f^n電子系における諸量の $\boldsymbol{l}_i\cdot\boldsymbol{l}_j$ 多項式表示による考察

成　田　　　章

Considerations due to $\boldsymbol{l}_i\cdot\boldsymbol{l}_j$ Polynomial Representations for Various Quantities in f^n Systems

Akira NARITA

（2005年11月25日受理）

The various quantities such as the Coulomb interaction between the electrons and Casimir's operators in f^2 configuration are represented in the forms of the polynomials in $x=\boldsymbol{l}_i\cdot\boldsymbol{l}_j$. It is shown that the analytical expressions of the eigenvalues for the quantities can be obtained for the maximal spin multiplets by expanding them into f^n system and combining with the eigenvalues of Casimir's operators. It is new that the procedures are performed without use of the group theoretical technique. The calculations are really done for e_1, e_2, e_3 and the same results as those obtained using the group theory by Racah are derived.

KEYWORDS : Racah theory, f^n electron system, 6j symbol, Casimir's operators.

1．はじめに

希土類やアクチニド原子は複雑な原子スペクトルを有することはよく知られている．これらの原子では，f 軌道が開殻となっていてそこに n 個の電子が存在している．この不完全殻のことを以下では f^n 系と言うことにする．Racah はその複雑な原子スペクトルを説明するために，f^n 系における電子状態の研究に Lie 群を導入した．[1] この群を用いて電子状態を分類し，何が量子数であるかを明らかにし，さらに cfp（coefficient of fractional parentage）の計算を簡単化する方法を考案して，f^n 系における電子間クーロン相互作用やスピン—軌道相互作用などの行列要素を求めた．しかし，Lie 群を基礎としているために，その理論は，極めて難解で，固体物理学の分野ではごく一部の研究者にしか理解されていないように思われる．

Lie 群を導入することにより，f^n 系における電子間クーロン相互作用は 4 個の量 e_0，e_1，e_2，e_3 で整理された．そして，それらの固有値が求められて表にまとめられている．[2] しかし，固有値を n, $\boldsymbol{L}^2$, $\boldsymbol{S}^2$, seniority 数 v および U（群 G_2 の既約表現）で表す解析的表現については，e_0，e_1 については求められているが，e_2，e_3 については求められていない．ただし，スピン最大多重項に限ると，e_2，e_3 の解析的表現も求められている．[1]

電子間クーロン相互作用や Casimir 演算子などの諸量は，[1), 3)] k 階の単位テンソル演算子 $\boldsymbol{u}^{(k)}$ の内積で表され，そしてその行列要素が 6j 記号で表されることはよく知られている．また，$\boldsymbol{u}^{(k)}$ の一次結合は一般 1 次変換群の部分群である SU_{2l+1}，R_{2l+1}，G_2 などの無限小演算子（Lie 代数）になっている．[3] 著者らは，最近，その 6j 記号が $x=\boldsymbol{l}_i\cdot\boldsymbol{l}_j$ の k 次多項式で表すことができることを見出した．[4] この多項式表示を利用することにより，諸量は x の多項式で表すことができ，それらの取り扱いに新たな局面が開かれることになる．

f^2 におけるスピン最大多重項に対しては，x の値は容易に知ることができるので，これを f^n 系に拡張することにより，この多重項に対する諸量の固有値を求めることができる．これを上で述べた e_1，e_2，e_3 について言えば，スピン最大多重項に対するこれらの固有値の解析的表現を，Casimir 演算子の固有値と組み合わせると，群論を用いないで求めることができる，ということである．

この論文の目的は，上で述べたように，諸量の演算子を x の多項式で表し，それによって何が得られるかを包括的に検討することである．その結果，

Racah が群論を用いて導いたいくつかの表式を，群論を用いなくても求めることができる，ということもわかる．

2.　電子間クーロン相互作用

f^n 系における電子間クーロン相互作用は，次のように表されている．[1, 3)]

$$H_Q = e_0 E^0 + e_1 E^1 + e_2 E^2 + e_3 E^3. \quad (1)$$

$$e_0 = 7\sum_{i>j} \boldsymbol{v}_i^{(0)}.\boldsymbol{v}_j^{(0)}, \quad (2a)$$

$$e_1 = \sum_{i>j} (9\boldsymbol{v}_i^{(0)}.\boldsymbol{v}_j^{(0)} + 2\boldsymbol{v}_i^{(2)}.\boldsymbol{v}_j^{(2)} + 2\boldsymbol{v}_i^{(4)}.\boldsymbol{v}_j^{(4)} + 2\boldsymbol{v}_i^{(6)}.\boldsymbol{v}_j^{(6)}), \quad (2b)$$

$$e_2 = \sum_{i>j} (286\boldsymbol{v}_i^{(2)}.\boldsymbol{v}_j^{(2)} - 260\boldsymbol{v}_i^{(4)}.\boldsymbol{v}_j^{(4)} + 70\boldsymbol{v}_i^{(6)}.\boldsymbol{v}_j^{(6)}), \quad (2c)$$

$$e_3 = \sum_{i>j} (22\boldsymbol{v}_i^{(2)}.\boldsymbol{v}_j^{(2)} + 8\boldsymbol{v}_i^{(4)}.\boldsymbol{v}_j^{(4)} - 14\boldsymbol{v}_i^{(6)}.\boldsymbol{v}_j^{(6)}). \quad (2d)$$

ここで，$\boldsymbol{v}_i^{(k)}$ は i 番目の電子に対する k 階の既約テンソル演算子であり，その還元行列要素は $<nl\,\|\,v^{(k)}\,\|\,n'l'> = \sqrt{2k+1}\,\delta_{nn'}\,\delta_{ll'}$ で定義される［文献 2)：式 (5-13)］．$\boldsymbol{v}^{(k)}$ は Judd のテキストに採用されている記号で，[3)] 単位テンソル演算子 $\boldsymbol{u}^{(k)}$ との間には $\boldsymbol{v}^{(k)} = \sqrt{2k+1}\boldsymbol{u}^{(k)}$ の関係がある．Racah は $\boldsymbol{u}^{(k)}$ を用いた．[1, 5)] 以下の議論では Judd に従って $\boldsymbol{v}^{(k)}$ を用いる．

3.　Casimir 演算子

ある群についての Casimir 演算子とは，一般には，文献 3）の p.124で定義される演算子のことで，その群の全ての無限小演算子と可換である，という性質を持つ．この演算子は群 R_{2l+1}，SU_{2l+1} および G_2 については，次のように与えられている．[3)]

$$G(R_{2l+1}) = \frac{1}{2l-1}\sum_{k=1}^{l} \boldsymbol{V}^{(2k-1)}.\boldsymbol{V}^{(2k-1)} \quad (3a)$$

$$G(SU_{2l+1}) = \frac{1}{2l+1}\sum_{k=1}^{2l} \boldsymbol{V}^{(k)}.\boldsymbol{V}^{(k)} \quad (3b)$$

$$G(G_2) = \frac{1}{4}\left[\boldsymbol{V}^{(1)}.\boldsymbol{V}^{(1)} + \boldsymbol{V}^{(5)}.\boldsymbol{V}^{(5)}\right]. \quad (3c)$$

ここで，$\boldsymbol{V}^{(k)}$ は $\boldsymbol{V}^{(k)} = \sum_{i=1}^{n} \boldsymbol{v}_i^{(k)}$ で定義される．これより，$\boldsymbol{V}^{(k)}$ の内積は次式で与えられる．

$$\boldsymbol{V}^{(k)}.\boldsymbol{V}^{(k)} = 2\sum_{i>j} \boldsymbol{v}_i^{(k)}.\boldsymbol{v}_j^{(k)} + n\frac{2k+1}{2l+1}. \quad (4)$$

ここで，$\boldsymbol{v}_i^{(k)}.\boldsymbol{v}_i^{(k)}$ は i に依らないこと，および $[\boldsymbol{v}^{(k)}]^2 = (2k+1)/(2l+1)$ を用いた［文献 3)：式 (6-19)］．式（4）を用いて式（3）を書き換えると

$$G(R_{2l+1}) = \frac{l}{2l-1}n + \frac{2}{2l-1}\sum_{i>j} z_{ij}^{(o)}, \quad (5a)$$

$$G(SU_{2l+1}) = \frac{2l(l+1)n}{(2l+1)^2} + \frac{1}{2l+1}\sum_{i>j}\left[z_{ij}^{(o)} + z_{ij}^{(e)}\right], \quad (5b)$$

$$G(G_2) = \frac{n}{2} + \frac{1}{2}\sum_{i>j} g_{ij}, \quad (5c)$$

となる．ただし，

$$z_{ij}^{(o)} = \sum_{k=1}^{l} \boldsymbol{v}_i^{(2k-1)}.\boldsymbol{v}_j^{(2k-1)} \quad (6a)$$

$$z_{ij}^{(e)} = \sum_{k=1}^{l} \boldsymbol{v}_i^{(2k)}.\boldsymbol{v}_j^{(2k)} \quad (6b)$$

$$g_{ij} = \boldsymbol{v}_i^{(1)}.\boldsymbol{v}_j^{(1)} + \boldsymbol{v}_i^{(5)}.\boldsymbol{v}_j^{(5)} \quad (6c)$$

である．$G(R_{2l+1})$，$G(SU_{2l+1})$ および $G(G_2)$ の固有値は求められていて，それらは次のように与えられている．［文献 3)：式 (5-51)，(5-54)，(6-16) を参照］．

$$G(R_{2l+1}) = \frac{1}{2(2l-1)}\left[\frac{1}{2}v(4+4l-v) - 2S(S+1)\right], \quad (7a)$$

$$G(SU_{2l+1}) = \frac{1}{2(2l+1)} \times\left[3n + 2nl - \frac{1}{2}n^2 - 2S(S+1) - \frac{n^2}{2l+1}\right], \quad (7b)$$

$$G(G_2) = \frac{1}{12}\left[u_1^2 + u_2^2 + u_1u_2 + 5u_1 + 4u_2\right], \quad (7c)$$

ここで，(u_1, u_2) は群 G_2 の既約表現である．式（5）と（7）から次の量を求めることができる．

$$Z^{(o)} = \sum_{i>j} z_{ij}^{(o)} = \frac{1}{2}nl - \frac{1}{2}S(S+1) + \frac{1}{8}v(4+4l-v), \quad (8a)$$

$$Z^{(e)} = \sum_{i>j} z_{ij}^{(e)} = -\frac{1}{2}S(S+1) + \frac{1}{8}v(v+2) + \frac{1}{4}(n-v)(2l+3) - \frac{1}{4}\frac{2l+3}{2l+1}n(n-1). \quad (8b)$$

4.　$\boldsymbol{v}_i^{(k)}.\boldsymbol{v}_j^{(k)}$ の多項式表示

行列要素 $\left\langle l^2L \middle| \boldsymbol{v}_i^{(k)}.\boldsymbol{v}_j^{(k)} \middle| l^2L \right\rangle$ は，Messiah のテキスト，付録 C，(91) を用いると[6)]

$$v_{ij}^{(k)}=\left\langle l^2LM\left|\boldsymbol{v}_i^{(k)}.\boldsymbol{v}_j^{(k)}\right|l^2LM\right\rangle$$

$$=(-)^L(2k+1)\begin{Bmatrix}L & l & l\\ k & l & l\end{Bmatrix} \tag{9a}$$

$$=\frac{2k+1}{(2l+1)A_k(l)}P_k(x) \tag{9b}$$

となる．ここで，$A_0(l)=1$，$A_k(l)=\Pi_{t=1}^{k}a_t(l)$（$k\geq1$）であり，$a_t(l)=l(l+1)+\frac{1}{4}-\frac{1}{4}t^2$である．また，$0\leq k\leq 2l$である．この式で，$6j$記号が多項式$P_k(x)$で表すことができることについては，文献4）を参照されたい．ここで，$\boldsymbol{L}=\boldsymbol{l}_i+\boldsymbol{l}_j$，$\boldsymbol{L}=\boldsymbol{l}_i^2=\boldsymbol{l}_j^2=\boldsymbol{l}^2$，$x=\frac{1}{2}(\boldsymbol{L}^2-\boldsymbol{l}_i^2-\boldsymbol{l}_j^2)=\boldsymbol{l}_i.\boldsymbol{l}_j$である．$P_k(x)$の初期値は$P_0(x)=1$，$P_1(x)=x$であり，$P_2(x)\sim P_6(x)$の具体的な形は文献4）に与えられている．$x$は演算子と考えることができるので，$P_k(x)$も演算子と考えることができることに注意しよう．式（9）からわかるように，$l=3$に対して，演算子$v_{ij}^{(k)}=\boldsymbol{v}_i^{(k)}.\boldsymbol{v}_j^{(k)}$は$P_k(x)$の具体的形を用いて次のように表すことができる．

$$7v_{ij}^{(0)}=1, \tag{10a}$$
$$28v_{ij}^{(1)}=x, \tag{10b}$$
$$252v_{ij}^{(2)}=2x^2+x-96, \tag{10c}$$
$$540v_{ij}^{(3)}=x^3+2x^2-81x-72, \tag{10d}$$
$$13860v_{ij}^{(4)}=7x^4+35x^3-705x^2-2295x-7128, \tag{10e}$$
$$37800v_{ij}^{(5)}=7x^5+70x^4-651x^3-6062x^2+5454x+44352, \tag{10f}$$
$$1247400v_{ij}^{(6)}=154x^6+2695x^5-4172x^4-247779x^3-739242x^2+2334654x+5892480. \tag{10g}$$

これらの$v_{ij}^{(k)}$を用いて，式（2）で与えられる$e_0\sim e_3$をxの多項式で表すと，確かに文献4）に与えたものに一致する．式（10）を用いると式（6）で与えられる$z_{ij}^{(o)}$，$z_{ij}^{(e)}$およびg_{ij}もxの多項式で表すことができる．それは

$$5400z_{ij}^{(o)}=x^5+10x^4-83x^3-846x^2+162x+5616, \tag{11a}$$
$$113400z_{ij}^{(e)}=14x^6+245x^5-322x^4-22239x^3-72072x^2+193914x+550800, \tag{11b}$$
$$5400g_{ij}=x^5+10x^4-93x^3-866x^2+972x+6336, \tag{11c}$$

となる．式（10）を逆に解いてx^mを$v_{ij}^{(k)}$で表してやると次のようになる．

$$x=28v_{ij}^{(1)} \tag{12a}$$
$$\frac{1}{2}x^2=24-7v_{ij}^{(1)}+63v_{ij}^{(2)}, \tag{12b}$$
$$\frac{1}{4}x^3=-6+574v_{ij}^{(1)}-63v_{ij}^{(2)}+135v_{ij}^{(3)}, \tag{12c}$$
$$\frac{1}{2}x^4=1968-1855v_{ij}^{(1)}+6975v_{ij}^{(2)}-1350v_{ij}^{(3)}+990v_{ij}^{(4)}, \tag{12d}$$
$$\frac{1}{4}x^5=-1590+54172v_{ij}^{(1)}-13455v_{ij}^{(2)}+19305v_{ij}^{(3)}-4950v_{ij}^{(4)}+1350v_{ij}^{(5)}, \tag{12e}$$
$$\frac{7}{2}x^6=1300128-2415259v_{ij}^{(1)}+5317011v_{ij}^{(2)}-1944810v_{ij}^{(3)}+1400490v_{ij}^{(4)}-330750v_{ij}^{(5)}+28350v_{ij}^{(6)}. \tag{12f}$$

5. $\boldsymbol{s}_i.\boldsymbol{s}_j$と$v_{ij}^{(k)}$との間の関係式

文献4）で次の等式を導いた．

$$-16200\,\boldsymbol{s}_1.\boldsymbol{s}_2=x^6+19x^5-8x^4-1713x^3-6417x^2+14094x+52974. \tag{13}$$

この式の右辺は式（12）を用いて$v_{ij}^{(k)}$で表すことができ，その結果は

$$-(\frac{1}{2}+2\boldsymbol{s}_i.\boldsymbol{s}_j)$$
$$=v_{ij}^{(0)}+v_{ij}^{(1)}+v_{ij}^{(2)}+v_{ij}^{(3)}+v_{ij}^{(4)}+v_{ij}^{(5)}+v_{ij}^{(6)} \tag{14a}$$
$$=v_{ij}^{(0)}+z_{ij}^{(o)}+z_{ij}^{(e)}, \tag{14b}$$

となる．ここで，式（6a），(6b）を用いた．従って，等式（13）はRacahがMajoranaの演算子に対して導いたものと同じであることがわかる［文献5）：式（54)］．この式を用いると，Z_oとZ_eの和を$S(S+1)$で表すことができる．即ち，式（8a）と（8b）の和が求められる．従って，式（5b）より$G(SU_{2l+1})$の固有値を求めることができる（式（14a）は$l=p, d$などについても成り立つことに注意）．これは従来のcfpによるRacahの方法[5]およびLie群を用いた方法[3,7]とは異なる方法を与えている．

6. スピン最大多重項の$e_k(f^n, {}^{n+1}L)$の固有値

f^2配置におけるスピン最大多重項は${}^3P$，${}^3F$，${}^3H$であり，それらの$x=\boldsymbol{l}_i.\boldsymbol{l}_j$の値は$x=-11$，$-6$，$3$である．[4] 従って，$h(x)=(x+11)(x+6)(x-3)=0$が成り立つ．これを利用すると$x$の2次より高い次数の多項式で表される演算子は2次式に下げることができる．これより，$v_{ij}^{(k)}$，$z_{ij}^{(o)}$，$z_{ij}^{(e)}$およびg_{ij}は式（10)，(11）より次のようになる．

$$7v_{ij}^{(0)}=1, \tag{15a}$$
$$28v_{ij}^{(1)}=x, \tag{15b}$$
$$252v_{ij}^{(2)}=2x^2+x-96, \tag{15c}$$
$$90v_{ij}^{(3)}=-2x^2-16x-21, \tag{15d}$$

$$770v_{ij}^{(4)}=4x^2+2x-297, \tag{15e}$$
$$1260v_{ij}^{(5)}=28x^2+179x-924, \tag{15f}$$
$$13860v_{ij}^{(6)}=13(-14x^2-7x+132), \tag{15g}$$
$$z_{ij}^{(o)}=-\frac{1}{2}, \tag{16a}$$
$$z_{ij}^{(e)}=-\frac{9}{14}, \tag{16b}$$
$$g_{ij}=-\frac{1}{45}(x^2+8x-33). \tag{17}$$

また，これらを用いると式（2）で与えられる $e_k(f^n, {}^{n+1}L)(k=1,2,3)$ は次のようになる．

$$e_1(f^n, {}^{n+1}L)=0, \tag{18a}$$
$$e_2(f^n, {}^{n+1}L)=0, \tag{18b}$$
$$e_3(f^n, {}^{n+1}L)=\frac{1}{5}\sum_{i>j}(2x_{ij}^2+x_{ij}-66). \tag{18c}$$

$e_3(f^n, {}^{n+1}L)$ は式（17）の g_{ij} を用いると次のように書くことができる．

$$e_3(f^n, {}^{n+1}L)=-3\sum_{i>j}(x_{ij}-6g_{ij}) \tag{19a}$$
$$=-3\left[\frac{1}{2}\boldsymbol{L}^2-12G(G_2)\right]. \tag{19b}$$

ここで，式（5c）と（7c）を利用した．これらは Racah の結果に一致している．[1] つまり，$v_{ij}^{(k)}$ と g_{ij} に対する多項式表示を用いると，Racah が群論を用いて導いた結果が群論を用いないで導出できる．

7.　まとめ

f^2 系における電子間クーロン相互作用や Casimir 演算子などの諸量を $x=\boldsymbol{l}_i.\boldsymbol{l}_j$ の多項式で表わすことを行った．スピン最大多重項に対しては，それらを f^n 系に拡張して Casimir 演算子の固有値と組み合わせることにより，諸量の固有値の解析的表現を得ることができることを示した．この操作は，群論を用いることなしに行うことが出来る，ということが新しい．具体的には，この計算を e_1，e_2，e_3 について実行し，Racah が群論を利用して得たのと同じ結果を導いた．

参考文献

1）G.Racah : Phys.Rev. **76**（1949）1352.
2）C.W.Nielson and G.F.Koster : *Spectroscopic Coefficients for the p^n, d^n and f^n Configurations*（M.I.T. Press, 1963）.
3）B.R.Judd : *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy*（Princeton University Press, 1998）.
4）A.Narita and M.Higuchi, J.Phys.Soc.Jpn. **75**（2006）024301
5）G.Racah : Phys.Rev. **63**（1943）367.
6）A.Messiah : *Quantum Mechanics*（Dover Publications, Inc., 1999).
7）G.Racah : *Group Theory and Spectroscopy*, mimeographed notes, Princeton（1951）, CERN（Geneva）reprint.