

酉群方法的理论和应用

文振翼 王育邴 著 上海科学技术出版社



酉群方法的理论和应用

文振翼 王育邠 著

上海科学技术出版社

酉群方法的理论和应用

文振翼 王育郊 著

上海科学技术出版社出版、发行

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所经销 商务印书馆上海印刷厂印刷

开本 787×1092 小1/16 印张 22.25 插页 4 字数 353,000

1994 年 6 月第 1 版 1994 年 6 月第 1 次印刷

印数 1—1,500

ISBN 7-5323-3274-8/O·172

定价: 29.50 元

(沪)新登字 108 号

内 容 提 要

本书主要介绍一个重要的数学方法——酉群方法的理论基础及其在理论化学中的应用。重点介绍酉群生成元算符的矩阵元计算及酉群方法在大规模组态相互作用、配位场理论和原子结构理论中的应用。全书共分8章,前5章为理论部分,后3章为应用。本书尽可能保存了酉群理论的系统 and 完整,对某些定理和公式作了新的证明和推导。在应用方面,大部分材料取自作者自己的工作。如配位场理论的酉群表述和程序化,群链对称匹配函数的构造,大规模组态相互计算的新的实现等。

读者对象: 从事理论化学、化学物理和原子、分子物理研究的学者和研究生。

1590761

目 录

第 1 章

置换群与自旋函数

§ 1.1	置换和置换群	1
§ 1.2	循环和对换	2
§ 1.3	置换的图形表示	3
§ 1.4	共轭置换、类	6
§ 1.5	Young 图和 Young 盘	7
§ 1.6	标准盘	8
§ 1.7	标准表示	9
§ 1.8	共轭 Young 图与共轭表示	11
§ 1.9	标准 Young 算符	12
§ 1.10	非标准表示	14
§ 1.11	置换群表示的外积	15
§ 1.12	外积的约化	16
§ 1.13	外积约化系数和 $S_{N_1+N_2} \supset S_{N_1} \otimes S_{N_2}$ 下 降系数	17
§ 1.14	下降系数的计算	18
§ 1.15	置换群表示的内积	23
§ 1.16	置换群的 Clebsch-Gordan 系数	25
§ 1.17	Yamanouchi-Kotani 自旋函数	27
§ 1.18	John-Serber 自旋函数	34
§ 1.19	以自旋函数为基矢的表示矩阵	39

第 2 章

酉群及其表示

§ 2.1	引言	44
-------	----------	----

§ 2.2	酉群的表示	45
§ 2.3	表示的维数 $D^{[\lambda]}$	48
§ 2.4	$U(n)$ 群的生成元	50
§ 2.5	$U(n)$ 的代数表示	53
§ 2.6	$U(n)$ 的正则基——Gelfand-Tsetlin 基	56
§ 2.7	Gelfand-Tsetlin 基的明显构成	58
§ 2.8	生成元的矩阵元	61
§ 2.9	Casimir 不变算符	64
§ 2.10	Green-Gould 方法	65
§ 2.11	粒子-空穴等价, Gelfand 补态	76

第 3 章

自旋代数的图形方法

§ 3.1	态和 $3nj$ 符号的图形表示	79
§ 3.2	变换和计算的图形规则	87
§ 3.3	$3nj$ 符号	95
§ 3.4	张量算符的矩阵元	101
§ 3.5	n 个角动量的耦合	104
§ 3.6	变换系数	106
§ 3.7	置换群标准基和非标准基的变换系 数	110

第 4 章

多电子体系的酉群方法

§ 4.1	多电子体系的 Hamilton 算符	118
§ 4.2	Paldus 盘、步矢(Step Vector)	121
§ 4.3	Paldus 维数公式	125
§ 4.4	生成元矩阵的简化	126
§ 4.5	生成元算符对 Gelfand 态的作用	133
§ 4.6	$U(2n) \supset U(2) \otimes U(n)$ 下降系数、 Gelfand 态与 Slater 行列式的联系	141

§ 4.7	Hamilton 矩阵元	143
§ 4.8	电子体系的粒子-空穴等价	145

第 5 章

生成元矩阵元的计算

§ 5.1	态的自旋图表示	151
§ 5.2	轨道因子 $\langle 0 \tilde{a}_0 \hat{e} d_0 0 \rangle$ 的计算	154
§ 5.3	矩阵元的自旋图	160
§ 5.4	自旋图 G_{SS} 的因子化	162
§ 5.5	生成元矩阵元的片断因子	169
§ 5.6	直接型与交换型矩阵元之间的联系	174
§ 5.7	Shavitt 方法	176
§ 5.8	自旋相关算符的矩阵元	179
§ 5.9	$U(n_1+n_2) \supset U(n_1) \otimes U(n_2)$ 下降系 数	183
附录	Wick 定理	186

第 6 章

组态相互作用的酉群方法

§ 6.1	引言	188
§ 6.2	组态空间的系统产生——不同行表 (DRT)	191
§ 6.3	相互作用空间	199
§ 6.4	OI 空间的点群对称性匹配	205
§ 6.5	计算策略	212
§ 6.6	积分驱动模式	215
§ 6.7	LOOP 和 LOOP 形驱动模式	219
§ 6.8	LOOP 与积分的结合—OI 矩阵计 算	228
§ 6.9	分子积分变换	231
§ 6.10	迭代对角化	234

§ 6.11	大小一致性修正	238
§ 6.12	近似 CI 方法	241
§ 6.13	程序 WOSORT 和 CGUGA CI 简介	245
§ 6.14	算例	254

第 7 章

配位场理论的酉群方法 I 强场方案

§ 7.1	子群链及强场态的对称分类	263
§ 7.2	对称匹配波函数	267
§ 7.3	投影算符法	270
§ 7.4	微扰 Hamilton 算符	272
§ 7.5	配位场势的矩阵元	273
§ 7.6	静电相互作用 H_{el}	274
§ 7.7	旋-轨耦合算符 H_{so} 的矩阵元	274
§ 7.8	补态定理	279
§ 7.9	低对称场	280
§ 7.10	f^N 壳层的强场方案	289
§ 7.11	强场方案的程序化	293
§ 7.12	算例: CoCl_4^{2-} 电子光谱解析	297
附录:	八面体静电相互作用参量	300

第 8 章

配位场理论的酉群方法 II 弱场方案

§ 8.1	不可约张量算符的生成元表示	302
§ 8.2	$SO(2l+1)$ 群和 G_2 群的生成元	302
§ 8.3	$SO(2l+1)$ 和 G_2 的不可约表示及其权系	306
§ 8.4	d^N 体系对称函数	312
§ 8.5	f^N 体系对称函数	314
§ 8.6	下降系数及其应用	318
§ 8.7	确定对称函数的其他方法	323

§ 8.8 Coulomb 算符的简化	328
附录 8.1 $U(5) \supset SO(5)$ 下降系数	330
附录 8.2 $SO(5) \supset SO(3)$ 下降系数	336

参考文献	338
------	-----

置换群与自旋函数

本书主要讨论酉群方法(UGA)及其应用,但由于酉群与置换群联系密切,因此对于有关的置换群知识,特别是那些在标准教科书中讨论得较少,且和本书内容有关的知识,有必要在本章作一简单介绍.

根据置换群的表示理论,可以构造多电子体系的自旋本征函数.反之,借助于各种自旋耦合方案产生的自旋函数可以作为置换群表示的基集.置换群表示和自旋函数的这种深刻联系也是本章要讨论的内容.

§ 1.1 置换和置换群

N 个符号排列次序的变换称为置换.任一置换可认为是由标准排列次序 $1, 2, \dots, N$ 变换而来.我们用符号

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & \cdots & N \\ i_1 & i_2 & i_3 & \cdots & i_N \end{pmatrix}$$

标记这个置换 P . P 的意义可以通过它对 N 个变量的函数 $F(x_1, x_2, \dots, x_N)$ 的作用而看出,

$$PF(x_1, x_2, \dots, x_N) = F(x_{i_1}, x_{i_2}, \dots, x_{i_N}). \quad (1-1)$$

两个置换的乘积定义为接连完成两次置换,

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} 1 & 2 & \cdots & N \\ j_1 & j_2 & \cdots & j_N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & \cdots & N \\ i_1 & i_2 & \cdots & i_N \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} i_1 & i_2 & \cdots & i_N \\ k_1 & k_2 & \cdots & k_N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & \cdots & N \\ i_1 & i_2 & \cdots & i_N \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 2 & \cdots & N \\ k_1 & k_2 & \cdots & k_N \end{pmatrix}, \end{aligned}$$

或

$$QP = R.$$

说明置换在上述乘法定义下是封闭的, 结合律显然成立. 恒等置换为

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \cdots & N \\ 1 & 2 & \cdots & N \end{pmatrix}.$$

显然有

$$EP = PE = P.$$

任意置换 P 的逆置换定义为

$$P^{-1} = \begin{pmatrix} i_1 & i_2 & \cdots & i_N \\ 1 & 2 & \cdots & N \end{pmatrix}.$$

这一定义满足

$$P^{-1}P = PP^{-1} = E.$$

因此, N 个符号置换的集合在上述乘法下构成群, 即置换群 S_N . S_N 群包含的元素数目或 S_N 的阶等于 N 个符号的排列数 $N!$.

如果 S_N 的置换中, 符号 N 保持不变, 这些置换是 S_N 的子集合, 也满足形成群的条件, 所形成的群与 S_{N-1} 群同构.

§ 1.2 循环和对换

循环是一种特殊的置换, 定义为

$$(\dot{i}_1 \ \dot{i}_2 \ \cdots \ \dot{i}_r) = \begin{pmatrix} \dot{i}_1 & \dot{i}_2 & \cdots & \dot{i}_r \\ \dot{i}_2 & \dot{i}_3 & \cdots & \dot{i}_1 \end{pmatrix}, \quad (1-2)$$

r 称为循环的长度或阶. 循环这个名称已经表明, 循环中的符号作轮换仍为同一循环,

$$(\dot{i}_1 \ \dot{i}_2 \ \cdots \ \dot{i}_r) = (\dot{i}_2 \ \dot{i}_3 \ \cdots \ \dot{i}_r \ \dot{i}_1) = \cdots = (\dot{i}_r \ \dot{i}_1 \ \cdots \ \dot{i}_{r-1}).$$

任意置换可以写成循环的乘积, 例如

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ 4 & 2 & 6 & 5 & 1 & 3 \end{pmatrix} = (1 \ 4 \ 5)(2)(3 \ 6) = (1 \ 4 \ 5)(3 \ 6).$$

如果两个循环无公共符号, 则这两个循环的乘积与因子的次序无关; 反之, 若两个循环含共同符号, 则其乘积与次序有关, 如

$$\begin{aligned} (1 \ 2 \ 3)(2 \ 4 \ 6) &= (2 \ 4 \ 6 \ 3 \ 1) \\ &\neq (2 \ 3 \ 1 \ 4 \ 6) = (2 \ 4 \ 6)(1 \ 2 \ 3). \end{aligned}$$

长度为2的循环 $(i\ j)$ 叫做对换, 相邻两个符号的对换 $(i\ i+1)$ 叫做素对换. 任意循环可以写成对换的乘积,

$$\begin{aligned} (i_1\ i_2\ \cdots\ i_r) &= (i_1\ i_r)(i_1\ i_{r-1})\cdots(i_1\ i_3)(i_1\ i_2) \\ &= (i_1\ i_2)(i_2\ i_3)\cdots(i_{r-1}\ i_r), \end{aligned}$$

还可以有更多的写法. 而对于任意对换, 我们又有

$$(i\ j) = (1\ i)(1\ j)(1\ i), \quad (1-3)$$

其中

$$\begin{aligned} (1\ i) &= (i\ i-1\ \cdots\ 2)(1\ 2)(2\ 3\ \cdots\ i), \\ (i\ i-1\ \cdots\ 2) &= (i\ i-1)(i-1\ i-2)\cdots(3\ 2), \\ (2\ 3\ \cdots\ i) &= (2\ 3)(3\ 4)\cdots(i-1\ i), \end{aligned}$$

即任意对换 $(i\ j)$ 可以写成素对换之积, 从而任意置换可以写成素对换之积. 对于 S_N , 素对换仅有 $(N-1)$ 个. 因此可从 $(N-1)$ 个素对换产生 S_N 的全部群元. 进而还可以证明, 两个置换 $(1\ 2)$ 和 $(1\ 2\ \cdots\ N)$ 就可以产生 S_N 的全部群元.

置换写成素对换的乘积时, 包含的素对换数和次序是不确定的, 但素对换数目的奇偶性是确定的. 若置换写成偶数个素对换的乘积, 则该置换叫做偶置换, 否则叫做奇置换. 对换显然是奇置换. 对于长度为 r 的循环, 若 r 为偶数, 则循环是奇置换; 若 r 为奇数, 则循环是偶置换. 一般地说, N 个符号的置换若能写成 m 个循环之积, 则 $N-m$ 等于偶数时为偶置换, $N-m$ 等于奇数时是奇置换. 所有这些结论均可从置换奇偶性的定义直接证实.

§ 1.3 置换的图形表示^[202]

由上节知道, 置换写成素对换乘积的方法很多, 在处理实际计算问题时, 写法的标准化是很重要的. 另外, S_N 的元素数随 N 的增加而迅速增加. 因此, 当 N 较大时, 置换的产生、记录和保存需要一个有效的方法. 本节我们介绍一种图形方法, 有助于上述问题的解决.

因为 S_{N-1} 是 S_N 的子群, S_N 相对于 S_{N-1} 的右陪集分解为

$$S_N = S_{N-1}\{O(N, N), O(N, N-1), \dots, O(N, 2), O(N, 1)\}, \quad (1-4)$$

这里 $O(N, i)$ 是陪集的代表元素, 它们分别是长度为 $N-i+1$ 的循环, 即

$$O(N, i) = (N \ N-1 \ \dots \ i+1 \ i). \quad (1-5)$$

对 S_{N-1} 作进一步分解, 我们有

$$S_N = S_{N-2} \{O(N-1, N-1), O(N-1, N-2), \dots, O(N-1, 1)\} \\ \times \{O(N, N), O(N, N-1), \dots, O(N, 1)\}.$$

继续下去, 直到 S_1 . 于是, 对于任意 $P \in S_N$, 形式上可以写为

$$P = O(1, k_1)O(2, k_2) \cdots O(N-1, k_{N-1})O(N, k_N). \quad (1-6)$$

式中 (i, k_i) 的指标满足

$$1 \leq k_i \leq i, \quad 1 \leq i \leq N.$$

式(1-6)还可以简化记为

$$P = P(k_1, k_2, \dots, k_{N-1}, k_N). \quad (1-7)$$

上式说明, $P \in S_N$ 可由有序数集 $(k_1, k_2, \dots, k_N)$ 标记. 如果画出 $N-k_N$ 平面, 平面上点的坐标取为 (i, k_i) , 则置换 P 显然可以用连结这些点的路径代表.

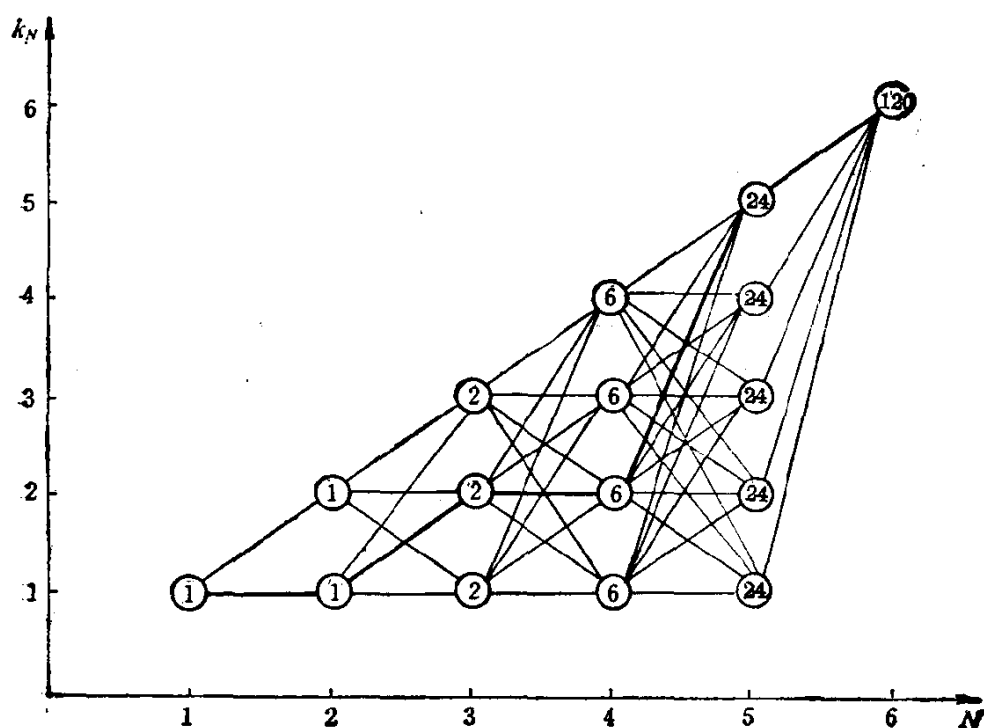
图 1.1 是 S_5 的图解表示. 这个图绘出了置换在 $S_1 \subset S_2 \subset \dots \subset S_N$ 下的分类. 格点上的数字是该格点的权, 即从头 $(1, 1)$ 到达该格点的路径数. 我们看到, 在同一竖列 i 的格点有相同的权, 恰等于 S_{i-1} 的阶. 从头 $(1, 1)$ 到尾 $(N+1, N+1)$ 的任一通道代表 S_5 的一个置换. 例如, 图中粗线代表的一条通道对应的置换为

$$\begin{aligned} P &= P(1, 1, 2, 2, 5) \\ &= O(1, 1)O(2, 1)O(3, 2)O(4, 2)O(5, 5) \\ &= (2 \ 1)(3 \ 2)(4 \ 3 \ 2) = (2 \ 1)(3 \ 2)(4 \ 3)(3 \ 2) \\ &= (1 \ 2 \ 4). \end{aligned}$$

利用格点权, 可以对置换编序. 编序的方法不是唯一的, 其中一个方法是通过弧权定义置换的序号. 弧系指格点间的线段. 从图 1.1 可见: 格点 $i+1$ 的权为 $i!$, 记为 X_{i+1} . 从格点 $i+1$ 向格点 i 可引 i 条弧, 自上而下第 J_i 条弧的弧权 Y_{J_i} 定义为

$$Y_{J_i} = (J_i - 1)X_i = (i-1)!(J_i - 1); \quad J_i = 1, 2, \dots, i.$$

置换的序号等于对应通道上所有弧权之和加 1, 即置换 P 的序号

图 1.1 S_6 的图形表示

按下式计算

$$I(P) = 1 + \sum_{i=1}^N Y_{J_i} = 1 + \sum_{i=1}^N (\dot{i} - k_i)(\dot{i} - 1)!. \quad (1-8)$$

例如: $I(P(1, 1, 2, 2, 5)) = 1 + 1 + 1 \cdot 2 + 2 \cdot 6 = 16$.

从(1-8)看出, $I(P)$ 可以递推计算, 公式为

$$I_i(P) = I_{i-1}(P) + (\dot{i} - k_i)(\dot{i} - 1)!, \quad (1-9)$$

$$\dot{i} = 1, 2, \dots, N.$$

反之, 若已知置换的序号, 由(1-8)式可以求得相应的 $k_i (\dot{i} = 1, 2, \dots, N)$,

$$k_i = \dot{i} - [(I_i(P) - 1) / (\dot{i} - 1)!], \quad (1-10)$$

上式中的方括号代表取整.

置换的图形表示为系统地产生和记录 S_N 群的全部群元提供了一个简便的方法. 这一方法与组态空间的图形表示相结合, 是置换群组态相互作用计算的基础.

§ 1.4 共轭置换、类

P 的共轭置换定义为: $\tilde{P} = QPQ^{-1}$. 这里 $Q \in S_N$. 设

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \cdots & N \\ i_1 & i_2 & \cdots & i_N \end{pmatrix},$$

$$Q = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \cdots & N \\ j_1 & j_2 & \cdots & j_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} i_1 & i_2 & \cdots & i_N \\ k_1 & k_2 & \cdots & k_N \end{pmatrix},$$

则

$$\begin{aligned} QPQ^{-1} &= \begin{pmatrix} i_1 & i_2 & \cdots & i_N \\ k_1 & k_2 & \cdots & k_N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & \cdots & N \\ i_1 & i_2 & \cdots & i_N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & \cdots & j_N \\ 1 & 2 & \cdots & N \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & \cdots & j_N \\ k_1 & k_2 & \cdots & k_N \end{pmatrix}. \end{aligned}$$

上式说明, 为了得到与 P 共轭的置换 QPQ^{-1} , 只需对 P 的上下二行指标都用 Q 作置换. 这样的置换不会改变 P 的循环结构. 由此, 我们可以得出两点结论:

1) 有相同循环结构的置换属于同一类.

2) 类的数目就是可能出现的不同循环结构的数目. 对于 S_N , 就是 N 的分划数——数 N 写成非负整数之和的方法数. 如果我们用 l_i 表示长度为 i 的循环的数目, 数组 $\{l_i\}$ 标志 S_N 的一个类, 则有

$$N = 1 \cdot l_1 + 2 \cdot l_2 + \cdots + k \cdot l_k. \quad (1-11)$$

于是, 类 $\{l_i\}$ 中包含的置换数为

$$h_{\{l_i\}} = \frac{N!}{\prod_{i=1}^k i^{l_i} l_i!}. \quad (1-12)$$

这一公式的得来是基于如下的考虑: N 个数的排列总数为 $N!$, 但在同一类的意义下, l_i 个长度为 i 的循环之间的置换不应加以区分, 这样的置换有 $\prod_{i=1}^k l_i!$ 个. 在同一循环内, 符号的轮换也不应加以区分. 对于长度为 i 的循环, 这样的轮换有 i 个, 因此又有 $1^{l_1} 2^{l_2} \cdots k^{l_k}$ 种排列不应加以区分, 于是得到(1-12)式.

例 S_4

类	置换的循环结构	类中置换数
(1^4) :	E	1
(21^2) :	$(1)(2)(34), (1)(4)(23), (1)(3)(24),$ $(2)(3)(14), (2)(4)(13), (3)(4)(12)$	6
(2^2) :	$(12)(34), (13)(24), (14)(23)$	3
(31) :	$(1)(234), (1)(243), (2)(134), (2)(143),$ $(3)(124), (3)(142), (4)(123), (4)(132)$	8
(4) :	$(1234), (1324), (1423),$ $(1432), (1243), (1342),$	6

§ 1.5 Young 图和 Young 盘

群表示理论证明, 有限群的非等价不可约表示的数目等于群的类数. 对于 S_N , 就是 N 的分划数. 设 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_k$ 是 N 的分划, 即有

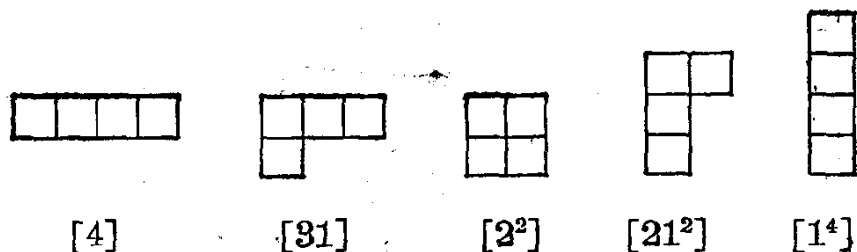
$$N = \lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_k,$$

$$\lambda_r > 0, \quad r = 1, 2, \dots, k.$$

若使 λ_r 按非增次序排列

$$\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_k \geq 0,$$

并使数组 $[\lambda] \equiv [\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_k]$ 对应一个图形: 使 N 个方格依次排列成行, 令第 r 行的方格数等于 λ_r , 这就是 Young 图 $[\lambda]$. S_N 的每一个不可约表示对应着一个 Young 图 $[\lambda]$. 例如, S_4 有下列 5 个 Young 图或不可约表示



在 Young 图中填以数字 $1, 2, \dots, N$ 得到 Young 盘, Young 盘的总数等于 $N!$.

§ 1.6 标准盘

如果 Young 图的方格内所填的数从左到右, 自上而下增大而得到的 Young 盘, 叫做标准盘. 标准盘中的数字 N 一定位于盘的最右或最下的方格内. 我们用 r_N 标注 N 所在行的行数. 去掉此方格, 得到 S_{N-1} 的不可约表示的标准盘, $N-1$ 一定填在最右或最下的方格, 此行数记为 r_{N-1} . 依此可以得到一个序列 $(r_1 \ r_2 \ \cdots \ r_{N-1} \ r_N)$ 用以标记标准盘. 这就是山内 (Yamanouchi) 符号. 从山内符号可以规定标准盘的次序. 通常采用的规定是: r_N 大者序号在前; r_N 相同, r_{N-1} 大者序号在前, 依此类推. 以下是 S_5 群不可约表示 $[2^2 1]$ 的 5 个标准盘、对应的山内符号及其序号.

(1 1 2 2 3)	(1 2 1 2 3)	(1 1 2 3 2)	(1 2 1 3 2)	(1 2 3 1 2)
1	2	3	4	5

对于一个确定的 $[\lambda]$, 标准盘数目的计算公式为

$$f^\lambda = \frac{N! \prod_{r \leq k} (X_r - X_s)}{\prod_r X_r!}, \quad (1-13)$$

式中

$$X_r = \lambda_r + k - r. \quad (1-14)$$

这里 k 是 $[\lambda]$ 包含的行数, λ_r 是第 r 行的方格数. 公式 (1-13) 可由归纳法证明 [37, 211].

X_r 的意义可以从图 1.2 的

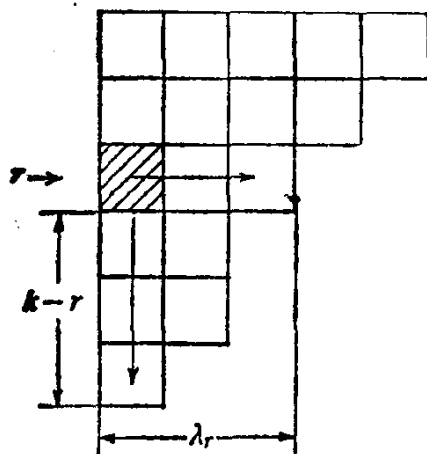


图 1.2 直角勾的勾长

Young 图中看出. 按定义 (1-14), X_r 是 Young 图 $[\lambda]$ 的第 r 行第 1 列方格的一个直角勾的勾长 (hook length) [206]. 将 X_r 改记成第 1 列方格的勾长 h_{r1} , 则