第6卷 第6期
1986年6月

光 学 学 报
ACTA OPTICA SINICA

Vol. 6, No. 6
June, 1986

f^N 组态谱项能计算的 U 群方法

张 思 远
（中国科学院长春应用化学研究所）

提 要

本文在文献[10]的基础上，给出了用 Young 盘形式的谱项波函数计算 f^N 组态谱项能的系统方法，导出了若干 Young 盘基矩阵元的表达式和计算规则，并应用实际例子进行说明。

一、引 言

多电子原子或离子的光谱理论中，Condon–Shortley[1]，Slater[2] 和Racah[3] 方法已被广泛应用，当原子或离子的电子数 N 和单电子轨道角动量量子数 l 大时，计算起来是相当困难的[4]。近年来，U 群理论引入到原子和分子体系之后，发现对某些问题有明显地简化，且利于实现计算机运算[5~9]，因此，它吸引着人们进一步的研究和探讨。用 U 群方法处理 l 组态谱项能的计算问题，可以不用计算 Racah 系数、亲态系数、群链系数。Harter 和 Patterson 曾提出过一种计算方案[6]，但在 N 和 l 较大时，将导致维数庞大的久期方程，在实际计算时，遇到很大困难，特别是在简并态存在的情况下，这种方法更难以实现。

为书写方便，我们对 Young 盘的表示形式进行简化，即

$$\begin{array}{|c|}\hline a\\\hline b\\\hline c\\\hline \vdots\\ \vdots\\ \vdots\\ \vdots\\\hline n\\\hline\end{array}\equiv Y(a,\ b,\ c,\ \cdots,\ n),\quad \begin{array}{|c|c|}\hline a_1 & a_2\\\hline b_1 & b_2\\\hline c_1 & c_2\\\hline \vdots & \vdots\\ \vdots & \vdots\\\hline m_1 & m_2\\\hline n_1 & \\\cline{1-1}\end{array}\equiv Y\begin{pmatrix}a_1,\ b_1,\ c_1,\ \cdots,\ m_1,\ n_1\\ a_2,\ b_2,\ c_2,\ \cdots,\ m_2\end{pmatrix}$$

二、基 本 公 式

电子-电子间相互作用哈密顿量

$$H_1=(e^2/2)\sum_{i\neq j}(1/|r_i-r_j|)。\tag{1}$$

用球谐函数展开得

收稿日期：1985年7月8日；收到修改稿日期：1985年12月3日

$$H_1=(1/2)\sum_K F^K \sum_q C_{Kq}^{+} C_{Kq}, \tag{2}$$

其中

$$C_{Kq}=(4\pi/2K+1)^{1/2} Y_{Kq}, \tag{3}$$

$$F^K=2e^2\int_0^\infty dr R_{4f}^2(r)\int_0^\infty dr' R_{4f}^2(r')\left[r^K/(r')^{K+1}\right]。 \tag{4}$$

Y_{Kq} 为球谐函数，F^K 为 Slater 积分。

单电子单位张量算符 U 群表示的定义如下[5,6]：

$$v_q^K=\sum_{m,m'}\langle lm|v_q^K|lm'\rangle e_{mm'}, \tag{5}$$

其中

Table 1. The values of $\overline{W}_{ij}^K$ of f^N configuration

$\overline{W}_{ij}^2$	1	2	3	4	5	6	7
1	5	$-\sqrt{25}$	$\sqrt{10}$				
2	$\sqrt{25}$	0	$-\sqrt{15}$	$\sqrt{20}$			
3	$\sqrt{10}$	$\sqrt{15}$	-3	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{24}$		
4		$\sqrt{20}$	$\sqrt{2}$	-4	$\sqrt{2}$	$\sqrt{20}$	
5			$\sqrt{24}$	$-\sqrt{2}$	-3	$\sqrt{15}$	$\sqrt{10}$
6				$\sqrt{20}$	$-\sqrt{15}$	0	$\sqrt{25}$
7					$\sqrt{10}$	$-\sqrt{25}$	5

$\overline{W}_{ij}^4$	1	2	3	4	5	6	7
1	3	$-\sqrt{30}$	$\sqrt{54}$	$-\sqrt{63}$	$\sqrt{42}$		
2	$\sqrt{30}$	-7	$\sqrt{32}$	$-\sqrt{3}$	$-\sqrt{14}$	$\sqrt{70}$	
3	$\sqrt{54}$	$-\sqrt{32}$	1	$\sqrt{15}$	$-\sqrt{40}$	$\sqrt{14}$	$\sqrt{42}$
4	$\sqrt{63}$	$-\sqrt{3}$	$-\sqrt{15}$	6	$-\sqrt{15}$	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{63}$
5	$\sqrt{42}$	$\sqrt{14}$	$-\sqrt{40}$	$\sqrt{15}$	1	$-\sqrt{32}$	$\sqrt{54}$
6		$\sqrt{70}$	$-\sqrt{14}$	$-\sqrt{3}$	$\sqrt{32}$	-7	$\sqrt{30}$
7			$\sqrt{42}$	$-\sqrt{63}$	$\sqrt{54}$	$-\sqrt{30}$	3

$\overline{W}_{ij}^6$	1	2	3	4	5	6	7
1	1	$-\sqrt{7}$	$\sqrt{28}$	$-\sqrt{84}$	$\sqrt{210}$	$-\sqrt{462}$	$\sqrt{924}$
2	$\sqrt{7}$	-6	$\sqrt{105}$	$-\sqrt{224}$	$\sqrt{378}$	$-\sqrt{504}$	$\sqrt{462}$
3	$\sqrt{28}$	$-\sqrt{105}$	15	$-\sqrt{350}$	$\sqrt{420}$	$-\sqrt{378}$	$\sqrt{210}$
4	$\sqrt{84}$	$-\sqrt{224}$	$\sqrt{350}$	-20	$\sqrt{350}$	$-\sqrt{224}$	$\sqrt{84}$
5	$\sqrt{210}$	$-\sqrt{378}$	$\sqrt{420}$	$-\sqrt{350}$	15	$-\sqrt{105}$	$\sqrt{28}$
6	$\sqrt{462}$	$-\sqrt{504}$	$\sqrt{378}$	$-\sqrt{224}$	$\sqrt{105}$	-6	$\sqrt{7}$
7	$\sqrt{924}$	$-\sqrt{962}$	$\sqrt{210}$	$-\sqrt{84}$	$\sqrt{28}$	$-\sqrt{7}$	1

$$\langle lm|v_q^K|lm'\rangle=(-1)^{l-m}(2K+1)^{1/2}\begin{pmatrix} l & K & l \\ -m & q & m' \end{pmatrix}, \tag{6}$$

$$e_{mm'}=|lm\rangle\langle lm'|。 \tag{7}$$

多电子体系的单位张量算符为:

$$V_q^K=\sum_{\alpha}^{N} v_q^K(\alpha)=\sum_{m,m'}\langle lm|v_q^K|lm'\rangle E_{mm'}, \tag{8}$$

$$E_{mm'}=\sum_{\alpha}^{N} e_{mm'}(\alpha)。 \tag{9}$$

α 求和表示对体系中的所有电子求和,生成元 E 算符满足下面对易关系:

$$[E_{ij},\ E_{kl}]=\delta_{jk}E_{il}-\delta_{li}E_{kj}。 \tag{10}$$

根据式 (6)、(8) 和 Wigner-Eckart 定理,可得到

$$C_{Kq}=(2K+1)^{1/2}(l\|C^K\|l)V_q^K, \tag{11}$$

式中 $(l\|C^K\|l)$ 为约化矩阵元,于是有

$$H_1=(1/2)\sum_{K} F^K(2K+1)^{-1}(l\|C^K\|l)[\sum_{q}(V_q^K)'V_q^K-(1/7)(2K+1)N], \tag{12}$$

$$(V_q^K)'=(-1)^q V_q^K。 \tag{13}$$

这里,N 为 f 电子数,生成元 $E_{ij}=E_{ji}^{+}$,(12)式可进一步整理为

$$H_1=(1/2)\sum_{K} F_K[\sum_{q}(W_q^K)'W_q^K-(1/7)\alpha_K(2K+1)N], \tag{14}$$

$$F_K=F^K/D_K, \tag{15}$$

$$\alpha_K=49(2K+1)^{-1}\begin{pmatrix} 3 & K & 3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 D_K, \tag{16}$$

$$W_q^K=\alpha_K^{1/2}V_q^K。 \tag{17}$$

由 (8)式可写为

$$W_q^K=\sum_{i,j}\overline{W}_{ij}^K E_{ij}, \tag{18}$$

式中 D_K 为 Condon-Shortley 系数[1],i, j 为 f 电子状态 $|lm\rangle$ 的编号[10],计算得到 $\alpha_2=84$, $\alpha_4=154$, $\alpha_6=924$, $\overline{W}_{ij}^K$ 是依赖于 K 的数,已计算列于表 1。

三、矩阵元 $\langle Y_\lambda|H_1|Y_\sigma\rangle$ 的计算

由于波函数用 Young 盘表示,所以计算谱项能时,首先要解决矩阵元 $\langle Y_\lambda|H_1|Y_\sigma\rangle$ 的计算问题。由(14)式知道,计算的关键是矩阵元 $\langle Y_\lambda|\sum_q(W_q^K)'W_q^K|Y_\sigma\rangle$,下面讨论它的计算方法,分两种情况:

1. 对角矩阵元的计算

$$\begin{aligned} T_{\lambda\lambda}^K&=\langle Y_\lambda|\sum_q(W_q^K)'W_q^K|Y_\lambda\rangle=\sum_\xi\sum_q\langle Y_\lambda|(W_q^K)'|Y_\xi\rangle\langle Y_\xi|W_q^K|Y_\lambda\rangle \\ &=\sum_\xi|\sum_{i,j}\overline{W}_q^K\langle Y_\xi|E_{ij}|Y_\lambda\rangle|^2。\end{aligned} \tag{19}$$

推导中利用了(18)式,由于 $i-j=q$,所以可扩展 i 的取值,去掉对 q 的求和,现在,i 的取值应满足这样关系,$i-j=K$, $K-1$, $\cdots$, $-K$ 对 ξ 求和表示对不可约表示 $\Gamma(2^{N/2-s}, 1^{2s})$ 的所有 Young 盘求和。但是,我们注意到矩阵元 $\langle Y_\xi|E_{ij}|Y_\lambda\rangle$ 的非零条件是:(1) Y_λ 盘中必

须含有 j 的编号。(2) Y_ξ 盘和 Y_λ 盘最多只能有一个编号不同，其余都相同。这样，对 ξ 求和实际上只求有限几个 Young 盘。$|i-j|=1$ 时，非零矩阵元 $\langle Y_\xi|E_{ij}|Y_\lambda\rangle$ 的计算公式已给出[6]，对 $|i-j|>1$ 时，可利用对易关系式(10)变换算符 E_{ij} 为角标之差为 1 的生成元 E 乘积形式的线性组合，我们得到这种变换的一般表达式

$$E_{ij}=\left\{\prod_{n=1}^{i-j-1}(1-P_{i-n})\right\}E_{i,i-1}E_{i-1,i-2}\cdots E_{i-n+1,i-n}\cdots E_{j+1,j}, \quad (i>j), \tag{20}$$

$$E_{ij}=\left\{\prod_{n=1}^{j-i-1}(1-P_{i+n})\right\}E_{i,i+1}E_{i+1,i+2}\cdots E_{i+n-1,i+n}\cdots E_{j-1,j}, \quad (i<j), \tag{21}$$

式中 P_{i-n}(或 P_{i+n})为选择迁移算符，它表示把后角标为 $i-n$(或 $i+n$)的 E 算符移到连乘表达式的最后，迁移次序由角标为 $j+1$(或 $j-1$)开始，逐渐增大(或减小)，到 $i-1$(或 $i+1$)止。于是，对 $|i-j|>1$ 的矩阵元 $T^K_{\lambda\lambda}$ 可计算并得到如下结果：

$$T^K_{\lambda\lambda}=(\sum_j N_j\overline{W}^K_{jj})^2+\sum_\xi{}'\sum_{i\neq j}(\overline{W}^K_{ij})^2\langle Y_\xi|E_{ij}|Y_\lambda\rangle^2。 \tag{22}$$

这里求和号 Σ' 表示对和 Y_λ 盘相差一个编号的 Y_ξ 盘求和，N_j 为处于编号为 j 的状态的电子数，$N_j=1$ 或 2。$\overline{W}^K_{ij}$ 的值见表 1，这样矩阵元 $T^K_{\lambda\lambda}$ 可求，并有

$$E_{\lambda\lambda}=\langle Y_\lambda|H_1|Y_\lambda\rangle=(1/2)\sum_K F_K[T^K_{\lambda\lambda}-(1/7)(2K+1)\alpha_K N]。 \tag{23}$$

2. 非对角矩阵元的计算

$$\begin{aligned}T^K_{\lambda\sigma}&=\langle Y_\lambda|\sum_q(W^K_q)^\dagger W^K_q|Y_\sigma\rangle\\&=\langle Y_\lambda|\sum_{i,j}(-1)^{i-j}\overline{W}^K_{ji}E_{ji}\sum_{l,k}\overline{W}^K_{lk}E_{lk}|Y_\sigma\rangle。\end{aligned} \tag{24}$$

(24)式中对 i 求和应满足 $i-j=K, K-1, \cdots, -K$，包含了对 q 的求和，容易看出这个矩阵元含有两个 E 算符，因此，两个盘最多相差两个编号才能使其不为零。设 i', k' 为 Y_σ 盘的两个编号，j', l' 为 Y_λ 盘的两个编号，其余编号相同，则得到

$$\begin{aligned}T^K_{\lambda\sigma}=2[&(-1)^{j'-i'}\overline{W}^K_{j'i'}\overline{W}^K_{l'k'}\langle Y_\lambda|E_{j'i'}E_{l'k'}|Y_\sigma\rangle\\&+(-1)^{k'-j'}\overline{W}^K_{j'k'}\overline{W}^K_{l'i'}\langle Y_\lambda|E_{j'k'}E_{l'i'}|Y_\sigma\rangle]。\end{aligned} \tag{25}$$

式中 E 算符的矩阵元可用(20)式或(21)式的方法计算，并有

$$E_{\lambda\sigma}=(1/2)\sum_K F_K T^K_{\lambda\sigma}。 \tag{26}$$

四、谱项能计算

谱项波函数可表为 Young 盘的线性组合，并得到下面变换关系[10]

$$|nf^N WUSLM_L\rangle=\sum_i\langle Y_i(M_L)|nf^N WUSLM_L\rangle|Y_i(M_L)\rangle, \tag{27}$$

$$|Y_i(M_L)\rangle=\sum_{W,U,L}\langle nf^N WUSLM_L|Y_i(M_L)\rangle|nf^N WUSLM_L\rangle。 \tag{28}$$

根据这两个公式可得到两种计算方法。

1. 直接计算方法

谱项能

$$\begin{aligned}E_s&=\langle nf^N WUSLM_L|H_1|nf^N WUSLM_L\rangle\\&=\sum_{i,j}\langle Y_i(M_L)|nf^N WUSLM_L\rangle\langle nf^N WUSLM_L|Y_j(M_L)\rangle\\&\quad\times\langle Y_i(M_L)|H_1|Y_j(M_L)\rangle。\end{aligned} \tag{29}$$

若谱项波函数的 Young 盘表示形式已知，系数 $\langle Y_i(M_L)|nf^NWUSLM_L\rangle$ 就已知，矩阵元可按上节方法计算，则谱项能可求。

2. 递推计算方法

由(28)式得

$$\langle Y_i(M_L)|H_1|Y_i(M_L)\rangle=\sum_{W,U,L}\langle nf^NWUSLM_L|Y_i(M_L)\rangle^2 \times\langle nf^NWUSLM_L|H_1|nf^NWUSLM_L\rangle。\tag{30}$$

由 $Y_i(M_L)$ 盘的性质知道，一组 $Y_i(M_L)$ 盘，它既是 $L_0=M_L$ 的谱项波函数的成分，又是 $L>L_0$ 投影为 M_L 的谱项波函数的成分，分两种情况讨论。

(1) 非简并情况

对任一不可约表示 $\Gamma(2^{N/2-s}, 1^{2s})$，首先求最大的 L_{max} 谱项能，由于最大的 L_{max} 谱项波函数只相应一个 Young 盘，则

$$\langle Y_i(L_{max})|H_1|Y_i(L_{max})\rangle=\langle nf^NWUSLM_L=L_{max}|H_1|nf^NWUSLM_L=L_{max}\rangle=E_s(L_{max})。\tag{31}$$

由(30)式知道，对 $L=L_{max}-1$ 的矩阵元有

$$\langle Y_i(L_{max}-1)|H_1|Y_i(L_{max}-1)\rangle =a_i^2(WUL_{max}L_{max}-1)E_s(L_{max})+a_i^2(W'U'L_{max}-1L_{max}-1)E_s(L_{max}-1)$$

$$E_s(L_{max}-1)=\frac{1}{a_i^2(W'U'L_{max}-1L_{max}-1)}[\langle Y_i(L_{max}-1)|H_1|Y_i(L_{max}-1)\rangle -a_i^2(WUL_{max}L_{max}-1)E_s(L_{max})]。\tag{32}$$

这样，$E_s(L_{max})$ 求出后，只要计算一个矩阵元 $\langle Y_i(L_{max}-1)|H_1|Y_i(L_{max}-1)\rangle$ 就可以得到 $E_s(L_{max}-1)$。对任一个 L_0 谱项，可类推得到普遍的递推关系

$$E_s(L_0)=\frac{1}{a_i^2(W^0U^0L_0L_0)}[\langle Y_i(L_0)|H_1|Y_i(L_0)\rangle-\sum_{\substack{L\\(L=L_0+1)}}^{L_{max}}a_i^2(WULL_0)E_s(L)],\tag{33}$$

式中 $a_i(WULM_L)=\langle Y_i(M_L)|nf^NWULM_L\rangle$，$a_i(WULM_L-1)$ 可利用 L_- 算符求得，这样由最大 L_{max} 谱项算起，每求一个新的谱项能只要计算一个矩阵元就可以，并且对 M_L 相同的 $Y_i(M_L)$ 盘中每一个盘都是等价的，可选择其中最容易计算的盘计算。

(2) 简并情况

简并就是对一个 L 值有几组谱项，它们的差别在于 W, U 不同，设某一个 L' 有 M 个简并谱项，则有如下方程组，

$$\langle Y_{i_1}(M_L)|H_1|Y_{i_1}(M_L)\rangle=\sum_{\substack{W,U,L\\(L=L'+1)}}a_{i_1}^2(WULL')E_s(L)+\sum_{W,U}a_{i_1}^2(WUL'L')E_s(L'WU)$$

$$\vdots$$

$$\langle Y_{i_M}(M_L)|H_1|Y_{i_M}(M_L)\rangle=\sum_{\substack{W,U,L\\(L=L'+1)}}a_{i_M}^2(WULL')E_s(L)+\sum_{W,U}a_{i_M}^2(WUL'L')E_s(L'WU)。\tag{34}$$

方程组(34)中右面的第一项是求出的能量,左面的矩阵元可计算,则可解出M个简并谱项能。

五、计算举例

f^5组态的两个最低谱项为^6H和^6F，其波函数的Young盘形式为

$$|4f^5\,{}^6H_5\rangle = Y(1,\ 2,\ 3,\ 4,\ 5), \tag{35}$$

$$|4f^5\,{}^6F_3\rangle = \sqrt{2/3}\,Y(1,\ 2,\ 3,\ 4,\ 7) - \sqrt{1/3}\,Y(1,\ 2,\ 3,\ 5,\ 6)。 \tag{36}$$

利用(22)，(23)式和表1得

$$E({}^6H) = 10F_0 - 115F_2 - 348F_4 - 2587F_6, \tag{37}$$

$$\langle Y(1,\ 2,\ 3,\ 4,\ 7)|H_1|Y(1,\ 2,\ 3,\ 4,\ 7)\rangle = 10F_0 - 105F_2 - 336F_4 - 2769F_6, \tag{38}$$

$$\langle Y(1,\ 2,\ 3,\ 5,\ 6)|H_1|Y(1,\ 2,\ 3,\ 5,\ 6)\rangle = 10F_0 - 110F_2 - 342F_4 - 2678F_6, \tag{39}$$

$$\langle Y(1,\ 2,\ 3,\ 4,\ 7)|H_1|Y(1,\ 2,\ 3,\ 5,\ 6)\rangle$$
$$= -\overline{W}^K_{76}\overline{W}^K_{45} - \overline{W}^K_{75}\overline{W}^K_{46} = \begin{cases} -5\sqrt{2} & K=2 \\ -6\sqrt{2} & K=4 \\ g/\sqrt{2} & K=6。\end{cases} \tag{40}$$

用直接计算方法

$$\begin{aligned}\langle 4f^5\,{}^6F_3|H_1|4f^5\,{}^6F_3\rangle &= (2/3)\langle Y(1,\ 2,\ 3,\ 4,\ 7)|H_1|Y(1,\ 2,\ 3,\ 4,\ 7)\rangle \\ &+ (1/3)\langle Y(1,\ 2,\ 3,\ 5,\ 6)|H_1|Y(1,\ 2,\ 3,\ 5,\ 6)\rangle \\ &- (2\sqrt{2}/3)\langle Y(1,\ 2,\ 3,\ 4,\ 7)|H_1|Y(1,\ 2,\ 3,\ 5,\ 6)\rangle。\end{aligned} \tag{41}$$

代入(38)、(39)和(40)式的结果有

$$E({}^6F) = 10F_0 - 100F_2 - 330F_4 - 2860F_6。 \tag{42}$$

用递推计算法，首先利用L_-算符求得

$$|{}^6H_3\rangle = \sqrt{1/3}\,Y(1,\ 2,\ 3,\ 4,\ 7) + \sqrt{2/3}\,Y(1,\ 2,\ 3,\ 5,\ 6)。 \tag{43}$$

由(33)，(37)，(38)和(43)式得

$$\begin{aligned}E({}^6F) &= (3/2)[10F_0 - 105F_2 - 336F_4 - 2769F_6 \\ &\quad - (1/3)(10F_0 - 115F_2 - 348F_4 - 2587F_6)] \\ &= 10F_0 - 100F_2 - 330F_4 - 2860F_6。\end{aligned} \tag{44}$$

(44)式和(42)式的结果完全一致，(37)式的和文献[11]用Slater方法计算的结果也一致。

六、结束语

用Young盘表达形式波函数计算f^N组态谱项能的系统方法已经得到。它避免了Racah系数、亲态系数和群链变换系数的计算，借助数表使运算大为简化。对于简并态也不需通过矩阵对角化，而是通过解方程组解出。这种方法亦可用于其他l^N组态。

参考文献

[1] E. U. Condon and G. H. Shortley; «Theory of Atomic Spectra», (Cambridge University Press London 1965), 179.

[2] J. C. Slater; «*Quantum Theory of Atomic Structure*», (McGraw-Hill, New York 1960), 95.
[3] G. Racah; *Phys. Rev.*, 1949, **76**, No. 9 (Nov), 1352.
[4] B. G. Wybourne; *J. Chem. Phys.*, 1961, **35**, No. 1 (Jul), 340.
[5] W. G. Harter; *Phys. Rev.* (*A*), 1973, **8**, No. 6 (Dec), 2819.
[6] W. G. Harter and C. W. Patterson; *Phys. Rev.* (*A*), 1976, **13**, No. 3 (Mar), 1067.
[7] J. Paldus; *Phys. Rev.* (*A*), 1976, **14**, No. 5 (Nov), 1620.
[8] J. Paldus; *J. Chem. Phys.*, 1974, **61**, No. 12 (Dec), 5321.
[9] J. Drake, G. W. F. Drake and M. Schlesinger; *J. Phys B. Molec. Phys.*, 1975, **8**, No. 7 (Mar), 1009.
[10] 张思远; «物理学报», 1984, **33**, No. 1 (Jan), 86。
[11] D. S. McClure and Z. Kiss; *J. Chem. Phys.*, 1963, **39**, No. 12 (Dec), 3251.

Unitary group method for calculating spectral term energies of f^N configurations

ZHANG SIYUAN

(*Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica*)

(Received 8 July 1985; revised 3 December 1985)

Abstract

A systematic method for calculating spectral term energies of the f^N configurations with the Young-tableau form wavefunctions is given. Expressions of matrix elements of Young tableau bases and calculating rules are presented.