

文章编号: 1000-0364(2007)02-0357-05

应用“Maple”数学软件来推求同科电子光谱项

许永强, 陈华锋, 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研究实验室, 合肥 230031)

摘要: 推求光谱项对于研究原子的结构和光谱十分重要. 怎样确定复杂的多电子原子体系的光谱项是原子物理学研究的重要内容之一. 受泡利原理的限制, 含有多个同科电子的原子电子组态的光谱项的推求一直是原子物理学, 结构化学等学科研究的难点, 人工方法推求其谱项困难很大. 本文根据同科电子在 L-S 耦合下量子数取值的组合特点, 推出了总轨道磁量子数为 M_L 时出现次数的计算公式, 结合 Maple 数学软件, 给出了一种推求同科电子光谱项的新方法. 根据该公式, 使用 Maple 数学软件, 能快速、准确的求得同科电子在 L-S 耦合下的光谱项. 文中我们举例应用该方法, 具体推求了同科电子体系 d^3, f^7 电子组态在 L-S 耦合下的光谱项, 所得结果与文献给出的一致.

关键词: 同科电子; L-S 耦合; 光谱项; Maple**中图分类号:** O562.1 **文献标识码:** A

The inference of spectral term of equivalent electrons using “Maple” mathematical software

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

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

Abstract: Deducing spectral terms is very important for researching the atomic structure and spectrum. How to deduce the spectral terms is one of the important research areas for atoms having more than one out shell electrons in atomic physics. Due to Pauli exclusion principle, it is very difficult to deduce the spectral terms for atoms having complicated configuration and some equivalent electrons. And it is even more tough if try to deduce the spectral terms by manual calculation. Based on the L-S coupling approximation for angular momentum coupling in atom, a formula related to magnetic quantum number M_L is derived. The times of M_L appears in L-S coupling case for atom having equivalent electrons can be deduced using the formula, combine with the use of Maple mathematical software, a new method for inferring the spectral term of atoms having equivalent electrons is presented, and the spectral term of atoms having equivalent electrons in L-S coupling case can be quickly and precisely deduced. Using the method we presented here, the spectral term of the d^3 and f^7 electrons configuration are derived as an example, all the results are in consistent with literature.

Key words: equivalent electrons, L-S coupling, spectral term, Maple

收稿日期: 2006-04-05

作者简介: 许永强(1978-), 男, 湖南邵阳人, 中科院安徽光机所硕士研究生. E-mail: qiangyongxu@163.com

1 引言

原子结构中同一次壳层上的电子,主量子数 n 和角量子数 l 相同,称为同科电子.受泡利原理的限制,由同科电子形成的光谱项要比非同科电子少,而同科电子光谱项的计算却远比非同科电子复杂.同科电子复杂组态的光谱项的推求,一直是原子物理学中的难点之一,而光谱项 ^{2s+1}L 对于研究多电子原子的结构,探索结构与性能的关系又是十分重要的.文献[1]用列举法来推求同科电子的光谱项.文献[2]用组合数学方法给出了谱项生成函数,谱项生成函数是推求同科电子光谱项的好方法,但当同科电子数目较多,角量子数 l 又较大时,计算就较为复杂,需要编写计算机程序.文献[3]用 Matlab 语言编程,文献[4]用 Foxpro 语言编程,分别给出了计算同科电子 L-S 耦合原子态的计算方法.文献[5]给出了用 Matlab 编程计算多个未满 l 次壳层的同科电子 L-S 耦合原子态的矩阵计算方法.本文应用擅长代数运算的“Maple”数学软件通过总轨道磁量子数 M_L 值出现次数的公式来推求同科电子在 L-S 耦合下的光谱项.据此方法,无需编程,只需要两个简单的“Maple”命令,就可以快速、准确的得到同科电子任一组态的光谱项.

2 理论方法

对于 N 个同科电子,其单电子自旋磁量子数 $m_s = \pm(1/2)$.若其中自旋磁量子数 $m_s = 1/2$ 的个数为 α , $m_s = -1/2$ 的个数为 β ,那么有:

$$N = \alpha + \beta \quad (1)$$

对于角量子数为 l 的 N 个同科电子,经过 L-S 耦合后,其总自旋量子数 S ,总轨道磁量子数 M_L 的最大值 $M_{L\max}$,与同科电子个数 N 、角量子数 l 、自旋为 $1/2$ 的个数 α 以及自旋为 $-1/2$ 的个数 β 之间有如下关系:

$$S = \alpha/2 - \beta/2 \text{ (其中 } \alpha \geq \beta \text{)} \quad (2)$$

$$M_{L\max} = Nl - \frac{\alpha(\alpha-1)}{2} - \frac{\beta(\beta-1)}{2} \quad (3)$$

由于 M_s 和 M_L 为负值时不会给出新的谱项,故在推求光谱项时只需要找出 $M_s \geq 0, M_L \geq 0$ 的情况.例如角量子数为 $l = 3$ 的 4 个同科电子 ($N = 4$), (α, β) 可取 $(4, 0), (3, 1), (2, 2)$, 总自旋量子数 S 由(2)式可得 $S = 2, 1, 0$. 其中 (α, β) 取 $(4, 0)$ 时, $S = 2$. $M_{L\max}$ 的值由(3)式得 $M_{L\max} = 6$.

由于推求光谱项时只需 $M_L \geq 0$, 故对 4 个同科电子 $l = 3$ 的五重态, $M_L = 0, 1, \dots, 6$. 我们知道,对于不同的角量子数 l , 其相应的轨道磁量子数 m_l 可取 $l, l-1, \dots, -l$ 的 $2l+1$ 个值中的不同值.若同科电子数为 N , 从这 $2l+1$ 个值中取 N 个值,这 N 个 m_l 值之和即为 M_L ($M_L = \sum m_l$). 其中 M_L 的最大值即为 $M_{L\max}$. 这 N 个值之和可取 $M_{L\max}, M_{L\max}-1, \dots, -M_{L\max}$ 之间的某一个值.受泡利原理的限制,这 N 个 m_l 值同时取 $l, l-1, \dots, -l$ 之间的某个数的次数不能超过 2 次.若我们能够求出这 N 个值的和分别为 $M_{L\max}, M_{L\max}-1, \dots, 0$ 时的组合次数,也即在合成光谱项时 M_L 值的出现次数,就不难推求同科电子的光谱项. M_L 值的出现次数的公式通过组合数学原理不难推出.

由组合数学原理^[6], 整数 n 分裂成 m ($n \geq m$) 个彼此不同的部分的分拆的个数的普母函数为:

$$\frac{x^{m(m+1)/2}}{(1-x)(1-x^2)\dots(1-x^m)} \quad (4)$$

式中 x 无实际意义,仅为符标,以下式子中也一样.根据组合计数原理,结合同科电子组态中各量子数取值的组合特点,对于 N 个同科电子,若 $m_s = 1/2$ 的个数为 α , $m_s = -1/2$ 的个数为 β , 可导出计数公式^[2] $C_S(x)$ 如下:

$$C_S(x) = C(\alpha, \beta) = x^{-Nl + \frac{\alpha(\alpha-1)}{2} + \frac{\beta(\beta-1)}{2}} \times \frac{(1-x^{2l+1-\alpha+1})(1-x^{2l+1-\alpha+2})\dots(1-x^{2l+1})}{(1-x)(1-x^2)\dots(1-x^\alpha)} \times \frac{(1-x^{2l+1-\beta+1})(1-x^{2l+1-\beta+2})\dots(1-x^{2l+1})}{(1-x)(1-x^2)\dots(1-x^\beta)} \quad (5)$$

若 $\beta = 0$, 有 $\alpha = N$, 则有:

$$C_S(x) = C(\alpha, \beta) = C(N, 0) = x^{-Nl + \frac{N(N-1)}{2}} \times \frac{(1-x^{2l+1-N+1})(1-x^{2l+1-N+2})\dots(1-x^{2l+1})}{(1-x)(1-x^2)\dots(1-x^N)} \quad (6)$$

求总轨道磁量子数 M_L 值出现次数的公式 $T_s(x)$ 为:

$$\begin{aligned}
 T_s(x) &= C_s(x) - C_{s+1}(x) \\
 &= C(\alpha, \beta) - C(\alpha + 1, \beta - 1) \\
 &= \sum_{M_L = -M_{Lmax}}^{M_{Lmax}} a_{M_L} x^{M_L} \quad (7)
 \end{aligned}$$

式中指数 M_L 为 N 个同科电子的轨道磁量子数 m_l 的和值,系数 a_{M_L} 为总磁量子数取 M_L 时出现的次数.得到了 M_L 值出现的次数 a_{M_L} ,就不难推求同科电子的光谱项.而对于 M_L 值出现次数的函数 $T_s(x)$,要把它表示成为 $\sum a_{M_L} x^{M_L}$ 形式,人工计算工作量很大,特别是当同科电子数 N 较多,而角量子数 l 又较大时,计算将相当复杂.这时,我们可以通过“Maple”数学软件来完成上序工作.在“Maple”软件中,给函数 func 赋值:

$$func := T_s(x) \quad (8)$$

再通过“Maple”的系列命令 series()^[7],令

$$s := series(func, x = 0, 2M_{Lmax} + 1) \quad (9)$$

就可以快速、准确的把 $T_s(x)$ 表示成多项式形式.

3 应用举例

3.1 求 d^3 组态的光谱项

此例中 $N = 3, l = 2$;当 (α, β) 取 $(3, 0)$ 时,由(2)式, $S = 3/2$.由(3)式, $M_{Lmax} = 3$.而 $C_{5/2}(x)$ 不存在,即 $C_{5/2}(x) = 0$,则由(6)、(7)式得:

$$\begin{aligned}
 T_{3/2}(x) &= C_{3/2}(x) - C_{5/2}(x) = C(3, 0) \\
 &= \frac{(1-x^4)(1-x^5)}{x^3(1-x)(1-x^2)}
 \end{aligned}$$

借助 Maple 数学软件,给函数 func 赋值 $T_{3/2}(x)$,得:

$$func := \frac{(1-x^4)(1-x^5)}{x^3(1-x)(1-x^2)}$$

再利用系列命令 series(),即

$$s := series(func, x = 0, 2 \times 3 + 1),$$

把 func 展开得:

$$s := x^{-3} + x^{-2} + 2x^{-1} + 2 + 2x + x^2 + x^3$$

由上式知, M_L 取 $(-3, -2, -1, 0, 1, 2, 3)$ 时,对应的 M_L 值次数取 $(1, 1, 2, 2, 2, 1, 1)$.由于 $M_L < 0$ 时不会给出新的谱项,故推求光谱项时,只需取 M_L

为 $(0, 1, 2, 3)$,对应的 M_L 值次数为 $(2, 2, 1, 1)$ 的情况. $S = 3/2$ 时得到的谱项如表 1 所示.

表 1 d^3 组态的光谱项 ($S = 3/2$)

Table 1 The spectral term of d^3 configuration ($S = 3/2$)

M_L	3	2	1	0
Times of M_L	1	1	2	2
Spectral term	$^4H(1)$		$^4P(1)$	

表 1 中合成光谱项的规则是:从 M_L 值来判断 L ,如 $M_L = 3$,那么 $L = 3$,对应谱项为 4H .括号内的数字为谱项个数,它是用对应的 M_L 次数减去与它紧邻的左边一项 M_L 值次数得到.对于 $M_L = 3$ 时,由于其左边没有值,故应减去 0.依此方法,知, $^4H, ^4P$ 的谱项个数为 1,而 $^4D, ^4S$ 的谱项个数为 0,光谱项不存在.以下表格中合成光谱项时类同此法.

当 $(\alpha, \beta) = (2, 1)$ 时,由(2)式, $S = 1/2$;由(3)式, $M_{Lmax} = 5$,由(5)、(6)、(7)式得:

$$\begin{aligned}
 T_{1/2}(x) &= C_{1/2}(x) - C_{3/2}(x) \\
 &= C(2, 1) - C(3, 0) \\
 &= \frac{(1-x^4)(1-x^5)^2}{x^5(1-x)^2(1-x^2)} - \frac{(1-x^4)(1-x^5)}{x^3(1-x)(1-x^2)}
 \end{aligned}$$

故在用 Maple 来运算时,有 $func := T_{1/2}(x), s := series(func, x = 0, 2 \times 5 + 1)$

$$s := x^{-5} + 2x^{-4} + 3x^{-3} + 5x^{-2} + 6x^{-1} + 6 + 6x + 5x^2 + 3x^3 + 2x^4 + x^5$$

得 $S = 1/2$ 时的谱项如表 2 所示.

表 2 d^3 组态的光谱项 ($S = 1/2$)

Table 2 The spectral term of d^3 configuration ($S = 1/2$)

M_L	5	4	3	2	1	0
Times of M_L	1	2	3	5	6	6
Spectral term	2H	2G	2F	$^2D(2)$	2P	

综合表 1、表 2,得到 d^3 组态的谱项有: $^4H, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D(2), ^2P$.

3.2 求 f^7 组态的光谱项

此例中 $N = 7, l = 3$;当 (α, β) 取 $(7, 0)$ 时,由(2)式, $S = 7/2$;由(3)式, $M_{Lmax} = 0$;由(6)、(7)

易得 $T_{7/2}(x) = 1$, 故八重态只存在谱项: 8S . 当 (α, β) 取 $(6, 1)$ 时, 由(2)式, $S = 5/2$; 由(3)式, $M_{Lmax} = 6$; 于是有:

$$T_{5/2}(x) = C_{5/2}(x) - C_{7/2}(x) = \frac{(1-x^7)^2}{x^6 * (1-x)^2} - 1$$

func: = $T_{5/2}(x)$

s: = series(func, x = 0, 2 * 6 + 1)

s: = $x^{-6} + 2x^{-5} + 3x^{-4} + 4x^{-3} + 5x^{-2} + 6x^{-1}$

$$+ 6 + 6x + 5x^2 + 4x^3 + 3x^4 + 2x^5 + x^6$$

得 $S = 5/2$ 时的谱项如表 3 所示. 同理, 得 $S = 3/2, 1/2$ 时的谱项如表 4、表 5 所示.

表 3 f^7 组态的光谱项 ($S = 5/2$)

Table 3 The spectral term of f^7 configuration ($S = 5/2$)

M_L	6	5	4	3	2	1	0
Times of M_L	1	2	3	4	5	6	6
Spectral term	6I	6H	6G	6F	6D	6P	

表 4 f^7 组态的光谱项 ($S = 3/2$)

Table 4 The spectral term of f^7 configuration ($S = 3/2$)

M_L	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
Times of M_L	1	2	5	8	13	18	25	30	36	38	40
Spectral term	4N	4M	${}^4L(3)$	${}^4K(3)$	${}^4I(5)$	${}^4H(5)$	${}^4G(7)$	${}^4H(5)$	${}^4D(6)$	${}^4P(2)$	${}^4S(2)$

表 5 f^7 组态的光谱项 ($S = 1/2$)

Table 5 The spectral term of f^7 configuration ($S = 1/2$)

M_L	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
Times of M_L	1	2	4	8	13	20	29	38	48	58	65	70	72
Spectral term	2Q	2O	${}^2N(2)$	${}^2M(4)$	${}^2L(5)$	${}^2K(7)$	${}^2I(9)$	${}^2H(9)$	${}^2G(10)$	${}^2F(10)$	${}^2D(7)$	${}^2P(5)$	${}^2S(2)$

最后得 f^7 组态的谱项有: ${}^8S, {}^6I, {}^6H, {}^6G, {}^6F, {}^6D, {}^6P, {}^4N, {}^4M, {}^4L(3), {}^4K(3), {}^4I(5), {}^4H(5), {}^4G(7), {}^4H(5), {}^4D(6), {}^4P(2), {}^4S(2), {}^2Q, {}^2O, {}^2N(2), {}^2M(4), {}^2L(5), {}^2K(7), {}^2I(9), {}^2H(9), {}^2G(10), {}^2F(10), {}^2D(7), {}^2P(5), {}^2S(2)$. 这与文献 [8] 的结果一致.

以上所有实例均在 Maple 9.01 版本上运算完成. 对于同科电子数目较多, 角量子数 l 又较大的任一组态, 同样可以用此方法来推求.

4 结论

本文利用推求谱项时 M_L 值出现次数的公式, 运用 Maple 数学软件来推求同科电子在 L-S 耦合下的光谱项. 据此方法, 无需编程, 只需要两个简单的“Maple”命令, 就可以快速、准确的得到同科电子任一组态的光谱项. 可见, 如果能懂得一些数学软件工具, 对我们解决物理问题是大有帮助的.

参考文献:

[1] Russel H N. On the calculation of the spectroscopic term

derived from equivalent electrons [J]. *Phys. Rev.*, 1927, 29: 782

[2] Wei Z Q. Atomic terms by combinatorial mathematics [J]. *Spectroscopy and Spectral analysis*, 1993, 13: 1 (in Chinese) [魏祖期. 组合数学方法推引原子谱项 [J]. 光谱学与光谱分析, 1993, 13: 1]

[3] Zhi Q J, Gong L X, Zhang D X. The calculation of equivalent electrons coupling atomic state by using Matlab [J]. *J. At. Mol. Phys.*, 2003, 20: 591 (in Chinese) [支启军, 龚伦训, 张德翔. 基于 Matlab 的等效电子耦合原子态的矩阵计算 [J]. 原子与分子物理学报, 2003, 20: 591]

[4] Gong L X, Chen M L, Ji S Y, et al. The calculation of equivalent electrons coupling atomic states for 2D relational tables [J]. *J. At. Mol. Phys.*, 2001, 18: 224 (in Chinese) [龚伦训, 陈明伦, 吉世印, 张静全. 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: 224]

[5] Gong L X, Zhou X, Zhi Q J. The multiples spectroscopic term of equivalent electrons L-S coupling atomic states of multiple non-full l subshells [J]. *J. At. Mol. Phys.*, 2006, 23: 181 (in Chinese) [龚伦训, 周勋, 支启军. 多

- 个未满 l 次壳层等效电子 L-S 耦合原子态的多重谱项[J]. 原子与分子物理学报, 2006, 23: 181]
- [6] Liu C L. *Introduction to combinatorial mathematics* [M]. Wei W D, translate. Chengdu: Sichuan University Press, 1987: 28 (in Chinese) [Liu C L. 组合数学导论 [M]. 魏万迪, 译. 成都: 四川大学出版社, 1987: 28]
- [7] Sun F. *A course in the example of Maple 6* [M]. Beijing: China Electric Power Press, 2001: 13 (in Chinese)
- [孙非. Maple 6 实例教程 [M]. 北京: 中国电力出版社, 2001: 13]
- [8] Slater J C. *Quantum theory of atomic structure* [M]. Yang C H, translate. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Press, 1981: 194 (in Chinese) [斯莱特 J C. 原子结构的量子理论 [M]. 杨朝洪, 译. 上海: 上海科学技术出版社, 1981: 194]