

研究简报

f^N 组态波函数的 Young 盘形式

张 思 远

(中国科学院长春应用化学研究所)

1982年8月31日收到

提 要

本文给出用 Young 盘表达 f^N 组态谱项波函数的系统方法,特别是表达简并谱项波函数的方法,使得谱项的波函数和 Racah 群链的态分类一致。

一、引 言

用 U 群的不可约表示基 Young 盘表示 1^N 组态波函数的计算方案,首先是 Harter 提出^[1],方法是解算符 L^2 的本征方程组,但是,对于简并态,这种方法是无效的.后来,Drake 等提出用投影算符方法来区分简并态^[2],并且,得到了 Harter 的赞同^[3]. 作者认为投影算符方法所区分的简并态具有任意性,不是按 Racah 群链分类的态,因而,所区分的结果没有确切的物理意义. 本文从量子态的物理意义出发,阐述了区分和计算方法,并以 f^N 组态为例和 Drake 的结果进行比较.

Racah 理论给出了 f^N 组态的分类群链^[4],即, $U_7 \supset R_7 \supset G_2 \supset R_3$. 它的本征态可表为 $|nf^N WUSLM_L\rangle$. 其中, $W = (w_1, w_2, w_3)$, $U = (u_1, u_2)$ 分别为 R_7 群和 G_2 群的不可约表示, S, L 为总自旋和总轨道角动量量子数, M_L 为磁量子数. f^N 组态的任何一个状态可用这类本征函数展开,而这些函数的集合是正交完备的. 在 U 群理论中, U_7 群的不可约表示 $\Gamma(2^{\frac{N}{2}-S}, 1^{2S})$ 的基矢 Young 盘也形成一个正交完备系. 因此,在 N, S 给定的情况下, Young 盘和本征函数 $|nf^N WUSLM_L\rangle$ 之间有如下变换关系:

$$|nf^N WUSLM_L\rangle = \sum_i \langle Y_i(M_L) | nf^N WUSLM_L \rangle |Y_i(M_L)\rangle, \quad (1)$$

$$|Y_i(M_L)\rangle = \sum_{w,u,L} \langle nf^N WUSLM_L | Y_i(M_L) \rangle |nf^N WUSLM_L\rangle. \quad (2)$$

$Y_i(M_L)$ 表示磁量子数为 M_L 的那组 Young 盘基,这种变换是厄密么正的,展开系数为实数,

$$\langle Y_i(M_L) | nf^N WUSLM_L \rangle = \langle nf^N WUSLM_L | Y_i(M_L) \rangle. \quad (3)$$

利用归一化条件,由 (1) 和 (2) 式得

$$\sum_i \langle Y_i(M_L) | nf^N WUSLM_L \rangle^2 = \sum_{w,u,L} \langle Y_i(M_L) | nf^N WUSLM_L \rangle^2 = 1. \quad (4)$$

用 Young 盘基表示本征函数的关键就是要求得这些系数. 我们知道, 对于给定的 N 和 S , U_7 群有确定的不可约表示. 为此, 波函数可简写为 $|\eta WULM_L\rangle$.

力学量算符可表达为生成元 E_{ij} 的线性组合. 假设有任一力学量算符 Q , 为了表达成 E_{ij} 的线性组合, 首先要用球谐函数展开, 然后, 变换到 E_{ij} 算符的表达式形式, 具体如下:

$$\begin{aligned} Q &= \sum_{k,q} Q_{k,q} C_q^k \\ &= \sum_{k,q} Q_{k,q} \sum_{m,m'} (-1)^{l-m} \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m & q & m' \end{pmatrix} (l \| C^k \| l) E_{m,m'} \\ &= \sum_{k,q} Q_{k,q} (2k+1)^{-1/2} (l \| C^k \| l) V_q^k, \end{aligned} \quad (5)$$

其中

$$\begin{aligned} V_q^k &= \sum_{m,m'} (-1)^{l-m} (2k+1)^{1/2} \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m & q & m' \end{pmatrix} E_{m,m'} \\ &= \sum_{m,m'} \bar{V}_q^k E_{m,m'}, \\ C_q^k &= \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{k,q}, \\ E_{m,m'} &= \sum_{\alpha} |(\alpha)lm\rangle \langle (\alpha)lm'|, \end{aligned} \quad (6)$$

V_q^k 为单位张量算符, $Y_{k,q}$ 为球谐函数, $Q_{k,q}$ 为展开系数, α 求和是对所有电子求和.

二、基本公式

由角动量理论知道^[4],

$$L_{\pm} = \mp \sqrt{2} C_{\pm 1}^1, \quad L_Z = C_0^1. \quad (7)$$

利用方程 (5) 和 (6) 可得到轨道角动量算符的 U 群表示形式

$$L_{\pm} = \mp \sqrt{2} \left(\frac{l(l+1)(2l+1)}{3} \right)^{1/2} V_{\pm 1}^1, \quad (8)$$

$$L_Z = \left(\frac{l(l+1)(2l+1)}{3} \right)^{1/2} V_0^1. \quad (9)$$

对于 f 电子, 则有

$$L_{\pm} = \mp \sqrt{56} V_{\pm 1}^1, \quad L_Z = \sqrt{28} V_0^1. \quad (10)$$

用 E_{ij} 算符表示时, 我们得到

$$\begin{aligned} L_+ &= \sqrt{6} E_{12} + \sqrt{10} E_{23} + \sqrt{12} E_{34} + \sqrt{12} E_{45} + \sqrt{10} E_{56} + \sqrt{6} E_{67}, \\ L_- &= \sqrt{6} E_{21} + \sqrt{10} E_{32} + \sqrt{12} E_{43} + \sqrt{12} E_{54} + \sqrt{10} E_{65} + \sqrt{6} E_{76}, \\ L_Z &= 3E_{11} + 2E_{22} + E_{33} - E_{55} - 2E_{66} - 3E_{77}. \end{aligned} \quad (11)$$

(11) 式中, 编号 $1, 2, 3, \dots, 7$, 分别表示 $m_l = 3, 2, 1, \dots, 3$, 的状态.

R_7 群和 G_2 群的 Casimir 算符及其本征值的表达式如下^[5]:

$$G(R_7) = \frac{1}{5} \sum_{k=1,3,5} (V^k)^2, \quad (12)$$

$$G(G_2) = \frac{1}{4} [(V^1)^2 + (V^5)^2], \quad (13)$$

其本征值分别为

$$g(R_7) = \frac{1}{10} \sum_{i=1}^3 w_i (w_i + 7 - 2i), \quad (14)$$

$$g(G_2) = \frac{1}{12} (u_1^2 + u_2^2 + u_1 u_2 + 5u_1 + 4u_2), \quad (15)$$

式中 w_i 和 u_i 分别为 R_7 群和 G_2 群的不可约表示的整数值。为了简化计算, 我们引进一个新的算符 $G(X)$, 它定义为

$$G(X) = 15G(R_7) - 12G(G_2) = 3(V^3)^2. \quad (16)$$

这个算符为 $G(R_7)$ 和 $G(G_2)$ 的线性组合, 它的本征值同时依赖于 W 和 U 。因此, 它可以区分不同的 W , U , 相同 L 的简并状态, 具体的本征值列于表1。用 $G(X)$ 算符分类时, 除 f^4 组态的 $\Gamma(2, 1^2)$ 表示的 $|\eta(110)(11)F\rangle$ 和 $|\eta(210)(21)F\rangle$ 两个状态不能分开外, 其他各表示的状态都可分清。对这两个状态还要加上算符 $G(R_7)$ 或 $G(G_2)$ 方可。然而, $G(X)$ 算符对 f^N 组态的分类仍具有普适性, 特别是单项表达式, 给实际计算带来很大方便。

表1 $G(X)$ 算符的本征值 X_0 。

$\begin{matrix} U \\ \swarrow \\ X_0 \\ \searrow \\ W \end{matrix}$		(00)	(10)	(11)	(20)	(21)	(22)	(30)	(31)	(40)
(000)	0									
(100)			3							
(110)			9	3						
(111)	18		12		4					
(200)					7					
(210)				15	13	6				
(211)			24	18	16	9		6		
(220)					24	15	6			
(221)			33	27	25	18		15	7	
(222)	45		39		31			21		9

三、变换系数 $\langle Y(M_L) | \eta W U L M_L \rangle$ 的计算

变换系数分为两类, $M_L = L$ 和 $M_L < L$ 。 $M_L < L$ 时, 可用 L_- 算符求得

$$L_- |\eta W U L M_L\rangle = [(L + M_L)(L - M_L + 1)]^{1/2} |\eta W U L M_L - 1\rangle. \quad (17)$$

由(1), (6)和(10)式, 显然有

$$\begin{aligned}
& \langle Y_i(M_L - 1) | \eta W U L M_L \rangle \\
&= \sqrt{56}[(L + M_L)(L - M_L + 1)]^{-1/2} \sum_{i', n} \langle Y_{i'}(M_L) | \eta W U L M_L \rangle \\
&\quad \cdot \bar{V}'_{n, n-1} \langle Y_i(M_L - 1) | E_{n, n-1} | Y_{i'}(M_L) \rangle. \quad (18)
\end{aligned}$$

i' 为 $Y(M_L)$ 盘的编号, n 为电子状态的编号, $\bar{V}'_{n, n-1}$ 的值可根据 (6) 式计算. 矩阵元 $\langle Y_i(M_L - 1) | E_{n, n-1} | Y_{i'}(M_L) \rangle$ 的计算方法可参照文献 [3]. 因此, 只要知道系数 $\langle Y(M_L = L) | \eta W U L M_L = L \rangle$ 的值, 就可以利用 (18) 式依次求得 $M_L = L - 1, M_L - 2, \dots, -L$ 的系数值.

$M_L = L$ 时有两种情况, 角动量 L 的谱项为简并项和非简并项, 分别处理如下:

1) 非简并情况

每个不可约表示 $\Gamma(2^{\frac{N}{2}-s}, 1^{2s})$, 有一个最高权重 Young 盘, 这个盘总是单一的, 且相应于本征态 $|\eta W U L_{\max} M_L = L_{\max}\rangle$, 则有

$$\langle Y(L_{\max}) | \eta W U L_{\max} L_{\max} \rangle = 1. \quad (19)$$

其它情况可利用 L_+ 算符作用到 $|\eta W U L L\rangle$ 等于零的关系, 即

$$\begin{aligned}
& \sum_i \langle Y_i(M_L = L) | \eta W U L M_L = L \rangle \\
&\quad \cdot \sum_n \bar{V}'_{n, n+1} \langle Y_{i'}(M_L = L + 1) | E_{n, n+1} | Y_i(M_L = L) \rangle \\
&= 0. \quad (20)
\end{aligned}$$

设 $N_i, N_{i'}$ 分别为 $M_L = L$ 和 $M_L = L + 1$ 的 Young 盘数目. (20) 式共有 $N_{i'}$ 个方程, 再加上归一化条件, 就可以完全确定 N_i 个 $\langle Y_i(M_L = L) | \eta W U L L \rangle$ 系数.

2) 简并情况

在这种情况下, 要用 W 和 U 来区分不同的态. 虽然这些简并态都可以满足和 (20) 式相类似的方程组和归一化条件, 但是, 方程组总的数目小于变换系的数目. 必须由下面关系增补方程:

$$G(X) | \eta W U L L \rangle = X_0 | \eta W U L L \rangle. \quad (21)$$

在极个别情况, 还要用到方程

$$G(R_7) | \eta W U L L \rangle = g(W) | \eta W U L L \rangle \quad (22)$$

或

$$G(G_2) | \eta W U L L \rangle = g(U) | \eta W U L L \rangle. \quad (23)$$

除 f^N 组态的 $\Gamma(2, 1^2)$ 表示的 $|\eta(110)(11)F\rangle$ 和 $|\eta(210)(21)F\rangle$ 外, 方程组 (21) 已相当充分, 具体形式如下:

$$\begin{aligned}
& \sum_i \langle Y_i(L) | \eta W U L L \rangle \{ \langle Y_i(L) | G(X) | Y_i(L) \rangle - X_0(W, U) \delta_{ii} \} \\
&= 0. \quad (24)
\end{aligned}$$

(24) 式共有 N_i 个方程式, 原则上可以解出 N_i 个系数, 但解时稍繁琐, 且有时因方程组的方程并不是都相互无关, 从而造成方程组的不完备. 若在用 L_+ 算符作用到 $|\eta W U L L\rangle$ 上所得到的方程组和归一化条件的基础上, 补充若干 (24) 式的方程, 求解是十分简便的, 同时, 也会避免方程组的不完备.

四、计算举例

我们以 f 组态, $S = 1/2$ 的不可约表示 $\Gamma(2, 1)$ 为例, 说明计算方法. $\Gamma(2, 1)$ 的 Young 盘为

$$\begin{array}{l}
 M_L = 8 \quad \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 1 \\ \hline 2 & \\ \hline \end{array} \\
 7 \quad \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 2 & \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 1 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} \\
 6 \quad \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 3 \\ \hline 2 & \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 1 \\ \hline 4 & \\ \hline \end{array} \\
 5 \quad \begin{array}{|c|c|} \hline 2 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 3 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 4 & \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 4 \\ \hline 2 & \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 1 \\ \hline 5 & \\ \hline \end{array} \\
 \vdots & & & & & \\
 \vdots & & & & &
 \end{array}$$

由方程 (19) 有

$$|\eta WUL = 8, M_L = 8\rangle = \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 1 \\ \hline 2 & \\ \hline \end{array}. \quad (25)$$

利用 (20) 式, 用 L_+ 算符作用 $|\eta WU77\rangle$ 态得到

$$\sqrt{3}a + \sqrt{5}b = 0, \quad (26)$$

$$\text{其中 } a = \left\langle \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 2 & \\ \hline \end{array} \middle| \eta WU77 \right\rangle, \quad b = \left\langle \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 1 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} \middle| \eta WU77 \right\rangle,$$

a, b 实际上就是态 $|\eta WU77\rangle$ 按照 Young 盘展开的展开系数, 由于 $|\eta WU77\rangle$ 是正交归一的, 所以

$$a^2 + b^2 = 1. \quad (27)$$

由 (26) 式有 $a = -\sqrt{5/3}b$, 代入 (27) 式求得

$$b = \pm \sqrt{\frac{3}{8}}.$$

这里的正负号仅引起一个相因子之差, 不影响物理规律, 我们规定取正号, 于是有

$$|\eta WU77\rangle = -\sqrt{\frac{5}{8}} \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 2 & \\ \hline \end{array} + \sqrt{\frac{3}{8}} \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 1 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array}. \quad (28)$$

类似方法得到

$$|\eta WU66\rangle = \sqrt{\frac{3}{7}} \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} - \sqrt{\frac{1}{7}} \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 3 \\ \hline 2 & \\ \hline \end{array} + \sqrt{\frac{3}{7}} \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 1 \\ \hline 4 & \\ \hline \end{array}. \quad (29)$$

本征函数 $|\eta WU55\rangle$ 是简并态, 计算比较复杂, 利用 L_+ 算符和归一条件所得的方程为

$$\begin{aligned}
 \sqrt{12}a + \sqrt{5}b + \sqrt{12}c &= 0, \\
 \sqrt{5}b + 2d &= 0,
 \end{aligned}$$

$$c + e = 0,$$

$$a^2 + b^2 + c^2 + d^2 + e^2 = 0, \quad (30)$$

式中 a, b, c, d, e 为 $|\eta WU55\rangle$ Young 盘形式的展开系数. 显然, 四个方程求解五个未知数是不充分的, 要利用 (24) 式求得一个增补方程. 首先计算矩阵元 $\langle Y_i(M_L) | G(X) | Y_j(M_L) \rangle$ 的值, 结果如下:

	$\begin{array}{ c c } \hline 2 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 1 & 3 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 1 & 2 \\ \hline 4 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 1 & 4 \\ \hline 2 & \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{ c c } \hline 1 & 1 \\ \hline 5 & \\ \hline \end{array}$
$\begin{array}{ c c } \hline 2 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array}$	12	0	-3	$-\sqrt{3}$	0
$\begin{array}{ c c } \hline 1 & 3 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array}$	0	6	0	0	0
$\begin{array}{ c c } \hline 1 & 2 \\ \hline 4 & \\ \hline \end{array}$	-3	0	9	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	-3
$\begin{array}{ c c } \hline 1 & 4 \\ \hline 2 & \\ \hline \end{array}$	$-\sqrt{3}$	0	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	7	$\sqrt{3}$
$\begin{array}{ c c } \hline 1 & 1 \\ \hline 5 & \\ \hline \end{array}$	0	0	-3	$\sqrt{3}$	12

利用 (31) 和 (24) 式增补一个方程

$$[12 - X_0(W, U)]a - 3c - \sqrt{3}d = 0. \quad (32)$$

由分支规则知道^[5], 两个态为 $|\eta(210)(11)H\rangle$ 和 $|\eta(210)(21)H\rangle$, 由表 1 查得 $X_0(W, U)$ 的值分别为 15 和 6.

当 $X_0 = 15$ 时, 得到方程

$$-3a - 3c - \sqrt{3}d = 0. \quad (33)$$

解 (30) 和 (33) 式构成的方程组, 得到

$$|\eta(210)(11)55\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\begin{array}{|c|c|} \hline 2 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} - \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 4 & \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 1 \\ \hline 5 & \\ \hline \end{array} \right). \quad (34)$$

当 $X_0 = 6$ 时, 得到方程

$$6a - 3c - \sqrt{3}d = 0. \quad (35)$$

解 (30) 和 (35) 式构成的方程组, 得到

$$\begin{aligned} |\eta(210)(21)55\rangle = \frac{1}{\sqrt{273}} & \left(2\sqrt{5} \begin{array}{|c|c|} \hline 2 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} - 6\sqrt{3} \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 3 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} + \sqrt{5} \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 4 & \\ \hline \end{array} \right. \\ & \left. + 3\sqrt{15} \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 4 \\ \hline 2 & \\ \hline \end{array} - \sqrt{5} \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 1 \\ \hline 5 & \\ \hline \end{array} \right). \end{aligned} \quad (36)$$

其它系数按相同方法亦可求得, 这里不一一详述. 对于 $L = 5$ 的简并态, 我们得到的结果 (34) 和 (36) 式, 显然是 $G(R_7)$, $G(G_2)$, L^2 和 L_z 的共同本征态. 它们和 Drake 的结

果^[2]是不同的,他们用投影算符方法所得的结果只是 L^2 和 L_z 的共同本征态,不是 $G(R_7)$ 和 $G(G_2)$ 的本征态,因此,这种方法区分的简并态是形式上的任意区分,不具有简并态真正的物理意义.

参 考 文 献

- [1] W. G. Harter, *Phys. Rev. A*, 8(1973), 2819.
- [2] J. Drake, G. W. F. Drake and M. Schlesingers, *J. Phys. B*, 8(1975), 1009.
- [3] W. G. Harter and C. W. Patterson, *Phys. Rev. A*, 13(1976), 1067.
- [4] A. R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, Princeton University Press, (1957).
- [5] B. R. Judd, *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy*, McGraw-Hill Inc., (1963).

YOUNG TABLEAUX FORMS OF f^N CONFIGURATION WAVE FUNCTION

ZHANG SI-YUAN

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

By using the Young tableaux, a systematic method of expressing the wave function of f^N configuration spectral term, in particular, the wave function of degenerate spectral term, are given. The wave functions obtained are in accordance with the Racah group chain.