# $l_1l_2$ 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 $1/|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|$ 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 $l_i\cdot l_j$ 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 $\boldsymbol{L}$ と $\boldsymbol{S}$ の $z$ 成分である．２電子間のクーロン相互作用 $H_Q=e^2/|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|$ 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]．

$$\begin{aligned} &E(\gamma_1\gamma_2) \\ &=\langle\Psi(\gamma_1\gamma_2LSM_LM_S)|H_Q|\Psi(\gamma_1\gamma_2LSM_LM_S)\rangle \\ &=\omega(\gamma_1\gamma_2)\sum_{k=0}^{\infty}(f_kF^k+g_kG^k) \end{aligned} \tag{1}$$

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

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

(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．

$$R^k(\gamma_1\gamma_2;\gamma_3\gamma_4)=e^2\int\frac{r_<^k}{r_>^{k+1}}R_{\gamma_1}(r_1)R_{\gamma_2}(r_2) \times R_{\gamma_3}(r_1)R_{\gamma_4}(r_2)r_1^2dr_1r_2^2dr_2 \tag{4}$$

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．

$$f_k=A_k(l_1l_2)P_k(x) \tag{5}$$

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

$$(k+1)P_{k+1}=(2k+1)[x+\frac{1}{4}k(k+1)]P_k -k[f_k(l_1)f_k(l_2)]^2P_{k-1} \tag{7}$$

$$A_{2n}(l_1l_2)=\left[\frac{2^n(2n-1)!!}{n!}\right]^2B_n(l_1)B_n(l_2) \tag{8}$$

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

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．

$\boldsymbol{L}=\boldsymbol{l}_1+\boldsymbol{l}_2$ を用いると (6) の $x$ は

$$x=\frac{1}{2}(\boldsymbol{L}^2-\boldsymbol{l}_1^2-\boldsymbol{l}_2^2)=\boldsymbol{l}_1\cdot\boldsymbol{l}_2$$

と書くことができる．これより $f_k$ は $\boldsymbol{l}_1\cdot\boldsymbol{l}_2$ 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 $l_2-l_1\leq k\leq l_2+l_1$　$l_1+l_2+k=$(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．

$$g_k=B_k(l_1l_2)Q_k(\hat{L}^2) \tag{10}$$

$$(k+1)Q_{k+1}(\hat{L}^2)=(2k+1)(\frac{1}{2}\hat{L}^2+u_k)Q_k(\hat{L}^2) -kh_k(\bar{l},q)^2Q_{k-1}(\hat{L}^2) \tag{11}$$

$$B_k(l_1l_2)=(-)^{S+L+l_1+l_2}\cdot{}_{2q}C_q\cdot\frac{(2l_1+1)(2l_2+1)}{2^{2q}(2\bar{l}+1+k)^2} \times\left[\frac{(2k)!!}{(k+q)!!(k-q)!!}\cdot\frac{(2\bar{l}-1-k)!!}{(2\bar{l}-1+k)!!}\right]^2 \tag{12}$$

ここで，$\hat{L}^2=L(L+1)$，$\bar{l}=(l_1+l_2)/2$，$q=l_2-l_1$，$h_k(\bar{l},q)=(1-q^2/k^2)f_k(\bar{l})^2$ である．$f_k(\bar{l})$ 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 $Q_k(\hat{L}^2)$ は漸化式 (11) で決められ，初期値は

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

で与えられる．(3)の $6j$ 記号の定義から明らかなように，$k<q$ のとき $Q_k(\hat{L}^2)=0$ と定義している．また，$q=0$ のとき $Q_0(\hat{L}^2)=1$ 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 ${}_nC_k=n!/[k!(n-k)!]$ 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

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

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．それらは以下のようになる．$p^2$ 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

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

(2) $d^2$ 配置

$$E(d^2)=f_0F^0+f_2F^2+f_4F^4 \tag{16}$$

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

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

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

(3) $f_2$ 配置

$$E(f_2)=f_0F^0+f_2F^2+f_4F^4+f_6F^6 \tag{19}$$

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

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

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

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

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

## 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．$l$ をパラメーターとして $f_{2k}$ を $L$ の関数として描き Fig. 1 に示した．

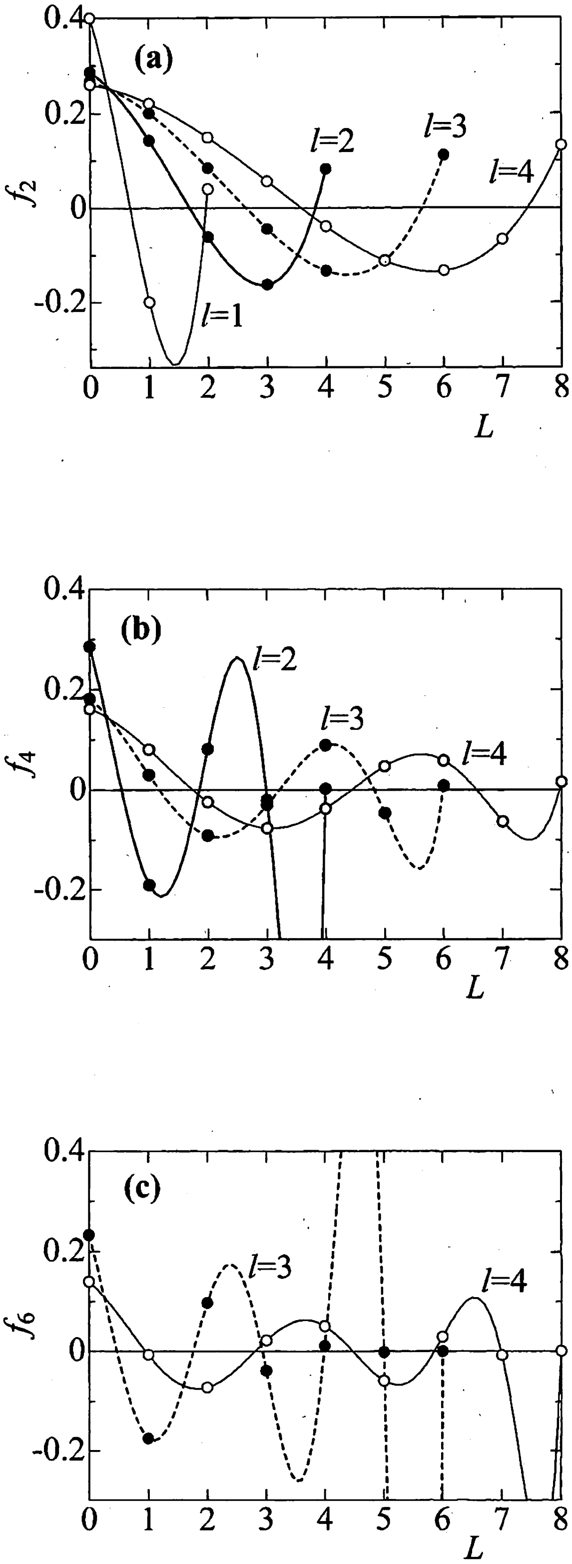


Fig. 1 $f_{2k}$ are shown as a function of the total angular momentum $L$ in $l^2$ configurations. (a)$f_2$, (b)$f_4$ and (c)$f_6$.

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，$L+S=$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

$l_1l_2$ 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．

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

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 $\hat{z}$ を次式で定義しこの論文全体で用いる．

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

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．

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

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

(A.1) の証明

文献9)，p.279，(35e) を用いる．それは

$$\begin{Bmatrix} g & h & j \\ e & a & d \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} g & h & j \\ f & b & c \end{Bmatrix} = (-)^s\sum_t(-)^t(2t+1) \times\begin{Bmatrix} a & b & t \\ c & d & g \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} c & d & t \\ e & f & h \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} e & f & t \\ b & a & j \end{Bmatrix} \qquad \text{(A.5)}$$

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．

$$\begin{Bmatrix} L & c & b \\ k & b & c \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} L & c & b \\ 1 & b & c \end{Bmatrix} = (-)^s\sum_t(-)^t(2t+1) \times\begin{Bmatrix} a & b & t \\ c & c & L \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} c & c & t \\ k & 1 & c \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} k & 1 & t \\ b & b & b \end{Bmatrix} \qquad \text{(A.6)}$$

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

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

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

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

(ii)$t=k$ のとき

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

(iii)$t=k+1$ のとき

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

(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．

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

(A.9) より容易に (A.1) を得ることができる．

### A. 2　6$j$ 記号に関する多項式表示

$$\begin{Bmatrix} L & c & b \\ k & b & c \end{Bmatrix}=\alpha_kP_k(x) \tag{A.10}$$

とおくと関数 $P_k(x)$ は次の漸化式を満足する．

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

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

$$\alpha_k=\frac{\alpha_0}{\prod_{t=1}^{k}f_t(b)f_t(c)}\quad(k\geq 1) \tag{A.12a}$$

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

(A.11) と (A.12) の証明

(A.1) に (A.10) を用いると次式を得る．

$$\begin{aligned}(k+1)f_{k+1}(b)f_{k+1}(c)\,\alpha_{k+1}P_{k+1} \\ =&(2k+1)[x+\frac{1}{4}k(k+1)]\,\alpha_kP_k \\ &-kf_k(b)f_k(c)\,\alpha_{k-1}P_{k-1}\end{aligned} \tag{A.13}$$

ここで，$\alpha_k$ と $\alpha_{k-1}$ の間に関係式

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

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 $\alpha_k$ の具体的形を求める．漸化式 (A.14) より

$$\alpha_k=\frac{1}{\prod_{t=1}^{k}f_t(b)f_t(c)}\alpha_0 \tag{A.15}$$

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 6$j$ 記号の値を文献 7)の表から求めると

$$\alpha_0P_0(x)=\begin{Bmatrix} L & c & b \\ 0 & b & c \end{Bmatrix}=\frac{(-)^{L+b+c}}{\sqrt{(2b+1)(2c+1)}} \tag{A.16}$$

となる．ここで，$P_k(x)$ の初期値を $P_0(x)=1$ に選ぶと $\alpha_0$ 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 6$j$ 記号が関数 $P_k(x)$ を用いて表すことができることから

$$f_{2n}=A_{2n}(l_1l_2L)P_{2n}(x) \tag{A.17}$$

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 $A_{2n}(l_1l_2L)$ は

$$\begin{aligned}A_{2n}(l_1l_2L)=&(-)^L(2l_1+1)(2l_2+1) \\ &\times\begin{pmatrix} l_1 & l_1 & 2n \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} l_2 & l_2 & 2n \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}\alpha_{2n}\end{aligned} \tag{A.18}$$

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 3$j$ 記号の性質より $A_{2n}(l_1l_2L)=0$ である．文献 9) (p.274, (23b)) より (A.18) の 3$j$ 記号は

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

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，$A_{2n}(l_1l_2L)$ として本文の (8) を得る．

### *A. 4*　多項式 $P_2(x)$〜$P_6(x)$

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

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

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

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

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

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

## 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．

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

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

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

$$\begin{aligned}u_k=u_k(\bar{l},q)&=-\frac{1}{2}(\hat{l}_1^2+\hat{l}_2^2)+\frac{\hat{k}^4-(\hat{l}_1^2-\hat{l}_2^2)^2}{4\hat{k}^2}\\&=-(\hat{\bar{l}}^2+\frac{1}{2}q^2)+\frac{\hat{k}^4-q^2(2\bar{l}+1)^2}{4\hat{k}^2}\end{aligned} \tag{B.2b}$$

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

<u>（B.1）の証明</u>

（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

$$\begin{Bmatrix}L & l_1 & l_2\\ 1 & l_2 & l_1\end{Bmatrix}=\frac{(-)^{L+l_1+l_2}}{\sqrt{(2l_1+1)(2l_2+1)}}\cdot\frac{x}{\hat{l}_1\hat{l}_2} \tag{B.4}$$

である．ここで，$x=(\hat{L}^2-\hat{l}_1^2-\hat{l}_2^2)/2$ 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

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

(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．

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

（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

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

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$\beta_kQ_k$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．

$$(k+1)Q_{k+1}(\dot{L}^2)=(2k+1)(\frac{1}{2}\dot{L}^2+u_k)Q_k(\dot{L}^2) -kh_k(\dot{l},q)^2Q_{k-1}(\dot{L}^2) \tag{B.8}$$

（B.2a）で与えられる$h_k(\dot{l},q)$の定義から明らかなように

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

である．$Q_k$の初期値$Q_q$は次式で与えられる．

$$Q_q(\dot{L}^2)=\frac{(L+q)!}{(L-q)!}=\prod_{t=1}^{q}\left[L(L+1)-t(t-1)\right] \tag{B.10}$$

また，$\beta_k$は次式で与えられる．

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

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

（B.8），（B.10），（B.11）の証明

（B.1）に（B.7）を用いると次式を得る．

$$(k+1)h_{k+1}(\dot{l},q)\beta_{k+1}Q_{k+1}=(2k+1)(\frac{1}{2}\dot{L}^2+u_k)\beta_kQ_k -k\,h_k(\dot{l},q)\beta_{k-1}Q_{k-1} \tag{B.12}$$

ここで，$\beta_k$と$\beta_{k-1}$の間に関係式

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

を仮定すると（B.12）は（B.8）に一致する．$\beta_k$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

$$\beta_qQ_q=\begin{Bmatrix} L & l_1 & l_2 \\ q & l_1 & l_2 \end{Bmatrix}=\begin{Bmatrix} L & l_1 & l_2 \\ q & l_2-q & l_1+q \end{Bmatrix} \tag{B.14}$$

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

$$\beta_qQ_q=(-)^{L+l_1+l_2}\frac{(2l_1)!}{(2l_2+1)!}\cdot\frac{(L+q)!}{(L-q)!} \tag{B.15}$$

となる．$Q_q=(L+q)!/(L-q)!$のように選ぶと$\beta_q$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

$$g_k=B_k(l_1l_2L)Q_k(x) \tag{B.16}$$

と書くことができる．ここで，$B_k(l_1l_2L)$は

$$B_k(l_1\,l_2L)=(-)^s(2l_1+1)(2l_2+1)\begin{pmatrix} l_1 & l_2 & k \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2\beta_k \tag{B.17}$$

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$B_k(l_1\,l_2L)=0$である．文献9)，p.274，(23b)より（B.17）の$3j$記号は

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

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

$$\beta_k=(-)^{L+l_1+l_2}\cdot2^{2(k-q)}\cdot\frac{(k!)^2(2q)!}{(q!)^2} \times\frac{(2p-2k)!}{(2p+1)!(2p-2l_1)!(2p-2l_1)!} \tag{B.19}$$

（B.18）と（B.19）を（B.17）に代入して整理すると$B_k(l_1\,l_2L)$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）