胡昆明　著

处理原子问题的电子杨盘方法

Chuli Yuanzi Wenti De Dianzi Yangpan Fangfa

中国矿业大学出版社
China University of Mining and Technology Press

处理原子问题的电子杨盘方法

胡昆明 著

中国矿业大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

处理原子问题的电子杨盘方法/胡昆明著．—徐州：中国矿业大学出版社，2005.9

ISBN 7-81107-169-X

Ⅰ．处… Ⅱ．胡… Ⅲ．原子—处理—方法 Ⅳ．O562

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 099423 号

书　　名	处理原子问题的电子杨盘方法
著　　者	胡昆明
责任编辑	马跃龙
责任校对	周俊平
出版发行	中国矿业大学出版社 (江苏省徐州市中国矿业大学内　邮编 221008)
网　　址	http://www.cumtp.com　**E-mail**:cumtpvip@cumtp.com
排　　版	中国矿业大学出版社排版中心
印　　刷	今日彩色印刷有限公司
经　　销	新华书店
开　　本	850×1168　1/32　**印张** 7.5　**字数** 190 千字
版次印次	2005 年 9 月第 1 版　2005 年 9 月第 1 次印刷
定　　价	30.00 元

(图书出现印装质量问题，本社负责调换)

内 容 简 介

本书应用群论中置换群、U 群的杨图理论和方法处理等价电子原子问题，给出了确定正交归一化电子杨盘基的杨算符方法，由该方法确定的等价电子组态的杨盘基是相应的 Slater 基的线性组合，并由此给出了描述电子组态状态所需要的那些电子杨盘的确定方法。本书应用角动量算符理论来处理电子杨盘基的变化，同时吸收和借鉴了国内、外处理该类问题的有效方法，从而可以方便地用电子杨盘基表示任意等价电子组态的谱项波函数，即给出了构造满足反对称性且正交归一化的耦合波函数的新方法。

本书用电子杨盘的表示方法揭示了电子体系中的置换对称性与其谱项波函数的正交归一性间的关系，揭示了对应同一电子组态的那些谱项产生的内在机制及谱项的能量矩阵为对角矩阵，给出了处理谱项能量的电子杨盘方法。此外还介绍了斜交归一化电子杨盘基的确定方法及用相对论性动量算符描述电子自旋性质的有关问题。

本书可供高等院校物理、化学专业的教师、高年级学生、研究生及相关研究院所的人员参考。

目　录

第一章 群的基础知识

本章介绍抽象群的一些基本知识。主要说明群、子群、陪集等本书用到的概念，以及它们的基本性质。

§1.1 集合与代数运算

有限个或无限个具有固定属性事物的总体叫做一个集合，集合中的事物叫做它的元素。全体实数构成的集合用 $\mathbf{R}$ 来表示，全体复数构成的集合用 $\mathbf{C}$ 来表示。元素 a 属于集合 A 时，记为 $a\in A$，如果 a 不属于 A，则记为 $a\notin A$。作为集合的元素，它可以代表具有某种属性的事物，如数、点、矩阵和变换等。

设有两个集合 A、B，如果 $a\in A\Leftrightarrow a\in B$，即 A 中的元素与 B 中的元素完全一致，那么记为 $A=B$。一个元素也没有的集合，称为空集，记为$\varnothing$。具有某种性质 $p(x)$的集合 S，记作 $S=\{x:p(x)\}$。对于集合 A、B，如果 $a\in A\Rightarrow a\in B$，则称 A 是 B 的子集，记作 $A\subseteq B$。集合 C 是 A、B 两个集合的并集，是指 C 是由属于 A 或属于 B 的所有元素组成的集合，即 $x\in C\Leftrightarrow x\in A$ 或 $x\in B$，记作 $C=A\cup B$。集合 A 与 B 的交集 C 为：$C=A\cap B=\{x:x\in A$ 且 $x\in B\}$。集合 A 与 B 的差集 $C=A-B=\{x:x\in C\Leftrightarrow x\in A$ 且 $x\notin B\}$。

设 G 是一个非空集合,如果有一个规则使 G 中任意两个元素 a,b 恒对应于 G 中唯一确定的元素 c,则称此对应规则为 G 的一个代数运算。例如,实数域 $\mathbf{R}$ 中的加法、乘法都是 $\mathbf{R}$ 的代数运算。又如,设 G 为所有 n 阶非奇异矩阵的集合,矩阵的乘法可在 G 内确定一个代数运算,因为非奇异矩阵之积仍为非奇异矩阵。但矩阵的加法却不能在 G 内确定一个代数运算,因为非奇异矩阵之和未必仍为非奇异矩阵。

各种不同的集合,可以存在各种不同的代数运算,它们不仅仅元素各不相同,而且其代数运算规则也可能各异。可是这些代数运算的基本性质却往往有许多共同之处,例如,加法运算往往适合结合律和交换律;而乘法运算往往适合结合律。因此,当我们只研究这些集合的代数运算时,就不必顾及集合的元素是什么事物,也不必一个一个集合来研究,而只需研究其中某些有代表性的集合及其代数运算就够了,只要集合的代数运算性质相同,则在此共同性质的基础上推演出来的结论就具有普遍性,能够适用于各种具体集合。群论是近世代数的一个重要分支,代数的主要问题之一就是研究代数运算的基本性质。群论这一代数分支目前已具有丰富的内容,并且在数学的其他分支中,在物理、化学以及其他自然科学诸领域中,都有非常广泛的应用。

§1.2 置 换

现在我们来介绍一种具体的代数运算——置换。置换在物理学中有许多应用。例如,在量子力学中,描述由 n 个全同粒子组成

的多粒子系统时，需要讨论系统的总波函数在交换粒子时的对称性，这就需要先把 n 个粒子的坐标编上号码 1，2，…，n，然后研究波函数在粒子号码置换下的对称性。

设有 n 个物体，我们将它们编号，用号码来标记它们，可以认为它们就是 1，2，…，n。这 n 个数构成的排列共有 $n!$ 种，取其中一种排列。

$$r_1 r_2 \cdots r_n \tag{1-1}$$

将这个排列与基本排列

$$1 \quad 2 \cdots n \tag{1-2}$$

作比较，就可看出：从基本排列(1-2)到排列(1-1)是将 1 换成 r_1，2 换成 r_2，…，n 换成 r_n。我们把这种变换称为置换，并用符号

$$R \equiv \begin{pmatrix} i \\ r_i \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} 1 & 2 & \cdots & n \\ r_1 & r_2 & \cdots & r_n \end{pmatrix} \tag{1-3}$$

来表示这个置换。置换这个代数运算就是 n 个元素的集合到自身的一个 1——1 映射。例如，$n=5$ 的下列置换

$$R = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ 3 & 4 & 5 & 2 & 1 \end{pmatrix} \tag{1-4}$$

代表数字 1 换为 3，2 换为 4，3 换为 5，4 换为 2，5 换为 1。对一个给定的置换，式(1-3)中各列的排列次序是无关紧要的，重要的是每一列上下两个数字的对应关系。也就是各客体在变换前后所处的位置关系。因此式(1-3)中各列次序可以任意交换。今后，常把以数字标记的客体间的置换，简单地说成数字间的置换。

所有客体位置不变的置换是恒等变换 E，它的上下两行数字完全相同：

$$E=\begin{pmatrix}1 & 2 & 3 & 4 & 5\\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5\end{pmatrix} \tag{1-5}$$

E 与任何置换 R 相乘仍得 R，起恒元的作用。

两个置换相乘定义为相继作两次置换。例如，乘积 SR，先作 R 置换，客体位置按式(1-3)作了重新排列。然后客体在此新排列的基础上再作 S 变换。在具体计算两个置换乘积 SR 时，先把 S 的各列排列次序进行交换，使 S 的第一行的排列次序和 R 的第二行次序一样，然后用 S 的第二行代替 R 的第二行，就得到 SR 的乘积置换。也可等价地，先把 R 的各列排列次序进行交换，使 R 的第二行的排列次序和 S 的第一行次序一样，然后用 R 的第一行代替 S 的第一行，就得到 SR 的乘积置换。两种方法的计算结果是完全相同的。例如，

$$S=\begin{pmatrix}1 & 2 & 3 & 4 & 5\\ 3 & 1 & 2 & 4 & 5\end{pmatrix},$$

$$R=\begin{pmatrix}3 & 4 & 5 & 2 & 1\\ 2 & 4 & 5 & 1 & 3\end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} SR &= \begin{pmatrix}3 & 4 & 5 & 2 & 1\\ 2 & 4 & 5 & 1 & 3\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 2 & 3 & 4 & 5\\ 3 & 4 & 5 & 2 & 1\end{pmatrix}\\ &= \begin{pmatrix}1 & 2 & 3 & 4 & 5\\ 2 & 4 & 5 & 1 & 3\end{pmatrix} \end{aligned} \tag{1-6}$$

作为变换的乘积，两个置换的乘积仍是一个置换，置换乘积满足结合律，但不满足交换律。

类似地，

$$RS=\begin{pmatrix}3 & 1 & 2 & 4 & 5\\ 5 & 3 & 4 & 2 & 1\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 2 & 3 & 4 & 5\\ 3 & 1 & 2 & 4 & 5\end{pmatrix}$$

$$=\begin{pmatrix}1 & 2 & 3 & 4 & 5\\ 5 & 3 & 4 & 2 & 1\end{pmatrix} \tag{1-7}$$

由此可见，置换的乘积是不可交换的。

把置换上下两行交换得逆置换，例如

置换$\begin{pmatrix}i\\ r_i\end{pmatrix}$的逆置换为$\begin{pmatrix}r_i\\ i\end{pmatrix}$，显然

$$\begin{aligned}\begin{pmatrix}r_i\\ i\end{pmatrix}\begin{pmatrix}i\\ r_i\end{pmatrix} &= \begin{pmatrix}r_1 & r_2 & \cdots & r_n\\ 1 & 2 & \cdots & n\end{pmatrix}\begin{pmatrix}1 & 2 & \cdots & n\\ r_1 & r_2 & \cdots & r_n\end{pmatrix}\\ &= \begin{pmatrix}1 & 2 & \cdots & n\\ 1 & 2 & \cdots & n\end{pmatrix}\\ &= E\end{aligned}$$

则有

$$RR^{-1}=R^{-1}R=E \tag{1-8}$$

§1.3 群的定义和例子

设在一个非空集合 G 上规定了一种代数运算，通常称为乘法，它使 G 中任意两个元素 a、b 都有 G 中一个元素与它们对应，记作 $ab=c$。如果它适合下列四个条件，那么称集合 G 构成一个群：

(1) 封闭性。如果 $a\in G,b\in G$，则 $ab=c\in G$。

(2) 结合律成立。对于 G 中任意元素 a,b,c 有

$$a(bc)=(ab)c \tag{1-9}$$

(3) 单位元存在。设 a 为 G 中任意元素，在 G 中有一元素 E 存在，使

$$Ea=aE=a \tag{1-10}$$

(4) 逆元存在。对 G 中的每一元素 a，都有一元素 $a^{-1}\in G$，使

$$aa^{-1}=a^{-1}a=E \tag{1-11}$$

群元素的乘法满足结合律，并不表示乘法满足交换律，即一般来说 $ab\neq ba(a,b\in G)$。如果群的乘法还适合交换律，即 $ab=ba$，那么称群 G 为交换群或阿贝耳(Aber)群。

如果群 G 的元素的个数为有限，G 就称为有限群，有限群 G 所包含元素的个数称为群 G 的阶，元素的数目为无穷的群称为无限群。

上述群的定义包括了两个部分，一部分是它的元素的集合，另一部分是它的代数运算。同一个集合，如果所定义的代数运算不同，就构成不同的群。

例如三个数字的所有置换的总体共有 6 个元素：

$$E=\begin{pmatrix}1&2&3\\1&2&3\end{pmatrix},R_2=\begin{pmatrix}1&2&3\\2&1&3\end{pmatrix}$$

$$R_3=\begin{pmatrix}1&2&3\\1&3&2\end{pmatrix},R_4=\begin{pmatrix}1&2&3\\3&2&1\end{pmatrix} \tag{1-12}$$

$$R_5=\begin{pmatrix}1&2&3\\2&3&1\end{pmatrix},R_6=\begin{pmatrix}1&2&3\\3&1&2\end{pmatrix}$$

它们按置换的乘法构成置换群 S_3。

§1.4 群的基本性质

现在我们从群的定义出发来讨论群的一些基本性质。

定理 1 群 G 中任意 n 个元素无论按哪种办法相乘，其结果都相同。

例如，$n=4$，按群元素的乘法适合结合律，就有

$$[(ab)c]d=[a(bc)]d=(ab)(cd)=\cdots \quad (1\text{-}13)$$

因此，群中 n 个元素 $a,b,\cdots,f$ 的乘积这句话有着确定的含义，这个乘积可记为 $abcd$。并且在交换群中，这个积与元素的次序无关。

定理 2 群 G 中的单位元 E 是唯一的。

定理 3 群 G 中每个元素 a 的逆元 a^{-1} 是惟一的。

证 假定 a' 也是 a 的逆元，即 $aa'=a'a=E$，那么

$$a'=Ea'=(a^{-1}a)a'=a^{-1}(aa')=a^{-1}E=a^{-1}$$

因此 a 的逆元 a^{-1} 是惟一的。

定理 4 单位元 E 的逆元仍为单位元自身。

证 设 E 的逆元为 E^{-1}，由逆元的定义，有

$$EE^{-1}=E^{-1}E=E$$

又根据单位元的定义，有

$$Ea=aE=a \quad (1\text{-}14)$$

取 $a=E^{-1}$，比较上面两式，可知 $E^{-1}=E$。

定理 5 设 u 为群 G 中的一个固定元素，则序列

$$ug_\alpha \qquad (g_\alpha\in G,\alpha=1,2,\cdots) \quad (1\text{-}15)$$

包含群 G 中的每一个元素，而且只包含一次。

证 (1) 群 G 中任意元素 g_β 属于序列(1-15)。

设 u 的逆元为 u^{-1}，则 $u^{-1}g_\beta=g_\gamma\in G$，而序列(1-15)中必含 ug_γ，但 $ug_\gamma=u(u^{-1}g_\beta)=(uu^{-1})g_\beta=g_\beta$，所以 g_β 属于序列(1-15)。

(2) 序列(1-15)中只包含群 G 的元素一次。

设 g_β 在序列中出现两次，即 $ug_\gamma = g_\beta$，$ug_\delta = g_\beta$，而 $g_\gamma \neq g_\delta$，则必引出矛盾。事实上，用 u^{-1}分别左乘后，得 $g_\gamma = u^{-1}g_\beta$，$g_\delta = u^{-1}g_\beta$，即 $g_\gamma = g_\delta$，这与假设矛盾，故 g_β 只能在序列(1-15)中出现一次。

由此可见，用群中任一元素左乘群的所有元素所形成的新集合，除元素次序不同外，与原来的群相同。(右乘也是一样。)定理5又称为群的重排定理(或群表定理)。从群表已经看到：一个群的全部群元，在群表的每一行和每一列都出现，而且只出现一次，仅次序不同而已。

§1.5 循环群 子群

对群 G 中的任一元素 a，作序列

$$E, a, a^2, \cdots, a^m, \cdots, a^n, \cdots \tag{1-16}$$

由群的封闭性可知，序列(1-16)中的每一个元素都属于 G，如果 G 为有限群，则序列(1-16)中必有重复元素，设两个最靠近的重复元素的幂次相差为 n，即

$$a^m = a^{m+n} = a^m \cdot a^n \tag{1-17}$$

根据单位元的惟一性，$a^n = E$。这样，上述序列(1-16)每隔 n 个元素都要重复一次。不难验证，集合 $E, a, a^2, \cdots, a^{n-1}$按 G 中的乘法构成一群，称为循环群。它是由一个元素的循环幂次组成的有限群。循环群是阿贝尔群。

一个群 G 的非空子集 H，假如对于 G 的结合法(乘法)构成为群，则称 H 为 G 的子群。

因为循环群的所有元素都属于原来群 G，所以循环群是群 G