Доклады Академии наук СССР
1971. Том 199, № 5

УДК 538.1 *ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ*

А. Н. МЕНЬ, Б. А. МЕНЬ, Д. С. ФАРБЕРОВ,
член-корреспондент АН СССР Г. И. ЧУФАРОВ

К РАСЧЕТУ ПЕРЕСТАНОВОЧНЫХ ФАКТОРОВ ПРИ ТЕОРЕТИКО-ГРУППОВОЙ КЛАССИФИКАЦИИ МНОГОЭЛЕКТРОННЫХ МНОГОАТОМНЫХ СИСТЕМ

В недавно появившихся работах ([1], [2]) предложен новый метод вычисления перестановочного фактора, который необходим для определения разрешенных мультиплетов многоэлектронных многоатомных систем. В обоих методах используется связь между перестановочной симметрией координатных волновых функций и значением полного спина системы электронов. В ([1]) получено явное выражение для перестановочного фактора $\tau_{[\lambda]}(g)$ через характеры представлений группы перестановок:

$$\tau_{[\lambda]}(g) = \sum_{K_A, K_B, \ldots} \frac{N(K_A)}{n_A!} \chi^{[\lambda_A]}(K_A) \frac{N(K_B)}{n_B!} \chi^{[\lambda_B]}(K_B) \ldots \chi^{[\lambda]}(K_A^{N_A} K_B^{N_B} \ldots). \tag{1}$$

Сумма по K_A, $K_B, \ldots$ означает сумму по всевозможным классам групп соответственно $S_{n_A}, S_{n_B}, \ldots$; n_J — число электронов у атома J; N_J — число атомов в J-й зоне; $N(K_J)$ — число элементов в классе K_J; $\chi^{[\lambda_J]}$ — характер представления $[\lambda_J]$ группы перестановок S_{n_J}; $K_J^{N_J}$ — сокращенная запись класса $\{N_J^{\alpha_1(J)} (2N_J)^{\alpha_2(J)} \ldots (rN_J)^{\alpha_r(J)}\}$ при условии, что

$$K_J \equiv \{1^{\alpha_1(J)} 2^{\alpha_2(J)} \ldots r^{\alpha_r(J)}\}, \chi^{[\lambda]}(\ldots K_J^{N_J} \ldots)$$

характер представления $[\lambda]$ полной группы $S_\Delta \left(\Delta = \sum_{J=A,B,\ldots} n_J N_J\right)$ для класса $\{1^{\sum_J \alpha_1(J)} 2^{\sum_J \alpha_2(J)} \ldots\}$. Разбиение атомов комплекса на зоны определяется элементом точечной группы g

$$P_g \to (A_1 \ldots A_{N_A}) \ldots (J_1 \ldots J_{N_J}) \ldots$$

В скобках стоят номера атомов данного сорта, которые переходят друг в друга под действием элемента $\tau_{[\lambda]}(g)$.

В работе ([2]) $\tau_{[\lambda]}(g)$ выражается через сумму произведений простых перестановочных факторов зоны $w_{N_J}(\lambda_J, \lambda^{(J)})$

$$\tau_{[\lambda]}(g) = \sum_{\lambda^{(A)}} \ldots \sum_{\lambda^{(K)}} \sum_{np} w_{N_A}(\lambda_A, \lambda^{(A)}) \ldots w_{N_K}(\lambda_K, \lambda^{(K)}), \tag{2}$$

где N_J — число атомов в J-й зоне, каждый атом которой характеризуется перестановочной симметрией $[\lambda_J]$, $[\lambda^{(J)}]$ — общая перестановочная симметрия атомов J-й зоны, суммирование идет по всем возможным наборам разложения $[\lambda]$ по внешнему произведению $[\lambda^{(A)}] \otimes \ldots \otimes [\lambda^{(K)}]$. Перестановочные факторы $w_{N_J}(\lambda_J, \lambda^{(J)})$ для каждой зоны вычисляются отдельно из решения системы уравнений ([2])

$$\sum_{\lambda_J} \chi^{[\lambda_L]}(v_1 v_2 \ldots v_{N_J}) w_{N_J}(\lambda_J \lambda^{(J)}) = \chi^{[\lambda^J]}(P^{(J)} v_1 v_2 \ldots v_{N_J}), \tag{3}$$

где v_i — перестановка n_J электронов внутри атомов J-й зоны, $P^{(J)}$ — перестановка электронов между атомами J-й зоны:

$$P^{(J)} = \begin{pmatrix} 1 \ldots n_J\, n_J+1 \ldots 2n_J \ldots (N_J-1)\, n_J & (N_J-1)\, n_J+1 \ldots N_J n_J \\ n_J+1 \ldots 2n_J 2n_J+1 \ldots 3n_J \ldots N_J n_J & 1 \ldots n_J \end{pmatrix}. \qquad (4)$$

В настоящей работе будет показано, что формула (2) полностью совпадает с формулой (1). Используя уравнение (3), получим явное выражение для $w_{N_J}\ (\lambda_J, \lambda^{(J)})$, для чего умножим (3) на $\chi^\lambda(v_{N_j}^{-1} \ldots v_1^{-1})$ и просуммируем по всем перестановкам группы атома первой зоны (например, по v_1)

$$\sum_{v_1}\sum_{\lambda_J} \chi^{[\lambda_J^0]}(v_{N_J}^{-1} v_{N_J-1}^{-1} \ldots v_1^{-1})\, \chi^{[\lambda_J]}(v_1 v_2 \ldots v_{N_J})\, w_{N_J}(\lambda_J, \lambda^{(J)}) =$$

$$= \sum_{v_1} \chi^{[\lambda_J^0]}\ (v_{N_J}^{-1} \ldots v_1^{-1})\, \chi^{[\lambda^{(J)}]}\ (Pv_1 \ldots v_{N_J}). \qquad (5)$$

Меняя порядок суммирования в левой части (4) и используя соотношение ортогональности, получим

$$n_J!\, w_{N_J}(\lambda_J^0, \lambda^{(J)}) = \sum_{v_1} \chi^{[\lambda_J^0]}\ (v_{N_J}^{-1} \ldots v_1^{-1})\, \chi^{[\lambda^{(J)}]}\ (Pv_1 \ldots v_{N_J}). \qquad (6)$$

Полагая в (6) $v_2 = v_3 = \ldots = v_{N_J} = E$, получим

$$w_{N_J}(\lambda_J^0, \lambda^{(J)}) = \frac{1}{n_J!} \sum_{v_1} \chi^{[\lambda_J^0]}\ (v_1^{-1})\, \chi^{[\lambda^{(J)}]}\ (P^{(J)} v_1 E \ldots E). \qquad (7)$$

Запишем выражение для $P^{(J)}v_1E \ldots E$ в явном виде:

$$\begin{pmatrix} 1 \ldots & n_J & n_J+1 \ldots 2n_J \ldots (N_J-1)\, n_J\, (N_J-1)\, n_J+1 \ldots N_J n_J \\ n_J+1 \ldots 2n_J 2n_J+1 \ldots 3n_J \ldots N_J n_J & & 1 \ldots \quad n_J \end{pmatrix} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} 1 & 2 \ldots & n_J & n_J+1 \ldots n_J N_J \\ \beta_1 & \beta_2 \ldots & \beta_{n_J} & n_J+1 \ldots n_J N_J \end{pmatrix}. \qquad (8)$$

Выразим теперь перестановку $v_1 = \begin{pmatrix} 1 & 2 \ldots n_J \\ \beta_1 & \beta_2 \ldots \beta_{n_J} \end{pmatrix}$ в виде произведения циклов

$$v_1 (1 \beta_1 \beta_{\beta_1} \ldots)(\ldots)\ldots(\ldots). \qquad (9)$$

Тогда для (8) получим

$$(1n_J + \beta_1\ \ 2n_J + \beta_1 \ldots (N_J - 1)\, n_J + \beta_1 \,|\, \beta_1\ \ n_J + \beta_{\beta_1} \ldots$$
$$\ldots (N_J - 1)\, n_J + \beta_{\beta_1} | \ldots)(\ldots)\ldots(\ldots). \qquad (10)$$

Как видно из (10), каждый цикл перестановки v_1 в результате удлинился в N_J раз, т. е. для класса $K_J = \{1^{\alpha_1(J)} 2^{\alpha_2(J)} \ldots r^{\alpha_r(J)}\}$ получим класс $K_J^{N_J}$. Если учесть $\chi(v_1^{-1}) = \chi(v_1)$, то (7) примет вид

$$w_{N_J}(\lambda_J^0, \lambda^{(J)}) = \frac{1}{n_J!} \sum_{K_J} N(K_J)\, \chi^{[\lambda_J^0]}\ (K_J)\, \chi^{[\lambda^{(J)}]}\ (K_J^{N_J}). \qquad (11)$$

Выражение (11) полностью совпадает с выражением (1), если в последнем ограничиться случаем лишь одной J-й зоны. Если теперь составить произведение различных $w_N{}^J(\lambda_J^0, \lambda^{(J)})$ и взять суммы по всем возможным наборам разложения $[\lambda]$ по $[\lambda^{(J)}]$, то учитывая (11) и

$$\sum_{\substack{\lambda^{(A)} \ldots \lambda^{(K)},\\ \lambda_{\text{пр}}}} \chi^{[\lambda^{(A)}]}\ (K_A^{N_A}) \ldots \chi^{[\lambda^{(K)}]}\ (K_K^{N_K}) = \chi^{[\lambda]}\ (K_A^{N_A} \ldots K_K^{N_K}), \qquad (12)$$

получим формулу (1). При всех этих расчетах значительное упрощение обеспечивает [3] использование функций Шура $\{\lambda\}$

$$\{\lambda\} = \frac{1}{t!} \sum_{K_J} N(K_J) \chi_{K_J}^{[\lambda]} S_{K_J}; \tag{13}$$

$$S_{K_J} = \sum_{\lambda} \chi_{K_J}^{[\lambda]} \{\lambda\}, \tag{14}$$

где $t = 1\alpha_1 + 2\alpha_2 + \ldots + r\alpha_r$, $S_{K_J} = S_1^{\alpha_1(J)} S_2^{\alpha_2(J)} \ldots S_r^{\alpha_r(J)}$ — произведение симметричных функций.

Институт металлургии
Уральского филиала Академии наук СССР
Свердловск

Поступило
26 X 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. И. Черепанов, А. А. Щетков, ЖЭТФ, 55, № 5, 1805 (1968). [2] И. Г. Каплан, О. Б. Родимова, ЖЭТФ, 55, № 5, 1881 (1968). [3] D. E. Littlewood, The Theory of Group Characters and Matrix Representations of Groups, Oxford, Clarendon, 1950.