## Матричные элементы одноэлектронных операторов в атомах через одноэлектронную матрицу плотности или матрицу перехода 26.03.93

### I Приведенная матрица перехода

1. Будем считать, что МП являетcя частным случаем матрицы перехода $\rho^{Tr}$

$$\hat{\rho}^{Tr} = \rho_{nljm,n'l'j'm'} |nljm\rangle\langle n'l'j'm'|$$

2. МЭ тензорного оператора $\hat{T}^L_q$:

$$\langle J'M'|T^L_q|JM\rangle = Sp\, \rho_{nljm,n'l'j'm'} \langle n'l'j'm'|T^L_q|nljm\rangle$$

$$= \sum (-1)^{j'-m'} \begin{pmatrix} j' & L & j \\ -m' & q & m \end{pmatrix} \rho_{nljm,n'l'j'm'} \langle n'l'j'\|T^L\|nlj\rangle$$

$$= \sum_{\substack{n'l'j' \\ nlj}} \left[ \sum_{m'm} (-1)^{j'-m'} \begin{pmatrix} j' & L & j \\ -m' & q & m \end{pmatrix} \rho_{nljm,n'l'j'm'} \right] \langle n'l'j'\|T^L\|nlj\rangle$$

С другой стороны

$$\langle J'M'|T^L_q|JM\rangle = (-1)^{J-M'} \begin{pmatrix} J' & L & J \\ -M' & q & M \end{pmatrix} \langle J'\|T^L\|J\rangle$$

Т.о. если определить приведенную матрицу перехода (ранга $L$) как

$$\rho^{Tr,L}_{nlj,n'l'j'} = (-1)^{J'-M'} \begin{pmatrix} J' & L & J \\ -M' & q & M \end{pmatrix}^{-1} \sum_{m'm} (-1)^{j'-m'} \begin{pmatrix} j' & L & j \\ -m' & q & m \end{pmatrix} \rho^{Tr}_{nljm,n'l'j'm'}$$

см оборот

То

$$\langle J'\|T\|J\rangle = \rho^{Tr,L}_{nlj,n'l'j'} \langle n'l'j'\|T^L\|nlj\rangle$$

Используя разложение единицы:

$$\sum_L (2L+1) \begin{pmatrix} j & L & j' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j & L & j' \\ -m_1 & q & m_1' \end{pmatrix} = \delta_{mm_1} \delta_{m'm_1'}$$

Получаем обратную формулу

$$\boxed{\rho_{nljm,n'l'j'm'} = (-1)^{j'-m'+J'-M'} \sum_L (2L+1) \begin{pmatrix} J' & L & J \\ -M' & q & M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j' & L & j \\ -m' & q & m \end{pmatrix} \rho^L_{nlj,n'l'j'}}$$

Comment если $\rho_{nljm,n'l'j'm'}$ имеет только один ненулевой элемент,

то $\rho^L_{nlj,n'l'j'} = \rho_{nljm,n'l'j'm'}$

Для приведенной матрицы плотности ранга $L=0$ выполняется условие нормировки

$$\frac{1}{\sqrt{2J+1}} \sum_{nlj} \sqrt{2j+1}\, \varrho^{0}_{nlj,nlj} = N$$

где $N$ — число электронов.

Поэтому может быть удобно определить МП ранга 0 включив эти множители:

$$\tilde{\varrho}^{Tr,0}_{nlj,n'l'j'} = (-1)^{J'-M'} \left[ (2J+1) \begin{pmatrix} J' & 0 & J \\ -M' & 0 & M \end{pmatrix} \right]^{-1} \sum_{m'm} (-1)^{j'-m'} \sqrt{2j+1} \begin{pmatrix} j' & 0 & j \\ -m' & 0 & m \end{pmatrix} \varrho_{nljm,n'l'j'm'}$$

Тогда

$$\boxed{\sum_{nlj} \tilde{\varrho}^{Tr,0}_{nlj,nlj} = N}$$

$$\langle N'J \| T^0 \| NJ \rangle = \sum_{\substack{n'l' \\ nlj}} \tilde{\varrho}^{0}_{nlj,n'l'j} \langle n'l'j \| T^0 \| nlj \rangle$$

II Матричные элементы

1. G-фактор

$$g = -\frac{1}{\mu_0} \frac{Sp(\vec{\mu}\varrho)}{Sp(\vec{J}\varrho)} = -\frac{\delta_{J'J}}{\mu_0\sqrt{J(J+1)(2J+1)}} \sum \varrho^{1}_{nlj,n'l'j'} \langle n'l'j' \| \mu \| nlj \rangle$$

где $\vec{\mu} = -\mu_0(\vec{j}+\vec{s})$

Для приведенных МЭ имеем:

$$\langle n'l'j' \| \mu \| nlj \rangle = -\mu_0 \delta_{n'n} \delta_{l'l} \begin{cases} (j+\frac{1}{2}) \sqrt{\frac{(2j+1)(4j-2l+1)}{2l+1}}, & j'=j \\ (-1)^{j'-l+\frac{1}{2}} \sqrt{\frac{2l(l+1)}{2l+1}}, & j' \neq j \end{cases}$$

Это дает

$$\boxed{g = \frac{1}{\sqrt{J(J+1)(2J+1)}} \sum \rho^{1}_{nlj,\,nlj'} \begin{cases} (j+\frac{1}{2})\sqrt{\dfrac{(2j+1)(4j-2\ell+1)}{2\ell+1}} & j'=j \\ (-1)^{j'-\ell+\frac{1}{2}} \sqrt{\dfrac{2\ell(\ell+1)}{2\ell+1}} & j'\neq j \end{cases}}$$

## 2. Магнитная СТС

Если записать hfs в виде

$$\langle FIJ' | H_{hfs} | FIJ \rangle = (-1)^{I+J'+F} \begin{Bmatrix} F & I & J' \\ 1 & J & I \end{Bmatrix} \langle I \| I \| I \rangle \langle J' \| V \| J \rangle$$

то

$$A = \frac{\langle J \| V \| J \rangle}{\sqrt{J(J+1)(2J+1)}}$$

исправлено 11/11/98 согласуется с выражением для A (ниже) и с формулой (6.18, 6.19) из KL95

МЭ вектора $V$ был вычислен ранее (20.06.92)

$$\langle J'M' | V | JM \rangle = -\frac{g_n \alpha}{4 m_p} \sum \rho_{nljm,\,nl'j'm'} (-1)^{j'+j+\ell-\frac{1}{2}-\omega'} \begin{pmatrix} j' & 1 & j \\ -\omega' & q & \omega \end{pmatrix} C_{j'j} \int_0 (f'g + g'f) \frac{r^2 dr}{r^2}$$

где

$$C_{j'j} = \begin{cases} \sqrt{\dfrac{(2j'+1)(2j+1)}{j_{min}+1}}, & j' \neq j \\ \sqrt{\dfrac{(2j+1)^3}{j(j+1)}}, & j' = j \end{cases}$$

Это дает

$$\boxed{A = \frac{-\frac{g_n \alpha}{4 m_p}}{\sqrt{J(J+1)(2J+1)}} \sum \rho^{1}_{nlj,\,nlj'} (-1)^{j+\ell-\frac{1}{2}} C_{j'j} \int (f'g + g'f) \frac{r^2 dr}{r^2}}$$

где множитель $\dfrac{\alpha}{4 m_p} = 9.9332 \cdot 10^{-7}$ a.e. $= 6.5358 \cdot 10^{9}$ Hz

---

NB При использовании этих формул с Хартри-Фоковскими функциями из Тупицынских программ надо иметь в виду связь: $\dfrac{1}{r}\begin{pmatrix} P \\ Q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f \\ -g \end{pmatrix}$ т.е. $r^2$ - пропадает, а знак перекрестных интегралов - изменится.

## 3. Электрическая квадрупольная СТС

Для константы B (по Конферману, а не по Собельману) имеем

$$B = -\frac{Q}{2}\sqrt{\frac{J(2J-1)}{(J+1)(2J+1)(2J+3)}}\,\langle J\|q\|J\rangle$$

где МЭq вычислен 20.06.92

$$\boxed{B = -2Q\sqrt{\frac{J(2J-1)}{(J+1)(2J+1)(2J+3)}}\sum \rho^{2}_{nlj,nlj'}(-1)^{j+1/2}\sqrt{(2j'+1)(2j+1)(2l'+1)(2l+1)}\begin{pmatrix} l' & l & 2\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{Bmatrix} j' & j & 2\\ l & l' & 1/2\end{Bmatrix}\int (f'f+g'g)\frac{r^2dr}{r^3}}$$

Если Q дается в $10^{-24}$ см² то

$$Q\cdot 10^{-24}\,\text{см}^2 = 3.5712\cdot 10^{-8}\,Q\,\text{a.u.} = \overset{234.9647\cdot 10^{6}}{234.97\cdot 10^{6}}\,Q\,\text{Hz}$$

## 4. E1 амплитуда

а). Калибровка длины

$$\langle J'p'\|r\|Jp\rangle = \sum \rho^{1}_{nlj,nlj'}(-1)^{l'+j-s}\sqrt{(2j'+1)(2j+1)}\begin{Bmatrix} l' & j' & s\\ j & l & 1\end{Bmatrix}\langle l'\|r\|l\rangle$$

подставляя $\langle l'\|r\|l\rangle$ из КрТ 57 имеем

$$\boxed{\langle J'p'\|r\|Jp\rangle = \sum \rho^{1}_{nlj,nlj'}(-1)^{j+g-s}\sqrt{(2j'+1)(2j+1)g}\begin{Bmatrix} l' & j' & s\\ j & l & 1\end{Bmatrix}\int (f'f+g'g)\,r\,r^2dr}$$

где $g = \frac{l'+l+1}{2} = l_{max}$

## б) Калибровка скорости (нерелятивистская)

В калибровке скорости. Из коммутационных соотношений

$$\langle f|r|i\rangle = \frac{1}{E_i-E_f}\langle f|\nabla|i\rangle$$

$\Rightarrow$ согласованное определение E1 амплитуды в калибровке скорости:

$$E1_v = \frac{1}{E_i-E_f}\langle J'p'\|\nabla\|Jp\rangle$$

Согласно КрТ 57

$$\langle n'l'\|\nabla\|nl\rangle = \langle l_>\|n\|l_<\rangle \int \left(f_>\left(\partial_r-\frac{l_<}{r}\right)f_< + g_>\left(\partial_r-\frac{l_<}{r}\right)g_<\right) r^2dr$$

Выражение для $E1_v$ получается теперь тривиально из $E1_L$:

$$\boxed{E1_v = \frac{1}{E_i-E_f}\sum \rho^{1}_{nlj,n'l'j'}(-1)^{l'+j-S}\sqrt{(2j'+1)(2j+1)g}\begin{Bmatrix} l' & j' & S\\ j & l & 1\end{Bmatrix}\int\left(f_>\left(\partial_r-\frac{l_<}{r}\right)f_<+g_>\left(\partial_r-\frac{l_<}{r}\right)g_<\right)r^2dr}$$

## в) Калибровка скорости (релятивистская)

$$H = c\vec{\alpha}\left(\vec{p}-\frac{e}{c}\vec{A}\right) - e\varphi \qquad [H,r] = -ic\vec{\alpha} = (E_f-E_i)\vec{r}$$

$$\vec{r} = \frac{ic}{E_i-E_f}\vec{\alpha}$$

$$\langle j'l'm'|\vec{\sigma}|jlm\rangle = (-1)^{j'-m'}\begin{pmatrix} j' & 1 & j\\ -m' & q & m\end{pmatrix}(-1)^{l'-s+j'}\sqrt{6(2j'+1)(2j+1)}\begin{Bmatrix} s & j' & l'\\ j & s & 1\end{Bmatrix}$$

$$\langle n'j'l'm'|\vec{\alpha}|nljm\rangle = i\langle j'l'm'|\vec{\sigma}|j\tilde{l}m\rangle\int f'g\,r^2dr$$

$$-\,i\langle j'\tilde{l}'m'|\vec{\sigma}|jlm\rangle\int g'f\,r^2dr =$$

$$= i(-1)^{j'-m'}\begin{pmatrix} j' & 1 & j\\ -m' & q & m\end{pmatrix}(-1)^{l'-s+j'}\sqrt{6(2j'+1)(2j+1)}\left[\begin{Bmatrix} s & j' & l'\\ j & s & 1\end{Bmatrix}\delta_{l',2j-l}\int f'g\,r^2dr\; +\right.$$

$$+ \begin{Bmatrix} s & j' & l \\ j & s & 1 \end{Bmatrix} \delta_{2j'-l',l} \int g' f \, r^2 dr \Big]$$

Получаем

$$\boxed{E1_v = \frac{C}{E_i - E_f} \sum \rho^1_{nlj,n'l'j'} (-1)^{l'+s+j'} \sqrt{6(2j'+1)(2j+1)} \left[ \delta_{l',2j-l} \begin{Bmatrix} s & j' & l' \\ j & s & 1 \end{Bmatrix} \int f' g \, r^2 dr + \delta_{2j'-l',l} \begin{Bmatrix} s & j' & l \\ j & s & 1 \end{Bmatrix} \int g' f \, r^2 dr \right]}$$

## 5. ЭДМ электрона

$$H_d = 2d_e \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \sigma_n \end{pmatrix} \frac{Z(r)}{r^2}$$ [redacted]

$$\langle n'l'jm | H_d | nljm \rangle = 2d_e \underbrace{(-1)^{l_{max}-s+j}}_{=-1} \underbrace{\begin{Bmatrix} j & 1/2 & l \\ 1 & l' & 1/2 \end{Bmatrix}}_{=\frac{1}{\sqrt{3(2j+1)}}} \underbrace{\sqrt{6 l_{max}}}_{3(2j+1)} \int g' g Z \frac{r^2 dr}{r^2}$$

$$= -2d_e \frac{\sqrt{3(2j+1)}}{\sqrt{3(2j+1)}} \int g' g Z \frac{r^2 dr}{r^2} = -2 d_e \int g' g Z \frac{r^2 dr}{r^2}$$

$$\langle Jp' | H_d | Jp \rangle = \frac{1}{\sqrt{2J+1}} \langle Jp' \| H_d \| Jp \rangle$$

$$\langle Jp' | H_d | Jp \rangle = -2d_e \sum \tilde{\rho}^0_{nlj,n'lj} \int g' g Z \frac{r^2 dr}{r^2} \rightarrow \cancel{\langle j \| H_d \| j \rangle = (2j+1) \int g g \ldots}$$

$$\boxed{\langle Jp' | H_d | Jp \rangle = -2d_e \sum \tilde{\rho}^0_{nlj,n'lj} \int g' g Z \frac{r^2 dr}{r^2}}$$

где $\tilde{\rho}^0$ определены ранее ($Sp\, \tilde{\rho}^0 = N$)

Множитель: $1.243 \cdot 10^{24} \cdot \frac{Hz}{e \cdot cm}$

[redacted] ~~На самом деле $-\frac{d\psi}{dr} = \frac{Z - Z'r}{r^2}$ ?~~

Что за бред? (27.03.96)

## 6. Слабый заряд

$$H_{WC} = -\frac{G\alpha Q_W}{2\sqrt{2}} n(\vec{r})\gamma_5 \qquad n \approx \frac{3}{4\pi r_N^3}\Theta(r_N - r)$$

$$\langle n'e'j|H_{WC}|nej\rangle = i\frac{G\alpha Q_W}{2\sqrt{2}} \langle \Omega_{e'j}|\tilde{\Omega}_{ej}\rangle \int (f'g - g'f)\, n\, r^2 dr$$

$$\langle \Omega_{e'j}|\tilde{\Omega}_{ej}\rangle = -\langle \Omega_{ej}|\sigma_n|\Omega_{ej}\rangle$$

Т.о. получаем тоже, что для ЭДМ:

$$\langle Jp'|H_{WC}|Jp\rangle = -i\frac{G\alpha Q_W}{8\pi\sqrt{2}} \sum \tilde{\rho}^{0}_{nej,n'e'j} \int (f'g - g'f)(4\pi n) r^2 dr$$

Множитель: $\frac{G\alpha}{8\pi\sqrt{2}} = 4.12$ Hz $\qquad Q_W = -N + Z(1 - 4\sin^2\theta_W)$

новое значение 4.11435

## 7. Аномальный момент

(дополнительно см. 12/12/95)

Определим константу АМ ($\varkappa$) по Хриповичу (т.к. он определяет только для полуцелых спинов)

$$H_{AM} = \frac{G}{\sqrt{2}}\frac{\varkappa}{I} n(\vec{r})\vec{I}\vec{\alpha}$$

Связь с Хриповичем:

$$\frac{\varkappa}{I} = \frac{(I+1/2)(-1)^{I+1/2-l}}{I(I+1)} k_a \qquad \varkappa = \frac{2I+1}{2I+2}(-1)^{I+1/2-l} k_a$$

$$\langle ns_{1/2}m'|H_{AM}|np_{1/2}m\rangle = \frac{G\alpha i}{2\pi\sqrt{2}}\frac{\varkappa}{I}(\vec{I}\vec{j}) \int \left(f_s g_p + \frac{1}{3} g_s f_p\right)(4\pi n) r^2 dr$$

$$\langle FJ'_{p'}|H_{AM}|FJ_p\rangle = (-1)^{I+J+F}\begin{Bmatrix} F & I & J' \\ 1 & J & I \end{Bmatrix}\sqrt{I(I+1)(2I+1)}$$
$$\frac{G\alpha i\sqrt{3}}{4\pi}\frac{\varkappa}{I}\sum_{n'n}\left(\rho^{1}_{n's,np} - \rho^{1}_{np,n's}\right)\int\left(f_s g_p + \frac{1}{3} g_s f_p\right)(4\pi n) r^2 dr$$

Множитель $\frac{G\alpha\sqrt{3}}{4\pi} = 20.19$ Hz (20.156) $\qquad$ фазовое соглашение: J – I мом, I – II мом

# 8. Магнитный квадрупольный момент

Оператор согласно нашей работе (Phys. Lett A 167)

$$H_{MQM}=\frac{-M}{4I(2I-1)}\left[I_iI_k+I_kI_i-\frac{2}{3}\delta_{ik}I(I+1)\right]\frac{3}{2r^3}\left(\varepsilon_{jli}\alpha_j n_l n_k+\varepsilon_{jlk}\alpha_j n_l n_i\right)$$

Согласно КрТ 41 это можно переписать в виде

$$=\frac{-M}{I(2I-1)}(-1)^q (I\times I)^2_q\, T^2_{-q}$$

Для $T^2_q$ получена формула (20.06.92)

$$\langle n'l'j'm'|T^2_q|nljm\rangle=\frac{3}{2}(-1)^{j'-m'}\begin{pmatrix} j' & 2 & j\\ -m' & q & m\end{pmatrix}\sqrt{(2j'+1)(2j+1)}$$

$$\left[(-1)^{l'+g}\sqrt{30g}\begin{Bmatrix} l & l' & 1\\ j & j' & 2\\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1\end{Bmatrix}+(-1)^{j+1/2}\sqrt{\tfrac{2}{3}(2l'+1)(2\tilde{l}+1)}\begin{pmatrix} l' & 2 & \tilde{l}\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{Bmatrix} l' & j' & \frac{1}{2}\\ j & \tilde{l} & 2\end{Bmatrix}\right]$$

$$\int(f'g+g'f)\frac{r^2dr}{r^3} \qquad (g=\max(l,l'))$$

Отсюда $\Rightarrow$

$$\boxed{\begin{aligned}\langle nJ'\|T^2\|nJ\rangle=\frac{3}{2}\sum\rho^2_{nlj,nl'j'}\sqrt{(2j'+1)(2j+1)}\\ \left[(-1)^{l'+g}\sqrt{30g}\begin{Bmatrix} l & l' & 1\\ j & j' & 2\\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1\end{Bmatrix}+(-1)^{j+1/2}\sqrt{\tfrac{2}{3}(2l'+1)(2\tilde{l}+1)}\begin{pmatrix} l' & 2 & \tilde{l}\\ 0 & 0 & 0\end{pmatrix}\begin{Bmatrix} l' & j' & \frac{1}{2}\\ j & \tilde{l} & 2\end{Bmatrix}\right]\\ \int(f'g+g'f)\frac{r^2dr}{r^3}\end{aligned}}$$

Соответствующая сверхтонкая структура:

$$\langle nJ'F|H_{MQM}|nJF\rangle=M\cdot(-1)^{J+I+F+1}\sqrt{\frac{(I+1)(2I+3)}{6}}\begin{Bmatrix} J' & I & F\\ I & J & 2\end{Bmatrix}\langle nJ'\|T^2\|nJ\rangle$$

Множитель $\frac{2Ry}{a_0^2}=2.350\cdot10^{32}\ \frac{Hz}{e\,cm^2}$

Comment Похоже, что согласно этой формуле амплитуда $p_{3/2}-d_{3/2}$ обращается в нуль