

基于 C++ 编程确定同科电子体系的光谱项

陈华锋, 许永强, 周卫东, 张为俊

(中国科学院安徽光学精密机械研究所 环境光谱学实验室, 安徽 合肥 230031)

摘要:删除法则可以方便快捷地确定 3 个同科电子体系的光谱项. 而对大于 3 个的同科电子体系, 人工导出删除法则的工作量相当大. 在介绍了删除法则的基本原理之后, 本文详细叙述了利用计算机编程来导出删除法则的思路, 并以 8 个同科电子体系为例, 对程序结果进行了验证. 该程序具有直接确定多个同科电子体系光谱项的优点, 完善了删除法则.

关键词:C++ 编程; 同科电子; 光谱项; 删除法则

中图分类号:O 562; TP 391; **文献标识码:**A **文章编号:**1000-0712(2007)10-0031-03

原子物理学^[1]中, 把具有相同主量子数 n 和角量子数 l 的电子称为同科电子. 同科电子光谱项的确定在物理和化学的许多领域, 如原子光谱、能级的计算、激光和软 X 射线的研究以及结构化学、量子化学和配位化学中都有着重要的意义. 同科电子体系所形成的光谱项, 由于受到泡利不相容原理和“全同粒子不可区分”的限制, 比非同科电子要少得多. 对于非同科电子形成的原子态, 可以直接用 $L-S$ 耦合求得. 而确定同科电子形成的原子态, 一般采用表格法^[2]、群论法^[3]、自旋因式法^[4]和 Slater 法^[5]等, 这些方法不能直接给出结论或结论繁杂. 因此, 不少研究者都在寻求更合适的确定方法. 对于两个同科电子, 文献[6]提出了一种简单易行的偶数定则. 对于 3 个同科电子, 文献[7]给出了删除法则, 利用删除法则可方便地求出 3 个同科电子形成的光谱项, 而且结论简洁明了. 对于 n 个($n > 3$ 时)同科电子形成的光谱项, 虽然依据“删除定则”最终也可确定其光谱项, 但导出过程相当复杂, 数据量庞大, 也很容易出错. 这里我们介绍一种可以快速得出 n 个($n \geq 2$)同科电子体系“删除法则”的计算机程序, 并进而确定任何同科电子体系的光谱项.

1 算法思想

1.1 删除法则简介

要得到删除法则, 首先给出 $l = 1, 2, 3, \dots$ (l 可根据需要酌情增减) 的同科电子体系的状态配置表, 然后由状态配置表计算得到 M_L 值出现次数表. 从列状态配置表和合成光谱项的过程可知: 1) 如果

M_L 值出现次数表的一行中有前后相同的两个数, 则后面那个数字对应的光谱项不存在; 2) 超出状态配置表的光谱项不存在. 最后根据这些不存在的光谱项所对应的重态和 l 值总结出删除法则.

1.2 计算机编程思路

因为 M_L 值的出现次数随着同科电子个数 n 和角量子数 l 的增大而急剧增大, 所以要完全无误地列出各个重态的 M_L 的出现次数表, 是非常吃力而枯燥的过程. 而计算机程序则能解决这个求解中的关键问题, 具体过程如下.

首先根据用户输入的 n 值计算出重态数 ct 变量的初值. 根据经验, 计算式为

$$ct = n + 1 \quad (1)$$

1) 排列状态配置表

在程序中, 用循环语句等效排列 n 个同科电子 ct 重态的状态配置表, 并计算出每一种情况的 M_L 值. 这样可以避免人工画状态配置表时的漏画、重画现象, 从而保证 M_L 值次数的正确性.

2) 统计 M_L 值的出现次数

把相同 M_L 值出现的次数用计数变量累加, 得到各个 M_L 的出现次数值. 把这些数值以 l 值为行号并按 M_L 值的降序排列, 得到一张 M_L 出现次数表. 程序中采用二维数组, 以 l 值和 M_L 值分别作为对应数组的行下标和列下标, 并且用数组名与同科电子个数 n 值、重态 ct 值相对应. 这样能充分保证计数准确, 同时提高程序的可读性.

3) 得出删除法则

收稿日期: 2006-04-18

基金项目: 中国科学院创新基金资助项目(132900080301)

作者简介: 陈华锋(1981—), 男, 浙江嵊州人, 中科院安徽光学精密机械研究所硕士生, 主要从事环境光谱学及其应用方面的研究工作.

根据删除法则的规定找出 M_L 出现次数表中不存在的光谱项,并根据其在表中的位置反推出 M_L 值,再结合所在行的 l 值总结规律,即得到该同科电子体系 ct 重态的删除法则。

重复上述 3 个步骤,以循环 $ct = ct - 2$ 的方式遍历各个重态的情况,直到 ct 小于等于零为止。从而得到该同科电子体系所有重态的删除法则。

显然上述过程要付出大量的重复劳动,而利用计算机程序可以轻松完成。运行程序时,只要输入所求同科电子的数目 n 值,在几秒钟内就可得出相应电子组态的删除法则。

本程序已在 Microsoft Visual C++ 6.0 软件上调试通过,并采取了模块化的编程方式,由主函数灵活调用,这样便于适应不同个数的同科电子体系。以下是所编程序的流程图。

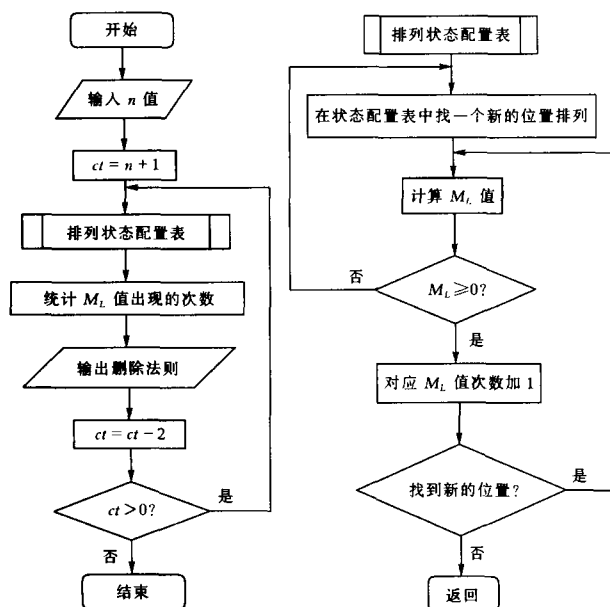


图 1 所编程序的流程图

2 验证程序结果

鉴于篇幅有限,这里只给出 8 个同科电子的结论作为例证。程序输出的结果如下:在 8 个同科电子 9 重态,以下情况对应的光谱项不存在:

- $l = 1$ 时;
- $l = 2$ 时;
- $l = 3$ 时;
- $L = 8 * l - 29 \quad (l \geq 4)$ 时;
- $l = 4, L = 0$ 时;
- $l = 4, L = 1$ 时;

- $l = 4, L = 2$ 时;
- $l = 5, L = 1$ 时;
- $L = 8 * l - 27 - 8 * l \quad (l \geq 4)$ 时。

在 8 个同科电子 7 重态,以下情况对应的光谱项不存在:

- $l = 1$ 时;
- $l = 2$ 时;
- $l = 3, L = 0$ 时;
- $l = 3, L = 1$ 时;
- $l = 3, L = 2$ 时;
- $l = 4, L = 0$ 时;
- $L = 8 * l - 20 - 8 * l \quad (l \geq 3)$ 时。

在 8 个同科电子 5 重态,以下情况对应的光谱项不存在:

- $l = 1$ 时;
- $l = 2$ 时;
- $L = 8 * l - 15 - 8 * l \quad (l \geq 3)$ 时。

在 8 个同科电子 3 重态,以下情况对应的光谱项不存在:

- $l = 1$ 时;
- $l = 2, L = 0$ 时;
- $l = 2, L = 2$ 时;
- $l = 3, L = 0$ 时;
- $L = 8 * l - 12 - 8 * l \quad (l \geq 2)$ 时。

在 8 个同科电子 1 重态,以下情况对应的光谱项不存在:

- $l = 1$ 时;
- $L = 8 * l - 13 \quad (l \geq 2)$ 时;
- $l = 2, L = 1$ 时;
- $L = 8 * l - 11 - 8 * l \quad (l \geq 2)$ 时。

下面以其中 3 重态 $l = 3$ 的情况为例验证程序的结果。

1) 程序的结果。

查 8 个同科电子 3 重态的删除法则,可知 8 个同科电子 $l = 3$ 时, $L = 12 - 24$ 和 $L = 0$ 的光谱项不存在,所以剩下的 11 项即为 8 个同科电子 3 重态的原子态,得结果如表 1。

表1 用程序得到的8个f同科电子3重态的光谱项表

L	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
光谱项	3P	3D	3F	3G	3H	3I	3K	3L	3M	3N	3O

2) 光谱项合成法的结果

根据文献[8]求得8个同科电子体系3重态 $l=3$ 的 M_L 值后,合成的光谱项如表2.

表2 用光谱项合成法得到的8个f同科电子3重态的光谱项表

M_L 值	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
M_L 次数值	1	2	5	8	14	20	29	36	45	50	56	56
光谱项	3O	1	4	7	13	19	28	35	44	49	55	55
		3N	3	6	12	18	27	34	43	48	54	54
			3M	3	9	15	24	31	40	45	51	51
				3L	6	12	21	28	37	42	48	48
					3K	6	15	22	31	36	42	42
						3I	9	16	25	30	36	36
							3H	7	16	21	27	27
								3G	9	14	20	20
									3F	5	11	11
										3D	6	6
											3P	0

从表1和表2对照可以发现,用其他方法合成得到的光谱项与程序得到的结论是一致的.

3 小结

1) 采取目前流行的 Microsoft Visual C++ 软件编程,将复杂的物理思想与计算机编程紧密结合,解

决了多个同科电子光谱项的确定问题.

2) 与其他计算程序相比,该程序有很好的计算速度,如对于8个同科电子删除法则的求解,在CPU为2.93 GHz的计算机上,运行程序不到1 s 钟即可得出结果.

3) 与其他推求方法相比,该程序可以直接得出同科电子体系的光谱项,为物理和化学许多领域更深层次的研究提供了基础.

参考文献:

- [1] 褚圣麟. 原子物理学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001: 159-161.
- [2] 龚伦训, 陈明伦, 吉世印, 等. 等效电子耦合原子态的二维关系表格计算[J]. 原子与分子物理学报, 2001, 18(2): 224-226.
- [3] 张学龙, 方可. 用群论方法推求同科电子原子态[J]. 大学物理, 1989, 8(5): 9-11.
- [4] McDaniel D H. Spin Factoring as an Aid in the Determination of Spectroscopic Terms [J]. J Chem Edu, 1977, 54(3): 147-150.
- [5] Slater J C. Quantum Theory of Atomic Structure Vol I [M]. McGraw-Hill Book co., 1960: 98-113.
- [6] 陈廷煌. 确定同科电子原子谱项的偶数定则[J]. 大学物理, 1987, 6(6): 1-2.
- [7] 尹真, 许永强. 用“删除法则”求3个同科电子的光谱项[J]. 大学物理, 2004, 23(7): 35-39.
- [8] 赵信. 同科电子形成的光谱项的推求[J]. 河南大学学报, 1985(4): 79-86.

A C++ programming to confirm spectroscopic terms of equivalent electrons system

CHEN Hua-feng, XU Yong-qiang, ZHOU Wei-dong, ZHANG Wei-jun

(Laboratory of Environmental Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)

Abstract: The delete principle can confirm the spectroscopic terms of three equivalent electrons system. If the number of equivalent electrons is above three, the workload to reduce the delete principle is really large. After the delete principle is introduced, a C++ programming which can easily solve the problem is depicted. The result of eight equivalent electrons is used to illustrate the validity of the programming. The programming can confirm spectroscopic terms of equivalent electrons system directly, and it improves the delete principle.

Key words: C++ programming; equivalent electrons; spectroscopic terms; delete principle