

l_1l_2 配置における LS 多重項エネルギーの多項式表示

成 田 章

Simple Polynomial Representations of LS -Multiplet Energies in l_1l_2 Configuration

Akira NARITA

(2004年12月9日受理)

The simple representations due to the polynomials obeying the recurrence formulae are found for the LS -multiplet energies caused by the electrostatic Coulomb interaction between two electrons in the l_1l_2 -configuration, while they have been so far expressed using the $3j$ and $6j$ symbols. The calculations of the energies are very much simplified. The expressions of the polynomials up to $k=6$ are given, in which k is the order in the expansion of $1/|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|$ in terms of the spherical harmonics. As the simple application, the LS -multiplet energies for p^2 , d^2 and f^2 configurations are calculated as a function of L , and the Hund rule is examined. It is found that the rule can be obtained by taking into account up to $k=4$ term for f^2 , although for p^2 and d^2 the rule can be well described only by $k=2$ term, and the spin triplet states can be more stabilized by the higher order terms.

KEYWORDS : LS -multiplet energies, l_1l_2 -configuration, $3j$ and $6j$ symbols, Hund rule.

1. はじめに

原子における多重項のエネルギーを求める方法にはいろいろある。それらを列挙すると、Slater による総和則を用いる方法¹⁾、Van Vleck によるベクトルモデルの方法^{2,3)}、Racah による既約テンソル演算子の方法⁴⁾、c.f.p (coefficients of fractional parentage) の方法⁵⁾、回転群を用いる方法⁶⁾である。既約テンソル演算子の方法と c.f.p の2つの方法が定着しているように思われる。ただし、何れについてもこれらの方法の理解は難しい。特に、Racah による理論は極めて難解で、約半世紀が経過した今日でも、多くの研究者はその理解に苦心しているように思われる。

既約テンソル演算子の方法によれば、 l_1l_2 配置における LS 多重項のエネルギーは $3j$ と $6j$ 記号を用いて表される。我々はその表示における $6j$ 記号を簡単な多項式で表すことができることを見出した。これにより、エネルギーもその多項式で表すことが可能であり、計算は著しく簡単化される。この論文

の目的は、その多項式表示を導くことである。

その表式を利用することにより、 LS 多重項のエネルギーは軌道角運動量の内積 $l_1 \cdot l_2$ で表すことができ、ベクトルモデルを拡張できることになる。そして、 f^2 配置におけるエネルギーのそのモデルにおける表式も比較的容易に導出できることになる。また、ベクトルモデルの l^n 配置の場合への拡張も容易に行うことができる。

2. l_1l_2 配置における LS 多重項のエネルギー

2.1 従来の表式

開殻 $\gamma_1=(n_1l_1)$ と $\gamma_2=(n_2l_2)$ を占有する2電子を考える。 n_i は主量子数、 l_i は方位量子数である。以下では簡単のためにこの系を l_1l_2 配置という。この配置における LS 多重項の反対称化された波動関数を $\Psi(\gamma_1\gamma_2LSM_LM_S)$ とする。 $\gamma_1=\gamma_2$ のときは、 L と S の間に関係式 $L+S=even$ が成り立つときだけが許容される⁷⁾。 M_L と M_S はそれぞれ全軌道および全スピン角運動量 \mathbf{L} と \mathbf{S} の z 成分である。2電子間のクーロン相互作用 $H_0=e^2/|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|$ の期待値 $E(\gamma_1\gamma_2)$ は

良く知られていて, $3j$, $6j$ 記号および Slater 積分の積で次のように表される^{3,7)}.

$$\begin{aligned} E(\gamma_1\gamma_2) &= \langle \Psi(\gamma_1\gamma_2LSM_LM_S) | H_0 | \Psi(\gamma_1\gamma_2LSM_LM_S) \rangle \\ &= \omega(\gamma_1\gamma_2) \sum_{k=0}^{\infty} (f_k F^k + g_k G^k) \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} f_k &= (-)^l (2l_1+1)(2l_2+1) \\ &\times \begin{pmatrix} l_1 l_1 k \\ 0 0 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 l_2 k \\ 0 0 0 \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} L l_1 l_2 \\ k l_2 l_1 \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} g_k &= (-)^s (2l_1+1)(2l_2+1) \\ &\times \begin{pmatrix} l_1 l_2 k \\ 0 0 0 \end{pmatrix}^2 \begin{Bmatrix} L l_1 l_2 \\ k l_1 l_2 \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (3)$$

(1) で $\omega(\gamma_1\gamma_2)$ は $\gamma_1=\gamma_2$ のとき $\omega=1/2$, $\gamma_1\neq\gamma_2$ のとき $\omega=1$ である. F^k, G^k はともに Slater 積分で, F^k はクーロン積分, G^k は交換積分である.

$$\begin{aligned} R^k(\gamma_1\gamma_2; \gamma_3\gamma_4) &= e^2 \int_{r_1 > r_2}^{r_1 < r_2} R_{\gamma_1}(r_1) R_{\gamma_2}(r_2) \\ &\times R_{\gamma_3}(r_1) R_{\gamma_4}(r_2) r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 \end{aligned} \quad (4)$$

とすると $F^k=R^k(\gamma_1\gamma_2; \gamma_1\gamma_2)$, $G^k=R^k(\gamma_1\gamma_2; \gamma_2\gamma_1)$ で与えられる. ここで, e^2 は電子の電荷の 2 乗であり, Rydberg 原子単位では $e^2=2$ である. $R_\gamma(r)$ は 1 電子波動関数の動径部分である.

2.2 f_k に対する多項式表示

(2) の f_k は $3j$ と $6j$ 記号の積で与えられている. 付録 A に与えたように, $6j$ 記号は簡単な漸化式に従う多項式 $P_k(x)$ を用いて表すことができる. その結果, f_k もその多項式で表すことができる. それらの導出は付録 A に与え, ここでは最終結果だけを示す. それは次式である.

$$f_k = A_k(l_1 l_2) P_k(x) \quad (5)$$

$$x = \frac{1}{2} [L(L+1) - l_1(l_1+1) - l_2(l_2+1)] \quad (6)$$

$$\begin{aligned} (k+1)P_{k+1} &= (2k+1) \left[x + \frac{1}{4}k(k+1) \right] P_k \\ &- k [f_k(l_1) f_k(l_2)]^2 P_{k-1} \end{aligned} \quad (7)$$

$$A_{2n}(l_1 l_2) = \left[\frac{2^n (2n-1)!!}{n!} \right]^2 B_n(l_1) B_n(l_2) \quad (8)$$

$$B_n(l) = \frac{(2l+1)^2}{\prod_{t=0}^n (2l+1+2t)(2l+1-2t)} \quad (9)$$

ここで, 多項式 $P_k(x)$ は漸化式 (7) で決められる. (7) の $f_k(l)$ は付録 A で定義されている. 初期値は

$P_0(x)=1$ である. (2) の $6j$ 記号はその定義から明らかかなように, 負の k に対しては 0 なので, $k < 0$ のとき $P_k(x)=0$ と定義している. これより, (7) で $k=0$ とおくと $P_1(x)=x$ を得る. (2) の $3j$ 記号より $0 \leq k \leq 2l_m$ で k が偶数のときのみ f_k は 0 でないので, (8) では $k=2n$ とした. ここで, l_m は l_1 と l_2 の小さい方である.

$L=l_1+l_2$ を用いると (6) の x は

$$x = \frac{1}{2} (L^2 - l_1^2 - l_2^2) = l_1 \cdot l_2$$

と書くことができる. これより f_k は $l_1 \cdot l_2$ の関数と考えることができる. $2 \leq k \leq 6$ に対する $P_k(x)$ の具体的な関数形は付録 A に与えた.

2.3 g_k に対する多項式表示

$l_2=l_1$ のとき (3) の g_k は f_k に一致し, (3) で l_1 と l_2 を交換してもそこに含まれる $3j$ と $6j$ 記号の性質から g_k の値は不変である. これより, $l_2 > l_1$ と仮定することができる. また, 両記号の性質から, g_k は $l_2-l_1 \leq k \leq l_2+l_1$ $l_1+l_2+k=(\text{偶数})$ の 2 つの式を同時に満足するときだけ 0 と異なる値を持つ. f_k に対してと同様に, g_k も多項式で表すことができる. その導出は付録 B で述べここでは結果だけを与えることにする.

$$g_k = B_k(l_1 l_2) Q_k(\tilde{L}^2) \quad (10)$$

$$\begin{aligned} (k+1)Q_{k+1}(\tilde{L}^2) &= (2k+1) \left(-\frac{1}{2}\tilde{L}^2 + u_k \right) Q_k(\tilde{L}^2) \\ &- kh_k(\tilde{l}, q)^2 Q_{k-1}(\tilde{L}^2) \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} B_k(l_1 l_2) &= (-)^{s+l_1+l_2} {}_{2q}C_q \cdot \frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{2^{2q}(2\tilde{l}+1+k)^2} \\ &\times \left[\frac{(2k)!!}{(k+q)!!(k-q)!!} \cdot \frac{(2\tilde{l}-1-k)!!}{(2\tilde{l}-1+k)!!} \right]^2 \end{aligned} \quad (12)$$

ここで, $\tilde{L}^2=L(L+1)$, $\tilde{l}=(l_1+l_2)/2$, $q=l_2-l_1$, $h_k(\tilde{l}, q)=(1-q^2/k^2)f_k(\tilde{l})^2$ である. $f_k(\tilde{l})$ は (7) に含まれるのと同じものである. u_k は付録 B に定義されている. ここで, (10) の $Q_k(\tilde{L}^2)$ は漸化式 (11) で決められ, 初期値は

$$Q_q(\tilde{L}^2) = \frac{(L+q)!}{(L-q)!} = \prod_{t=1}^q [L(L+1) - t(t-1)] \quad (13)$$

で与えられる. (3) の $6j$ 記号の定義から明らかかなように, $k < q$ のとき $Q_k(\tilde{L}^2)=0$ と定義している. また, $q=0$ のとき $Q_0(\tilde{L}^2)=1$ であり, これは 2.2 で述べた $P_0(x)=1$ に一致している. (12) で ${}_n C_k = n! / [k!(n-k)!]$ である. (10) は $k=q$ のときは文献³⁾, (18) に一致している.

3. l^2 配置における多重項のエネルギー

l^2 配置における多重項のエネルギーは (1) で $l_1=l_2$ とすれば得られる. このとき, $f_k=g_k$, $F^k=G^k$ なので (1) は

$$E(l^2) = \sum_{k=0}^{2l} f_{2k} F^{2k} \quad (14)$$

となる. ここで f_{2k} に対して (5) を用い, さらにそこに含まれる $P_{2k}(x)$ には付録 A.4 に与えた関数形を用いる. これにより, p^2 , d^2 , f^2 配置における LS 多重項のエネルギー $E(l^2)$ を容易に求めることができる. それらは以下ようになる. p^2 および d^2 配置については, Racah による結果に一致している³⁾.

(1) p^2 配置

$$E(p^2) = F^0 + \frac{1}{25}(6x^2 + 3x - 8)F^2 \quad (15)$$

(2) d^2 配置

$$E(d^2) = f_0 F^0 + f_2 F^2 + f_4 F^4 \quad (16)$$

$$f_0 = 1, \quad f_2 = \frac{2^2}{21^2} P_2(x), \quad f_4 = \frac{2^2}{3^2 \cdot 21^2} P_4(x) \quad (17)$$

$$4P_2(x) = 6x^2 + 3x - 72 \quad (18a)$$

$$16P_4(x) = 70x^4 + 350x^3 - 1170x^2 - 5310x - 324 \quad (18b)$$

(3) f^2 配置

$$E(f^2) = f_0 F^0 + f_2 F^2 + f_4 F^4 + f_6 F^6 \quad (19)$$

$$f_0 = 1, \quad f_2 = \frac{2^2}{45^2} P_2(x), \quad f_4 = \frac{2^2}{11^2 \cdot 45^2} P_4(x),$$

$$f_6 = \frac{2^4}{9^3 \cdot 11^2 \cdot 13^2} P_6(x) \quad (20)$$

$$4P_2(x) = 6x^2 + 3x - 288 \quad (21a)$$

$$16P_4(x) = 70x^4 + 350x^3 - 7050x^2 - 22950x + 71280 \quad (21b)$$

$$32P_6(x) = 462x^6 + 8085x^5 - 12516x^4 - 743337x^3 - 2217726x^2 + 7003962x + 17677440 \quad (21c)$$

4. フント則の検討

ここでは 3 節の結果を用いて l^2 配置における LS 多重項についてフント則を調べる. (14) の f_{2k} は, x に依存するが $x = [L(L+1) - 2l(l+1)]/2$ より L の関数と考えることができる. l をパラメータとして f_{2k} を L の関数として描き Fig. 1 に示した.

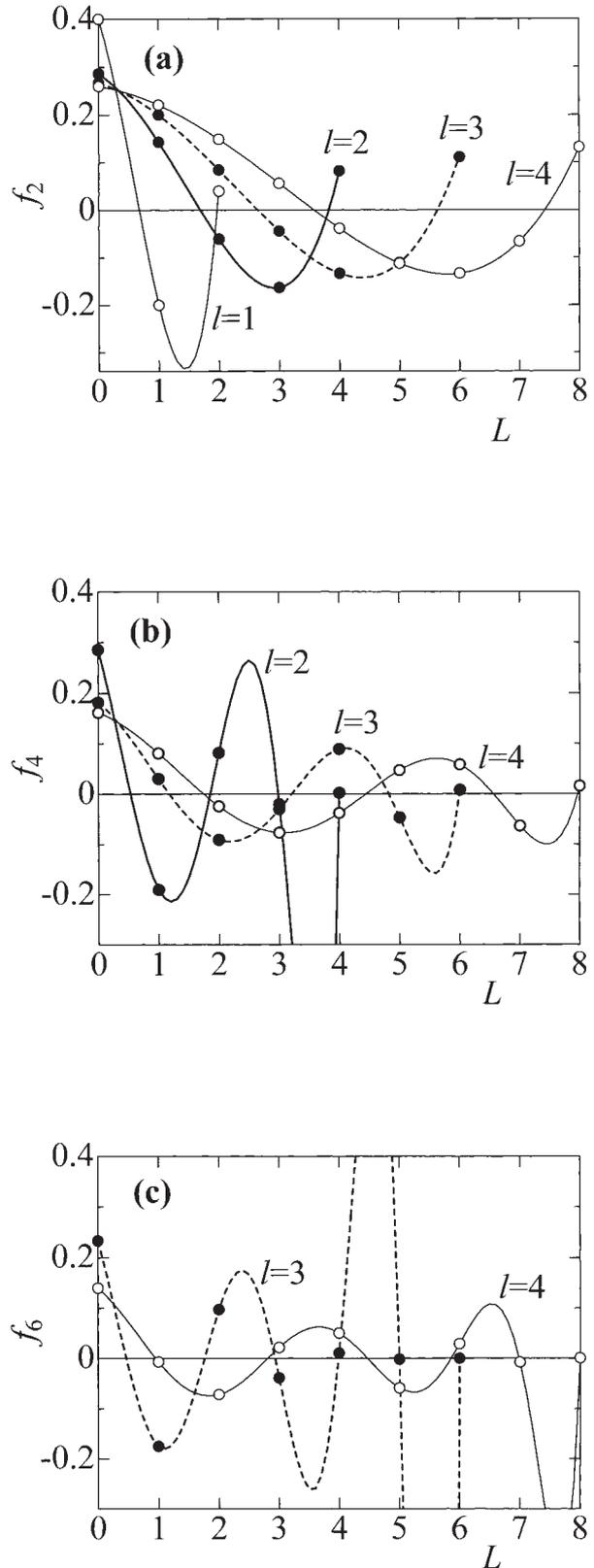


Fig. 1 f_{2k} are shown as a function of the total angular momentum L in l^2 configurations. (a) f_2 , (b) f_4 and (c) f_6 .

最初に, $0 \leq L \leq 2l$, $S=0, 1$ であることを念頭におかなければならない. また, $L+S=\text{even}$ であることにも注意しなければならない. 従って, p^2 配置については, 可能な多重項は 1S , 3P , 1D の3個である. f_2 に対する図から, それは 3P に対して最小となりフント則に合っていることがわかる. d^2 配置について可能な多重項は 1S , 3P , 1D , 3F , 1G の5個であり, 3F が最小でやはりフント則に合っている. しかし, f^2 配置については, 1G が最小で 3H が最小であるというフント則に合っていない. しかし, f_2 は $L=4.3$ で極小を持ち両者はその両脇に位置している. 従って, 高次の f_4 の効果により 3H の方が下がってフント則に合うことが期待される. 実際に, Fig. 1(b) に示した f_4 に対するグラフはこれを裏付けている. g^2 配置についても同様のことが言える.

また, 高次の効果は, スピン3重項状態を安定化する傾向をもつこともわかる.

5. まとめ

$1l_2$ 配置における2電子間クーロン相互作用による LS 多重項のエネルギーは $3j$ と $6j$ の両記号で表されているが, この従来の結果に対してそれをもっと簡単に表す多項式を見出した. これにより $3j$ や $6j$ 記号の計算が不要となり計算が著しく簡単化された. そして, この配置に対して f_6 まで使える多項式の具体的な形を求めた. 従って, df や f^2 配置まで適用可能である. その多項式表示の簡単な応用として, p^2 , d^2 , f^2 配置について LS 多重項のエネルギーを全軌道角運動量 L の関数として計算し, フント則を検討した. その結果, f^2 配置に対しては f_2 の項ではフント則は得られず次の f_4 の項を入れることによりフント則が得られること, およびスピン3重項状態も高次の項により安定化される傾向を示すことがわかった.

付録 A f_k の多項式表示

f_k を多項式で表すための基本は $6j$ 記号に関する漸化式で, それは文献8)の(17)に基づいている. その式はRacah係数に関する漸化式であるが, これを $6j$ 記号で表したものは文献9), p.279, (35e)である. 以下の証明では文献9)の漸化式を利用する.

A.1 $6j$ 記号に関する漸化式

(2)の $6j$ 記号について次の漸化式が成り立つ.

$$\begin{aligned} & (k+1)f_{k+1}(b)f_{k+1}(c) \begin{Bmatrix} L & c & b \\ k+1 & b & c \end{Bmatrix} \\ & = (2k+1) \left[x + \frac{1}{4}k(k+1) \right] \begin{Bmatrix} L & c & b \\ k & b & c \end{Bmatrix} \\ & - k f_k(b)f_k(c) \begin{Bmatrix} L & c & b \\ k-1 & b & c \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

ここで, L, b, c などは角運動量の大きさを表す. $6j$ 記号内の6個の角運動量を辺とする4面体を構成すると各々の面は三角形であるが, これらの三角形について三角不等式が満足されるものとする. その不等式が満足されないとき $6j$ 記号の値は0である. 角運動量 z について z を次式で定義しこの論文全体で用いる.

$$z = \sqrt{z(z+1)} \quad (\text{A.2})$$

また, (A.1)の $f_k(b)$ と x はそれぞれ次のように定義されている.

$$f_k(b) = \frac{1}{2} \sqrt{(2b+1+k)(2b+1-k)} \quad (\text{A.3})$$

$$x = \frac{1}{2} (L^2 - b^2 - c^2) \quad (\text{A.4})$$

(A.1)の証明

文献9), p.279, (35e)を用いる. それは

$$\begin{aligned} & \begin{Bmatrix} ghj \\ ead \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} ghj \\ fbc \end{Bmatrix} = (-)^s \sum_t (-)^t (2t+1) \\ & \times \begin{Bmatrix} abt \\ cdg \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} cdt \\ efh \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} eft \\ b aj \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

であり, $s=a+b+c+d+e+f+g+h+j$ である. この式で, $a=b$, $d=c$, $e=k$, $f=1$, $g=L$, $h=c$, $j=b$ とおくと次のようになる.

$$\begin{aligned} & \begin{Bmatrix} Lcb \\ kbc \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} Lcb \\ 1bc \end{Bmatrix} = (-)^s \sum_t (-)^t (2t+1) \\ & \times \begin{Bmatrix} abt \\ ccL \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} cct \\ k1c \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k1t \\ bbb \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

ここで, $s=3b+3c+L+k+1$ である. (A.6)の右辺の和は角運動量の結合に関する三角不等式から, $k-1 \leq t \leq k+1$ の範囲で行えば良いことがわかる. また, この式で, 中に1を含む $6j$ 記号は計算出来る⁷⁾. 左辺については

$$\begin{Bmatrix} Lcb \\ 1bc \end{Bmatrix} = \frac{(-)^{L+b+c}}{\sqrt{(2b+1)(2c+1)}} \cdot \frac{x}{bc} \quad (\text{A.7})$$

である. 右辺については, $6j$ 記号の対称性を利用して⁹⁾, この記号の中の1を2行1列の位置に移動

してから計算する. $t=k-1, k, k+1$ に対する結果は次のようになる.

(i) $t=k-1$ のとき

$$\begin{Bmatrix} b & b & k-1 \\ 1 & k & b \end{Bmatrix} = (-)^k \sqrt{\frac{k}{(2k-1)(2k+1)}} \cdot \frac{f_k(b)}{b\sqrt{(2b+1)}} \quad (\text{A.8a})$$

(ii) $t=k$ のとき

$$\begin{Bmatrix} b & b & k \\ 1 & k & b \end{Bmatrix} = \frac{1}{2} (-)^{k+1} \sqrt{\frac{k(k+1)}{2k+1}} \cdot \frac{1}{b\sqrt{(2b+1)}} \quad (\text{A.8b})$$

(iii) $t=k+1$ のとき

$$\begin{Bmatrix} b & b & k+1 \\ 1 & k & b \end{Bmatrix} = (-)^{k+1} \sqrt{\frac{k+1}{(2k+1)(2k+3)}} \cdot \frac{f_{k+1}(b)}{b\sqrt{(2b+1)}} \quad (\text{A.8c})$$

(A.6) は, t に関する和をとって (A.7) と (A.8) を利用すると次のようになる.

$$\begin{aligned} x \begin{Bmatrix} L & c & b \\ k & b & c \end{Bmatrix} &= \frac{k}{2k+1} f_k(b) f_k(c) \begin{Bmatrix} L & c & b \\ k-1 & b & c \end{Bmatrix} \\ &\quad - \frac{1}{4} k(k+1) \begin{Bmatrix} L & c & b \\ k & b & c \end{Bmatrix} \\ &\quad + \frac{k+1}{2k+1} f_{k+1}(b) f_{k+1}(c) \begin{Bmatrix} L & c & b \\ k+1 & b & c \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

(A.9) より容易に (A.1) を得ることができる.

A.2 $6j$ 記号に関する多項式表示

$$\begin{Bmatrix} L & c & b \\ k & b & c \end{Bmatrix} = \alpha_k P_k(x) \quad (\text{A.10})$$

とおくと関数 $P_k(x)$ は次の漸化式を満足する.

$$\begin{aligned} (k+1)P_{k+1}(x) &= (2k+1) \left[x + \frac{1}{4} k(k+1) \right] P_k(x) \\ &\quad - k f_k(b) f_k(c) P_{k-1}(x) \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

ここで, $P_k(x)$ の初期値は $P_0(x)=1$ である. (A.10) の α_k は次式で与えられる.

$$\alpha_k = \frac{\alpha_0}{\prod_{i=1}^k f_i(b) f_i(c)} \quad (k \geq 1) \quad (\text{A.12a})$$

$$\alpha_0 = \frac{(-)^{L+b+c}}{\sqrt{(2b+1)(2c+1)}} \quad (\text{A.12b})$$

(A.11) と (A.12) の証明

(A.1) に (A.10) を用いると次式を得る.

$$\begin{aligned} (k+1) f_{k+1}(b) f_{k+1}(c) \alpha_{k+1} P_{k+1} \\ = (2k+1) \left[x + \frac{1}{4} k(k+1) \right] \alpha_k P_k \\ - k f_k(b) f_k(c) \alpha_{k-1} P_{k-1} \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

ここで, α_k と α_{k-1} の間に関係式

$$\alpha_k = \frac{1}{f_k(b) f_k(c)} \alpha_{k-1} \quad (\text{A.14})$$

を仮定すると (A.13) は (A.11) となる. (A.11) は x, b, c を含むので P_k はこれらに依存するが, b, c を定数とみなして x だけの関数と考え $P_k(x)$ と表している.

次に α_k の具体的な形を求める. 漸化式 (A.14) より

$$\alpha_k = \frac{1}{\prod_{i=1}^k f_i(b) f_i(c)} \alpha_0 \quad (\text{A.15})$$

を得る. これは (A.12a) に等しいことがわかる. (A.10) で $k=0$ とおいて $6j$ 記号の値を文献 7) の表から求めると

$$\alpha_0 P_0(x) = \begin{Bmatrix} L & c & b \\ 0 & b & c \end{Bmatrix} = \frac{(-)^{L+b+c}}{\sqrt{(2b+1)(2c+1)}} \quad (\text{A.16})$$

となる. ここで, $P_k(x)$ の初期値を $P_0(x)=1$ に選ぶと α_0 の値として (A.12b) を得る.

A.3 f_k の多項式表示

(2) より $f_k(k=2n)$ は, (A.10) のように $6j$ 記号が関数 $P_k(x)$ を用いて表すことができることから

$$f_{2n} = A_{2n}(l_1 l_2 L) P_{2n}(x) \quad (\text{A.17})$$

のように $P_{2n}(x)$ で表すことができる. ただし, $P_{2n}(x)$ に対する漸化式 (A.11) で $b=l_1, c=l_2$ としている. ここで, (2) と (A.10) から $A_{2n}(l_1 l_2 L)$ は

$$\begin{aligned} A_{2n}(l_1 l_2 L) &= (-)^L (2l_1+1)(2l_2+1) \\ &\quad \times \begin{pmatrix} l_1 & l_1 & 2n \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & l_2 & 2n \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \alpha_{2n} \end{aligned} \quad (\text{A.18})$$

のように与えられる. ただし, l_m を l_1 と l_2 の小さい方とすれば, $n > l_m$ のときは $3j$ 記号の性質より $A_{2n}(l_1 l_2 L)=0$ である. 文献 9) (p.274, (23b)) より (A.18) の $3j$ 記号は

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} l & l & 2n \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} &= (-)^{l+n} \cdot \frac{2^n (2n-1)!!}{n!} \cdot \frac{(l+n)!}{(l-n)!} \\ &\quad \times \sqrt{\frac{(2l-2n)!}{(2l+2n+1)!}} \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

と書くことができるので, これを (A.18) に代入し, (A.12) を用いて少し長い計算をすると, $A_{2n}(l_1 l_2 L)$ として本文の (8) を得る.

A.4 多項式 $P_2(x) \sim P_6(x)$

漸化式 (A.11) から求めた $P_2(x) \sim P_2(x)$ を書き下すと以下ようになる. ただし, $p = b^2c^2$, $s = b^2 + c^2$ である.

$$4P_2(x) = 6x^2 + 3x - 2p \tag{A.20}$$

$$4P_3(x) = 10x^3 + 20x^2 - 2(3p - s - 3)x - 5p \tag{A.21}$$

$$16P_4(x) = 70x^4 + 350x^3 - 10(6p - 5s - 39)x^2 - 10(17p - 6s - 9)x + 3p(2p - 4s - 27) \tag{A.22}$$

$$16P_5(x) = 126x^5 + 1260x^4 - 14(10p - 15s - 243)x^3 - 14(65p - 57s - 198)x^2 + (30p^2 - 100ps + 24s^2 - 1425p + 522s + 540)x + 14p(5p - 12s - 36) \tag{A.23}$$

$$64P_6(x) = 924x^6 + 16170x^5 - 84(15p - 35s - 1022)x^4 - 42(370p - 581s - 3939)x^3 + 42(10p^2 - 50ps + 28s^2 - 1300p + 1179s + 2610)x^2 + 21(130p^2 - 492ps + 120s^2 - 2951p + 1110s + 900)x - 20p(p^2 - 8ps + 12s^2 - 170p + 471s + 900) \tag{A.24}$$

付録 B g_k の多項式表示

B.1 $6j$ 記号に関する漸化式

(3) の $6j$ 記号について次の漸化式が成り立つ.

$$(k+1)h_{k+1}(l, q) \begin{Bmatrix} L & l_1 & l_2 \\ k+1 & l_1 & l_2 \end{Bmatrix} = (2k+1) \left(\frac{1}{2} \hat{L}^2 + u_k \right) \times \begin{Bmatrix} L & l_1 & l_2 \\ k & l_1 & l_2 \end{Bmatrix} - k h_k(l, q) \begin{Bmatrix} L & l_1 & l_2 \\ k-1 & l_1 & l_2 \end{Bmatrix} \tag{B.1}$$

l_1 と l_2 の大小関係を $l_2 > l_1$ としている. $h_k(l, q)$, u_k は以下で定義されるものである.

$$h_k(l, q) = \left(1 - \frac{q^2}{k^2} \right) f_k(l)^2 \tag{B.2a}$$

$$u_k = u_k(l, q) = -\frac{1}{2} (l_1^2 + l_2^2) + \frac{k^4 - (l_1^2 - l_2^2)^2}{4k^2} = -\left(\hat{l}^2 + \frac{1}{2} q^2 \right) + \frac{k^4 - q^2(2\hat{l} + 1)^2}{4k^2} \tag{B.2b}$$

ここで, $\hat{l} = (l_1 + l_2)/2$, $q = l_2 - l_1$ であり, $f_k(l)$ は (A.3) で定義されている.

(B.1) の証明

(A.5) で $a=c=h=l_1$, $b=d=j=l_2$, $e=k$, $f=1$, $g=L$ とおくと次のようになる.

$$\begin{aligned} \begin{Bmatrix} L & l_1 & l_2 \\ k & l_1 & l_2 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & l_1 & l_2 \\ 1 & l_2 & l_1 \end{Bmatrix} &= (-)^s \sum_t (-)^t (2t+1) \\ &\times \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & t \\ l_1 & l_2 & L \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & l_2 & t \\ k & 1 & l_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} k & 1 & t \\ l_2 & l_1 & l_2 \end{Bmatrix} \end{aligned} \tag{B.3}$$

ここで, $s = 3l_1 + 3l_2 + L + k + 1$ である. t に関する和は角運動量の結合に関する三角不等式から, $k-1 \leq t \leq k+1$ の範囲で行えば良い. 中に 1 を含む $6j$ 記号は計算でき⁷⁾, 左辺については

$$\begin{Bmatrix} L & l_1 & l_2 \\ 1 & l_2 & l_1 \end{Bmatrix} = \frac{(-)^{L+l_1+l_2}}{\sqrt{(2l_1+1)(2l_2+1)}} \cdot \frac{x}{l_1 l_2} \tag{B.4}$$

である. ここで, $x = (L^2 - l_1^2 - l_2^2)/2$ である. (B.3) の右辺については, $6j$ 記号の対称性を利用して⁹⁾, この記号の中の 1 を 2 行 1 列の位置に移動してから計算する. $t = k-1$, k , $k+1$ に対する結果は次のようになる.

(i) $t = k-1$ のとき

$$\begin{aligned} \begin{Bmatrix} b & c & k-1 \\ 1 & k & c \end{Bmatrix} &= (-)^{b+c+k} \frac{1}{2} \\ &\times \sqrt{\frac{(b+c+1+k)(b+c+1-k)(k+b-c)(k-b+c)}{c(c+1)(2c+1)(2k+1)k(2k+1)}} \end{aligned} \tag{B.5a}$$

ここで, $b=l_1$, $c=l_2$ または $b=l_2$, $c=l_1$ である.

(ii) $t = k$ のとき

$$\begin{Bmatrix} b & c & k \\ 1 & k & c \end{Bmatrix} = \frac{1}{2} (-)^{b+c+k} \frac{b^2 - c^2 - k^2}{2ck\sqrt{(2c+1)(2k+1)}} \tag{B.5b}$$

(iii) $t = k+1$ のとき

$$\begin{aligned} \begin{Bmatrix} b & c & k+1 \\ 1 & k & c \end{Bmatrix} &= (-)^{b+c+k+1} \frac{1}{2} \\ &\times \sqrt{\frac{(b+c+2+k)(b+c-k)(k+1+b-c)(k+1-b+c)}{c(c+1)(2c+1)(2k+1)(k+1)(2k+3)}} \end{aligned} \tag{B.5c}$$

(B.3) は, t に関する和をとって (B.4), (B.5) を利用すると次のようになる.

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{2} \hat{L}^2 + u_k \right) \begin{Bmatrix} L & l_1 & l_2 \\ k & l_1 & l_2 \end{Bmatrix} &= \frac{k}{2k+1} h_k(l, q) \begin{Bmatrix} L & l_1 & l_2 \\ k-1 & l_1 & l_2 \end{Bmatrix} \\ &+ \frac{k+1}{2k+1} h_{k+1}(l, q) \begin{Bmatrix} L & l_1 & l_2 \\ k+1 & l_1 & l_2 \end{Bmatrix} \end{aligned} \tag{B.6}$$

(B.6) より容易に (B.1) を得ることができる.

B.2 $6j$ 記号の多項式表示

$$\begin{Bmatrix} L & l_1 & l_2 \\ k & l_1 & l_2 \end{Bmatrix} = \beta_k Q_k(\hat{L}^2) \tag{B.7}$$

とおく. ここで, (B.7) が 0 にならない k の範囲は,

6j 記号に含まれる角運動量の三角不等式から $l_2 - l_1 \leq k \leq l_2 + l_1$ である. 従って, この不等式を満足しない k の値に対しては $\beta_k Q_k$ は 0 でなければならない. 関数 Q_k は次の漸化式を満足する.

$$(k+1)Q_{k+1}(\tilde{L}^2) = (2k+1)\left(\frac{1}{2}\tilde{L}^2 + u_k\right)Q_k(\tilde{L}^2) - kh_k(l, q)^2 Q_{k-1}(\tilde{L}^2) \quad (\text{B.8})$$

(B.2a) で与えられる $h_k(l, q)$ の定義から明らかのように

$$h_q(l, q) = 0, \quad h_{l_1+l_2+1}(l, q) = 0 \quad (\text{B.9})$$

である. Q_k の初期値 Q_q は次式で与えられる.

$$Q_q(\tilde{L}^2) = \frac{(L+q)!}{(L-q)!} = \prod_{t=1}^q [L(L+1) - t(t-1)] \quad (\text{B.10})$$

また, β_k は次式で与えられる.

$$\beta_k = \frac{\beta_q}{\prod_{t=q+1}^k h_t(l, q)} \quad (\text{B.11a})$$

$$\beta_q = (-)^{L+l_1+l_2} \frac{(2l)!}{(2l_2+1)!} \quad (\text{B.11b})$$

(B.8), (B.10), (B.11) の証明

(B.1) に (B.7) を用いると次式を得る.

$$(k+1)h_{k+1}(l, q) \beta_{k+1} Q_{k+1} = (2k+1)\left(\frac{1}{2}\tilde{L}^2 + u_k\right) \beta_k Q_k - kh_k(l, q) \beta_{k-1} Q_{k-1} \quad (\text{B.12})$$

ここで, β_k と β_{k-1} の間に関係式

$$\beta_k = \frac{1}{h_k(l, q)} \beta_{k-1} \quad (\text{B.13})$$

を仮定すると (B.12) は (B.8) に一致する. β_k が (B.11a) で与えられることは漸化式 (B.13) から容易にわかる. 次に (B.10) と (B.11b) を証明する. (B.7) で $k=q$ とおくと

$$\beta_q Q_q = \begin{Bmatrix} L & l_1 & l_2 \\ q & l_1 & l_2 \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} L & l_1 & l_2 \\ q & l_2 - q & l_1 + q \end{Bmatrix} \quad (\text{B.14})$$

である. この 6j 記号の値は文献 9), p.279, (36) から計算できる. その式において, t に関する和は 1 つの項だけからなることがわかるので計算出来る. その結果は

$$\beta_q Q_q = (-)^{L+l_1+l_2} \frac{(2l)!}{(2l_2+1)!} \cdot \frac{(L+q)!}{(L-q)!} \quad (\text{B.15})$$

となる. $Q_q = (L+q)!/(L-q)!$ のように選ぶと β_q は (B.11b) で与えられる. この Q_q は $L(L+1)$ を

用いて (B.10) のように表すことができる. これで証明は終わった.

B.3 g_k の多項式表示

(3) で与えられる係数 g_k は, 6j 記号が (B.7) のように関数 Q_k で表すことができることから

$$g_k = B_k(l_1 l_2 L) Q_k(x) \quad (\text{B.16})$$

と書くことができる. ここで, $B_k(l_1 l_2 L)$ は

$$B_k(l_1 l_2 L) = (-)^s (2l_1+1)(2l_2+1) \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \beta_k \quad (\text{B.17})$$

で与えられる. $l_2 - l_1 \leq k \leq l_2 + l_1$, $l_1 + l_2 + k = 2p =$ (偶数) の両方を満足しないとき 3j 記号の性質から $B_k(l_1 l_2 L) = 0$ である. 文献 9), p.274, (23b) より (B.17) の 3j 記号は

$$\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 = \frac{(2p-2l_1)!(2p-2l_2)!(2p-2k)!}{(2p+1)!} \times \frac{(p!)^2}{[(p-l_1)!(p-l_2)!(p-k)!]^2} \quad (\text{B.18})$$

と書くことができる. また, (B.2a) と (B.11) から β_k は次のように書くことができる.

$$\beta_k = (-)^{L+l_1+l_2} \cdot 2^{2(k-q)} \cdot \frac{(k!)^2 (2q)!}{(q!)^2} \times \frac{(2p-2k)!}{(2p+1)!(2p-2l_1)!(2p-2l_2)!} \quad (\text{B.19})$$

(B.18) と (B.19) を (B.17) に代入して整理すると $B_k(l_1 l_2 L)$ に対して本文の (12) を得る.

参考文献

- 1) J.C.Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure*, Vol.2 (McGraw-Hill, 1960).
- 2) J.H.Van Vleck, *Phys.Rev.* **45**, 405 (1934).
- 3) G.Racah, *Phys.Rev.* **61**, 186 (1942).
- 4) G.Racah, *Phys.Rev.* **62**, 438 (1942).
- 5) G.Racah, *Phys.Rev.* **63**, 367 (1943).
- 6) G.Racah, *Phys.Rev.* **76**, 1352 (1949).
- 7) M.Weissbluth, *Atoms and Molecules* (Academic Press, 1978).
- 8) L.C.Biedenharn, J.M.Blatt and M.E.Rose, *Rev.Mod.Phys.* **24**, 249 (1952).
- 9) メシア: 「量子力学 2」, 東京図書, 1971 (小出昭一郎, 田村二郎訳)