较,在交换势相同的情况下,其波函数

完全相同。

在此基础上，我们就有可能详细地讨论(1)式和(2)式中的相对论增强因子 $S'(0)$ 。表1列出了Ge和Sn电子接触浓度的数值计算结果，

	组 态	相对论电子接 触浓度 $\rho'(0)$	非相对论电子 接触浓度 $\rho(0)$	$\rho'(0)/\rho(0)$ (S')	Shirley 增强因子
Ge	$3s^2 3p^2$	31108.52	22269.52	1.396910	1.445
	$3s^2 3d^0$	31115.60	22274.61	1.396909	
	$3s^1 3p^3$	31091.88	22258.21	1.396872	
	$3p^1 3d^0$	31075.30	22247.11	1.396824	
Sn	$5s^2 5p^0$	183313.65	86755.64	2.112988	2.306
	$5s^2 5p^1$	183305.75	86752.08	2.112984	
	$5s^2 5p^2$	183299.61	86749.13	2.112985	
	$5s^1 5p^3$	183264.02	86734.31	2.112936	
	$5p^1 5d^0$	183227.33	86719.74	2.112868	

(表1)

表1中的第二列是计算时采用的价电子组态，第三列是从相对论DFS方程所得到的电子接触浓度 $\rho'(0)$ ，第四列是在非相对论极限下($c \rightarrow \infty$)DFS方程的计算结果 $\rho(0)$ ，根据上面分析 $\rho(0)$ 就是非相对论电子接触浓度，第五列给出了 $\rho'(0)$ 和 $\rho(0)$ 的比值 $\rho'(0)/\rho(0)$ (简称 S')，第六列给出了Shirley的相对

增强因子。从表中可以看出用 DFS 方程解出的 S 在数值上与 Shirley 给出的 $S'(Z)$ 有显著差别, 如果我们仅取三位有效数字的话, 对 Ge 相对论增强因子的值应是 1.397, 而不是 Shirley 给出的 1.445; 对 Sn, 应是 2.113 而不是 2.036。此外我们注意到, 不同组态之间 S' 的值还是存在 10^{-4} 数量级的差别。在此刻我们完全可以忽略这一微小差别, 而认为相对论和非相对论情况下计算出的电子接触浓度之间存在线性关系, 只不过比例常数与 Shirley 给出的值不同。但是, 不同组态之间 S' 的值存在 10^{-4} 数量级差别这一点对下面的讨论却是特别重要的。

在研究穆斯堡尔同质异能时, 人们感兴趣的不是公式 (1)

$$\rho'(0) = S'(Z) \rho(0)$$

而是公式 (2)

$$\Delta \rho'(0) = S'(Z) \Delta \rho(0)$$

Shirley 认为对同一元素的不同组态 $S'(Z)$ 是一常量, 因此从

(1) 式很自然导出 (2) 式, 但从我们的计算结果看, 不同组态的 S' 有 10^{-4} 量级的差别, 这一差别对公式 (1) 可忽略, 但在公式 (2) 中 $\Delta \rho(0)$ 也是 $\rho(0)$ 的 10^{-4} 量级, 因此不同组态之间 S' 的差别的影响就不能忽略了, 这样从公式 (1) 过渡到公式 (2) 就成了问题。表 2 给出了 Ge 和 Sn 的若干电子组态的电子接触浓度的 $\Delta \rho'(0)$ 和 $\Delta \rho(0)$ 以及有关的值,

原子或离子		相对论的 $\Delta\rho'(0)$	非相对论的 $\Delta\rho(0)$	$\Delta\rho'(0)/\Delta\rho(0)$	$S'(z)$
Ga	$S^2P^0-S^2P^0$	40.3	27.5	1.465	1.445
	$S^2P^1-S^2P^1$	16.58	11.1	1.494	
	$S^2P^2-S^2P^2$	23.72	16.4	1.446	
	$S^2P^0-S^2P^2$	7.08	5.09	1.391	
	$S^2P^1-S^2P^2$	16.64	11.31	1.471	
	$S^2P^2-S^2P^2$	33.22	22.41	1.482	
Sn	$S^2P^0-S^2P^0$	86.35	35.9	2.405	2.306
	$S^2P^1-S^2P^0$	78.42	32.31	2.427	
	$S^2P^2-S^2P^0$	72.28	29.39	2.459	
	$S^2P^3-S^2P^0$	36.69	14.57	2.518	
	$S^2P^0-S^2P^1$	49.66	21.33	2.328	
	$S^2P^1-S^2P^1$	41.73	17.74	2.352	
	$S^2P^2-S^2P^1$	35.59	14.82	2.401	
	$S^2P^3-S^2P^1$	14.07	6.51	2.161	
	$S^2P^0-S^2P^2$	6.14	2.92	2.103	
	$S^2P^1-S^2P^2$	7.93	2.59	2.209	

(表2)

从表中可看出 Shirey 所给出的 $S'(z)$ 和我们计算出的 $\Delta\rho'(0)/\Delta\rho(0)$ 的本质区别在于 $S' = \Delta\rho'(0)/\Delta\rho(0)$ 不再是常数, 它不仅取

决于核电荷数 Z ，而且还被不同的电子组态所修正，换句话说， S' 明显是电子组态的函数。从表 2 中我们还可看出：当两种电子组态只差 P 电子时， $S' = \Delta\rho'(0)/\Delta\rho(0)$ 小子 Shirley 所给出的 $S'(Z)$ （见表 2 中第 4、14、16 行）；当两种电子组态的 S 电子不同时， S' 的值大于 $S'(Z)$ 的值（见表 2 中其余各行）。由此可见，Shirley 的相对论增强因子只是反映了电子接触浓度增强的趋势，但是如果要用 Shirley 的方法去研究穆斯堡尔定标等过程，势必带来严重误差。

三、原子的体积有限性对相对论增强因子 $S'(Z)$ 的影响

从上节我们对 $\Delta\rho'(0)$ 和 $\Delta\rho(0)$ 的讨论中知道，相对论增强因子 S 不仅与核电荷数 Z 有关，而且还与原子的电子组态有关。在那里我们的讨论是基于传统的自由原子近似的。进一步需要考虑一种更为实际的情况，即原子被集合到一起形成固体时，它们必定不再是自由的了，而是被限制在某一有限空间中，成为一种准原子⁽⁵⁾。那么当我们考虑因体中原子体积有限性时，相对论增强因子 S' 又会怎样呢？

现在我们假设穆斯堡尔原子的有效半径为 R_A ，这意味着该原子在某种固体中占据的体积是一个以 R_A 为半径的圆球，显而易见，对自由原子 $R_A = \infty$ ，但在固体中 R_A 应为一有限值，而且随着该穆斯堡尔原子所在的固体的结构与种类不同，其有效半径也应该不同。关于确定 R_A 的规律可参阅文献⁽⁵⁾，按照文献⁽⁵⁾的模型， R_A 应在 2.5—5 (a.u.) 范围内。我们以 Ge 的两种电子组态 $S^4 P^8$ 和 $S^2 P^8$ 为例，计算了在这两种电子组态下相对论和非相对论的电子接触浓度

差对有效半径 R_A 的依赖关系, 在我们的计算中, R_A 分别取为 2.5 (a.u.), 3.0 (a.u.), 3.5 (a.u.), 4.0 (a.u.), 5.0 (a.u.) 和 ∞ , 其计算结果列于表(3)中,

组 态	R_A	相对论 $\Delta\rho(0)$	非相对论 $\Delta\rho(0)$	$\frac{\Delta\rho'(0)}{\Delta\rho(0)}$	$S'(Z)$
4s ¹ 1s - 4s ² 1s ²	2.5	13.87	9.44	1.469	1.445
	3.0	11.85	7.85	1.510	
	3.5	12.47	8.18	1.524	
	4.0	14.15	9.30	1.522	
	5.0	16.54	10.98	1.506	
	∞	16.58	11.10	1.494	

(表3)

从表(3)中可以看出, 相对论增强因子 $S' = \Delta\rho'(0)/\Delta\rho(0)$ 是随原子有效半径 R_A 的变化而变化的。为了便于比较, 表(3)的最右边一列给出了 Shirley 的相对论因子 $S'(Z)$ 的值。

四、结 论

通过第二节和第三节的讨论, 我们看到相对论增强因子 S 不仅随电子组态变化, 而且随原子的有效半径 R_A 变化。如果采用 Shirley 的方法, 简单地将 $S'(Z)$ 看成是一个只依赖于核电荷数 Z 的常量, 从非相对电子接触浓度的计算导出相对论的对应值, 是不够精确的。当然, 原则上人们可以考虑组态和原子体积有限性的影响, 把全部的

S' 计算出来。再利用新的 S' ，从非相对论的计算导出相对论的电子接触浓度但在实际上这是一项非常繁琐的工作。还有另一种途径就是寻找 S' 随组态和原子有效半径变化的解析式，但从前二节可以看出，这种解析式目前还无法找到。因此目前最好的途径是直接利用相对论的 DFS 方程的自洽解进行穆斯堡尔谱的理论研究工作。

参 考 文 献

- (1) D.A. Shirley, Rev. Mod. Phys. 36, (1964) 339
- (2) Mossbauer Isome Shifts, edited by G.K. Shenoy and F.E. Wagner (North-Holland, Amsterdam, 1978)
- (3) D.A. Liberman, D.T.D. Cromer and J.T. Waver, Comp. phys. comm 2 (1971) 107
- (4) Gu Bing-Lin: The Evaluation of The Mossbauer Isomer Shift Using Modified Tight-Binding Method, thesis Aarhus University, Denmark. April 1982.
- (5) 顾秉林 王喜坤: 《利用压缩原子模型对 ^{57}Fe 的穆斯堡尔谱的理论研究》 全国穆斯堡尔会议、广州, 1983

利用压缩原子模型对 ^{57}Fe 的穆斯堡尔谱的

理论 研究

顾秉林 王喜坤

(清华大学物理系理论物理教研室)

一、引言

穆斯堡尔效应是 γ 射线无反冲地发射和共振吸收现象, 同质异能移 δ_{IS} 由下式给出(1, 2)

$$\begin{aligned}\delta_{\text{IS}} &= -\frac{2\pi c}{3E_\gamma} Z_0^2 \Delta\langle r^2 \rangle [\bar{\rho}^{\text{a}}(0) - \bar{\rho}^{\text{o}}(0)] \\ &= \alpha \Delta f(0)\end{aligned}\quad (1)$$

这里 E_γ 是共振 γ 量子的能量, c 是光速, Z_0 是核电荷, $\Delta\langle r^2 \rangle$ 是基态和激发态之间核子半径的均方差, $\bar{\rho}^{\text{a}}(0)$ 和 $\bar{\rho}^{\text{o}}(0)$ 分别表示吸收体(以 a 表示)和发射体(以 o 表示)核内电子浓度的平均值. $\alpha = \frac{2\pi c}{3E_\gamma} Z_0^2 \Delta\langle r^2 \rangle$, 称之为定标常量.

在公式(1)中, 同质异能移 δ_{IS} 值可以由实验获得, 要解释它, 必须知道两个因子, 即核因子 α (或 $\Delta\langle r^2 \rangle$)和同态因子(或称电子因子) $\Delta f(0)$. 但是目前核物理的发展水平, 还很难精确地确定 α 值, 所以人们主要集中精力去求电子因子 $\Delta f(0)$, 再利用实验测量的 δ_{IS} 求出 α 值, 这个过程称为定标过程. 如果 α 知道了, 它不仅为核物理学家提供了有用的数据, 而且在原则上可以利用穆斯堡尔原子的波函数,

即吸收体和发射体原子的电子结构来解释所有包括同核材料的同质异能移。因此对子理论工作者，最关键的问题是计算核内电子浓度。

到目前为止，绝大部分定标过程都是采用自由原子近似，在非相对论的体系中，把核内电子浓度表示为如下的形式：

$$\rho(0) = \sum_s Z_s |a_s(0)|^2 \quad (2)$$

求和是对所有的S电子， Z_s 是S电子的占有数，对自由原子而言，它为整数，1或者2， a_s 是自由原子的S轨道，它扩展到无限远，通常它是通过解Hartree-Fock方程（以下简称为HF方程）得到的。有时为了说明相对论效应，乘以一个Shirley相对论增强因子 $S'(Z)^{(3)}$ 。然而，同质异能移只有在固态中才能测量到，这就给我们提出一个问题：即自由原子近似究竟能不能被利用？在什么范围和程度上才可以被利用？Dunlap和Kallivius在1978年指出⁽¹⁾：“这是一个急待解决的大问题。”

详细地研究公式(2)，它存在着以下三方面的问题：①没有精确地考虑相对论效应；②没有考虑固体能带结构的影响；③没有说明散在固体中的穆斯堡尔原子只能占据有限体积的影响。可见，尽管公式(2)定性地解释了某些实验事实，但是其理论计算是极其粗糙的，特别是把它用在处理金属、半导体等问题中、用在处理定标过程中，往往会带来很大的错误，限制了穆斯堡尔技术的应用。目前相对论效应已经被认识得越来越清楚了^{(1)、(3)}。关于直接利用Dirac-Fock-Slater方程（以后简称为DFS方程）代替非相对论的HF方程的必要性，本文作者之一已在其它文章中作了论述^{(4)、(5)}。

有关能带结构的影响是个重要而艰难的课题，E. Antoncik 和本文著者之一已就半导体材料的能带结构的影响作了初步的研究和探讨。(6-8) 本文集中力量研究 嵌在固体中的穆斯堡尔原子体积有限性的影响。

二、压缩原子模型

当自由原子被携带到一起，形成固体时，原子就不再是自由的了，每个原子只能占据有限的空间。当我们计算核内电子浓度时，由于原子被限制在某一有限空间所引起的轨道的改变必须被认真研究。

原子体积不仅影响核内电子浓度，而且也对其它物理量有重要影响，例如自旋轨道分裂也是一个依赖于原子体积的量，Elliot⁽⁹⁾ 以及 Braunstein 和 Kaine⁽¹⁰⁾ 就曾指出：在固体中原子自旋轨道分裂比其相应的自由原子自旋轨道分裂增大 1.5 倍，这是由于嵌在固体中的原子波函数改变引起的。

然而，给出固体中原子的大小一个定量的标度并不是件容易的事，固体中原子周围电子浓度分布的特点就排除了精确定义原子半径的可能性。但是为了概念和理论上的方便，我们又非得引出一个有效的原子球半径不可，化学家是通过观察到的晶体中原子之间的距离引入原子半径的概念的，他们按照固体的化学键的性质，引入了几种原子半径：离子半径、共价半径、金属半径和范·德·瓦尔斯半径，然而这些半径都是以刚球模型为基础的，如果不加分析地利用到其它目的，例如计算核内电子浓度等，很可能引起误解。

为了讨论电子浓度或电子波函数对体积的依赖关系, Wigner 和 Seitz 最早提出 Wigner-Seitz 方法, 很多文章提出, 这种方法的原始形式只适用于单价金属 (11, 12). 进一步研究这一问题的是 Friedman⁽³⁾, 他们引入了所谓的重正化波函数, 该波函数定义为:

$$\bar{a}_j(r) = \begin{cases} Na_j(r) & r \leq R_{ws} \\ 0 & r > R_{ws} \end{cases} \quad (3)$$

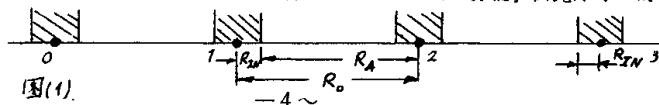
这里 R_{ws} 表示 Wigner-Seitz 半径, $\bar{a}_j(r)$ 是重正化波函数, $a_j(r)$ 是在 R_{ws} 处砍掉了的自由原子波函数, 而 N 是在 Wigner-Seitz 球内归一化常量. 原子波函数在 Wigner-Seitz 球内重正化表示了一个简单而有用的途径, 特别是对金属而言, 可以从原子波函数中产生有效的单电子势, 因此成为更完善的自洽计算的出发点.

上述所提及的各种方法, 都说明在固体中有限的原子体积的概念是实际而有用的, 尽管由于基本假设不同而存在着不同的定量表述.

本文提出一个压缩原子模型, 主要由下述两点构成:

1. 依据 Pauli 不相容原理, 定义晶体中原子的有效半径 R_A .

图 1 表示了一个一维晶体, 黑点表示了原子所在的格点的位置, 其最近邻的原子之间的距离用 R_0 表示. R_{IN} 表示了原子最外的封闭壳层的半径. 因为在 R_{IN} 内已完全被电子所充满, 根据 Pauli 不相容原理, 近邻原子的波函数要想进入这一区域 会引起一个极强的排斥势能, 因此原子 2 的



有效半径可以认为是：

$$R_A = R_0 - R_{IN} \quad (4)$$

从一维到三维情况，问题复杂一些，例如共价晶体键电子以键轴的方向性，其电子波的分布在空间上是各向异性的。但考虑到每个原子都是处于四面体的中心，它到四个最近邻原子之间的距离是相同的，把这个原子看成是被压缩到以半径为 R_A 的球体中，作为第一步近似是可行的。对于惰性气体原子所构成的晶体，因为每个原子的最外壳层都已被电子充满，所以 $R_{IN} = \frac{1}{2} R_0$ ，因此

$$R_A = \frac{1}{2} R_0 = R_{WS} \quad (5)$$

即在这种特殊情况下，Wigner-Seitz 半径 R_{WS} 和压缩原子模型中的有效半径 R_A 相等。

2 压缩原子的波函数是 H F 方程或 D F S 方程的真实解，但其归一化条件被限制在以 R_A 为半径的球中。

由于本文的目的在于求核内电子浓度，所以需要在相对论的体系中讨论这个问题。在相对论体系中，第 1 电子的径向波函数具有两个分量：主要分量 $P_1(r)$ 和次要分量 $Q_1(r)$ ，它们满足于下列 Dirac 径向方程组：

($\hbar=c=m=1$)

$$\begin{aligned} -CS \frac{dP_1(r)}{dr} - CSK_1 \frac{P_1(r)}{r} - 2C^2 Q_1(r) + V(r)Q_1(r) &= E_1 Q_1(r) \\ CS \frac{dQ_1(r)}{dr} - CSK_1 \frac{Q_1(r)}{r} + V(r)P_1(r) &= E_1 P_1(r) \end{aligned} \quad (6)$$

这里 E_1 是第 1 电子的能量， $V(r)$ 是核与电子的总的静电势， C 是光速， S 是自旋量子数， K_1 是表示角动量 L_1 和总的角动量 J_1 的组合，事实上，

$$K_1 = -S(j + \frac{1}{2}), j = l + \frac{1}{2} \quad S = \pm 1 \quad (7)$$

总势函数可以分成三个部分,

$$V(r) = V_{\text{nuc}}(r) + V_{\text{coul}}(r) + V_{\text{ex}}(r) \quad (8)$$

$V_{\text{nuc}}(r)$ 是核子所产生的势, 它等于

$$V_{\text{nuc}}(r) = -z/r \quad r > R_{\text{nuc}} \quad (\text{在核外})$$

$$V_{\text{nuc}}(r) = -\frac{z}{R_{\text{nuc}}} \left[\frac{3}{2} - \frac{1}{2} \left(\frac{r}{R_{\text{nuc}}} \right)^2 \right] \quad r \leq R_{\text{nuc}} \quad (\text{在核内}) \quad (9)$$

R_{nuc} 表示核半径, 它等于

$$R_{\text{nuc}} = 2.27 \times 10^{-5} A^{\frac{1}{3}} \quad (a, u) \quad (10)$$

A 表示原子量.

$V_{\text{coul}}(r)$ 是电子的库仑势, 它是从总的电子浓度计算出来的

$$\rho(r) = \sum_i^{\text{占据轨道}} \rho_i(r) = \sum_i^{\text{占据轨道}} (P_i(r)^2 + Q_i(r)^2) / r^2 \quad (11)$$

假设电荷分布是球对称的, 可以推出:

$$V_{\text{coul}}(r) = 4\pi \int_0^r \rho(r') r'^2 dr' + \int_r^\infty \rho(r') r' dr' \quad (12)$$

为了计算 $V_{\text{ex}}(r)$, 我们采用了较新的 Liberman 势⁽¹⁴⁾, 实际上它是自

动地利用了 Kohn-Sham 势⁽¹⁵⁾ $V_{\text{ex}}(r) = -\left(\frac{3}{\pi} \rho(r)\right)^{\frac{1}{2}}$ 加上 latter 尾部校正⁽¹⁶⁾. 在压缩原子模型中, 径向函数在有效半径 R_A 内归一化:

$$\int_0^{R_A} (|P_i(r)|^2 + |Q_i(r)|^2) dr = 1 \quad (13)$$

对于给定的电子组态 (Z_s 和 Z_p) 和给定的 R_A 我们就能够通过自洽解