第 48 卷 第 9 期 1999 年 9 月
1000-3290/1999/48(09)/1593-08

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol. 48, No. 9, September, 1999

等价电子耦合波函数的构造和矩阵元计算

李晓梅 陈健华
(总装备部指挥技术学院电子技术系, 北京 101416)
(1998 年 12 月 3 日收到)

按 $(U, D)L$-LSQ-R 耦合格式构造等价电子耦合波函数(这里 $U(D)$ 是自旋向上(向下)电子的轨道角动量, Q 是准旋, R 是自旋-准旋交换算符), 只需对半满壳层计算耦合波函数, 其它电子数耦合波函数可通过准旋升、降算符和自旋-准旋交换算符的作用得到. 对 p, d, f, g 壳层进行了耦合波函数和产生-湮没算符约化矩阵元计算. 理论分析和实际计算表明, $(U, D)L$-LSQ-R 耦合格式比一般 LS 耦合格式更便于计算.

PACC: 0365; 2160; 3110; 3115

1 引 言

原子中主量子数和轨道量子数 l 均相同的电子称为等价电子. 等价电子耦合波函数计算比非等价电子要困难得多[1], 非等价电子耦合可直接应用角动量耦合公式, 而等价电子耦合, 若仅应用角动量耦合公式, 得到的态一般不满足反对称性, 反对称化后一般又不正交归一. 因此, 构造满足反对称性且正交归一的等价电子耦合波函数必须用新的方法. 目前构造等价电子耦合波函数的方法主要有 Racah[2] 的亲态比系数(coefficient of fractional parentage, 简称 CFP) 展开方法和 Slater[3] 的占有数基(行列式)展开方法.

Racah 将 l^n 组态 LS 耦合波函数表示为

$$|l^n\alpha LSM_LM_S\rangle = \sum_{\alpha' L'S'}(l^n\alpha LS\{|l^{n-1}\alpha' L'S')\,|l^{n-1}(\alpha' L'S')lLSM_LM_S\rangle, \tag{1}$$

其中 $(l^n\alpha LS\{|l^{n-1}\alpha' L'S')$ 为 CFP.

$$\begin{aligned}&|l^{n-1}(\alpha' L'S')lLSM_LM_S\rangle\\ &= \sum_{m_l m_s M_{S'} M_{L'}}\langle 1/2\, m_s S'M'_S\,|SM_S\rangle\langle lm_lL'M'_L\,|\,LM_L\rangle\,|lm_lm_s\rangle\,|l^{n-1}\alpha' L'S'M'_LM'_S\rangle\end{aligned} \tag{2}$$

由第 n 电子波函数 $|lm_lm_s\rangle$ 与 l^{n-1} 组态 LS 耦合波函数用 C-G 系数经自旋、轨道耦合得到, 它不满足第 n 电子与其它电子反对称的物理条件, CFP 是它与反对称且正交归一的耦合态的内积. 若 l^n 组态 LS 分类重复度为 $M(l, n, L, S)$, 则(1)式右端求和项数为

$$M_1(l, n, L, S) = \sum_{L'S'}M(l, n-1, L', S')\,\Delta(S, S', 1/2)\,\Delta(L, L', l), \tag{3}$$

Δ 为角动量耦合的三角形条件. 给定 l, n, L, S 的 CFP 有 $M\times M_1$ 个. n 电子的 CFP 可用 $n-1$ 电子的 CFP 递推计算, 当 M 较小时可用 Schmidt 正交化方法, 当 M 很大时, 为避免误差积累须解 M_1 阶的 Grammian 矩阵[4] 本征方程, 其矩阵元可用 $n-1$ 电子 CFP

表达, 它的 M_1 个本征值有 M 个为 1, 其余为 0; 本征值为 1 的本征矢即为 n 电子 CFP. 对 p, d, f, g 壳层 CFP 展开最大项数为 3, 12, 81, 638. 当 l 较大时, M_1 很大, 计算量很大. 正因如此, p, d, f 壳层的 CFP 数据早已发表, 但 g 壳层完整的 CFP 数据或程序尚未见报道.

Slater 将 l^n 组态 LS 耦合波用占有数基(与行列式等效)展开为

$$|\, l^n \alpha LSM_L M_S\rangle = \sum_{\Omega} C(l^n \alpha LSM_L M_S,\ \Omega)\,|\,\Omega\rangle, \tag{4}$$

其中 $\Omega = \{n_{m_s m_l},\ m_l = -l,\ \dots,\ l;\ m_s = \pm 1/2\}$ 为占有数表象基矢, $n_{m_l m_s}$ 为占有数, 满足

$$\sum_{m_l m_s} n_{m_s m_l} = n, \quad \sum_{m_l m_s} n_{m_s m_l} m_l = M_L, \quad \sum_{m_l m_s} n_{m_s m_l} m_s = M_S. \tag{5}$$

(4) 式中展开系数通过解 $\boldsymbol{S}^2$(自旋平方), $\boldsymbol{L}^2$(轨道平方) 的本征方程确定, 矩阵的阶(展开项数) 对 p, d, f, g 壳层最大分别为 3, 16, 119, 1170. 文献[3] 中列出了 p, d 壳层的结果, 文献[5] 中实现了 Slater 方法的程序化, 在微机上容易对 p, d, f 壳层进行计算, 但对 g 壳层(解 1070 阶本征方程) 所需内存和计算量很大, 微机上难以实现.

本文提出一种构造等价电子耦合波函数的新方法: 将等价电子分为自旋向上、向下两组, 先计算同自旋(向上或向下) 的轨道角动量耦合波函数(矩阵的阶对 p, d, f, g 壳层最大分别为 1, 2, 5, 12, 计算量很小), 再对自旋向上、向下两组进行轨道角动量耦合, 以此为基计算 $\boldsymbol{S}^2$ 和 $\boldsymbol{O}^2$(准旋平方) 等算符的矩阵元并同时对角化. 由此构造 LSO(准旋) 耦合波函数. 由于采用轨道角动量耦合基, 本征方程的阶比(4) 式取占有数基要小得多, 对 p, d, f, g 壳层最大阶分别为 1, 4, 18, 111, 因此计算量较小. 应用上述耦合波函数容易计算产生-湮没算符约化矩阵元、CFP 和其它算符矩阵元. 整个方法已程序化, 并对 p, d, f, g 壳层进行了计算, 比上述 Racah 和 Slater 的 LS 耦合方法高效.

2 同自旋轨道耦合波函数及矩阵元计算

2.1 同自旋轨道耦合波函数计算

自旋向上、向下用下标"+", "−"标记, 单电子轨道角动量为 l 的同自旋轨道角动量耦合波函数记为$|\, l^n_{\pm} \beta LM_L\rangle$, 其中 n 为电子数, L, M_L 为总轨道角动量及其投影, β 为附加量子数(当 $l \geqslant 4$ 时才需要), 其占有数表象展开为

$$|\, l^n_{\pm} \beta LM_L\rangle = \sum_{\Delta} A(l,\ n,\ \beta,\ L,\ M_L;\ \Delta)\,|\,\Delta\rangle,$$

$$\Delta = \{n_m,\ m = -1,\ l\},$$

$$\sum_m n_m = n, \quad \sum_m m n_m = M_L. \tag{6}$$

展开系数 A 用计算轨道平方算符矩阵元并对角化得到, 它与自旋向上、向下无关, 矩阵的阶对 p, d, f, g 壳层最大分别为 1, 2, 5, 12, 容易计算. 不同基展开最大项数比较见表 1.

表 1 不同基展开最大项数比较

l	p	d	f	g
同自旋基, (6) 式	1	2	5	12
Slater 基, (4) 式	3	16	119	1070
CFP 展开, (1) 式	3	12	81	638
轨道耦合基, (17) 式	1	4	8	111

2.2　同自旋的粒子-空穴对称变换

为展示同自旋耦合波函数的对称性, 引入同自旋的粒子-空穴对称变换线性算符 O, 要求电子数由 n 变为 $2l+1-n$, 轨道角动量算符不变,

$$OnO^{-1} = 2l+1-n, \quad OLO^{-1} = \mathbf{L}. \tag{7}$$

满足上述要求的 O 对同自旋产生(湮没)算符 $a^+_{\pm m}(a_{\pm m})$ 和真空态(电子数为 0)的作用取为

$$\begin{aligned} &Oa^+_{\pm m}O^{-1} = (-1)^{l-m}a_{\pm -m} = \tilde{a}_{\pm m},\ O\tilde{a}_{\pm m}O^{-1} = a^+_{\pm m}, \\ &O\,|\,0\rangle = a^+_{\pm -l}\,a^+_{\pm -l+1}\cdots a^+_{\pm l}\,|\,0\rangle. \end{aligned} \tag{8}$$

由上式得 O 对占有数表象基矢的作用为

$$O\,|\,\Delta\rangle = (-1)^{n(n-1)/2}\,|\,\bar{\Delta}\rangle, \quad \bar{\Delta} = \{\bar{n}_m = 1-n_{-m},\ m=-l,\ \cdots,\ l\}. \tag{9}$$

对耦合态的作用取为

$$O\,|\,l^n_\pm\,\beta LM_L\rangle = |\,l^{2l+1-n}_\pm\,\beta LM_L\rangle. \tag{10}$$

由(6), (9), (10)式得展开系数 A 的粒子-空穴对称关系

$$A(l,\ n,\ \beta,\ L,\ M_L;\ \Delta) = (-1)^{n(n-1)/2}A(l,\ 2l+1-n,\ \beta,\ L,\ M_L;\ \bar{\Delta}). \tag{11}$$

上式使展开系数 A 只需对前半壳层($n< l+1$)计算.

2.3　产生、湮没算符约化矩阵元计算

产生算符 $a^+_{\pm m}$ 矩阵元用(6)式展开系数计算,

$$\begin{aligned} &\langle l^n_\pm\,\beta LM_L\,|\,a^+_{\pm m}\,|\,l^{n-1}_\pm\,\beta' L' M'_L\rangle \\ &= \sum_{\Delta\Delta'} A(l,\ n,\ \beta,\ L,\ M_L;\ \Delta)\,A(l,\ n-1,\ \beta',\ L',\ M'_L;\ \Delta')\,\langle\Delta\,|\,a^+_{\pm m}\,|\,\Delta'\rangle \\ &= (-1)^{L-M_L}\begin{pmatrix} L & l & L' \\ -M_L & m & M'_L \end{pmatrix}\langle l^n_\pm\,\beta L\,\|\,a^+_\pm\,\|\,l^{n-1}_\pm\,\beta' L'\rangle, \end{aligned} \tag{12}$$

式中$\begin{pmatrix} L & l & L' \\ -M_L & m & M'_L \end{pmatrix}$为 $3j$ 符号, 由上式计算产生算符约化矩阵元. 上式取复共轭, 可得产生与湮没算符约化矩阵元间的对称关系

$$\langle l^n_\pm\,\beta L\,\|\,a^+_\pm\,\|\,l^{n-1}_\pm\,\beta' L'\rangle = (-1)^{L+L'+l}\langle l^{n-1}_\pm\,\beta' L'\,\|\,\tilde{a}_\pm\,\|\,l^n_\pm\,\beta L\rangle. \tag{13}$$

2.4　单体耦合张量约化矩阵元

单体耦合张量算符 $u^k_{\pm p}$ 由产生与湮没算符耦合得到,

$$u^k_{\pm p} = (a^+_\pm\tilde{a}_\pm)^k_p = \sum_{mm'}\langle lmlm'\,|\,kp\rangle\,a^+_{\pm m}\tilde{a}_{\pm m'}. \tag{14}$$

$u^k_{\pm p}$ 的约化矩阵元可用产生、湮没算符约化矩阵元表达,

$$\begin{aligned} &\langle l^n_\pm\,\beta L\,\|\,u^k_\pm\,\|\,l^n_\pm\,\beta' L'\rangle = (-1)^{L+L'+k}\sqrt{2k+1} \\ &\times\sum_{\beta_1 L_1}\begin{Bmatrix} l & l & k \\ L' & L & L_1 \end{Bmatrix}\langle l^n_\pm\,\beta L\,\|\,a^+_\pm\,\|\,l^{n-1}_\pm\,\beta_1 L_1\rangle\langle l^{n-1}_\pm\,\beta_1 L_1\,\|\,\tilde{a}_\pm\,\|\,l^n_\pm\,\beta' L'\rangle, \end{aligned} \tag{15}$$

其中$\begin{Bmatrix} l & l & k \\ L' & L & L_1 \end{Bmatrix}$为 $6j$ 符号. 单体张量约化矩阵元具有初、终态交换对称性,

$$\langle l_\pm^n \beta L \parallel u_\pm^k \parallel l_\pm^n \beta' L' \rangle = (-1)^{L+L'} \langle l_\pm^n \beta' L' \parallel u_\pm^k \parallel l_\pm^n \beta L \rangle. \tag{16}$$

3 轨道角动量耦合基下 l^n 组态 LS 耦合波函数计算

3.1 轨道角动量耦合基

轨道角动量耦合基由自旋向上与向下角动量耦合态再耦合得到,

$$\begin{aligned} & |(l_+^{n_1}\beta_1 L_1, l_-^{n_2}\beta_2 L_2) LM_L\rangle \\ = & \sum_{M_1 M_2} \langle L_1 M_1 L_2 M_2 | LM_L \rangle | l_+^{n_1}\beta_1 L_1 M_1\rangle | l_-^{n_2}\beta_2 L_2 M_2 \rangle. \end{aligned} \tag{17}$$

同自旋的电子数 n、轨道 L 分类重复度记为$K(l, n, L)$, 则上式耦合基分类重复度为

$$K_1(l, n_1, n_2, L) = \sum_{L_1 L_2} K(l, n_1, L_1) K(l, n_2, L_2) \Delta(L_1, L_2, L). \tag{18}$$

该重复度是进一步分类时本征方程的阶数, 当 $n_1, n_2 = l, l+1$ 时, $K_1(l, n_1, n_2, L)$ 最大. g 壳层 $K_1(4, 5, 4, L)$ 与 $M_1(4, 9, L, 1/2)$ 比较列于表 2, 可见耦合基展开比 CFP 展开简单得多, 也比 Slater 基展开 1070 阶简单.

表 2 $K_1(4, 5, 4, L)$ 与 $M_1(4, 9, L, 1/2)$ 比较

L	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$K_1(4, 5, 4, L)$	18	39	69	83	103	105	111	102	98	82	72
$M_1(4, 9, L, 1/2)$	77	221	357	467	557	610	638	633	608	558	497

3.2 自旋平方对角化与 LS 耦合

自旋平方可写为便于在耦合基计算的形式,

$$\begin{aligned} & \boldsymbol{S}^2 = S_+ S_- + M_S(M_S - 1), \\ & M_S = (n_1 - n_2)/2, \\ & S_+ S_- = n_1 - \sum_k u_+^k \cdot u_-^k, \quad u_+^k \cdot u_-^k = \sum_p (-1)^p u_{+p}^k u_{--p}^k, \end{aligned} \tag{19}$$

其中 $u_+^k \cdot u_-^k$ 是张量的标量积, 它不改变(n_1, n_2, L, M_L), 在基(17)式下的矩阵元为

$$\begin{aligned} & \langle (l_+^{n_1}\beta_1 L_1, l_-^{n_2}\beta_2 L_2) LM_L | u_+^k \cdot u_-^k | (l_+^{n_1}\beta_1' L_1', l_-^{n_2}\beta_2' L_2') LM_L \rangle \\ = & (-1)^{L_1'+L_2+L} \begin{Bmatrix} L_1 & L_1' & l \\ L_2' & L_2 & L \end{Bmatrix} \langle l_+^{n_1}\beta_1 L_1 \parallel u_+^k \parallel l_+^{n_1}\beta_1' L_1' \rangle \langle l_-^{n_2}\beta_2 L_2 \parallel u_-^k \parallel l_-^{n_2}\beta_2' L_2' \rangle. \end{aligned} \tag{20}$$

由(19), (20)式可计算 $\boldsymbol{S}^2$ 的矩阵元(注意与 M_L 无关), 解 K_1 阶本征方程, 本征值为 $S(S+1)$的本征矢 $B(l, n_1, n_2, L)_{\alpha S, \beta_1 L_1 \beta_2 L_2}$给出耦合基下的 LS 耦合波函数, α 为附加量子数, $n = n_1 + n_2$.

$$|l^n\alpha LSM_LM_S\rangle = \sum_{\beta_1L_1\beta_2L_2} B(l, n_1, n_2, L)_{\alpha S, \beta_1L_1\beta_2L_2} |(l_+^{n_1}\ \beta_1L_1, l_-^{n_2}\ \beta_2L_2)LM_L\rangle. \quad (21)$$

4 轨道角动量耦合基下 l 壳层 LSQ 耦合波函数计算

4.1 准旋平方对角化与 *LSQ* 耦合

准旋平方算符可表示为

$$\boldsymbol{Q}^2 = \sum_k (-1)^k u_+^k \cdot u_-^k + M_Q(M_Q - 1), \quad M_Q = (n - 2l - 1)/2. \quad (22)$$

利用(20)式容易计算它在基(17)式下的矩阵元, 记为 $D(l, n_1, n_2, L)_{\beta_1L_1\beta_2L_2, \beta_1'L_1'\beta_2'L_2'}$, 由于准旋与自旋对易, 用 $\boldsymbol{S}^2$ 本征矢 B 对 D 作幺正变换, $BDB^+ = E$, 则 E 为自旋 S 对角的对角方块矩阵, $E_{\alpha S, \alpha' S'} = \delta_{S,S'}E_{\alpha S, \alpha' S'}$, 对 E 解本征方程, 本征值为 $Q(Q+1)$ 的本征矢记为 $F_{rQS, \alpha S}$, 则 $G = FB$ 为 LSQ 共同本征矢.

$$\begin{aligned}&|l\gamma LSQM_LM_SM_Q\rangle \\ &= \sum_{\beta_1L_1\beta_2L_2} G(l, n_1, n_2, L)_{\gamma QS, \beta_1L_1\beta_2L_2} |(l_+^{n_1}\beta_1L_1, l_-^{n_2}\ \beta_2L_2)LM_L\rangle,\end{aligned} \quad (23)$$

式中 γ 为附加量子数. 不同电子数(相差偶数)的耦合态通过准旋升、降算符相联系,

$$\begin{aligned}&Q_\pm |l\gamma LSQM_LM_SM_Q\rangle \\ &= \sqrt{Q(Q+1) - M_Q(M_Q \pm 1)}\ |l\gamma LSQM_LM_SM_Q \pm 1\rangle.\end{aligned} \quad (24)$$

4.2 准旋-自旋交换对称

准旋升、降算符把电子数相差偶数的耦合态联系起来, 而准旋-自旋交换对称把偶数电子耦合态与奇数电子耦合态联系起来. 准旋-自旋对称交换算符 R 的基本性质是使自旋算符与准旋算符互换而不改变轨道角动量算符,

$$R\boldsymbol{S}R^{-1} = \boldsymbol{Q}, \quad R\boldsymbol{Q}R^{-1} = \boldsymbol{S}, \quad R\boldsymbol{L}R^{-1} = \boldsymbol{L}. \quad (25)$$

满足上式的算符可取为 $R = I_+ O_-$, 即自旋向上空间不变(单位算符), 自旋向下空间作粒子-空穴变换. 因此 R 对占有数基、轨道耦合基的作用为

$$R|\Omega\rangle = (-1)^{n_-(n_--1)/2}|\bar{\Omega}\rangle \quad (\bar{n}_{+m} = n_{+m},\ \bar{n}_{-m} = 1 - n_{--m},\ m = -l, \cdots, l), \quad (26)$$

$$R|(l_+^{n_1}\ \beta_1L_1, l_-^{n_2}\ \beta_2L_2)LM_L\rangle = |(l_+^{n_1}\ \beta_1L_1, l_-^{2l+1-n_2}\beta_2L_2)LM_L\rangle. \quad (27)$$

R 对 LSQ 耦合态的作用

$$R|l\gamma LSQM_LM_SM_Q\rangle = |l\gamma LQSM_LM_QM_S\rangle, \quad (28)$$

则有

$$G(l, n_1, n_2, L)_{\gamma QS, \beta_1L_1\beta_2L_2} = G(l, n_1, 2l+1-n_2, L)_{\gamma SQ, \beta_1L_1\beta_2L_2}. \quad (29)$$

(28), (29)式把偶数电子耦合态与奇数电子耦合态联系起来, 结合(24)式, 使全壳层耦合波函数计算简化为单组态($M_Q = 0$, $M_S = 1/2$ 或 $M_Q = 1/2$, $M_S = 0$)耦合波函数计算.

5 矩阵元计算

应用上述耦合波函数可进行各种矩阵元计算, 这里给出产生-湮没算符约化矩阵元和 CFP 计算. 其它各种算符的矩阵元均可用产生-湮没算符约化矩阵元或 CFP 表达[5]. 产生-湮没算符由产生、湮没算符定义: $b_{1/2 m_s m_l} = a^{+}_{m_s m_l}$, $b_{-1/2 m_s m_l} = (-1)^{1/2 - m_s + l - m_l} a_{-m_s - m_l}$, 它的约化矩阵元由下式定义:

$$
\begin{aligned}
&\langle l\gamma LSQM_LM_SM_Q \mid b_{m_q m_s m_l} \mid l\gamma L'S'Q'M'_LM'_SM'_Q \rangle \\
&= \langle l\gamma LSQ \parallel b \parallel l\gamma L'S'Q' \rangle (-1)^{Q+S+L-M_Q-M_S-M_L} \\
&\times \begin{pmatrix} Q & 1/2 & Q' \\ -M_Q & m_q & M'_Q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S & 1/2 & S' \\ -M_S & m_s & M'_S \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & l & L' \\ -M_L & m_l & M'_L \end{pmatrix}.
\end{aligned} \tag{30}
$$

并可用本征矢 G 和同自旋产生算符约化矩阵元计算,

$$
\begin{aligned}
&\langle l\gamma LSQ \parallel b \parallel l\gamma' L'S'Q' \rangle \\
&= 2\sqrt{(2Q+1)(2S'+1)(2L+1)(2L'+1)} \\
&\times \sum_{\beta_1 L_1 \beta_2 L_2 \beta'_2 L'_2} (-1)^{l+Q+Q'+1/2+L+L_1+L'_2} \begin{Bmatrix} L_2 & L'_2 & l \\ L' & L & L_1 \end{Bmatrix} \langle l_-^{l+1}\ \beta_2 L_2 \parallel a^{+} \parallel l_-^{l}\ \beta'_2 L'_2 \rangle \\
&\times G(l, l+1, l+1, L)_{\gamma QS,\, \beta_1 L_1 \beta_2 L_2} G(l, l+1, l, L')_{\gamma' Q'S',\, \beta_1 L_1 \beta'_2 L'_2}.
\end{aligned} \tag{31}
$$

产生-湮没算符约化矩阵元具有初、终态交换对称性和自旋-准旋交换对称性[5],

$$
\begin{aligned}
&\langle l\gamma LSQ \parallel b \parallel l\gamma' L'S'Q' \rangle \\
&= (-1)^{Q'+S'+L'-Q-S-L-l} \langle l\gamma' L'S'Q' \parallel b \parallel l\gamma LSQ \rangle \\
&= (-1)^{l} \langle l\gamma LQS \parallel b \parallel l\gamma' L'Q'S' \rangle.
\end{aligned} \tag{32}
$$

这些对称性可减少计算和存储. CFP 可因子化为与电子数有关的因子与产生-湮没算符约化矩阵元的乘积[5],

$$
\begin{aligned}
&(l^n \gamma LSQ\{\mid l^{n-1} \gamma' L'S'Q') = f(n, L, S, Q, Q') \langle l\gamma LSQ \parallel b \parallel l\gamma' L'S'Q' \rangle, \\
&f(n, L, S, Q, Q') = \Delta(Q, Q', 1/2)(-1)^{n+Q-Q'+1/2} \\
&\times \sqrt{\frac{Q'+1/2+(Q-Q')(n-2l-1)}{n(2S+1)(2L+1)(2Q+1)(2Q'+1)}}.
\end{aligned} \tag{33}
$$

因此由产生-湮没算符约化矩阵元容易计算全部 CFP.

6 讨 论

6.1 计算步骤和计算量

本文计算分为三步. 第一步进行同自旋轨道耦合并为下一步作准备. 对 l 壳层同自旋 $n=l$, $M_L=0$ 条件下确定占有数基及其粒子-空穴变换, 计算轨道角动量平方算符矩阵元并对角化, 得(6)式展开系数, 由(11)式得 $n=l+1$, $M_L=0$ 时展开系数; 由展开系数计算

$n = l + 1$ 与 $n = l$ 轨道耦合态之间产生算符约化矩阵元, 由(13)式得湮没算符约化矩阵元; 对 $n = l + 1$ 用(15)式由产生、湮没算符约化矩阵元计算单体张量算符约化矩阵元; 以上计算中矩阵的阶很小, 容易计算. 对 g 壳层在 586 微机上的计算时间不到 1 s.

第二步对 $n_1 = n_2 = l + 1$ 在自旋向上、向下轨道耦合基(17)式计算自旋平方和准旋平方矩阵元并同时对角化, 得 $n = 2l + 2$, $M_L = 0$, $M_S = 0$, $M_Q = 1/2$ 的 LSQ 耦合态, 经准旋升、降算符作用可得到一切偶数粒子态; 作自旋-准旋对称变换, 得 $n = 2l + 1$, $M_L = 0$, $M_S = 1/2$, $M_Q = 0$ 的 LSQ 耦合态, 经准旋升、降算符作用可得到一切奇数粒子态. 自旋投影和轨道投影也能通过相应的升、降算符的作用而改变. 由此得到 l 壳层全部 LSQ 耦合态. 在 586 微机上的计算时间为: f 壳层约 1 s, g 壳层 74 s.

第三步计算产生-湮没算符约化矩阵元, 在 586 微机上的计算时间为: f 壳层约 1 s, g 壳层约 80 s.

6.2 主要特点

本文方法主要有三个特点. 一是先作同自旋轨道耦合再构造自旋向上、向下轨道耦合基(17)式, 比(4)式用含两种自旋的占有数基作轨道角动量耦合计算大为简化. 例如, f 壳层用 586 微机计算, 用(17)式只需 1 s, 而按(4)式需 24 s. 二是引入准旋和准旋-自旋对称变换, 只需对 $n = 2l + 2$ 或 $2l$ 或 $2l + 1$ 中任一组态作 LSQ 耦合, 即得到 l 壳层全部 LSQ 耦合态, 而不必对不同电子数的各组态分别计算. 三是将 CFP 因子化为与电子数有关的因子与产生-湮没算符约化矩阵元的乘积, 用计算产生-湮没算符约化矩阵元代替计算 CFP.

6.3 同自旋轨道耦合的物理背景

Hund 规则[6] 指出, l^n 组态的最低能量项(基态)是自旋 S 取最大条件下轨道角动量 L 取最大, 该规则已被大量原子基态的 LS 值所证实[1]. 可见, 原子基态属同自旋轨道耦合.

[1] R. D. Cowan, The Theory of Atomic Structure and Spectra (University of California Press, Berkeley, 1981), p. 250.

[2] G. Racah, *Phys. Rev.*, **63**(1943), 367; **76**(1949), 1352.

[3] J. C. Slater, Quantum Theory of Atomic Structure, Vol. II (McGraw-Hill Book Company, Inc. 1960).

[4] X. D. Ji, M. Valliers, *Phys. Rev.*, **C35**(1987), 1583.

[5] 陈健华、况蕙孙, 二次量子化方法在原子结构计算中的应用(湖南科学技术出版社, 长沙, 1992), 第 171 页 [Chen Jian-hua, Kuang Hui-sun, Second Quantization Method and Its Application in Atomic Structure Calculation (Hunan Scientific and Technical Press, Changsha, 1992), p. 171(in Chinese)].

[6] H. Hund, Linienspektren und Periodisches System der Elemente (Julius Springer, Berlin, 1927).

CONSTRUCTION AND CALCULATION OF COUPLED WAVE FUNCTIONS AND MATRIX ELEMENTS OF OPERATORS FOR EQUIVALENT ELECTRONS

LI XIAO-MEI CHEN JIAN-HUA

(Department of Electron Technology, Command Technology Institute, General Equipment Department, Beijing 101416)

(Received 3 December 1998)

ABSTRACT

The coupled wave functions for equivalent electrons are constructed by $(U, D)\,L$-LSQ-R scheme, where $U(D)$ is the total orbital angular momentum of all spin up (down) electrons, Q is the quasi-spin, R is the interchange operator between spin and quasi-spin. It is necessary to calculated the coupled wave functions only for half-filled shell by $(U, D)\,LSQ$ scheme and the other coupled wave functions can be obtained by R, step up and step down operators of quasi-spin. By the scheme, the coupled wave functions and reduced matrix elements of creation-annihilation operators are calculated for p, d, f, g shells. The theoretical analysis and practice calculation show that the $(U, D)\,L$-LSQ-R scheme is simpler than the general LS scheme for calculation.

PACC: 0365; 2160; 3110; 3115