多电子原子势模型理论中矩阵元通式的一种新形式

周呙路　　卢书城
(物理系)

提　要　从广义拉盖尔多项式的两种等价表示出发,运用逐次分部积分,给出了多电子原子势模型理论中幂坐标矩阵元的新通式. 该通式比现有文献中的通式简洁、实用. 本文述及的导出矩阵元通式的方法也可应用于其他量子体系.

关键词　原子结构;势模型;矩阵元;平均值
中图法分类号　O256.1;O413.1

0　引　言

根据郑能武提出的描述多电子原子或离子体系的势模型理论[1,2],文献[3]给出了一个计算任意幂次径向坐标算符矩阵元的通式,并进而讨论了计算平均值所需的递推关系和正、负幂平均值之间的对应关系[4,5]. 文献[3]提供的矩阵元通式带有三重求和,在实际计算体系高于零级近似的波函数、能级和各类跃迁振子强度时计算工作量相当大. 在本文中,我们运用有关数学技巧,给出了一个只带有两重求和的幂坐标矩阵元的新通式. 应用该通式不仅可减少计算矩阵元的工作量,且可方便、直接地导出文献[4][5]所得的幂坐标平均值的表式,而无需借助于其他辅助关系.

1　矩阵元通式

采用原子单位制,可将文献[1],[2]中的径向波函数用广义拉盖尔多项式表示为

$$R_{nl}(r) = N_{nl}\left(\frac{2Z^*r}{n^*}\right)^{l^*}\exp\left(-\frac{Z^*r}{n^*}\right)L^{2l^*+1}_{n-l-1}\left(\frac{2Z^*r}{n^*}\right) \tag{1}$$

式中修正量子数

$$\begin{aligned} Z^* &= [(Z-\sigma)+g\Delta Z]^{1/2}, \\ l^* &= l+d, n^* = n+d \end{aligned} \tag{2}$$

而 N_{nl} 为归一化常数. 现采用文献[3]的记法. 令

$$x = \left(\frac{Z_1^*}{n_1^*}+\frac{Z_2^*}{n_2^*}\right)r, a = \left(\frac{2Z_1^*}{n_1^*}\right)/\left(\frac{Z_1^*}{n_1^*}+\frac{Z_2^*}{n_2^*}\right) \tag{3}$$

收稿日期:1995-03-20

则需要计算的矩阵元为

$$<n_1l_1|r^k|n_2l_2> = \int_0^\infty r^{k+2}R_{n_1l_1}(r)R_{n_2l_2}(r)\mathrm{d}r$$

$$= N_{n_1l_1}N_{n_2l_2}a^{l_1^*}(2-a)^{l_2^*}\left(\frac{Z_1^*}{n_1^*}+\frac{Z_2^*}{n_2^*}\right)^{-k-3}$$

$$\cdot\int_0^\infty x^\lambda e^{-x}L_{\alpha_1}^{\beta_1}(ax)L_{\alpha_2}^{\beta_2}((2-a)x)\mathrm{d}x \tag{4}$$

其中　$\lambda = l_1^* + l_2^* + k + 2, \beta_1 = 2l_1^* + 1, \beta_2 = 2l_2^* + 1,$

$$\alpha_1 = n_1 - l_1 - 1, \alpha_2 = n_2 - l_2 - 1 \tag{5}$$

式(4)中的广义拉盖尔多项式有微商形式和求和形式两种表示方法[6]：

$$L_\alpha^\beta(x) = \frac{1}{\alpha!}e^x x^{-\beta}\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)^\alpha(x^{\alpha+\beta}e^{-x}) \tag{6}$$

$$= \sum_{\mu=0}^{\alpha}\binom{\alpha+\beta}{\alpha-\beta}\frac{(-x)^\mu}{\mu!} \tag{7}$$

可先将式(6)代入式(4)，用以表示 $L_{\alpha_2}^{\beta_2}((2-a)x)$，得

$$I \equiv \int_0^\infty x^\lambda e^{-x}L_{\alpha_1}^{\beta_1}(ax)L_{\alpha_2}^{\beta_2}((2-a)x)\mathrm{d}x$$

$$= \frac{1}{\alpha_2!}\int_0^\infty x^{\lambda-\beta_2}e^{(1-a)x}L_{\alpha_1}^{\beta_1}(ax)\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)^{\alpha_2}(x^{\alpha_2+\beta_2}e^{(2-a)x})\mathrm{d}x$$

对上式作 α_2 次分部积分，并注意到每次分部积分的移出项(surface terms)在边界处 $(r = 0, \infty)$ 均为零，则得

$$I = \frac{(-1)^{\alpha_2}}{\alpha_2!}\int_0^\infty x^{\alpha_2+\beta_2}e^{(a-2)x}\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)^{\alpha_2}(x^{\lambda-\beta_2}e^{(1-a)x}L_{\alpha_1}^{\beta_1}(ax))\mathrm{d}x \tag{8}$$

然后根据莱布尼兹公式展开式(8)中的 α_2 阶微商

$$\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)^{\alpha_2}(x^{\lambda-\beta_2}e^{(1-a)x}L_{\alpha_1}^{\beta_1}(ax))$$

$$= \sum_{\nu=0}^{\alpha_2}\binom{\alpha_2}{\nu}\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)^\nu(x^{\lambda-\beta_2}e^{(1-a)x}L_{\alpha_1}^{\beta_1}(ax))\cdot\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\right)^{\alpha_2-\nu}e^{(1-a)x}$$

$$= \sum_{\nu=0}^{\alpha_2}\sum_{\mu=0}^{\alpha_1}\binom{\alpha_2}{\nu}\binom{\alpha_1+\beta_1}{\alpha_1-\mu}\frac{1}{\mu!}(-a)^\mu(1-a)^{\alpha_2-\nu}$$

$$\cdot\frac{\Gamma(\lambda-\beta_2+\mu+1)}{\Gamma(\lambda-\beta_2+\mu+1-\nu)}e^{(1-a)x}x^{\lambda-\beta_2+\mu-\nu} \tag{9}$$

式中最后一步用到了广义拉盖尔多项式的求和形式(7)．将式(9)代入式(8)，并用积分公式

$$\int_0^\infty x^\gamma e^{-x}\mathrm{d}x = \Gamma(\gamma+1)\qquad(\mathrm{Re}(\gamma) > -1) \tag{10}$$

完成计算，所得的 I 代回式(4)，经整理后得 r^k 的矩阵元表式如下：

$$<n_1l_1|r^k|n_2l_2> = N_{n_1l_1}N_{n_2l_2}a^{l_1^*}(2-a)^{l_2^*}\left(\frac{Z_1^*}{n_1^*}+\frac{Z_2^*}{n_2^*}\right)^{-k-3}$$

$$\cdot\sum_{\mu=0}^{\alpha_1}\sum_{\nu=0}^{\alpha_2}(-1)^{\alpha_2+\mu}a^\mu(1-a)^{\alpha_2-\nu}\binom{\alpha_1+\beta_1}{\alpha_1-\mu}\binom{\lambda-\beta_2+\mu}{\nu}\frac{\Gamma(\alpha_2-\nu+\mu+\lambda+1)}{(\alpha_2-\nu)!\mu!} \tag{11}$$

为了求出归一化常数，可在式(11)中令 $k = 0, Z_1^* = Z_2^* = Z^*, n_1 = n_2 = n, l_1 = l_2 = l$，得 $a = 1, \alpha_1 = \alpha_2 = \alpha = n - l - 1, \beta_1 = \beta_2 = \beta = 2l^* + 1, \lambda = 2l^* + 2, \nu = \alpha_2$，于是式(11)中

的两重求和退化为单重求和，即

$$1 = \langle nl | nl \rangle$$
$$= N_{nl}^2 \left(\frac{2Z^*}{n^*}\right)^{-3} \cdot \sum_{\mu=s}^{\alpha} (-1)^{\alpha+\mu} \binom{\alpha+\beta}{\alpha-\mu} \binom{\lambda-\beta+\mu}{\alpha} \frac{\Gamma(\mu+\lambda+1)}{\mu!}. \tag{12}$$

其中 μ 的下限由二项式系数 $\binom{\lambda-\beta+\mu}{\alpha}$ 的非零范围确定，即 $s = \max(0, \alpha-1)$，可见 μ 只需取 $\alpha-1$ 与 α 两个值. 由此即得归一化常数

$$N_{nl} = \left(\frac{2Z^*}{n^*}\right)^{3/2} \left[\frac{(n-l-1)!}{2n^* \Gamma(n^*+l^*+1)}\right]^{1/2} \tag{13}$$

将此归一化常数代回式(11)，即得只含两重求和的矩阵元计算通式：

$$\langle n_1 l_1 | r^k | n_2 l_2 \rangle$$
$$= \left(\frac{2Z_1^*}{n_1^*}\right)^{l_1^*} \left(\frac{2Z_2^*}{n_2^*}\right)^{l_2^*} \left(\frac{Z_1^*}{n_1^*} - \frac{Z_2^*}{n_2^*}\right)^{n_2-l_2-1} \left(\frac{Z_1^*}{n_1^*} + \frac{Z_2^*}{n_2^*}\right)^{-n_2^*-l_1^*-k-2} \cdot$$
$$\cdot \left[\frac{4Z_1^{*3}(n_1-l_1-1)!}{n_1^{*4}\Gamma(n_1^*+l_1^*+1)}\right]^{1/2} \left[\frac{4Z_2^{*3}(n_2-l_2-1)!}{n_2^{*4}\Gamma(n_2^*+l_2^*+1)}\right]^{1/2}$$
$$\cdot \sum_{\mu=0}^{n_1-l_1-1} \sum_{\nu=0}^{n_2-l_2-1} \left[-\left(\frac{2Z_1^*}{n_1^*}\right) / \left(\frac{Z_1^*}{n_1^*} + \frac{Z_2^*}{n_2^*}\right)\right]^{\mu} \left[\left(\frac{Z_1^*}{n_1^*} + \frac{Z_2^*}{n_2^*}\right) / \left(\frac{Z_2^*}{n_2^*} - \frac{Z_1^*}{n_1^*}\right)\right]^{\nu}$$
$$\cdot \binom{n_1^*+l_1^*}{n_1-l_1-1-\mu} \binom{l_1^*-l_2^*+k+1+\mu}{\nu} \frac{\Gamma(n_2^*+l_1^*+k+2+\mu-\nu)}{\mu!(n_2-l_2-1-\nu)!} \tag{14}$$

从式(10)的积分收敛条件得

$$k > -l_1^* - l_2^* - 3 \tag{15}$$

在式(14)左边令 n_1l_1 与 n_2l_2 互换，右边的表式不变，这一点为算符 r^k 的厄密性及其矩阵元的实数性所保证.

2　平均值通式

令 $Z_1^* = Z_2^* = Z^*$，$n_1 = n_2 = n$，$l_1 = l_2 = l$，由式(14)可得 r^k 平均值的计算通式：

$$\langle nl | r^k | nl \rangle = \frac{1}{2n^*}\left(\frac{n^*}{2Z^*}\right)^k$$
$$\cdot \sum_{\mu=s}^{n-l-1} (-1)^{n-l-1+\mu} \binom{n-l-1}{\mu} \binom{k+1+\mu}{n-l-1} \frac{\Gamma(2l^*+k+3+\mu)}{\Gamma(2l^*+2+\mu)} \tag{16}$$

其中 μ 的下限 $s = \max(0, n-l-2-k)$. 可见在 $k \geqslant -1$ 时，式(16)的求和项仅取 $k+2$ 项，当 $k \leqslant -2$ 时，利用恒等变换[6]

$$\frac{\Gamma(\xi)}{\Gamma(\xi-N)} = (-1)^N \frac{\Gamma(1-\xi+N)}{\Gamma(1-\xi)}, (N = 0, 1, 2, \cdots)$$

可将式(16)改写为

$$\langle nl | r^k | nl \rangle = \frac{1}{2n^*}\left(\frac{n^*}{2Z^*}\right)^k$$
$$\cdot \sum_{\mu=0}^{s'} (-1)^{\mu} \binom{n-l-1}{\mu} \binom{n-l-k-3-\mu}{n-l-1} \frac{\Gamma(2l^*+k+3+\mu)}{\Gamma(2l^*+2+\mu)} \tag{17}$$

其中 μ 的上限 $s' = \min(n-l-1, -k-2)$，所以式(17)的求和项只需取 $|k|-1$ 项. 这是式(17)比文献[5]相应通式方便之处. 由式(16)(17)不难得到 $-4 \leqslant k \leqslant 1$ 时各幂次径向坐标

的平均值计算式：

$$<nl|r|nl> = [3n^{*2} - l^*(l^*+1)]/2Z^*$$

$$<nl|r^{-1}|nl> = Z^*/n^{*2}$$

$$<nl|r^{-2}|nl> = 2Z^{*2}/n^{*3}(2l^*+1)$$

$$<nl|r^{-3}|nl> = 2Z^{*3}/n^{*3}l^*(l^*+1)\}(2l^*+1)$$

$$<nl|r^{-4}|nl>$$

$$= 4Z^{*4}[3n^{*2} - l^*(l^*+1)]/n^{*5}l^*(l^*+1)(2l^*-1)(2l^*+1)(2l^*+3)$$

其中最后一式，据式(15)，应满足 $l^* > 1/2$．以上5式即为文献[4][5]所得的结果．

在式(16)(17)中令 $Z^*=Z, n^*=n, l^*=l$，所得的表式与Bockasten[7]的计算式在形式上有所不同；但正是这一不同，使式(17)在计算类氢离子 r^k 的平均值 $(k \leqslant -2)$ 时优于Bockasten式．

3　讨论和结语

本文利用广义拉盖尔多项式的两种等价表示和分部积分．给出了多电子原子模型势理论中幂坐标矩阵元的新通式．显然，在式(14)中令 $Z_1^* = Z_2^* = Z^*, n_1^* = n, n_2^* = n_2, l_1^* = l_1, l_2^* = l_2$，立即可得氢原子(类氢离子)的幂坐标矩阵元通式，该通式比现有文献[8]中带有三重求和的通式简洁．实际上，凡是斯式姆-刘维型多项式均具有微商型的表示形式．用本法可期求得其他多种量子体系(如一维和二维氢原子，一至三维各向同性谐振子)的幂坐标矩阵元通式，且通式中的求和重数可达到最低值．作为例子，对于二维氢原子的一级斯塔克效应[9]，用本法求出的矩阵元 $<lm'|r|lm> \equiv \int_0^\infty R_{lm'}R_{lm}r^2\mathrm{d}r$ 的通式，甚至可具有解析形式：

$$<lm'|r|lm> = \frac{a_0}{8}\left[\frac{(l+|m'|)!(l-|m'|)!}{(l+|m|)!(l-|m|)!}\right]^{1/2}(-1)^{|m|+|m'|}$$

$$\cdot[(l^2-|m|^2)(|m'|^2-|m|^2-4l)-((l+1)^2-|m'|^2)(|m'|^2-|m|^2-4(l+1)]$$

由此可见，本文提供的方法有着较为广阔的应用前景．

参　考　文　献

1　郑能武．关于多电子及离子体系的一种新的理论模型(一)．科学通报，1985，30(23)：1801

2　郑能武．关于多电子及离子体系的一种新的理论模型(二)．科学通报，1986，31(17)：1316

3　文根旺，王麓雅，王瑞旦．多电子原子模型势理论中的矩阵元计算．科学通报，1990，35(16)：1231

4　王麓雅，文根旺，赵平波．多电子原子或离子模型势理论中径向幂平均值的计算．自然杂志，1991，14(10)：795

5　王麓雅，文根旺，赵平波．多电子原子或离子体系模型势理论中旋一轨耦合系数的计算．科学通报，1992，37(8)：708

6　王竹溪，郭敦仁．特殊函数概论．北京：科学出版社．1979．362，379，111

7　Bockasten K. Mean values of powers of the radius for hydrogenic electron orbits. Phys. Rev., 1974, A9(3): 1087～1089

8　贾祥富．任意次幂径向坐标算符矩阵元计算公式．大学物理，1994，13(9)：10

9　邵彬，王荣瑶．二维氢原子的斯塔克效应．大学物理，1995，14(2)：9

A New General Formula of Matrix Element in Theory for Potential Model of Maltiple-Electron Atom

Zhou Binglu *Lu Shucheng*
(Department of Physics)

Abstract Setting about two equivalent expressions of generalized Laguerre polynomials, a new general formula of matrix element, r^k, in the theory for potential model of multiple-electron atom is derived by means of successive partial integration. This general formula is simpler and more practical than that given in current references. The way shown in this paper can also be applied to other quantum systems to carry out similar results.

Key words atomic structure; potential medel; matrix element; expectation value