

英 C. D. H. 奇泽姆 著



量子化学中的 群论方法

科学出版社

量子化学中的群论方法

(英) C. D. H. 奇泽姆 著

汪汉卿 王银桂 译

张乾二 陈英武 校



科学出版社

1981

内 容 简 介

本书为 D. P. Craig 及 R. McWeeny 主编的《理论化学丛书》中的第五卷, 主要介绍对称群和连续群在量子化学中的应用。全书共分十六章, 先介绍线性代数的基本知识, 然后重点介绍有限分子对称群的理论及其应用、置换对称性和对称群, 并应用对称群扼要地讨论不考虑自旋的量子化学问题, 详细介绍了连续群的理论及其表示, 连续群在简单体系的量子力学研究中的应用。书后有附录。

本书可供量子化学研究生、大专院校高年级学生和理论化学工作者参考。

C. D. H. Chisholm

GROUP THEORETICAL TECHNIQUES IN QUANTUM CHEMISTRY

Academic Press, 1976

量子化学中的群论方法

〔英〕C. D. H. 奇泽姆 著

汪汉卿 王银桂 译

张乾二 陈英武 校

贾仁编辑 白明珠

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1981 年 12 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1981 年 12 月第一次印刷 印张: 11

印数: 0001—6,550 字数: 248,000

统一书号: 13031·1672

本社书号: 2295·13—4

定价: 1.70 元

序

本书原为学习量子化学的研究生撰写,然而,那些不太熟悉更高深群论方法全貌的一般理论化学研究人员对其部分内容也会感兴趣的。为此,假定读者通晓量子力学的基本概念及其结果;至于数学知识,则仅假定读者只掌握初等微积分和矩阵理论的知识。学习本书所需要的其它数学知识将以专门章节加以介绍或提出参考资料。线性代数是学习本书所需数学知识最重要的方面,鉴于许多读者对此陌生,乃以整章篇幅介绍其原理,列为第二章,放在简单介绍对称性的一章之后。

第三、四和五章以直截了当方式介绍有限分子对称群理论及其某些应用。目前已有许多介绍这方面知识的书籍,故不对此作详论。第六章介绍置换对称性和对称群。本章和全书都不对普适定理作证明,因本书旨在通过例题来介绍群论的结果,以达到使读者能了解并运用各种定理的目的,而不是介绍在其它书刊中能找到的对这些定理的详细证明。第七章应用对称群简要地讨论无自旋的量子化学问题。专为化学家们详细介绍重要的连续群而撰写的书籍是不多的,我希望这种情况会从本书获得改善。因此第八和第九章介绍连续群的理论及其表示,首先应用根据置换对称性的观念,其次应用无穷小变换的概念。然后第十章介绍连续群在研究简单体系的量子力学研究中的应用。

第十一章简明叙述群论系统内包括自旋的情况。第十二章介绍与直积概念有关的重要而有用的各种偶合系数和再偶合系数。第十三章介绍有用的分支理论的结果。第十四章介

绍应用群论概念对多电子体系的状态进行分类。第十五章介绍亲态比理论，而最后一章专门介绍张量算符及其某些重要应用。由于已有许多优秀的介绍张量算符的书籍，因此在这最后一章中就不作详细介绍。

此外，书末还有二附录。附录 1 介绍优美而却有点抽象的李群及李代数的一般理论。许多读者可能满足于仅简单接受第九章所介绍李群和李代数的结果而忽视钻研本附录。然而，会有一些象我这样的读者发现，努力攻读此附录是值得的。附录 2 则为一些基本表的汇编。若将这些表排在正文中，则将影响阅读的连续性。（以下从略）

C. D. H. 奇泽姆

谢菲尔特，1975 年 9 月

目 录

第一章 分子对称群	1
1.1 分子的对称元素和对称变换	1
1.2 有限群和分子对称群	2
1.3 分子对称群的分类	8
第二章 线性代数基础	11
2.1 引言	11
2.2 线性空间	11
2.3 线性子空间	13
2.4 线性算符	15
2.5 不变子空间	17
2.6 对偶空间	18
2.7 同步和逆步	19
2.8 向量空间	21
2.9 向量的反变和共变分量	24
2.10 复向量	26
2.11 张量空间	28
2.12 度量张量	30
2.13 Hilbert 空间	31
2.14 代数	32
2.15 Euclid 三维空间	33
参考文献	37
第三章 群表示	39
3.1 对称群和线性空间	39
3.2 特征标	43
3.3 不可约表示	44

3.4	有限群的表示理论	45
3.5	群表示和量子力学	49
	参考文献	52
第四章	有限分子对称群的不可约表示	53
4.1	球谐函数	53
4.2	不可约表示的符号	57
4.3	S_n 群的不可约表示	57
4.4	D_n 群的不可约表示	60
4.5	八面体群 O 的不可约表示	63
	参考文献	67
第五章	不可约表示的应用	68
5.1	投影算符和分子轨道	68
5.2	直积	78
5.3	选择定则	81
5.4	分支规则	86
	参考文献	88
第六章	对称群	89
6.1	置换	89
6.2	分割和共轭类	91
6.3	Young 表	93
6.4	S_n 的标准不可约表示	100
6.5	标准 Young 算符	105
6.6	对偶表示	106
6.7	直积	107
6.8	外积表示	110
6.9	反对称化子	114
	参考文献	117
第七章	无自旋量子化学	118
7.1	多电子体系的自旋值	118
7.2	自旋函数的置换对称性	120

7.3	无自旋 Hamilton.....	123
7.4	无自旋形式的应用例子	125
	参考文献	127
第八章 连续群。不可约张量法.....		128
8.1	全线性群 $GL(M)$	128
8.2	特殊酉群 $SU(M)$	141
8.3	旋转群 $R(M)$	145
8.4	标量不变量	152
8.5	辛群 $Sp(M)$	154
8.6	直积	158
	参考文献	159
第九章 连续群。李代数法.....		160
9.1	单参数的变换李群	160
9.2	分子对称群 $\mathcal{C}_{\infty v}$ 和 $\mathcal{D}_{\infty h}$	167
9.3	不变积分	169
9.4	旋转群 $R(3)$	173
9.5	群 $SU(2)$	181
9.6	四维空间旋转群 $R(4)$	188
9.7	三维幺模酉群 $SU(3)$	193
	参考文献	196
第十章 简单体系的量子力学.....		198
10.1	谐振子	198
10.2	刚性转子	202
10.3	氢原子	202
	参考文献	205
第十一章 旋量和双值群.....		206
11.1	旋量的概念	206
11.2	双值群 \mathcal{C}_2^*	207
11.3	双值群 \mathcal{D}_2^*	209
11.4	八面体双值群 \mathcal{O}^*	210

参考文献	213
第十二章 直积和偶合系数	214
12.1 引言	214
12.2 两个角动量的偶合	214
12.3 表示的偶合	219
12.4 角动量的再偶合	224
12.5 表示的再偶合	230
参考文献	233
第十三章 子群和分支规则	235
13.1 引言	235
13.2 约化 $R^+(3) \rightarrow \mathcal{G}$ 的分支规则	235
13.3 约化 $SU(M) \rightarrow R(M)$ 的分支规则	238
13.4 约化 $SU(M) \rightarrow R(3)$ 的分支规则	240
13.5 约化 $R(M) \rightarrow R(3)$ 的分支规则	245
参考文献	246
第十四章 多电子状态的分类	248
14.1 原子体系的偶合方案	248
14.2 LS 偶合中的项	249
14.3 高位数	252
14.4 包含不等价电子的组态所产生的谱项	254
14.5 多重态结构	256
14.6 ij 偶合	256
14.7 分子谱项	261
14.8 多重态结构和 rr 偶合	263
参考文献	264
第十五章 亲态比	265
15.1 引言	265
15.2 主亲态比系数	267
15.3 无自旋形式中的亲态比系数	273
15.4 亲态比系数的因子分解	276

15.5	主态比系数的显示式	277
15.6	亲态比和分子组态	281
15.7	附亲态比系数	283
	参考文献	288
第十六章 张量算符分析		289
16.1	引言	289
16.2	不可约张量算符	289
16.3	Wigner-Eckart 定理	290
16.4	张量算符的积	292
16.5	矩阵元的简化	294
16.6	Coulomb 相互作用	296
16.7	N 个电子的原子状态的一级能量	300
	参考文献	306
附录 1. 李群理论中的一般结果		307
A1.1	李群和李代数	307
A1.2	李代数作为向量空间	309
A1.3	单或半单李代数的分类	310
A1.4	特定李代数的若干详细例子	317
A1.5	正则参数	319
A1.6	线性群的共轭类	320
A1.7	李代数和李群的表示	322
A1.8	$K^*(4)$ 的不可约表示	325
A1.9	$SU(3)$ 的不可约表示	326
A1.10	Casimir 算符	327
	参考文献	330
附录 2. 与态的分类有关的几个基本表		332
索引		336

第一章 分子对称群

1.1 分子的对称元素和对称变换

我们从考虑 H_2O 分子开始,该分子在图 1 中是用一组坐标轴标明,显然,这个分子具有对称性,因此,如果我们以 O 为定点,沿顺时针方向绕 Z 轴旋转分子 180° ,我们无法区别原子始态和终态的构型,那么,我们就说 Z 轴是一个对称元素,并旋转 180° 是一个对称变换。 H_2O 的其它对称变换显然是 YZ 面和 XZ 面的镜面反映。在每个原子保持不变的情况下,也存在着一般的对称变换,这叫做恒等变换,用 E 来标记。

上述的概念可以推广到任何分子体系。若把分子绕着给定的轴 ξ 顺时针旋转 $(2\pi/n)$ 角 (此处 n 是正整数),使得组成分子的原子保持恒等的构型,于是,称 ξ 轴为 n 重旋转轴,并用 $C_n(\xi)$ 来标记其变换。当 $n=1$ 时,即为恒等变换 E 。如果进行连续两次 C_n 变换,显然,可以得到分子的另一个对称变换,这种变换用 $C_n \cdot C_n = C_n^2$ 来标记。这样的手续可以重复进行下去,产生 $C_n^3, C_n^4, \dots, C_n^n = E$ 的对称变换。我们注意旋转的最小角度是用来表征轴的特性。当多于一个旋转对称轴时,那么具有最大 n 值的轴,则称为主轴,当只有一个主轴时,习惯上选择 Z 轴为主轴。

假定分子中的那些原子由平面 Π 进行镜面反映能产生一个恒等构型。用 $\sigma(\Pi)$ 标记这个对称变换,显然

$$\sigma^2(\Pi) = E$$

垂直于主轴的平面上的镜面反映常用 σ_h 标记,而通过主轴的平面上的镜面反映则用 σ_v 来标记,如果存在着垂直于主轴的

二重轴,且平面 Π 包含主轴又平分两个二重轴之间的交角,那么,这个平面的镜面反映是用 σ_d 来标记.

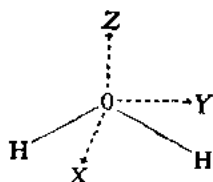


图1 水分子

有时存在着先作旋转 C_n , 后作反映 σ_h 的联合操作所组成的对称变换, 这种旋转-反映变换是用 $S_n = \sigma_h C_n$ 来标记的, 其中特别重要的是对称变换 S_2 . 明显地, 它相当于对称中心的反射, 写成 $I = S_2$.

正如我们立即要看到的, 一个非线性分子的全部对称变换的集合组成一个有限数学群. 因此, 考虑在有限群理论中的某些结果是有用的.

1.2 有限群和分子对称群

设 $\mathcal{G} = \{A, B, \dots\}$ 为 g 个抽象元素的集合, 在集合中定义了称为乘法的单结合律. 因此, \mathcal{G} 中任意两个元素 A, B 具有唯一乘积 $C = AB$. 如果下列条件是满足的话, 集合 \mathcal{G} 称为 g 阶群.

I. 封闭性 对于 \mathcal{G} 中每一指定元素对 A, B 的结合都属于 \mathcal{G} 中的唯一元素 C

$$C = AB$$

II. 结合律 若 A, B, C 是 \mathcal{G} 的任意三个元素, 则

$$(AB)C = A(BC) = ABC$$

III. 单位元素 \mathcal{G} 中含有一个称为单位元素或恒等元素的元素 E , 使得对于 \mathcal{G} 中的每一个元素 A 都有

$$AE = EA = A$$

IV. 逆元素 对应于 \mathcal{G} 的每一个元素 A , 都存在着 \mathcal{G} 的一个元素 B , 使得

$$AB = BA = E$$

常常用 A^{-1} 来标记 B
如果群中每两个元素满足

$$AB = BA$$

的附加性质,则这个群称为 Abel 群。

设 $\mathcal{G} = \{A, B, C, \dots\}$ 是一个分子全部对称变换的集合,我们定义一个结合律

$$C = AB \quad (1.2.1)$$

其意义是,运用变换 B 作用于分子,然后运用变换 A 作用的结果。注意到,虽然我们读 AB 是从左到右,我们运用变换的次序是颠倒的。显然,对于 \mathcal{G} 中的所有 A 和 B 来说,元素 C 是分子进一步对称变换,因而, C 是在 \mathcal{G}

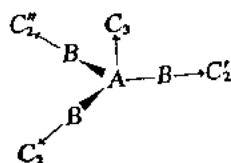


图2 AB_3 的旋转对称性

中。显然这是满足结合律的。在 \mathcal{G} 中我们总可以找到恒等变换 E , 而它是单位元素。最后, 在 \mathcal{G} 中有一个对称变换 A 必然存在另一个对称变换 A^{-1} , 它是 A 的逆作用, 因此, 每个对称变换有逆变换存在。因此一个分子的全部对称变换的集合就构成一个对称变换群, 称为分子对称群。

当所有的可能乘积 AB 是已知或能够被确定时, 那么, 一个有限群就完全确定了。这些积通常排列在一个称为群表的乘法表里。积 AB 是在 A 行和 B 列的交点上的元素。

当我们希望用一个例子来说明分子对称群的一般结果时, 常常用群 $\mathcal{G} = \{E, C_3, C_3^2, C_2, C_2', C_2''\}$, 此处 C_3, C_2, C_2' 和 C_2'' 在图2中表明。这个群是用 \mathcal{D}_3 标记, 它描述一个平面型 AB_3 分子的纯旋转对称变换。这样一个分子的完整对称群也必然包括镜面反映。用 (1.2.1) 型的关糸式得到 \mathcal{D}_3 的群表为

\mathcal{D}_3	E	C_3	C_3^2	C_2	C_2'	C_2''
E	E	C_3	C_3^2	C_2	C_2'	C_2''
C_3	C_3	C_3^2	E	C_2''	C_2	C_2'
C_3^2	C_3^2	E	C_3	C_2'	C_2''	C_2
C_2	C_2	C_2'	C_2''	E	C_3	C_3^2
C_2'	C_2'	C_2''	C_2	C_3^2	E	C_3
C_2''	C_2''	C_2	C_2'	C_3	C_3^2	E

常常是不必写出完整的群表。我们注意到群 \mathcal{D}_3 的全部元素可以用 C_3 和 C_2 的来表示。因此

$$\begin{aligned} C_3^2 &= C_3 \cdot C_3 & E &= C_3 \cdot C_3 \cdot C_3 \\ C_2' &= C_3 \cdot C_3 \cdot C_2 & C_2'' &= C_3 \cdot C_2 \end{aligned} \quad (1.2.2)$$

在这种情况下,元素 C_3 和 C_2 是称为生成元,而方程 (1.2.2) 称为定义关系式。

通常假设一个有限群的每个元素都可以用该群的子集中元素的乘积来表示,我们说群这个子集构成该群的一组生成元。因此,可以借助于独立生成元的集合(其结合律假设是成立的)以及一组定义关系式就足够把完整的群表造出来,所以可以确定一个群。

其次,我们考虑一个 g 阶的抽象群 \mathcal{G} 和一个含有 h 元素群 \mathcal{G} 的子集合 \mathcal{H} 。如果 \mathcal{H} 本身是一个群,其元素的结合律和 \mathcal{G} 同样,那么,我们说 \mathcal{H} 是 \mathcal{G} 的一个 h 阶子群。一个真子群是除了整个群 \mathcal{G} 本身或仅有单位元素组成的群以外的任何子群。一个重要定理说,一个有限群的一个子群的阶是该有限群的阶的一个因子。 \mathcal{D}_3 的子群是容易从该群表中划出的。因此 $\mathcal{C}_3 = \{E, C_3, C_3^2\}$ 是 \mathcal{D}_3 的一个 3 阶子群,而 $\mathcal{C}_2 = \{E, C_2\}$ 是 \mathcal{D}_3 的一个 2 阶子群。

若有一个群 \mathcal{G} 的一个元素 s 存在,使得

$$B = SAS^{-1}$$

那就是说群 \mathcal{G} 的元素 B 与群 \mathcal{G} 的元素 A 共轭。一个群的所有那些互为共轭的元素构成所谓共轭元素的类。对于 \mathcal{D}_3 群,我们十分直观地找到三个共轭元素的类,它们是

$$\mathcal{C}^{(1)} = \{E\} \quad \mathcal{C}^{(2)} = \{C_3, C_3^2\} \quad \mathcal{C}^{(3)} = \{C_2, C_2', C_2''\}$$

若 \mathcal{H} 是 \mathcal{G} 的一个子群,我们可以构成元素 AHA^{-1} 的集合,此处 A 是 \mathcal{G} 的一个固定元素,而 H 是 \mathcal{H} 的所有元素。可用 $A\mathcal{H}A^{-1}$ 来标记这个集合,它也是 \mathcal{G} 的一个子群。若对于 \mathcal{G} 群的所有元素 A ,我们有

$$A\mathcal{H}A^{-1} = \mathcal{H}$$

于是 \mathcal{H} 称为 \mathcal{G} 群的不变子群,因此 \mathcal{C}_3 是 \mathcal{D}_3 的一个不变子群,但 \mathcal{C}_2 则不是。不具备真不变子群的群称为单群,而不具备真 Abel 不变子群的群称为半单群,群 \mathcal{D}_3 既不是单群也不是半单群。

接着我们考虑图3所表明的分子,这个分子的对称变换显然是 E, C_2, σ_h 和 I 。这个对称群用 \mathcal{C}_{2h} 来标记。注

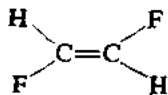


图3 反式二氟乙烯

意子群 $\mathcal{C}_2 = \{E, C_2\}$ 和 $\mathcal{C}_i = \{E, I\}$, 这些子群仅有恒等元素 E 是共同的,而 \mathcal{C}_2 的所有元素与 \mathcal{C}_i 的所有元素对易,并且因为 $\sigma_h = C_2I$, \mathcal{C}_{2h} 的任何元素都可以用 \mathcal{C}_2 与 \mathcal{C}_i 的元素的乘积来表示。通常我们说 \mathcal{G} 是子群 \mathcal{H}_1 和 \mathcal{H}_2 的直积,如果 \mathcal{H}_1 的所有元素与 \mathcal{H}_2 的所有元素对易, \mathcal{H}_1 和 \mathcal{H}_2 仅有恒等元素是共同的,且 \mathcal{G} 的每一个元素可以用 \mathcal{H}_1 的一个元素和 \mathcal{H}_2 的一个元素的乘积来表示。我们可写成 $\mathcal{G} = \mathcal{H}_1 \otimes \mathcal{H}_2$, 因此 $\mathcal{C}_{2h} = \mathcal{C}_2 \otimes \mathcal{C}_i$ 。

现在,我们考虑三个用数字1, 2和3来标记物体的全部置换的集合。置换(3次)的意思就是三个不同物体1, 2和3重排的操作,恒等操作 $1 \rightarrow 1, 2 \rightarrow 2, 3 \rightarrow 3$, 用 E 标

记: 转置 $1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 1, 3 \rightarrow 3$, 用 (12) 标记; 循环 $1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3, 3 \rightarrow 1$, 用 (123) 标记. 这六个置换 $\{E, (12), (23), (13), (123), (132)\}$ 的集合组成一个群, 叫做三个物体的对称群, 并用 \mathcal{S}_3 标记. 群表是容易得到的, 它是

\mathcal{S}_3	E	(12)	(13)	(23)	(123)	(132)
E	E	(12)	(13)	(23)	(123)	(132)
(12)	(12)	E	(132)	(123)	(23)	(13)
(13)	(13)	(123)	E	(132)	(12)	(23)
(23)	(23)	(132)	(123)	E	(13)	(12)
(123)	(123)	(13)	(23)	(12)	(132)	E
(132)	(132)	(23)	(12)	(13)	E	(123)

如果我们把 \mathcal{S}_3 的元素作如下改名: $E \leftrightarrow E, C_1 \leftrightarrow (12), C_2' \leftrightarrow (23), C_2 \leftrightarrow (13), C_3 \leftrightarrow (123), C_3' \leftrightarrow (132)$; 于是我们就得到 \mathcal{D}_3 的群表. 一般说来, 设 $\mathcal{G} = \{A, B, \dots\}$ 和 $\mathcal{G}' = \{A', B', \dots\}$ 是两个 n 阶的群, 如果在它们的元素之间能够建立起一一对应关系

$$A \leftrightarrow A', B \leftrightarrow B', \dots$$

这些群叫做同构的 ($\mathcal{G} \sim \mathcal{G}'$), 譬如象 $AB = C$, 则 $A'B' = C'$. 虽然同构群元素的本质可能有所差异, 但它们的结构显然是相同的. 任何与元素的特殊本质无关的关于 \mathcal{G}' 的性质对于 \mathcal{G} 也是同样成立的. 因此, \mathcal{S}_3 和 \mathcal{D}_3 是同构群; $\mathcal{S}_3 \sim \mathcal{D}_3$.

若两个群 \mathcal{G} 和 \mathcal{G}' 的元素之间不是一一对应 (因此 \mathcal{G} 的两个不同元素可能对应于 \mathcal{G}' 的同样元素), 且若 $AB = C$, 则 $A'B' = C'$, 虽然反之不成立, 那么, 我们说这种对应关系是同态的. 若一个群 \mathcal{G} 自身的元素存在一一对应关系, 其 \mathcal{G} 的每一个元素 A 与 \mathcal{G} 的唯一元素 A_i 联系, 这样使得 $(AB)_i =$

A, B_i , 于是我们称这对应关系为自同构. 特别是, 若 X 是 \mathscr{G} 的固定元素, 对于 \mathscr{G} 中的所有 A , 有着 $A \leftrightarrow X^{-1}AX$ 对应, 称为内自同构.

最后我们探讨一个很重要的结果, 称为 lagrange 定理. 设 \mathscr{H} 是一个 g 阶有限群 \mathscr{G} 的一个 h 阶子群, 这个定理说, h 是 g 的一个因子, 即

$$g = nh$$

我们称整数 n 为 \mathscr{G} 中 \mathscr{H} 的指数. 并且, 在 \mathscr{G} 中存在 n 个元素 Q_1, Q_2, \dots, Q_n 的集合, 这样使得 \mathscr{G} 可写成如下形式:

$$\mathscr{G} = \{Q_1\mathscr{H}, Q_2\mathscr{H}, \dots, Q_n\mathscr{H}\} \quad (1.2.3)$$

相对于 \mathscr{H} 来说, 我们称集合 $\{Q_i\mathscr{H}\}$ 为 \mathscr{G} 的第 i 个陪集. 对于由 (1.2.3) 式给定的某些元素 Q_i 来说, \mathscr{G} 的任意元素 R 可表示为

$$R = Q_i S \quad (1.2.4)$$

此处 S 是 \mathscr{H} 的一个元素.

我们取群 $\mathscr{G} = \mathscr{D}_3$ 作为实例. 定理的第一部分证明, 可以找到 2 阶和 3 阶的子群, 我们已经看到 \mathscr{C}_2 和 \mathscr{C}_3 就是这样的子群. 对于子群 $\mathscr{H} = \mathscr{C}_3$, 可以取 $E\mathscr{C}_3$ 和 $C_1\mathscr{C}_3$ 作为两个陪集. 因此

$$\mathscr{D}_3 = \{E\mathscr{C}_3, C_1\mathscr{C}_3\}$$

且 $Q_1 = E, Q_2 = C_1, \mathscr{D}_3$ 的元素可写成

$$E = Q_1E \quad C_3 = Q_1C_3 \quad C_3^2 = Q_1C_3^2$$

$$C_2 = Q_2E \quad C_2' = Q_2C_3 \quad C_2'' = Q_2C_3^2$$

对于子群 $\mathscr{H} = \mathscr{C}_2$, 三个陪集可取 $E\mathscr{C}_2, C_3\mathscr{C}_2$ 和 $C_3^2\mathscr{C}_2$, 因此

$$\mathscr{D}_3 = \{E\mathscr{C}_2, C_3\mathscr{C}_2, C_3^2\mathscr{C}_2\}$$

并在这种情况下

$$Q_1 = E \quad Q_2 = C_3 \quad Q_3 = C_3^2$$

因此 \mathcal{D}_3 的元素可写成

$$\begin{aligned} E &= Q_1 E & C_2 &= Q_1 C_1 \\ C_3 &= Q_2 E & C_2'' &= Q_2 C_1 \\ C_3' &= Q_3 E & C_2' &= Q_3 C_1 \end{aligned}$$

1.3 分子对称群的分类

各种分子对称群可按照分子本身含有对称变换的类型来分类, 分子对称群的第一个主类是具有一个唯一的对称主轴, 属于这类的群类型标记为 C_n , C_{nv} , C_{nh} , S_n , D_n , D_{nd} , \mathcal{D}_{nh} , 把它们详细列入表 1 中. 群 S_2 通常是用 C_i 来标记, 而群 C_{nh} 通常是用 C_n 来标记.

表 1 具有唯一主轴 (Z 轴) 的分子对称群

群	以对称变换表征
C_n	C_n
C_{nv}	C_n 和 σ_v
C_{nh}	C_n 和 σ_h
S_n	S_n
D_n	C_n 和 n 个 2 重轴 C_2 , C_2' , \dots 垂直于 C_n
D_{nd}	C_n , C_2 , C_2' , \dots 和 σ_d
\mathcal{D}_{nh}	C_n , C_2 , C_2' , \dots 和 σ_h

第二主类的分子对称群没有唯一的主轴, 而是有几个 $n > 2$ 的 n 重轴. 这些群最重要的 (至少对于我们的目的来说) 是立方体群 \mathcal{T} , \mathcal{O} , \mathcal{T}_d 和 \mathcal{O}_h , 它们的对称变换用图 4 来说明. 不难看出, 一个正八面体的面的中心可取作一个立方体的顶点, 反之, 对每个立方体可以使内含一个八面体, 其顶点是在立方体的面中心上. 由此得出, 如果一个立方体变换为自身, 那么, 一个八面体也变换为自身, 反之亦然. 因此立方体和正八面体的对称群是等同的. 在绝大多数情况下,

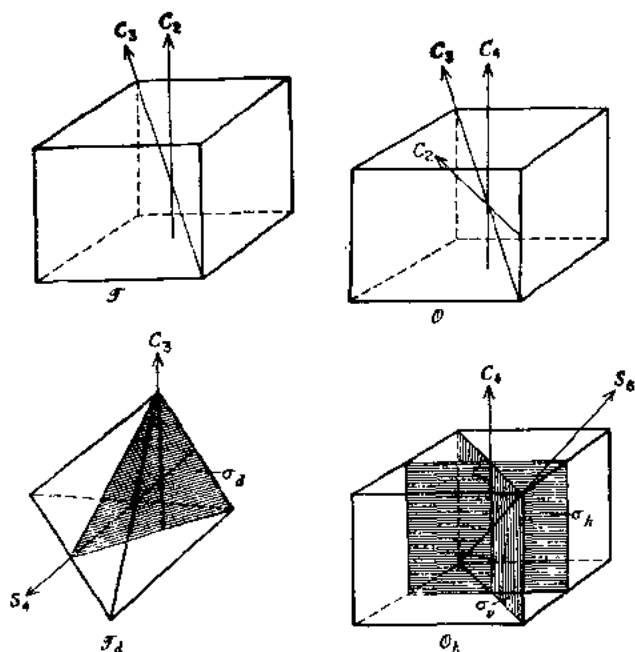


图 4 立方体群

考虑立方体比八面体方便。

通过验证各种分子对称的子群的对称变换，容易发现如

表 2 对称群为直积

$\mathcal{C}_{nh} = \mathcal{C}_n \otimes \mathcal{C}_2$	n 偶
$\mathcal{C}_{nh} = \mathcal{C}_n \otimes \mathcal{C}_2$	n 奇
$\mathcal{D}_{nh} = \mathcal{D}_n \otimes \mathcal{C}_2$	n 偶
$\mathcal{D}_{nh} = \mathcal{D}_n \otimes \mathcal{C}_2^{(1)}$	n 奇
$\mathcal{D}_{nd} = \mathcal{D}_n \otimes \mathcal{C}_2$	n 奇
$\mathcal{O}_h = \mathcal{O} \otimes \mathcal{C}_2$	

1) 原书是 \mathcal{C}_n ，有误——译者注。

表 2 所表明的直积关系。在分子对称群中有许多是同构，这也是明显的。一些同构群列于表 3。

表 3 同构的对称群

$D_{nd} \sim D_{2n}$	n 偶
$D_{2n} \sim D_{2n}$	
$C_{nv} \sim C_n$	
$T_d \sim O$	

分子对称群的第三类适合于线型分子。因为无论绕分子轴旋转任何角度都是一个对称变换，由此得出，至少有一个连续无限的对称变换。这样的连续群将在后面讨论。

第二章 线性代数基础

2.1 引言

在量子化学中我们通常遇到的方程是线性微分方程。线性微分方程意思是,如果 $\phi_1, \phi_2, \cdots, \phi_n$ 是方程的 n 个解,那么任意的线性组合

$$\phi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \cdots + c_n\phi_n$$

也是方程的一个解。因此,我们现在就要来研究线性代数。

2.2 线性空间

考虑从平面的一个点引出指向线段的全体。这样的指向线段称为面向量。平面上任意的两个向量 α 和 β 相加得出仍在这个平面上的向量

$$\gamma = \alpha + \beta$$

平面上任意向量 α 可乘上一个标量 c , 得到仍在此平面上的一个向量 $c\alpha$ 。我们说,平面构成一个线性空间。

其次,考虑二阶齐次线性微分方程的完备解。明显地,方程的任意两个解之和也是方程的一个解,且若把任意的解乘上一个标量 c 生成的函数也是方程的一个解。这些性质与平面向量的性质是等同的,因此,我们说方程的完备解构成一个线性空间。特别是,若 E 是某量子力学体系的一个二重简并能级,对应于 E 有两个本征函数 ϕ_1 和 ϕ_2 , ϕ_1 和 ϕ_2 的任意线性组合也是属于 E 的一个本征函数,并且我们说这样的线性组合的总和构成一个线性空间。

上述的意思可以推广如下。考虑向量 $\{\alpha, \beta, \gamma, \cdots\}$ 的

全体 \mathcal{L} 。我们假设这些向量可以相加在一起，也可以乘上一个任意标量 c 。对于 \mathcal{L} 中所有 α 和 β 来说，若 $(\alpha + \beta)$ 和 $c\alpha$ 是 \mathcal{L} 的向量，那么，我们说 \mathcal{L} 是一个线性空间。

当而且只有当，对于所有标量 c_i ，方程

$$c_1 e_1 + c_2 e_2 + \cdots + c_n e_n = 0$$

亦即

$$c_1 = c_2 = \cdots = c_n = 0$$

则称 \mathcal{L} 的向量 e_1, e_2, \cdots, e_n 的集合为线性无关。向量不是线性无关就叫做线性相关。如果我们在 \mathcal{L} 中最多可以找到 n 个线性无关向量 e_1, e_2, \cdots, e_n ，那么 \mathcal{L} 的任意向量 α 可表达为一个线性组合

$$\alpha = \alpha^1 e_1 + \alpha^2 e_2 + \cdots + \alpha^n e_n = (\alpha^1, \alpha^2, \cdots, \alpha^n) \quad (2.2.1)$$

我们说 \mathcal{L} 是一个 n 维线性空间，应该注意的是， α^i 的指标 i 是用作上标，而不是作为指数。

假如 α^i 和标量 c 是复数，于是我们说 \mathcal{L} 是一个复线性空间。若 α^i 和标量 c 是实数，那么 \mathcal{L} 是实线性空间。除非另作说明之外，下面所说的线性空间是假定为复线性空间。向量 e_1, e_2, \cdots, e_n 构成 \mathcal{L} 的一个基，换句话说， \mathcal{L} 是由基向量 e_1, e_2, \cdots, e_n 生成的。在基 e_1, e_2, \cdots, e_n 中标量 $\alpha^1, \alpha^2, \cdots, \alpha^n$ 称为 α 的分量。显然，基向量 e_1, e_2, \cdots, e_n 不是唯一的，因为任意 n 个线性无关向量可选择来生成空间。

如果我们采用惯例写法，把一组基向量当作行矩阵，而向量的分量当作列矩阵，于是，(2.2.1) 可写成矩阵表达式

$$\alpha = e a \quad (2.2.2)$$

其中

$$e = [e_1 e_2 \cdots e_n]$$

和

$$\alpha = \begin{bmatrix} \alpha^1 \\ \alpha^2 \\ \vdots \\ \alpha^n \end{bmatrix}$$

现假定 e'_1, e'_2, \dots, e'_n 是 \mathcal{L} 的第二个基, 便有

$$\alpha = \sum_{i=1}^n (\alpha^i) e_i = \sum_{j=1}^n (\alpha^j)' e'_j \quad (2.2.3)$$

此处 $(\alpha^j)'$ 是以 e'_1, \dots, e'_n 为基时 α 的分量. 显然, 基向量 e'_j 可以用基向量 e_k 线性地表达出来, 即

$$e'_j = \sum_{i=1}^n e_i a_{ij} \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (2.2.4)$$

实际上 (2.2.4) 本来就是第二个基的定义, 标量 a_{ij} 可看作是一个非奇异的 $n \times n$ 矩阵 \mathbf{A} 的元素. 于是以矩阵标记法可把 (2.2.4) 写为

$$\mathbf{e}' = \mathbf{e} \mathbf{A} \quad (2.2.5)$$

从 (2.2.3) 和 (2.2.4) 不难得出

$$\alpha^j = \sum_{i=1}^n a_{ji} (\alpha^i)' \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (2.2.6)$$

上述的方程组可写成矩阵形式

$$\alpha = \mathbf{A} \alpha' \quad (2.2.7)$$

正如后面将看到, 用 \mathbf{R} 表示是很方便的, 写成

$$\mathbf{R} = \mathbf{A}^{-1} \quad (2.2.8)$$

因此可得

$$\alpha' = \mathbf{R} \alpha \quad (2.2.9)$$

$$\mathbf{e}' = \mathbf{e} \mathbf{R}^{-1} \quad (2.2.10)$$

2.3 线性子空间

若在 \mathcal{L} 里存在有向量的一个子集合 \mathcal{M} , 而 \mathcal{M} 本身是

一个线性空间(其加和律和标量乘法律是与 \mathcal{L} 相同),这样我们称 \mathcal{M} 为 \mathcal{L} 的一个线性子空间. 在通常的三维空间 V 中, 平面 A 和直线 L 分别为二维和一维的线性子空间. 而且任意向量 V 可以用 A 中的一个向量及 L 中的一个向量之和唯一地表示出来.

一般说来, 假如 \mathcal{L} 的每一个向量 α 可以唯一地写成

$$\alpha = \beta + \gamma$$

的形式, 其中 β 为 \mathcal{L}_1 的向量, γ 为 \mathcal{L}_2 的向量, 那么, 我们说线性空间 \mathcal{L} 是两个子空间 \mathcal{L}_1 和 \mathcal{L}_2 的直和, 这个直和写成

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_1 \oplus \mathcal{L}_2, \quad (2.3.1)$$

若 e_1, e_2, \dots, e_{n_1} 是 n_1 维子空间 \mathcal{L}_1 的一个基, 而 $e_{n_1+1}, e_{n_1+2}, \dots, e_{n_1+n_2}$ 是 n_2 维子空间 \mathcal{L}_2 的一个基, 那么, 不难证明 $e_1, e_2, \dots, e_{n_1}, e_{n_1+1}, \dots, e_{n_1+n_2}$ 是 (n_1+n_2) 维空间 $\mathcal{L} = \mathcal{L}_1 \oplus \mathcal{L}_2$ 的一个基. 如果我们分别改变 \mathcal{L}_1 和 \mathcal{L}_2 的基为新基

$$e'_k = \sum_{i=1}^{n_1} c_i a_{ik} \quad k = 1, 2, \dots, n_1$$

和

$$e'_l = \sum_{j=n_1+1}^{n_1+n_2} c_j b_{jl} \quad l = n_1+1, \dots, n_1+n_2$$

于是 \mathcal{L} 的新基为

$$e'_k = \sum_{i=1}^{n_1+n_2} c_i c_{ik} \quad k = 1, 2, \dots, n_1+n_2$$

此处矩阵 $\mathbf{C} = [c_{ij}]$ 具有方块对角线形式

$$\mathbf{C} = \left[\begin{array}{c|c} \mathbf{A} & \mathbf{0} \\ \hline \mathbf{0} & \mathbf{B} \end{array} \right] \quad (2.3.2)$$

这个矩阵称为 **A** 和 **B** 的直和, 把 (2.3.2) 写为

$$\mathbf{C} = \mathbf{A} \oplus \mathbf{B}$$

我们也可建立两个线性空间 \mathcal{L}_1 和 \mathcal{L}_2 的直积 $\mathcal{L}_1 \otimes \mathcal{L}_2$. 假定 \mathcal{L}_1 是由 e_1, e_2, \dots, e_m 生成的 m 维空间, 而 \mathcal{L}_2 是由 f_1, f_2, \dots, f_n 生成的 n 维空间. 空间 $\mathcal{L}_1 \otimes \mathcal{L}_2$ 就被定义为由 mn 个积 $g_{ij} = e_i f_j (i = 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, n)$ 所生成的 mn 维空间. 如果我们分别改变 \mathcal{L}_1 和 \mathcal{L}_2 为新基

$$e'_i = \sum_{k=1}^m c_{ki} a_{ki} \quad i = 1, 2, \dots, m$$

和

$$f'_j = \sum_{l=1}^n f_l b_{lj} \quad j = 1, 2, \dots, n$$

于是 $\mathcal{L}_1 \otimes \mathcal{L}_2$ 的新基为

$$g'_{ij} = e'_i f'_j = \sum_{k,l} c_{ki} f_l a_{kl} b_{lj} = \sum_{k,l} g_{kl} a_{ki} b_{lj} \quad (2.3.3)$$

g_{kl} 和 g'_{ij} 之间变换矩阵的元素 $a_{ki} b_{lj}$, 这个矩阵称为 **A** 和 **B** 的直积, 用 $\mathbf{A} \otimes \mathbf{B}$ 来标记, 并得出

$$\mathbf{A} \otimes \mathbf{B} = \begin{bmatrix} a_{11} \mathbf{B} & a_{12} \mathbf{B} & \cdots & a_{1m} \mathbf{B} \\ a_{21} \mathbf{B} & & \cdots & a_{2m} \mathbf{B} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{m1} \mathbf{B} & & \cdots & a_{mm} \mathbf{B} \end{bmatrix} \quad (2.3.4)$$

2.4 线性算符

设 \mathcal{L} 是一个 n 维线性空间. 我们定义线性空间 \mathcal{L} 对其本身的一个映射 A , 通常是把 \mathcal{L} 的向量 α 与另一向量 β 联系起来, 向量 β 称为在 A 映射下 α 的像. 如果两个向量没有相同的像, 且若像向量是从一个而仅从一个向量映射产生的,

那么,我们说映射是一对一. 映射

$$A: \alpha \rightarrow \beta$$

可写为

$$\beta = \hat{A}\alpha \quad (2.4.1)$$

这里 \hat{A} 是一个算符,它作用于 \mathcal{L} 的向量 α 给出 \mathcal{L} 的向量 β , 如果对于 \mathcal{L} 的所有 α 和 β , 有

$$\begin{aligned} \hat{A}(\alpha + \beta) &= \hat{A}\alpha + \hat{A}\beta \\ \hat{A}(c\alpha) &= c\hat{A}\alpha \end{aligned} \quad (2.4.2)$$

这里 c 是一个标量,我们说 \hat{A} 是一个线性算符.

现设 e_1, e_2, \dots, e_n 是 \mathcal{L} 的一个基,即

$$\alpha = \sum_i \alpha^i e_i \quad \beta = \sum_i \beta^i e_i$$

和

$$\beta = \hat{A}\alpha = \sum_i \alpha^i (\hat{A}e_i)$$

向量 $\hat{A}e_i = e'_i$ 可认为形成了 \mathcal{L} 的一个新基,即

$$\sum_i \beta^i e_i = \sum_j \alpha^j (\hat{A}e_j) = \sum_j \alpha^j e'_j$$

依照 (2.2.4), 可写成

$$\sum_i \beta^i e_i = \sum_j \alpha^j \sum_k e_k a_{kj}$$

现基向量 e_i 是线性无关的,由此得出

$$\beta^i = \sum_j a_{ij} \alpha^j$$

这可写为矩阵符号

$$\beta = A\alpha \quad (2.4.3)$$

比较 (2.4.1) 和 (2.4.3), 允许我们把 A 作为一个以 e_i 为基的线性算符 \hat{A} 的 n 维矩阵表示. 如果我们用不同的基 e'_i , 它是把基 e_i 通过线性变换用矩阵 B 联系起来, 于是得 [用

(2.2.7)]

$$\mathbf{e}' = \mathbf{eB} \quad \alpha = \mathbf{B}\alpha' \quad \beta = \mathbf{B}\beta'$$

由此得出

$$\beta' = (\mathbf{B}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{B})\alpha' \quad (2.4.4)$$

因此, 线性算符 \hat{A} 的矩阵表示在不同基中是相互变换, 矩阵 \mathbf{A} 及其变换 $(\mathbf{B}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{B})$ 是被称为 \hat{A} 的等价表示, 由于它们的差别仅在于基的选择.

2.5 不变子空间

设 $\mathcal{A} = \{A_1, A_2, \dots\}$ 是一个 n 维线性空间 \mathcal{L} 对其本身的线性映射的集合, 尤其是这个集合可能构成一个映射群. 假设有一个 \mathcal{L} 的线性子空间 \mathcal{L}_1 存在, 这样使得在一个 \mathcal{L} 对 \mathcal{L} 的线性映射 $\mathcal{A} = \{A_1, A_2, \dots\}$ 的集合里, \mathcal{L}_1 的每个向量是映射于 \mathcal{L}_1 里的另外的向量. 当出现这种情况时我们就称 \mathcal{L}_1 是在 \mathcal{A} 集合下 \mathcal{L} 的不变子空间, 那么映射的集合 \mathcal{A} 也就是说是可约的. 如果不存在 \mathcal{L} 的不变子空间, 那么映射的集合 \mathcal{A} 就说是不可约的. 如果 \mathcal{L} 存在着第二个不变子空间 \mathcal{L}_2 , 使得

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_1 \oplus \mathcal{L}_2$$

那么就说映射的集合 \mathcal{A} 是可分解的或完全可约的¹⁾, 由 (2.3.2) 式可得出, 当 \mathcal{A} 是可分解的时, 所有矩阵表示 $\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \dots$ 可用 \mathcal{L} 的基向量的合适顺序以方块对角线形式来表示.

关于映射的集合 (或群) 的不可约性有两个很重要的结果, 我们只提出而不加以证明, 这两个结果合起来通常称为 Schur 引理 (见 Hamermesh, 1962).

1) 原书是完全不可约的, 有误——译者注.

I. 设 $\mathcal{A} = \{A_1, A_2, \dots\}$ 和 $\mathcal{B} = \{B_1, B_2, \dots\}$ 分别是在两个线性空间 \mathcal{L}_1 和 \mathcal{L}_2 中线性映射的两个不可约集合, 并设 \mathcal{L}_1 和 \mathcal{L}_2 的维数分别为 n 和 m . 考虑集合 \mathcal{A} 和 \mathcal{B} 的矩阵表示分别为 A_i 和 B_i , 如果有一个矩阵 C 存在, 使得

$$CA_i = B_i C \quad i = 1, 2, \dots$$

因此, 若不是 $C = 0$, 不然在 (2.4.4) 式的意义上说 \mathcal{A} 和 \mathcal{B} 是等价的, 在这种情况下, $n = m$.

II. 若一个矩阵 C 与一个不可约集合 \mathcal{A} 的全部矩阵 A_1, A_2, \dots 对易, 那么 C 就是单位矩阵乘一个系数 λI .

$$C = \lambda I \quad (2.5.1)$$

2.6 对偶空间

正象标量函数可以被定义的那样, 向量函数也是可以定义的, 特别是, 我们定义 ϕ 为 n 维线性空间的一个线性函数, 其性质为

$$\phi(\alpha + \beta) = \phi(\alpha) + \phi(\beta) \quad (2.6.1)$$

$$\phi(k\alpha) = k\phi(\alpha) \quad (2.6.2)$$

这里 α 和 β 是 \mathcal{L} 的向量, 而 k 是一个标量. 现在可以证明 (Jacobson, 1953) 全部线性函数 $\{\phi, \psi, \dots\}$ 的总体形成一个 n 维线性空间, 这个新的线性空间称为 \mathcal{L} 的对偶空间, 用 $\tilde{\mathcal{L}}$ 来标记. Jacobson (1953) 作了进一步证明

$$(\tilde{\mathcal{L}}) = \mathcal{L}$$

一个特别重要的线性函数为

$$\phi(\alpha) = c \quad (2.6.3)$$

这里 c 是一个标量. 这个线性函数实质上是 n 维空间 \mathcal{L} 对一维标量空间的映射. 若仁基 $\{e_i\}$ 中的 $(\alpha^1, \alpha^2, \dots, \alpha^n)$ 是 α 的分量, 于是

$$\alpha = \sum_i c_i \alpha^i \quad (2.6.4)$$

而且

$$\phi(\alpha) = \sum_i \phi(c_i) \alpha^i = \sum_i c_i \alpha^i = \alpha \quad (2.6.5)$$

其中

$$c_i = \phi(e_i) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.6.6)$$

显而易见, ϕ 是由标量 c_1, c_2, \dots, c_n 完全确定的. 实际上, 对应于定义为 (见 Jacobson, 1953)

$$\tilde{e}_i(e_j) = \delta_{ij} \quad (2.6.7)$$

的 \mathcal{L} 的对偶基 $\{\tilde{e}_i\}$, 我们可把 (c_1, c_2, \dots, c_n) 看成 ϕ 的分量. 这可说明如下. 如果

$$\phi = \sum_{i=1}^n \tilde{e}_i c_i \quad (2.6.8)$$

于是

$$\phi(e_i) = \sum_j \tilde{e}_j(e_i) c_j = c_i$$

那是与 (2.6.6) 式一致的.

从 (2.6.5) 式我们看到, 可以把 (2.6.3) 式用矩阵形式来表示

$$\tilde{\phi} \alpha = c \quad (2.6.9)$$

其中 $\tilde{\phi}$ 是矩阵

$$\tilde{\phi} = [c_1 c_2 \dots c_n]$$

而 c 是一个标量. 由于我们已经同意把一个向量的分量作为一个列矩阵, 并且仅行矩阵乘以列矩阵的积能给出一个标量, 因此 ϕ 的转置是必要的.

2.7 同步和逆步

设 e_1, e_2, \dots, e_n 为 n 维线性空间 \mathcal{L} 的一个基, 再设

e'_1, e'_2, \dots, e'_n 为 \mathcal{L} 的第二个基, 则得

$$e' = eA \quad (2.7.1)$$

若把一组变量 x_1, x_2, \dots, x_n 写成一个行矩阵 x , 在基改变 (2.7.1) 下其变换按照

$$x' = xA \quad (2.7.2)$$

我们说 x 变换与 e 是同步的。若把一组变量 $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ 写成一个列矩阵 a , 在基改变 (2.7.1) 下其变换按照

$$a' = A^{-1}a = Ra \quad (2.7.3)$$

我们说 a 变换与 e 是逆步的。变换 (2.7.2) 和 (2.7.3) 就说是逆步的。我们注意到逆步变换有不变式

$$x'a' = xAA^{-1}a = xa \quad (2.7.4)$$

标准的逆步律 (2.7.3) 是

$$\alpha'_i = \sum_j R_{ij} \alpha_j \quad (2.7.5)$$

写成与 (2.7.1) 同样的形式, 变成

$$e'_i = \sum_j R_{ij}^* e_j \quad (2.7.6)$$

这里 R^* 是 R 的逆步矩阵, 定义为

$$R^* = \tilde{R}^{-1} \quad (2.7.7)$$

根据 (2.2.9) 式, \mathcal{L} 中一个向量 a 的分量 α^i 的变换是逆步的, 我们说 α^i 生成一个反变集合, 或简而言之, \mathcal{L} 的向量是反变向量。

其次, 考虑对偶空间 $\tilde{\mathcal{L}}$ 的向量 ϕ 。由于 $\phi(a) = c$ 是一个标量, 由此得出, \mathcal{L} 的变换 A 诱导 $\tilde{\mathcal{L}}$ 的变换 B

$$\phi' = B\phi \quad (2.7.8)$$

这样使得

$$\tilde{\phi}' a' = \tilde{\phi} B A^{-1} a = c$$

而 $B = \tilde{A}$, 得

$$\tilde{\phi}' = \tilde{\phi}A \quad (2.7.9)$$

并由此得出 ϕ 的分量 c_i 变换是同步的。我们说 c_i 生成一个共变集合或 $\tilde{\mathcal{L}}$ 的向量是共变向量。对于反变向量，我们得

$$\alpha' = R\alpha \quad (2.7.10)$$

而对于共变向量

$$\phi' = R^{\#}\phi \quad (2.7.11)$$

相反，如果共变向量经过变换

$$\phi' = S\phi \quad (2.7.12)$$

那么，反变向量（在对偶空间里）经过逆步变换

$$\alpha' = S^{\#}\alpha \quad (2.7.13)$$

我们注意到，对于酉变换

$$R^{-1} = \tilde{R}^* = R^{\dagger} \quad (2.7.14)$$

因此

$$R^{\#} = R^* \quad (2.7.15)$$

对于正交变换

$$R^{-1} = \tilde{R} \quad (2.7.16)$$

于是

$$R^{\#} = R \quad (2.7.17)$$

2.8 向量空间

当在线性空间里定义标量积（内积）时，线性空间 \mathcal{L} 就成为向量空间。有时我们把线性空间称为仿射向量空间。在这样情况下，我们把向量空间叫做度量空间或酉空间或内积空间。在三维 Euclid 空间中，象向量的长度（大小）和向量间角度之类的概念定义是显然的。为了把这些概念推广到一般 n 维线性空间 \mathcal{L} ，那必需定义 \mathcal{L} 的度量积和标量积，这在下面可成功地做到。

我们把 \mathcal{L} 的每对向量 α 和 β 缔合为一个复数（标量），

并以 $\langle \alpha | \beta \rangle$ 标记它, 并称为 α 和 β 的标量积. 标量积 $\langle \alpha | \beta \rangle$ 总是可以定义的, 只要我们选择定义满足下面的公理:

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle^* \quad (2.8.1)$$

$$\langle \lambda_1 \alpha + \lambda_2 \beta | \gamma \rangle = \lambda_1^* \langle \alpha | \gamma \rangle + \lambda_2^* \langle \beta | \gamma \rangle \quad (2.8.2)$$

$$\langle \alpha | \alpha \rangle \geq 0 \quad \text{和} \quad \langle \alpha | \alpha \rangle = 0 \quad \text{当而且只有当} \quad \alpha = 0 \quad (2.8.3)$$

在 (2.8.2) 式中 λ_1 和 λ_2 是标量, 而 α, β, γ 是 \mathcal{L} 的任意三个向量, 量 $\langle \alpha | \alpha \rangle$ 称为 \mathcal{L} 的度量, 显然 $\langle \alpha | \alpha \rangle$ 是一个实数, 而量 $\sqrt{\langle \alpha | \alpha \rangle}$ 称为向量 α 的长度. 在实向量空间中, 两个非零向量之间的角度 ω 定义为

$$\cos \omega = \frac{\langle \alpha | \beta \rangle}{\sqrt{\langle \alpha | \alpha \rangle \langle \beta | \beta \rangle}} \quad (2.8.4)$$

在 n 维线性空间中, 定义标量积的最合适方法之一是考虑基向量的分量, 定义为

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_1 &= (1, 0, \dots, 0) \\ \varepsilon_2 &= (0, 1, 0, \dots, 0) \\ &\dots\dots\dots \\ \varepsilon_n &= (0, 0, \dots, 0, 1) \end{aligned} \right\} \quad (2.8.5)$$

现利用下式来定义在 \mathcal{L} 中的标量积

$$\langle \varepsilon_i | \varepsilon_j \rangle = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{若 } i = j \\ 0 & \text{若 } i \neq j \end{cases} \quad (2.8.6)$$

如果

$$\alpha = \sum_{i=1}^n a^i \varepsilon_i \quad \text{和} \quad \beta = \sum_{i=1}^n b^i \varepsilon_i$$

是 \mathcal{L} 的任意两个向量, 于是得

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \sum_{i=1}^n (a^i)^* b^i \quad (2.8.7)$$

和

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \sum_i |a^i|^2 \geq 0 \quad (2.8.8)$$

现设 e_1, e_2, \dots, e_n 为 \mathscr{L} 的任意基, 标量积可以用度量矩阵 \mathbf{G} 来定义, 其元素 g_{ij} 由

$$g_{ij} = \langle e_i | e_j \rangle \quad (2.8.9)$$

来给定.

如果 $\alpha = \sum_i \alpha^i e_i$ 和 $\beta = \sum_j \beta^j e_j$, 那么我们得

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \sum_{i,j} (\alpha^i)^* g_{ij} \beta^j \quad (2.8.10)$$

这可写为矩阵符号

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \tilde{\alpha}^* \mathbf{G} \beta = \alpha^* \mathbf{G} \beta \quad (2.8.11)$$

如果基向量 e_i 与向量 ε_i 是经过线性变换联系起来的, 即

$$e_i = \sum_k \delta_{ki} a_{ki} \quad (2.8.12)$$

于是得到

$$g_{ij} = \sum_k a_{ik}^* a_{kj} \quad \mathbf{G} = \mathbf{A}^* \mathbf{A} \quad (2.8.13)$$

如果向量 e_i 构成一个正交归一化基, 因而

$$\langle e_i | e_j \rangle = g_{ij} = \delta_{ij}$$

那么 $\mathbf{A}^* \mathbf{A} = \mathbf{I}$, 而矩阵 \mathbf{A} 是酉矩阵. 由此得出, 从一个正交归一化基过渡到另一个正交归一化基是用酉变换来完成的. 我们说的酉向量空间是当 $\mathbf{G} = \mathbf{I}$ 时.

其次, 考虑一个向量空间 \mathscr{L} 对其本身的线性映射是由线性算符 \hat{A} 得出的. 若 α 和 β 是 \mathscr{L} 的向量, 那么像向量是

$$\alpha' = \hat{A} \alpha \quad \beta' = \hat{A} \beta$$

进一步假设 $\mathbf{A} = [a_{ij}]$ 是 \hat{A} 的一个酉矩阵表示, 即

$$\alpha' = \mathbf{A} \alpha \quad \beta' = \mathbf{A} \beta$$

在基 $\{e_i\}$ 中, 可写成

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \alpha^\dagger \beta$$

$$\langle \alpha' | \beta' \rangle = (\alpha')^\dagger \beta' = \langle \hat{A}\alpha | \hat{A}\beta \rangle$$

由于 \mathbf{A} 是一个酉矩阵, 因此得出

$$\langle \hat{A}\alpha | \hat{A}\beta \rangle = \langle \alpha | \beta \rangle \quad (2.8.14)$$

满足 (2.8.14) 式的算符 \hat{A} 叫做酉算符。

现考虑 \mathcal{L} 的基改变为

$$\mathbf{e}' = \mathbf{e}\mathbf{A}$$

我们知道, \mathcal{L} 的一个向量 α 的分量 α^i 经逆步变换

$$\alpha' = \mathbf{A}^{-1}\alpha$$

若 α 和 β 是 \mathcal{L} 上的向量, \mathbf{e} 基的标量积是 [(2.8.11) 式]

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \alpha^\dagger \mathbf{G} \beta$$

• 基的标量积是

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \alpha'^\dagger \mathbf{G}' \beta'$$

此处 \mathbf{G} 有矩阵元

$$g_{ij} = \langle e_i | e_j \rangle$$

现在

$$\begin{aligned} g'_{ij} &= \left\langle \sum_k e_k A_{ki} \middle| \sum_l e_l A_{lj} \right\rangle \\ &= \sum_{k,l} A_{ki}^* g_{kl} A_{lj} = \sum_{k,l} A_{ik}^\dagger g_{kl} A_{lj} \end{aligned}$$

和

$$\mathbf{G}' = \mathbf{A}^\dagger \mathbf{G} \mathbf{A}$$

于是立即明白

$$\alpha'^\dagger \mathbf{G}' \beta' = \alpha^\dagger \mathbf{A}^{-1\dagger} \mathbf{A}^\dagger \mathbf{G} \mathbf{A} \mathbf{A}^{-1} \beta = \alpha^\dagger \mathbf{G} \beta$$

而且, 另外一个标量积表示式是恒等的, 它们必须恒等, 因为 $\langle \alpha | \beta \rangle$ 是与两个向量有关, 而与基无关的标量。

2.9 向量的反变和共变分量

我们已经看到线性空间存在有两种类型的向量, 即空间

本身的反变向量和对偶空间的共变向量(或反之亦然)。在这节我们将证明,当度量被定义后,结果线性空间成为一个向量空间,那么反变向量和共变向量之间存在一定联系。这意味着,对于一个向量空间仅包含一种类型的向量,它可以用分量的反变集合或者用分量的共变集合来描述。

设 \mathcal{L} 是一个 n 维向量空间, 并设 $\{e_i\}$ 是 \mathcal{L} 的一个基, 由 \mathcal{L} 的一个向量 α 为

$$\alpha = \sum_{i=1}^n \alpha^i e_i \quad (2.9.1)$$

我们已经看到, 分量 α^i 变换逆步于基向量, 称 α^i 为 α 的反变分量。

现考虑 n 个标量 $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ 的集合, 定义为

$$\alpha_j = \langle \alpha | e_j \rangle \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (2.9.2)$$

如果 $\{e'_j\}$ 是 \mathcal{L} 的第二个基, 使得

$$e'_j = \sum_k e_k a_{kj} \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (2.9.3)$$

因而, 在这个基中有

$$\alpha'_j = \langle \alpha | e'_j \rangle = \sum_k \alpha_k a_{kj} \quad (2.9.4)$$

因此标量 $\{\alpha_j\}$ 的集合变换同步于基向量, 那也是很清楚的。这个标量集合正象集合 $\{\alpha^i\}$ 一样完全确定了 α 。我们称 α_j 为 α 的共变分量。如果把 (2.9.1) 代替 (2.9.2), 我们发现

$$\alpha_j = \sum_i (\alpha^i)^* g_{ij} \quad (2.9.5)$$

式中如前所述

$$g_{ij} = \langle e_i | e_j \rangle$$

如果我们用 g^{ij} 标记矩阵 \mathbf{G}^{-1} 的元素, 那么从 (2.9.5) 发现

$$\alpha^j = \sum_i \alpha_i^* (g^{ij})^* \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (2.9.6)$$

现标量积 (2.8.10) 可以写成两种形式中的一种

$$\begin{aligned}\langle \alpha | \beta \rangle &= \sum_{i,j} (\alpha^i)^* g_{ij} \beta^j = \sum_j \alpha_j \beta^j \\ &= \sum_{i,j} \beta_i^* (g^{ij})^* \alpha_j\end{aligned}\quad (2.9.7)$$

度量矩阵 \mathbf{G} 显然有这样性质

$$\tilde{\mathbf{G}} = \mathbf{G}^* \quad (2.9.8)$$

在一个正交归一化基中 $g_{ij} = \delta_{ij}$, 并得

$$\alpha_i = (\alpha^i)^* \quad \alpha^i = \alpha_i^* \quad (2.9.9)$$

度量在这样基中为

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \sum_j \alpha_j \alpha^j = \sum_j |\alpha^j|^2 = \sum_j |\alpha_j|^2 \quad (2.9.10)$$

在许多应用场合下, 空间 \mathcal{L} 是一个实向量空间, 而

$$\mathbf{G}^* = \mathbf{G} = \tilde{\mathbf{G}} \quad (2.9.11)$$

当 \mathcal{L} 是实向量空间时, 从 (2.9.5), (2.9.6) 和 (2.9.7) 立即可得出这样关系式

$$\alpha_i = \sum_j g_{ij} \alpha^j \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.9.12)$$

$$\alpha^i = \sum_j g^{ij} \alpha_j \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.9.13)$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \sum_i \alpha_i \beta^i = \sum_{i,j} g_{ij} \alpha^i \beta^j = \sum_{i,j} g^{ij} \alpha_i \beta_j \quad (2.9.14)$$

在正交归一化基中, (2.9.12) 就简化为

$$\alpha_i = \alpha^i \quad (2.9.15)$$

甚至共变分量和反变分量之间也就没有区别了。这在初等向量分析中当然是最普遍的情况。

2.10 复向量

首先我们回顾, 一个向量的分量是用来描述向量与所给

定基的关系。当基改变时，分量也变化了，但向量是不变的，在向量空间中有第二个不变量，这就是标量积。

在 2.6 节中我们已经讨论线性空间的对偶，这里我们考虑酉向量空间 \mathcal{L} 的对偶。在 \mathcal{L} 空间中两个向量 α 和 β 的标量积为

$$\langle \beta | \alpha \rangle = \sum_{i=1}^n (\beta^i)^* \alpha^i = c \quad (2.10.1)$$

显然，它是 \mathcal{L} 对一维标量空间 c 的映射。如果把 (2.10.1) 与 (2.6.5) 对照，可见，其分量为 $(\beta^i)^*$ 的向量可看作在对偶空间中的一个向量，由此在酉向量空间中反变向量和共变向量之间的差别已经缩小到向量和它的复共轭之间的差别。相对于对偶基，这个复共轭向量的分量，就是向量的分量的复共轭。因此，如果

$$\alpha = \sum_i \alpha^i e_i$$

那么对偶或复共轭向量被定义为

$$\alpha = \alpha^* = \sum_i (\alpha^i)^* \tilde{e}_i$$

由于 $(\alpha^*)^* = \alpha$ ，即得

$$\alpha = \sum_i \alpha^i \tilde{e}_i^*$$

从而可写为

$$\tilde{e}_i = e_i^*$$

应该认识到，向量 α 和它的复共轭 α^* 是属于不同的空间。其中一个向量是在另一向量的对偶空间里。由于不存在一个空间的向量加到另一个空间的向量的定义，很清楚的，复向量本质上不同于复数。复向量一般不能分离成实和虚两部分，因为获得正常复变量的实部分的方法是取变量和它的共轭的

总和的一半。为此 Dirac (1958) 宁愿叫 α^* 为 α 的共轭虚向量, 他用刀 (ket) $|\alpha\rangle$ 来表示 α , 用刃 (bra) $\langle\alpha|$ 来表示 α^* 。

2.11 张量空间

设 \mathcal{L} 为一个 n 维线性空间, 并设 \mathcal{S} 为 \mathcal{L} 对其本身的线性映射的集合(或群)。当(在 \mathcal{L} 中)具有分量 $(\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$ 的共变向量在 \mathcal{S} 中的线性变换 \mathbf{R} 下, 按照

$$\alpha'_i = \sum_{j=1}^n R_{ij} \alpha_j \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.11.1)$$

变换时, 那么, 用 (2.7.13) 式 (在对偶空间 $\tilde{\mathcal{L}}$) 分量为 $(\alpha^1, \alpha^2, \dots, \alpha^n)$ 的反变向量变换需要按照

$$(\alpha^i)' = \sum_{j=1}^n R_{ij}^* \alpha^j \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.11.2)$$

这里 \mathbf{R}^* 是在 (2.7.7) 式所定义的逆步矩阵。如果 $\{\beta_i\}$ 和 $\{\beta^i\}$ 分别是 \mathcal{L} 和 $\tilde{\mathcal{L}}$ 的共变和反变向量分量的其它集合, 得到变换

$$\beta'_k = \sum_i R_{ki} \beta_i \quad (2.11.3)$$

$$(\beta^k)' = \sum_i R_{ki}^* \beta^i \quad (2.11.4)$$

我们现在考虑某些直积(外积或张量积), 这些积是 n^2 量的三种类型, 即为 $\alpha_i \beta_j$, $\alpha^i \beta^j$ 和 $\alpha_i \beta^j$ 。

顺便想要说明的是, 当 \mathcal{L} 不是简单的线性空间, 而是向量空间, 那么有时必须引用新型的积, 如 $\alpha_i^* \beta_i$, 这里集合 $\{\alpha_i^*\}$ 是经过复共轭变换律(见 McWeeny, 1963)

$$(\alpha_i^*)' = \sum_{j=1}^n R_{ij}^* \alpha_j^* \quad (2.11.5)$$

在下一章,我们将把线性空间与其对偶一起考虑,而无需考虑象(2.11.5)式的显变换,这是由于我们用酉基,并将四个变换律简化为两个。

从(2.11.1)和(2.11.3),得

$$\alpha'_i \beta'_k = \sum_{j,l} R_{ij} R_{kl} \alpha_j \beta_l \quad (2.11.6)$$

从(2.11.2)和(2.11.4),得

$$(\alpha^i)'(\beta^k)' = \sum_{j,l} R_{ij}^* R_{kl}^* \alpha^j \beta^l \quad (2.11.7)$$

从(2.11.1)和(2.11.4),得

$$\alpha'_i (\beta^k)' = \sum_{j,l} R_{ij} R_{kl}^* \alpha_j \beta^l \quad (2.11.8)$$

其次,考虑 n^2 个量 T_{ij} 的任意集合,它的变换律是(2.11.6),即

$$T'_{ik} = \sum_{j,l} R_{ij} R_{kl} T_{jl} \quad (2.11.9)$$

我们说,就 \mathcal{S} 的线性变换而论, n^2 个量 T_{ij} 构成一个二秩的共变张量的分量。所有这样的二秩张量的总体构成一个二秩的张量空间。类似情况, n^2 个量 T^{ij} 的任意集合其变换律是(2.11.7),即

$$(T^{ik})' = \sum_{j,l} R_{ij}^* R_{kl}^* T^{jl} \quad (2.11.10)$$

则对于 \mathcal{S} 它构成一个二秩的反变张量。 n^2 个量 T^i_j 的集合其变换律是(2.11.8),即

$$(T^i_j)' = \sum_{k,l} R_{ij} R_{kl}^* T^k_l \quad (2.11.11)$$

就 \mathcal{S} 线性变换而论,构成一个二秩的混合张量的分量。

上述概念容易被推广到一般情况,由此, n^r 个量 $T^i_1 \dots i_r$ 的变换律是

$$(T_{i_1 \cdots i_{r-s}}^{k_1 \cdots k_s})' = \sum_{l_1 \cdots l_s} R_{i_1 l_1} \cdots R_{i_{r-s} l_{r-s}} R_{k_1 l_1}^* \cdots R_{k_s l_s}^* T_{l_1 \cdots l_{r-s}}^{l_1 \cdots l_s} \quad (2.11.12)$$

就线性变换构成秩 r 的混合张量的分量。我们说张量为 $(s, r-s)$ 型的意思是, 它的反变秩是 s 而其变秩是 $r-s$ 。

2.12 度量张量

这一节我们要比较详细地考虑度量矩阵元的变换性质。

设 \mathcal{L} 是一个 n 维向量空间, 其度量矩阵元为

$$g_{ij} = \langle e_i | e_j \rangle \quad (2.12.1)$$

\mathcal{L} 中向量 α 的反变分量 $\{\alpha^i\}$ 经 (2.11.2) 变换, 而其变分量经 (2.11.1) 变换, 而这些变换是由基变化

$$e'_i = \sum_k e_k R_{k i}^* = \sum_k e_k \tilde{R}_{k i} \quad (2.12.2)$$

引起的。在基 $\{e'_i\}$ 中, 度量矩阵元为

$$g'_{ij} = \langle e'_i | e'_j \rangle \quad (2.12.3)$$

把 (2.12.2) 式代入 (2.12.3) 式导出变换律

$$\begin{aligned} g'_{ij} &= \left\langle \sum_k e_k \tilde{R}_{k i} \mid \sum_l e_l \tilde{R}_{l j} \right\rangle \\ &= \sum_{k, l} \tilde{R}_{k i}^* g_{kl} \tilde{R}_{l j} = \sum_{k, l} R_{i k}^* R_{j l} g_{kl} \end{aligned} \quad (2.12.4)$$

比较 (2.12.4) 和 (2.11.9) 表明, 除非向量空间是实空间, 否则度量矩阵元是不能生成一个二秩的共变张量的分量。在复向量空间中, 显然它可以引用 (2.11.5) 型的新变换把张量的涵义引伸到度量上去 (见 McWeeny, 1963)。

在实向量空间中, g_{ij} 生成一个叫做度量张量的二秩张量的共变分量。同样, 逆度量矩阵元 g^{ij} 生成度量张量的反变分量。在常规张量分析中, 称为缩减的过程是定义为给定张量

的秩约化为二。在这个过程中两个张量指数是令为相等，并对指数进行加和。因此 $g^{il}g_{lk}$ 生成一个四秩混合张量的分量。如果令 $l=j$ 并对 j 进行加和，得

$$\sum_j g^{ij}g_{jk} = \delta_k^i$$

而 Kronecker δ_k^i 是混合二秩张量。

2.13 Hilbert 空间

我们考虑一个实变量 x 的所有连续单值复函数 $f(x)$ 的总体 \mathcal{L} ， x 是定义在 $a \leq x \leq b$ 范围。我们进一步假设积分

$$\int_a^b |f(x)|^2 dx$$

存在。如果 $f(x)$ 和 $g(x)$ 是 \mathcal{L} 的任意两个函数，那么，可以证明，定义为

$$\langle f|g \rangle = \int_a^b f^*(x)g(x)dx \quad (2.13.1)$$

的标量积存在。由此得出函数的全体 \mathcal{L} 构成一个向量空间，这样的向量空间叫做 Hilbert 空间。现在，我们假设一个正交归一化函数 $\xi_1(x), \xi_2(x), \dots, \xi_n(x), \dots$ 的完全集合存在。由于函数是正交归一化的，我们得

$$\langle \xi_i|\xi_j \rangle = \int_a^b \xi_i^*(x)\xi_j(x)dx = \delta_{ij}$$

由于函数的集合假设为完备的，我们可以展开 \mathcal{L} 的任何向量 $f(x)$ 。如

$$f(x) = \sum_{i=1}^{\infty} f_i \xi_i(x)$$

此处 f_i 是标量。显然，我们可以把集合 $\{\xi_i(x)\}$ 看成 \mathcal{L} 的基向量，因此，Hilbert 空间就是无穷维向量空间的一个例

子。

明显地，我们可以把上述的概念推广到任意数目的变量的函数来组成 Hilbert 空间。在量子力学中出现的波函数就是 Hilbert 空间的向量。

现在考虑函数 $\phi_1(x), \phi_2(x), \dots, \phi_n(x)$ 的有限集合，其中 $\phi_i(x)$ 在 Hilbert 空间是一个向量。假定

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \int_a^b \phi_i^*(x) \phi_j(x) dx = \delta_{ij}$$

向量 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$ 是线性无关的，并生成 Hilbert 空间的 n 维子空间，在这个子空间中一般向量是

$$\phi(x) = \sum_{i=1}^n a_i \phi_i(x)$$

如果 $\phi(x) = \sum_{i=1}^n b_i \phi_i(x)$ 是子空间的另一个向量，于是

$$\langle \phi | \phi \rangle = \int_a^b \phi^*(x) \phi(x) dx = \sum_{i=1}^n a_i^* b_i$$

因而重新获得有限维向量空间的性质。

由 Hilbert 空间的向量组成的 n 维子空间的一个极其重要情况是由波函数给定的，而这些波函数是属于 n 重简并能量本征值。

2.14 代数

代数是一个线性空间，其中也是定义为乘法的二元运算，即空间任意两个向量结合生成该空间的第三个向量。

让我们讨论一个 g 阶的有限群。我们可采用 $R(a) = R_a$ 作为元素的标号，此处 a 是假定有 g 个数值 $a = 1, 2, 3, \dots, g$ 的一个参数。 a 的这些数值可以代表点，而且我们令点的集合为群流形 (group manifold)，形式上这个群流形可以看成

一个 g 维线性空间,而这个 g 维线性空间是由基向量 R_1, R_2, \dots, R_g 生成的. 这个空间中一般向量为

$$\alpha = \sum_{i=1}^g \alpha_i R_i$$

这里 α_i 是标量. 如果 $\beta = \sum_{j=1}^g \beta_j R_j$ 是该空间的第二个向量, 于是

$$\alpha\beta = \sum_{i=1}^g \sum_{j=1}^g \alpha_i \beta_j (R_i R_j)$$

由于 R_i 和 R_j 是群元素, 积 $R_i R_j$ 是一个群元素 R_k , 由此得出 $\alpha\beta$ 是 g 维空间的一个向量. 因此这个 g 维线性空间就是代数, 称它为群代数.

代数 \mathcal{A} 的一个子代数 \mathcal{B} 是 \mathcal{A} 的一个子空间, 这样使得子空间的任意两个向量当以乘法的二元运算结合时生成该子空间的另一个向量.

如果一个子代数 \mathcal{B} 有这样的性质, β 在 \mathcal{B} 中, 对于整个代数 \mathcal{A} 的任意元素 α 来说, $\alpha\beta$ 也是在 \mathcal{B} 中, 那么 \mathcal{B} 被称为 \mathcal{A} 的理想, 没有真理想的代数称为单代数.

如果线性空间 \mathcal{A} 是 \mathcal{B}_1 和 \mathcal{B}_2 的直和, 且若对 \mathcal{B}_1 的所有向量 α 和 \mathcal{B}_2 的所有向量 β 均满足 $\alpha\beta = 0$, 那么, 一个代数 \mathcal{A} 就可以用两个(或更多个)子代数 \mathcal{B}_1 和 \mathcal{B}_2 的直和来表示. 可写成 $\mathcal{A} = \mathcal{B}_1 \oplus \mathcal{B}_2$. 如果 \mathcal{B}_1 和 \mathcal{B}_2 是单子代数, 则 \mathcal{A} 称为半单代数.

2.15 Euclid 三维空间

在我们的所有观察到空间都是正常的 Euclid 空间. 我

1) 取书为 B , 有误——译者注.

们用 E_3 来标记这个空间, 显然地它是一个实三维向量空间, 其中总可以选择一个正交归一化基 $e = (e_1, e_2, e_3)$. 在这样的一个基向量中, 向量的共变和反变分量之间的区别已经消失了, 习惯上常用 r 来标记 E_3 的一个向量, 并写成

$$r = xe_1 + ye_2 + ze_3 \quad (2.15.1)$$

$$x = \langle r | e_1 \rangle \quad y = \langle r | e_2 \rangle \quad z = \langle r | e_3 \rangle \quad (2.15.2)$$

我们称 (x, y, z) 为 r 的笛卡儿分量, 或者说 (x, y, z) 是 E_3 的一个点 $P(x, y, z)$ 的笛卡儿坐标.

如果 R 是 E_3 对其本身的映射, 那么由 r 产生的像向量 r' 是由 (2.4.1) 给出, 如

$$r' = \hat{R}r = x'e_1 + y'e_2 + z'e_3 \quad (2.15.3)$$

因为

$$r' = \hat{R}(xe_1 + ye_2 + ze_3) = x(\hat{R}e_1) + y(\hat{R}e_2) + z(\hat{R}e_3)$$

则向量

$$e'_i = \hat{R}e_i \quad i = 1, 2, 3 \quad (2.15.4)$$

可认为生成 E_3 的一个新基. 若 \hat{R} 是酉的 (例如转动), 那么 $e' = (e'_1, e'_2, e'_3)$ 构成了一个正交归一化基向量的新集合 [见 (2.8.13)]. 因此, 得

$$r' = xe'_1 + ye'_2 + ze'_3 = x'e_1 + y'e_2 + z'e_3 \quad (2.15.5)$$

根据 (2.2.4) 式, 我们可用旧的基向量来表示新的基向量

$$e'_j = e_1A_{1j} + e_2A_{2j} + e_3A_{3j} \quad j = 1, 2, 3 \quad (2.15.6)$$

这里 A_{ij} 是矩阵 \mathbf{A} 的元素. 那很容易由 (2.15.6) 和 (2.15.4) 得出

$$\hat{R}e = e' = e\mathbf{A} \quad (2.15.7)$$

其次, 我们着重注意 E_3 的向量 r 的标量值函数 $\phi(r)$, 这样的函数叫做位置函数. 给定一个正交归一化基 e 和点 $P(x, y, z)$, 函数 $\phi(r) = \phi(x, y, z)$ 确定一个称之为在 P 点上函数 ϕ 的值的标量 ϕ_P , 例如函数

$$\phi(r) = \phi(x, y, z) = xy$$

为了清楚起见,我们配上基 e , 写成

$$\phi_P = \phi_e(r)$$

这里 r 是 P 的位置向量。

现讨论一个新的正交归一化基 e' , 点 P (假设固定在空间内) 的新坐标为 (x', y', z') , 其中

$$x' = \langle r | e'_1 \rangle \quad y' = \langle r | e'_2 \rangle \quad z' = \langle r | e'_3 \rangle$$

P 的位置向量 r 是

$$r = x'e'_1 + y'e'_2 + z'e'_3$$

而 ϕ_P 是函数 $\phi_e(r)$ 的值。现在可把新基 e' 和旧基 e 联系起来, 例如, 新基可由旧基绕 z 轴反时针方向旋转 45° 得到 (从坐标的原点看), 在这种情况下

$$e'_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(e_1 - e_2)$$

$$e'_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(e_1 + e_2)$$

$$e'_3 = e_3$$

位置向量 r 是

$$\begin{aligned} r &= \frac{1}{\sqrt{2}}(x - y)e'_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}(x + y)e'_2 + ze'_3 \\ &= x'e'_1 + y'e'_2 + z'e'_3 \end{aligned}$$

并且可见, 在新基中 $\phi(r) = xy$ 是

$$\phi_e(r) = x'y' = \frac{1}{2}(x^2 - y^2)$$

这个函数是与 xy 不同的函数。更普遍地, 当基变化时, 则有

$$\phi_e(r) \neq \phi_{e'}(r)$$

由于 ϕ_e 是个新函数, 我们用 ϕ_e' 来标记它, 并说在 E_3 中的变换

$$e' = \hat{R}e = eA \quad (2.15.8)$$

诱导出在标量值函数 ϕ_e 的空间中变换

$$\phi'_e(r) = \hat{R}\phi_e(r) = \phi_{e'}(r) \quad (2.15.9)$$

我们称 ϕ'_e 为变换函数。

另一方面，我们可认为 (x', y', z') 是相对于旧基 e 的新点 P 的坐标，在此情况下

$$\phi_P = \phi_e(r) = \phi_e(x, y, z) \quad (2.15.10)$$

$$\phi'_P = \phi_{e'}(r) = \phi_{e'}(x', y', z') \neq \phi_P$$

从此观点出发，我们保持 E_3 的固定基，而按照

$$r' = \hat{R}r = x'e_1 + y'e_2 + z'e_3 \quad (2.15.11)$$

变换向量。因此

$$\phi'_P = \phi_e(r') = \phi_e(\hat{R}r) \quad (2.15.12)$$

我们也可以借助于算符 \hat{R} ，同时变换 E_3 的向量和基，因为

$$r' = xe'_1 + ye'_2 + ze'_3$$

可知

$$\phi'_P = \phi_{e'}(r') = \phi_e(r) = \phi_P \quad (2.15.13)$$

并在变换点上的变换函数的值是与初始点的初始函数的值相同，即

$$\phi_e(r) = \phi_{e'}(r') = \phi_{e'}(\hat{R}r) = \phi'_e(\hat{R}r) = \hat{R}\phi_e(\hat{R}r) \quad (2.15.14)$$

当 r 是用 $\hat{R}^{-1}r$ 代替时，可得关系式

$$\hat{R}\phi_e(r) = \phi_e(\hat{R}^{-1}r) \quad (2.15.15)$$

现假定变换是旋转，并且我们将涉及旋转基和旋转函数。考虑三个基本函数

$$\begin{aligned} X &= X_e(r) = x = \langle e_1 | r \rangle \\ Y &= Y_e(r) = y = \langle e_2 | r \rangle \\ Z &= Z_e(r) = z = \langle e_3 | r \rangle \end{aligned} \quad (2.15.16)$$

旋转函数是由 (2.15.9) 给出

$$\begin{aligned}\hat{R}X_e(r) &= X_e(r) = \langle e'_1 | r \rangle \\ \hat{R}Y_e(r) &= Y_e(r) = \langle e'_2 | r \rangle \\ \hat{R}Z_e(r) &= Z_e(r) = \langle e'_3 | r \rangle\end{aligned}\quad (2.15.17)$$

由 (2.15.16) 式, 我们容易求得

$$\hat{R}[XYZ] = [XYZ]\mathbf{A} \quad (2.15.18)$$

并且这些函数是同步变换的。由此得出, 当把 x, y, z 视为三个位置函数时, 它们一般说来并不象一个向量的分量那样变换 (见 McWeeny, 1963)。

旋转函数也可由 (2.15.15) 来定义, 因此

$$\hat{R}X_e(r) = X_e(\hat{R}^{-1}r) = \langle e_i | \hat{R}^{-1}r \rangle \quad (2.15.19)$$

对于旋转, 由于 $\mathbf{A}^{-1} = \tilde{\mathbf{A}}$ 和基 e 是正交归一化的, 可以直接证明 (2.15.19) 与 (2.15.17) 是相同的。

我们经常要求算符 \hat{R} 对两个位置函数的积的作用。如果 ϕ 和 ϕ 是函数空间的任意两个向量, 可从 (2.15.15) 式中得出

$$\hat{R}[\phi_e(r)\phi_e(r)] = [\hat{R}\phi_e(r)][\hat{R}\phi_e(r)] \quad (2.15.20)$$

特别地若 $\phi_e = X_e = x$ 和 $\phi_e = Y_e = y$, 即可得

$$\begin{aligned}\hat{R}(xy) &= (\hat{R}x)(\hat{R}y) = (xA_{11} + yA_{21} \\ &\quad + zA_{31})(xA_{12} + yA_{22} + zA_{32})\end{aligned}\quad (2.15.21)$$

这里 A_{ij} 是在 (2.15.18) 出现的矩阵 \mathbf{A} 的元素。如果我们绕 z 轴旋转 45° , 即可求得

$$\hat{R}(xy) = \frac{1}{2}(x^2 - y^2)$$

这与我们把 xy 作为一个单位置函数所得的结果一样。

参 考 文 献

- [1] Dirac, P. A. M. (1958), "The Principles of Quantum Mechanics", Oxford, Chapter 1.
- [2] Hamermesh, M. (1962), "Group Theory and its Application to

- Physical Problems'', Addison-Wesley, Chapter 3.
- [3] Jacobson, N. (1953), ''Lectures in Abstract Algebra'', Vol. II, Van Nostrand, Chapter 2.
- [4] McWeeny, R. (1963), ''Symmetry'', Pergamon, Chapters 7 and 8.

第三章 群 表 示

在第一章中我们用几何操作推导出对称变换,在这章我们给对称变换以代数意义. 所需要的数学工具是线性代数,这已在第二章讨论过了.

3.1 对称群和线性空间

设 $\mathcal{G} = \{A, B, \dots, R, S, \dots\}$ 是一个对称变换群,而设 \mathcal{L} 是向量的一个 n 维线性空间. 现在我们考虑一个与 \mathcal{G} 的每个元素 R 有关的线性算符 \hat{R} , 它是 \mathcal{L} 对自身的映射. 如果 e_1, e_2, \dots, e_n 是 \mathcal{L} 的一个基, 而 \hat{R} 是一个线性算符, 那么, 正如我们已经证明过的那样, \mathcal{L} 的新基给定为

$$e'_i = \hat{R}e_i \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (3.1.1)$$

上式可写成矩阵表示式

$$\mathbf{e}' = \mathbf{e}\mathbf{R} \quad (3.1.2)$$

\mathcal{L} 中任何固定向量 α 的分量 α^i 经过反变变换[见 (2.2.9)]

$$\alpha' = \mathbf{R}^{-1}\alpha \quad (3.1.3)$$

\mathcal{L} 中的向量看作是不变的, 而 (3.1.3) 给出在两个基 e'_i 和 e_i 中 α 的分量间的关系式.

现在我们对变换向量作如下定义. 让我们讨论在 \mathcal{L} 中向量随着基的变换. 因此, 当

$$e'_i = \hat{R}e_i$$

即得

$$\bar{\alpha} = \hat{R}\alpha \quad (3.1.4)$$

变换向量 $\bar{\alpha}$ 是一个新向量, 其分量对于基 e_i 为 α^i . 由于向量

和基同时变化,显然,在变换基中向量 α 必须与在初始基中的向量 α 有着同样的分量. 因此,用矩阵表示

$$\bar{\alpha} = e' \alpha = e R \alpha = e \bar{\alpha} \quad (3.1.5)$$

并且相对于固定基 e 的变换向量的分量由下式给出:

$$\bar{\alpha} = R \alpha \quad (3.1.6)$$

应注意, $\bar{\alpha}$ 和 α' 是十分不同的,因此, α' 和 α 指的是同样的向量 α , 而 $\bar{\alpha}$ 指的是一个新向量 $\bar{\alpha}$.

可以十分直接地证明,算符的集合 $\{\hat{A}, \hat{B}, \dots, \hat{R}, \hat{S}, \dots\}$ 生成一个群,它与 \mathcal{G} 有相同的结构. 因此,如果 $RS = T$, 则 $\hat{R}\hat{S} = \hat{T}$, 并且我们说,算符群形成对称变换群的一个实现. 当 \mathcal{L} 中的基 e 被定义后,算符可用它们的矩阵表示来描述. 对于 \mathcal{L} 的任何向量 α , 若 $\hat{R}\hat{S} = \hat{T}$, 则

$$\hat{R}\hat{S}\alpha = \hat{R}eSa = \hat{R}eSa = eRSa = \hat{T}\alpha = \hat{T}e\alpha = eT\alpha$$

并且

$$RS = T$$

因此,矩阵 $\{A, B, \dots, R, S, \dots\}$ 的群与 \mathcal{G} 有相同的结构,我们说 \mathcal{G} 对 $n \times n$ 矩阵群的同态映射给出一个 \mathcal{G} 的 n 维矩阵表示 Γ . 这线性空间 \mathcal{L} 称为表示空间. 当

$$\hat{R}e = eR = e\Gamma(R) \quad (3.1.7)$$

因此, $\Gamma(R)$ 是在表示 Γ 中 R 的矩阵表示. 当我们需要考虑分量时,显然,必须用 (3.1.6) 式而不用 (3.1.3) 式. 因此

$$\hat{R}\alpha = \Gamma(R)\alpha \quad (3.1.8)$$

我们说,向量 e_1, e_2, \dots, e_n 形成 Γ 的一个基而分量 $\alpha^1, \alpha^2, \dots, \alpha^n$ 荷载 Γ .

真实矩阵当然与 \mathcal{L} 的基的选择有关. 不同的基给出一个等价矩阵表示,而等价表示不应该认为是有区别的 [见 (2.4.4)].

显然,我们希望彻底固定表示矩阵. 这个在分子对称群

的情况下是可以做得到的,如开始取表示空间 \mathcal{S} 为 E_1 。我们用右手笛卡儿坐标系来定义一个标准矩阵表示,在这坐标系中主轴是 Z 轴。在立方群的情况下, Z 轴是穿过立方体的面。

考虑一个具有单主轴的分子,在该分子中嵌入一组正交归一化基向量 e_1, e_2, e_3 , 并使得 e_3 是在主轴方向。任何对称变换都可用一个线性算符作用于基向量的效果来描述。当把基向量顺时针方向绕 Z 轴旋转 θ 角,很容易发现

$$\hat{R}e_1 = e'_1 = e_1 \cos \theta + e_2 \sin \theta$$

$$\hat{R}e_2 = e'_2 = -e_1 \sin \theta + e_2 \cos \theta$$

$$\hat{R}e_3 = e'_3 = e_3$$

式中 \hat{R} 是相当于旋转的算符。写成矩阵符号,可得

$$e' = \hat{R}e = eR \quad (3.1.9)$$

式中

$$R = \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.1.10)$$

对于一般的对称变换 R , 可把 (3.1.9) 写成

$$\hat{R}e = e\Gamma(R) \quad (3.1.11)$$

我们说向量 e_1, e_2, e_3 形成 R 的标准三维表示 Γ 的一个基。表示 R 的矩阵是 $\Gamma(R)$ 。三个线性无关函数 ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 的任意集合,如其变换是按照

$$\hat{R}[\phi_1 \phi_2 \phi_3] = [\phi_1 \phi_2 \phi_3] \Gamma(R) \quad (3.1.12)$$

对于矩阵表示 Γ 而言,它构成一个标准基。

当 R 是对称变换 $C_n(Z)$ 时,在 (3.1.10) 式中,可得 $\theta = (2\pi/n)$, 并且 $C_n(Z)$ 的标准矩阵表示为

$$\Gamma(C_n(Z)) = \begin{bmatrix} \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) & -\sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) & 0 \\ \sin\left(\frac{2\pi}{n}\right) & \cos\left(\frac{2\pi}{n}\right) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.1.13)$$

对于 $n = 3$, 得

$$\Gamma(C_3(Z)) = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.1.14)$$

在标准基 e_1, e_2, e_3 中, 对称变换 $C_2(X)$ 很容易证明有一个矩阵表示为

$$\Gamma(C_2(X)) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (3.1.15)$$

如果我们考虑群 \mathscr{D}_3 , 那么, 变换 C_3^1, C_2', C_2'' 的标准矩阵表示可以从定义关系式(1.2.2)以及(3.1.14)和(3.1.15)得到. 因此, 向量 e_1, e_2, e_3 组成 \mathscr{D}_3 群的一个标准三维矩阵表示 Γ 的一个基. 这个表示全部给出

$$\Gamma: \begin{matrix} E & C_3 & C_3^1 \end{matrix}$$

$$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

(3.1.16)

$$\begin{array}{ccc}
 C_1 & C'_1 & C''_1 \\
 \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}
 \end{array}$$

3.2 特征标

如果我们在表示空间 \mathscr{L} 用不同的基,于是,依据 (2.44) 式,矩阵表示 $\Gamma(\mathscr{L})$ 是由一个等价矩阵表示取代。如果变换 R 是由矩阵 $\Gamma(R)$ 来表示,那么,等价表示 R 是由矩阵

$$\Gamma'(R) = \Delta \Gamma(R) \Delta^{-1}$$

来表示,这里矩阵 Δ 指的是 \mathscr{L} 的基变化。

矩阵 $\Gamma(R)$ 的迹叫做 R 在表示 Γ 中的特征标,并用 $\chi(R)$ 标记。因此,如果 $[\Gamma_{ij}(R)]$ 是一个 $n \times n$ 矩阵,则

$$\chi(R) = \sum_{i=1}^n \Gamma_{ii}(R) \quad (3.2.1)$$

不难证明,在等价表示中对应元素的特征标是相同的。因此在坐标变换下其特征标是不变的,因而它表征了所有等价表示的集合。还可以十分直截了当地证明,在给定表示中共轭类的所有类元素有相同的特征标。除非我们涉及到的是基向量的特殊变换性质,我们可用列出各个共轭类中一个元素特征标的表来描述矩阵表示。若群的类数目是 k ,则对于各个矩阵表示 $\Gamma^{(i)}$, 得出一组特征标 $(\chi_1^{(i)}, \chi_2^{(i)}, \dots, \chi_k^{(i)})$, 这组特征标可看成 k 维线性空间的向量 $\chi^{(i)}$ 。

对于 \mathscr{D}_3 的表示 (3.1.16), 得出特征标

$$\begin{array}{ccc} E & 2C_3 & 3C_2 \\ \Gamma & 3 & 0 & -1 \end{array} \quad (3.2.2)$$

符号 $2C_3$ 表示类 $\{C_3, C_3^2\}$ 等等。

3.3 不可约表示

在上一节我们构成了群 \mathcal{D}_3 的三维表示 Γ ，在这里表示空间 \mathcal{L} 就是 E_3 。如果检验 (3.1.16) 的矩阵，可以看到，对于所有群元素，向量 e_1 和 e_2 在它们中间变换，而 e_3 是不变的。因此，按照 2.5 节，由 (e_1, e_2) 生成的空间 \mathcal{L}_1 在表示空间里是一个不变子空间。类似地，由 e_3 生成的空间 \mathcal{L}_2 是 \mathcal{L} 的一个不变子空间。因为

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_1 \oplus \mathcal{L}_2$$

而矩阵 Γ 的群是可分解的，所谓表示 Γ 是可分解的，并可以把它表示为一个一维表示 $\Gamma^{(1)}$ 和一个二维表示 $\Gamma^{(2)}$ 的直和。

$$\Gamma = \Gamma^{(1)} \oplus \Gamma^{(2)}$$

从 (3.1.16) 式表示 $\Gamma^{(1)}$ 和 $\Gamma^{(2)}$ 给定为

$$\begin{array}{cccccc} E & C_3 & C_3^2 & C_2 & C_4 & C_4^3 \\ \Gamma^{(1)}: [1] & [1] & [1] & [-1] & [-1] & [-1] \end{array} \quad (3.3.1)$$

$$\Gamma^{(2)}: \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \quad (3.3.2)$$

一般说来，设 Γ 是一个群 \mathcal{G} 的 n 维矩阵表示，其中表示空间是 \mathcal{L} 。如果 \mathcal{L} 中存在一个 m 维不变子空间，那么我们就说 Γ 是一个可约表示。另一方面，若 \mathcal{L} 中没有固有的不变子空间，则 Γ 叫做一个不可约表示 (IR)。假设表示空间 \mathcal{L} 能够写成两个或更多个不变子空间 $\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2, \dots, \mathcal{L}_n$ 的直

和。进一步假设每个 \mathcal{L}_i 是 \mathcal{G} 的一个不可约表示 $\Gamma^{(i)}$ 的表示空间。我们说，由 $\mathcal{L} = \mathcal{L}_1 \oplus \mathcal{L}_2 \oplus \cdots \oplus \mathcal{L}_n$ 导出的表示 Γ 是可分解为不可约表示的直和。

$$\Gamma = \Gamma^{(1)} \oplus \Gamma^{(2)} \oplus \cdots \oplus \Gamma^{(n)}$$

矩阵 $\Gamma(R)$ 是可表示为方块对角线形式 [见 (2.3.2)]

3.4 有限群的表示理论

在这一节里我们从有限群的表示理论搜集最重要的结果 (例如, 见 Hamermesh, 1962)。

I. 有限群的不可约表示 (非等价) 的数目是有限的。特别是群中共轭元素类的数目是准确地等于不可约表示的数目。

因此, \mathcal{D}_3 群有三个共轭类, 所以恰好有三个不可约表示。

II. 由 I 我们有一组不可约表示 $\Gamma^{(1)}, \Gamma^{(2)}, \dots, \Gamma^{(k)}$, 设这些不可约表示的维数分别是 n_1, n_2, \dots, n_k , 若 g 是群的阶, 则

$$n_1^2 + n_2^2 + \cdots + n_k^2 = g \quad (3.4.1)$$

若 g 不是太大的话, 方程是可以得出正整数解, 而由此得到不可约表示的可能维数。

就 \mathcal{D}_3 而言, 可有

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = 6$$

而其解为 $n_1 = 1, n_2 = 1$ 和 $n_3 = 2$, 也就是说有两个一维不可约表示和一个二维不可约表示, 其中一个一维不可约表示是恒等表示, 在此表示中每个群元素都是单位 1×1 矩阵, 所有的群都具有恒等表示。 \mathcal{D}_3 的另一个一维不可约表示显然是 (3.3.1) 的 $\Gamma^{(1)}$ 。

III. 有限群的每一个表示是等价于一个酉矩阵表示。

IV. 有限群的每一个可约表示都是可分解的。

V. 考虑一个有限群 \mathcal{G} 的所有非等价的酉不可约表示 $\Gamma^{(\mu)}$ 。设 $\Gamma_{ij}^{(\mu)}(R)$ 是群元素 R 的矩阵表示 $\Gamma^{(\mu)}(R)$ 中第 ij 个元素, 若 \mathcal{G} 是 g 阶, 则

$$\sum_R \Gamma_{ij}^{(\mu)}(R) \Gamma_{lm}^{(\nu)*}(R) = \left(\frac{g}{n_\mu}\right) \delta_{\mu\nu} \delta_{ij} \delta_{lm} \quad (3.4.2)$$

式中 n_μ 是 $\Gamma^{(\mu)}$ 的维数。

VI. 若 $\chi^{(\mu)}(R)$ 是不可约表示 $\Gamma^{(\mu)}$ 中 R 的特征标, 于是

$$\sum_R \chi^{(\mu)}(R) \chi^{(\nu)*}(R) = g \delta_{\mu\nu} \quad (3.4.3)$$

再者, 若 \mathcal{G} 有 k 类共轭元素, 并且若 g_i 是在第 i 类中元素的数目, 则

$$\sum_{i=1}^k g_i \chi_i^{(\mu)} \chi_i^{(\nu)*} = g \delta_{\mu\nu} \quad (3.4.4)$$

式中 $\chi_i^{(\mu)}$ 是第 μ 个不可约表示第 i 类任何元素的特征标。在这点上通过某些例子将有助于来弄清上述的结果。我们将立即证实由 (3.3.2) 给出的 $\Gamma^{(2)}$ 是 \mathcal{D}_3 的二维不可约表示。考虑 (3.4.2) 并取 $\mu = \nu = 2$, $i = j = l = m = 1$, 得

$$\begin{aligned} \sum_R \Gamma_{11}^{(2)}(R) \Gamma_{11}^{(2)}(R) &= 1 \cdot 1 + \left(-\frac{1}{2}\right) \left(-\frac{1}{2}\right) \\ &+ \left(-\frac{1}{2}\right) \left(-\frac{1}{2}\right) + 1 \cdot 1 \\ &+ \left(-\frac{1}{2}\right) \left(-\frac{1}{2}\right) + \left(-\frac{1}{2}\right) \\ &\times \left(-\frac{1}{2}\right) = 3 = \frac{6}{2} \end{aligned}$$

并且 (3.4.2) 式已满足了。对于 $\mu = 1$, $\nu = 2$ 和 $i = j = l = m = 1$, 得

$$\sum_R \Gamma^{(1)}(R) \Gamma^{(2)}(R) = 1 - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} - 1 \\ + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 0$$

而 (3.4.2) 式已满足了. 对于 $\Gamma^{(2)}$ 来说, δ_{ii} 和 δ_{im} 的性质读者很容易验证. 其次, 考虑 \mathscr{D}_3 的 (3.4.3), 由 $\mu = \nu = 2$, 得

$$\sum_R \chi^{(2)}(R) \chi^{(2)}(R) = 4 + 1 + 1 + 0 + 0 + 0 = 6$$

因此 (3.4.3) 式满足了. 由 $\mu = 1$ 和 $\nu = 2$, 得

$$\sum_R \chi^{(1)}(R) \chi^{(2)}(R) = 2 - 1 - 1 + 0 + 0 + 0 = 0$$

而 (3.4.3) 式满足了. 最后以 \mathscr{D}_3 来校对 (3.4.4), 首先令 $\mu = \nu = 2$, 并发现

$$\sum_{i=1}^3 g_i \chi_i^{(2)} \chi_i^{(2)} = 1 \cdot 4 + 2 \cdot 1 + 3 \cdot 0 = 6$$

对于 $\mu = 1$ 和 $\nu = 2$, 得

$$\sum_{i=1}^3 g_i \chi_i^{(1)} \chi_i^{(2)} = 1 \cdot 2 + 2 \cdot (-1) + 3 \cdot 0 = 0$$

而 (3.4.4) 满足了.

后面这个结果可以用来推导一个极其有用的公式. 设 Γ 是一个 g 阶有限群 \mathscr{G} 的任意表示, 根据 IV, 这个表示可以用 \mathscr{G} 的不可约表示 $\Gamma^{(1)}, \Gamma^{(2)}, \dots, \Gamma^{(k)}$ 的直和来表明

$$\Gamma = a_1 \Gamma^{(1)} \oplus a_2 \Gamma^{(2)} \oplus \dots \oplus a_k \Gamma^{(k)} \quad (3.4.5)$$

式中 a_i 是在分解时 $\Gamma^{(i)}$ 出现的次数. 现设 \sum^{\oplus} 表示直和, 即

$$\Gamma(R) = \sum_v^{\oplus} a_v \Gamma^{(v)}(R)$$

若 R 是在第 i 类, 则

$$\chi_i = \sum_v a_v \chi_i^{(v)} \quad (3.4.6)$$

和

$$\sum_i \chi_i^{(\mu)*} \chi_i g_i = \sum_\nu a_\nu \sum_i g_i \chi_i^{*(\nu)} \chi_i^{(\nu)} = g a_\mu$$

所以

$$a_\mu = \frac{1}{g} \sum_i g_i \chi_i^{*(\mu)} \chi_i \quad (3.4.7)$$

这个式子使我们能够计算在任何一个表示的分解中，某一给定的不可约表示出现的次数。

从 (3.4.6) 式，得

$$\chi_i^* = \sum_\mu a_\mu \chi_i^{*(\mu)}$$

和

$$\sum_i \chi_i \chi_i^* g_i = \sum_{\mu, \nu} a_\mu a_\nu \sum_i g_i \chi_i^{(\nu)} \chi_i^{*(\mu)} = \sum_{\mu, \nu} a_\mu a_\nu g \delta_{\mu\nu}$$

或

$$\sum_i g_i |\chi_i|^2 = g \sum_\mu a_\mu^2$$

如果原先的表示 Γ 是不可约的，那么所有系数 a_μ 除了一个是 1 外，其余都是零。所以如有

$$\sum_i g_i |\chi_i|^2 = g \quad (3.4.8)$$

则具有特征标 χ_i 的表示是不可约的。考虑 (3.3.2) 式给出的 \mathcal{D}_3 的二维表示 $\Gamma^{(2)}$ ，从 (3.4.8) 式得 $1 \cdot 4 + 2 \cdot 1 + 3 \cdot 0 = 6$ ，而 $\Gamma^{(2)}$ 是 \mathcal{D}_3 的二维不可约表示，这是我们早已断言的。

VII. 考虑一个 g 阶有限群 \mathcal{G} ，它可用一个 h 阶子群 \mathcal{H} 和一个二阶子群 \mathcal{K} 的直积来表示。设 \mathcal{H} 的不可约表示是 $\Gamma^{(1)}$, $\Gamma^{(2)}$, \dots , $\Gamma^{(k)}$ 。显然，从 I 和 II 得出 \mathcal{K} 正好有两个一维不可约表示 $\Delta^{(1)}$ 和 $\Delta^{(2)}$ ，那可证明群 \mathcal{G} 的不可约表示是 \mathcal{H} 的二倍那么多，因此， \mathcal{H} 的不可约表示导致 \mathcal{G} 的不可约表示

$\Gamma^{(n)}\Delta^{(n)}$ 和 $\Gamma^{(n)}\Delta^{(n)}$. 由于 \mathcal{G} 的每个元素 R 都可用 $R = R_1 R_2$ 来表示, 式中 R_1 在 \mathcal{H}_1 中, 而 R_2 在 \mathcal{H} 中, 由此得出 \mathcal{G} 的不可约表示的特征标是 \mathcal{H} 和 \mathcal{H} 的特征标的乘积.

用 1.2 节所推导的 \mathcal{C}_{2h} 群为例, 即 $\mathcal{C}_{2h} = \mathcal{C}_2 \otimes \mathcal{C}_i$, \mathcal{C}_2 和 \mathcal{C}_i 的不可约表示分别给定为

\mathcal{C}_2	E	C_2	\mathcal{C}_i	E	I
$\Gamma^{(1)}$	[1]	[1]	$\Delta^{(1)}$	[1]	[1]
$\Gamma^{(2)}$	[1]	[-1]	$\Delta^{(2)}$	[1]	[-1]

因此 \mathcal{C}_{2h} 的不可约表示为

\mathcal{C}_{2h}	E	C_2	I	$\sigma_h = C_2 I$
$\Gamma^{(1)}\Delta^{(1)}$	[1]	[1]	[1]	[1]
$\Gamma^{(1)}\Delta^{(2)}$	[1]	[1]	[-1]	[-1]
$\Gamma^{(2)}\Delta^{(1)}$	[1]	[-1]	[1]	[-1]
$\Gamma^{(2)}\Delta^{(2)}$	[1]	[-1]	[-1]	[1]

VIII. 设 $[\mathcal{H}_i]$ 是一个有限群的类的集合, 若任意元素 R 是在 \mathcal{H}_i 中, 即元素 R^{-1} 也是在 \mathcal{H}_i 中 (不是在其它类中). 那么, 我们说 \mathcal{H} 是一个矛盾类, 当所有的类 \mathcal{H}_i 是矛盾时 则所有的特征标应该是实数.

3.5 群表示和量子力学

设 \mathcal{G} 是一个量子力学体系的对称变换群, 这个体系的一个本征函数 ψ 满足 Schrödinger 方程

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (3.5.1)$$

而这样函数的全体 $\{\psi\}$ 生成一个 Hilbert 空间. 若 R 是 \mathcal{G} 的一个元素, 那么, 算符 \hat{R} 应用于 ψ 通常是得到一个新函数 ψ' , 所以

$$\psi' = \hat{R}\psi \quad (3.5.2)$$

现在我们定义变换 Hamilton 算符 \hat{H}' 为

$$\hat{H}'\psi' = E\psi' \quad (3.5.3)$$

依据 (3.5.1), (3.5.2) 和 (3.5.3), 得

$$\begin{aligned} E\psi' &= \hat{R}E\psi = \hat{R}\hat{H}\psi = \hat{R}\hat{H}\hat{R}^{-1}\hat{R}\psi = (\hat{R}\hat{H}\hat{R}^{-1})\psi' \\ &= \hat{H}'\psi' \end{aligned} \quad (3.5.4)$$

由此得出

$$\hat{H}' = \hat{R}\hat{H}\hat{R}^{-1} \quad (3.5.5)$$

然而, 由于 \hat{R} 不仅是任意算符, 而且相当于体系的一个对称变换 R , 应有

$$\hat{H}' = \hat{H} = \hat{R}\hat{H}\hat{R}^{-1} \quad (3.5.6)$$

所以

$$[\hat{R}, \hat{H}] = \hat{R}\hat{H} - \hat{H}\hat{R} = 0 \quad (3.5.7)$$

或者

$$\hat{R}\hat{H} = \hat{H}\hat{R} \quad (3.5.8)$$

同对称变换 R 相联系的线性算符 \hat{R} 是与 Hamilton 算符对易, 反过来说, 如果 \hat{R} 是一个线性算符, 它与一个量子力学体系的 Hamilton \hat{H} 对易, 那么, 存在一个对称变换的变换 R , 与 \hat{H} 一起的算符群 $\{\hat{R}_1, \hat{R}_2, \dots\}$ 生成一组相互对易算符, 从而得出, 存在一组同时是每个算符的本征函数的函数, 因此, $\hat{R}_1, \hat{R}_2, \dots$ 的本征值可以用来表征体系的各种定态。

现设 E 为 n 度简并能级, 由此存在 n 个线性无关函数 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$, 所有这些函数都具有能量 E , 这些函数生成一个 Hilbert 空间的 n 维线性子空间, 该子空间的一般向量

$$\psi = \sum_{i=1}^n c_i \phi_i \quad (3.5.9)$$

式中 c_i 是标量, 而其能量为 E . 因为

$$\hat{R}\hat{H}\phi_i = E\hat{R}\phi_i = \hat{H}\hat{R}\phi_i$$

所以 $\hat{R}\phi_i$ 是子空间的一个向量, 并写为

$$\hat{R}\phi_j = \sum_{i=1}^n \phi_i \Gamma_{ij}(R) \quad (3.5.10)$$

式中已把(3.5.9)的系数 c_i 写成象 $\Gamma_{ij}(R)$ 的叙述式, 如果 S 是第二个对称变换, 则

$$\hat{S}\phi_i = \sum_{k=1}^n \phi_k \Gamma_{ki}(S) \quad (3.5.11)$$

和

$$(\hat{S}\hat{R})\phi_j = \sum_{i,k=1}^n \phi_k \Gamma_{ki}(S) \Gamma_{ij}(R) \quad (3.5.12)$$

由于 S 和 R 是群的元素, 积 $T = SR$ 是一个新的对称变换, 并得

$$\hat{T}\phi_j = \sum_{k=1}^n \phi_k \Gamma_{kj}(T) \quad (3.5.13)$$

式中 $\hat{T} = \hat{S}\hat{R}$, 从(3.5.12)和(3.5.13)得出

$$\Gamma_{kj}(T) = \sum_{i=1}^n \Gamma_{ki}(S) \Gamma_{ij}(R) \quad (3.5.14)$$

上式可用矩阵符号写成

$$\Gamma(T) = \Gamma(S)\Gamma(R)$$

由此得出, 属于 n 度简并能级的函数的线性子空间生成对称群 \mathcal{G} 的 n 维矩阵表示 Γ 的表示空间 \mathcal{L} . 假设表示 Γ 是可分解的, 结果至少存在两个 \mathcal{L} 的不变子空间 \mathcal{L}_1 和 \mathcal{L}_2 , 使得

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}_1 \oplus \mathcal{L}_2$$

如果是这种情况, 那么一般本征函数生成的 \mathcal{L}_1 和 \mathcal{L}_2 实际上不属于相同的本征值, 这与假设本征函数生成的 \mathcal{L} 全部属于相同的本征值是相矛盾的, 所以, 一般 Γ 是 \mathcal{G} 的一个不可约表示. 当 Γ 是可约的, 我们就说那是偶然简并, 这是很少出现的情况, 并且经常是由于体系的位能的特殊本质, 偶然简并指

出了隐蔽对称性的存在,所以, \mathcal{G} 仅是体系的完整对称群的一个子群。

如果知道一个量子力学体系的一个对称群的全部不可约表示,那么,可以按照我们的意图得到体系的定态分类法,正如看到的这些态的本征函数是如何生成群的不可约表示一样,所以,能够出现的本征函数的可能类型是受严格限制的。

参 考 文 献

- [1] Boerner, H. (1963), "Representation of Groups", North Holland, Chapter 3.
- [2] Hamermesh, M. (1962), "Group Theory and its Application to Physical Problems", Addison-Wesley, Chapter 3.
- [3] Heine, V. (1960), "Group Theory in Quantum Mechanics", Pergamon Press.
- [4] McWeeny, R. (1963), "Symmetry", Pergamon.

第四章 有限分子对称群的不可约表示

在这章我们要说明给定的有限分子对称群的全部标准不可约表示的矩阵是如何建立的,然而,我们不必对于每一个分子对称群的结果加以说明,因为已经有对这个问题作透澈叙述的专著了(见 McWeeny, 1963)。

4.1 球谐函数

一个给定分子对称群 \mathcal{G} 的不可约表示可由函数的 n 维线性空间 \mathcal{L} 得到。相当于对称变换的线性算符应用于 \mathcal{L} 的基函数产生 \mathcal{G} 的一个 n 维表示,这个表示然后参照 \mathcal{L} 的不变子空间来分解为不可约表示。如果所有不可约表示没有得到,则我们选择另一个线性空间(经常是比 \mathcal{L} 维数更高),并重复该过程。

在量子化学中,球谐函数是特别重要的,这些球谐函数就是函数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 定义为

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = (-1)^{\frac{(m+|m|)}{2}} T_{lm}(\theta) S_m(\phi) \quad (4.1.1)$$

而

$$S_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi} \quad (4.1.2)$$

和

$$T_{lm}(\theta) = \left[\frac{(2l+1)}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_{l|m|}(\cos \theta) \quad (4.1.3)$$

式中 $P_{l|m|}(\cos \theta)$ 是连带 Legendre 多项式,并定义为

$$P_l^m(\cos\theta) = \frac{(1 - \cos^2\theta)^{\frac{1}{2}|m|}}{2^l l!} \frac{d^{|m|+l}}{d(\cos\theta)^{|m|+l}} (\cos^2\theta - 1)^l \quad (4.1.4)$$

变量 θ, ϕ 在球极坐标系是角度, 对于

$$l = 0, 1, 2, 3, \dots$$

的给定值, 有 $(2l + 1)$ 球谐函数对应于

$m = l, l-1, l-2, \dots, 1, 0, -1, \dots, (-l+1), -l$ 球谐函数 Y_{lm} 组成一个 $(2l + 1)$ 维线性空间的一个基。

对于 $m > 0$, 我们定义实球谐函数为

$$Y_{lm}^c = \frac{1}{\sqrt{2}} [(-1)^m Y_{lm} + Y_{l-m}] = \frac{1}{\sqrt{\pi}} T_{lm}(\theta) \cos m\phi \quad (4.1.5)$$

$$Y_{lm}^s = \frac{-i}{\sqrt{2}} [(-1)^m Y_{lm} - Y_{l-m}] = \frac{1}{\sqrt{\pi}} T_{lm}(\theta) \sin m\phi$$

前几个实球谐函数是列在表 4 中, 这些实球谐函数经常称为 s, p, d, f, \dots 函数。

由于 r 是不变的, 显然, 函数 $Y_{11}^c, Y_{11}^s, Y_{10}$ 变换等同于在分子对称群的操作下的函数 x, y, z 的形式。按照 (2.15.18) 式函数 $X_c = x, Y_c = y, Z_c = z$ 同步变换于标准基向量 e_1, e_2, e_3 , 并由此得出 $Y_{11}^c, Y_{11}^s, Y_{10}$ 生成群的标准表示的基。

现在我们考虑用 $l > 1$ 的实球谐函数作为分子对称群的标准表示的基的可能性。现再以 \mathcal{O}_3 群为例, 该群的标准二维不可约表示是由 (3.3.2) 给出的, 如

$$\hat{C}_3[e_1 e_2] = [e_1 e_2] \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$\hat{C}_2[e_1 e_2] = [e_1 e_2] \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

表 4 实球谐函数

$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} = s$	}	s
$Y_{10} = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}} \cos \theta = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{z}{r} \right) = p_z$		
$Y_{11}^c = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}} \sin \theta \cos \phi = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{x}{r} \right) = p_x$	}	p
$Y_{11}^s = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}} \sin \theta \sin \phi = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{y}{r} \right) = p_y$		
$Y_{20} = \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{4\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) = \frac{\sqrt{5}}{2\sqrt{4\pi}} \left(\frac{2z^2 - x^2 - y^2}{r^2} \right) = d_{z^2}$	}	d
$Y_{21}^c = \frac{\sqrt{15}}{\sqrt{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \cos \phi = \frac{\sqrt{15}}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{xz}{r^2} \right) = d_{xz}$		
$Y_{21}^s = \frac{\sqrt{15}}{\sqrt{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \sin \phi = \frac{\sqrt{15}}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{yz}{r^2} \right) = d_{yz}$		
$Y_{22}^c = \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{4\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\phi = \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{4\pi}} \left(\frac{x^2 - y^2}{r^2} \right) = d_{x^2-y^2}$		
$Y_{22}^s = \frac{\sqrt{15}}{2\sqrt{4\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\phi = \frac{\sqrt{15}}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{xy}{r^2} \right) = d_{xy}$		
$Y_{30} = \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{4\pi}} (2 \cos^3 \theta - 3 \sin^2 \theta \cos \theta) = \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{4\pi}}$ $\times \frac{x(2x^2 - 3x^2 - 3y^2)}{r^3} = f_z$		
$Y_{31}^c = \frac{\sqrt{21}}{4\sqrt{2\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) \cos \phi = \frac{\sqrt{21}}{4\sqrt{2\pi}}$ $\times \frac{x(4x^2 - x^2 - y^2)}{r^3} = f_x$	}	f
$Y_{31}^s = \frac{\sqrt{21}}{4\sqrt{2\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \phi = \frac{\sqrt{21}}{4\sqrt{2\pi}}$ $\times \frac{y(4x^2 - x^2 - y^2)}{r^3} = f_y$		

表 4 (续)

$Y_{32}^e = -\frac{\sqrt{105}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta \cos 2\phi = \frac{\sqrt{105}}{4\sqrt{\pi}} \frac{z(x^2 - y^2)}{r^3} = f_2$	}	f
$Y_{32}^i = \frac{\sqrt{105}}{4\sqrt{\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta \sin 2\phi = \frac{\sqrt{105}}{2\sqrt{\pi}} \left(\frac{xy z}{r^3} \right) = f_2'$		
$Y_{33}^e = \frac{\sqrt{35}}{4\sqrt{2\pi}} \sin^3 \theta \cos 3\phi = \frac{\sqrt{35}}{4\sqrt{2\pi}} \frac{x(x^2 - 3y^2)}{r^3} = f_3$		
$Y_{33}^i = \frac{\sqrt{35}}{4\sqrt{2\pi}} \sin^3 \theta \sin 3\phi = \frac{\sqrt{35}}{4\sqrt{2\pi}} \frac{y(3x^2 - y^2)}{r^3} = f_3'$		

函数 $x = X_e$, $y = Y_e$, $z = Z_e$ 与基向量同步变换, 由此得出

$$\begin{aligned}\hat{C}_3 x &= -\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y & \hat{C}_2 x &= x \\ \hat{C}_3 y &= -\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y & \hat{C}_2 y &= -y\end{aligned}$$

其次, 考虑分别与 Y_{32}^e 和 Y_{32}^i 成比例的函数对

$$\phi_1 = (x^2 - y^2) \quad \phi_2 = 2xy$$

采用 (2.15.17) 和 (2.15.20) 式, 容易发现

$$\begin{aligned}\hat{C}_3[\phi_1\phi_2] &= [\phi_1\phi_2] \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \\ \hat{C}_2[\phi_1\phi_2] &= [\phi_1\phi_2] \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}\end{aligned}$$

这个并不是二维不可约表示的标准形式, 然而, 如果我们把相改变, 并取基函数为 ϕ_1 和 $-\phi_2$, 那就不难证实标准形式已得到了, 从而得出实球谐函数 ($Y_{32}^e - Y_{32}^i$) 生成 \mathscr{D}_3 的二

维不可约表示的一个标准基。显然，这个结果可以推广。McWeeny 发现（见 McWeeny, 1963），对于含有单主轴的分子对称群，实球谐函数组成标准矩阵表示的基，但是对相的任何可能的变化必须选择正确。对于立方体群，为了获得标准基必然采用立方球谐函数。立方球谐函数与 $l = 0, 1, 2$ 的实球谐函数是一致的。而当 $l = 3$ 时，立方球谐函数为

$$\left. \begin{aligned} f_x &= -\frac{1}{4}(\sqrt{6} Y_{31}^c - \sqrt{10} Y_{33}^c) \\ f_y &= -\frac{1}{4}(\sqrt{6} Y_{31}^c + \sqrt{10} Y_{33}^c) \\ f_z &= Y_{30} \\ f'_x &= -\frac{1}{4}(\sqrt{10} Y_{31}^c + \sqrt{6} Y_{33}^c) \\ f'_y &= \frac{1}{4}(\sqrt{10} Y_{31}^c - \sqrt{6} Y_{33}^c) \\ f'_z &= Y_{32}^c \\ f_{xyz} &= Y_{32}^c \end{aligned} \right\} \quad (4.1.6)$$

4.2 不可约表示的符号

在这本书中对于有限分子对称群的不可约表示我们将采用 Mulliken 符号。这些标号列于表 5。若用辅助符号时，则先用 g, u ，然后用 $', ''$ ，如不够用再用 $1, 2, 3, \dots$ 。

4.3 \mathcal{C}_n 群的不可约表示

\mathcal{C}_n 群是由 $\mathcal{C}_n = \{E, C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}\}$ 给定的，并且是一个 n 阶循环群，每个元素本身组成一类，因此从 3.4 节的 I 和 II 得出有 n 个不可约表示，每个不可约表示均是一维的。由于 $C_n^n = E$ ，元素 C_n 的特征标 $\chi(C_n)$ 满足

表 5 不可约表示的 Mulliken 符号

基函数的性质	基函数的行为	描述符号
不可约表示的维数	1	A 或 B
	2	E
	3	T
	4	U
	5	V
相对于绕主轴旋转的一维不可约表示基函数的对称性	对称的	A
	反对称的	B
相对于对称中心的反射, 基函数的对称性	对称的	g 下标
	反对称的	u 下标
相对于 σ_h 面的反映, 基函数的对称性	对称的	' 上标
	反对称的	" 上标
相对于一维不可约表示转动 C_2, C_2', \dots 基函数的对称性	最对称的	1 下标
	其它对称性	2, 3 下标
对于二维不可约表示球谐函数 Y_{lm} 作为基函数的变换性质	$m = 1$	下标 1, 2, \dots, ν
	$m = 2$	
	\dots	
	$m = \nu$	

$$[\chi(C_n)]^n = 1 \quad (4.3.1)$$

从 (4.3.1) 式我们发现, 在第 m' 不可约表示中 C_n 的特征标为

$$\chi(C_n) = e^{\frac{2\pi m m'}{n}} \quad m = 1, 2, 3, \dots, n \quad (4.3.2)$$

一个由群 G 的不可约表示连同它们的特征标列成的表叫做群的特征标表。习惯上把象 x, y, z 简单函数包括在特征标表里, 该函数组成各种不可约表示的基。

我们从 (4.3.2) 式找出 \mathcal{C}_2 的特征标表

\mathcal{C}_2	E	C_2
$A; z$	1	1
$B; x, y$	1	-1

群 \mathcal{C}_1 和 \mathcal{C}_i 是与 \mathcal{C}_2 同构的, 并有特征标表

\mathcal{C}_i	E	I	\mathcal{C}_i	E	σ_h
A_g	1	1	$A'_g; x, y$	1	1
$A_u; x, y, z$	1	-1	$A''_g; z$	1	-1

显然,同构群的特征标表可以写成单表的形式,因此,对于同构群 \mathcal{C}_2 , \mathcal{C}_i 和 \mathcal{C}_s , 得表为

\mathcal{C}_2			E	C_2
\mathcal{C}_i			E	I
\mathcal{C}_s			E	σ_h
$A; z$	A_g	$A'_g; x, y$	1	1
$B; x, y$	$A_u; x, y, z$	$A''_g; z$	1	-1

现在我们回到 \mathcal{C}_3 群问题上来,如果用 (4.3.2) 式和关系式

$$e^{4\pi i/3} = e^{-2\pi i/3}$$

我们得到特征标表

\mathcal{C}_3	E	C_3	C_3^2
A	1	1	1
$\Gamma^{(1)}$	1	ε	ε^*
$\Gamma^{(2)}$	1	ε^*	ε

其中 $\varepsilon = e^{2\pi i/3}$. 注意到,不可约表示 $\Gamma^{(1)}$ 和 $\Gamma^{(2)}$ 是复共轭,从 (4.3.2) 式不难看出,对于固定 l , 球谐函数 Y_{lm} 组成 \mathcal{C}_n 的不可约表示的基,所以

$$\begin{aligned}\hat{C}_n Y_{lm}(\theta, \phi) &= Y_{lm}\left(\theta, \phi - \frac{2\pi}{n}\right) = T_{lm}(\theta) e^{im[\phi - (2\pi/n)l]} \\ &= e^{-(2\pi im/n)} Y_{lm}(\theta, \phi)\end{aligned}\quad (4.3.3)$$

特别是对于群 \mathcal{C}_3 , 若令 $l=1$, 可见 Y_{10} (或 z) 生成 A , 同样, Y_{11} (或 $x+iy$) 生成 $\Gamma^{(2)}$ 和 Y_{1-1} (或 $x-iy$) 生成 $\Gamma^{(1)}$. 所以 $\Gamma^{(1)}$ 和 $\Gamma^{(2)}$ 的基函数是复共轭. 在量子化学中应用最多

的 Hamilton \hat{H} 是实函数, 由此得出本征函数 ϕ 和 ϕ^* 是简并的. 由于这个原因组合复共轭表示是方便的, 因此写成

$$E = \Gamma^{(1)} \oplus \Gamma^{(2)}$$

而特征标表成为

\mathcal{C}_3	E	C_3	C_3^2
$A; z$	1	1	1
$E; (x, y)$	2	-1	-1

虽然 E 严格地说是可约表示, 但经常把它作为不可约表示来看待.

4.4 \mathcal{D}_6 群的不可约表示

今以求 \mathcal{D}_6 群的不可约表示为例子. 可以清楚地看到, 这个例子完全足以代表一般方法.

\mathcal{D}_6 群为

$$\mathcal{D}_6 = \{E, C_6, C_6^2, C_6^3, C_6^4, C_6^5, C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}, C_2'^{(1)}, C_2'^{(2)}, C_2'^{(3)}\}$$

其阶为 12, 对称变换表明在图 5 中. 共轭元素的类容易从下图推出, 它们是

$$E = \{E\} \quad 2C_6 = \{C_6, C_6^5\} \quad 2C_6^2 = \{C_6^2, C_6^4\}$$

$$C_6^3 = \{C_6^3\} \quad 3C_2 = \{C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}\} \quad 3C_2' = \{C_2'^{(1)}, C_2'^{(2)}, C_2'^{(3)}\}$$

由于有六个类, 从而找到六个不可约表示. 我们写 $C_2 = C_2^{(1)}$ 和 $C_2' = C_2'^{(1)}$. 如果我们选择元素 C_6 和 C_2 为生成元, 那么, 为了建造特征标表, 仅需要的定义关系式是

$$C_2' = C_2 C_6 \quad (4.4.1)$$

由于矩阵表示和群元素是满足相同的乘法表, 那么, 为了寻找全部群元素的矩阵表示, 只要得到生成元的标准矩阵表示就足够了.

采用图 5 中的标准基 $[e_1, e_2, e_3]$, 从 (3.1.10) 式得到

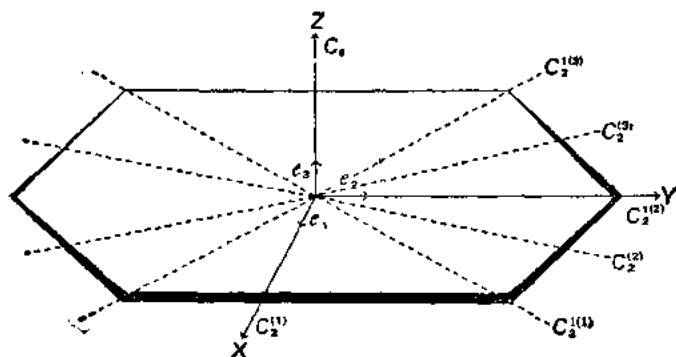


图5 \mathcal{D}_6 群

矩阵表示

$$\Gamma(C_6) = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

从图5中也可清楚看到,在同样基中,可得

$$\Gamma(C_2) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

因此,我们建造了一个具有基 e_3 或 z 的一维表示 A_2 以及一个具有基 (e_1, e_2) 或 (x, y) 的标准二维表示. 从(3.4.8)式看到,二维表示是不可约的. 因为基函数 (x, y) 是由 $m=1$ 的球谐函数得来的,所以这个二维不可约表示用 E_1 来标记. 还必须求得恒等表示 A_1 , 其基为 Y_0 .

到此为止,我们已得到六个不可约表示当中的三个不可约表示. 根据(3.4.1)式其余三个不可约表示的维数分别是

1, 1 和 2. 用 (3.4.4) 式的结果就容易得出其余两个一维不可约表示. 对于一维不可约表示得出该特征标表

	E	$2C_6$	$2C_3^2$	C_2	$3C_2'$	$3C_2''$
A_1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	1	-1	-1
Γ	1	a	a^2	a^3	b	ab

表中 a 和 b 对于表示 Γ 是待定的. 应用 (3.4.4) 式于 A_1 和 Γ , 得出

$$1 + 2a + 2a^2 + a^3 + 3b + 3ab = 0 \quad (4.4.2)$$

应用 (3.4.4) 式于 A_2 和 Γ , 得出

$$1 + 2a + 2a^2 + a^3 - 3b - 3ab = 0 \quad (4.4.3)$$

如果我们把 (4.4.2) 和 (4.4.3) 相加, 得

$$1 + 2a + 2a^2 + a^3 = 0 \quad (4.4.4)$$

对于 \mathcal{D}_6 群, 显然, 所有的类是矛盾的, 并从 3.4 节 8 得出所有的特征标是实数, 而满足 (4.4.4) 式的实数仅是 $a = -1$. 应用 (3.4.4) 于 Γ 本身得出 $b = \pm 1$, 所以 \mathcal{D}_6 的另外两个一维不可约表示是 B_1 和 B_2 . 如果我们用实球谐函数来验证, 则可知 B_1 和 B_2 的基分别是 Y_{30}^0 和 Y_{30}^2 .

为了获得 \mathcal{D}_6 的其它二维不可约表示, 我们记住, \mathcal{D}_3 是 \mathcal{D}_6 的一个子群. 我们已看到函数 $(x^2 - y^2, -2xy)$ 生成 \mathcal{D}_3 的二维不可约表示的一个标准基, 把 \mathcal{D}_6 的生成元应用到这些函数, 给出

$$\hat{C}_6[x^2 - y^2 - 2xy] = [x^2 - y^2 - 2xy] \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_2[x^2 - y^2 - 2xy] = [x^2 - y^2 - 2xy] \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

由此得出 $(x^2 - y^2, -2xy)$ 生成 \mathcal{D}_6 的一个二维表示的一个基, 这个表示容易证明是不可约的, 并不等价于 E_1 . 由于基函数是从 $m = 2$ 的球谐函数得来的, 所以用 E_2 来标记该不可约表示, 我们也赞同令 $(x^2 - y^2, -2xy)$ 为 E_2 的一个标准基.

现在, 得到已建造的 \mathcal{D}_6 的全部标准不可约表示, 而其特征标表是

\mathcal{D}_6	E	$2C_6$	$2C_3^2$	C_6^3	$3C_2$	$3C_2'$
$A_1; d_x$	1	1	1	1	1	1
$A_2; p_x$	1	1	1	1	-1	-1
$B_1; f_3$	1	-1	1	-1	1	-1
$B_2; f_3'$	1	-1	1	-1	-1	1
$E_1; (p_x, p_y)$	2	1	-1	-2	0	0
$E_2; (d_{x^2-y^2}, -d_{xy})$	2	-1	-1	2	0	0

4.5 八面体群 \mathcal{O} 的不可约表示

八面体群 \mathcal{O} 是由 24 个元素组成的. 如果检查图 4 和图 6 共扼元素的类很容易看出是

$$8C_3 = \{C_3(\alpha), C_3^2(\alpha), C_3(\beta), C_3^2(\beta), C_3(\gamma), C_3^2(\gamma), C_3(\delta), C_3^2(\delta)\}$$

$$3C_2 = \{C_2(X), C_2(Y), C_2(Z)\}$$

$$6C_2' = \{C_2(a), C_2(b), C_2(c), C_2(d), C_2(e), C_2(f)\}$$

$$6C_4 = \{C_4(X), C_4^3(X), C_4(Y), C_4^3(Y), C_4(Z), C_4^3(Z)\}$$

$$E = \{E\}$$

如果我们选择 $C_4(X)$ 和 $C_4(Z)$ 作为生成元, 那么, 对于其

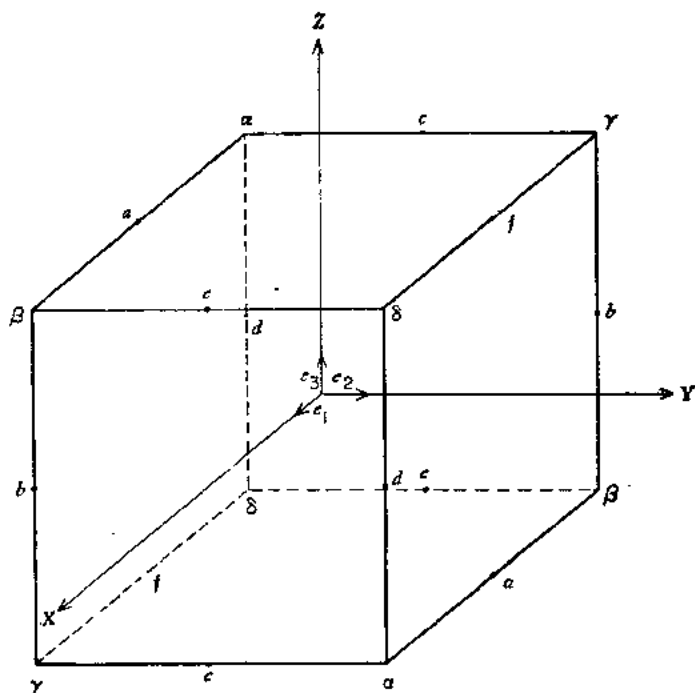


图 6 在 θ 中轴的标号

它四个类的元素得定义关系式如下:

$$\begin{aligned} E &= C_1'(Z) & C_2(Z) &= C_1'(Z) \\ C_3(\alpha) &= C_4(X)C_1'(Z) & C_2'(a) &= C_4(X)C_1'(Z) \end{aligned} \quad (4.5.1)$$

由于有五个共轭类,由此可找到有五个不可约表示,其中一个为恒等表示 A_1 . 采用标准基 (e_1, e_2, e_3) , 则容易找到群的生成元.

$$\hat{C}_4(X)[e_1 e_2 e_3] = [e_1 e_2 e_3] \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\hat{C}_4(Z)[e_1 e_2 e_3] = [e_1 e_2 e_3] \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

由此得出函数 (x, y, z) 组成 \mathcal{O} 群的一个标准三维表示 Γ 的一个基, 这个表示为

$$\Gamma(C_4(X)) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\Gamma(C_4(Z)) = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

由 (4.5.1) 式我们得到 E , $C_2(Z)$, $C_3(a)$ 和 $C'_2(a)$ 的矩阵表示. 应用 (3.4.8) 式可以证明, 表示 Γ 是不可约的. 由于基函数相当于 $l=1$ 的实球谐函数, 用 T_1 来标记这个三维不可约表示.

其次, 考虑生成元作用于积函数 (yz, zx, xy) 发现

$$\hat{C}_4(X)[yz \ zx \ xy] = [yz \ zx \ xy] \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\hat{C}_4(Z)[yz \ zx \ xy] = [yz \ zx \ xy] \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

并且 (yz, zx, xy) 组成 \mathcal{O} 群的一个三维表示的一个基. 容易证明这是一个不等价于 T_1 的不可约表示. 由于该基函数相当于 $l=2$ 的实球谐函数, 用 T_2 来标记这个三维不可约表示. 我们赞同令 (yz, zx, xy) 为 T_2 的一个标准基. 对于 \mathcal{O} 群而言, 函数 yz, zx 和 xy 组成五维空间 d 函数的三维子空间. 其余的 d 函数是 $\sqrt{3}(x^2 - y^2)$ 和 $(2z^2 - x^2 - y^2)$,

此处, $(x^2 - y^2)$ 的前面出现 $\sqrt{3}$ 是由于归一化因子的差别而产生的(见表4)。因为

$$\begin{aligned} \hat{C}_4(X)[(2z^2 - x^2 - y^2) \sqrt{3}(x^2 - y^2)] \\ = [(2z^2 - x^2 - y^2) \sqrt{3}(x^2 - y^2)] \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{C}_4(Z)[(2z^2 - x^2 - y^2) \sqrt{3}(x^2 - y^2)] \\ = [(2z^2 - x^2 - y^2) \sqrt{3}(x^2 - y^2)] \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

并且建造了 \mathcal{O} 群的一个二维表示, 该表示容易证明是不可约的。我们赞同把 $[(2z^2 - x^2 - y^2), \sqrt{3}(x^2 - y^2)]$ 认为是生成 \mathcal{O} 群的二维不可约表示 E 的一个标准基。正如已经得到的两个三维不可约表示那样, \mathcal{O} 群的二维不可约表示仅有一个, 并由 (3.4.1) 式得出还有单个新的一维不可约表示待确定。设这个一维不可约表示用 Γ 来标记, 考虑特征标表

	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C'_2$	$6C_4$
A_1	1	1	1	1	1
Γ	1	a^4	a^2	a^3	a

按照 (3.4.4) 式得

$$1 + 8a^4 + 3a^2 + 6a^3 + 6a = 0$$

而其解是 $a = -1$ 。由于其它的根是复数, 而 \mathcal{O} 群的类全部

1) 原书 $\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$ 有误——译者注。

是矛盾的，其它的根就可以舍弃。新的表示是 A_2 。从表 4 可知， $xyz = Y_{32} = f_{xyz}$ 是 A_2 的一个基函数。

因此八面体群的特征标表如下：

\mathcal{O}	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_2'$	$6C_4$
$A_1; s$	1	1	1	1	1
$A_2; f_{xyz}$	1	1	1	-1	-1
$E; (d_{x^2}, d_{x^2-y^2})$	2	-1	2	0	0
$T_1; (p_x, p_y, p_z)$	3	0	-1	-1	1
$T_2; (d_{yz}, d_{zx}, d_{xy})$	3	0	-1	1	-1

参 考 文 献

- [1] Hamermesh, M. (1962), "Group Theory and its Application to Physical Problems", Addison-Wesley, Chapter 4 and 5.
- [2] McWeeny, R. (1963), "Symmetry", Pergamon Press, Chapters 4, 5, and Appendix I.

第五章 不可约表示的应用

5.1 投影算符和分子轨道

在前一章我们已看到如何获得分子对称群的标准不可约表示，那是由于考虑到算符的效应相当于对称变换作用在某些线性空间的基函数上。按标准化方法变换的任意一组基函数称为标准基函数，一个标准基函数其变换类似于不可约表示 Γ 的第 i 个基向量称为对称种类，并用 $\{\Gamma, i\}$ 来标记。在量子化学中我们经常面临着这样的情况，那就是有一个任意对称性的函数，而我们希望从它得到一个对称种类 $\{\Gamma, i\}$ 。要做到这个，其中一个办法就是用投影算符。然而，在定义投影算符以前，考虑一个实例是有裨益的。

我们取图 2 所示的平面分子 AB_3 ，其完整的对称性是 \mathcal{D}_{3h} ，但是在许多场合下用子群 \mathcal{D}_3 已经足够了。从 (3.3.1) 和 (3.3.2)，我们得到在群生成元作用下标准基函数的行为，如表 6 所示。设 $\phi_1 = \psi(x, y, z)$ 是 x, y, z 的一个任意偶函数，例如中心在原子 B_1 上的 s 轨道，如图 7 所示。得

$$\hat{C}_3\phi_1 = \phi_2 \quad \hat{C}_3\phi_2 = \phi_3 \quad \hat{C}_3\phi_3 = \phi_1$$

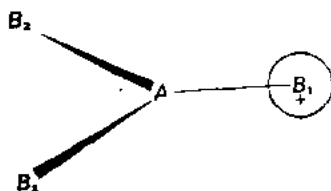


图 7 s 轨道中心在 B_1

表 6 \mathscr{D}_3 的标准不可约表示

标准基函数	例子	$C_3(Z)$ 的作用	$C_2(X)$ 的作用
a_1	Z^2	a_1	a_1
a_2	Z	a_2	$-a_2$
e_x	X	$-\frac{1}{2}e_x - \frac{\sqrt{3}}{2}e_y$	e_x
e_y	Y	$\frac{\sqrt{3}}{2}e_x - \frac{1}{2}e_y$	$-e_y$

这里 ϕ_2 和 ϕ_3 分别是相当于中心在原子 B_2 和原子 B_3 的 s 轨道, 还得到

$$\hat{C}_2\phi_1 = \phi_1 \quad \hat{C}_2\phi_2 = \phi_3 \quad \hat{C}_2\phi_3 = \phi_2$$

这里 C_2 指的是轴 AB_1 , 由此得出 (ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3) 组成 \mathscr{D}_3 群的表示 Γ 的一个基, 这些表示为

$$\Gamma(C_3) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\Gamma(C_2) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

如果考虑 (1.2.2), (3.4.7) 和 \mathscr{D}_3 的特征标表, 可得

$$\Gamma = A_1 \oplus E$$

由此得出, 由 (ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3) 生成的空间可以表示为两个子空间的直和, 其基函数 χ_1 和 (χ_2, χ_3) 分别生成不可约表示 A_1 和 E , 新基函数 χ_i 的矩阵表示形式为

$$\chi = \phi A$$

此处矩阵 $A = [a_{ij}]$ 是待确定的。如果 χ_1 是按照 A_1 变换, 应有

$$\hat{C}_3\chi_1 = \chi_1$$

由此得出

$$a_{11} = a_{21} = a_{31} = \alpha$$

此处 α 是一个归一化因子, 因此要求的基函数是

$$\chi_1 = \chi_1^{(A_1)} = \alpha(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3) \quad (5.1.1)$$

如果 χ_2 和 χ_3 是按照 E 变换, 要求

$$\begin{aligned} \hat{C}_3[\chi_2 \ \chi_3] &= [\chi_2 \ \chi_3] \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \\ \hat{C}_2[\chi_2 \ \chi_3] &= [\chi_2 \ \chi_3] \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

从而得到

$$\begin{aligned} a_{13} &= 0 & a_{33} &= -a_{23} & a_{22} &= a_{32} \\ a_{12} &= -\frac{1}{2} a_{22} + \frac{\sqrt{3}}{2} a_{23} \end{aligned}$$

并且要求的对称性种类是

$$\chi_2 = \chi_2^{(E)} = \beta \left(\phi_1 - \frac{1}{2} \phi_2 - \frac{1}{2} \phi_3 \right) \quad (5.1.2)$$

$$\chi_3 = \chi_3^{(E)} = \gamma(\phi_2 - \phi_3)$$

式中 β 和 γ 是归一化因子. 方程 (5.1.1) 和 (5.1.2) 可以反转, 例如可得

$$\phi_1 = \left(\frac{1}{3\alpha} \right) \chi_1^{(A_1)} + \left(\frac{2}{3\beta} \right) \chi_2^{(E)} \quad (5.1.3)$$

这表明任意对称性的函数可以表示为对称性种类的线性组合.

一般说来, 对于 g 阶的群 \mathcal{G} , 我们可以把 (5.1.3) 写为

$$\phi = \sum_{\nu} \sum_{i=1}^{n_{\nu}} \chi_i^{(\nu)} \quad (5.1.4)$$

它表示任意对称性的函数 ϕ 为对称性种类 $\chi_i^{(\nu)}$ 的线性组合, 其变换类似于 n_ν 维不可约表示 $\Gamma^{(\nu)}$ 的第 i 个基向量, 可得

$$\hat{R}\phi = \sum_{\nu} \sum_{i=1}^{n_{\nu}} \hat{R}\chi_i^{(\nu)} \quad (5.1.5)$$

并且由于 $\chi_i^{(\nu)}$ 是 $\Gamma^{(\nu)}$ 的基函数, 亦即

$$\hat{R}\chi_i^{(\nu)} = \sum_{j=1}^{n_{\nu}} \chi_j^{(\nu)} \Gamma_{ji}^{(\nu)}(R) \quad (5.1.6)$$

这里 $\Gamma_{ji}^{(\nu)}(R)$ 是 R 的矩阵表示的第 ji 个元素, 把 (5.1.6) 式代入 (5.1.5) 式, 可得

$$\hat{R}\phi = \sum_{\nu} \sum_{i,j=1}^{n_{\nu}} \chi_j^{(\nu)} \Gamma_{ji}^{(\nu)}(R)$$

现在用 $\Gamma_{kl}^{*(\mu)}(R)^{\nu}$ 乘这个方程, 并对 R 求和, 应用 (3.4.2) 式, 得到

$$\sum_R \Gamma_{kl}^{*(\mu)}(R)^{\nu} \hat{R}\phi = \left(\frac{g}{n_{\mu}} \right) \chi_k^{(\mu)} \chi_l^{(\nu)}$$

这个结果使我们能够由任意对称性的函数得到对称性种类 $\{\mu, k\}$. 定义投影算符 $\hat{P}_{kl}^{(\mu)}$ 为

$$\hat{P}_{kl}^{(\mu)} = \left(\frac{n_{\mu}}{g} \right) \sum_R \Gamma_{kl}^{*(\mu)}(R) \hat{R} \quad (5.1.7)$$

并得

$$\chi_k^{(\mu)} = \hat{P}_{kl}^{(\mu)} \phi \quad (5.1.8)$$

现在可以直接用投影算符 $\hat{P}_{x_1 x_1}^{(\chi_1)}$, $\hat{P}_{xx}^{(g)}$ 和 $\hat{P}_{yy}^{(g)}$ 获得 (5.1.1) 和 (5.1.2) 式的结果.

我们已经看到一组轨道 $(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n)$ 生成对称群

1) 原书为 $\Gamma_{kl}^{*(\mu)}$, 有误——译者注.

2) 原书为 $\sum_R \Gamma_{kl}^{*(\mu)} \hat{R}\phi = \left(\frac{g}{n_{\mu}} \right) \delta_{\mu\mu} \delta_{kl} \delta_{ll} \chi_k^{(\mu)}$ ——译者注.

\mathcal{D} 的表示 Γ 的一个基, 这里 ϕ_i 是中心在分子的原子 i 上的轨道。在这样的一个表示中 \mathcal{D} 的对称变换 R 是以三种不同方式影响基函数 ϕ_i : (i) 它可以使 ϕ_i 不变, 在这种情况下, 表示矩阵中第 ii 个元素以 $+1$ 出现。 (ii) 它能够改变 ϕ_i 的符号, 在这个情况下, 表示矩阵中第 ii 个元素以 -1 出现。 (iii) 它能够改变 ϕ_i 为中心在原子 $j \neq i$ 上的其它函数, 在这种情况下表示矩阵中第 ij 个元素以 1 出现。由此容易得到表示 Γ 的特征标。因此, 在 Γ 的分解中出现的各种不可约表示均可找到。

考虑分别在原子 B_1, B_2 和 B_3 上的三个 p_x 函数 (x_1, x_2, x_3) 的集合。显然, 这些函数生成 \mathcal{D}_3 的表示 $A_2 \oplus E$ 。为

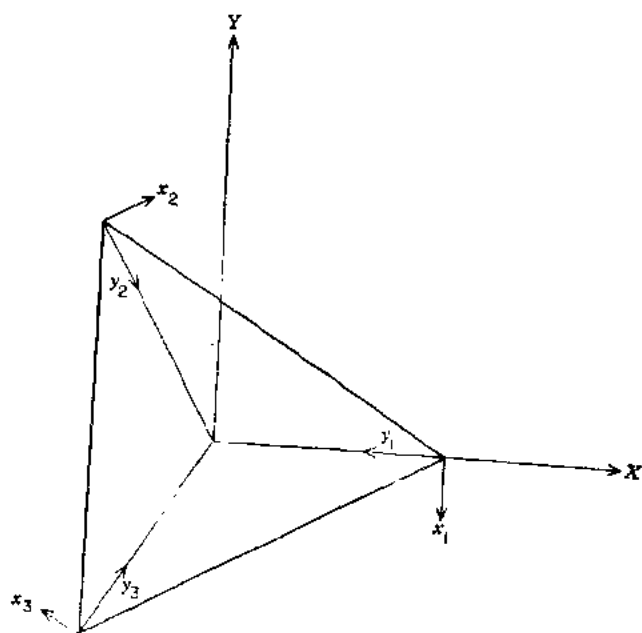


图 8 \mathcal{D}_3 对称性的 p 轨道

了讨论 p_x 函数 (x_1, x_2 和 x_3) 和 p_y 函数 (y_1, y_2, y_3) 的变换性质, 引入图 8 所示的坐标轴是较方便的.

在基 (x_1, x_2, x_3) 中, 得到

$$\begin{aligned} \Gamma(C_3(Z)) &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \\ \Gamma(C_2(X)) &= \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

并由此得出三个 p_x 函数生成表示 $A_2 \oplus E$, 类似地, 在基 (y_1, y_2, y_3) 中, 得到

$$\begin{aligned} \Gamma(C_3(Z)) &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \\ \Gamma(C_2(X)) &= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

并且三个 p_y 函数生成表示 $A_1 \oplus E$. 为了获得合适的对称性种类, 现在用如下投影算符作用在函数 x_1, y_1 , 等等.

$$\hat{P}_{x_1 x_1}^{(A_1)} = \frac{1}{6} (\hat{E} + \hat{C}_3 + \hat{C}_3^2 + \hat{C}_2 + \hat{C}_2' + \hat{C}_2'')$$

$$\hat{P}_{y_1 y_1}^{(A_1)} = \frac{1}{6} (\hat{E} + \hat{C}_3 + \hat{C}_3^2 - \hat{C}_2 - \hat{C}_2' - \hat{C}_2'')$$

$$\hat{P}_{x_2 x_2}^{(E)} = \frac{1}{3} \left(\hat{E} - \frac{1}{2} \hat{C}_3 - \frac{1}{2} \hat{C}_3^2 + \hat{C}_2 - \frac{1}{2} \hat{C}_2' - \frac{1}{2} \hat{C}_2'' \right)$$

$$\hat{P}_{y_2 y_2}^{(E)} = \frac{1}{3} \left(\hat{E} - \frac{1}{2} \hat{C}_3 - \frac{1}{2} \hat{C}_3^2 - \hat{C}_2 + \frac{1}{2} \hat{C}_2' + \frac{1}{2} \hat{C}_2'' \right)$$

属于这样对称性种类的原子轨道的线性组合称为对称轨道或群轨道。如果我们用 h_i 和 k_i 分别标记在原子 B_i 上的 $1s$ 和 $2s$ 轨道, 则可得到如表 7 所示对称轨道的集合。在表 7 中我们已经用到完整的对称群 $\mathcal{D}_{3h} = \mathcal{D}_3 \otimes \mathcal{C}_s$ 的不可约表示, 这是由考虑算符 $\hat{\sigma}_h$ 作用于基函数而做到的, 这种作用即可容易看出来。现用 \mathcal{D}_{3h} 而不用 \mathcal{D}_3 是必要的, 因为有一撇 (') 和二撇 (') 这种类型的函数出现了。

假定我们研究象 BF_3 这样的一种分子, 并且同意用其原子轨道的线性组合来构成其分子轨道, 应用每个原子的 $1s$, $2s$ 和 $2p$ 函数的有限基集合。从表 6 得到中心在硼原子上的函数的如下对称性种类 (见表 7)。

由于分子轨道必须是对称性种类, 我们用表 7 并构成如下的分子轨道

$$\begin{aligned}\phi(a'_1) = & c_1(1s) + c_2(2s) + c_3(h_1 + h_2 + h_3) \\ & + c_4(k_1 + k_2 + k_3) + c_5(y_1 + y_2 + y_3)\end{aligned}$$

$$\phi(a'_2) = x_1 + x_2 + x_3$$

$$\phi(a''_2) = c_1(2p_z) + c_2(z_1 + z_2 + z_3)$$

$$\phi(e'_x) = c_1(2p_x) + c_2\left(h_1 - \frac{1}{2}h_2 - \frac{1}{2}h_3\right)$$

$$+ c_3\left(k_1 - \frac{1}{2}k_2 - \frac{1}{2}k_3\right)$$

$$+ c_4(x_2 - x_3) + c_5(2y_1 - y_2 - y_3)$$

$$\phi(e''_x) = z_2 - z_3$$

我们注意到, 在这基函数的有限集合中分子轨道 $\phi(a'_2)$ 和 $\phi(e'_x)$ 是唯一由对称性确定的, 其它的分子轨道可由建立和解系数 c_i 的久期方程而得到 (见 McWeeny & Sutcliffe, 1969)。

表 7 从 $1s$, $2s$ 和 $2p$ 原子轨道得 ϕ_{1s} 的对称轨道

对称轨道	类 型
$h_1 + h_2 + h_3$	a'_1
$h_1 - \frac{1}{2} h_2 - \frac{1}{2} h_3$	e'_x
$h_2 - h_3$	e'_y
$k_1 + k_2 + k_3$	a'_1
$k_1 - \frac{1}{2} k_2 - \frac{1}{2} k_3$	e'_x
$k_2 - k_3$	e'_y
$x_1 + x_2 + x_3$	a'_2
$x_2 - x_3$	e''_x
$2x_1 - x_2 - x_3$	e''_y
$x_1 + x_2 + x_3$	a'_2
$x_2 - x_3$	e'_x
$-x_1 + \frac{1}{2} x_2 + \frac{1}{2} x_3$	e'_y
$y_1 + y_2 + y_3$	a'_2
$2y_1 - y_2 - y_3$	e'_x
$y_2 - y_3$	e'_y
硼轨道	类型
$1s$	a'_1
$2s$	a'_1
$2p_x$	a'_2
$2p_y$	e'_x
	e'_y

在简单的情况下，有可能对这些久期方程不用实际求解就可能得到有用的定性资料。考虑平面类型 CH_3 ，在初始近似法中可忽略氢原子上的 $2s$ 和 $2p$ 轨道，因而分子轨道是

$$\phi(a'_1) = c_1(1s) + c_2(2s) + c_3(h_1 + h_2 + h_3)$$

$$\phi(a'_2) = (2p_x)$$

$$\phi(c'_x) = c_1(2p_x) + c_2 \left(h_1 - \frac{1}{2}h_2 - \frac{1}{2}h_3 \right)$$

显然, 碳 $1s$ 轨道有最低能量, 并主要是 $1a'_1$ 分子轨道。对于其它分子轨道, 如果取简单的成键和反键轨道近似来求解其它分子轨道的久期方程, 则得

$$\phi(1a'_1) \sim (1s)$$

$$\phi(2a'_1) \sim (2s) + (h_1 + h_2 + h_3)$$

$$\phi(3a'_1) \sim (2s) - (h_1 + h_2 + h_3)$$

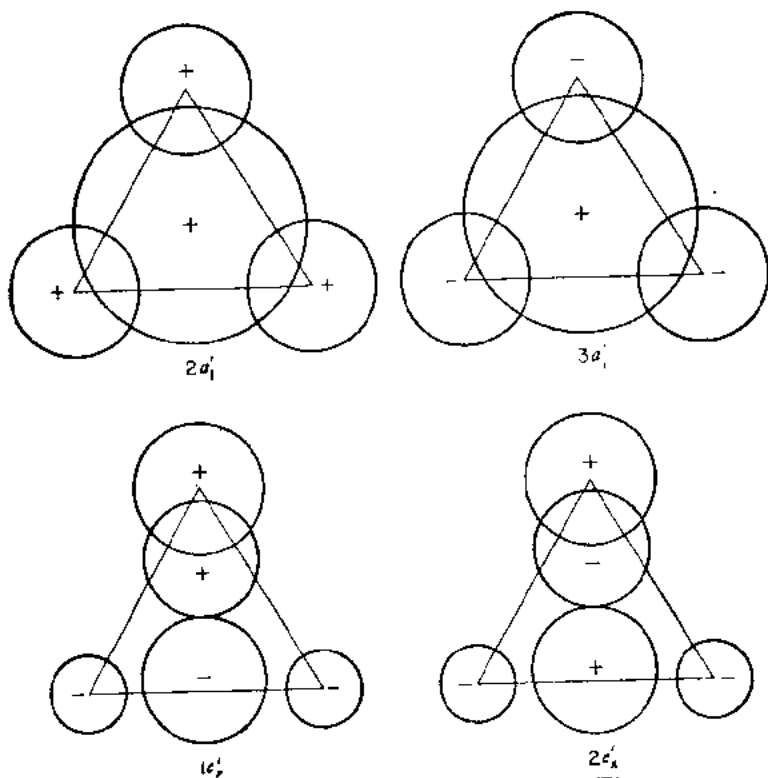


图 9

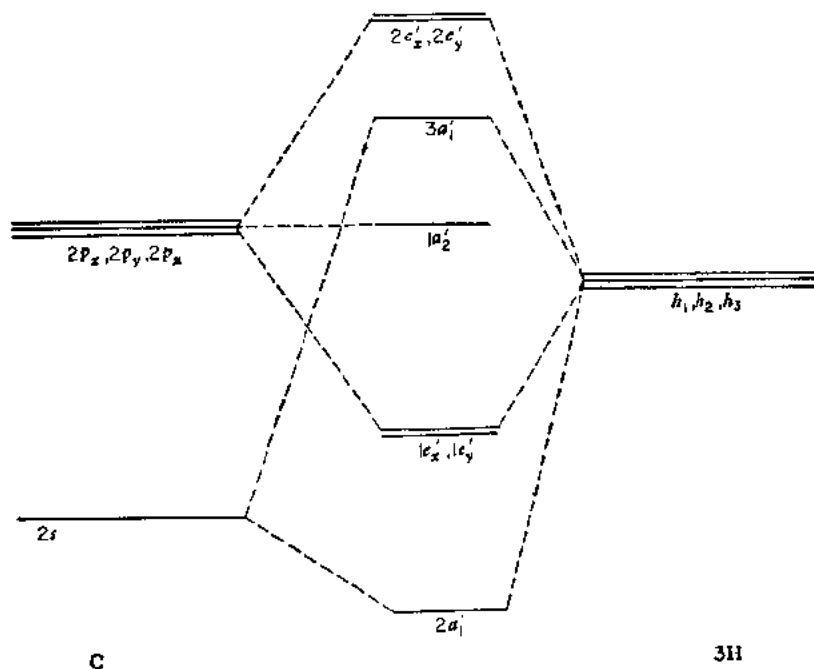


图 10 CH_3 的能级简图

$$\phi(1a_1'') = (2p_x)$$

$$\phi(1e_x') \sim (2p_x) + \left(h_1 - \frac{1}{2} h_2 - \frac{1}{2} h_3 \right)$$

$$\phi(2e_x') \sim (2p_x) - \left(h_1 - \frac{1}{2} h_2 - \frac{1}{2} h_3 \right)$$

这些分子轨道示于图 9,从而求到的能级简图示于图 10. 象图 10 这样的图解对多原子分子的电子光谱的定性注释是极其有用的,该图不仅表明了指定的对称性种类的对称轨道的混合作用,而且它们也表明了期望出现的电子跃迁的类型是什么,我们将在后面讨论这个问题.

5.2 直积

量子化学的一个很大部分是牵涉到矩阵元或积分的计算,在计算这些积分时,其中有许多积分发现是零.如果我们事先知道哪些积分是零,很明显计算就可以大大简化.我们要计算的积分是与函数积有关,而函数的变换是按照一个给定分子对称群的不可约表示.设 $\phi_i^{(\mu)}$ 和 $\phi_j^{(\nu)}$ 分别是群 \mathcal{G} 不可约表示 $\Gamma^{(\mu)}$ 和 $\Gamma^{(\nu)}$ 的基函数,再设 $\Gamma^{(\mu)}$ 和 $\Gamma^{(\nu)}$ 的维数分别为 n_μ 和 n_ν ,并假设 $\mu \neq \nu$,则

$$\hat{R}\phi_i^{(\mu)} = \sum_{j=1}^{n_\mu} \phi_j^{(\mu)} \Gamma_{ji}^{(\mu)}(R)$$

$$\hat{R}\phi_k^{(\nu)} = \sum_{l=1}^{n_\nu} \phi_l^{(\nu)} \Gamma_{lk}^{(\nu)}(R)$$

由此得出

$$\begin{aligned} \hat{R}(\phi_i^{(\mu)}\phi_k^{(\nu)}) &= \hat{R}\phi_i^{(\mu)}\hat{R}\phi_k^{(\nu)} \\ &= \sum_{j,l} \phi_j^{(\mu)}\phi_l^{(\nu)}\Gamma_{ji}^{(\mu)}(R)\Gamma_{lk}^{(\nu)}(R) \end{aligned} \quad (5.2.1)$$

并且 $n_\mu n_\nu$ 函数 $\phi_i^{(\mu)}\phi_k^{(\nu)}$ 生成 \mathcal{G} 的一个 $n_\mu n_\nu$ 维表示的基,这个表示叫做 $\Gamma^{(\mu)}$ 和 $\Gamma^{(\nu)}$ 的直积,并写成

$$\Gamma^{(\mu \otimes \nu)} = \Gamma^{(\mu)} \otimes \Gamma^{(\nu)}$$

方程(5.2.1)写成

$$\hat{R}(\phi_i^{(\mu)}\phi_k^{(\nu)}) = \sum_{j,l} \phi_j^{(\mu)}\phi_l^{(\nu)}\Gamma_{j,l,i,k}^{(\mu \otimes \nu)}(R)$$

矩阵 $\Gamma^{(\mu \otimes \nu)}(R)$ 是 $\Gamma^{(\mu)}(R)$ 和 $\Gamma^{(\nu)}(R)$ 的直积,并且是由(2.3.4)给出的.显然,从该定义所得出的直积元素的特征标是组成不可约表示的特征标之积

$$\chi^{(\mu \otimes \nu)}(R) = \chi^{(\mu)}(R)\chi^{(\nu)}(R) \quad (5.2.2)$$

这个结果连同 (3.4.7) 是用于寻找 \mathscr{D} 的不可约表示, 该不可约表示是包含在直积表示之中。表 8 列人群 \mathscr{D}_3 的各种直积就是一例。

表 8 \mathscr{D}_3 的直积

\otimes	A_1	A_2	E
A_1	A_1	A_2	E
A_2	A_2	A_1	E
E	E	E	$A_1 \oplus A_2 \oplus E$

一个更重要的发展出现于特殊情况 $\mu = \nu$ 和 $n_\mu > 1$ 。由 (5.2.1), 得

$$\hat{R}\phi_i^{(\mu)}\phi_k^{(\mu)} = \sum_{j,l} \phi_j^{(\mu)}\phi_l^{(\mu)}\Gamma_{ji}^{(\mu)}(R)\Gamma_{lk}^{(\mu)}(R)$$

并且互换 i 和 k 后, 可得

$$\hat{R}\phi_k^{(\mu)}\phi_i^{(\mu)} = \sum_{j,l} \phi_j^{(\mu)}\phi_l^{(\mu)}\Gamma_{jk}^{(\mu)}(R)\Gamma_{li}^{(\mu)}(R)$$

由此得出

$$\begin{aligned} & \hat{R}\{\phi_i^{(\mu)}\phi_k^{(\mu)} \pm \phi_k^{(\mu)}\phi_i^{(\mu)}\} \\ &= \sum_{j,l} \phi_j^{(\mu)}\phi_l^{(\mu)}\{\Gamma_{ji}^{(\mu)}(R)\Gamma_{lk}^{(\mu)}(R) \pm \Gamma_{jk}^{(\mu)}(R)\Gamma_{li}^{(\mu)}(R)\} \end{aligned} \quad (5.2.3)$$

和

$$\begin{aligned} & \hat{R}\{\phi_i^{(\mu)}\phi_k^{(\mu)} \pm \phi_k^{(\mu)}\phi_i^{(\mu)}\} \\ &= \sum_{j,l} \phi_j^{(\mu)}\phi_l^{(\mu)}\{\Gamma_{ji}^{(\mu)}(R)\Gamma_{lk}^{(\mu)}(R) \pm \Gamma_{jk}^{(\mu)}(R)\Gamma_{li}^{(\mu)}(R)\} \end{aligned} \quad (5.2.4)$$

后一方程是由互换 i 和 l 得来的。现在我们把 (5.2.3) 和 (5.2.4) 相加, 得

$$\hat{R}\{\phi_i^{(\mu)}\phi_k^{(\mu)} \pm \phi_k^{(\mu)}\phi_i^{(\mu)}\} = \frac{1}{2} \sum_{j,l} (\phi_j^{(\mu)}\phi_l^{(\mu)} \pm \phi_l^{(\mu)}\phi_j^{(\mu)})$$

$$\times (\Gamma_i^{(\nu)}(R)\Gamma_k^{(\mu)}(R) \pm \Gamma_k^{(\mu)}(R)\Gamma_i^{(\nu)}(R)) \quad (5.2.5)$$

由此得出函数 $\phi_i^{(\mu)}\phi_k^{(\mu)} \pm \phi_k^{(\mu)}\phi_i^{(\mu)}$ 组成 \mathcal{D} 的一个 $\frac{1}{2}n_\mu(n_\mu \pm 1)$ 维表示的基, 这些表示叫做(对称/反对称)积表示, 并用 $(\Gamma^{(\mu)} \otimes \Gamma^{(\mu)})^\pm$ 来标记. 从构造法, 很清楚

$$\Gamma^{(\mu)} \otimes \Gamma^{(\mu)} = (\Gamma^{(\mu)} \otimes \Gamma^{(\mu)})^+ \oplus (\Gamma^{(\mu)} \otimes \Gamma^{(\mu)})^- \quad (5.2.6)$$

如果我们再回到(5.2.5)式, 就不难证明对于 $(\Gamma^{(\mu)} \otimes \Gamma^{(\mu)})^\pm$ 的特征标, 有

$$\chi^{(\mu \otimes \mu)^\pm}(R) = \frac{1}{2} \{ (\chi^{(\mu)}(R))^2 \pm \chi^{(\mu)}(R)^2 \} \quad (5.2.7)$$

这个结果使我们能够发现那些包含在 $(\Gamma^{(\mu)} \otimes \Gamma^{(\mu)})^\pm$ 中的不可约表示. 所以, 如果采用 \mathcal{D} 的特征标表为例, 发现

$$\begin{aligned} (E \otimes E)^+ &= A_1 \oplus E \\ (E \otimes E)^- &= A_2 \end{aligned} \quad (5.2.8)$$

如果碰巧采用等同基函数 $\phi_i^{(\mu)} = \phi_i^{(\mu)}$, 那么, 显然从(5.2.5)式可以看到, 出现的仅是对称积表示.

在考虑直积的应用之前我们要推导一个有意义的新结果. 假设不可约表示 $\Gamma^{(\nu)}$ 在直积 $\Gamma^{(\lambda)} \otimes \Gamma^{(\mu)}$ 中出现的总次数为 a_ν , 从(5.2.3)得

$$\begin{aligned} a_\nu &= \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(\lambda \otimes \mu)}(R) \chi^{(\nu)}(R) \\ &= \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(\lambda)}(R) \chi^{(\mu)}(R) \chi^{(\nu)}(R) \end{aligned}$$

现在如果 a_μ 是 $\Gamma^{(\mu)}$ 出现在 $\Gamma^{(\lambda)} \otimes \Gamma^{(\nu)}$ 的次数, 即

$$\begin{aligned} a_\mu &= \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(\lambda \otimes \nu)}(R) \chi^{(\mu)}(R) \\ &= \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(\lambda)}(R) \chi^{(\nu)}(R) \chi^{(\mu)}(R) = a_\nu \end{aligned}$$

因此,如果 $\Gamma^{(\lambda)} \otimes \Gamma^{(\mu)}$ 包含 $\Gamma^{(\nu)}$ 的总数为 k 次,那么, $\Gamma^{(\lambda)} \otimes \Gamma^{(\nu)}$ 包含 $\Gamma^{(\mu)}$ 的总数也为 k 次的. 如果 $a_\mu = 0$ 表明 $\Gamma^{(\mu)}$ 不出现在 $\Gamma^{(\lambda)} \otimes \Gamma^{(\nu)}$ 的分解之中.

5.3 选择定则

我们已经看到,函数集合如何组成 \mathscr{G} 群的一个表示的基向量,类似的方法,算符集合通常也可认为是 \mathscr{G} 的一个表示的基向量. 例如,考虑 \mathscr{D}_3 群和轨道角动量算符

$$\hat{l}_x = i \left(z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

$$\hat{l}_y = i \left(x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

$$\hat{l}_z = i \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

变量 x, y, z 是向量分量, 在标准基 (e_1, e_2, e_3) 中已经证明

$$\hat{C}_3[e_1 e_2 e_3] = [e_1 e_2 e_3] \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

这可看作是基的一种变化,由此得出 x, y, z 经反变变换

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \hat{C}_3 \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (5.3.1)$$

由此找到

$$\begin{aligned} x &= -\frac{1}{2} x' - \frac{\sqrt{3}}{2} y' \\ y &= \frac{\sqrt{3}}{2} x' - \frac{1}{2} y' \\ z &= z' \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x'} &= \frac{\partial x}{\partial x'} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\partial y}{\partial x'} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial x'} \frac{\partial}{\partial z} \\ &= -\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial y'} &= -\frac{\sqrt{3}}{2} \frac{\partial}{\partial x} - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z'} &= \frac{\partial}{\partial z} \end{aligned} \quad (5.3.2)$$

如果我们定义变换算符 I_x 为

$$I_x = \hat{C} J_x = I_y \quad (5.3.3)$$

则得

$$I_x = i \left(z' \frac{\partial}{\partial y'} - y' \frac{\partial}{\partial z'} \right) \quad (5.3.4)$$

把 (5.3.1) 和 (5.3.2) 代入 (5.3.4), 得

$$I_x = \hat{C} J_x = -\frac{1}{2} I_x + \frac{\sqrt{3}}{2} I_y \quad (5.3.5)$$

用类似方法求得

$$l'_y = \hat{C}_2 l_y = l'_y = -\frac{\sqrt{3}}{2} l_x - \frac{1}{2} l_z \quad (5.3.6)$$

$$l'_x = \hat{C}_2 l_x = l_x \quad (5.3.7)$$

对于其它生成元 C_i , 前已证明

$$\hat{C}_2 [e_1, e_2, e_3] = [e_1, e_2, e_3] \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

上式是基的进一步变化, 并意味着

$$\hat{C}_2 \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

如果写成

$$\hat{C}_2 l_x = l'_x = l_{x''} \quad \text{等等}$$

则发现

$$\hat{C}_2 l_x = l_x \quad \hat{C}_2 l_y = -l_y \quad \hat{C}_2 l_z = -l_z \quad (5.3.8)$$

从 (5.3.5), (5.3.6), (5.3.7) 和 (5.3.8), 得

$$\hat{C}_3 [l_x, l_y] = [l_x, l_y] \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$\hat{C}_2 [l_x, l_y] = [l_x, l_y] \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$\hat{C}_2 l_x = l_x \quad \hat{C}_2 l_z = -l_z$$

由此得, (l_x, l_y) 可作为 \mathscr{D}_3 的标准不可约表示 E 的一个基, 类似地, l_z 生成 \mathscr{D}_3 的不可约表示 A_2 .

应该注意, 我们把 (l_x, l_y, l_z) 看作基向量. 角动量的基本观点是把 (l_x, l_y, l_z) 作为一个向量算符 $\hat{\mathbf{L}}$ 的分量, 如果

我们排除非真旋转, 严格地说 $\hat{\mathbf{I}}$ 仅是一个向量算符. 当考虑非真旋转时, $\hat{\mathbf{I}}$ 不是一个向量算符, 而仅是一个准向量算符 (见 McWeeny, 1963).

在考虑象含有算符 $\hat{A}_k^{(\mu)}$ 的矩阵元

$$M = \langle \phi_i^{(\mu)} | \hat{A}_k^{(\mu)} | \phi_j^{(\nu)} \rangle = \int \phi_i^{(\mu)*} \hat{A}_k^{(\mu)} \phi_j^{(\nu)} d\tau$$

之前, 先研究标量积的特殊情况

$$S = \langle \phi_i^{(\mu)} | \phi_j^{(\nu)} \rangle = \int \phi_i^{(\mu)*} \phi_j^{(\nu)} d\tau$$

函数 $\phi_i^{(\mu)*}$ 变换如同 \mathcal{G} 群的不可约表示 $\Gamma^{(\mu)*}$ 的第 i 个基向量, 类似地, 函数 $\phi_j^{(\nu)}$ 变换如同 \mathcal{G} 群的不可约表示 $\Gamma^{(\nu)}$ 的第 j 个基向量那样变换.

当我们计算的是原子和分子体系的性质时, M 式和 S 式的积分在量子化学中是经常出现的. 象 M 积分也出现在原子和分子光谱理论中, 现已发现该积分常常是零. 显然, 事先知道积分为零对积分项的舍弃是有利的. 如以上指出的, 当函数和算符出现在被积函数中有群论意义时, 那么可以建立告诉我们一个给定的积分为零的判断. 为了建立这些积分等于零的重要判断, 我们进行如下讨论.

从 3.4 节的第 III 条规则, 算符 \hat{R} 相当于群元素 R , 它可作为酉算符. 对于 \mathcal{G} 的所有 R 由 (2.8.14) 得出

$$\langle \hat{R} \phi_i^{(\mu)} | \hat{R} \phi_j^{(\nu)} \rangle = \langle \phi_i^{(\mu)} | \phi_j^{(\nu)} \rangle$$

如果 \mathcal{G} 是 g 阶, 后一方程可写为

$$\begin{aligned} \langle \phi_i^{(\mu)} | \phi_j^{(\nu)} \rangle &= \frac{1}{g} \sum_R \langle \hat{R} \phi_i^{(\mu)} | \hat{R} \phi_j^{(\nu)} \rangle \\ &= \frac{1}{g} \sum_R \sum_{k,l} \Gamma_{ki}^{(\mu)*}(R) \Gamma_{lj}^{(\nu)}(R) \langle \phi_k^{(\mu)} | \phi_l^{(\nu)} \rangle \\ &= \sum_{k,l} \frac{1}{n_\mu} \delta_{\mu\nu} \delta_{kl} \delta_{ij} \langle \phi_k^{(\mu)} | \phi_l^{(\nu)} \rangle \end{aligned} \quad (5.3.9)$$

这里已用了 (3.4.2) 式。从这个结果看出, 除非 $\mu = \nu$ 和 $i = j$, 否则 $\langle \phi_i^{(\mu)} | \phi_j^{(\nu)} \rangle$ 为零, 倘若如此, 可得

$$\langle \phi_i^{(\mu)} | \phi_j^{(\nu)} \rangle = \frac{1}{n_\mu} \sum_k \langle \phi_k^{(\mu)} | \phi_k^{(\nu)} \rangle \quad (5.3.10)$$

因而我们看到 S 的值是与 i 无关, 所以函数 $\phi_i^{(\mu)*} \phi_j^{(\nu)}$ 是直积表示 $\Gamma^{(\mu)*} \otimes \Gamma^{(\nu)}$ 的一个基函数, 该直积可分解为不可约表示, 如

$$\Gamma^{(\mu)*} \otimes \Gamma^{(\nu)} = \sum_{\sigma}^{\oplus} a_{\sigma} \Gamma^{(\sigma)} \quad (5.3.11)$$

这里 a_{σ} 是不可约表示 $\Gamma^{(\sigma)}$ 出现的次数, 依据 (5.1.4), 可写出

$$\phi_i^{(\mu)*} \phi_j^{(\nu)} = \sum_{\sigma} \sum_s \xi_s^{(\sigma)} \quad (5.3.12)$$

式中 $\xi_s^{(\sigma)}$ 是一个象不可约表示 $\Gamma^{(\sigma)}$ 的第 s 个基向量变换函数, 因此可得

$$\langle \phi_i^{(\mu)} | \phi_j^{(\nu)} \rangle = \sum_{\sigma, s} \int \xi_s^{(\sigma)} d\tau = \sum_{\sigma, s} \langle 1 | \xi_s^{(\sigma)} \rangle \quad (5.3.13)$$

一个象 1 那样的常数是按照恒等表示 A_1 那样变换的, 因此从 (5.3.9) 式可知, 除非在分解式 (5.3.11) 出现 $\Gamma^{(\sigma)} = A_1$, 否则 $\langle \phi_i^{(\mu)} | \phi_j^{(\nu)} \rangle = 0$

我们可把上面的结论推广到矩阵元

$$M = \langle \phi_i^{(\mu)} | \hat{A}_k^{(\lambda)} | \phi_j^{(\nu)} \rangle$$

这里算符 $\hat{A}_k^{(\lambda)}$ 就象不可约表示 $\Gamma^{(\lambda)}$ 的第 k 个基向量那样变换。函数 $\hat{A}_k^{(\lambda)} \phi_j^{(\nu)}$ 是 $\Gamma^{(\lambda)} \otimes \Gamma^{(\nu)}$ 的一个基函数。如果

$$\Gamma^{(\lambda)} \otimes \Gamma^{(\nu)} = \sum_{\alpha}^{\oplus} a_{\alpha} \Gamma^{(\alpha)} \quad (5.3.14)$$

则象 (5.3.12) 式所示, 可写出

$$\hat{A}_k^{(\lambda)} \phi_j^{(\nu)} = \sum_{\alpha} \sum_{\rho} \eta_{\rho}^{(\alpha)}$$

式中 $\eta_p^{(\alpha)}$ 象不可约表示 $\Gamma^{(\alpha)}$ 的第 p 个基向量那样变换。现因

$$M = \sum_{\alpha, p} \langle \phi_i^{(\mu)} | \eta_p^{(\alpha)} \rangle$$

所以根据 (5.3.9) 式, 除非 $\Gamma^{(\alpha)} = \Gamma^{(\mu)*}$ 是包含在 (5.3.14) 式中, 否则 $M = 0$ 。这个结果是确定原子和分子光谱学中选择定则的基础。

作为一个例子, 让我们考虑一个 \mathscr{D}_3 对称性分子的电偶极能级间的跃迁的选择定则。对于在 z 方向上偏振光跃迁积分关系式是

$$\langle \phi_i^{(\mu)} | z | \phi_j^{(\nu)} \rangle$$

由于 z 是按照 A_z 变换, 我们从表 8 中立即看到允许跃迁仅是

$$A_1 \longleftrightarrow A_1 \quad E \longleftrightarrow E$$

对于在 x (或 y) 方向的偏振光跃迁积分关系式是

$$\langle \phi_i^{(\mu)} | x_1 | \phi_j^{(\nu)} \rangle$$

由于 x (或 y) 是按照 E 变换, 则其允许跃迁仅是

$$A_1 \longleftrightarrow E \quad A_2 \longleftrightarrow E \quad E \longleftrightarrow E$$

5.4 分支规则

设 Γ 是分子对称群 \mathscr{G} 的一个不可约表示。如果考虑 \mathscr{G} 的一个子群 \mathscr{H} , 那么, 一般说来, Γ 将是 \mathscr{H} 的可约表示, 如果用 $\Delta^{(\alpha)}$ 来标记 \mathscr{H} 的不可约表示, 于是可写为

$$\Gamma = \sum_{\alpha} a_{\alpha} \Delta^{(\alpha)} \quad (5.4.1)$$

象 (5.4.1) 这样的关系式称为关于对称性缩减 $\mathscr{G} \rightarrow \mathscr{H}$ 的分支规则。

考虑一个量子力学体系, 其 Hamilton \hat{H}_0 在群 \mathscr{G} 的变换下是不变的, 能级是按照 \mathscr{G} 的不可约表示来分类的。现在如

果用一个微扰项 $\lambda \hat{H}_1$ 于体系, 该体系仅在 \mathscr{G} 的一个子群 \mathscr{H} 的变换下是不变的, 那么具有 Hamilton $\hat{H}_0 + \lambda \hat{H}_1$ 微扰体系的能级应该是按照子群 \mathscr{H} 的不可约表示来分类。如果非微扰体系的一个给定能级相当于 \mathscr{G} 的不可约表示 Γ , 并且如果 Γ 作为 \mathscr{H} 的一个表示是可约的, 那么很明显, 微扰的作用是部分地或全部地解除非微扰能级的简并。分支规则使我们能够预示当体系加入微扰后能级的简并度。

表 9 \mathscr{O}_h 和 \mathscr{O} 的相应的对称变换

\mathscr{O}_h 的对称变换	\mathscr{O} 的对称变换
E	E
$C_4(Z)$	$C_4(Z)$
$C_2^2(Z)$	$C_2(Z)$
$C_2(X)$	$C_2(X)$
C_2'	C_2'

表 10 \mathscr{O} 的不可约表示作为 \mathscr{O}_h 的表示

\mathscr{O}_h	E	C_4^2	$2C_4$	$2C_2$	$2C_2'$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	1	-1
E	2	2	0	2	0
T_1	3	-1	1	-1	-1
T_2	3	-1	-1	-1	1

表 11 $\mathscr{O} \rightarrow \mathscr{O}_h$ 的分支规则

$A_1 = A_1$
$A_2 = B_1$
$E = A_1 \oplus B_1$
$T_1 = A_2 \oplus E$
$T_2 = B_2 \oplus E$

今以一个四方微扰项对八面体络合物的作用为例。对称

性是 O 降低到 D_4 , $O \rightarrow D_4$, 缩减的分支规则可按下述方法找到。首先建立示于表 9 的对应关系。采用 O 的特征标表, 现在可写下 O 的不可约表示的特征标作为 D_4 的表示, 这列于表 10。最后我们用 D_4 的特征标表和 (3.4.7) 结果, 得到分支规则如表 11 所示。

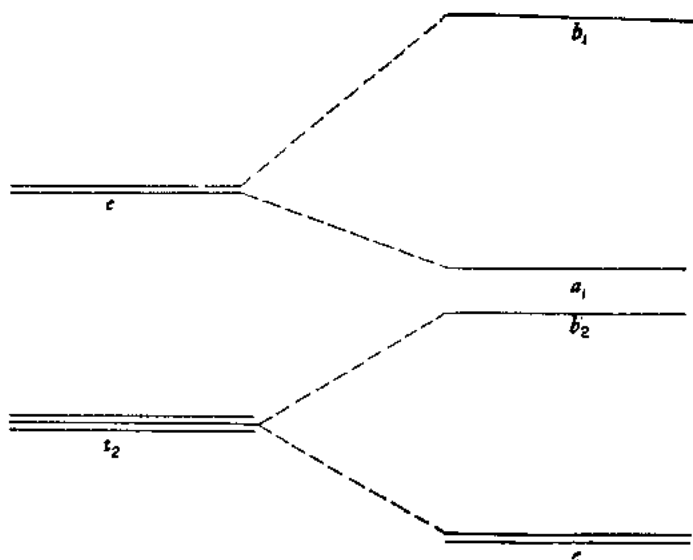


图 11 四方畸变

我们可以用表 11 获得一个在八面体对称性中加上四方畸变时 d 轨道能级的分裂的能级简图, 其结果示于图 11。

参 考 文 献

- [1] Hamermesh, M. (1962), "Group Theory and its Application to Physical Problems", Addison-Wesley, Chapters 5 and 6.
- [2] McWeeny, R. (1963), "Symmetry", Pergamon Press, Chapters 5, 6 and 7.
- [3] McWeeny, R. & Sutcliffe, B. T. (1969), "Methods of Molecular Quantum Mechanics", Academic Press, Chapter 2.

第六章 对 称 群

在前一章我们已经讨论了分子的对称群, 这些群是由变换组成的, 而这种变换可看为等同核的置换. 由于分子中的电子是不可分辨的, 导致我们考虑体系新的对称变换. 在 Born-Oppenheimer 近似法中我们把核当为静止的, 然而, 电子是在运动, 因此我们不能考虑把一个电子送到另外一个电子的转动. 我们必须代而用电子坐标的置换. 我们将用标号 i 来标记第 i 个电子的坐标, 标号 $1, 2, \dots, n$ 的全部置换的集合组成一个 $n!$ 阶的有限群, 称为 n 度对称群, 并用 \mathcal{S}_n 来标记. 由于 \mathcal{S}_n 是一个有限群, 为了获得并讨论对称群的表示, 采用第三章已发展的理论是可能的. 随着 n 的增加这个就变成冗长而多余的, 因为对于研究一般对称群的表示存在着有力的和雅致的方法.

6.1 置换

考虑标号

$$1, 2, \dots, n \quad (6.1.1)$$

以及 \mathcal{S}_n 的置换 P , 它用 p_1 取代 1 , p_2 取代 $2, \dots, p_n$ 取代 n , 这里

$$p_1, p_2, \dots, p_n$$

是标号 (6.1.1) 的某种次序. 我们用

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & n \\ p_1 & p_2 & \dots & p_n \end{pmatrix}$$

来标记这个置换 P . 如果 φ_n 的第二个置换 Q 是

$$Q = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \cdots & n \\ q & q_2 & \cdots & q_n \end{pmatrix}$$

那么,积 PQ 定义为

$$\begin{aligned} PQ &= \begin{pmatrix} 1 & 2 & \cdots & n \\ p_1 & p_2 & \cdots & p_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & \cdots & n \\ q_1 & q_2 & \cdots & q_n \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} q_1 & q_2 & \cdots & q_n \\ r_1 & r_2 & \cdots & r_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 2 & \cdots & n \\ q_1 & q_2 & \cdots & q_n \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} 1 & 2 & \cdots & n \\ r_1 & r_2 & \cdots & r_n \end{pmatrix} \end{aligned}$$

这里我们要把 P 排成 $\begin{pmatrix} q_1 & q_2 & \cdots & q_n \\ r_1 & r_2 & \cdots & r_n \end{pmatrix}$.

循环地互换 m 个标号的置换叫做 m 循环,并写成

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & \cdots & m-1 & m \\ 2 & 3 & \cdots & m & 1 \end{pmatrix} = (1 \ 2 \ \cdots \ m)$$

一个 2 循环叫做转置. 不难证明, 每个置换可以写为循环的积, 这些循环只在这些相互封闭的标号集合上作用的. 例如

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

现设 x_1, x_2, \cdots, x_n 是独立变量, 并考虑函数

$$\begin{aligned} \Delta(x_1, x_2, \cdots, x_n) &= (x_1 - x_2)(x_1 - x_3) \cdots (x_1 - x_n) \\ &\quad \times (x_2 - x_3) \cdots (x_2 - x_n) \cdots (x_{n-1} - x_n) \end{aligned} \quad (6.1.2)$$

如果 P 是 φ_n 的一个元素, 显然

$$P\Delta = (-1)^p \Delta$$

这里 P 是一个非负整数, 称为 P 的宇称. 如果 P 是偶数, 我们说置换 P 是偶置换, 如果 P 是奇数, 我们说置换 P 是奇置换.

不难证明, 每个置换可以表示为转置的积, 例如 $(1 \ 2 \ 3) = (13)(12)$. 特别能够证明 $(n-1)$ 个转置

$$(12), (13), \cdots, (1n) \quad (6.1.3)$$

可取作为 \mathcal{S}_n 群的生成元 (例如, 见 Ledermann, 1957)

6.2 分割和共轭类

设 P 是 \mathcal{S}_n 的一个元素, 按照 1.2 节, 如果存在有 \mathcal{S}_n 的一个元素 T , 使得

$$Q = TPT^{-1}$$

则 \mathcal{S}_n 的一个元素 Q 是和 P 同类. 现在我们把 P 分解为循环. 假设在分解中出现 v_1 个 1 循环, v_2 个 2 循环, \dots , v_n 个 n 循环. 我们说 P 有循环结构

$$(\nu) \equiv (1^{v_1} 2^{v_2} \dots n^{v_n}) \quad (6.2.1)$$

如果用 C_i 来标号循环, 于是

$$P = C_1 C_2 \dots C_p \quad (6.2.2)$$

这里 $p = v_1 + v_2 + \dots + v_n$. 由于标号的总数是 n , 由此得出

$$v_1 + 2v_2 + \dots + nv_n = n \quad (6.2.3)$$

现因给定的共轭元素 Q 为

$$Q = (TC_1T^{-1})(TC_2T^{-1}) \dots (TC_pT^{-1})$$

由此不难证明, Q 与 P 必须有相同的循环结构, 因此在一个给定的共轭类中, 所有元素具有相同的循环结构 (见 Ledermann, 1957). 由此得出, 在非负整数 v_1, v_2, \dots, v_n 中 (6.2.3) 的每个解确定一个循环结构以及一个共轭类. 至于 \mathcal{S}_n 的类的数目是由 (6.2.3) 的解的数目给定的. 若写为

$$\begin{aligned} v_1 + v_2 + \dots + v_n &= \lambda_1 \\ v_2 + \dots + v_n &= \lambda_2 \\ \dots + v_n &= \lambda_n \end{aligned} \quad (6.2.4)$$

则得

$$\lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_n = n \quad (6.2.5)$$

其中

$$\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \cdots \geq \lambda_n \geq 0 \quad (6.2.6)$$

我们说 (6.2.5) 是 n 的一个分割, 并用 $[\lambda] = [\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_n]$ 来标记这个分割. 显然, n 的分割和 (6.2.3) 的解之间有一一对应关系. 由于从 (6.2.4), 可得

$$\begin{aligned} v_1 &= \lambda_1 - \lambda_2 \\ v_2 &= \lambda_2 - \lambda_3 \\ &\dots\dots\dots \\ v_n &= \lambda_n \end{aligned} \quad (6.2.7)$$

所以, \mathcal{S}_n 的类的数目是由 n 的分割的数目给定的.

可以证明具有循环结构

$$(\nu) = (1^{v_1} 2^{v_2} \cdots n^{v_n})$$

的共轭类元素的数目是由

$$n_{(\nu)} = \frac{n!}{1^{v_1} v_1! 2^{v_2} v_2! 3^{v_3} v_3! \cdots n^{v_n} v_n!} \quad (6.2.8)^9$$

所给定的. 今以 \mathcal{S}_4 为例说明 (见 Ledermann, 1957). 4 的分割是 $[4], [31], [22] \equiv [2^2], [2 \ 1 \ 1] \equiv [2 \ 1^2]$ 和 $[1 \ 1 \ 1 \ 1] \equiv [1^4]$, 所以 \mathcal{S}_4 有五个共轭类. 用 (6.2.7) 和 (6.2.8) 可求得表 12.

表 12 4 的分割

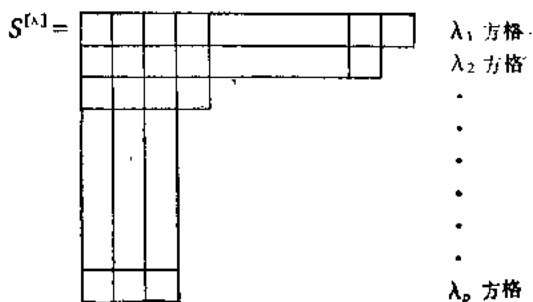
分割	循环结构	类中元素的数目	例子
$[4]$	(1^4)	1	E
$[1^4]$	(4^1)	6	(1432)
$[2^2]$	(2^2)	3	$(14)(23)$
$[21^2]$	$(1^2 3^1)$	8	(132)
$[31]$	$(1^2 2^1)$	6	(12)

1) 原书漏写了——译者注.

6.3 Young 表

由于 \mathcal{S}_n 中共轭类的数目是由 n 分割的数目给定的, 由此得出 \mathcal{S}_n 的不可约表示数目也是由 n 分割的数目所给定. 因此, 相应于 n 的每个分割是 \mathcal{S}_n 的一个不可约表示. 依此我们掌握了一个很方便的标号 \mathcal{S}_n 的各种不可约表示的方法.

相应于每个分割 $[\lambda] = [\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_p]$ 我们可画出一个图形 $S^{[\lambda]}$, 该图形是由第一行有 λ_1 方格, 第二行有 λ_2 方格等等, 最下面一行为 λ_p 方格所组成的.



现若把数字 $1, 2, \cdots, n$ 填入方格, 我们得到一个 Young 表. 假若按如下方式把数字填入方格中, 即它们是往下一列增大和沿行从左到右增大, 那么就得到一个标准 Young 表 $T^{[\lambda]}$.

现在我们叙述一个不加以证明的极其重要的定理 (见 Hamermesh, 1962).

定理 (Young) 由分割 $[\lambda]$ 标号的不可约表示的维数 n_λ 是由图形 $S^{[\lambda]}$ 构成的标准 Young 表 $T^{[\lambda]}, \cdots, T_{n_\lambda}^{[\lambda]}$ 的数目所给定的.

运用这个定理于 \mathcal{S}_4 的结果见表 13, 从表 13 可见, 相应

表 13 \mathcal{S}_4 的不可约表示

不可约表示	标准 Young 表	不可约表示的维数																		
$[4]$	<table><tr><td>1</td><td>2</td><td>3</td><td>4</td></tr></table>	1	2	3	4	1														
1	2	3	4																	
$[1^4]$	<table><tr><td>1</td></tr><tr><td>2</td></tr><tr><td>3</td></tr><tr><td>4</td></tr></table>	1	2	3	4	1														
1																				
2																				
3																				
4																				
$[2^2]$	<table><tr><td>1</td><td>2</td></tr><tr><td>3</td><td>4</td></tr></table> <table><tr><td>1</td><td>3</td></tr><tr><td>2</td><td>4</td></tr></table>	1	2	3	4	1	3	2	4	2										
1	2																			
3	4																			
1	3																			
2	4																			
$[31]$	<table><tr><td>1</td><td>2</td><td>3</td></tr><tr><td>4</td><td></td><td></td></tr></table> <table><tr><td>1</td><td>2</td><td>4</td></tr><tr><td>3</td><td></td><td></td></tr></table> <table><tr><td>1</td><td>3</td><td>4</td></tr><tr><td>2</td><td></td><td></td></tr></table>	1	2	3	4			1	2	4	3			1	3	4	2			3
1	2	3																		
4																				
1	2	4																		
3																				
1	3	4																		
2																				
$[21^2]$	<table><tr><td>1</td><td>4</td></tr><tr><td>2</td><td></td></tr><tr><td>3</td><td></td></tr></table> <table><tr><td>1</td><td>3</td></tr><tr><td>2</td><td></td></tr><tr><td>4</td><td></td></tr></table> <table><tr><td>1</td><td>2</td></tr><tr><td>3</td><td></td></tr><tr><td>4</td><td></td></tr></table>	1	4	2		3		1	3	2		4		1	2	3		4		3
1	4																			
2																				
3																				
1	3																			
2																				
4																				
1	2																			
3																				
4																				

于每个不可约表示 $[\lambda]$ 存在一个不可约表示 $[\tilde{\lambda}]$, 在该图形的行和列已互换. 不可约表示 $[\tilde{\lambda}]$ 称为 $[\lambda]$ 的对偶. 也可看到不可约表示 $[2^2]$ 是自对偶的, 并且对偶不可约表示有相同的维数. 可以证明这些结果是完全普遍成立的 (Rutnerford, 1948).

从构造的模型看, 显然群 \mathcal{S}_n 具有两个一维不可约表示即为 $[n]$ 和它的对偶 $[1^n]$. 而且, 所有其它不可约表示的维数必大于 1. 如果我们考虑生成元 $(1i); i = 2, 3, \dots, n$ 和基函数 $\phi(1, 2, \dots, n)$, 那么在恒等表示中有

$$(1i)\phi(1, 2, \dots, n) = \phi(1, 2, \dots, n)$$

对于恒等表示习惯上选择标号 $[n]$, 由此得出该不可约表示 $[n]$ 是由任意全对称函数生成的. 对偶不可约表示 $[1^n]$ 可以由对全部偶置换指定为 +1 和全部奇置换指定为 -1 而获得的. 由于转置 $(1i)$ 全部是奇置换, 由此得出 $[1^n]$ 是由

全反对称的函数 $\phi(1, 2, \dots, n)$ 生成的, 即

$$(1i)\phi(1, 2, \dots, n) = -\phi(1, 2, \dots, n)$$

现在我们把标准 Young 表

1	2		n
---	---	--	---

与对称化算符

$$\hat{S} = \sum_P P \quad (6.3.1)$$

相联系, 式中 \sum_P 是对全部置换求和. 现若 $\phi(1, 2, \dots, n)$ 是一个任意函数, 那么函数 $\hat{S}\phi$ 是不可约表示 $[n]$ 的一个基函数, 类似地, 我们把标准 Young 表

1
2
n

与反对称化算符

$$\hat{A} = \sum_P (-1)^{p_P} P \quad (6.3.2)$$

相联系, 式中 p_P 是置换 P 的字称. 于是, 函数 $\hat{A}\phi$ 是不可约表示 $[1^n]$ 的一个基函数. 算符 \hat{S} 和 \hat{A} 是 5.1 节推导的投影算符, 习惯上称这样的算符为 Young 算符.

上面导出的概念可以推广到维数大于 1 的不可约表示. 我们由两种类型置换的定义开始; 水平置换仅交换在标准表中同行的符号; 而垂直置换仅交换标准表中同列的符号. 现在我们把给定的标准表 $T_i^{[\lambda]}$ 与 Young 算符 $\hat{Y}^{[\lambda]}$ 相联系, Young 算符定义为

$$\hat{\Psi}_i^{[1]} = A\hat{S} \quad (6.3.3)^{1)}$$

这里 $\hat{S} = \sum_P \hat{P}$, \sum_P 是对 $T_i^{[1]}$ 的所有水平置换求和; 而 $\hat{A} = \sum_P (-1)^{t_P} \hat{P}$, \sum_P 是对 $T_i^{[1]}$ 的所有垂直置换求和.

作为一个例子让我们考虑 \mathcal{S}_3 的二维不可约表示 [21]. 对应于这个不可约表示, 其标准表是

$$T_1 = \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} \quad T_2 = \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 3 \\ \hline 2 & \\ \hline \end{array} \quad (6.3.4)$$

与 T_1 和 T_2 有联系的 Young 算符分别为

$$\begin{aligned} \hat{Y}_1 &= [E - (13)][E + (12)] \\ \text{和} \quad \hat{Y}_2 &= [E - (12)][E + (13)] \end{aligned} \quad (6.3.5)$$

现设 $T_1^{[1]}, T_2^{[1]}, \dots, T_{n_1}^{[1]}$ 是 \mathcal{S}_n 的 n_1 维不可约表示 [1] 的标准 Young 表, 当下面的准则满足时, 这些标准表称为字典式顺序, 即取任意的两个标准表 $T_i^{[1]}$ 和 $T_j^{[1]}$, 设在 $T_i^{[1]}$ 出现的符号为 r 和在 $T_j^{[1]}$ 出现的符号为 s , 由表 $T_i^{[1]}$ 和 $T_j^{[1]}$ 读出符号 r 和 s 就象读书的页数一样. 如果在两个表中同样的方格上放进的符号其第一个非零差 $(s - r)$ 是正的话, 那么 $T_i^{[1]}$ 出现在 $T_j^{[1]}$ 之前. 对于 \mathcal{S}_3 的 [21] 的字典式顺序是 T_1, T_2 , 对于 \mathcal{S}_4 的 [21], 则是

$$A = \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline 4 & \\ \hline \end{array} \quad B = \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 4 \\ \hline 2 & \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} \quad C = \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 3 \\ \hline 2 & \\ \hline 4 & \\ \hline \end{array}$$

A 和 B 比较, 给出 $4 - 2 > 0$, 则 B 出现在 A 之后; B 和 C 比较, 给出 $3 - 4 < 0$, 则 B 出现在 C 之后; A 和 C 比较, 给出 $3 - 2 > 0$, 则 C 出现在 A 之后. 因此表的字典式顺序是

1) 原书漏掉 (6.3.3), 故公式的标号依次改变——译者注.

$$T_1 = A; T_2 = C; T_3 = B.$$

现把函数 $\Phi_i = (1, 2, \dots, n)$ 与每个标准表 T_i 相联系. 若我们选择 $\Phi_1 = \Phi(1, 2, \dots, n)$, 那么其余 $(n-1)$ 个函数 $\Phi_i (i = 2, 3, \dots, n)$ 是通过写出 $\Phi_i = P_i \Phi_1$ 得到的, 这里 P_i 是由标准表 T_1 变为标准表 T_i 的置换. 由于用坐标置换从 $\Phi(1, 2, \dots, n)$ 可得 $n!$ 个函数, 所以发现 $n!$ 个函数 Φ_i 一般不形成不可约表示 $[\lambda]$ 的基是并不奇怪的. 然而, 我们可用 Young 算符构成确定置换对称性的函数. 设

$$\Psi_i = \hat{Y}_i \Phi_i \quad i = 1, 2, \dots, n! \quad (6.3.6)$$

此处 Φ_i 定义如上, 而 \hat{Y}_i 是与标准表 T_i 有关的 Young 算符. 可以证明 $n!$ 个函数 Ψ_i 形成不可约表示 $[\lambda]$ 的一个基 (见 Hamermesh, 1962).

今以一些例子来说明上述方法是如何应用的. 对于 S_3 的 $[21]$, 从 (6.3.4) 得函数

$$\Phi_1 = \Phi(1, 2, 3) \quad \Phi_2 = \Phi(1, 3, 2)$$

现应用 (6.3.5) 和 (6.3.6), 可得

$$\Psi_1 = \hat{Y}_1 \Phi_1 = [E - (13)][E + (12)]\Phi(1, 2, 3)$$

$$\Psi_2 = \hat{Y}_2 \Phi_2 = [E - (12)][E + (13)]\Phi(1, 3, 2)$$

展开后可得

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= \Phi(1, 2, 3) + \Phi(2, 1, 3) - \Phi(3, 2, 1) \\ &\quad - \Phi(2, 3, 1) \end{aligned} \quad (6.3.7)$$

$$\begin{aligned} \Psi_2 &= \Phi(1, 3, 2) + \Phi(3, 1, 2) - \Phi(2, 3, 1) \\ &\quad - \Phi(3, 2, 1) \end{aligned} \quad (6.3.8)$$

S_3 的生成元是 (12) 和 (13). 得

$$\begin{aligned} (12)\Psi_1 &= \Phi(2, 1, 3) + \Phi(1, 2, 3) - \Phi(3, 1, 2) \\ &\quad - \Phi(1, 3, 2) = \Psi_1 - \Psi_2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (12)\Psi_2 &= \Phi(2, 3, 1) + \Phi(3, 2, 1) - \Phi(1, 3, 2) \\ &\quad - \Phi(3, 1, 2) = -\Psi_2 \end{aligned}$$

由此得到矩阵表示

$$(12) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -1 & -1 \end{bmatrix} \quad (6.3.9)$$

类似地, 我们找到

$$(13) = \begin{bmatrix} -1 & -1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (6.3.10)$$

(132) 的矩阵是

$$(132) = (12)(13) \begin{bmatrix} 0 & +1 \\ -1 & -1 \end{bmatrix}$$

由于共轭元素有相同循环结构和相同特征标, 那就容易看出上述矩阵表示是不可约的.

现以考虑 \mathcal{S}_4 的三维不可约表示 $[21^2]$ 作为第二个例子. 字典式顺序的标准表是

$$T_1 = \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 3 \\ 4 \end{bmatrix} \quad T_2 = \begin{bmatrix} 1 & 3 \\ 2 \\ 4 \end{bmatrix} \quad T_3 = \begin{bmatrix} 1 & 4 \\ 2 \\ 3 \end{bmatrix}$$

并得基函数

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \hat{Y}_1 \phi(1234) \\ \psi_2 &= \hat{Y}_2 \phi(1324) \\ \psi_3 &= \hat{Y}_3 \phi(1423) \end{aligned} \right\} \quad (6.3.11)$$

其中

$$\begin{aligned} \hat{Y}_1 &= \{E - (13) - (14) - (34) + (134) \\ &\quad + (143)\} \{E + (12)\} \\ \hat{Y}_2 &= \{E - (12) - (14) - (24) + (124) \\ &\quad + (142)\} \{E + (13)\} \\ \hat{Y}_3 &= \{E - (12) - (13) - (23) + (123) \\ &\quad + (132)\} \{E + (14)\} \end{aligned}$$

在基 $\{\psi_1, \psi_2, \psi_3\}$ 中, 因此可求得 \mathcal{S}_4 的各生成元是

$$(12) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (6.3.12)$$

$$(13) = \begin{bmatrix} -1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & -1 \end{bmatrix} \quad (6.3.13)$$

$$(14) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (6.3.14)$$

还可求得

$$(132) = (12)(13) = \begin{bmatrix} 0 & +1 & 0 \\ -1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

$$(1432) = (12)(13)(14) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & -1 \\ 0 & +1 & 1 \end{bmatrix}$$

$$(14)(23) = (14)(132)(12) = \begin{bmatrix} 0 & -1 & -1 \\ -1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

采用这些矩阵的特征标和表 13 的结果,可见由 (ψ_1, ψ_2, ψ_3) 生成的表示是不可约的.

对偶表示 [31] 的标准表是

$$T_1 = \begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & 3 & 4 \\ \hline 2 & & \\ \hline \end{array} \quad T_2 = \begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & 2 & 4 \\ \hline 3 & & \\ \hline \end{array} \quad T_3 = \begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & 2 & 3 \\ \hline 4 & & \\ \hline \end{array}$$

如果我们用 $\hat{\psi}$ 标号这个表示的基函数,于是可写出

$$\left. \begin{aligned} \hat{\psi}_1 &= \hat{Y}_1 \Phi(1234) \\ \hat{\psi}_2 &= \hat{Y}_2 \Phi(1324) \\ \hat{\psi}_3 &= \hat{Y}_3 \Phi(1423) \end{aligned} \right\} \quad (6.3.15)$$

其中

$$\hat{Y}_1 = [E - (12)][E + (13) + (14) + (34) \\ + (134) + (143)]$$

\hat{Y}_2 和 \hat{Y}_3 有类似的表示式。应该注意，对偶表示的标准表是逆字典式顺序。也可以把 $[21^2]$ 完全看作 $[31]$ 的对偶，因此可以把 $[31]$ 的表按字典式顺序的排列，并定义基函数 ψ_i 为

$$\psi_1 = \hat{Y}_1 \phi(1234) \quad \psi_2 = \hat{Y}_2 \phi(1243) \quad \psi_3 = \hat{Y}_3 \phi(1342)$$

其中 $\hat{Y}_1 = \hat{Y}_3$, $\hat{Y}_2 = \hat{Y}_2$, $\hat{Y}_3 = \hat{Y}_1$ 。如果用对偶基 $(\tilde{\psi}_1, \tilde{\psi}_2, \tilde{\psi}_3)$ ，则得

$$(12) = \begin{bmatrix} -1 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (6.3.16)$$

$$(13) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (6.3.17)$$

$$(14) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & -1 & -1 \end{bmatrix} \quad (6.3.18)$$

用上述构成矩阵表示的方法，当 n 增大时就变得十分复杂，再者每个对称群必须单独处理。然而，我们记住 \mathcal{S}_{n-1} 是 \mathcal{S}_n 的一个子群。这种思路导致我们应用一个逐步增长的过程以获得 \mathcal{S}_n 的不可约表示的可能性。

6.4 \mathcal{S}_n 的标准不可约表示

讨论对应于分割 $[\lambda]$ 的 \mathcal{S}_n 的不可约表示。如果我们从 $[\lambda]$ 的图形去掉一个方格得到另一种允许图形的方法，则

称这是方格的正则可去法。所谓允许图形当然指的是满足 (6.2.6) 的图形。显然,新图形相应于 \mathcal{S}_{n-1} 的一个不可约表示。用群的特征标理论可证明 $\mathcal{S}_n \rightarrow \mathcal{S}_{n-1}$ 缩减的分支规则,可以通过所有可能的途径从 \mathcal{S}_n 的不可约表示 $[\lambda]$ 的图形的方格的正则可去而获得(见 Hamermesh, 1962)。我们以缩减 $\mathcal{S}_4 \rightarrow \mathcal{S}_3$ 的分支规则为例说明。

$$\begin{aligned} [4] &\longrightarrow [3] \\ [1^4] &\longrightarrow [1^3] \\ [2^2] &\longrightarrow [21] \\ [31] &\longrightarrow [21] \oplus [3] \\ [21^2] &\longrightarrow [21] \oplus [1^3] \end{aligned}$$

如果我们对 \mathcal{S}_n 的某些不可约表示有一个标准表 T , 则可从 T 按次序除去含有符号 $n, n-1, n-2, \dots, 1$ 的方格而得到相应于子群 $\mathcal{S}_{n-1}, \mathcal{S}_{n-2}, \dots, \mathcal{S}_1$ 的一连串标准表。因此,例如

$$\begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & 2 & 4 \\ \hline 3 & 5 & \\ \hline 6 & & \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & 2 & 4 \\ \hline 3 & 5 & \\ \hline & & \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & 2 & 4 \\ \hline 3 & & \\ \hline & & \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline & \\ \hline \end{array} \quad \begin{array}{|c|} \hline 1 \\ \hline \end{array}$$

(6.4.1)

这个缩减法可由指定 T 的一个 Yamanouchi 符号 (Y 符号) 来描述。这符号是用 $(r_n r_{n-1} r_{n-2} \dots r_1)$ 来标记的。 Y 符号指出了数字 i 出现在 T 的 r_i 行, 那么缩减子群是由从左到右读 Y 符号给定的, 所以对应于 (6.4.1) 的 Y 符号是 (321211)。

现在,我们可以不加证明地叙述下列重要结果,这些结果是由考虑分支规则得出的(见 Hamermesh, 1962)。

定理 (Young-Yamanouchi)

让我们讨论对应于分割 $[\lambda] = [\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_r \dots \lambda_n]$ 的 \mathcal{S}_n 的不可约表示。设 $(r) = (r_n r_{n-1} \dots r_1)$ 是 $[\lambda]$ 一个

给定的标准表 T 的 Y 符号. 定理的第一部分指出, 对于每个 (r) , 存在某些坐标函数 $\Phi_{(r)}(1, 2, \dots, n)$, 该函数不仅可以作为 \mathcal{S}_n 的不可约表示 $[\lambda]$ 的基函数, 而且也可作为按照 Y 符号给出的规定从 T 中连续删去方格所得到的 $\mathcal{S}_{n-1}, \mathcal{S}_{n-2}, \dots, \mathcal{S}_1$ 的不可约表示串的基函数. 从这样的基函数得到的 \mathcal{S}_n 的不可约表示称为标准不可约表示. 即使不用 $\Phi_{(r)}(1, 2, \dots, n)$ 的显函数形式, 但参照群的特征标理论仍然可得到表示矩阵. 假设我们已经有 \mathcal{S}_{n-1} 的标准不可约表示, 而要求求得 \mathcal{S}_n 的不可约表示, 那么只需要获得生成元 (12), (13), \dots , $(1n)$ 的矩阵表示就行了. 因

$$(in) = (n-1n)(in-1)(n-1n)$$

并且假定 (12), (13), \dots , $(1n-1)$ 的标准矩阵表示已经知道了, 因此, 我们仅需获得 $(n-1n)$ 的矩阵即可. 让我们引进标准基函数的符号

$$|[\lambda](r_n r_{n-1} \dots r_1)\rangle \equiv \Phi_r^{[\lambda]}(1, 2, \dots, n)$$

根据定理的第二部分证明, 当 $(rr r_{n-2} \dots r_1)$ 和 $(sr r_{n-2} \dots r_1)$ 都存在 $(r \neq s)$ 时, $(n-1n)$ 矩阵为

$$\left. \begin{aligned} \text{I. } (n-1n)|[\lambda](rr r_{n-2} \dots r_1)\rangle &= + |[\lambda](rr r_{n-2} \dots r_1)\rangle \\ \text{II. } (n-1n)|[\lambda](rr-1r_{n-2} \dots r_1)\rangle &= - |[\lambda](rr-1r_{n-2} \dots r_1)\rangle \\ &\quad \text{若 } (r-1r r_{n-2} \dots 1) \text{ 不存在} \\ \text{III. } (n-1n)|[\lambda](sr r_{n-2} \dots r_1)\rangle &= \sigma_{rs} |[\lambda](sr r_{n-2} \dots r_1)\rangle \\ &\quad + \sqrt{1-\sigma_{rs}^2} |[\lambda](sr r_{n-2} \dots r_1)\rangle \end{aligned} \right\} \quad (6.4.2)$$

对于不可约表示 $[\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_r \dots \lambda_s \dots \lambda_n]$ 的量 σ_{rs} 为

$$\sigma_{rs} = \frac{1}{\lambda_r - \lambda_s + s - r}$$

最后应该注意到,在标准表示中矩阵是实正交(实和酉)。

现在我们对前几个对称群来建立它的标准不可约表示,以尽力搞清这个冗长定理的应用。

我们从 \mathcal{S}_2 出发。不可约表示 $[2]$ 的标准表为 $\begin{bmatrix} 1 & 2 \end{bmatrix}$, 而其基函数 $|[2](11)\rangle$ 。从 (6.4.2) 的 I 部分,得到

$$(12)|[2](11)\rangle = |[2](11)\rangle$$

不可约表示 $[1^2]$ 的标准表是 $\begin{bmatrix} 1 \\ 2 \end{bmatrix}$, 而其基函数为 $|[1^2](21)\rangle$ 。

由于 \mathbf{Y} 符号 (12) 不存在,从 (6.4.2) 的 II 部分,得

$$(12)|[1^2](21)\rangle = -|[1^2](21)\rangle$$

并可写成

$$\begin{aligned} & (12)[|[2](11)\rangle|[1^2](21)\rangle] \\ &= [|[2](11)\rangle|[1^2](21)\rangle] \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (6.4.3) \end{aligned}$$

当考虑 \mathcal{S}_3 的不可约表示 $[21]$ 时,产生第一个非平凡情况。标准表

$$T_1 = \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 3 \end{bmatrix} \text{ 和 } T_2 = \begin{bmatrix} 1 & 3 \\ 2 \end{bmatrix}$$

其基函数分别为 $|[21](211)\rangle$ 和 $|[21](121)\rangle$ 。从 T_1 删去一个万格 3, 即可看到 $|[21](211)\rangle$ 是 \mathcal{S}_2 的 $[2]$ 的一个基函数。

类似地, $|[21](121)\rangle$ 是 \mathcal{S}_2 的 $[1^2]$ 的一个基函数。由此得出,在 \mathcal{S}_3 的不可约表示 $[21]$ 中,根据 (6.4.3), 则有

$$(12) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (6.4.4)$$

由于 (211) 和 (121) 都存在,从 (6.4.2) 的 III 部分,得

$$\begin{aligned} & (23)|[21](211)\rangle \\ &= \sigma_{23}|[21](211)\rangle + \sqrt{1 - \sigma_{23}^2}|[21](121)\rangle \end{aligned}$$

$$(23)|[21](121)\rangle$$

$$= \sigma_{12}|[21](121)\rangle + \sqrt{1 - \sigma_{12}^2}|[21](211)\rangle$$

现因在 $[21]$ 中可求得 $\lambda_1 = 2$ 和 $\lambda_2 = 1$, 所以

$$\sigma_{12} = \frac{1}{2} \quad \sigma_{21} = -\frac{1}{2}$$

并得

$$(23) = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \quad (6.4.5)$$

其余的计算是直截了当的.

$$(13) = (23)(12)(23) = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \quad (6.4.6)$$

$$(123) = (13)(12) = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \quad (6.4.7)$$

$$(132) = (12)(13) = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

对于 \mathcal{S}_4 的不可约表示 $[2^2]$ 可求得基函数 $|[2^2](2211)\rangle$ 和 $|[2^2](2121)\rangle$. 因为 (1221) 不存在, 由此得

$$(34) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

(12) 和 (13) 的矩阵分别由 (6.4.4) 和 (6.4.6) 给出, 而其它

生成元 (14) 的矩阵为

$$(14) = (34)(13)(34)$$

我们取 \mathcal{S}_4 的不可约表示 $[21^2]$ 为最后的例子。其标准表是

$$T_1 = \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline 4 & \\ \hline \end{array} \quad T_2 = \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 3 \\ \hline 2 & \\ \hline 4 & \\ \hline \end{array} \quad T_3 = \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 4 \\ \hline 2 & \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array}$$

相应的基函数分别为 $|[21^2](3211)\rangle$, $|[21^2](3121)\rangle$ 和 $|[21^2](1321)\rangle$ 。应用 (6.4.2) 可得

$$\begin{aligned} (34)|[21^2](3211)\rangle &= -|[21^2](3211)\rangle \\ (34)|[21^2](3121)\rangle &= \sigma_{31}|[21^2](3121)\rangle + \sqrt{1 - \sigma_{31}^2}|[21^2](1321)\rangle \\ (34)|[21^2](1321)\rangle &= \sigma_{13}|[21^2](1321)\rangle + \sqrt{1 - \sigma_{13}^2}|[21^2](3121)\rangle \end{aligned}$$

其中

$$\sigma_{31} = -\sigma_{13} = \frac{1}{3}$$

6.5 标准 Young 算符

Young-Yamanouchi 定理说明了, \mathcal{S}_n 不可约表示有标准基函数的集合, 而这些基函数是用 Y 符号来标记的。标准基函数的显函数形式可用投影算符 (5.1.7) 求得。由于 Y 符号是用以标出矩阵的行和列的。因按常例可把投影算符写成如下的形式

$$\hat{\omega}_{r_i}^{[\lambda]} = \sqrt{\frac{n_\lambda}{n!}} \sum_p \langle [\lambda](r) | \hat{P} | [\lambda](s) \rangle \hat{P} \quad (6.5.1)$$

式中 $\sqrt{\frac{n_\lambda}{n!}}$ 是一个归一化因子, 而 n_λ 是不可约表示 $[\lambda]$ 的维

数. 投影算符 $\omega_{\lambda}^{(\lambda)}$ 称为标准 Young 算符. 标准 Young 算符 ω 显然是类似于由 (6.3.4) 所定义的 Young 算符 \hat{Y} . 然而, 一般说来, 若 $\phi(1, 2, \dots, n)$ 是一个任意函数, 那么 $\hat{Y}\phi$ 是 \mathcal{S}_n 的非标准不可约表示的一个基函数, 而 $\omega\phi$ 是 \mathcal{S}_n 的标准不可约表示的一个基函数.

6.6 对偶表示

设 $[\tilde{\lambda}]$ 是 \mathcal{S}_n 的不可约表示, 它与 $[\lambda]$ 对偶. $[\tilde{\lambda}]$ 的基函数可以由一个 Y 符号 (\tilde{r}) 来标记的, 而 Y 符号 (\tilde{r}) 是由对应于 (r) 的行和列互换的标准表得到的. 因此, 在 \mathcal{S}_4 中有 $[31]$ 和 $[21^2]$ 为对偶不可约表示. $[31]$ 的基函数是 $|[31](1121)\rangle$, $|[31](1211)\rangle$ 和 $|[31](2111)\rangle$, 它们分别对应的标准表是

$$T_1 = \begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & 3 & 4 \\ \hline 2 & & \\ \hline \end{array} \quad T_2 = \begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & 2 & 4 \\ \hline 3 & & \\ \hline \end{array} \quad T_3 = \begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & 2 & 3 \\ \hline 4 & & \\ \hline \end{array}$$

对偶标准表是

$$\tilde{T}_1 = \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline 4 & \\ \hline \end{array} \quad \tilde{T}_2 = \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 3 \\ \hline 2 & \\ \hline 4 & \\ \hline \end{array} \quad \tilde{T}_3 = \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 4 \\ \hline 2 & \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array}$$

而 $[21^2]$ 的基函数分别是

$$|[21^2](3211)\rangle = |[\tilde{31}](\widetilde{1121})\rangle$$

$$|[21^2](3121)\rangle = |[\tilde{31}](\widetilde{1211})\rangle$$

$$|[21^2](1321)\rangle = |[\tilde{31}](\widetilde{2111})\rangle$$

采用排成这样顺序的 $[\lambda]$ 和 $[\tilde{\lambda}]$ 的基函数, 可以证明作为 Young-Yamanouchi 定理的推论, $[\tilde{\lambda}]$ 和 $[\lambda]$ 的 $(n-1)n$ 矩阵元的关系如下 (见 Hamermesh, 1962):

$$\left. \begin{aligned} &\langle [\tilde{\lambda}](i) | (n-1n) | [\tilde{\lambda}](j) \rangle \\ &= \langle [\lambda](i) | (n-1n) | [\lambda](j) \rangle \quad i \neq j \\ &\langle [\tilde{\lambda}](i) | (n-1n) | [\tilde{\lambda}](i) \rangle \\ &= -\langle [\lambda](i) | (n-1n) | [\lambda](i) \rangle \end{aligned} \right\} \quad (6.6.1)$$

由此我们看到在对偶表示中 $(n-1n)$ 的特征标的符号是相反的。这个概念可以推广,并得出 Young-Yamanouchi 定理的另一个推论,那在对偶表示中偶置换的特征标的符号是相同的,而奇置换的特征标的符号是相反的。这个结果可表述为

$$\chi^{(1)}(P) = \chi^{(\lambda)}(P) \cdot \chi^{(1^n)}(P) \quad (6.6.2)$$

6.7 直积

在这一节我们考虑直积 $[\lambda] \otimes [\mu]$ 分解的不可约表示,此处 $[\lambda]$ 和 $[\mu]$ 是 \mathcal{S}_n 的不可约表示。如果写成

$$[\lambda] \otimes [\mu] = \sum_{\nu} a_{\nu} [\nu]$$

那么,对于给定的 $[\lambda]$ 和 $[\mu]$ 需要确定系数 a_{ν} 。我们不想讨论一般情况,但是拣出一个特殊的分解,它在量子化学的应用是极为重要的中心课题,这个分解是与全反对称表示 $[1^n]$ 有关。

从 (6.6.2) 式,得

$$[\lambda] \otimes [1^n] = [\tilde{\lambda}] \quad (6.7.1)$$

并且从直积的定义,显然是

$$\begin{aligned} ([\lambda] \otimes [\mu]) \otimes [\nu] &= [\lambda] \otimes ([\mu] \otimes [\nu]) \\ &= ([\lambda] \otimes [\nu]) \otimes [\mu] \end{aligned}$$

当 $[\nu] = [1^n]$, 可求得

$$([\lambda] \otimes [\mu]) \otimes [1^n] = [\lambda] \otimes [\tilde{\mu}] = [\tilde{\lambda}] \otimes [\mu]$$

并且此式可写成

$$[\tilde{\lambda}] \otimes [\tilde{\mu}] = [\lambda] \otimes [\mu]$$

现假设 $[\lambda] \otimes [\mu]$ 包含 $[1^n]$ 的 k 次, 依据 5.2 节末部分所获得的结果, 因此得出 $[\lambda] \otimes [1^n]$ 包含 $[\mu]$ 的 k 次. 然而, $[\lambda] \otimes [1^n] = [\tilde{\lambda}]$, 则可得到 $[\lambda] \otimes [\mu]$ 包含全反对称表示 $[1^n]$ 一次, 当而且只有当 $[\mu] = [\tilde{\lambda}]$.

现设 $\phi_{(r)}^{[1]}$ 是 \mathcal{S}_n 的标准不可约表示 $[\lambda]$ 的 n_λ 个基函数集合, 这里 (r) 表示 γ 符号 $(r_n r_{n-1} \cdots r_1)$; 类似地, 设 $\Theta_{(s)}^{[1]}$ 是对偶表示 $[\tilde{\lambda}]$ 的 n_λ 个基函数集合. 我们刚看到, $[1^n]$ 是包含在 $[\lambda] \otimes [\tilde{\lambda}]$ 之中, 因而就可从 n_λ^2 个函数 $\phi_{(r)}^{[1]} \Theta_{(s)}^{[1]}$ 构成一个全反对称函数 $\Psi \equiv \Psi_{(n, n-1, \dots, 1)}$, 这个函数为

$$\Psi = \sum_{r=1}^{n_\lambda} \sum_{s=1}^{n_\lambda} c_{rs} \phi_{(r)}^{[1]} \cdot \Theta_{(s)}^{[1]} \quad (6.7.2)$$

确定上式中系数 c_{rs} , 使 Ψ 是全反对称. 系数 c_{rs} 是所谓偶合系数的例子, 在后几章我们将更广泛地考虑偶合系数.

今以 \mathcal{S}_3 的 $[21] \otimes [\tilde{21}]$ 为例说明系数 c_{rs} 是如何确定的. 我们有

$$\begin{aligned} \Psi = & c_{11} \phi_{(21)} \Theta_{(21)} + c_{22} \phi_{(12)} \Theta_{(12)} + c_{12} \phi_{(21)} \Theta_{(12)} \\ & + c_{21} \phi_{(12)} \Theta_{(21)} \end{aligned}$$

既然 Ψ 是全反对称的, 应该有

$$(12) \Psi = -\Psi \quad \text{和} \quad (13) \Psi = -\Psi$$

从 (6.4.4), 得

$$\begin{aligned} (12) \Psi = & c_{11} \phi_{(21)} \Theta_{(21)} + c_{22} \phi_{(12)} \Theta_{(12)} - c_{12} \phi_{(21)} \Theta_{(12)} \\ & - c_{21} \phi_{(12)} \Theta_{(21)} \end{aligned}$$

并由此得出

$$c_{11} = c_{22} = 0$$

从 (6.4.6), 得

$$(13) \Psi = c_{12} \left(-\frac{1}{2} \phi_{(21)} - \frac{\sqrt{3}}{2} \phi_{(12)} \right)$$

$$\begin{aligned} & \times \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} \Theta_{(211)} + \frac{1}{2} \Theta_{(121)} \right) \\ & + c_{21} \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} \Phi_{(211)} + \frac{1}{2} \Phi_{(121)} \right) \\ & \times \left(-\frac{1}{2} \Theta_{(211)} - \frac{\sqrt{3}}{2} \Theta_{(121)} \right) \end{aligned}$$

由此得出 $c_{12} + c_{21} = 0$ 。所以,归一化全反对称函数为

$$\begin{aligned} \psi &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{(211)} \Theta_{(121)} - \Phi_{(121)} \Theta_{(211)}) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi_{(211)} \Theta_{(\widetilde{211})} - \Phi_{(121)} \Theta_{(\widetilde{121})}) \end{aligned} \quad (6.7.3)$$

上述的方法一般说来是可以应用的,并且求得如下式所示的全反对称函数(见 Hamermesh, 1962)

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{n_1}} \sum_{r=1}^{n_1} (-1)^R \Phi_{\{r\}}^{[1]} \Theta_{\{r\}}^{[1]} \quad (6.7.4)$$

这里 R 是转置的数目,这些转置把符号 (r) 的字母排成字典式顺序。注意到 Y 符号 (211) 通过两次转置就可成字典式顺序,而 (121) 只需一次转置即可成字典式顺序,因此由(6.7.4)可求得(6.7.3)。

我们也可以得到类似于(6.7.4)的结果,只需要用非标准基函数来写出。再以 $[21] \otimes [\widetilde{21}]$ 为例,设 Ψ_1 和 Ψ_2 分别由(6.3.7)和(6.3.8)给定的 $[21]$ 的基函数。分别与 Ψ_1 和 Ψ_2 对应的表 T_1 和 T_2 是合乎字典式顺序的。再设 $\tilde{\Psi}_1$ 和 $\tilde{\Psi}_2$ 是 $[\widetilde{21}] \equiv [21]$ 的基函数,那么 \tilde{T}_1 和 \tilde{T}_2 是逆字典式顺序,所以,(6.3.7)和(6.3.8)的类似式是

$$\tilde{\Psi}_1 = \Phi(123) + \Phi(321) - \Phi(213) - \Phi(312) \quad (6.7.5)$$

$$\tilde{\psi}_2 = \psi(132) + \psi(231) - \psi(312) - \psi(213) \quad (6.7.6)$$

在基 $(\tilde{\psi}_1, \tilde{\psi}_2)$ 中, 可得

$$(12) = \begin{bmatrix} -1 & -1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (13) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -1 & -1 \end{bmatrix} \quad (6.7.7)$$

全反对称函数为

$$\psi = c_{11}\psi_1\tilde{\psi}_1 + c_{22}\psi_2\tilde{\psi}_2 + c_{12}\psi_1\tilde{\psi}_2 + c_{21}\psi_2\tilde{\psi}_1$$

应用 (6.3.9), (6.3.10) 和 (6.7.7), 得

$$c_{12} = c_{21} = 0 \quad c_{22} = -c_{11}$$

因此得

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_1\tilde{\psi}_1 - \psi_2\tilde{\psi}_2) \quad (6.7.8)$$

它与 (6.7.3) 应该是相似的.

作为第二个例子来讨论 \mathcal{S}_4 以及 $[21^2] \otimes [31]$ 所包含的全反对称函数. $[21^2]$ 的基函数是如 (6.3.11) 所给出的 (ψ_1, ψ_2, ψ_3) , 而 $[31]$ 的基函数是如 (6.3.15) 所给出的 $(\tilde{\psi}_1, \tilde{\psi}_2, \tilde{\psi}_3)$. 全反对称函数是

$$\psi = \sum_{i,j=1}^3 c_{ij}\psi_i\tilde{\psi}_j$$

应用 (6.3.12), (6.3.13) 和 (6.3.16), (6.3.18), 得

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_1\tilde{\psi}_1 - \psi_2\tilde{\psi}_3 + \psi_3\tilde{\psi}_3) \quad (6.7.9)$$

上述例子使我们预见, 在一般情况下得到的全反对称函数是

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{n_1}} \sum_{p=1}^{n_1} (-1)^{P_p} \psi_p^{[1]} \tilde{\psi}_p^{[1]} \quad (6.7.10)$$

式中 P_p 是要求使标准表 T_p 成为标准表 T_1 的转置数目.

6.8 外积表示

在这一节我们用记号 $\mathcal{S}_n(\alpha_1\alpha_2\cdots\alpha_n)$ 来标记具有 n 个

符号 $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ 的置换的 n 阶对称群。

讨论两个孤立原子, 其中一个原子含有 $1, 2, \dots, n_1$ 标号的 n_1 个电子, 而另一个原子含有 $n_1 + 1, n_1 + 2, \dots, n_1 + n_2$ 标号的 n_2 个电子。适合于这些孤立原子的电子坐标置换对称性分别由群 $\mathcal{S}_{n_1}(1, 2, \dots, n_1)$ 和群 $\mathcal{S}_{n_2}(n_1 + 1, n_1 + 2, \dots, n_1 + n_2)$ 的不可约表示所给定的。现在如果把原子结合起来而成 $(n_1 + n_2)$ 个电子的分子, 则电子坐标的置换对称性是由群 $\mathcal{S}_{n_1+n_2}(1, 2, \dots, n_1, n_1 + 1, n_1 + 2, \dots, n_1 + n_2)$ 的不可约表示给出。

设 $\Phi_i^{[\lambda]}(1, 2, \dots, n_1)$ 是群 $\mathcal{S}_{n_1}(1, 2, \dots, n_1)$ 的不可约表示 $[\lambda]$ 的 n_1 个基函数集合; 又设 $\Psi_j^{[\mu]}(n_1 + 1, n_1 + 2, \dots, n_1 + n_2)$ 是群 $\mathcal{S}_{n_2}(n_1 + 1, \dots, n_1 + n_2)$ 的不可约表示 $[\mu]$ 的 n_2 个基函数集合。现考虑一个积函数 $\Phi_i^{[\lambda]} \Psi_j^{[\mu]}$ 和其中所有 $(n_1 + n_2)$ 电子坐标的置换。出现在 $\Phi_i^{[\lambda]}$ 的 n_1 坐标可以从 $(n_1 + n_2)$ 坐标选出, 有

$${}^{n_1+n_2}C_{n_1} = \frac{(n_1 + n_2)!}{n_1! n_2!} \quad \text{种方式}$$

对这些方式的每一种 $\Psi_j^{[\mu]}$ 的坐标是固定的, 这样的积函数的总数是

$$N = \frac{(n_1 + n_2)!}{n_1! n_2!} n_2 n_\mu \quad (6.8.1)$$

这 N 个积函数形成群 $\mathcal{S}_{n_1+n_2}(1, 2, \dots, n_1, n_1 + 1, \dots, n_1 + n_2)$ 的表示的基。此表示称为 $[\lambda]$ 和 $[\mu]$ 的外积, 并用 $[\lambda] \odot [\mu]$ 来标记。外积不应和直积[内积]混淆起来, 直积指的是生成同群的不可约表示函数之积。

现在提出这样的问题, 即包含在 $[\lambda] \odot [\mu]$ 中 $\mathcal{S}_{n_1+n_2}$ 群的不可约表示是什么。首先设 $\phi(1)$ 为 $\mathcal{S}_1(1)$ 的不可约表示 $[1]$ 的一个基函数, 又设 $\phi(2)$ 为 $\mathcal{S}_1(2)$ 的不可约表

示 [1] 的一个基函数。积函数形成 $\mathcal{S}_2(1, 2)$ 的 $[1] \odot [1]$ 的基是 $\phi(1)\phi(2)$ 和 $\phi(1)\phi(2)$ 。我们知道 $\mathcal{S}_2(1, 2)$ 的不可约表示 [2] 是由对称函数生成的, 而不可约表示 $[1^2]$ 则是由反对称函数生成的, 现在线性组合 $\phi(1)\phi(2) \pm \phi(1)\phi(2)$ 分别是对称的和反对称的, 由此得出

$$\boxed{} \odot \boxed{} = \boxed{} \boxed{} \oplus \boxed{} \quad (6.8.2)$$

或 $[1] \odot [1] = [2] \oplus [1^2]$

其次讨论 $\mathcal{S}_2(1, 2)$ 和 $\mathcal{S}_3(3)$ 的 $[2] \odot [1]$ 。对应于 [1] 的基函数是不受任何对称性约束, 因此得出, 外积的分解是由方格 \square 以所有可能的方式加到 $\square\square$ 所得到的, 这就得出 $\mathcal{S}_3(1, 2, 3)$ 的不可约表示的允许图形

$$\boxed{} \boxed{} \odot \boxed{\alpha} = \boxed{} \boxed{} \oplus \boxed{} \boxed{\alpha} \quad (6.8.3)$$

显然, $[21] \odot [1] = [1] \odot [21]$ 。从 (6.8.3) 可见外积的分解也可由 [2] 中的两个方格以所有可能的方式加到 [1] 中的方格而得到的允许图形, 其附加的限制是两个方格不能放到同列中。后一条件实际上是对称性要求的结果。因为 [2] 的基函数在 1 和 2 中是对称的, 因此

$$\boxed{} \odot \boxed{\alpha \beta} = \boxed{} \boxed{\alpha} \oplus \boxed{} \boxed{\alpha \beta}$$

如果我们把这个过程继续做下去, 则得下面的一般结果 (见 Hamermesh, 1962)。

为了找出外积 $[\lambda] \odot [\mu]$ 的分解, 这里 $[\mu]$ 是由单行或单列组成的图形, 我们画出图形 $[\lambda]$, 然后用所有可能的

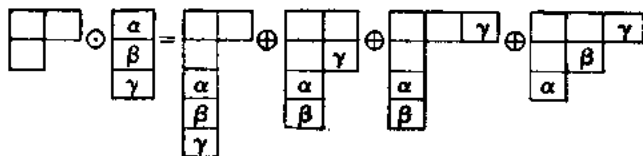
方式把 $[\mu]$ 的方格加到 $[\lambda]$ 中去,而其约束条件为:

I. 得到的结果图形必须是标准化形式。

II. 若 $[\mu]$ 是由单行方格组成的话,那么在同列中不能加入两个方格。

III. 若 $[\mu]$ 是由单列方格组成的话,那么在同行中就不能加入两个方格。

例如



如 $[21] \odot [21]$ 这种情况,这里既没有单行也没有单列所组成的图形,我们可用逐步增长的方法来得到分解。这样得

$$[2] \odot [1] = [3] \oplus [21]$$

或

$$[21] = ([2] \odot [1]) \ominus [3]$$

现在用此式,可写出

$$\begin{aligned} [21] \odot [21] &= [21] \odot ([2] \odot [1]) \ominus ([21] \odot [3]) \\ &= ([21] \odot [1]) \odot [2] \ominus ([21] \odot [3]) \\ &= ([31] \oplus [2^2] \oplus [21^2]) \oplus [2] \\ &\quad \ominus ([51] \oplus [42] \oplus [41^2] \oplus [321]) \\ &= ([31] \odot [2]) \oplus ([2^2] \odot [2]) \\ &\quad \oplus ([21^2] \odot [2]) \ominus ([51] \oplus [42] \\ &\quad \oplus [41^2] \oplus [321]) \\ &= [3^2] \oplus [42] \oplus 2[321] \oplus [2^3] \\ &\quad \oplus [41^2] \oplus [31^3] \oplus [2^21^2] \end{aligned}$$

6.9 反对称化子

在量子化学中极其重要的是由 (6.3.2) 给出的 Young 算符, 在归一化形式中它被称为反对称化子 $\hat{A}^{(n)}$, 即

$$\hat{A}^{(n)}(1, 2, \dots, n) = \frac{1}{n!} \sum_P (-1)^{p_P} \hat{P} \quad (6.9.1)$$

这里算符 \hat{P} 是 n 个坐标 $1, 2, \dots, n$ 的置换。

若 Q 是 \mathcal{S}_n 的任意置换, 即

$$\hat{Q}\hat{A}^{(n)} = (-1)^{e_Q} \hat{A}^{(n)} \quad (6.9.2)$$

并且由此得出

$$\hat{A}^{(n)}\hat{A}^{(n)} = \hat{A}^{(n)} \quad (6.9.3)$$

现在设 R 标记前 n_1 个坐标 $1, 2, \dots, n_1$ 的任意置换, 并设 S 标记后 n_2 个坐标 $n_1 + 1, n_1 + 2, \dots, n_1 + n_2 = n$ 的任意置换, 所有置换 RS 的集合组成群 \mathcal{S}_n 的 $n_1! n_2!$ 阶的直积子群 $\mathcal{S}_{n_1} \otimes \mathcal{S}_{n_2}$. 从 (1.2.4), 得

$$P = Q_i RS$$

并由此得出

$$\begin{aligned} \hat{A}^{(n)} &= \frac{1}{n!} \sum_{Q_i RS} (-1)^{p_{Q_i RS}} \hat{Q}_i \hat{R} \hat{S} \\ &= \frac{n_1! n_2!}{n!} \sum_{Q_i} (-1)^{p_{Q_i}} \hat{Q}_i \hat{A}^{(n_1)} \hat{A}^{(n_2)} \end{aligned} \quad (6.9.4)$$

显然, 这个结果可以被推广并得出

$$\hat{A}^{(n)} = \frac{n_1! n_2! \dots n_l!}{n!} \sum_{Q_i} (-1)^{p_{Q_i}} \hat{Q}_i \hat{A}^{(n_1)} \hat{A}^{(n_2)} \dots \hat{A}^{(n_l)} \quad (6.9.5)$$

式中 \hat{Q}_i 是陪集的一个元素

$$Q_i(\mathcal{S}_{n_1} \otimes \mathcal{S}_{n_2} \otimes \dots \otimes \mathcal{S}_{n_l})$$

并且 $n = n_1 + n_2 + \dots + n_l$.

今以 $\mathcal{H} = \mathcal{S}_2(1, 2) \otimes \mathcal{S}_2(3, 4) = \{1, (12), (34), (12)(34)\}$ 为例. 陪集是把 \mathcal{H} 的元素乘以不出现在 \mathcal{H} 中的整个群 $\mathcal{G} = \mathcal{S}_4$ 的那些元素而得到的, 因此得

$$\begin{aligned} \mathcal{H}: & \quad 1 \quad (12) \quad (34) \quad (12)(34) \\ (13)\mathcal{H}: & \quad (13) \quad (123) \quad (134) \quad (1234) \\ (23)\mathcal{H}: & \quad (23) \quad (132) \quad (234) \quad (1342) \\ (14)\mathcal{H}: & \quad (14) \quad (124) \quad (143) \quad (1243) \\ (24)\mathcal{H}: & \quad (24) \quad (142) \quad (243) \quad (1432) \\ (13)(24)\mathcal{H}: & \quad (13)(24) \quad (1432) \quad (1324) \quad (14)(23) \end{aligned}$$

只要我们从每个陪集选出一个元素, 出现在 (6.9.4) 的元素 Q_i 的选择显然是任意的. 所以可写成

$$\begin{aligned} \hat{A}^{(4)} = \frac{2!2!}{4!} [1 - (12) - (23) - (14) - (24) \\ + (13)(24)] \hat{A}^{(2)} \hat{A}^{(2)} \end{aligned} \quad (6.9.6)$$

然而, 选择置换这样的 Q_i 是较方便的, 它使一个函数 $\psi(12/34)$ 的每个部分保持坐标的字典式顺序, 这函数对 1, 2 和 3, 4 均是反对称的. 这样的选择是比较直观的, 并得

$$\begin{aligned} \hat{A}^{(4)} = \frac{2!2!}{4!} [1 + (123) - (23) - (1243) \\ + (243) + (13)(24)] \hat{A}^{(2)} \hat{A}^{(2)} \end{aligned} \quad (6.9.7)$$

今以 $\mathcal{H} = \mathcal{S}_1(1) \otimes \mathcal{S}_3(2, 3, 4)$ 作为第二个例, 并有

$$\begin{aligned} \mathcal{H}: & \quad 1 \quad (23) \quad (24) \quad (34) \quad (234) \quad (243) \\ (12)\mathcal{H}: & \quad (12) \quad (123) \quad (124) \quad (12)(34) \quad (1234) \quad (1243) \\ (13)\mathcal{H}: & \quad (13) \quad (132) \quad (13)(24) \quad (134) \quad (1342) \quad (1324) \\ (14)\mathcal{H}: & \quad (14) \quad (14)(23) \quad (142) \quad (143) \quad (1423) \quad (1432) \end{aligned}$$

现可写为

$$\hat{A}^{(4)} = \frac{1!3!}{4!} [1 - (12) - (13) - (14)] \hat{A}^{(3)} \quad (6.9.8)$$

如果我們希望在 $\Psi(1/234)$ 中維持字典式順序或寫成

$$\hat{A}^{(4)} = \frac{1!3!}{4!} [1 - (12) + (132) - (1432)] \hat{A}^{(3)} \quad (6.9.9)$$

為了某些目的，希望把反對稱化子表示為雙邊算符的形式。如果計算

$$[1 - (23)][1 - (12) - (13)][1 - (23)]$$

可見

$$\hat{A}^{(3)} = \frac{2!}{3!} \hat{A}^{(2)} [1 - (12) - (13)] \hat{A}^{(2)} \quad (6.9.10)$$

顯然，這個結果可以推廣（見 Hassitt, 1955）並得

$$\hat{A}^{(n)} = \frac{(n-1)!}{n!} \hat{A}^{(n-1)} \left[1 - \sum_{j=2}^n (1j) \right] \hat{A}^{(n-1)} \quad (6.9.11)$$

現我們回到 (6.9.7) 上來，如果寫出

$$(123) = (12)(23) \quad (1243) = (12)(24)(34)$$

$$(243) = (24)(34)$$

則容易發現

$$\hat{A}^{(4)} = \frac{2!2!}{4!} [1 + (13)(24) - 4\hat{A}^{(2)}\hat{A}^{(2)}(23)] \hat{A}^{(2)}\hat{A}^{(2)}$$

現用 (6.9.3) 和關係式

$$(\alpha\beta)(\alpha\gamma) = (\beta\gamma)(\alpha\beta)$$

$$(\alpha\beta)(\gamma\beta) = (\gamma\beta)(\alpha\alpha)$$

$$(\alpha\beta)(\gamma\delta) = (\alpha\delta)(\gamma\beta)(\alpha\gamma)(\delta\beta)$$

因而

$$(13)(24) \hat{A}^{(2)}\hat{A}^{(2)} = (12)(34)(23)(14) \hat{A}^{(2)}\hat{A}^{(2)}$$

和

$$(23)(14) \hat{A}^{(2)}\hat{A}^{(2)} = \hat{A}^{(2)}\hat{A}^{(2)}(14)(23)$$

既然

$$(12)(34) \hat{A}^{(2)} \hat{A}^{(2)} = \hat{A}^{(2)} \hat{A}^{(2)}$$

则可建立关系式

$$\hat{A}^{(4)} = \frac{2!2!}{4!} \hat{A}^{(2)} \hat{A}^{(2)} [1 - 4(23) + (14)(23)] \hat{A}^{(2)} \hat{A}^{(2)} \quad (6.9.12)$$

对 (6.9.9) 进行类似的分析, 导出结果为

$$\hat{A}^{(4)} = \frac{3!}{4!} \hat{A}^{(3)} [1 - 3(12)] \hat{A}^{(3)} \quad (6.9.13)$$

上述关于置换重排的概念能够全部推广来处理任何 Young 算符, 但公式是繁复的, 详细的讨论读者可参考 Horie (1964)。

参 考 文 献

- [1] Boerner, H. (1963), "Representations of Groups", North-Holland, Chapter 4.
- [2] Hamermesh, M. (1962). "Group Theory and its Application to Physical Problems", Addison-Wesley, Chapter 7.
- [3] Horie, H. (1964), *J. Phys. Soc. Japan*, **19**, 1783.
- [4] Hassitt, A. (1955), *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A229**, 110.
- [5] Jahn, H. A. & Van Wieringen, H. (1951), *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A209**, 502.
- [6] Ledermann, W. (1957), "Introduction to the Theory of Finite Groups", Oliver and Boyd, Chapters 2 and 3.
- [7] Littlewood, D. E. (1940), "The Theory of Group Characters", Oxford.
- [8] Rutherford, D. E. (1948), "Substitutional Analysis", Edinburgh.
- [9] Weyl, H. (1931), "The Theory of Groups and Quantum Mechanics", Dover, Chapter 5.

第七章 无自旋量子化学

在这章我们将讨论置换对称性对量子化学课题的某些应用，这方面的数学工具是在前一章已阐明过的对称群的表示理论。

7.1 多电子体系的自旋值

若 $j = j_1 + j_2$ 是两个量子力学角动量 j_1 和 j_2 的加和，那么，用初等方法很容易证明，给定 j 的可能值是（例如，见 Newing Cunningham, 1967）

$$j = j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 2, \dots, |j_1 - j_2| \quad (7.1.1)$$

这个结果就本身来说是有群论意义的，我们将在后面介绍连续群时再进行探讨。

众所周知，电子具有内禀角动量 $j = S$ ，其大小是 $\frac{1}{2}$ ，这叫做电子自旋。三个空间坐标 x, y, z 不足以完全确定一个电子的状态。因而，我们引入第四个坐标，该坐标是一个内坐标，称为自旋坐标，用 σ 来标记。 σ 的范围是仅由两个点组成的 $\sigma = \pm 1$ 。这就是 Pauli 自旋假设。函数 $\xi(\sigma)$ 是仅在两个点上被定义，由此得出一般的自旋函数是

$$\xi(\sigma) = c_1 \delta_{\sigma, +1} + c_2 \delta_{\sigma, -1} \quad (7.1.2)$$

习惯上写

$$\delta_{\sigma, +1} = \alpha \quad \delta_{\sigma, -1} = \beta \quad (7.1.3)$$

1) 用无量纲算符，其角动量本征值是以 \hbar 为单位。

并称自旋函数 α 和 β 为基本旋量的分量, 如果 $\xi(\sigma)$ 和 $\eta(\sigma)$ 是任意的自旋函数, 那么标量积显然是由下式定义

$$\langle \xi(\sigma) | \eta(\sigma) \rangle = \xi^*(-1)\eta(-1) + \xi^*(1)\eta(1) \quad (7.1.4)$$

由此得出 α 和 β 是正交归一化函数。如果 \hat{S}_x 是相当于自旋 x 分量的算符, 那么 \hat{S}_x 的本征值是 $\pm \frac{1}{2}$ 原子单位。算符 \hat{S}_x 是由下面关系式来定义

$$\hat{S}_x \alpha = \frac{1}{2} \alpha \quad \hat{S}_x \beta = -\frac{1}{2} \beta \quad (7.1.5)$$

现在考虑 n 个孤立和非相互作用的电子, 每个电子有自旋角动量 $\frac{1}{2}$ 。当我们把电子放在一起组成一个单一的 n 个电子体系, 显然, 可定义体系的总自旋 S 为各个电子自旋的组合, 这点可以通过反复应用 (7.1.1) 式而得到。因此, 对于两个电子, 在 (7.1.1) 式中 $j_1 = \frac{1}{2}$, $j_2 = \frac{1}{2}$, 因此, 可能总自旋是

$$j = S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}, \quad \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 1, 0$$

当我们有一个三电子体系, 用 (7.1.1) 式, 其中 $j_1 = 0, 1$ 和 $j_2 = \frac{1}{2}$, 这里 j_1 的值是相当于两个电子的可能自旋。所以

$$j = S = 0 + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$$

和

$$j = S = 1 + \frac{1}{2}, \quad 1 - \frac{1}{2} = \frac{3}{2}, \quad \frac{1}{2}$$

因而对于三电子的可能总自旋 S 是 $S = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ 。应用这个逐步增大的方法于含有直到七个电子的体系, 其结果列于表

表 14 自旋值

电子数 n	可能总自旋 S
1	$\frac{1}{2}$
2	0, 1
3	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}$
4	0, 1, 2
5	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$
6	0, 1, 2, 3
7	$\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}$

7.2 自旋函数的置换对称性

自旋函数 α (或 β) 明显地可作为 \mathcal{S}_1 的不可约表示 [1] 的基函数。当我们把两个单电子体系组合成为一个双电子体系时, 总自旋函数的可能置换对称性应是由 \mathcal{S}_2 的不可约表示所给定的, 其不可约表示是包含在外积 $[1] \otimes [1]$ 中。从 (6.8.2) 可见自旋函数不是对称的就是反对称的, 而从表 14, 可知可能自旋值是 $S=0$ 和 $S=1$ 。众所周知, 相应于 $S=1$ 的三个自旋函数是三种对称组合 $\alpha(1)\alpha(2)$, $\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)$ 和 $\beta(1)\beta(2)$, 例如, 此处 $\alpha(i)$ 表示标号为 i 的电子, 其自旋 z 分量为 $+\frac{1}{2}$ 。据此, 仍可以把自旋值 $S=1$ 与置换对称性 [2] 联系起来; 同样, 我们可以把自旋值 $S=0$ 与置换对称性 [1²] 联系起来。

其次, 讨论一个三电子体系, 其自旋值是 $S=\frac{1}{2}$ 和 $S=\frac{3}{2}$ 。我们可以认为该体系是由一个双电子体系和一个单电子

体系结合在一起而形成的。如果双电子体系有 $S = 0$ ，则得出三电子体系自旋函数的置换对称性是由 \mathcal{S}_3 的不可约表示所决定的，该不可约表示出现在外积 $[1^2] \odot [1]$ 中。由于

$$\begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array} \odot \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \end{array} \oplus \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array}$$

所以 $[1^3]$ 的基函数必须是全反对称的。由于仅有两个基本的自旋函数，即 α 和 β ，显然，它们不可能构成一个非零全反对称的积函数，因此自旋函数的 Young 图不能大于两行。现在已很清楚，自旋值 $S = \frac{1}{2}$ 可以与置换对称性 $[21]$ 相联系。如果双电子体系有 $S = 1$ ，那么，三电子体系可以有 $S = \frac{1}{2}$ 或 $S = \frac{3}{2}$ ，而

$$\begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \end{array} \odot \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \end{array} \oplus \begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \end{array}$$

$S=1 \quad S=\frac{1}{2} \quad S=\frac{1}{2} \quad S=\frac{3}{2}$

并且我们发现自旋值 $S = \frac{3}{2}$ 与置换对称性 $[3]$ 相联系。

我们把这个方法继续下去，并讨论由一个三电子体系和一个单电子体系结合形成一个四电子体系，两种可能性是

(a) $\begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \end{array} \odot \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \end{array} \oplus \begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \end{array} \oplus \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array}$

$S=\frac{1}{2} \quad S=\frac{1}{2} \quad S=0, 1$

(b) $\begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \end{array} \odot \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \end{array} \oplus \begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \end{array}$

$S=\frac{3}{2} \quad S=\frac{1}{2} \quad S=2, 1$

$[21^2]$ 的图形对于自旋函数来说是不允许的。对比 (a) 和 (b) 因而可把自旋值为 $S = 0, 1$ 和 2 分别与置换对称性 $[2^2]$, $[31]$ 和 $[4]$ 相联系。对于较高的 n 值这个方法仍可采

表 15 自旋函数的置换对称性

电子数	总自旋	置换对称性
1	$\frac{1}{2}$	$[1]$
2	0	$[1^2]$
	1	$[2]$
3	$\frac{1}{2}$	$[21]$
	$\frac{3}{2}$	$[3]$
4	0	$[2^2]$
	1	$[31]$
	2	$[4]$
5	$\frac{1}{2}$	$[32]$
	$\frac{3}{2}$	$[41]$
	$\frac{5}{2}$	$[5]$
6	0	$[3^2]$
	1	$[42]$
	2	$[51]$
	3	$[6]$
7	$\frac{1}{2}$	$[43]$
	$\frac{3}{2}$	$[52]$
	$\frac{5}{2}$	$[61]$
	$\frac{7}{2}$	$[7]$

用,从而得到表 15 所示的结果. 从表 15 可知,一般说来,置换对称性 $[\lambda] = [\lambda_1 \lambda_2]$ 是与自旋值

$$S = \frac{1}{2}(\lambda_1 - \lambda_2)$$

相联系的. 由于 $\lambda_1 + \lambda_2 = n$, 我们可以写出相反的结果. 因此,在一个总自旋 S 的 n 电子体系中,自旋函数有置换对称性 $[\lambda] = [\lambda_1 \lambda_2]$, 这里

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= \frac{n}{2} + S \\ \lambda_2 &= \frac{n}{2} - S\end{aligned}\quad (7.2.1)$$

7.3 无自旋 Hamilton

讨论在 m 核场中 n 个电子的非相对论运动的 Hamilton \hat{H} . 若 Z_a 是第 a 个核上的电荷,即得(原子单位)¹⁾

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{a=1}^m \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{i>j=1}^n \sum \frac{1}{r_{ij}} \quad (7.3.1)$$

式中 r_{ia} 是电子 i 与核 a 之间的距离, r_{ij} 是电子 i 和电子 j 之间的距离. 在 Schrödinger 方程中

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (7.3.2)$$

波函数 Ψ 与电子的位置坐标和自旋坐标有关,但是 Hamilton \hat{H} 与自旋坐标无关,由此我们可把 Ψ 写成这样形式

$$\begin{aligned}\Psi(r_1\sigma_1, r_2\sigma_2, \dots, r_n\sigma_n) \\ = \Phi(r_1, r_2, \dots, r_n) \Theta(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n)\end{aligned}\quad (7.3.3)$$

这里位置函数 Φ 仅与位置坐标 r_i 有关,而自旋函数 Θ 仅与自旋坐标 σ_i 有关.

1) 原子单位 $e, m, h, 4\pi\epsilon_0$ (ϵ_0 = 自由空间的许可性)所有单位数值.

现在我们应用 Pauli 原理, 此原理说 Ψ 必须是全反对称的. 在上一节我们发现在一个自旋 S 的 n 个电子体系中, 自旋函数 Θ 是 \mathcal{S}_n 的不可约表示 $[\lambda] = \left[\left(\frac{n}{2} \right) + S, \left(\frac{n}{2} - S \right) \right]$ 的一个基函数. 若 Ψ 是全反对称的, 则从 6, 7 节得出位置函数 Φ 应该是对偶不可约表示 $[\bar{\lambda}]$ 的一个基函数. 为此, 我们就能够把 Pauli 原理考虑进去, 如果用 (6.7.4) 或 (6.7.10) 以反对称组合

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_i (-1)^{P_i} \Phi_i^{[\lambda]} \Theta_i^{[\lambda]} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \times \sum_j (-1)^{P_j} \Phi_j^{[p]} \Theta_j^{[\bar{\lambda}]} \quad (7.3.4)$$

来代替 (7.3.3).

既然位置函数的某个置换对称性是与给定的自旋值相联系, 那么由此得出, 当讨论的是由无自旋 Hamilton 来描述的多电子体系时, 我们可把自旋函数完全摒弃. 这叫做无自旋形式. 如果把 (7.3.4) 代入 (7.3.2), 即得

$$\sum_j (-1)^{P_j} \langle \hat{H} \Phi_j^{[p]} \rangle \Theta_j^{[\bar{\lambda}]} = E \sum_j (-1)^{P_j} \Phi_j^{[p]} \Theta_j^{[\bar{\lambda}]} \quad (7.3.5)$$

现在能量 E 指的是, 当 $[\bar{\lambda}] = [\lambda_1 \lambda_2]$ 时, 自旋有确定值 $S = \frac{1}{2} (\lambda_1 - \lambda_2)$ 的体系的状态. 函数 $\Theta_j^{[\bar{\lambda}]}$ 是线性无关的. 由此得出, 可使它们的系数相等, 因此得到

$$\hat{H} \Phi_k^{[p]} = E \Phi_k^{[p]} \quad k = 1, 2, \dots, n_k \quad (7.3.6)$$

对于每个可能自旋值, 都将有这样一组无自旋 Schrödinger 方程. 如果函数 $\Phi_k^{[p]}$ 是归一化的, 则可写出

$$E = \langle \Phi_k^{[p]} | \hat{H} | \Phi_k^{[p]} \rangle \quad (7.3.7)$$

1) 原书为 $\Phi_j^{[\lambda]}$, 有误——译者注.

7.4 无自旋形式的应用例子

让我们考虑锂的基态.如果我们忽略电子间的相互作用,这个态是由电子组态 $(1s)^2(2s)$ 来描述.在微扰理论中这个电子组态是零级波函数 $u(1)u(2)v(3)$, 这里用 u 和 v 分别标出氢的原子轨道的 $1s$ 和 $2s$. 也可用缩写

$$a(i) \equiv a(r_i)$$

按照不相容原理,自旋函数是 $\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)$ [或 $\alpha(1)\beta(2)\beta(3)$], 由此得出基态的总自旋值是 $S = \frac{1}{2}$. 因此,描述基态的全反对称函数在非归一化形式中是由 (6.7.8) 给出的

$$\Psi = \Phi_1\Theta_1 - \Phi_2\Theta_2 \quad (7.4.1)$$

从 (6.3.8), (6.3.9), 得

$$\Phi_1 = \Phi(123) + \Phi(213) - \Phi(321) - \Phi(231) \quad (7.4.2)$$

$$\Phi_2 = \Phi(132) + \Phi(312) - \Phi(231) - \Phi(321)$$

而从 (6.7.5), (6.7.6) 得

$$\Theta_1 = \Theta(123) + \Theta(321) - \Theta(213) - \Theta(312) \quad (7.4.3)$$

$$\Theta_2 = \Theta(132) + \Theta(231) - \Theta(312) - \Theta(213)$$

在锂的基态零级近似波函数的特殊情况下,亦得

$$\begin{aligned} \Phi(123) &= u(1)u(2)v(3) \\ \Theta(123) &= \alpha(1)\beta(2)\alpha(3) \end{aligned} \quad (7.4.4)$$

如果把 (7.4.4) 代入 (7.4.2) 和 (7.4.3), 然后用 (7.4.1), 我们得出众所熟知的 Slater 行列式

$$\Psi = \begin{vmatrix} u(1)\alpha(1) & u(1)\beta(1) & v(1)\alpha(1) \\ u(2)\alpha(2) & u(2)\beta(2) & v(2)\alpha(2) \\ u(3)\alpha(3) & u(3)\beta(3) & v(3)\alpha(3) \end{vmatrix} \quad (7.4.5)$$

采用 (7.4.1) 而不采用 (7.4.5) 的一个大好处是,即使当 Φ 不是以轨道的积给出时, (7.4.1) 得出了以“积形式”出现的全反

对称函数。如果在相关波函数中轨道近似不再成立，这对于考虑相关波函数的构成是很有价值的。

其次，讨论锂基态的一级能量的计算。在微扰理论中一级能量为

$$E_1 = \langle \Psi_0 | \hat{H}_1 | \Psi_0 \rangle \quad (7.4.6)$$

这里 Ψ_0 对 Ψ 而言，是零级近似，而 \hat{H}_1 是微扰位能。在所讨论的情况下

$$\hat{H}_1 = \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}}$$

如果我们不用无自旋形式，(7.4.6) 的简化是相当麻烦的。然而，在无自旋形式中由 (7.3.7)，得

$$E_1 = \left\langle \Phi_1^{[21]} \left| \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}} \right| \Phi_1^{[21]} \right\rangle \quad (7.4.7)$$

这里归一化函数 $\Phi_1^{[21]}$ 是由 (7.4.2) 和 (7.4.4) 给出的。

$$\Phi_1^{[21]} = \frac{1}{\sqrt{2}} u(2) \{ u(1)v(3) - v(1)u(3) \} \quad (7.4.8)$$

当把 (7.4.8) 式代入 (7.4.7) 式，我们发现最后的表达式几乎立即可简化为

$$\begin{aligned} E_1 = & \left\langle u(1)u(2) \left| \frac{1}{r_{12}} u(1)u(2) \right\rangle \right. \\ & + 2 \left\langle u(1)v(2) \left| \frac{1}{r_{12}} u(1)v(2) \right\rangle \right. \\ & \left. - \left\langle u(1)v(2) \left| \frac{1}{r_{12}} v(1)u(2) \right\rangle \right. \end{aligned}$$

最后一个例子是讨论分子 LiH 。此四电子分子的基态，在零级近似中是用电子组态 a^2b^2 来描述的，这里 a 和 b 分别是 1σ 和 2σ 分子轨道。不相容原理证明这个基态有一个总自旋 $S = 0$ 。根据 (7.3.7) 和表 15 并由于 $[2^2]$ 是自身对偶，故

可得出能量为

$$E = \langle \phi_k^{[2]} | \hat{H} | \phi_k^{[2]} \rangle \quad k = 1, 2$$

基函数 $\phi_1^{[2]}$ 可从标准表

1	2
3	4

得到, 所以

$$\begin{aligned} \phi_1^{[2]} = & [E - (13)][E - (24)][E + (12)][E \\ & + (34)]a(1)a(2)b(3)b(4) \end{aligned}$$

这个函数的归一化形式是

$$\begin{aligned} \phi_1^{[2]} = & \frac{1}{2} [a(1)b(3) - b(1)a(3)][a(2)b(4) \\ & - b(2)a(4)] \end{aligned}$$

显然, 对于能量表达式而言, 这个函数比起一个 4×4 行列式给出一个较直接的结果.

无自旋形式的其它应用可以在 Matsen (1960) 文章中找到.

参 考 文 献

- [1] Matsen, F. A. (1960), *Adv. in Quantum Chem.*, 1, 60.
- [2] Newing, R. A. and Cunningham, J. (1967), "Quantum Mechanics", Oliver and Boyd, Chapter 5.

第八章 连续群、不可约张量法

在 2.14 节中, 我们定义群流形时, 把它与有限群联系起来. 若对群流形的诸点赋予某些连续属性的定义, 则可称此群是连续的. 尤其是, 如果此群流形是由某一组有限参量所特定, 而这些参量在某一给定范围内的变化是连续的, 则此群就是连续的.

现有两种研究连续群及其矩阵表示的方法, 这就是不可约张量法和李代数法. 这两种方法的逻辑推理过程是截然不同的, 但这两种方法的结果却能互为补充. 于此, 李代数法是以应用微积分的可能性为根据, 而不可约张量法是以应用代数技巧的可能性为根据. 但是, 李代数法显得更为有力, 因为它可以用来处理许许多多不同类别的连续群, 而不可约张量法却仅限于用来处理具有线性变换 (线性群) 的那些连续群; 然而, 这些线性群却在其应用于量子化学时具有特殊价值.

8.1 全线性群 $GL(M)$

令 \mathcal{L} 代表共变向量的 M 维线性空间. 令 e_1, e_2, \dots, e_M 为 \mathcal{L} 中的一个基. 现讨论由下式给出的基变化

$$e'_i = \sum_{j=1}^M e_j a_{ji}, \quad i = 1, 2, \dots, M \quad (8.1.1)$$

这类基变化就是 \mathcal{L} 中的一种线性变换. 所有这样一些线性变换的集合显然构成群. 故 a_{ji} 一般是复数, 由此得出矩阵 $A = [a_{ji}]$ 是 $2M^2$ 个实参数的函数, 其中, 每一个参数可连

续地变化于无限区间。于是所有线性变换的集合构成称为 M 维全线性群的连续群。今用 $GL(M)$ 代表这种群。

显然, 向量 e_1, e_2, \dots, e_M 提供由矩阵 $[a_{ij}]$ 给定的 $GL(M)$ 的 M 维表示的一个基。这种表示显然是不可约的, 因为线性变换并不受任何限制, 而且无法找到 \mathcal{L} 的不变子空间。今暂用 Γ 代表这种不可约表示 (IR)。

若 ψ 是 \mathcal{L} 空间中的一个向量, 其分量为 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_M$, 则根据 (3.1.4) 和 (3.1.6), 可得出

$$\psi'_{i_1} = \sum_{i_1=1}^M a_{i_1 i_1} \psi_{i_1} \quad i_1 = 1, 2, \dots, M$$

而分量 $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_M$ 荷载着 M 维不可约表示 Γ 。

我们可以通过 Γ 与其自身相乘的直积造出 $GL(M)$ 的一个新的表示。因而 $\Gamma \otimes \Gamma$ 是 $GL(M)$ 的一个 M^2 维表示。如果写成

$$e'_{j_2} = \sum_{i_2=1}^M e_{i_2} a_{i_2 j_2} \quad j_2 = 1, 2, \dots, M \quad (8.1.2)$$

则直积是

$$e'_{j_1} e'_{j_2} = \sum_{i_1=1}^M \sum_{i_2=1}^M e_{i_1} e_{i_2} a_{i_1 j_1} a_{i_2 j_2} \quad j_1, j_2 = 1, 2, \dots, M$$

今采用如式 (5.2.6) 所示的结果。虽然此结果是从有限群导演出来的, 但显然却是完全普遍成立的。 M^2 维表示 $\Gamma \otimes \Gamma$ 可约化为 $\frac{1}{2} M(M+1)$ 维表示 $(\Gamma \otimes \Gamma)^+$ 和 $\frac{1}{2} M(M-1)$ 维表示 $(\Gamma \otimes \Gamma)^-$ 。表示 $(\Gamma \otimes \Gamma)^+$ 具有对称的基向量 $e_{i_1} e_{j_1} + e_{j_1} e_{i_1}$, 而表示 $(\Gamma \otimes \Gamma)^-$ 具有反对称的基向量 $e_{i_1} e_{j_1} - e_{j_1} e_{i_1}$ 。因为 Γ 是不可约的, 同理, 表示 $(\Gamma \otimes \Gamma)^{\pm}$ 也是不可约的。采用其分量, 可得出

$$\phi'_{i_1} \phi'_{i_2} = \sum_{j_1=1}^M \sum_{j_2=1}^M a_{i_1 j_1} a_{i_2 j_2} \phi_{j_1} \phi_{j_2} \quad (8.1.3)$$

分量 $\{\phi_{i_1} \phi_{i_2}\}$ 的集合荷载着 $GL(M)$ 的表示 $\Gamma \otimes \Gamma$.

利用更适合于普遍化的方法同样可得上述的结果. 若将每个向量 e_{i_1} 看作 $\mathcal{S}_1(1)$ 的不可约表示 $[1]$ 的基向量, 同样地, 也将每个向量 e_{i_2} 看作 $\mathcal{S}_1(2)$ 的不可约表示 $[1]$ 的基向量, 则可用符号 $[1]$ 标记 $GL(M)$ 的不可约表示 Γ . 并且可用 $e_{\overline{[1]}}$, $e_{\overline{[2]}}$, \dots , $e_{\overline{[M]}}$ 标记基向量. 根据 6.8 节向量 e_{i_1} , e_{i_2} 是群 $\mathcal{S}_2(1, 2)$ 的外积 $[1] \odot [1]$ 的基向量. 根据 (6.8.2) 式, 这个外积可约化为 $[1^2]$ 和 $[2]$. 对于对称群 \mathcal{S}_2 来说, 外积 $[1] \odot [1]$ 的约化显然给出 $GL(M)$ 的直积 $[1] \otimes [1]$ 的约化, 因为 $[2]$ 是由对称函数生成的, 而 $[1^2]$ 是由反对称函数生成的.

在这一点上把 M^2 个量 $T_{i_1 i_2}$ 的集合, 其变换如 (8.1.3) 式那样

$$T'_{i_1 i_2} = \sum_{j_1=1}^M \sum_{j_2=1}^M a_{i_1 j_1} a_{i_2 j_2} T_{j_1 j_2} \quad (8.1.4)$$

定义为对于 $GL(M)$ 而言是二秩的共变张量 $T^{(2)}$ 的分量, 是较方便的. 显然, 张量分量 $T_{i_1 i_2}$ 荷载着 $GL(M)$ 的表示 $[1] \otimes [1]$. 构成不可约表示 $[2]$ 的分量是对称的, 我们用

$T_{\overline{[1^2]}}$ 代表这些分量. 其中

$$T_{\overline{[1^2]}} = T_{ii} \quad i = 1, 2, \dots, M$$

$$T_{\overline{[1^2]}} = T_{i_1 i_2} + T_{i_2 i_1} \quad i_1 \neq i_2 = 1, 2, \dots, M$$

构成 $[1^2]$ 的分量是反对称的, 现以 $T_{\overline{[1^2]}}$ 代表之, 其中

$$T_{\overline{[1^2]}} = T_{i_1 i_2} - T_{i_2 i_1} \quad i_1 \neq i_2 = 1, 2, \dots, M$$

$$T \begin{bmatrix} i_1 \\ i_1 \end{bmatrix} = 0$$

因为 $T \begin{bmatrix} i_1 & i_2 \\ i_1 & i_2 \end{bmatrix} = T \begin{bmatrix} i_2 & i_1 \\ i_1 & i_2 \end{bmatrix}$, 所以荷载着 [2] 的一组独立分量是由 $i_1 \leq i_2$ 给出的. 由于其 $T \begin{bmatrix} i_1 \\ i_1 \end{bmatrix} = 0$, 故 $T \begin{bmatrix} i_2 \\ i_2 \end{bmatrix} = -T \begin{bmatrix} i_1 \\ i_2 \end{bmatrix}$ 因此构成 [1²] 的一组独立分量是由其 $i_1 < i_2$ 的张量分量 $T \begin{bmatrix} i_1 & i_2 \\ i_1 & i_2 \end{bmatrix}$ 给出. 因为表示 [2] 是不可约的, 所以认为其分量为 $T \begin{bmatrix} i_1 & i_2 \\ i_1 & i_2 \end{bmatrix}$ 的张量 $\mathbf{T}_{[2]}^{[2]}$ 是一种相对于 $GL(M)$ 而言, 是二秩的不可约共变张量, 可认为 $\mathbf{T}_{[2]}^{[2]}$ 是对称类型 [2]. 同理, 张量 $\mathbf{T}_{[1^2]}^{[2]}$ 是对称类型 [1²] 的二秩不可约共变张量.

显然, $GL(M)$ 的不可约表示 [2] 的维数由标准表 $\begin{bmatrix} i_1 & i_2 \\ i_1 & i_2 \end{bmatrix}$ 的数目给定, 而这种标准表是取 $i_1 \leq i_2$ 而造出的. 同样, $GL(M)$ 的不可约表示 [1²] 的维数由标准表 $\begin{bmatrix} i_1 \\ i_2 \end{bmatrix}$ 数目来给定. 而此表则是取 $i_1 < i_2$ 而造出的, 作为例子, 对 $GL(3)$ 而言, 其标准表为

$$\begin{array}{ccc} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 2 & 2 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 3 & 3 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 1 & 2 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 1 & 3 \\ 1 & 3 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 2 & 3 \\ 1 & 3 \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 1 \\ 3 \end{bmatrix} & \begin{bmatrix} 2 \\ 3 \end{bmatrix} \end{array}$$

因此在 $GL(3)$ 中, 不可约表示 [2] 是六维的, 而不可约表示 [1²] 是三维. 为了求出 $GL(M)$ 的其它不可约表示, 接着研究 M^3 维表示 $[1] \otimes [1] \otimes [1]$. 据上所述, 可写出

$$\begin{aligned} \phi'_{i_1} \phi'_{i_2} \phi'_{i_3} &= \sum_{i_1=1}^M \sum_{i_2=1}^M \sum_{i_3=1}^M a_{i_1 i_1} a_{i_2 i_2} a_{i_3 i_3} \phi_{i_1} \phi_{i_2} \phi_{i_3} \\ i_1, i_2, i_3 &= 1, 2, \dots, M \end{aligned}$$

并根据如下的变换规律来定义相对于 $GL(M)$ 为三秩的共变张量的分量 $T_{i_1 i_2 i_3}$

$$T'_{i_1 i_2 i_3} = \sum_{j_1=1}^M \sum_{j_2=1}^M \sum_{j_3=1}^M a_{i_1 j_1} a_{i_2 j_2} a_{i_3 j_3} T_{j_1 j_2 j_3}$$

$$i_1, i_2, i_3 = 1, 2, \dots, M$$

$[1] \otimes [1] \otimes [1]$ 约化为 $GL(M)$ 的不可约表示可以利用在对称群 \mathcal{S}_3 中其外积 $[1] \odot [1] \odot [1]$ 的相应约化而给定。根据 6.8 节中所得的结果, 可求得

$$[1] \odot [1] \odot [1] = [3] \oplus [1^3] \oplus 2[21]$$

因此, 容易求得可标记为 $[3]$, $[1^3]$ 和 $[21]$ 的 $GL(M)$ 的不可约表示。为了求出这些不可约表示的维数, 就必须确定每一对称类型的独立张量分量的数目。今讨论 $[21]$, 根据 (6.3.7) 和 (6.3.8) 式荷载着视为 \mathcal{S}_3 的不可约表示 $[21]$ 的分量, 可用张量分量

$$T_{\begin{smallmatrix} i_1 & i_2 \\ i_3 \end{smallmatrix}} = T_{i_1 i_2 i_3} + T_{i_1 i_3 i_2} - T_{i_3 i_2 i_1} - T_{i_2 i_3 i_1}$$

$$T_{\begin{smallmatrix} i_1 & i_3 \\ i_2 \end{smallmatrix}} = T_{i_1 i_3 i_2} + T_{i_3 i_2 i_1} - T_{i_2 i_3 i_1} - T_{i_3 i_2 i_1}$$

给定。现因

$$T_{\begin{smallmatrix} i_2 & i_3 \\ i_1 \end{smallmatrix}} = T_{i_2 i_3 i_1} + T_{i_2 i_3 i_1} - T_{i_1 i_2 i_3} - T_{i_2 i_3 i_1} = -T_{\begin{smallmatrix} i_1 & i_2 \\ i_3 \end{smallmatrix}}$$

由此可知, 对于非零的独立张量分量, 必须赋予 $T_{\begin{smallmatrix} i_1 & i_2 \\ i_3 \end{smallmatrix}}$ 以

$i_1 < i_3$ 的条件。此外还可求得

$$T_{\begin{smallmatrix} i_2 & i_1 \\ i_3 \end{smallmatrix}} = T_{i_2 i_1 i_3} + T_{i_1 i_2 i_3} - T_{i_3 i_1 i_2} - T_{i_1 i_2 i_3}$$

$$= T_{\begin{smallmatrix} i_1 & i_2 \\ i_3 \end{smallmatrix}} - T_{\begin{smallmatrix} i_1 & i_3 \\ i_2 \end{smallmatrix}}$$

并且 $T_{\begin{smallmatrix} i_2 & i_1 \\ i_2 \end{smallmatrix}}$ 不是与 $T_{\begin{smallmatrix} i_1 & i_2 \\ i_1 \end{smallmatrix}}$ 无关的, 因此对于独立张量分量必须赋予 $T_{\begin{smallmatrix} i_1 & i_2 \\ i_2 \end{smallmatrix}}$ 以 $i_1 \leq i_2$ 的条件. 显然地, 这就详尽无遗地论述了限制条件.

今以 $GL(3)$ 的 $[21]$ 为例, 其标准表是

$$\begin{array}{cc} \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 1 \\ \hline 2 & \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 1 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|c|} \hline 2 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 2 & \\ \hline \end{array} \\ \hline \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 3 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|c|} \hline 2 & 3 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 3 \\ \hline 2 & \\ \hline \end{array} \end{array}$$

因此可知 $GL(3)$ 的不可约表示 $[21]$ 的维数是 8.

据此, 已能不用证明就可对上述观念提出如下的归纳概括. 按照

$$T'_{i_1 i_2 \dots i_k} = \sum_{i_1=1}^M \sum_{i_2=1}^M \cdots \sum_{i_k=1}^M a_{i_1 i_1} a_{i_2 i_2} \cdots a_{i_k i_k} T_{i_1 i_2 \dots i_k} \\ i_1, i_2, \dots, i_k = 1, 2, \dots, M \quad (8.1.5)$$

变换的 M^k 量 $T_{i_1 i_2 \dots i_k}$ 的集合, 可认为是荷载着对 $GL(M)$ 而言为 k 秩的共变张量 $\mathbf{T}^{(k)}$ 的分量. 这些张量分量荷载着 $GL(M)$ 的直积表示

$$[1] \otimes [1] \otimes \cdots \otimes [1] \\ \leftarrow k \text{ 因子} \rightarrow$$

通过将外积

$$[1] \odot [1] \odot [1] \odot \cdots \odot [1] \\ \leftarrow k \text{ 因子} \rightarrow$$

分解为对称群 \mathcal{S}_k 的不可约表示的 $[l]$ 的讨论, 就可以将这些直积分解为 $GL(M)$ 的不可约表示. 利用这种方法可将第 k 秩共变张量的表示空间被分解为不变子空间, 每一个不

变子空间是由 k 秩和对称型 $[\lambda]$ 的不可约共变张量 $T^{(k)}_{[\lambda]}$ 所生成的。让 k 取下述数值

$$k = 0, 1, 2, \dots$$

即可得到 $GL(M)$ 的不可约表示的集合。在按照这种方法所求得的 $GL(M)$ 的可能不可约表示中, 将出现含多于 M 行的 Young 表格的那样一些不可约表示。可将这些不可约表示摒弃, 因为在相对应的 Young 表在第一列中至少有一个符号是重复的, 因而对应的张量分量为零。因此, $GL(M)$ 的不可约表示可以用不多于 M 行的分割 $[\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_M]$ 来标记, 并且

$$\lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_M = k$$

为了求得 $GL(M)$ 的不可约表示 $[\lambda]$ 的维数, 先画出 $[\lambda]$ 的图格, 然后将符号 $1, 2, \dots, M$ 按填列格时由上往下递增而填行格时由左往右不递减的方式填入各方格中。利用这种方法求得的标准表格数目给出了不可约表示的维数(例如, 见 Hamermesh, 1962)。

到这里为止, 所讨论者完全限于那些根据 $GL(M)$ 来定义的共变张量。在对偶空间 $\tilde{\mathcal{Q}}$ 中, 反变向量是要进行逆步变换的。因此从分量出发可写出

$$(\phi^{i_1})' = \sum_{i_1=1}^M a_{i_1 i_1}^* \phi^{i_1} \quad i_1 = 1, 2, \dots, M \quad (8.1.6)$$

式中 $\phi^1, \phi^2, \dots, \phi^M$ 为空间 $\tilde{\mathcal{Q}}$ 中一个反变向量的分量, 而矩阵 $[a_{i_1 i_1}]^*$ 是与 $[a_{i_1 i_1}]$ 相逆的逆步矩阵。显然 $\tilde{\mathcal{Q}}$ 是 $GL(M)$ 的矩阵表示的表示空间, 在此空间中, 由于空间 \mathcal{Q} 的诱发, 其各矩阵与表示 Γ 中的各相应矩阵是逆步的。正象 Γ 是不可约那样, 所以由 $\tilde{\mathcal{Q}}$ 诱发的 M 维表示也是不可约的。这种表示称为对 Γ 的逆步表示, 并以 Γ^* 来标记。值得指出的是, 对于一般的线性变换, 逆步表示是不等价的(见 Weyl,

1946)。

采用与处理共变向量时完全相同的方式,通过用 $\Gamma^\#$ 自身相乘若干给定的次数来形成 $\Gamma^\#$ 的直积的方法来构造出一套 $GL(M)$ 的新表示。按照下式

$$(T^{i_1 i_2 \cdots i_k})' = \sum_{i_1=1}^M \sum_{i_2=1}^M \cdots \sum_{i_k=1}^M a_{i_1 i_1}^* a_{i_2 i_2}^* \cdots a_{i_k i_k}^* T^{i_1 i_2 \cdots i_k} \quad (8.1.7)$$

进行变换的 M^k 个 $T^{i_1 i_2 \cdots i_k}$ 的集合,可认为是构成相对于 $GL(M)$ (见 2.11 节)的 k 秩反变张量的分量。反变张量的分量荷载着直积表示

$$\Gamma^\# \otimes \Gamma^\# \otimes \cdots \otimes \Gamma^\# \\ \leftarrow k \text{ 因子} \rightarrow \quad (8.1.8)$$

利用置换对称来约化这种直积完全类似于上面已经讨论过的直积

$$\Gamma \otimes \Gamma \otimes \cdots \otimes \Gamma \\ \leftarrow k \text{ 因子} \rightarrow \quad (8.1.9)$$

的约化,利用这种方法第 k 秩反变张量的表示空间被分解为若干不变子空间。每一个不变子空间则由秩数为 k 和对称型为 $[\lambda]$ 的不可约反变张量 $\bar{T}_{[\lambda]}^{(k)}$ 生成。现在我们还求得另一套 $GL(M)$ 的不可约表示(其逆步表示),令 k 取数值

$$k = 0, 1, 2, 3, \cdots$$

即可求得这些不可约表示。

用不同分割来标记 $GL(M)$ 的不可约表示,那么不再是唯一的,因为 $[\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_M]$ 不仅可用来作为某一给定不可约表示的标记,而且还可以作为它的逆步表示的标记。所以不可能利用共变张量或者利用反变张量来断定 $[\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_M]$ 是否指某一不可约表示。然而,却有一种可以克服这种困难的

方法。现用其性质为

$$\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \dots \geq \lambda_M \geq 0$$

和

$$\sum_i \lambda_i = k$$

的分割 $[\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_M]$ 以标记对称型 $[\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_M]$ 的第 k 秩共变不可约张量所生成的不可约表示。对于相应的对称型 $[\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_M]$ 的第 k 秩反变不可约张量，则以下式定义一组非正整数

$$0 \geq \lambda_1^* \geq \lambda_2^* \geq \dots \geq \lambda_M^*$$

其中

$$\sum_i \lambda_i^* = -k$$

对应于每一个符号 $[\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_M]$ ，因此乃有独特的符号 $[\lambda_1^* \lambda_2^* \dots \lambda_M^*]$ ，它可被用来标记逆步表示。事实上可以证明（见 Weyl, 1946）非正整数 λ_i^* 是由下式与非负整数 λ_i 联系起来

$$\lambda_i^* = -\lambda_{M+1-i} \quad (8.1.10)$$

也还可以从混合直积，诸如

$$\Gamma \otimes \Gamma \otimes \dots \otimes \Gamma \otimes \Gamma^* \otimes \Gamma^* \otimes \dots \otimes \Gamma^* \\ \leftarrow l \text{ 因子} \rightarrow (k-l) \text{ 因子} \rightarrow \quad (8.1.11)$$

构造出 $GL(M)$ 的表示。按下式变换的一个 M^k 量 $T_{i_1 i_2 \dots i_l}^{j_1 + i_1 + j_2 + \dots + j_l, k}$ 的集合形成对于 $GL(M)$ （见 2.11 节）为 k 秩的混合张量分量

$$(T_{i_1 i_2 \dots i_l}^{j_1 + i_1 + j_2 + \dots + j_l, k})' = \sum_{i_1, i_2, \dots, i_k} a_{i_1 i_1} \dots a_{i_l i_l} a_{i_{l+1} i_{l+1}}^* \dots a_{i_k i_k}^* T_{i_1 i_2 \dots i_l}^{j_1 + i_1 + j_2 + \dots + j_l, k} \quad (8.1.12)$$

通过分别处理共变指数的置换对称性和反变指数的置换对称

性可将直积 (8.1.11) 约化。但是,一般说来,这种处理方法并不能求得 $GL(M)$ 的不可约表示。其理由是混合张量同样可以利用一种与置换对称完全不同的方法约化。为了说明这一问题,以讨论最简单的 $\Gamma \otimes \Gamma^*$ 为例来说明此问题。利用分割符号,可写出

$$\Gamma \otimes \Gamma^* = [1 \ 0 \ \cdots \ 0] \otimes [0 \ \cdots \ 0 \ -1] \quad (8.1.13)$$

这样的一种直积是由 M^2 个张量分量 $T_{i_1}^{j_1}$ 所荷载,而且从 (8.1.12) 式,可得出

$$(T_{i_1}^{j_1})' = \sum_{i_1, j_1} a_{i_1, i_1} a_{j_1, j_1}^* T_{i_1}^{j_1} \quad (8.1.14)$$

在张量代数学中有一种众所周知的处理方法是缩减法(见 2.12 节)。在这种演算过程中,使两个张量指数相等,然后对所有的共同指数值加和。这样可求得 $(k-2)$ 秩的张量,它常被称为原张量的对偶迹 (pair trace)。对 $T_{i_1}^{j_1}$ 相对于 i_1 和 j_1 的缩减处理可求得一个标量,而且根据 (2.11) 式,可得到

$$\begin{aligned} \sum_{i_1} (T_{i_1}^{j_1})' &= \sum_{i_1, j_1, i_2} a_{i_1, i_1} a_{j_1, i_2}^* T_{i_1}^{j_1} \\ &= \sum_{i_1, j_2} \left(\sum_{i_1} \tilde{a}_{j_1, i_1} \tilde{a}_{i_1, j_2}^{-1} \right) T_{i_1}^{j_1} = \sum_{i_1, j_2} \delta_{j_1}^{j_2} T_{i_1}^{j_1} \\ &= \sum_{j_1} T_{i_1}^{j_1} \end{aligned} \quad (8.1.15)$$

由此可见,在一般线性变换下,对偶迹 $\sum_i T_i^i$ 是标量不变,并

荷载着 $GL(M)$ 的恒等表示 $[0 \ \cdots \ 0]$ 。显然,对于一般的线性变换,这种约化过程既不存在共变张量 T_{i_1, j_2} , 也不存在反变张量 T^{i_1, j_2} 。二秩混合张量的 M^2 维空间相对于上下指数的缩减处理过程是可约的。这就剩下一个 $(M^2 - 1)$ 维空间,而此空间是由从 $T_{i_1}^{j_1}$ 除去对偶迹而得到的张量分量 $S_{i_1}^{j_1}$ 所生

成的。分开对偶迹的最方便方法莫过于写出

$$S_{ii}^i = T_{ii}^i - \frac{1}{M} \sum_i T_i \delta_{ii}^i \quad (8.1.16)$$

根据此式,可得出

$$\sum_{ii} S_{ii}^i = 0 \quad (8.1.17)$$

而且其分量为 S_{ii}^i 的张量是无迹的。由于 S_{ii}^i 只有一个共变指数和只有一个反变指数,所以不难看到这种无迹张量的分量荷载着 $GL(M)$ 的 $(M^2 - 1)$ 维不可约表示。根据对共变和反变指数的标记习惯,这种不可约表示可用 $[1 \ 0 \cdots 0 \ -1]$ 来标记,并求得

$$[1 \ 0 \cdots 0] \otimes [0 \cdots 0 \ -1] = [0 \cdots 0] \oplus [1 \ 0 \cdots 0 \ -1] \quad (8.1.18)$$

不可约表示 $[1 \ 0 \cdots 0 \ -1]$ 常常称为伴随表示。

上述的是如何利用置换对称性约化共变或反变张量和如何用分离对偶迹来约化二秩混合张量。对于一般混合张量而言,精心细致地利用上述两种运算处理可将此混合张量完全约化为 $GL(M)$ 的不可约表示。因此可以证明,当而且只有当

- (a) 共变指数具有确定的置换对称性。
- (b) 反变指数具有确定的置换对称性。
- (c) 对一个共变和一个反变指数的收缩处理的结果是零(无迹条件)。条件满足时,相对于 $GL(M)$ 来说这一混合张量是不可约的(见 Edmonds, 1962; Behrends et al., 1962)。

今以讨论群 $GL(3)$ 为例,来说明在实践中如何应用所有上述原理。秩 $k = 0, 1, 2, 3 \cdots$ 的张量空间的约化处理即可确定前几个不可约表示。当 $k = 0$ 时,可求得恒等表示

[0 0 0]. 当 $k=1$ 时, 共变张量分量 T_a 给出三维不可约表示 [1 0 0], 而反变张量分量 T^a 给出逆步三维不可约表示 [0 0 -1]. 当 $k=2$ 时, 共变张量分量 T_{ab} 给出一个六维不可约表示 [2 0 0] 和一个三维不可约表示 [1 1 0]. 反变张量分量 T^{ab} 分别给出逆步不可约表示 [0 0 -2] 和 [0 -1 -1]. 混合张量分量 T_a^b 则给出恒等表示和八维伴随不可约表示 [1 0 -1]. 当 $k=3$ 时, 共变张量分量 T_{abc} 给出一个一维不可约表示 [1 1 1], 一个三维不可约表示 [3 0 0] 和一个八维不可约表示 [2 1 0] (二次). 同样, 反变张量分量 T^{abc} 分别给出逆步不可约表示 [-1 -1 -1], [0 0 -3] 和 [0 -1 -2]. 现在我们来讨论分别由混合张量分量 T_{bc}^a 和 $T_{[a}^{b}{}_{c]}$ 生成的张量空间. 根据一般方法, T_{bc}^a 可按如下步骤约化:

(1) 按共变指数确定置换对称性. 这样处理的结果可求得子空间 $T_{[b]c]}^a$ 和 $T_{[c]}^a{}_{[b]}$.

(2) 按反变指数确定置换对称性. 这样处理虽然并不能求得任何新的东西, 但是仍写出 $T_{[b]c]}^a$ 和 $T_{[c]}^a{}_{[b]}$ 来表示已完成这种运算处理.

(3) 分开对偶迹. 对于 $T_{[b]c]}^a$, 其对偶迹为

$$P_c = \sum_a T_{[a]c]}^a \quad \text{和} \quad P_b = \sum_a T_{[b]a]}^a = \sum_a T_{[a]b]}^a$$

这种对偶迹是一秩的共变张量, 因而给出不可约表示 [1 0 0]. 故分量为

$$S_{[b]c]}^a = T_{[b]c]}^a - \frac{1}{4} (P_c \delta_b^a + P_b \delta_c^a)$$

的其余无迹张量乃是不可约的. 这个张量显然具有

$$3 \times 6 - 3 = 15$$

个独立分量,因而,可求得 $GL(3)$ 的一个 15 维不可约表示,此不可约表示可用 $[2\ 0\ -1]$ 来表示. 对于 $T \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix}$, 其对偶迹是

$$Q_c = \sum_a T \begin{bmatrix} a \\ a \\ c \end{bmatrix} \text{ 和 } Q_b = \sum_a T \begin{bmatrix} a \\ b \\ a \end{bmatrix} = - \sum_a T \begin{bmatrix} a \\ a \\ b \end{bmatrix}$$

表 16 $GL(3)$ 的低秩不可约表示

张量空间的维数			
k 秩	3^k	不可约表示	不可约表示的维数
0	1	$[0\ 0\ 0]$	1
1	3	$[1\ 0\ 0]$	3
2	9	$[0\ 0\ -1]$	3
		$[2\ 0\ 0]$	6
		$[1\ 1\ 0]$	3
		$[0\ 0\ -2]$	6
		$[0\ -1\ -1]$	3
		$[0\ 0\ 0]$	1
3	27	$[1\ 0\ -1]$	8
		$[3\ 0\ 0]$	10
		$2[2\ 1\ 0]$	8
		$[1\ 1\ 1]$	1
		$[0\ 0\ -3]$	10
		$2[0\ -1\ -2]$	8
		$[-1\ -1\ -1]$	1
		$2[1\ 0\ 0]$	3
		$[2\ 0\ -1]$	15
		$[1\ 1\ -1]$	6
		$2[0\ 0\ -1]$	3
		$[1\ 0\ -2]$	15
		$[1\ -1\ -1]$	6

这一对偶迹也是一秩共变张量,因此给出不可约表示 $[1\ 0\ 0]$,而分量为

$$S \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} = 7 \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} - \frac{1}{2} (Q_c \delta_c^a - Q_b \delta_c^a)$$

的其余无迹张量乃是不可约的。此张量具有 $3 \times 3 - 3 = 6$ 个独立分量,并得到一个用 $[1\ 1 - 1]$ 表示的 $GL(3)$ 的六维不可约表示。

显然, T_{bc}^{ab} 的约化是类似于 T_{bc}^{ab} 的约化,因此得出了 $GL(3)$ 的所有不可约表示,它是可以由最低秩起一直到三秩,并包括三秩在内的张量空间造出的。现将这些结果汇总于表16中。

8.2 特殊酉群 $SU(M)$

在量子化学中,我们通常所关心的是将一正交归一化基函数集合推演到另一正交归一化基函数集合的线性变换。前面已经说明了酉变换能保持基函数的正交归一性。酉变换是一种具有一个酉矩阵的变换。在 M 维空间中所有酉变换的集合显然构成 $GL(M)$ 的子群。这种子群称为酉群,并用 $U(M)$ 来表示。 $U(M)$ 元素由变换

$$e_{i_1} = \sum_{j_1=1}^M e_{i_1 j_1} u_{i_1 j_1} \quad i_1 = 1, 2, \dots, M$$

或

$$\phi'_{i_1} = \sum_{j_1=1}^M u_{i_1 j_1} \phi_{j_1} \quad i_1 = 1, 2, \dots, M \quad (8.2.1)$$

来给出,其中 $\mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = \mathbf{1}$, 此处 $\mathbf{U} = [u_{i_1 j_1}]$ 。

因为

$$\det \mathbf{U}^\dagger \mathbf{U} = \det \mathbf{U}^\dagger \det \mathbf{U} = \det \tilde{\mathbf{U}}^* \det \mathbf{U} = \det \mathbf{U}^* \det \mathbf{U}$$

$$= (\det \mathbf{U})^* (\det \mathbf{U}) = |\det \mathbf{U}|^2 = \det \mathbf{I} = 1$$

所以得出

$$\det \mathbf{U} = \pm 1$$

群 $U(M)$ 在量子化学的应用中仍然过于一般化。若 e_{j_1} 为波函数，则可知它们只能确定到一个任意相因子。当从每一个基向量 e_{j_1} 去掉共同的相因子时，具有 $\det \mathbf{U} = -1$ 的变换等价于 $\det \mathbf{U} = +1$ 的变换。由此可见能限于讨论那些具有

$$\det \mathbf{U} = +1 \quad (8.2.2)$$

的酉变换。具有 (8.2.2) 性质的酉变换称为么模 (unimodular) 或特殊变换。显然，所有么模酉变换的集合形成 $GL(M)$ 的一个子群。这种子群称为特殊酉群，并以 $SU(M)$ 来表示。

可以证明，当把子群 $U(M)$ 或子群 $SU(M)$ 视作表示时， $GL(M)$ 的不可约表示仍然是不可约的 (见 Hamermesh, 1962)。然而，对 $SU(M)$ 而言，么模性条件 (8.2.2) 在不可约表示中赋予某些等价性。今以讨论 $SU(3)$ 为例以说明这种特性是怎样产生的。首先从处理第三秩的共变 Levi-Civita 张量来开始这种讨论。此张量具有如下定义的分量：

- (1) 若 ijk 是 123 的偶置换， $\varepsilon_{ijk} = +1$
- (2) 若 ijk 是 123 的奇置换， $\varepsilon_{ijk} = -1$
- (3) 否则 $\varepsilon_{ijk} = 0$

根据 $GL(3)$ 群的特征，可求得如 (8.1.5) 式所示的变换性质

$$\varepsilon'_{ijk} = \sum_{l,m,n} a_{il} a_{jm} a_{kn} \varepsilon_{lmn}$$

利用 ε_{ijk} 的定义，证明上述可约化为

$$\varepsilon'_{ijk} = (\det \mathbf{A}) \varepsilon_{ijk}$$

是轻而易举的事情。现若求得么模变换

$$\det \mathbf{A} = +1$$

并且 ε_{ijk} 是不变量。利用 ε_{ijk} 可造出一个具有如下分量的四秩混合张量

$$\varepsilon_{ijk} T^a$$

式中 T^a 是反变向量的分量。对其指数 i 和 a 将此张量进行缩减处理, 则可得出分量为

$$T_{ik} = \sum_i \varepsilon_{ijk} T^i$$

的二秩共变张量。利用 ε_{ijk} 的性质, 立即求得

$$T_{ik} = -T_{ki}$$

并且可以把张量分量写成 $T_{\begin{bmatrix} i \\ k \end{bmatrix}}$ 。现在对于么模变换来说, ε_{ijk}

是不变的。因此, 显然, 在么模变换下, 反变向量 T^i 按类似于反对称的共变二秩张量分量 $T_{\begin{bmatrix} i \\ k \end{bmatrix}}$ 的方式变换。换言之, 两

个三维不可约表示的 $[00-1]$ 和 $[110]$ 在 $SU(3)$ 中是等价的。还应注意, 若 $[00-1]$ 中的所有符号都加 1, 则可求得分割 $[110]$ 。

一般可以证明, 两个不可约表示的 $[\lambda] = [\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_M]$ 和 $[\lambda'] = [\lambda'_1 \lambda'_2 \cdots \lambda'_M]$ 在 $SU(M)$ 中是等价的, 条件为

$$\lambda'_i = \lambda_i + s \quad i = 1, 2, \cdots, M$$

式中 s 是任意整数 (见 Weyl, 1964)。若选 $s = -\lambda_M$, 则可求得

$$[\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_M] \equiv [\lambda_1 - \lambda_M \lambda_2 - \lambda_M \cdots \lambda_{M-1} - \lambda_M 0] \quad (8.2.3)$$

利用广义化的 Levi-Civita 张量可以证明 $SU(M)$ 的不可约表示可以与纯粹的共变张量相关联。因此 $SU(M)$ 的不可约

表示是以其图格少于 M 行的分割来标记的 (见 Gourdin, 1967)。

表 17 $SU(3)$ 的低秩不可约表示

$GL(3)$ 的 IR $[\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3]$	$SU(3)$ 的 IR $[\lambda_1 \lambda_2] = [\lambda_1 - \lambda_2 \lambda_3 - \lambda_3](nm)$	$SU(3)$ 的 IR	维数
$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 \\ -1 & -1 & -1 \end{bmatrix}$	[00]	(00)	1
$\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & -1 \end{bmatrix}$	[10]	(10)	3
$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -1 \\ 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}$	[11]	(01)	3
$\begin{bmatrix} 2 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & -1 \end{bmatrix}$	[20]	(20)	6
$\begin{bmatrix} 0 & 0 & -2 \\ 1 & 1 & -1 \end{bmatrix}$	[22]	(02)	6
$\begin{bmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 2 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & -2 \end{bmatrix}$	[21]	(11)	8
$\begin{bmatrix} 3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -3 \end{bmatrix}$	[30]	(30)	10
$\begin{bmatrix} 2 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & -2 \end{bmatrix}$	[31]	(21)	15
	[32]	(12)	15

作为说明,在表 17 中列举出 $SU(3)$ 的前几个不可约表示,正如所示,这些数字当然是从表 16 推导而来的。象将在下述所示,引进一种新的标记方案是合适的。因此,用符号 (nm) 来标记不可约表示 $[\lambda_1 \lambda_2]$, 其中

$$n = \lambda_1 - \lambda_2$$

$$m = \lambda_2$$

从构造的方式来看,应当清楚,当 $n \neq m$ 时,两个不可约表示的 (nm) 和 (mn) 是逆步的。根据 (2.7.15) 式,当讨论函

变换时逆步表示也就是简单复共轭表示。

根据(8.1.10)式,而不可约表示的 $[\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_M]$ 和 $[-\lambda_M - \lambda_{M-1} \cdots -\lambda_1]$ 是逆步的。对于群 $SU(M)$,若取 $\varepsilon = \lambda_1$,则可求得如(8.2.3)所示的等价式。因此

$$[-\lambda_M - \lambda_{M-1} \cdots -\lambda_1] \equiv [\lambda_1 - \lambda_M \lambda_1 - \lambda_{M-1} \cdots \lambda_1 - \lambda_2 0]$$

由此可知在 $SU(M)$ 中两个不可约表示的 $[\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_M]$ 和 $[\lambda_1 - \lambda_M \lambda_1 - \lambda_{M-1} \cdots \lambda_1 - \lambda_2 0]$ 是逆步的。此结果可写为

$$[\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_M]^* = [\lambda_1 - \lambda_M \lambda_1 - \lambda_{M-1} \cdots \lambda_1 - \lambda_2 0] \quad (8.2.4)$$

8.3 旋转群 $R(M)$

如果线性变换具有矩阵 \mathbf{A} ,而 \mathbf{A} 有

$$\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{A}$$

的性质,则这种线性变换称为正交变换。在 M 维空间中所有正交变换的集合构成 $GL(M)$ 的一个称为正交群的子群。今用 $O(M)$ 标记这个子群。若正交变换也是么模的,则可得一种特殊正交群 $SO(M)$ 。实么模正交变换通常称为在 M 维空间的一种旋转。当在 $SO(M)$ 中变换仅限于实变换时,可得到 M 维旋转群。用 $R(M)$ 代表这种群。

对于正交变换,则为

$$\mathbf{A}^* = \mathbf{A}^{-1} = \mathbf{A} \quad (8.3.1)$$

而矩阵 \mathbf{A} 是自逆步的。由此可见[见(2.9.15)式],当讨论正交变换时,反变张量和共变张量空间之间没有差别。因此,为了求得 $O(M)$ 的不可约表示,只要讨论共变张量空间的约化就够了,遗憾的是,当把 $GL(M)$ 的不可约表示当作子群 $O(M)$ 的表示时,并不是不可约的。从下述讨论中,马上可以明白这一点。条件[(8.3.1)式]可写为

$$\sum_i a_{ij} a_{ik} = \sum_i a_{ji} a_{ki} = \delta_{jk} \quad (8.3.2)$$

此条件暗示着对第 k 秩的张量来说, 利用指数对缩减法, 有一种约化过程. 因此, 若 $T_{i_1 i_2}$ 为按照下述变换规则

$$T'_{i_1 i_2} = \sum_{j_1 j_2} a_{i_1 j_1} a_{i_2 j_2} T_{j_1 j_2}$$

关于 $O(M)$ 而定义的二秩张量的分量, 则从 (8.3.2) 式得出

$$\sum_i T'_{ii} = \sum_i T_{ii}$$

因此对偶迹在正交变换下是不变的. 按照 (8.1.16) 式, 写出

$$S_{i_1 i_2} = T_{i_1 i_2} - \frac{1}{M} \left(\sum_i T_{ii} \right) \delta_{i_1 i_2}$$

以分离此不变的对偶迹, 并且其分量为 $S_{i_1 i_2}$ 的张量是无迹的. 利用缩减处理来进行约化的这种过程类似于在全线性群 $GL(M)$ 下对于混合张量的约化过程. 由此可见, 当而且只有当

(A) 张量指数具有确定的置换对称性.

(B) 对任意一对张量指数的缩减处理均给出零 (无迹条件).

条件成立时, 此张量相对于子群 $O(M)$ 是不可约的.

作为第一个例子, 今讨论 $O(3)$ 群. 约化过程 (A) 给出 $GL(3)$ 的不可约表示. 于是可求得 (见表 16) 为了求得 $O(3)$ 的不可约表示, 现在必须应用约化过程 (B) 使得对称型 $[\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3]$ 的张量是无迹的. 对于 $[200]$, 则可写出

$$T_{\square\square\square} + T_{\square\square\square} + T_{\square\square\square} = 0$$

由此可见, 当所要求的张量为无迹时, 只有五个独立的张量分量. 因此 $[200]$ 是 $O(3)$ 的五维不可约表示的标记. 然而,

秩 k	$[\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3]$ $GL(3)$ 的 IR	维数
0	$[0\ 0\ 0]$	1
1	$[1\ 0\ 0]$	3
2	$[2\ 0\ 0]$	6
	$[1\ 1\ 0]$	3
3	$[3\ 0\ 0]$	10
	$[2\ 1\ 0]$	8
	$[1\ 1\ 1]$	1
4	$[4\ 0\ 0]$	15
	$[3\ 1\ 0]$	15
	$[2\ 2\ 0]$	6
	$[2\ 1\ 1]$	3

当讨论 $[2\ 1\ 1]$ 时, 却出现一种重要的特征. 若要使这种对称型的张量无迹, 则要求

$$\sum_{a=1}^3 T_{\begin{smallmatrix} a & a \\ b & c \end{smallmatrix}} = 0 \quad b, c = 1, 2, 3$$

由此, 不难看出

$$T_{\begin{smallmatrix} 1 & 1 \\ 2 & 3 \end{smallmatrix}} = T_{\begin{smallmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 1 \end{smallmatrix}} = T_{\begin{smallmatrix} 1 & 3 \\ 2 & 2 \end{smallmatrix}} = 0$$

因而张量不具有非零分量, 所以如 $[2\ 1\ 1]$ 不能用以标记 $O(3)$ 的不可约表示. 对于 $[2\ 2\ 0]$ 也可求得同样结果. 因此条件 (B) 排除了一大类可用来标记 $O(M)$ 的不可约表示的分割. 那些可给定 $O(M)$ 的不可约表示的分割则称为允许分割 (permissible partitions), 若考虑与分割 $[\lambda] = [\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_M]$ 相对应的 Young 图 Y , 则 λ_i 是 Y 中第 i 行的长度. 若再令 Y 的第 i 列的长度 l_i , 这样就可符号 $\{l_1 l_2 \cdots l_k\}$ 来描述此 Young 图. 在表 18 中列出 $O(3)$ 群的最初 n 个不可约表示,

从表 18 可知,在 $O(3)$ 群中凡属于

$$l_1 + l_2 > 3$$

的分割都是不允许的,此结果是可以普遍化的,而且发现,无迹条件排除了

$$l_1 + l_2 > M \quad (8.3.3)$$

的所有那些分割(见 Weyl, 1946),所以 $O(M)$ 的不可约表示只能用并有

$$l_1 + l_2 \leq M \quad (8.3.4)$$

分割 $[\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_M]$ 来标记,由于 $l_2 \leq l_1$, 根据 (8.3.3) 式可得出

$$l_2 \leq M/2$$

但是只当 M 为偶数时,方能出现 $l_2 = M/2$, 由此可见,奇维和偶维的正交群是有区别的. 因为 $l_1 \leq M$, 所以其奇维和

表 18 $O(3)$ 的不可约表示

秩 k	$IR: [\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3]$	$\{l_1 l_2 \cdots l_k\}$	维数
0	[0 0 0]		1
1	[1 0 0]	{1}	3
2	[2 0 0]	{1 1}	5
	[1 1 0]	{2 0}	3
3	[3 0 0]	{1 1 1}	7
	[2 1 0]	{2 1 0}	5
	[1 1 1]	{3 0 0}	1
4	[4 0 0]	{1 1 1 1}	9
	[3 1 0]	{2 1 1 0}	7
	[2 2 0]	{2 2 0 0}	0
	[2 1 1]	{3 1 0 0}	0

偶维的区别可以采用如下的方法来分析. 因为

$$l_1 = 0, 1, 2, \cdots, M-2, M-1, M$$

当 M 为奇数时,可以在各允许分割之间建立起一种对应关系.

对 $l_1 = x < (M/2)$ 的分割 $[\lambda]$, 可使之与其 $l'_1 = M - x = M - l_1$ 的分割 $[\lambda']$ 相关联. $[\lambda]$ 和 $[\lambda']$ 这两种分割称为连带 (associated) 分割. 除了第一列的长度外, 连带分割的列长是一样的. 分割的这种对应关系可以用下图的示意说明

$$l_1 = 0, 1, 2, 3, \dots, M-3, M-2, M-1, M$$

当 M 为偶数时, 同样也可以在分割之间建立起相同的对应关系. 不过在这种情况下, 由于 l_1 可以完全地等于 $\frac{M}{2}$. 因此, 除了连带分割以外, 还有一组自连带分割. 对于一个自连带分割, $l_1 = \frac{M}{2}$ 和 $l'_1 = M - \frac{M}{2} = \frac{M}{2} = l_1$. 在表 19 和表 20 中, 分别以 $O(3)$ 和 $O(4)$ 的不可约表示为例, 来说明连带分割的概念.

表 19 $O(3)$ 的不可约表示

IR	连带 IR	维数
[0 0 0]	[1 1 1]	1
[1 0 0]	[1 1 0]	3
[2 0 0]	[2 1 0]	5
[3 0 0]	[3 1 0]	7

其次, 要研究的是么模群 $SO(M)$ 和 $R(M)$ 的不可约表示. 可以证明, 若把 $SO(M)$ 的不可约表示看作 $R(M)$ 的表示, 它仍然是不可约的 (见 Hamermesh, 1962). 一般说来, 如将 $O(M)$ 的不可约表示视为 $SO(M)$ 或 $R(M)$ 的表示, 则这表示不再是不可约了. 不过, 可以证明, 若 $O(M)$ 的不可约表示不是自连带的, 那么, 当把它视为 $R(M)$ 的表示时, 这些表示仍旧是不可约的 (见 Weyl, 1946). 正如在上

表 20 $O(4)$ 的不可约表示

IR	连带 IR	维数
[0 0 0 0]	[1 1 1 1]	1
[1 0 0 0]	[1 1 1 0]	4
[2 0 0 0]	[2 1 1 0]	9
[3 0 0 0]	[3 1 1 0]	16
[1 1 0 0]	[1 1 0 0]	6
[2 1 0 0]	[2 1 0 0]	16
[3 1 0 0]	[3 1 0 0]	30
[2 2 0 0]	[2 2 0 0]	10

一节所指出那样,在本节中也可以发现么模性条件赋予某些不可约表示之间一等价性. 因此,可发现与 $O(M)$ 中的连带分割相对应的不可约表示在 $SO(M)$ 或 $R(M)$ 中是等价性的. 当把 $O(M)$ 的自连带不可约表示视为 $SO(M)$ 的表示时,这些表示是可约的(但只当 M 为偶数时才会出现这种情况). 也可以证明 $O(M)$ 的自连带不可约表示给出两个不等价的 $SO(M)$ 的不可约表示. 再者,此二不可约表示却有相同的维数(见 Weyl, 1946).

若 M 为奇数,则可用 $l_1 < M/2$ 的分割 $[\lambda]$ 来标记 $R(M)$ 的不可约表示. 这些分割的形式是 $[\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_n 0 \cdots 0]$, 其中

$$n = \left(\frac{M-1}{2} \right)$$

由于分割中的零是多余的,因此可以用符号 $(\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_n)$ 来标记 $R(M)$ 的表示. 若 M 为偶数,此时因 $l_1 \leq M/2$, 故可用分割 $[\lambda]$ 来标记 $R(M)$ 的表示. 这些分割的形式则是 $[\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_n 0 \cdots 0]$, 其中

$$n = \frac{M}{2}$$

表 21 $R(3)$ 的不可约表示

$O(3)$ 的 IR $[\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3]$	$R(3)$ 的 IR (f)	光谱符号	维数
$[000]; [111]$	(0)	S	1
$[100]; [110]$	(1)	P	3
$[200]; [210]$	(2)	D	5
$[300]; [310]$	(3)	F	7

表 22 $R(4)$ 的不可约表示

$O(4)$ 的 IR $[\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4]$	$R(4)$ 的 IR $(f_1 f_2)$	维数
$[0000]; [1111]$	(00)	1
$[1000]; [1110]$	$(\frac{1}{2} \frac{1}{2})$	4
$[2000]; [2110]$	(11)	9
$[3000]; [3110]$	$(\frac{3}{2} \frac{3}{2})$	16
$[1100]$	(10)	3
	(01)	3
$[2100]$	$(\frac{3}{2} \frac{1}{2})$	8
	$(\frac{1}{2} \frac{3}{2})$	8
$[3100]$	(21)	15
	(12)	15
$[2200]$	(20)	5
	(02)	5

与 M 为奇数时的情况一样,这些分割中的零也是多余的,所以可用符号 $(\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_n)$ 来标记表示。若这分割符号是由非自连带的 $O(M)$ 不可约表示产生的,则可用 $(\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_n)$ 来标记 $R(M)$ 的不可约表示。若 $O(M)$ 的不可约表示是自连带的,那么要用由此而产生的分割符号来标记 $R(M)$ 的不

可约表示就不那样简单。今以 $R(4)$ 为例来说明之。 $O(4)$ 的不可约表示是自连带的, 由此而产生的 $(\lambda_1 \lambda_2)$ 分裂为两组维数相同但不等价的 $R(4)$ 的不可约表示。 为了要标记这些不可约表示, 引入新符号 (ijj_2) , 其性质为

$$j_1 = \frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2) \quad j_2 = \frac{1}{2}(\lambda_1 - \lambda_2)$$

因此 $R(4)$ 的不可约表示现可用 (ijj_2) 和 $(j_2 j_1)$ 来表征, 表 21 和表 22 分别列出 $R(3)$ 和 $R(4)$ 的最前几个不可约表示。

8.4 标量不变量

到这里为止, 在关于线性群表示的讨论中, 只假定原始的 M 维表示空间 \mathcal{L} 是线性空间。 现引入度量概念使 M 维表示空间变为向量空间。

若 e_1, e_2, \dots, e_M 是 \mathcal{L} 中的任意基向量, 则在 \mathcal{L} 中两个向量 ϕ 和 ψ 的标量积用矩阵形式给出

$$\langle \phi | \psi \rangle = \tilde{\phi}^* \mathbf{G} \psi \quad (8.4.1)$$

此处 \mathbf{G} 代表元素为

$$g_{ij} = \langle e_i | e_j \rangle$$

的度量矩阵。

令 \mathcal{G} 为在 \mathcal{L} 中非奇异的线性变换群。 令 \mathbf{A} 为此种变换的矩阵。 则可得具有以矩阵形式

$$\phi' = \mathbf{A} \phi \quad \psi' = \mathbf{A} \psi$$

给出的像向量 (image vectors) ϕ' 和 ψ' 。 像向量的标量积为

$$\langle \phi' | \psi' \rangle = \tilde{\phi}'^* \mathbf{G} \psi' = \tilde{\phi}^* (\mathbf{A}^* \mathbf{G} \mathbf{A}) \phi$$

由此可见, 标量积在

$$\tilde{\mathbf{A}}^* \mathbf{G} \mathbf{A} = \mathbf{G} \quad (8.4.2)$$

的那种变换群下是不变的。 特别是, 假若利用 \mathcal{L} 中的基

(2.8.5), 则 $\mathbf{G} = \mathbf{I}$, 并且对于 $\mathbf{A}^* \mathbf{A} = \mathbf{I}$ 那样一些群来说, 标量积是不变的, 显然, 酉群 $U(M)$ 和 $SU(M)$ 满足了象实正交群 $O(M)$ 和 $R(M)$ 所满足的这种要求. 然而, 复正交群则不具此性质.

若不用 \mathcal{L} 中的基 (2.8.5), 则 $\mathbf{G} \neq \mathbf{I}$. 满足 (8.4.2) 的矩阵 \mathbf{A} 称为相对于变量 \mathbf{G} 的酉矩阵. 对应于标量积 (8.4.1) 不变量的群称为酉群 (见 Gourdin, 1967). 若 \mathbf{A} 是实的, 则称为实酉群. 因此求得

$$\tilde{\mathbf{G}} = \mathbf{G}^*$$

并且可见, 对于实酉群, 其度量矩阵是对称的. 还要求矩阵 \mathbf{G} 是非奇异的, 并称此标量积 (8.4.1) 是非简并的对称双线性型.

现引进新的非简并对称双线性型 $[\phi|\phi]$, 其定义为

$$[\phi|\phi] = \tilde{\phi} \mathbf{G} \phi \quad (8.4.3)$$

在此基 (2.8.5) 中, 此式变为

$$[\phi|\phi] = \tilde{\phi} \phi \quad (8.4.4)$$

并且几乎立刻可以看出 $[\phi|\phi]$ 在正交变换 (实的或复的) 下是不变的.

从上述的讨论可看到, 若要求一般线性群 $GL(M)$ 的变换使某些对称非简并双线性型 (如 $\langle \phi|\phi \rangle$ 或 $[\phi|\phi]$) 不变, 则可定义 $GL(M)$ 的各种子群. 此外, 由于要求其变换使不同于非简并对称双线性型不变不能定义 $GL(M)$ 的子群. 特别是, 可以通过要求非简并反对称双线性型的不变性来定义子群. 为此, 用如下方程来定义两个向量 ϕ 和 ψ 的斜积 (skew product) 是方便的

$$\{\phi|\psi\} = \tilde{\phi} \mathbf{H} \psi \quad (8.4.5)$$

式中 \mathbf{H} 是非奇异反对称矩阵, 在基 e_1, e_2, \dots, e_M 中, 其矩阵元为

$$h_{ij} = \{e_i | e_j\} \quad (8.4.6)$$

因假定 \mathbf{H} 是反对称的, 故可求得

$$\tilde{\mathbf{H}} = -\mathbf{H} \quad (8.4.7)$$

具有矩阵 \mathbf{A} 的线性变换保留斜积 (8.4.5) 不变时, 这种线性变换称为辛变换 (symplectic transformation).

8.5 辛群 $Sp(M)$

保持斜积 $\{\phi | \phi\}$ 不变的所有非奇异的线性变换的集合构成 $GL(M)$ 的子群, 这个子群称为辛群 (symplectic group). 并用 $Sp(M)$ 代表之. 若 \mathbf{A} 是辛变换的矩阵, 则根据定义, 可得

$$\tilde{\mathbf{A}}\mathbf{H}\mathbf{A} = \mathbf{H} \quad (8.5.1)$$

所以

$$\det \tilde{\mathbf{H}} = \det(-\mathbf{H}) = (-1)^M \det \mathbf{H} = \det \mathbf{H}$$

当 M 是奇数时, $\det \mathbf{H} = 0$, 并且 \mathbf{H} 是奇异的. 由此可见, 只当 M 是偶数时, 才能定义 $Sp(M)$.

令 \mathcal{L} 是偶数 $M = 2\mu$ 维的线性空间. 这 M 个基向量 (2.8.5) $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_\mu, \varepsilon_{\mu+1}, \dots, \varepsilon_{2\mu}$ 可排列成 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_\mu, \varepsilon_{1'}, \varepsilon_{2'} \dots, \varepsilon_{\mu'}$ 的形式, 式中

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_1 &= (1, 0, \dots, 0) & \varepsilon_{1'} &= (0, 0, \dots, 0, 1) \\ \varepsilon_2 &= (0, 1, 0, \dots, 0) & \varepsilon_{2'} &= (0, 0, \dots, 0, 1, 0) \\ &\dots & &\dots \\ \varepsilon_\mu &= (0, 0, \dots, 0, 1, & \varepsilon_{\mu'} &= (0, 0, \dots, 0, 0, 1, \\ &0, \dots, 0) & &0, \dots, 0) \end{aligned} \right\} \quad (8.5.2)$$

利用基向量 (2.8.5), 可用下式来定义矩阵 \mathbf{H} , 令

$$\left. \begin{aligned} h_{ij} &= \{e_i | e_j\} = 0 & j &\neq i' \\ h_{ii'} &= \{e_i | e_{i'}\} = 1 = -h_{i'i} \end{aligned} \right\} \quad (8.5.3)$$

因此求得

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{1} \\ -\mathbf{1} & \mathbf{0} \end{bmatrix} \quad (8.5.4)$$

和

$$\{\phi|\phi\} = \sum_{i=1}^M (\phi_i \phi_{i'} - \phi_{i'} \phi_i) \quad (8.5.5)$$

式中

$$\phi = (\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_\mu, \phi_{1'}, \phi_{2'}, \dots, \phi_{\mu'})$$

$$\phi = (\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_\mu, \phi_{1'}, \phi_{2'}, \dots, \phi_{\mu'})$$

当采用基 (2.8.5) 时, (8.5.5) 式显然与下列二式

$$\langle \phi | \phi \rangle = \sum_{i=1}^M \phi_i^* \phi_i$$

和

$$[\phi | \phi] = \sum_{i=1}^M \phi_i \phi_i$$

相似。

现讨论 $M = 2$ 的情况。在此条件下, 可得

$$\{\phi|\phi\} = \phi_1\phi_{1'} - \phi_{1'}\phi_1 = \begin{vmatrix} \phi_1 & \phi_{1'} \\ \phi_{1'} & \phi_1 \end{vmatrix}$$

若 \mathbf{A} 是 $SP(2)$ 中的变换矩阵, 则对于像向量 ϕ' 和 ϕ' , 其斜积是

$$\{\phi'|\phi'\} = \phi'_1\phi'_{1'} - \phi'_{1'}\phi'_1$$

由此一点不费事就可证明

$$\{\phi'|\phi'\} = (\det \mathbf{A}) \{\phi|\phi\}$$

根据定义, 在辛变换下 $\{\phi|\phi\}$ 是不变的, 由此得出

$$\det \mathbf{A} = +1$$

此结果可普遍化 (见 Hamermesh, 1962), 由此可见辛群必然是么模的。

其次来研究 $Sp(M)$ 的表示. 因为

$$\tilde{\mathbf{A}}\mathbf{H}\mathbf{A} = \mathbf{H}$$

因此对于辛 \mathbf{A} 和反对称 \mathbf{H} 可求得

$$\mathbf{A}^\# = \mathbf{H}\mathbf{A}\mathbf{H}^{-1}$$

因此一个给定的辛变换等价于它的逆步, 因而, 象上节对群 $O(M)$ 所作的处理那样, 可只限于讨论共变张量空间.

一般说来, 当 $GL(M)$ 的不可约表示作为辛子群 $Sp(M)$ 的表示时, 它不再是不可约的. 这是由于在辛变换下广义对偶迹的不变性. 根据 (8.5.1), 可求得 (8.3.2) 的类似式为

$$\sum_{k,l} a_{ki} h_{kl} a_{lj} = h_{ij} \quad (8.5.6)$$

若 $T_{i_1 i_2}$ 是通过下式所示的变换规律

$$T'_{i_1 i_2} = \sum_{j_1 j_2} a_{i_1 j_1} a_{i_2 j_2} T_{j_1 j_2}$$

对于 $Sp(M)$ 来定义的二秩张量的分量, 则立刻可求得

$$\sum_{i_1 i_2} h_{i_1 i_2} T'_{i_1 i_2} = \sum_{i_1 i_2} h_{i_1 i_2} T_{i_1 i_2}$$

所以广义对偶迹

$$\sum_{i,j} h_{ij} T_{ji}$$

在辛变换下是不变的. 根据对于 $O(M)$ 所采用的方法, 因此, 现可断言, 仅当且仅当

(A) 张量指数具有确定的置换对称性.

(B) 相对于任何一对张量指数的广义缩减是零 (无迹条件).

条件成立时, 相对于 $Sp(M)$ 而言, 此张量是不可约的.

现以讨论 $Sp(4)$ 群为例说明之, 约化过程 (A) 给出 $GL(4)$ 的不可约表示, 这些不可约表示用分割 $[\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4]$ 来

标记。为了说明约化过程 (B)，现分别用两种分割 [2000] 和 [1100] 来描述二秩张量。因为 $T_{\overline{a|b}}$ 是对称的，而 h_{ab} 是反对称的，由此得出

$$\sum_{a,b} h_{ab} T_{\overline{a|b}} = 0$$

所以 $T_{\overline{a|b}}$ 对于 h_{ab} 是自动无迹的。而约化过程 (B) 不给出任何新的东西。因此分割 [2000] 是 $Sp(4)$ 的 10 维标记。对于 [1100]，对偶迹条件

$$\sum_{a,b} h_{ab} T_{\overline{a|b}} = 0$$

给出这六个分量之间的一种关系，由此可见 [1100] 是 $Sp(4)$ 一个五维不可约表示的标记。

表 23 $Sp(4)$ 的不可约表示

秩 k	$GL(4)$ 的 IR $[\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4]$	维数	$Sp(4)$ 的 IR $(\lambda_1 \lambda_2)$	维数
0	[0 0 0 0]	1	(00)	1
1	[1 0 0 0]	4	(10)	4
2	[2 0 0 0]	10	(20)	10
	[1 1 0 0]	6	(11)	5
3	[3 0 0 0]	20	(30)	20
	[2 1 0 0]	20	(21)	16
4	[4 0 0 0]	35	(40)	35
	[3 1 0 0]	45	(31)	35
	[2 2 0 0]	20	(22)	14

采用与讨论 $O(M)$ 时相仿的推理，可以证明其结构具有多于 $\mu = M/2$ 行的分割 $[\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_M]$ 不能产生 $Sp(M)$ 的不可约表示。这是由对于具有元素 h_{ab} 的反对称矩阵的无迹条件所决定的。因此 $Sp(4)$ 的不可约表示可以用分割符号 $(\sigma_1 \sigma_2 \cdots \sigma_\mu)$ 来标记。在表 23 中列出 $Sp(4)$ 的前几个

不可约表示就是例子。

8.6 直积

已经看到，如何通过对于对称群表示的外积的讨论去求得群 $SU(M)$ 的不可约表示 $[\lambda]$ 。令 $[\lambda]$ 和 $[\mu]$ 是 $SU(M)$ 的任意两个不可约表示。可以用一般方法造出直积 $[\lambda] \otimes [\mu]$ 。从上述有关章节的介绍中，不难看出，将 $[\lambda] \otimes [\mu]$ 分解为 $SU(M)$ 的不可约表示的方法与将外积 $[\lambda] \odot [\mu]$ 分解为对称群的不可约表示是相同的，这一点是不会觉得惊讶的（见 Littlewood, 1940）。此方法已在 6.8 节中讨论过。

以讨论 $SU(2)$ 群及其直积 $[\lambda_1] \otimes [\lambda_2]$ 为例来说明。在不失普遍性的前提下，可以假定 $\lambda_1 \geq \lambda_2$ 。如果仿效导致 (6.8.4) 式的方法，则可求得

$$\begin{aligned}
 & \begin{array}{c} \lambda_1 \text{ 方格} \\ \boxed{} \boxed{} \boxed{} \boxed{} \end{array} \otimes \begin{array}{c} \lambda_2 \text{ 方格} \\ \boxed{\alpha} \boxed{\beta} \boxed{} \boxed{\nu} \end{array} \\
 &= \begin{array}{c} \lambda_1 + \lambda_2 \text{ 方格} \\ \boxed{} \boxed{} \boxed{\alpha} \boxed{} \boxed{\nu} \end{array} \oplus \begin{array}{c} \lambda_1 + \lambda_2 - 1 \text{ 方格} \\ \boxed{} \boxed{} \boxed{\alpha} \boxed{} \boxed{\mu} \\ \boxed{\nu} \end{array} \\
 &\oplus \begin{array}{c} \lambda_1 + \lambda_2 - 2 \text{ 方格} \\ \boxed{} \boxed{} \boxed{} \boxed{\alpha} \boxed{} \boxed{\lambda} \\ \boxed{\nu} \boxed{\mu} \end{array} \oplus \dots \oplus \begin{array}{c} \lambda_1 \text{ 方格} \\ \boxed{} \boxed{} \boxed{} \boxed{} \boxed{} \boxed{} \\ \boxed{\nu} \boxed{\mu} \boxed{} \boxed{\alpha} \end{array} \\
 & \hspace{15em} \lambda_2 \text{ 方格}
 \end{aligned}$$

因此所要求的分解是

$$\begin{aligned}
 [\lambda_1] \otimes [\lambda_2] &= [\lambda_1 + \lambda_2] \oplus [\lambda_1 + \lambda_2 - 1, 1] \\
 &\oplus [\lambda_1 + \lambda_2 - 2, 2] \oplus \dots \oplus [\lambda_1, \lambda_2]
 \end{aligned}$$

假若利用 (8.2.3) 式，上式变为

$$[\lambda_1] \otimes [\lambda_2] = [\lambda_1 + \lambda_2] \oplus [\lambda_1 + \lambda_2 - 2] \oplus^D [\lambda_1 + \lambda_2 - 4]$$

1) 原书为 \oplus ，有误——译者注。

$$\oplus \cdots \oplus [\lambda_1 - \lambda_2]$$

可以把这个结果重新写为

$$\begin{aligned} (i_1) \otimes (i_2) = & (i_1 + i_2) \oplus (i_1 + i_2 - 1) \oplus (i_1 + i_2 - 2) \\ & \oplus \cdots \oplus (i_1 - i_2) \end{aligned} \quad (8.6.1)$$

式中

$$i_1 = \frac{\lambda_1}{2} \quad i_2 = \frac{\lambda_2}{2} \quad \text{和} \quad (j) \equiv [2j]$$

在后面将看到, 方程 (8.6.1) 是由方程 (7.1.1) 给出的熟知结果的群论注释.

参 考 文 献

- [1] Behrends, R. E., Dreitlein, J., Fronsda, C. and Lee, W. (1962), *Rev. Mod. Phys.*, **34**, 22.
- [2] Edmonds, A. R. (1962), *Proc. Roy. Soc. (Lond.)*, **A268**, 567.
- [3] Gourdin, M. (1967), "Unitary Symmetries", North-Holland, Chapter 17.
- [4] Hamermesh, M. (1962), "Group Theory and its Application to Physical Problems", Addison-Wesley, Chapter 10.
- [5] Littlewood, D. E. (1940), "The Theory of Group Characters", Oxford.
- [6] Weyl, H. (1946), "The Classical Groups", Princeton, Chapters 4, 5 and 6.

第九章 连续群. 李代数法

本章要讨论在某些量子力学体系研究中有效的特种连续群. 所采用的方法与前章不同之处在于我们直接应用了群流形的连续性, 而所讨论的群则是一些典型的所谓变换李群. 可以通过考察在恒等附近的无穷小变换来研究这类群. 研究无穷小变换的结果产生了所谓群的李代数的概念. 本来我们可以将一大类李代数及其表示的理论推演得十分精致和完全一般化, 但由于这种理论的一般处理不易于理解, 所以在本章内, 我们满足于仅引用该理论的一些结果. 然而, 为了便于对此感兴趣的读者参考, 将理论的一般处理法概述于附录 1 中.

9.1 单参数的变换李群

为了说明此一般性方法, 我们将讨论如下一个非常简单的例子. 将一个平面向量 $r = (x, y)$ 绕 Z 轴旋转 ω 角, 产生旋转向量 $r' = (x', y')$. 从图 12 可见

$$\begin{aligned}x' &= r \cos(\theta + \omega) = x \cos \omega - y \sin \omega \\y' &= r \sin(\theta + \omega) = x \sin \omega + y \cos \omega\end{aligned}\quad (9.1.1)$$

假若用 $R(\omega)$ 表示旋转, 则

$$\hat{R}(\omega)r = r'$$

利用矩阵符号表示法, 上式变为

$$R(\omega) \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x' \\ y' \end{bmatrix}$$

其中

$$\mathbf{R}(\omega) = \begin{bmatrix} \cos \omega & -\sin \omega \\ \sin \omega & \cos \omega \end{bmatrix} \quad (9.1.2)$$

显然

$$\tilde{\mathbf{R}}\mathbf{R} = \mathbf{I} \quad \det \mathbf{R} = +1$$

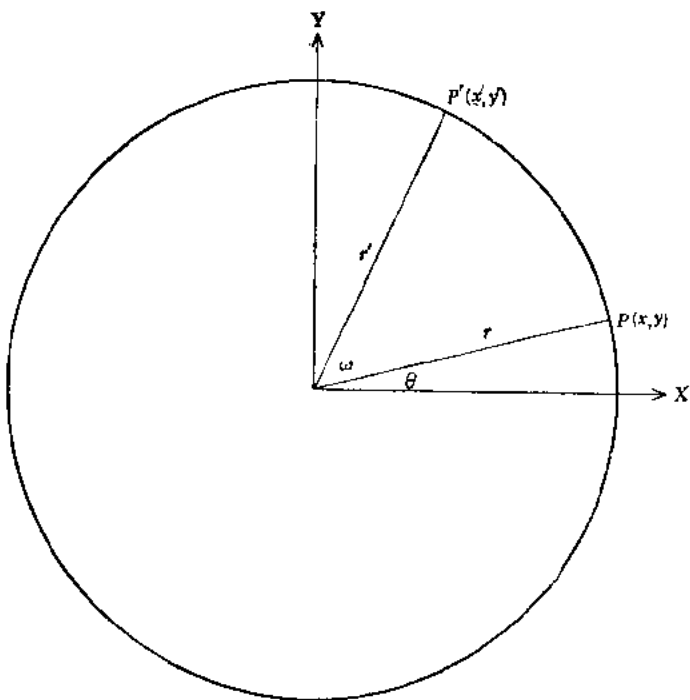


图 12 平面旋转

上式符合旋转的一般定义，即旋转是一种么模实正交变换(见 8.3 节)。在 $0 \leq \omega \leq 2\pi$ 范围内，绕 Z 轴旋转所有 ω 角的 $R(\omega)$ 的集合，显然组成了一个群。这种群称为二维旋转群或轴对称群，并用 $R(2)$ 来表示。 $R(2)$ 群也可以看作 $n \rightarrow \infty$ 极限情况下的 \mathcal{C}_n 群，因此 $R(2)$ 群有时可标记为

8.

假若 $R(\omega_1)$ 和 $R(\omega_2)$ 是任意两个群元素,则

$$R(\omega_1)R(\omega_2) = R(\omega_1 + \omega_2) = R(\omega_2)R(\omega_1) \quad (9.1.3)$$

因此群 $R(2)$ 是属于 abel 群,并且从 Schur 引理得出,所有不可约表示都是一维的. 球谐函数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 显然是一维表示的一个基函数,因为由 (2, 15, 15) 式

$$\hat{R}(\omega)Y_{lm}(\theta, \phi) = Y_{lm}(\theta, \phi - \omega) = e^{-im\omega}Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (9.1.4)$$

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (9.1.5)$$

此处我们用 $\Gamma^{(m)}$ 标记不可约表示 $e^{-im\omega}$.

可以证明不存在 $R(2)$ 的其它不可约表示 (见 Hamermesh, 1962). 我们注意到, 不可约表示 $\Gamma^{(m)}$ 是酉的, 因为 $\Gamma^{(\dagger(m))}\Gamma^{(m)} = e^{im\omega}e^{-im\omega} = 1$. 不可约表示 $\Gamma^{(m)}$ 和 $\Gamma^{(-m)}$ 是复共轭, 并且将它们组合为单个二维表示 E_m (见 3.3 节)

$$E_m = \Gamma^m \oplus \Gamma^{(-m)}$$

是方便的, 在表示 E_m 中 $R(\omega)$ 的特征标是

$$\chi^{(m)}(\omega) = e^{-im\omega} + e^{im\omega} = 2 \cos m\omega \quad (9.1.6)$$

此处 $R(2)$ 群流形的元素是用单参数 ω 来标记, 而 ω 在 $0 \leq \omega \leq 2\pi$ 的范围内是连续变化的. 由于这个原因, 我们说 $R(2)$ 是单参数的变换李群的一个例子.

现在, 介绍一个单变量 x 的一般单参数变换李群的概念. 通常一个单参数变换李群是由下式的变换集合给定的

$$x' = f(x; a) \quad (9.1.7)$$

其中 f 是参数 a 的解析函数, 参数 a 于某数值区间内连续变化. 这些变换集合必须满足群的假设, 因此如果我们相继施行如下的两次变换

$$\begin{aligned} x' &= f(x; a) \\ x'' &= f(x'; b) \end{aligned}$$

并且我们要求最终的变换仍属于该集合，因此必然有一个满足下式

$$x'' = f(x; c)$$

的参数 c 存在，并且群的性质由如下条件来表示

$$c = \phi(a; b) \quad (9.1.8)$$

式中 ϕ 为 a 和 b 的某种解析函数。其逆变换也必存在着，也就是说有一个满足下式的参数值 a'

$$x'' = f(x'; a') = f(f(x, a); a') = x$$

最后还必须有一个能给出如下恒等变换的参数值 a^0

$$x = f(x; a^0) = x$$

对于群 $R(2)$ ，它的相继旋转是

$$r' = \hat{R}(\omega_1)r$$

$$r'' = \hat{R}(\omega_2)r'$$

而且容易得出

$$r'' = \hat{R}(\omega_1 + \omega_2)r = \hat{R}(\omega_3)r$$

所以群性质 (9.1.8) 由下式给出：

$$\omega_3 = \phi(\omega_1 + \omega_2) = \omega_1 + \omega_2$$

在这种情况下，其逆变换是 $a' = -\omega$ ，而恒等变换是 $a^0 = 0$ 。

再回到一般的单参数群，具有参数值 a 的变换 $x' = f(x; a)$ ，使 x 变到 x' 。因为 a 是连续参数，具有邻值 $a + da$ 的变换，使 x 变到 $x' + dx'$ 。然而，还存在着靠近恒等（对此，我们选择 $a = 0$ ）的无穷小参数 δa 的变换，它也使 x' 变到 $x' + dx'$ 。这种情况示意地表示于图 13。因此可得出下式：

$$x' + dx' = f(x; a + da)$$

或

$$x' + dx' = f(x'; \delta a) \quad (9.1.9)$$

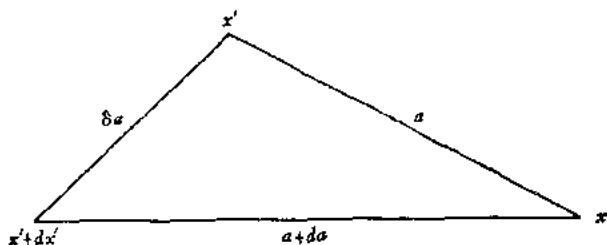


图 13 无穷小变换

群性质 (9.1.8) 用如下函数关系来表示

$$a + da = \phi(a; \delta a) \quad (9.1.10)$$

对于群 $R(2)$, 方程 (9.1.9) 可以写成如下的无穷小旋转

$$x + dx = x \cos \delta\omega - y \sin \delta\omega \quad (9.1.11)$$

$$y + dy = x \sin \delta\omega + y \cos \delta\omega$$

由于 $\delta\omega$ 是无穷小, 因此在恒等的邻域, 有

$$dx = -y\delta\omega \quad (9.1.12)$$

$$dy = x\delta\omega$$

其次, 讨论一个任意函数 $F(x, y)$, 其微分式是

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy \quad (9.1.13)$$

将 (9.1.12) 代入 (9.1.13), 得

$$dF = \delta\omega \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) F \quad (9.1.14)$$

算符

$$\hat{X} = \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (9.1.15)$$

称为无穷小算符 (IO). 对于初等函数 $F = x$ 和 $F = y$, 得

$$\hat{X}x = -y \quad \hat{X}y = x$$

所以方程 (9.1.12) 可改写为

$$\begin{aligned}dx &= \delta\omega \hat{X}x \\ dy &= \delta\omega \hat{X}y\end{aligned}\tag{9.1.16}$$

根据(9.1.10), $R(2)$ 的群性质就是

$$\omega + d\omega = \phi(\omega; \delta\omega) = \omega + \delta\omega$$

并且对于这个群来说, 得一般的结果

$$d\omega = \delta\omega\tag{9.1.17}$$

根据(9.1.16), 则可求得

$$\begin{aligned}\frac{dx}{d\omega} &= \hat{X}x = -y \\ \frac{dy}{d\omega} &= \hat{X}y = x\end{aligned}\tag{9.1.18}$$

由此得出

$$\hat{X} = \frac{d}{d\omega}$$

现在可得

$$\hat{X}\hat{R}(\omega) = \frac{d\hat{R}(\omega)}{d\omega}\tag{9.1.19}$$

并且由于 $\hat{R}(0) = \hat{1}$, 由此得出

$$\hat{X} = \left[\frac{d\hat{R}(\omega)}{d\omega} \right]_{\omega=0}\tag{9.1.20}$$

而且 \hat{X} 基本上与 ω 无关. 接着, 形式上可以将(9.1.19)积分而求得

$$\hat{R}(\omega) = \exp(\omega \hat{X})\tag{9.1.21}$$

式中指数算符是以下式来定义

$$\exp(\omega \hat{X}) = 1 + \omega \hat{X} + \frac{\omega^2 \hat{X}^2}{2!} + \frac{\omega^3 \hat{X}^3}{3!} + \dots$$

这个重要结果建立了无穷小算符 \hat{X} 和有限旋转算符 \hat{R} 之间的关系. 假若我们可以找出 \hat{X} 的矩阵表示 \mathbf{X} , 则从(9.1.21)

式立刻可求得由下式给定的 \hat{R} 的矩阵表示 \mathbf{R}

$$\mathbf{R} = \exp(\omega \mathbf{X}) \quad (9.1.22)$$

对于方阵 \mathbf{A} , 其指数矩阵的定义是

$$\exp(\mathbf{A}) = \mathbf{I} + \mathbf{A} + \frac{\mathbf{A}^2}{2!} + \frac{\mathbf{A}^3}{3!} + \dots$$

现在 \hat{X} 的一维不可约表示 λ 给定为

$$\hat{X}\phi_\lambda = \lambda\phi_\lambda \quad (9.1.23)$$

式中 ϕ_λ 是第 λ 个不可约表示的基函数。如要求群表示是酉, 则

$$\mathbf{R}^\dagger \mathbf{R} = \exp(\omega \lambda^\dagger) \exp(\omega \lambda) = \exp[\omega(\lambda + \lambda^\dagger)] = 1$$

由此得出

$$\lambda + \lambda^\dagger = \lambda + \lambda^* = 0 \quad (9.1.24)$$

因而 λ 必须是纯虚数。如果我们写 $\lambda = -im$, 则 (9.1.23) 式可写为

$$\frac{d\phi_m}{d\omega} = im\phi_m$$

解上式可得

$$\phi_m = A e^{-im\omega}$$

式中 A 是常数。因为根据定义, 表示是单值的, 显然, 必须要求

$$\phi_m(\omega) = \phi_m(\omega + 2\pi)$$

而且 m 值是限于

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

因此, 根据 (9.1.22) 式, $R(2)$ 的酉不可约表示是

$$\mathbf{R}^m(\omega) = e^{-im\omega} \quad (9.1.25)$$

此式与本书前章中不用无穷小旋转概念而求得的结果是一致的。

如果令 $z = x + iy$ 和 $z' = x' + iy'$, 则 (9.1.1) 式变

成

$$z' = e^{i\omega} z \quad (9.1.26)$$

这是一维的么模酉变换，并且因此得出 $R(2)$ 和 $SU(1)$ 群是同构的。不可约张量法给出 $SU(1)$ 的不可约表示，其中不可约张量 $[k]$ 的秩数 $k = 0, 1, 2, 3, \dots$ 。对于给定 k 只能造出一个标准 Young 表，即

1	1		1
---	---	--	---

k 方格

因而我们再次看到 $SU(1)$ 或 $R(2)$ 的不可约表示全是一维的。

9.2 分子对称群 $\mathcal{C}_{\infty v}$ 和 $\mathcal{D}_{\infty h}$

讨论 $R(2)$ 群后，现在来研究分子对称群 $\mathcal{C}_{\infty v}$ 和 $\mathcal{D}_{\infty h}$ 是合适的。以一个位于 Z 轴方向的线型分子为例，这种分子的对称变换有两类 (a) 绕 Z 轴旋转任意 ω 角的旋转 $R(\omega)$ 和 (b) 含 Z 轴的任意平面中的镜面反映 σ_v ，这种对称变换构成用 $\mathcal{C}_{\infty v}$ 标记的群。显然，所有旋转 $R(\omega)$ (除恒等外) 属于一类。同样地，所有反映 σ_v 也属于一类。

$\mathcal{C}_{\infty v}$ 的不可约表示可以从研究典型类元素 $R(\omega)$ 和 $\sigma_v(xz)$ 对球谐函数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 的作用求得。我们有

$$\hat{R}(\omega)Y_{lm}(\theta, \phi) = e^{-im\omega}Y_{lm}(\theta, \phi)$$

$$\hat{\sigma}_v(xz)Y_{lm}(\theta, \phi) = Y_{lm}(\theta, -\phi) = Y_{l-m}(\theta, \phi)$$

由此得出，当 $m \neq 0$ 球谐函数 (Y_{lm}, Y_{l-m}) 构成 $\mathcal{C}_{\infty v}$ 二维表示的基。显而易见，这种表示是不可约的。这样可得出

$$\hat{R}(\omega)[Y_{lm}Y_{l-m}] = [Y_{lm}Y_{l-m}] \begin{bmatrix} e^{-im\omega} & 0 \\ 0 & e^{im\omega} \end{bmatrix} \quad (9.2.1)$$

$$\hat{\sigma}_v(xz)[Y_{lm}Y_{l-m}] = [Y_{lm}Y_{l-m}] \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (9.2.2)$$

并且其特征标是

$$\chi^{(m)}(R(\omega)) = e^{-im\omega} + e^{im\omega} = 2 \cos m\omega$$

$$\chi^{(m)}(\sigma_v) = 0$$

当 $m = 0$ 时, 显然, Y_{10} 构成恒等表示的基. 但是, 还有另一个一维表示存在. 如果 ϕ 是一维表示的基, 则

$$\hat{\sigma}_v \phi = a\phi$$

既然 $\hat{\sigma}_v^2 \phi = \hat{E} \phi = \phi = a^2 \phi$, 因此得出, 有两类基函数存在. 我们分别用 ϕ_+ 和 ϕ_- 来表示, 其中

$$\hat{\sigma}_v \phi_+ = \phi_+ \quad \hat{\sigma}_v \phi_- = -\phi_-$$

表 24

\mathcal{G}_{so}	E	$R(\omega)$	σ_v
$\Sigma^+; x, x^2$	1	1	1
Σ^-	1	1	-1
$\Pi; (x, y) (xz, yz)$	2	$2 \cos \omega$	0
$\Delta; (x^2 - y^2, xy)$	2	$2 \cos 2\omega$	0

表 25

\mathcal{G}_{so}	E	$R(\omega)$	σ_v	I	$IR(\omega)$	$I\sigma_v$
Σ^+_g	1	1	1	1	1	1
Σ^+_u	1	1	1	-1	-1	-1
Σ^-_g	1	1	-1	1	1	-1
Σ^-_u	1	1	-1	-1	-1	1
Π_g	2	$2 \cos \omega$	0	2	$2 \cos \omega$	0
Π_u	2	$2 \cos \omega$	0	-2	$-2 \cos \omega$	0
Δ_g	2	$2 \cos 2\omega$	0	2	$2 \cos 2\omega$	0
Δ_u	2	$2 \cos 2\omega$	0	-2	$-2 \cos 2\omega$	0

假若 $\hat{R}(\omega)$ 是一个旋转, 则 $\hat{R}(\omega)\hat{\sigma}_v$ 是其中的另一种反映, 譬如说 $\hat{\sigma}'_v$. 由此得

$$\hat{R}(\omega)\phi_{\pm} = \phi_{\pm}$$

函数 ψ_+ 显然是恒等表示的一个基函数, 而函数 ψ_- 是新的一维表示的一个基函数.

习惯上把不可约表示表达如下:

$ m $ 的值	0	1	2	3	...
不可约表示的符号	Σ	Π	Δ	Φ	

两个一维不可约表示分别用 Σ^+ 和 Σ^- 表示, 此处 Σ^+ 是恒等表示. 特征标表明于表 24. 假若线型分子还具有反演中心, 则合适的对称群是

$$\mathcal{D}_{\infty h} = \mathcal{C}_{\infty v} \otimes \mathcal{C}_i$$

并且容易从表 24 求得表 25 所示的特征标表.

9.3 不变积分

在有限群的表示理论中, 许多重要结果取决于求群流形总和的可能性, 其例见 (3.4.2), (3.4.3) 和 (5.1.7) 式. 若 $\{R(1), R(2), \dots, R(g)\}$ 是 g 阶有限群 \mathcal{G} 的元素, 则群流形是由点 $1, 2, \dots, g$ 的集合所组成. 设 $f(R(i))$ 是依据群流形来定义的函数, 并考虑其和

$$S = \sum_{i=1}^g f(R(i))$$

由于 $R(j)R(i) = R(k)$ 是群 \mathcal{G} 的另一个元素, 对于 \mathcal{G} 的任意元素 $R(j)$ 来说, 显然可求得

$$S = \sum_{i=1}^g f(R(i)) = \sum_{i=1}^g f(R(j)R(i)) \quad (9.3.1)$$

我们说, S 对于用 $R(j)$ 左平移来说是不变的.

对于连续群, 为了建立类似于 (3.4.2), (3.4.3) 和 (5.1.7) 式的结果, 显然, 必须研究对整个连续群流形积分的可能性, 并且要求这种积分过程在 (9.3.1) 的意义上来说是不变的, 我

们称为不变积分(见 Hamermesh, 1962). 本书只讨论不变积分的最简单情况. 当处理象 $R(2)$, $\mathcal{G}_{\infty v}$ 和 $\mathcal{D}_{\infty h}$ 这样一些轴对称群时, 就出现这种情况. 群流形是由所有点 ω 的集合组成的(其中 $0 \leq \omega \leq 2\pi$), 而且可以证明群流形所要求的体积元就是 $d\omega$ (见 Hamermesh, 1962).

对于 $R(2)$ (3.4.3) 的类似式是

$$\int_0^{2\pi} \chi^{(\mu)}(\omega) \chi^{(\nu)*}(\omega) d\omega = \int_0^{2\pi} e^{i(\mu-\nu)\omega} d\omega = 2\pi \delta_{\mu\nu} \quad (9.3.2)$$

由此我们看到有限群的 g 阶已被连续群的体积 V 所代替

$$V = \int_0^{2\pi} d\omega = 2\pi$$

对于 $R(2)$ 群来说, (3.4.7) 和 (3.4.8) 的类似式显然分别是

$$a_\mu = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \chi^{*(\mu)}(\omega) \chi(\omega) d\omega \quad (9.3.3)$$

和

$$\int_0^{2\pi} |x(\omega)|^2 d\omega = 2\pi \quad (9.3.4)$$

对于 $\mathcal{G}_{\infty v}$ 群, 除了旋转 $R(\omega)$ 外, 还有镜面反射 $\sigma_v(\omega)$. 此处 $\sigma_v(\omega)$ 代表通过 Z 轴并与 xz 平面成 ω 角的平面中的镜面反射. 显然, 在群流形中每点 ω 产生两个不同的群元素 $R(\omega)$ 和 $\sigma_v(\omega)$. 因此可取群 $\mathcal{G}_{\infty v}$ 的体积 4π , 同样群 $\mathcal{D}_{\infty h}$ 的体积取为 8π .

若我们讨论群 $\mathcal{D}_{\infty h}$, 则可从 (9.2.1) 式求得下面不可约表示 Π_g 和 Π_u 的矩阵表示

$$\begin{aligned} \mathbf{R}^{(\Pi_u)} &= -\mathbf{S}^{(\Pi_u)} = \mathbf{R}^{(\Pi_g)} = \mathbf{S}^{(\Pi_g)} = \begin{bmatrix} e^{-i\omega} & 0 \\ 0 & e^{i\omega} \end{bmatrix} \\ \sigma_v^{(\Pi_u)} &= -\tau^{(\Pi_u)} = \sigma_v^{(\Pi_g)} = \tau^{(\Pi_g)} = \begin{bmatrix} 0 & e^{i\omega} \\ e^{-i\omega} & 0 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (9.3.5)$$

在 (9.3.5) 式中, 我们利用缩写符号

$$\hat{S} = \hat{I}\hat{R} \quad \hat{\tau} = \hat{I}\hat{\sigma}_u$$

利用表 25 以及 (9.3.5) 和类似于 (5.1.7) 的投影算符可求得 $\mathscr{D}_{\infty h}$ 的前几个不可约表示的对称种类。因此如果 ϕ 是任意对称函数, 我们可以造出如下对称种类 $\chi_i^{(\sigma)}$

$$\chi^{(\Sigma_g^+)} = \frac{1}{8\pi} \int_0^{2\pi} (\hat{R} + \hat{\sigma}_v + \hat{S} + \hat{\tau}) \phi d\omega \quad (9.3.6)$$

$$\chi^{(\Sigma_g^-)} = \frac{1}{8\pi} \int_0^{2\pi} (\hat{R} - \hat{\sigma}_v + \hat{S} - \hat{\tau}) \phi d\omega \quad (9.3.7)$$

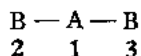
$$\chi^{(\Sigma_u^+)} = \frac{1}{8\pi} \int_0^{2\pi} (\hat{R} + \hat{\sigma}_v - \hat{S} - \hat{\tau}) \phi d\omega \quad (9.3.8)$$

$$\chi^{(\Sigma_u^-)} = \frac{1}{8\pi} \int_0^{2\pi} (\hat{R} - \hat{\sigma}_v - \hat{S} + \hat{\tau}) \phi d\omega \quad (9.3.9)$$

$$\chi_x^{(\Pi_u)} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} e^{i\omega} (\hat{R} - \hat{S}) \phi d\omega \quad (9.3.10)$$

$$\chi_x^{(\Pi_g)} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} e^{i\omega} (\hat{R} + \hat{S}) \phi d\omega \quad (9.3.11)$$

我们研究线型三原子分子 AB_2 为例



令 h_i 表示属于原子 i 的 s 型原子轨道, 在基 (h_1, h_2, h_3) 中找到由

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \sigma = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \tau = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

给定的 $\mathscr{D}_{\infty h}$ 的一个表示 Γ , 并且可以证明

$$\Gamma = 2 \Sigma_g^+ \oplus \Sigma_u^+$$

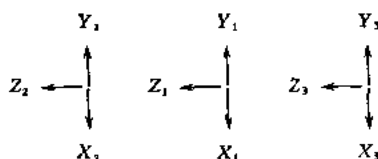
σ_g 对称轨道之一就是 h_1 , 而其它的对称轨道利用 (9.3.6) 式, 可写为

$$\begin{aligned}\chi^{(\sigma_g^+)} &= \frac{1}{8\pi} \int_0^{2\pi} (\hat{R} + \hat{\sigma}_x + \hat{S} + \hat{t}) h_2 d\omega \\ &= \frac{1}{2} (h_2 + h_3)\end{aligned}$$

σ_u^+ 对称轨道由 (9.3.8) 给出

$$\chi^{(\sigma_u^+)} = \frac{1}{2} (h_2 - h_3)$$

其次, 令 X_i , Y_i 和 Z_i 分别表示属于原子 i 的 p_x , p_y 和 p_z 型原子轨道



在 (Z_1, Z_2, Z_3) 基中, 可找到能被分解为 $2\Sigma_u^+ \oplus \Sigma_g^+$ 的表示 Γ . σ_u^+ 对称轨道之一是 Z_1 , 而其它是 $\frac{1}{2}(Z_2 + Z_3)$. σ_g^+ 对称轨道是 $\frac{1}{2}(Z_2 - Z_3)$. 函数 $(X_1 Y_1)$ 构成 Π_u 的基. 最后基 (X_2, X_3, Y_2, Y_3) 给出 $\mathscr{D}_{\infty h}$ 的表示, 此表示可被分解为 $\Pi_u \oplus \Pi_g$. Π_u 对称轨道的 x 分量用 (9.3.10) 式给定为

$$\chi_x^{(\Pi_u)} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} e^{i\omega} (\hat{R} - \hat{S}) X_2 d\omega$$

现在

$$\begin{aligned}\hat{R} X_2 &= X_2 \cos \omega - Y_2 \sin \omega & \hat{I} X_2 &= -X_2 \\ \cos \omega &= \operatorname{Re} e^{-i\omega} & -\sin \omega &= \operatorname{Im} e^{-i\omega}\end{aligned}$$

因此, 得

$$\chi_x^{(\Pi_u)} = \frac{1}{2} (X_2 + X_3)$$

用类似方法,得

$$\chi_x^{(0)} = \frac{1}{2} (X_2 - X_3)$$

9.4 旋转群 $R(3)$

如果忽略非真轴旋转,则孤立原子的对称群是三维旋转群 $R(3)$.这种群是由绕所有 n 轴旋转 ω 角的所有旋转 $R(\omega, n)$ 组成的,此处 n 是通过原点(原子核)的单位向量. 向量 n 指出轴的方向. 这种旋转当然也可以用如下定义为么模实正交变换,

$$\begin{aligned} x' &= a_{11}x + a_{12}y + a_{13}z \\ y' &= a_{21}x + a_{22}y + a_{23}z \\ z' &= a_{31}x + a_{32}y + a_{33}z \end{aligned} \quad (9.4.1)$$

其中 $\tilde{\mathbf{A}}\mathbf{A} = \mathbf{I}$; $\det \mathbf{A} = +1$, 此处 $\mathbf{A} = [a_{ij}]$. 现在旋转必须保持 $x^2 + y^2 + z^2$ 不变, 这种不变性条件规定九个实参量 a_{ij} 必须符合六个条件, 因此 $R(3)$ 是三参量李群.

不难证明绕所有 n 轴通过相同 ω 角的旋转属于同一类 (见 Judd, 1963). 在 8.3 节中, 我们看到, $R(3)$ 的不可约表示, 所以可用符号 (l) 来标记, 其中

$$l = 0, 1, 2, \dots$$

利用上一章的不可约张量法容易证明不可约表示 (l) 的维数是 $(2l + 1)$. 现在已知, 对于固定的 l , 球谐函数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 形成一个 $(2l + 1)$ 维空间. 因此, 发现球谐函数 Y_{lm} 是构成 $R(3)$ 的 $(2l + 1)$ 维不可约表示 (l) 的基就不足为奇了. 的确可以证明, $R(3)$ 的所有不可约表示可由各种 Y_{lm} (l 给定) 作为表示空间得到 (见 Hamermesh, 1962).

若讨论特殊类元素 $R(\omega)$, 此处 $R(\omega)$ 代表绕 z 轴的旋转, 则

$$\hat{R}(\omega)Y_{lm}(\theta, \phi) = e^{-im\omega}Y_{lm}(\theta, \phi)$$

$$m = l, l-1, \dots, -l$$

由此得出在不可约表示 (l) 中, $\hat{R}(\omega, n)$ 的特征标由下式给出

$$\chi^{(l)}(\omega) = \sum_{m=-l}^l e^{-im\omega} = \frac{\sin\left(l + \frac{1}{2}\right)\omega}{\sin \frac{1}{2}\omega} \quad (9.4.2)$$

可借一个旋转的 Euler 角求出表示矩阵。但是这个问题不在这里讨论(见 Hamermesh, 1962)。

现从李群的观点出发来讨论 $R(3)$ 。根据 (9.4.1) 式, 在恒等邻域的无穷小旋转可用下式表示

$$\begin{aligned} x + dx &= (1 + \alpha_{11})x + \alpha_{12}y + \alpha_{13}z \\ y + dy &= \alpha_{21}x + (1 + \alpha_{22})y + \alpha_{23}z \\ z + dz &= \alpha_{31}x + \alpha_{32}y + (1 + \alpha_{33})z \end{aligned} \quad (9.4.3)$$

此处矩阵元 α_{ij} 是无穷小量 [与 (9.1.11) 式比较]。如果令 $\mathbf{A} = \mathbf{I} + \mathbf{B}$, 其中 $\mathbf{B} = [\alpha_{ij}]$, 对一级近似说来, 则

$$\tilde{\mathbf{A}}\mathbf{A} = \mathbf{I} + \mathbf{B} + \tilde{\mathbf{B}}$$

因为 $\tilde{\mathbf{A}}\mathbf{A} = \mathbf{I}$, 则

$$\mathbf{B} + \tilde{\mathbf{B}} = 0$$

因而 $\alpha_{ij} = -\alpha_{ji}$, 且 $\alpha_{ii} = 0$ 。如令

$$\zeta = \alpha_{12} \quad \eta = -\alpha_{13} \quad \xi = \alpha_{23}$$

则从 (9.4.3) 式求得

$$\begin{aligned} dx &= \zeta y - \eta z \\ dy &= \zeta x + \xi z \\ dz &= \eta x - \xi y \end{aligned} \quad (9.4.4)$$

对于函数 $F(x, y, z)$, 则有

$$dF = \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy + \frac{\partial F}{\partial z} dz$$

将(9.4.4)式代入,可得

$$dF = \left\{ \xi \left(z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right) + \eta \left(x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right) + \zeta \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) \right\} F \quad (9.4.5)$$

三个线性无关算符

$$\begin{aligned} \hat{X}_1 &= \left(z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{X}_2 &= \left(x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \right) \\ \hat{X}_3 &= \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) \end{aligned} \quad (9.4.6)$$

称为李群 $R(3)$ 的无穷小算符。在本书中则可称这些无穷小算符为自然无穷小算符,因为它们直接来自无穷小变换。本章后面将讨论自然无穷小算符的特殊线性组合,并且称这些线性组合为标准无穷小算符。注意到

$$\hat{X}_1 = -i\hat{l}_x \quad \hat{X}_2 = -i\hat{l}_y \quad \hat{X}_3 = -i\hat{l}_z \quad (9.4.7)$$

则可得到与量子力学的一个重要联系。式中 \hat{l}_x , \hat{l}_y 和 \hat{l}_z 是对应于轨道角动量的算符。

无穷小算符 [(9.4.6)式] 满足对易关系

$$[\hat{X}_1, \hat{X}_2] = \hat{X}_3 \quad [\hat{X}_2, \hat{X}_3] = \hat{X}_1 \quad [\hat{X}_3, \hat{X}_1] = \hat{X}_2 \quad (9.4.8)$$

此处按惯例如果 \hat{A} 和 \hat{B} 是两个算符,则对易子被定义为

$$[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A}.$$

可以看到与这种三参量旋转李群相连系的,是一组三个线性无关无穷小算符 \hat{X}_1 , \hat{X}_2 , \hat{X}_3 。这三个无穷小算符可视为形成实三维线性空间 \mathcal{L} 的基。我们将把这种基称为 \mathcal{L} 的自然基。对于 1, 2, 3 集合中的所有选择 ρ, σ, τ , 方程(9.4.8) 现可简洁地写为

$$[\hat{X}_\rho, \hat{X}_\sigma] = \sum_{\tau=1}^3 c_{\rho\sigma}^\tau X_\tau \quad (9.4.9)$$

(9.4.9) 式中系数 $c_{\rho\sigma}^\tau$ 称为结构常数。对于 $R(3)$ ，唯一非零的结构常数显然是

$$c_{12}^3 = c_{21}^3 = c_{31}^2 = 1 \quad (9.4.10)$$

这种二元关系对易规定了线性空间 \mathcal{L} 的乘积。此外，从(9.4.8)式可知，相对于这二元算符的 \mathcal{L} 是封闭的。根据 2.14 节，线性空间 \mathcal{L} 因此是三维代数。这种代数称为 $R(3)$ 群的李代数，并且用 B_1 来表示(见 Rowlatt, 1966)。

其次引进位移算符 (shift operators)

$$\hat{I}_\pm = \hat{I}_x \pm i\hat{I}_y \quad (9.4.11)$$

此种算符在角动量理论中同样起着重要的作用，它们满足对易关系 (CR)

$$\begin{aligned} [\hat{I}_z, \hat{I}_\pm] &= \pm \hat{I}_\pm \\ [\hat{I}_+, \hat{I}_-] &= 2\hat{I}_z \end{aligned} \quad (9.4.12)$$

这些对易关系能变成更为对称，如令

$$\hat{H} = \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{I}_z, \quad \hat{E}_\pm = \frac{1}{2} \hat{I}_\pm \quad (9.4.13)$$

因此，可得如下关系式

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{E}_\pm] &= \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{E}_\pm \\ [\hat{E}_+, \hat{E}_-] &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \hat{H} \end{aligned} \quad (9.4.14)$$

用李代数 [见 (A1.4) 式] 一般理论的术语来叙述，称 \hat{E}_+ ， \hat{E}_- ， \hat{H} 构成 B_1 的标准基 (standard basis)，而 (9.4.14) 式所表达的对易关系则称为正则对易关系 (canonical CR)。

在角动量理论中起着重要作用的另一个算符是 \hat{I}^2 。这算符给定为

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2 = 2\hat{C} \quad (9.4.15)$$

其中

$$\hat{C} = \hat{H}^2 + \hat{E}_+ \hat{E}_- + \hat{E}_- \hat{E}_+ \quad (9.4.16)$$

根据李代数〔见 (A1, 10.8)〕的一般理论, 可称 \hat{C} 是 B_1 的 Casimir 算符. \hat{C} 与 \hat{B}_1 的所有无穷小算符对易. 因为算符 \hat{L}_z 和 \hat{L}^2 对易, 因此得出, 态 $|l, m\rangle$ 同时是两个算符的本征态, 众所周知根据角动量论, 这些算符的本征值由下式给出

$$\hat{L}^2 |l, m\rangle = l(l+1) |l, m\rangle \quad (9.4.17)$$

$$\hat{L}_z |l, m\rangle = m |l, m\rangle \quad (9.4.18)$$

其中

$$l = 0, 1, 2, \dots \quad (9.4.19)$$

$$m = l, l-1, \dots, -l+1, -l \quad (9.4.20)$$

表示本征态 $|l, m\rangle$ 的本征函数正是球谐函数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$.

根据角动量理论, 另一个熟知的结果可用如下方程表示

$$\hat{L}_{\pm} |l, m\rangle = \sqrt{l(l+1) - m(m\pm 1)} |l, m\pm 1\rangle \quad (9.4.21)$$

至少对本节所论述的目的而言这些结果的意义是, 对于给定 l 的 $|l, m\rangle$ 态构成无穷小算符 \hat{H} , \hat{E}_{\pm} 的 $(2l+1)$ 维矩阵表示的基. 用 (l) 标记这种表示由下式给出

$$\begin{aligned} & \sqrt{2} \hat{H} [|l, l\rangle |l, l-1\rangle \cdots |l, -l\rangle] \\ &= [|l, l\rangle |l, l-1\rangle \cdots |l, -l\rangle] \begin{bmatrix} l & & & & \\ & l-1 & & & \\ & & \ddots & & \\ & & & -l+1 & \\ & & & & -l \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (9.4.22)$$

$$\langle l, m\pm 1 | \hat{E}_{\pm} |l, m\rangle = \frac{1}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m\pm 1)} \quad (9.4.23)$$

注意到 \hat{H} 的矩阵 \mathbf{H} 是对角的

$$\mathbf{H} = \text{diag} \left[\frac{l}{\sqrt{2}}, \frac{l-1}{\sqrt{2}}, \dots, \frac{-l+1}{\sqrt{2}}, \frac{-l}{\sqrt{2}} \right] \quad (9.4.24)$$

利用 Schur 引理 [见 (2.5.1) 式] 可以证明表示 (l) 是不可约的。

其次讨论绕 Z 轴的旋转 $R(\omega)$ ，这些是平面旋转，并可用下式给出 [见 (9.1.1) 式]。

$$\left. \begin{aligned} x' &= x \cos \omega - y \sin \omega \\ y' &= x \sin \omega + y \cos \omega \\ z' &= z \end{aligned} \right\} \quad (9.4.25)$$

根据 (9.1.21) 式，则有

$$\begin{aligned} \hat{R}(\omega) &= \exp(\omega \hat{X}) = \exp(-\omega \hat{X}_3) = \exp(i\omega \hat{I}_z) \\ &= \exp(i\omega \sqrt{2} \hat{H}) \end{aligned} \quad (9.4.26)$$

把这些结果推广到绕单位向量 n 的方向的轴旋转 ω 角的通式是

$$\hat{R}(\omega, n) = \exp(-\omega n \cdot \hat{X}) \quad (9.4.27)$$

此式中

$$\hat{X} = (\hat{X}_1, \hat{X}_2, \hat{X}_3)$$

方程 (9.4.27) 给出绕轴 n 的有限旋转和无穷小算符之间的重要联系。若

$$n = (n_x, n_y, n_z)$$

则可将 (9.4.27) 写成如下形式：

$$\begin{aligned} \hat{R}(\omega, n) &= \exp\{i\omega(n_x \hat{I}_x + n_y \hat{I}_y + n_z \hat{I}_z)\} \\ &= \exp\{i\omega[\hat{E}_+(n_x - in_y) + \hat{E}_-(n_x \\ &\quad + in_y) + \hat{H}(\sqrt{2}n_z)]\} \end{aligned} \quad (9.4.28)$$

如果 $\mathbf{E}_\pm, \mathbf{H}$ 构成李代数 B_1 的矩阵表示，则 (9.4.28) 给出李群 $R(3)$ 的矩阵表示。（只能在恒等邻域，但将不在此处对其

拓扑学细节进行介绍)。

在继续进行讨论之前,我们先介绍指数矩阵 (exponential matrix) 的性质。若 \mathbf{A} 是 $n \times n$ 矩阵,我们定义 $\exp \mathbf{A}$ 为

$$\exp \mathbf{A} = \mathbf{I} + \mathbf{A} + \frac{\mathbf{A}^2}{2!} + \frac{\mathbf{A}^3}{3!} + \cdots \quad (9.4.29)$$

则 $\exp \mathbf{A}$ 具有如下性质(见 Boerner, 1963)。

(a) 级数 (9.4.29) 是收敛的。

(b) 仅当 $[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = 0$ 时, $\exp \mathbf{A} \cdot \exp \mathbf{B} = \exp(\mathbf{A} + \mathbf{B})$ 。

(c) $\exp(\mathbf{B}\mathbf{A}\mathbf{B}^{-1}) = \mathbf{B}(\exp \mathbf{A})\mathbf{B}^{-1}$ 。

(d) 若 $\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_n$ 是 \mathbf{A} 的本征值,则 $e^{\lambda_1}, e^{\lambda_2}, \cdots, e^{\lambda_n}$ 是 $\exp \mathbf{A}$ 的本征值。

(e) $\text{det}(\exp \mathbf{A}) = e^{\text{tr} \mathbf{A}}$ 。

利用这些性质和 Schur 引理,可以证明,若 \mathbf{A}_i 是一个不可约矩阵系,则 $\exp \mathbf{A}_i$ 也是一个不可约矩阵系。现已清楚 (9.4.22) (9.4.23) 和 (9.4.28) 式可给出 $R(3)$ 的不可约表示。利用李代数方法我们已建立用符号 (l) 来标记的 $R(3)$ 不可约表示,其中 $l = 0, 1, 2, \cdots$, 并且不可约表示 (l) 的维数是 $(2l + 1)$ 。

把 (9.4.24) 式代入 (9.4.26) 式,可求出在不可约表示 (l) 中 $\hat{R}(\omega, n)$ 的特征标 $\chi^{(l)}$ 。因此

$$\begin{aligned} R^{(l)}(\omega) &= \exp(i\omega \sqrt{2H}) \\ &= \exp(i\omega \text{diag}[l, l-1, \cdots, -l+1, -l]) \end{aligned}$$

和

$$\begin{aligned} \chi^{(l)}(\omega) &= e^{i\omega l} + e^{i\omega(l-1)} + \cdots + e^{-i\omega l} \\ &= \frac{\sin\left(l + \frac{1}{2}\right)\omega}{\sin \frac{1}{2}\omega} \end{aligned} \quad (9.4.30)$$

此结果与 (9.4.2) 是一致的。

习惯上引用表 26 的符号来标记 $R(3)$ 的不可约表示, 用 (9.4.2) 式可求得直积 $(l_1) \otimes (l_2)$ 的分解, 其中 (l_1) 和 (l_2) 是 $R(3)$ 的不可约表示。

表 26

IR	0	1	2	3	4	5	6	7	8...
符号	S	P	D	F	G	H	I	K	L...

因此

$$\begin{aligned}
 \chi^{(l_1)}(\omega) \chi^{(l_2)}(\omega) &= (e^{il_1\omega} + e^{i(l_1-1)\omega} + \dots + e^{-il_1\omega}) \\
 &\quad \times (e^{il_2\omega} + e^{i(l_2-1)\omega} + \dots + e^{-il_2\omega}) \\
 &= (e^{i(l_1+l_2)\omega} + e^{i(l_1+l_2-1)\omega} + \dots + e^{-i(l_1+l_2)\omega}) \\
 &\quad + (e^{i(l_1+l_2-1)\omega} + e^{i(l_1+l_2-2)\omega} + \dots + e^{-i(l_1+l_2-1)\omega}) + \dots \\
 &\quad + (e^{i(l_1-l_2)\omega} + e^{i(l_1-l_2-1)\omega} + \dots + e^{-i|l_1-l_2|\omega}) \\
 &= \chi^{(l_1+l_2)}(\omega) + \chi^{(l_1+l_2-1)}(\omega) + \dots + \chi^{(|l_1-l_2|)}(\omega)
 \end{aligned}$$

由此得出

$$\begin{aligned}
 (l_1) \otimes (l_2) &= (l_1 + l_2) \oplus (l_1 + l_2 - 1) \oplus \dots \\
 &\quad \oplus (|l_1 - l_2|) \quad (9.4.31)
 \end{aligned}$$

此结果称为 Clebsch-Gordan 定理, 对于轨道角动量, 它与 (7.1.1) 的群论等价。此外, 还可注意到 (9.4.31) 和 (8.6.1) 式的相似性。

当允许有非真轴旋转时, 自由原子的对称群 (具有对称中心) 变为旋转-反映群 $R^+(3) = R(3) \otimes \mathcal{C}_i$, 由此得出 $R^+(3)$ 具有 $R(3)$ 二倍的不可约表示。 $R^+(3)$ 的不可约表示可用 $S_g, S_u, P_g, P_u, D_g, D_u$ 等等来标记。

我们已经看到给定 l 的球谐函数 Y_{lm} 构成 $R(3)$ 的 $(2l+1)$ 维不可约表示 (l) 的基。根据中心力场的近似理论原子中的电子可由形式为

$$\phi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$$

的原子轨道来描述。式中 $R(r)$ 是某径向函数。由此得出，原子轨道构成 $R(3)$ 的不可约表示的基。因此 s 轨道形成不可约表示 (0)， p 轨道形成不可约表示 (1)， d 轨道形成不可约表示 (2)，等等。当考虑到电子自旋时则有两个自旋函数 α 和 β 形成二维自旋空间。由于 $R(3)$ 没有二维不可约表示，所以自旋函数不构成 $R(3)$ 的任何不可约表示基。从二维自旋空间的一个正交基求另一个正交基时需要酉变换。因此导致讨论么模酉群 $SU(2)$ 。

9.5 群 $SU(2)$

这种群是由所有么模酉变换

$$\begin{aligned} u' &= au + bv \\ v' &= -b^*u + a^*v \end{aligned} \quad (9.5.1)$$

$$|a|^2 + |b|^2 = 1 \quad (9.5.2)$$

组成的。条件 (9.5.2) 要求四个实参数 $\text{Re } a, \text{Im } a, \text{Re } b, \text{Im } b$ 满足一个条件，因此 $SU(2)$ 是三参数李群。无穷小变换是

$$\begin{aligned} u + du &= (1 + \alpha)u + \beta v \\ v + dv &= -\beta^*u + (1 + \alpha^*)v \end{aligned}$$

式中 α 和 β 是无穷小量。令

$$\alpha = p + iq \quad \beta = r + is$$

因为 p, q, r, s 是无穷小量，根据条件 (9.5.2) 要求 $p = 0$ ，所以有

$$\begin{aligned} du &= iqu + (r + is)v \\ dv &= (-r + is)u - iqv \end{aligned}$$

若 $F(u, v)$ 是 u, v 的某函数，可求得

$$dF = \left\{ iq \left(u \frac{\partial}{\partial u} - v \frac{\partial}{\partial v} \right) + r \left(v \frac{\partial}{\partial u} - u \frac{\partial}{\partial v} \right) \right\}$$

$$+ is \left(v \frac{\partial}{\partial u} + u \frac{\partial}{\partial v} \right) \} F$$

因此 $SU(2)$ 李代数的自然无穷小算符是

$$\begin{aligned} i \left(u \frac{\partial}{\partial u} - v \frac{\partial}{\partial v} \right) &= \hat{t}_3 \\ \left(v \frac{\partial}{\partial u} - u \frac{\partial}{\partial v} \right) &= \hat{t}_1 \\ i \left(v \frac{\partial}{\partial u} + u \frac{\partial}{\partial v} \right) &= \hat{t}_2 \end{aligned} \quad (9.5.3)$$

这种李代数用 A_1 来标记(见 Rowlatt, 1966). 若写出

$$\hat{x}_1 = \frac{1}{2} \hat{t}_1 \quad \hat{x}_2 = \frac{1}{2} \hat{t}_2 \quad \hat{x}_3 = -\frac{1}{2} \hat{t}_3 \quad (9.5.4)$$

则求得的对易关系是

$$[\hat{x}_1, \hat{x}_2] = \hat{x}_3, \quad [\hat{x}_2, \hat{x}_3] = \hat{x}_1, \quad [\hat{x}_3, \hat{x}_1] = \hat{x}_2$$

这些对易关系与 (9.4.8) 相同, 由此得出 $SU(2)$ 的李代数 A_1 与 $R(3)$ 的李代数 B_1 同构.

虽然李代数 A_1 和 B_1 同构, 但李群 $SU(2)$ 不与 $R(3)$ 同构. 对于 $SU(2)$ 的子群 \mathcal{H} , 令 (9.5.1) 的 $a = e^{i\omega/2}$, $b = 0$, 可求得

$$\begin{aligned} u' &= e^{i\omega/2} u \\ v' &= e^{-i\omega/2} v \end{aligned} \quad (9.5.5)$$

或

$$\begin{bmatrix} u' \\ v' \end{bmatrix} = \mathbf{U}(\omega) \begin{bmatrix} u \\ v \end{bmatrix} \quad \text{其中} \quad \mathbf{U}(\omega) = \begin{bmatrix} e^{i\omega/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\omega/2} \end{bmatrix}$$

其次讨论 (u, v) 平面对 (x, y) 平面的映射, 而平面 (x, y) 定义为

$$x = \frac{1}{2} (u^2 - v^2) \quad y = \frac{1}{2i} (u^2 + v^2) \quad (9.5.6)$$

酉变换 (9.5.5) 变为

$$\begin{aligned}x' &= x \cos \omega - y \sin \omega \\y' &= x \sin \omega + y \cos \omega\end{aligned}\quad (9.5.7)$$

或

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \end{bmatrix} = \mathbf{R}(\omega) \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} \quad \text{其中} \quad \mathbf{R}(\omega) = \begin{bmatrix} \cos \omega & -\sin \omega \\ \sin \omega & \cos \omega \end{bmatrix}$$

这是绕 z 轴旋转 ω 角 [见 (9.1.1)]。于是产生了 $SU(2)$ 的子群 \mathscr{R} 按 (9.5.6) 对 $R(3)$ 的子群 $R(2)$ 给出的映射。明显地, 下式所示两个不同的酉矩阵

$$\mathbf{U}(0) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \text{和} \quad \mathbf{U}(2\pi) = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \\ = -\mathbf{U}(0)$$

映射至 $R(2)$ 中的单位元素 $\mathbf{R}(0)$ 。因此, 群 \mathscr{R} 和 $R(2)$ 不同构, 而是同态。 $R(2)$ 中每一个元素 $\mathbf{R}(\omega)$ 是从 \mathscr{R} 中两个元素 $\pm \mathbf{U}(\omega)$ 产生的。

利用三维旋转的 Euler 角, 上述讨论可加以普通化, 并且发现群 $SU(2)$ 和 $R(3)$ 是同态的 (见 Hamermesh, 1962; Griffith, 1964)。在这种同态中, $R(3)$ 中每一个元素 $\mathbf{R}(\omega, n)$ 是从 $SU(2)$ 的两个不同元素 $\pm A$ 产生的。特别是, $R(3)$ 中单位矩阵是从下式所示的 $SU(2)$ 的两个矩阵

$$\mathbf{I} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \mathbf{Q} = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

产生的。对于分别绕 X, Y, Z 轴旋转 ω 角, 可以证明矩阵 $\mathbf{R}(\omega, X), \mathbf{R}(\omega, Y), \mathbf{R}(\omega, Z)$ 是从 $SU(2)$ 的一对矩阵产生的。这些矩阵在 (9.5.8) 式中给出 (见 Griffith, 1964; Hamermesh, 1962)。

$$\pm \begin{bmatrix} \cos \omega/2 & i \sin \omega/2 \\ i \sin \omega/2 & \cos \omega/2 \end{bmatrix} \rightarrow \mathbf{R}(\omega, X)$$

$$\pm \begin{bmatrix} \cos \omega/2 & \sin \omega/2 \\ -\sin \omega/2 & \cos \omega/2 \end{bmatrix} \rightarrow R(\omega, Y) \quad (9.5.8)$$

$$\pm \begin{bmatrix} e^{i\omega/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\omega/2} \end{bmatrix} \rightarrow R(\omega, Z)$$

对于量子化学的应用来说,从 $R(2)$ 构成一个与 $SU(2)$ 的子群 \mathcal{H} 同构的群是便当的. 这种群称为轴双值群 (axial double group), 并用 $R^*(2)$ 标记. 群 $R^*(2)$ 的群元素较 $R(2)$ 多一倍, 但是从一般意义讲, 它并不是旋转群. 为了从 $R(2)$ 求出 $R^*(2)$, 形式上要求一平面向量必须在绕 Z 轴旋转 4π 之后才回到它原来的位置上. 旋转 2π 则应视为一个新的群元素 Q , 其矩阵

$$Q = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$R^*(2)$ 的元素则由 $R(\omega)$ 和 $QR(\omega)$ 给出, 此处 $R(\omega)$ 是 $R(2)$ 的一个元素. $R^*(2)$ 和 \mathcal{H} 的同构是以如下形式显示出来

$$\begin{aligned} U(\omega) &\rightarrow R(\omega) \\ -U(\omega) &\rightarrow QR(\omega) \end{aligned} \quad (9.5.9)$$

按完全相似的方式, 可以构成与 $SU(2)$ 同构的旋转双值群 $R^*(3)$. 在 $R(3)$ 中每个元素 $R(\omega, n)$ 产生两个属于 $R^*(3)$ 的元素 $R(\omega, n)$ 和 $QR(\omega, n)$, 此处 Q 是绕 n 轴旋转 2π .

现在讨论如何决定 $SU(2)$ 群的不可约表示. 显然, 函数 $\phi(10) = u$ 和 $\phi(01) = v$ 构成 $SU(2)$ 的二维酉不可约表示的基. 因此得利用下式给出的自表示 (self-representation).

$$[\phi'(10)\phi'(01)] = [\phi(10)\phi(01)] \begin{bmatrix} a & -b^* \\ b & a^* \end{bmatrix}$$

其次讨论三个函数

$$\phi(20) = u^2 \quad \phi(11) = uv \quad \phi(02) = v^2$$

利用变换 (9.5.1), 容易求得

$$[\phi'(20)\phi'(11)\phi'(02)] \\ = [\phi(20)\phi(11)\phi(02)] \begin{bmatrix} a^2 & -ab^* & b^{*2} \\ 2ab & aa^* - bb^* & -2a^*b^* \\ b^2 & a^*b & a^{*2} \end{bmatrix}$$

并且产生 $SU(2)$ 的一个三维表示. 然而, 这种表示不是酉表示, 但可以成为酉表示, 如果基函数取

$$\phi(20) = \frac{u^2}{\sqrt{2}} \quad \phi(11) = uv \quad \phi(02) = \frac{v^2}{\sqrt{2}} \quad (9.5.10)$$

处理一般情况时可以取 u 和 v 的 n 次 $(n+1)$ 个齐次多项式

$$\begin{aligned} \phi(pq) &= u^p v^q \\ p+q &= n = 0, 1, 2, \dots \\ q &= 0, 1, 2, \dots, n \end{aligned}$$

按照例如 Hamermesh (1962) 的方法可用 j, m 代替 p, q , 此处

$$p = j + m \quad q = j - m$$

则 $p+q = 2j = n$, 且 $j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$. 现在取 $(2j+1)$ 个齐次多项式

$$\phi(jm) = \frac{u^{j+m} v^{j-m}}{\sqrt{(j+m)! (j-m)!}} \quad (9.5.11)$$

由于 $j-m = q = 0, 1, 2, \dots, 2j$, 则有

$$m = j, j-1, \dots, -j+1, -j \quad (9.5.12)$$

象在 (9.5.10) 式那样引进因子 $\sqrt{(j+m)! (j-m)!}$ 是为了保证表示为酉表示. 显然对于给定的 j , $(2j+1)$ 个函数 $\phi(jm)$ 由于变换 (9.5.1) 在它们当中变换. 于是得到由函数 $\phi(jm)$ 所生成的 $SU(2)$ 的 $(2j+1)$ 维表示. 在此表示中标记为 $\Gamma_{\frac{n}{2}}^{(j)}$ 的矩阵元, 根据 Hamermesh (1962), 则

为

$$\Gamma_{m'm}^{(j)}(a, b)$$

$$= \sum_{\mu=0} \frac{[(j+m)!(j-m)!(j+m')!(j-m')!]^{\frac{1}{2}}}{(j+m-\mu)!\mu!(j-m'-\mu)!(m'-m+\mu)!} \times a^{j+m-\mu} a^{*j-m'-\mu} b^{\mu} (-b^{*})^{m'-m+\mu} \quad (9.5.13)$$

这些矩阵元是十分复杂的，然而，用初等的方法可以证明，每一个么模酉矩阵都可以通过么模酉变换使之对角化，此外，本征值是一对共轭复数，我们取为 $e^{i\omega/2}$ 和 $e^{-i\omega/2}$ 。因此等价于 (9.5.1) 的变换是 (9.5.5)。对于这种情况，在 (9.5.13) 式中只有 $\mu = 0$ 的项才保留下来，因此有

$$\Gamma_{m'm}^{(j)}(e^{i\omega/2}, 0) = e^{im\omega} \delta_{m'm} \quad (9.5.14)$$

从 (9.5.12) 和 (9.5.14) 得出，第 j 个表示的特征标是

$$\chi^{(j)}(\omega) = \sum_{m=-j}^j e^{im\omega} = \frac{\sin\left(j + \frac{1}{2}\right)\omega}{\sin \frac{1}{2}\omega} \quad (9.5.15)$$

可以证明(见 Hamermesh, 1962) 表示矩阵 $\Gamma^{(j)}$ 是不可约的，并且可进一步证明不能求出 $SU(2)$ 的其它不可约表示。由此得出 $SU(2)$ 群的不可约表示可用符号 (j) 标记，其中

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$$

不可约表示 (j) 是 $(2j+1)$ 维的，而在第 j 个不可约表示中特征标由 (9.5.15) 给定。这些结论用李代数 (见 A1.7 节) 的一般理论也可直接得到。

对于同态旋转群 $R(3)$ ，参数 ω 是角度，因此要求

$$\chi^{(j)}(\omega + 2\pi) = \chi^{(j)}(\omega)$$

当 j 是正整数 l 时，这种要求得到满足，并且 $SU(2)$ 或

$R^*(3)$ 的不可约表示 (l) 也是 $R(3)$ 的不可约表示 [见 (9.4.30) 式]。当 j 是半奇整数时, 则有

$$\chi^{(j)}(\omega + 2\pi) = -\chi^{(j)}(\omega)$$

由此得出, $SU(2)$ 或者 $R^*(3)$ 的不可约表示 $\left(\frac{1}{2}\right), \left(\frac{3}{2}\right), \left(\frac{5}{2}\right), \dots$ 不是 $R(3)$ 的表示。这些表示有时可称为 $R(3)$ 的双值表示。但是实际上它们毕竟不是表示, 因为根据定义, 表示是单值的。

对于 $SU(2)$ 或 $R^*(3)$ 的不可约表示 (j) , 可得如 (9.4.31) 所示的结果。

$$(j_1) \otimes (j_2) = (j_1 + j_2) \oplus (j_1 + j_2 - 1) \oplus \dots \oplus (|j_1 - j_2|) \quad (9.5.16)$$

这个结果已用不可约张量法推导过。

最后在这节中, 还要讨论 $SU(2)$ 的李代数 A_1 的 Casimir 算符。首先可将 (9.5.4) 式写成

$$\hat{j}_x = i\hat{X}_1 \quad \hat{j}_y = i\hat{X}_2 \quad \hat{j}_z = i\hat{X}_3$$

然后由此得出 $\hat{j}_x, \hat{j}_y, \hat{j}_z$ 满足一般角动量 (即不一定是轨道角动量) 的对易关系。现众所周知的一个结果是, $\hat{j}^2 = \hat{j}_x^2 + \hat{j}_y^2 + \hat{j}_z^2$ 的本征值是用下式给定 (例如, 见 Eyring, Walter and Kimball, 1944)

$$\hat{j}^2 |j, m\rangle = j(j+1) |j, m\rangle$$

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$$

利用类似 (9.4.15) 的关系式并根据 A_1 和 B_1 是同构的这一事实, A_1 的 Casimir 算符由 $\hat{C} = \frac{1}{2} \hat{j}^2$ 给出, 因此求得结果为

$$\hat{C} |j, m\rangle = \frac{1}{2} j(j+1) |j, m\rangle \quad (9.5.17)$$

9.6 四维空间旋转群 $R(4)$

在下一章将要看到这一类群在氢原子理论中起着重要的作用。 $R(4)$ 群是由所有具有单位行列式的实正交四维线性变换

$$x'_i = \sum_{j=1}^4 a_{ij} x_j \quad i = 1, 2, 3, 4 \quad (9.6.1)$$

组成的。无穷小变换是

$$x_i + dx_i = \sum_{j=1}^4 (\delta_{ij} + \alpha_{ij}) x_j \quad i = 1, 2, 3, 4$$

此处无穷小参数 α_{ij} 由于正交条件而满足性质 $\alpha_{ji} = -\alpha_{ij}$ ，由此可知 $R(4)$ 是一个六参数的李群。若写出

$$x_1 = x \quad x_2 = y \quad x_3 = z \quad x_4 = t$$

则求得自然无穷小算符是

$$\begin{aligned} \hat{A}_1 &= z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \\ \hat{A}_2 &= x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \\ \hat{A}_3 &= y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \\ \hat{B}_1 &= x \frac{\partial}{\partial t} - t \frac{\partial}{\partial x} \\ \hat{B}_2 &= y \frac{\partial}{\partial t} - t \frac{\partial}{\partial y} \\ \hat{B}_3 &= z \frac{\partial}{\partial t} - t \frac{\partial}{\partial z} \end{aligned} \quad (9.6.2)$$

而对易关系是

$$\begin{aligned}
[\hat{A}_1, \hat{B}_1] &= [\hat{A}_2, \hat{B}_2] = [\hat{A}_3, \hat{B}_3] = 0 \\
[\hat{A}_1, \hat{A}_2] &= \hat{A}_3 \quad [\hat{A}_2, \hat{A}_3] = \hat{A}_1 \quad [\hat{A}_3, \hat{A}_1] = \hat{A}_2 \\
[\hat{B}_1, \hat{B}_2] &= \hat{A}_3 \quad [\hat{B}_2, \hat{B}_3] = \hat{A}_1 \quad [\hat{B}_3, \hat{B}_1] = \hat{A}_2 \\
[\hat{A}_1, \hat{B}_2] &= \hat{B}_3 \quad [\hat{A}_1, \hat{B}_3] = -\hat{B}_2 \\
[\hat{A}_2, \hat{B}_1] &= -\hat{B}_3 \quad [\hat{A}_2, \hat{B}_3] = \hat{B}_1 \\
[\hat{A}_3, \hat{B}_1] &= \hat{B}_2 \quad [\hat{A}_3, \hat{B}_2] = -\hat{B}_1
\end{aligned} \quad (9.6.3)$$

再写出

$$\hat{f}_i = \frac{1}{2}(\hat{A}_i + \hat{B}_i) \quad \hat{K}_i = \frac{1}{2}(\hat{A}_i - \hat{B}_i) \quad i = 1, 2, 3 \quad (9.6.4)$$

则可发现用 D_2 标记的 $R(4)$ 李代数(见 Rowlatt, 1966), 它是用下列对易关系给出:

$$\begin{aligned}
[\hat{f}_1, \hat{f}_2] &= \hat{f}_3 \quad [\hat{f}_2, \hat{f}_3] = \hat{f}_1 \quad [\hat{f}_3, \hat{f}_1] = \hat{f}_2 \\
[\hat{K}_1, \hat{K}_2] &= \hat{K}_3 \quad [\hat{K}_2, \hat{K}_3] = \hat{K}_1 \quad [\hat{K}_3, \hat{K}_1] = \hat{K}_2 \\
[\hat{f}_i, \hat{K}_j] &= 0 \quad i, j = 1, 2, 3
\end{aligned} \quad (9.6.5)$$

这些对易关系清楚地表明, 李代数 D_2 有着非常特殊的性质, 算符 \hat{f}_i 和 \hat{K}_i 形成两个分开的(即 $[\hat{f}_i, \hat{K}_i] = 0$) D_2 的子代数. 根据 (9.4.8) 可知任一个子代数正是 $R(3)$ 的李代数 B_1 . 用群论术语(见 A1.1 和 2.14 节)来表述这种情况, 就是 D_2 是 B_1 自身的直和, 并可写为

$$D_2 = B_1 \oplus B_1 \quad (9.6.6)$$

为了求出正则对易关系[见 (A1.3.23) — (A1.3.25) 式], 引进由下式给出的标准基

$$\begin{aligned}
\hat{A}_1 &= \frac{i}{\sqrt{2}} \hat{f}_3 & \hat{A}_2 &= \frac{i}{\sqrt{2}} \hat{K}_3 \\
\hat{E}_{\pm\alpha} &= \frac{i}{2} (\hat{f}_1 \pm i \hat{f}_2) & \hat{E}_{\pm\beta} &= \frac{i}{2} (\hat{K}_1 \pm i \hat{K}_2)
\end{aligned} \quad (9.6.7)$$

从此基中可求得

1) 原书为 $[\hat{A}_1, \hat{B}_1] = \hat{B}_1$ 有误——校者注.

$$[\hat{H}_1, \hat{H}_2] = 0 \quad [\hat{E}_\alpha, \hat{E}_\beta] = 0$$

$$[\hat{H}_1, \hat{E}_{\pm\alpha}] = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{E}_{\pm\alpha} \quad [\hat{H}_2, \hat{E}_{\pm\alpha}] = 0 \hat{E}_{\pm\alpha}$$

$$[\hat{H}_1, \hat{E}_{\pm\beta}] = 0 \hat{E}_{\pm\beta} \quad [\hat{H}_2, \hat{E}_{\pm\beta}] = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{E}_{\pm\beta} \quad (9.6.8)$$

$$[\hat{E}_\alpha, \hat{E}_{-\alpha}] = \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{H}_1 \quad [\hat{E}_\beta, \hat{E}_{-\beta}] = \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{H}_2$$

算符 $\hat{E}_{\pm\alpha}$, $\hat{E}_{\pm\beta}$ 显然是类似于对于群 $R(3)$ 引进的位移算符 (9.4.13)。

现在来讨论 $R(4)$ 的不可约表示。在 $R(3)$ 的情况下我们利用轨道角动量算符的性质,从代数 B_1 的不可约表示求出群的不可约表示。但是,严格说来,这种方法是不准确的。因为如前所示,李代数 B_1 和 A_1 是同构的。因此,如果利用一般角动量算符的性质,就应该从 B_1 求得双群 $R^*(3)$ 的不可约表示,而不是 $R(3)$ 的不可约表示。已经指出,与李群 \mathcal{G} 相联系的,存在一个唯一确定的李代数 \mathcal{L} 。可以证明(见 Hausner 和 Schwartz, 1968)与每一个李代数 \mathcal{L} 相联系的,存在一个唯一确定的李群。然而,一般说来,这并不是所需要以它作起点的群 \mathcal{G} 。这是由于在本书中我们不予以讨论的群流形的某种拓扑性质。我们要从 \mathcal{L} 确定的群称为 \mathcal{L} 的通用覆盖群 (universal covering group)。对于 n 维旋转群 $R(n)$,通用覆盖群是双值群 $R^*(n)$ 。因此李代数 D_2 产生旋转双值群 $R^*(4)$ 。在这里将不讨论 $R^*(4)$ 的元素,因为从 (9.6.6) 得 $D_2 = A_1 \oplus A_2$ (因为 A_1 和 B_1 是同构的),并且此结果可用来证明 $R^*(4)$ 与直积群 $SU(2) \otimes SU(2)$ 同构,而这直积群的元素则较易于处理。

根据李代数(见 A1.8 节)的一般理论,双值群 $R^*(4)$ 的不可约表示是用符号 $(j_1 j_2)$ 来表征的,其中

$$j_1 = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$$

$$j_2 = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \quad (9.6.9)$$

不可约表示的维数由下式给出[见(A1.8.3)式]

$$n_{(j_1, j_2)} = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) \quad (9.6.10)$$

类似于(9.5.5), 我们来讨论特殊变换

$$\begin{aligned} x' &= e^{i\phi_1/2} x & z' &= e^{i\phi_2/2} z \\ y' &= e^{-i\phi_1/2} y & t' &= e^{-i\phi_2/2} t \end{aligned} \quad (9.6.11)$$

因此 $SU(2) \otimes SU(2)$ 的元素等价于

$$U(\phi_1, \phi_2) = \text{diag}[e^{i\phi_1/2}, e^{-i\phi_1/2}] \otimes \text{diag}[e^{i\phi_2/2}, e^{-i\phi_2/2}]$$

如果写出

$$\phi = \phi_1 + \phi_2$$

$$\theta = \phi_1 - \phi_2$$

则 $U(\phi, \theta) = \text{diag}[e^{i\phi/2}, e^{-i\phi/2}, e^{i\theta/2}, e^{-i\theta/2}] \quad (9.6.12)$

采用参数 ϕ, θ , 则可证明[见(A1.8.4)式]在不可约表示 (j_1, j_2) 中 $U(\phi, \theta)$ 的特征标由下式给出:

$$\chi^{(j_1, j_2)}(\phi, \theta) = \frac{\sin\left[\left(j_1 + \frac{1}{2}\right)\phi\right] \sin\left[\left(j_2 + \frac{1}{2}\right)\theta\right]}{\sin\left(\frac{1}{2}\phi\right) \sin\left(\frac{1}{2}\theta\right)} \quad (9.6.13)$$

在群 $R(4)$ 中, 参数 ϕ, θ 相应于角度, 因此要求

$$\chi^{(j_1, j_2)}(\phi + 2\pi, \theta + 2\pi) = \chi^{(j_1, j_2)}(\phi, \theta)$$

由此得出, $R(4)$ 的不可约表示由 (j_1, j_2) 给定, 其条件是 $p = j_1 + j_2$ 和 $q = j_1 - j_2$ 都应是整数.

其次讨论约化 $R(4) \rightarrow R(3)$ 的分支规则. 这些分支规则也被包含在约化 $SU(2) \otimes SU(2) \rightarrow SU(2)$ 的分支规则

中. 我们要求 $U(\phi, \theta) \rightarrow U(\phi)$, 这一要求可令 $\phi_2 = 0$; $\phi_1 = \phi$ 而满足. 根据 (9.6.13), 令 $\phi = \theta = \phi$, 求得的分支规则是

$$(j_1 j_2) \rightarrow (j_1 + j_2) \oplus (j_1 + j_2 - 1) \oplus \cdots \oplus (j_1 - j_2) \quad (9.6.14)$$

结果 (9.6.13) 也可用来求 $R^*(4)$ 的两个不可约表示的直积的分解. 因此求得

$$(j_1 j_2) \otimes (j'_1 j'_2) = \sum_{J_1, J_2}^{\oplus} (J_1 J_2) \quad (9.6.15)$$

其中

$$\begin{aligned} J_1 &= j_1 + j'_1, j_1 + j'_1 - 1, \cdots, j_1 - j'_1 \\ J_2 &= j_2 + j'_2, j_2 + j'_2 - 1, \cdots, j_2 - j'_2 \end{aligned} \quad (9.6.16)$$

现在介绍 $R(4)$ 的算符, 它类似于在 $R(3)$ 中角动量算符的平方. 对于 $R(4)$ 的李代数 D_2 , 有两个算符 \hat{F}_1 和 \hat{F}_2 , 它们与 D_2 的所有无穷小量算符对易. 从 (9.6.6) 和 (9.4.16) 式, 可以看到, 可取

$$\begin{aligned} \hat{F}_1 &= \hat{H}_1^2 + \hat{E}_\alpha \hat{E}_{-\alpha} + \hat{E}_{-\alpha} \hat{E}_\alpha \\ \hat{F}_2 &= \hat{H}_2^2 + \hat{E}_\beta \hat{E}_{-\beta} + \hat{E}_{-\beta} \hat{E}_\beta \end{aligned} \quad (9.6.17)$$

与 (9.5.17) 式比较, 则有

$$\begin{aligned} \hat{F}_1 |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle &= \frac{1}{2} j_1(j_1 + 1) |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \\ \hat{F}_2 |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle &= \frac{1}{2} j_2(j_2 + 1) |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \end{aligned} \quad (9.6.18)$$

此处 $|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$ 是不可约表示 $(j_1 j_2)$ 的基刃. 根据李代数的一般理论[见 (A1.10.14) 式], D_2 的 Casimir 算符就是

$$\hat{C} = \hat{F}_1 + \hat{F}_2$$

并且有

$$\begin{aligned} \hat{C}|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle &= \frac{1}{2} [j_1(j_1+1) \\ &+ j_2(j_2+1)] |j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \end{aligned} \quad (9.6.19)$$

若考虑到 (9.6.4) 和 (9.6.7) 式, 可求得

$$\begin{aligned} -2\hat{F}_1 &= \hat{J}_1^2 + \hat{J}_2^2 + \hat{J}_3^2 - \frac{1}{4} \{(\hat{A}_1 + \hat{B}_1)^2 \\ &+ (\hat{A}_2 + \hat{B}_2)^2 + (\hat{A}_3 + \hat{B}_3)^2\}. \end{aligned}$$

且由 (9.6.3) 式得出

$$-2(\hat{F}_1 - \hat{F}_2) = \hat{A}_1\hat{B}_1 + \hat{A}_2\hat{B}_2 + \hat{A}_3\hat{B}_3,$$

但是利用 (9.6.2) 式, 容易证明

$$\hat{A}_1\hat{B}_1 + \hat{A}_2\hat{B}_2 + \hat{A}_3\hat{B}_3 = 0$$

现在有

$$\hat{F}_1 - \hat{F}_2 = 0$$

由此得出 Casimir 算符 \hat{C} 的本征值 λ 为

$$\lambda = \frac{1}{4} [(2j+1)^2 - 1] = \frac{1}{4} (n^2 - 1) \quad (9.6.20)$$

式中

$$j_1 = j_2 = j \quad \text{和} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (9.6.21)$$

9.7 三维么模酉群 $SU(3)$

在下章将会看到, 在三维各向同性谐振子的理论中, 这种群起着重要的作用. $SU(3)$ 群是由所有三维么模酉变换

$$x'_i = \sum_{j=1}^3 a_{ij} x_j \quad i = 1, 2, 3 \quad (9.7.1)$$

所组成的. 矩阵 $[a_{ij}]$ 是酉, 并且有单位行列式. 无穷小量变换由下式给出:

$$x_i + dx_i = \sum_{j=1}^3 (\delta_{ij} + \alpha_{ij}) x_j \quad i = 1, 2, 3$$

此处参数 α_{ij} 是无穷小量. 若用 \mathbf{A} 标记矩阵 $[\delta_{ij} + \alpha_{ij}]$, 则酉条件是

$$\mathbf{A}^\dagger = \mathbf{A}^{-1} \quad (9.7.2)$$

利用么模条件以及 α_{ij} 是无穷小量这一事实, 可得

$$\mathbf{A}^{-1} = \begin{bmatrix} 1 + \alpha_{22} + \alpha_{33} & -\alpha_{12} & -\alpha_{13} \\ -\alpha_{21} & 1 + \alpha_{11} + \alpha_{33} & -\alpha_{23} \\ -\alpha_{31} & -\alpha_{32} & 1 + \alpha_{11} + \alpha_{22} \end{bmatrix}$$

而条件 (9.7.2) 改写为

$$\begin{bmatrix} 1 + \alpha_{11}^* & \alpha_{21}^* & \alpha_{31}^* \\ \alpha_{12}^* & 1 + \alpha_{22}^* & \alpha_{32}^* \\ \alpha_{13}^* & \alpha_{23}^* & 1 + \alpha_{33}^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 + \alpha_{22} + \alpha_{33} & -\alpha_{12} & -\alpha_{13} \\ -\alpha_{21} & 1 + \alpha_{11} + \alpha_{33} & -\alpha_{23} \\ -\alpha_{31} & -\alpha_{32} & 1 + \alpha_{11} + \alpha_{22} \end{bmatrix} \quad (9.7.3)$$

若写 $\alpha_{ij} = p_{ij} + q_{ij}$, 则从 (9.7.3) 式容易找到条件 $p_{ii} = -p_{ii}$, $q_{ii} = q_{ii}$, $q_{33} = -(q_{11} + q_{22})$. 因此只有八个独立实参量 p_{12} , p_{13} , p_{23} , q_{11} , q_{12} , q_{13} , q_{22} 和 q_{23} . $SU(3)$ 群是属于八参量李群. 如果写为

$$x = x_1 \quad y = x_2 \quad z = x_3$$

则有

$$\begin{aligned} dx &= iq_{11}x + (p_{12} + iq_{12})y + (p_{13} + iq_{13})z \\ dy &= (-p_{12} + iq_{12})x + iq_{22}y + (p_{23} + iq_{23})z \\ dz &= (-p_{13} + iq_{13})x + (-p_{23} + iq_{23})y + i(-q_{11} - q_{22})z \end{aligned}$$

现令 $F(x, y, z)$ 是 x, y, z 的一个任意函数, 则有

$$\begin{aligned} dF &= \frac{\partial F}{\partial x} dx + \frac{\partial F}{\partial y} dy + \frac{\partial F}{\partial z} dz \\ &= (q_{11}\hat{X}_1 + q_{22}\hat{X}_2 + p_{12}\hat{X}_3 + p_{13}\hat{X}_4 + p_{23}\hat{X}_5 \\ &\quad + q_{12}\hat{X}_6 + q_{13}\hat{X}_7 + q_{23}\hat{X}_8)F \end{aligned} \quad (9.7.4)$$

并且对于 $SU(3)$ 群的李代数来说, 自然基由无穷小算符给出

$$\begin{aligned}\hat{X}_1 &= i \left(x \frac{\partial}{\partial x} - z \frac{\partial}{\partial z} \right) & \hat{X}_2 &= i \left(y \frac{\partial}{\partial y} - z \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{X}_3 &= i \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) & \hat{X}_4 &= i \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ \hat{X}_5 &= i \left(z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right) & \hat{X}_6 &= i \left(y \frac{\partial}{\partial x} + x \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ \hat{X}_7 &= i \left(z \frac{\partial}{\partial x} + x \frac{\partial}{\partial z} \right) & \hat{X}_8 &= i \left(z \frac{\partial}{\partial y} + y \frac{\partial}{\partial z} \right)\end{aligned}\quad (9.7.5)$$

这种李代数用 A_2 来标记 (见 Rowlett, 1966), 其标准基可以下述方法求出. 若考察自然无穷小算符 (9.7.5), 立刻可以看到 \hat{X}_1 和 \hat{X}_2 在形式上与其它无穷小算符不同, 而且它们对易. 因此导致要考虑由以下线性组合

$$\begin{aligned}\hat{A}_1 &= \lambda(i\hat{X}_1) + \mu(i\hat{X}_2) \\ \hat{A}_2 &= \kappa(i\hat{X}_1) + \nu(i\hat{X}_2) \\ \hat{E}_{\pm\alpha} &= N_\alpha(\hat{X}_3 \mp i\hat{X}_6) \\ \hat{E}_{\pm\beta} &= N_\beta(\hat{X}_5 \mp i\hat{X}_8) \\ \hat{E}_{\pm\gamma} &= N_\gamma(\hat{X}_4 \mp i\hat{X}_7)\end{aligned}\quad (9.7.6)$$

给出的新的实基. 可以证明上述的无穷小算符给出正则对易关系, 同时通过适当选择 $\lambda, \mu, \kappa, \nu, N_\alpha, N_\beta, N_\gamma$ 即可得到一组特殊的正则对易关系 (见 A1.4 节).

现可专门来讨论 $SU(3)$ 的不可约表示. 可以证明 (见 Hausner 和 Schwartz, 1968), 李代数 A_2 的覆盖群正是 $SU(3)$ 群本身. 于是从 A_2 的不可约表示可求得 $SU(3)$ 的不可约表示. 利用李代数的一般理论方法 (见 A1.9 节) 可以证明, $SU(3)$ 的不可约表示是用符号 $(n\ m)$ 标记的, 此处 n 和 m 是非负的整数. 因此 $SU(3)$ 的不可约表示是 $(00), (10),$

(01), (20), (02), (11), ... 再者,应用李群的一般理论来确定不可约表示 (nm) 的维数 $n_{(nm)}$ 是可能的. 其结果是 [见 (A1.9.3) 式]

$$n_{(nm)} = \frac{1}{2} (n+1)(m+1)(n+m+2) \quad (9.7.7)$$

前几个不可约表示的维数列于表 27

表 27

不可约表示 (nm) 维数	(00)	(10)	(01)	(20)	(02)	(11)
	1	3	3	6	6	8

对比表 27 和表 17, 它指明李代数的符号与置换对称符号之间的关系.

最后还需找出 $SU(3)$ 的 Casimir 算符. 根据李群的一般理论 (A1.10.15), 这种算符由下式给出

$$\begin{aligned} \hat{C} = & \frac{1}{3} (\hat{H}_1^2 + \hat{H}_2^2 + \hat{H}_3^2) + \hat{E}_\alpha \hat{E}_{-\alpha} + \hat{E}_{-\alpha} \hat{E}_\alpha \\ & + \hat{E}_\beta \hat{E}_{-\beta} + \hat{E}_{-\beta} \hat{E}_\beta + \hat{E}_\gamma \hat{E}_{-\gamma} + \hat{E}_{-\gamma} \hat{E}_\gamma \end{aligned} \quad (9.7.8)$$

同时, 这种算符的本征值是 [见 (A1.10.16) 式]

$$\lambda = \frac{1}{9} (n^2 + m^2 + nm) + \frac{1}{3} (n + m) \quad (9.7.9)$$

参 考 文 献

- [1] Boerner, H. (1963), "Representation of Group", North Holland
- [2] Eyring, H., Walter, J. and Kimball, G. E. (1944), "Quantum Chemistry" Wiley.
- [3] Griffith, J. S. (1964), "The Theory of Transition Metal Ions", Cambridge. Chapter 6.
- [4] Hamermesh, M. (1962), "Group Theory and its Application to Physical Problems", Addison-Wesley, Chapters 8 and 9.
- [5] Hausner, M. and Schwartz, J. T. (1968), "Lie Groups; Lie

- Algebras'', Gordon and Breach.
- [6] Judd, B. R. (1963), "Operator Techniques in Atomic Spectroscopy'', McGraw-Hill, Chapter 2.
- [7] Rowlatt, P. A. (1966), "Group Theory and Elementary Particles'', Longmans.

第十章 简单体系的量子力学

10.1 谐振子

如果采用恰当的单位体系,线性谐振子的 Hamilton 算符可写成

$$\hat{H} = \frac{1}{2}(\hat{p}^2 + \hat{q}^2) \quad (10.1.1)$$

此处 p 是线性动量,而 q 是位移坐标,因为

$$[\hat{p}, \hat{p}] = 0 \quad [\hat{q}, \hat{p}] = -i \quad [\hat{p}, \hat{q}] = i$$

所以算符 \hat{p} , \hat{q} 和 $\hat{1}$ 形成一个三维李代数(称为 Hiesenberg 代数). 若引进算符

$$\hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{p} + i\hat{q}) \quad \hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{p} - i\hat{q}) \quad (10.1.2)$$

则 Hamilton 算符可写成

$$\hat{H} = \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right) = \left(\hat{a} \hat{a}^\dagger - \frac{1}{2} \right) \quad (10.1.3)$$

因为

$$[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1 \quad [\hat{H}, \hat{a}^\dagger] = \hat{a}^\dagger \quad [\hat{H}, \hat{a}] = -\hat{a}$$

算符 $\hat{1}$, \hat{H} , \hat{a} , \hat{a}^\dagger 生成一个李代数,对于这种代数的表示来说,要考虑本征值问题

$$\hat{H}|m\rangle = m|m\rangle$$

从对易关系可得, $\hat{a}^\dagger|m\rangle$ 是本征值为 $(m+1)$ 的 \hat{H} 的本征刃(eigenket), 而 $\hat{a}|m\rangle$ 则为本征值是 $(m-1)$ 的本征刃. 若存在一个最低的本征值 m_0 , 则 (m_0-1) 就不是本征值, 因而 $\hat{a}|m_0\rangle = 0$. 在这种情况下

$$[a, a^\dagger]|m_0\rangle = a a^\dagger|m_0\rangle = |m_0\rangle$$

并且 \hat{H} 的最低本征值是 $\frac{1}{2}$. 由此得出, 能级为

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (10.1.4)$$

由于 \hat{H} 在 $SU(1)$ 群作用下是不变的, 而 $SU(1)$ 群仅有一维的不可约表示, 这个事实说明了这些能级是非简并的.

其次讨论其 Hamilton 算符为

$$\hat{H} = \frac{1}{2} (\hat{p}_1^2 + \hat{p}_2^2 + \hat{q}_1^2 + \hat{q}_2^2) \quad (10.1.5)$$

的二维各向同性谐振子. 因为 $[\hat{H}, \hat{L}] = 0$, 所以正比于算符

$$\hat{L} = \frac{1}{2i} (\hat{q}_1 \hat{p}_2 - \hat{q}_2 \hat{p}_1) \quad (10.1.6)$$

的角动量是运动常数. 一般说来, 很难找到可能存在的任何其它运动常数. 然而, 在这种情形下, 由于其位函数非常特殊的性质, 故可以求得更多一些运动常数. 令

$$\hat{p} = \hat{p}_1 + \hat{p}_2 \quad \hat{Q} = \hat{q}_1 + \hat{q}_2 \quad (10.1.7)$$

Hamilton 算符现可写成

$$\hat{H} = \frac{1}{2} (\hat{p}^2 + \hat{Q}^2) - (\hat{p}_1 \hat{p}_2 + \hat{q}_1 \hat{q}_2) \quad (10.1.8)$$

而新算符 $(\hat{p}_1 \hat{p}_2 + \hat{q}_1 \hat{q}_2)$ 是一个运动常数. 若写出

$$\hat{K} = \frac{1}{2i} (\hat{p}_1 \hat{p}_2 + \hat{q}_1 \hat{q}_2) \quad (10.1.9)$$

则可知 $[\hat{K}, \hat{L}] = \hat{H}$, 式中

$$\hat{D} = \frac{1}{4i} \{(\hat{p}_1^2 + \hat{q}_1^2) - (\hat{p}_2^2 + \hat{q}_2^2)\} \quad (10.1.10)$$

是另一个运动常数. 因此求得的对易关系为

$$[\hat{L}, \hat{D}] = \hat{K} \quad [\hat{K}, \hat{L}] = \hat{D} \quad [\hat{D}, \hat{K}] = \hat{L} \quad (10.1.11)$$

这些对易关系是 $SU(2)$ 群的特征。因此二维各向同性谐振子的对称群并不是 $R(2)$ ，而是较高的群 $SU(2)$ 。根据 9.5 节 $SU(2)$ 的 Casimir 算符可以写成

$$\hat{C} = -\frac{1}{2} (\hat{K}^2 + \hat{L}^2 + \hat{D}^2) \quad (10.1.12)$$

并根据 (9.5.17) 式， \hat{C} 的本征值是 $\frac{1}{2} j(j+1)$ 。利用 \hat{L} ， \hat{K} 和 \hat{D} 的定义，可求得

$$\hat{C} = \frac{1}{8} (\hat{H}^2 - 1) \quad (10.1.13)$$

由此得出其能级为

$$\frac{1}{2} j(j+1) = \frac{1}{8} (E^2 - 1)$$

从此方程可得如下熟知的结果：

$$E_{n_1, n_2} = (n_1 + n_2 + 1) = (N + 1) \quad (10.1.14)$$

此处 $N = 2j$ 是非负整数。能级的这种 $(N+1)$ 简并度因此是 $SU(2)$ 对称性的结果，因为 $SU(2)$ 群的不可约表示是 $(N+1)$ 维。

可见这些附加的运动常数能结合在一起构成群论的骨架，用它来求解物理问题远较从 Schrödinger 方程的直接求解深刻。有趣的是这些运动常数对坐标的置换不是对称的就是反对称的。

三维各向同性谐振子可以用类似的方法处理。其 Hamilton 算符是

$$\hat{H} = \frac{1}{2} (\hat{p}_1^2 + \hat{q}_1^2 + \hat{p}_2^2 + \hat{q}_2^2 + \hat{p}_3^2 + \hat{q}_3^2) \quad (10.1.15)$$

与二维情况相似，我们引进运动常数

$$\begin{aligned}
\hat{X}_1 &= \frac{i}{2} (\hat{p}_1^2 + \hat{q}_1^2 - \hat{p}_2^2 - \hat{q}_2^2) & \hat{X}_4 &= i(\hat{q}_1 \hat{p}_2 - \hat{q}_2 \hat{p}_1) \\
\hat{X}_7 &= -i(\hat{p}_1 \hat{p}_2 + \hat{q}_1 \hat{q}_2) & \hat{X}_2 &= \frac{i}{2} (\hat{p}_2^2 + \hat{q}_2^2 - \hat{p}_3^2 - \hat{q}_3^2) \\
\hat{X}_3 &= i(\hat{q}_3 \hat{p}_1 - \hat{q}_1 \hat{p}_3) & \hat{X}_5 &= i(\hat{q}_2 \hat{p}_3 - \hat{q}_3 \hat{p}_2) \\
\hat{X}_6 &= -i(\hat{p}_3 \hat{p}_1 + \hat{q}_3 \hat{q}_1) & \hat{X}_8 &= -i(\hat{p}_2 \hat{p}_3 + \hat{q}_2 \hat{q}_3)
\end{aligned} \tag{10.1.16}$$

上述符号是通过同 9.7 节相比的办法引进的。不难证明,这些运动常数满足 $SU(3)$ 李代数的对易关系。因此三维各向同性谐振子的对称群绝不是 $R(3)$ 而是较高的群 $SU(3)$ 。利用式 (9.7.6), $SU(3)$ 的 Casimir 算符可以写成下式

$$\begin{aligned}
-9 \hat{C} &= \hat{X}_1^2 - \hat{X}_1 \hat{X}_2 + \hat{X}_2^2 + \frac{3}{4} (\hat{X}_3^2 + \hat{X}_4^2 + \hat{X}_5^2 \\
&\quad + \hat{X}_6^2 + \hat{X}_7^2 + \hat{X}_8^2)
\end{aligned}$$

现将 (10.1.16) 式代入此式并归并同类项。利用 (10.1.15) 式可求得 \hat{C} 对 \hat{H} 的函数关系是

$$36 \hat{C} = 4 \hat{H}^2 - 9 \tag{10.1.17}$$

根据 (9.7.9) 式,可得出由下式给定的能级

$$4(n^2 + m^2 + nm) + 12(n + m) = 4E^2 - 9 \tag{10.1.18}$$

在这点上我们把不可约表示的李代数描述方法与不可约张量法相比,同时不难发现标记为 (nm) 的不可约表示与分割 $[n + mm]$ 相联系。由于此 Hamilton 算符是全对称的,由此得出,在这种情况下本征函数是全对称的,因而我们必须摒弃所有 $m \neq 0$ 的那些表示 (nm) 。不可约表示 $(n0)$ 具有置换对称 $[n]$, 而且形成这个不可约表示的函数是全对称的。根据 (10.1.18) 式,现可将能级写为

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \left(n_1 + n_2 + n_3 + \frac{3}{2} \right) = \left(n + \frac{3}{2} \right) \tag{10.1.19}$$

此处 n 是非负整数。从 (9.7.7) 式求得第 n 个能级的简并度是

$$\omega_n = \frac{1}{2}(n+1)(n+2) \quad (10.1.20)$$

10.2 刚性转子

非常容易求出这种体系的能级及其简并度。其 Hamilton 算符在合适的单位中是

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \hat{J}^2 \quad (10.2.1)$$

此处 \hat{J}^2 是轨道角动量的平方。根据 9.5 节, 有

$$\hat{H} = \hat{C} \quad (10.2.2)$$

利用 (9.5.17) 式求得能级为

$$E_J = \frac{1}{2} J(J+1) \quad (10.2.3)$$

简并度就是 $\omega_J = (2J+1)$ 。 \hat{H} 的对称群显然是 $R(3)$, 所以 J 仅限于取非负整数值。

10.3 氢原子

电子对电荷为 Z 的原子核的非相对论性运动, 当采用原子单位时, 其 Hamilton 算符为

$$\hat{H} = \frac{1}{2} \hat{p}^2 - \frac{Z}{r} \quad (10.3.1)$$

式中 $\hat{p}^2 = \hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2$ 。

利用李群的理论而不必求助于 Schrödinger 方程就可以求其能级和简并度并给以解释, 在量子力学的骨架中, 所要讨论的基本向量算符是 $\hat{\mathbf{r}}$ 和 $\hat{\mathbf{p}}$, 此处

$$\hat{\mathbf{p}} = -i\nabla$$

角动量算符由下式给出

$$\hat{\mathbf{l}} = \hat{\mathbf{r}} \wedge \hat{\mathbf{p}} = -i\hbar \nabla$$

并且由于 $[\hat{H}, \hat{\mathbf{l}}] = 0$, 因此角动量是一个运动常数. 在试图求出其它别的运动常数时, 自然地导致要讨论形式为 $\hat{\mathbf{p}} \wedge \hat{\mathbf{l}}$ 和 $\hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{p}}$ 的两个算符, 至少在开始是这样. 造出这些算符的分量与 \hat{H} 的对易子(一个使人腻烦的计算), 可以看到下面的量是运动常数(见 Hermann, 1966)

$$\hat{\mathbf{R}} = \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{l}} \wedge \hat{\mathbf{p}} - \hat{\mathbf{p}} \wedge \hat{\mathbf{l}}) + \frac{Z\hat{\mathbf{r}}}{r} \quad (10.3.2)$$

这称为 Runge-Lenz 向量. 它可以改写成

$$\hat{\mathbf{R}} = \frac{Z\hat{\mathbf{r}}}{r} - \hat{\mathbf{r}}\hat{p}^2 + \hat{\mathbf{p}}(\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}})$$

或

$$\hat{\mathbf{R}} = \hat{\mathbf{p}}(\hat{\mathbf{r}} \cdot \hat{\mathbf{p}}) - 2\hat{\mathbf{r}}\hat{H} - \frac{Z\hat{\mathbf{r}}}{r}$$

的形式. 算符 \hat{R}_x , \hat{R}_y 和 \hat{R}_z 满足如下的对易关系:

$$\begin{aligned} [\hat{R}_x, \hat{R}_y] &= -2i\hbar\hat{l}_z, & [\hat{R}_y, \hat{R}_z] &= -2i\hbar\hat{l}_x, \\ [\hat{R}_z, \hat{R}_x] &= -2i\hbar\hat{l}_y, \end{aligned} \quad (10.3.3)$$

若只求束缚态, 则 \hat{H} 是负的有限数. 由于 \hat{H} 与 $\hat{\mathbf{R}}$ 对易, 可把上面的对易关系重新写成如下形式:

$$\begin{aligned} \left[\frac{i\hat{R}_x}{\sqrt{-2\hat{H}}}, \frac{i\hat{R}_y}{\sqrt{-2\hat{H}}} \right] &= -i\hat{l}_z \\ \left[\frac{i\hat{R}_y}{\sqrt{-2\hat{H}}}, \frac{i\hat{R}_z}{\sqrt{-2\hat{H}}} \right] &= -i\hat{l}_x \\ \left[\frac{i\hat{R}_z}{\sqrt{-2\hat{H}}}, \frac{i\hat{R}_x}{\sqrt{-2\hat{H}}} \right] &= -i\hat{l}_y \end{aligned} \quad (10.3.4)$$

现写出

$$\begin{aligned} \hat{A}_1 &= -i\hat{L}_x & \hat{A}_2 &= -i\hat{L}_y & \hat{A}_3 &= -i\hat{L}_z \\ \hat{B}_1 &= \frac{i\hat{R}_x}{\sqrt{-2\hat{H}}} & \hat{B}_2 &= \frac{i\hat{R}_y}{\sqrt{-2\hat{H}}} & \hat{B}_3 &= \frac{i\hat{R}_z}{\sqrt{-2\hat{H}}} \end{aligned} \quad (10.3.5)$$

这六个算符满足的对易关系与(9.6.3)式相同,由此得知氢原子的对称群不是 $R(3)$ 而是较高的群 $R(4)$. 根据 9.6 节, $R(4)$ 的 Casimir 算符可以写为

$$\hat{C} = -\frac{1}{4} (\hat{A}_1^2 + \hat{A}_2^2 + \hat{A}_3^2 + \hat{B}_1^2 + \hat{B}_2^2 + \hat{B}_3^2)$$

并且从(10.3.5)式,此式可转换为

$$\hat{C} = \frac{1}{4} \left(\hat{p}^2 - \frac{\hat{R}^2}{2\hat{H}} \right) \quad (10.3.6)$$

通过直接计算可以证明

$$\hat{R}^2 = 2\hat{H}\hat{p}^2 + 2\hat{H} + Z^2$$

且 Casimir 算符变为

$$\hat{C} = -\frac{Z^2}{8\hat{H}} - \frac{1}{4} \quad (10.3.7)$$

利用(9.6.20)式,可求得能级为

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} \quad (10.3.8)$$

其简并度可从(9.6.10)式求得,其中 $j_1 = j_2 = j$, 结果是

$$\omega_n = (2j + 1)^2 = n^2 \quad (10.3.9)$$

现在我们看到,氢原子的本征函数形成 $R(4)$ 的不可约表示. 这些不可约表示具有 (jj) 形式,这里 j 是非负整数或半整数. 若利用 $R(3)$ 子群标记能级,则本征函数形成可约表示. 从(9.6.14)式可得出

$$(jj) \rightarrow (0) \oplus (1) \oplus (2) \oplus \cdots \oplus (2j) \quad (10.3.10)$$

用这些结果可造出表 28. 这样就解释了氢原子能级的所谓偶然简并,并且给主量子数 n 以群论的意义. $R(4)$ 和 $R(3)$

的不可约表示可用来完全确定本征函数。因此本征函数 $\phi[(jj)(J)M]$ 形成 $R(4)$ 的不可约表示 (jj) ，并且属于 $R(3)$ 的不可约表示 (J) 的第 M 行。主量子数是 $n = 2j + 1$ ，角量子数 J ，而磁量子数是 M 。

表 28

$R(4)$ 的不可约表示	$R(3)$ 的不可约表示
$(0\ 0)$	s
$(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$	$s \oplus p$
$(1\ 1)$	$s \oplus p \oplus d$
$(\frac{3}{2}\ \frac{3}{2})$	$s \oplus p \oplus d \oplus f$

参 考 文 献

- [1] Hermann, R. (1966), "Lie Groups for Physicists", Benjamin, Chapter 1b.

第十一章 旋量和双值群

11.1 旋量的概念

在群论对原子和分子体系的许多应用中,显然需要考虑自旋函数 α 和 β . 根据 (9.5.11) 式我们看到 α 和 β 可以作为 $SU(2)$ 群的二维不可约表示 $\left(\frac{1}{2}\right)$ 的基. 由于 $SU(2)$ 与旋转双值群 $R^*(3)$ 同构,可知 (α, β) 形成 $R^*(3)$ 的不可约表示 $\left(\frac{1}{2}\right)$. 既然 $\left(\frac{1}{2}\right)$ 不是 $R(3)$ 的表示,由此得出,自旋函数不形成 $R(3)$ 任意表示的基. 在这方面基 (α, β) 的行为与按照 $R^*(3)$ 的不可约表示 (1) [它也是 $R(3)$ 的一种表示] 变换的基 (x, y, z) 很不相同. 由于这个原因,习惯上人们把函数 (α, β) 称为基本旋量 (elementary spinor) 或者称为三维 Euclid 空间中一秩旋量.

一般说来,当 j 是半奇整数时, $R^*(3)$ 不可约表示 (j) 的 $(2j+1)$ 个基函数构成三维 Euclid 空间中 $2j$ 秩旋量的分量. 当 $j=l$ 是整数时, $R^*(3)$ 的不可约表示 (l) 与 $R(3)$ 的不可约表示相符,而 $(2l+1)$ 个基函数构成对于 $R(3)$ 为 l 秩的张量分量.

若要讨论自由原子或离子的性质并欲把电子自旋效应考虑进去,显然,必须把对称群 $R(3)$ 改换为双值群 $R^*(3)$. 同样,若讨论一个对称群为 \mathcal{G} 的分子,并欲将自旋效应考虑进去时,那么必须用 $R^*(3)$ 的子群 \mathcal{G}^* 来代替 \mathcal{G} . 此群 \mathcal{G}^* 称为分子对称双值群. 从 \mathcal{G} 造出 \mathcal{G}^* 的方法与从 $R(3)$ 造出 $R^*(3)$ 是完全一样的 (参看 9.5 节). 由于 $R(3)$ 包括全部真

旋转,因此,若 \mathcal{G} 是由 $\{R_1, R_2, \dots, R_g\}$ 给定的 $R(3)$ 的有限子群,则 \mathcal{G}^* 的元素 $\{R_1, R_2, \dots, R_g, QR_1, QR_2, \dots, QR_g\}$,其中 Q 为绕任何轴旋转 2π . 因此双值群 \mathcal{G}^* 的元素为 \mathcal{G} 的二倍,且只绕轴旋转 4π 后才回复到原来位置.

可以应用上述方法使之扩展为双值群的分子对称群是真旋转群 \mathcal{C}_n , \mathcal{D}_n 和 \mathcal{O} . 然而,若采用表2和3所示的结果,显然可以求得所有的分子对称双值群.

11.2 双值群 \mathcal{C}_n^*

群 \mathcal{C}_n^* 是由

$$\mathcal{C}_n^* = \{E, C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}, Q, QC_n, \dots, QC_n^{n-1}\}$$

给定,此处 $Q = C_n^n$. 它是 $2n$ 阶的循环群,并由此得出,存在 $2n$ 个一维的不可约表示. 由于 $C_n^{2n} = E$,所以元素 C_n 的特征标 $\chi(C_n)$ 为

$$\chi(C_n) = e^{m\pi i/n} \quad m = 1, 2, \dots, 2n \quad (11.2.1)$$

对于 \mathcal{C}_2^* 群,根据(11.2.1)式,容易求得如下特征标表,表示 Γ_1 和 Γ_2 当然也是 \mathcal{C}_2 的表示,并且正是这样它们可以分别标记为 A 和 B . 复共轭表示 Γ_3 和 Γ_4 可组合而形成单独的二维表示 Γ .

$$\Gamma = \Gamma_3 \oplus \Gamma_4 \quad (11.2.2)$$

\mathcal{C}_2^*	E	C_2	Q	QC_2
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	1	-1	1	-1
Γ_3	1	i	-1	$-i$
Γ_4	1	$-i$	-1	i

双值群 \mathcal{G}^* 不可约表示(它不能也是 \mathcal{G} 的表示)的标记法,在很大程度上仍没有标准化. 标记的方法之一是保留如

下的符号

$$\Gamma = A, B, E, T, U, V$$

此符号是描述不可约表示的维数,然后,附加下标 i 来标记 Γ 以指明 $SU(2)$ 的不可约表示 (j) ,它在进行如下转变时

$$SU(2) \rightarrow \mathcal{G}^*$$

首先给出 \mathcal{G}^* 的已知不可约表示,

附加标记 i 可以由考察关系式 (9.5.15) 所给定的特征标

$$\chi^{(j)}(C_n^m) = \frac{\sin \left[\left(j + \frac{1}{2} \right) \frac{2\pi m}{n} \right]}{\sin \left(\frac{\pi m}{n} \right)} \quad (11.2.3)$$

来完成. 因此,对于群 \mathcal{G}_2^* 而言,当 $j = \frac{1}{2}$ 时,其结果为

$$\chi^{(\frac{1}{2})}(C_2) = \frac{\sin \pi}{\sin \pi/2} = 0$$

$$\chi^{(\frac{1}{2})}(Q) = \chi^{(\frac{1}{2})}(C_2^2) = \frac{\sin 2\pi}{\sin \pi} = 2 \cos \pi = -2$$

所以 (11.2.2) 式的表示 Γ 可以用符号 $E_{\frac{1}{2}}$ 来标记. 特征标表现在可以写成如下形式

\mathcal{G}_2^*	E	C_2	Q	QC_2
$A; Z$	1	1	1	1
$B; x, y$	1	-1	1	-1
$E_{\frac{1}{2}}; (\alpha, \beta)$	2	0	-2	0

若用关系式 (11.2.1) 并结合复共轭不可约表示, 不难求得如下所示的 \mathcal{G}_2^* 特征标表

\mathcal{C}_3^*	E	C_3	C_3^2	Q	QC_3	QC_3^2
A	1	1	1	1	1	1
E	2	-1	-1	2	-1	-1
Γ_1	1	-1	1	-1	1	-1
Γ_2	2	1	-1	-2	-1	1

为了标记 Γ_1 和 Γ_2 , 应用关系式 (11.2.3) 和 (3.4.7). 结果得出分支规则

$$\left(\frac{1}{2}\right) \rightarrow \Gamma_2$$

$$\left(\frac{3}{2}\right) \rightarrow 2\Gamma_1 \oplus \Gamma_2$$

因此我们用 $E_{\frac{1}{2}}$ 来标记 Γ_2 并用 $B_{\frac{1}{2}}$ 来标记 Γ_1 .

11.3 双值群 \mathcal{D}_n^*

\mathcal{D}_n^* 群是 $R^*(3)$ 的一个子群, 它由八个元素

$$E, C_2(X), C_2(Y), C_2(Z), Q, QC_2(X), \\ QC_2(Y), QC_2(Z)$$

组成. 这八个元素可以用以下八个么模酉矩阵来描述

$$\begin{aligned} E &= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} & Q &= \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \\ C_2(X) &= \begin{bmatrix} 0 & i \\ i & 0 \end{bmatrix} & QC_2(X) &= \begin{bmatrix} 0 & -i \\ -i & 0 \end{bmatrix} \\ C_2(Y) &= \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} & QC_2(Y) &= \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \\ C_2(Z) &= \begin{bmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{bmatrix} & QC_2(Z) &= \begin{bmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (11.3.1)$$

上面八个式子是从 (9.5.8) 式取 $\omega = \pi$ 直接得出的. 从这些

矩阵不难证明, \mathcal{D}_2^* 群不同于 \mathcal{D}_2 , 它不是 Abcl 群. 此外, 可以看到

$$C_2(X) = C_2(Y) = C_2(Z) = Q \quad Q^2 = E$$

因此 Q 可视为绕任意轴旋转 2π . 由此得出 \mathcal{D}_2^* 可视为旋转群, 在这里需绕任意轴旋转 4π 以便回复到原来的位置.

利用矩阵 (11.3.1), 很容易证明 \mathcal{D}_2^* 中有五类共轭元素, 即

$$\{E\}; \{Q\}; \{C_2(X), QC_2(X)\}; \{C_2(Y), QC_2(Y)\}; \\ \{C_2(Z), QC_2(Z)\}$$

因此 \mathcal{D}_2^* 允许五个不可约表示. 这些不可约表示的四个是我们已知的. 它们是 \mathcal{D}_2 的不可约表示, 其中 E 和 Q 的矩阵是相同的. 若利用 (3.4.1) 式可以看到, 还要求出单一二维不可约表示. 这个二维不可约表示当然正好是由基本旋量 (α, β) 所形成的表示 $E_{\frac{1}{2}}$. 因此它是由 (11.3.1) 式所给定.

\mathcal{D}_3^* , \mathcal{D}_4^* 和 \mathcal{D}_6^* 的特征标表已在 Hamermesh (1962) 书中列出.

11.4 八面体双值群 \mathcal{O}^*

$R^*(3)$ 的这个重要子群是由 48 个元素 $\{R, QR\}$ 组成的, 其中 R 取遍八面体群 \mathcal{O} 的 24 个元素. 此处 Q 是绕任何轴旋转 2π , 且 $Q^2 = E$.

就 \mathcal{O}^* 的不可约表示说来, 我们已知其中五个, 它们是 \mathcal{O} 群的不可约表示 A_1, A_2, E, T_1 和 T_2 , 在 \mathcal{O} 群 E 和 Q 被指定为同一矩阵. 为了求出那些不是 \mathcal{O} 表示的 \mathcal{O}^* 不可约表示, 可采用如下方法. 在讨论 $R(3)$ 群时曾提到, 在一个给定的不可约表示 (l) 中旋转的特征标与旋转轴无关. 当讨论 $R(3)$ 的子群 \mathcal{O} 时, 一般说来, 上述的断定仅对那些 \mathcal{O} 的表示也是 $R(3)$ 不可约表示才成立. 于是 $R(3)$ 的不可约

表示(1)给出 \mathcal{O} 的不可约表示 T_1 , 而且在 T_1 中旋转的特征标与旋转轴有关. 同样地, $R(3)$ 的不可约表示(2)给出 \mathcal{O} 的可约表示 $E \oplus T_2$, 而且 $E \oplus T_2$ 中旋转的特征标与旋转轴无关. 从(9.5.15)式可以看到, 对于双值群 $R^*(3)$ 及其子群有相同的结果.

现在来讨论由基 Δ 旋量 (α, β) 诱导出的 \mathcal{O}^* 的表示 Γ . 元素 C_n^m 的特征标 $\chi^{(\Gamma)}$, 由(9.5.8)式给定为

$$\chi^{(\Gamma)}(C_n^m) = 2 \cos\left(\frac{m\pi}{n}\right)$$

利用这些结果求得如下一组特征标

R	E	$8C_3$	$6C_2'$	$6C_4$	$3C_2$	\mathcal{O}	$8QC_3$	$6QC_2'$	$6QC_4$	$3QC_2$
$\chi^{(\Gamma)}(R)$	2	1	0	$\sqrt{2}$	0	-2	-1	0	$-\sqrt{2}$	0

既然

$$\sum_R |\chi^{(\Gamma)}(R)|^2 = 48$$

由此得出 Γ 是 \mathcal{O}^* 的一个二维不可约表示.

若建立直积

$$\Gamma' = A_2 \otimes \Gamma$$

则立刻得到 \mathcal{O}^* 的另一个二维不可约表示, 它的特征标为

R	E	$8C_3$	$6C_2'$	$6C_4$	$3C_2$	\mathcal{O}	$8QC_3$	$6QC_2'$	$6QC_4$	$3QC_2$
$\chi^{(\Gamma')}(R)$	2	1	0	$-\sqrt{2}$	0	-2	-1	0	$\sqrt{2}$	0

到此为止, 已得出 \mathcal{O}^* 的七个不可约表示. 它们是

IR	A_1	A_2	E	T_1	T_2	Γ	Γ'
维数	1	1	2	3	3	2	2

根据(3.4.1)式, 有

$$1 + 1 + 4 + 9 + 9 + 4 + 4 = 32$$

$$= 48 - (x_1^2 + x_2^2 + \cdots + x_p^2)$$

其中

$$x_1^2 + x_2^2 + \cdots + x_p^2 = 16 \quad (11.4.1)$$

方程(11.4.1)允许有若干整数解,其中最简单的是

$$x_1 = 4 \quad x_2 = x_3 = \cdots = x_p = 0$$

可以通过取直积如 $E \otimes \Gamma$ 造出一个四维的表示. 若写 $\Gamma'' = E \otimes \Gamma$, 则容易求出一组特征标

R	E	$8C_3$	$6C_2'$	$6C_4$	$3C_2$	Q	$8QC_3$	$6QC_2'$	$6QC_4$	$3QC_2$
$\chi^{(\Gamma'')}(R)$	4	-1	0	0	0	-4	1	0	0	0

由于

$$\sum_R |\chi^{(\Gamma'')}(R)|^2 = 48$$

由此得出 Γ'' 是 \mathcal{O}^* 的一个四维不可约表示,并且现在已经获得这个双值群的所有不可约表示.

为了标记不可约表示 Γ , Γ' 和 Γ'' , 可利用 (11.2.3), (3.4.7) 式和上面所列的特征标. 由此容易导出分支规则

$$\left(\frac{1}{2}\right) \rightarrow \Gamma$$

$$\left(\frac{3}{2}\right) \rightarrow \Gamma''$$

$$\left(\frac{5}{2}\right) \rightarrow \Gamma' \oplus \Gamma''$$

并且由此可用 $E_{\frac{1}{2}}$ 标记 Γ , 用 $E_{\frac{3}{2}}$ 标记 Γ' 和用 $U_{\frac{5}{2}}$ 标记 Γ'' .

既然有八个不可约表示,因而必有八类的共轭元素. 由于在所有不可约表示中共轭类的诸元素具有相同的特征标,因此容易导出 \mathcal{O}^* 中的八个类是

$$\{E\}; \{Q\}; \{8C_3\}; \{8QC_3\}; \{6C_4\}; \{6QC_4\};$$

$$\{6C_1', 6QC_1'\} = \{3C_2, 3QC_2\}$$

\mathcal{O}^* 的特征标表示于表 29.

表 29 \mathcal{O}^* 的特征标表

\mathcal{O}^*	E	$8C_4$	$\{3C_2, 3QC_2\}$	$\{6C_2', 6QC_1'\}$	$6C_4$	\mathcal{O}	$8QC_2$	$6QC_4$
A_1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1	1	1	-1
E	2	-1	2	0	0	2	-1	0
T_1	3	0	-1	-1	1	3	0	1
T_2	3	0	1	1	-1	3	0	1
$E_{1/2}$	2	1	0	0	$\sqrt{2}$	-2	-1	$-\sqrt{2}$
$E_{3/2}$	2	1	0	0	$-\sqrt{2}$	-2	-1	$\sqrt{2}$
$U_{3/2}$	4	-1	0	0	0	-4	1	0

参 考 文 献

- [1] Hamermesh, M. (1962), "Group Theory and its Application to Physical Problems", Addison-Wesley, Chapter 9.

第十二章 直积和偶合系数

12.1 引言

在群论方法的应用中最强有力和最精致的概念之一是两个不可约表示的直积 (Kronecker 乘积)。在 5.2 节中曾经定义过群 G 的两个表示的直积。在 5.3 节中讨论过如何应用直积以推导选择定则。在 6.7 节中, 讨论了对称群 S_n 里一种特别重要的直积。不可约张量法(见第八章)则完全依赖于直积的应用。

最著名的直积分解是与 $SU(2)$ 或 $R^*(3)$ 群有关的分解。这种分解称为 Clebsch-Gordan 定理, 并且它同量子力学中的角动量理论密切相关。

12.2 两个角动量的偶合

众所周知, 在量子力学中轨道角动量的分量 l_x , l_y 和 l_z 满足如下对易关系

$$[l_x, l_y] = i\hbar l_z \quad [l_y, l_z] = i\hbar l_x \quad [l_z, l_x] = i\hbar l_y \quad (12.2.1)$$

算符 S_x , S_y , S_z 对电子自旋的分量是不能表达为解释形式的。在电子自旋的 Pauli 理论中, 假设电子自旋具有 $\frac{1}{2}$ 原子单位的内禀角动量, 据此, S_x , S_y 和 S_z 可由如下的对易关系来定义

$$[S_x, S_y] = i\hbar S_z \quad [S_y, S_z] = i\hbar S_x \quad [S_z, S_x] = i\hbar S_y \quad (12.2.2)$$

现在可以把 (12.2.1) 和 (12.2.2) 式加以推广, 如令 $j = (j_x,$

j_y, j_z 代表由

$$[j_x, j_y] = i\hbar j_z \quad [j_y, j_z] = i\hbar j_x \quad [j_z, j_x] = i\hbar j_y, \quad (12.2.3)$$

所定义的任意属于力学角动量。对易关系 (12.2.3) 定义 $SU(2)$ 的李代数 A_1 (见 9.5 节), 据此量子力学角动量 j 的可能值为

$$j = 0, \quad \frac{1}{2}, \quad 1, \quad \frac{3}{2}, \quad 2, \quad \dots$$

前已指出, 对应于整数值 $j = l$ 的轨道角动量本征态 $|l, m\rangle$ 形成 $R(3)$ 或 $R^*(3)$ 不可约表示 (l) 的基。根据 11.1 节, 对应于 $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots$ 的角动量本征态 $|j, m\rangle$ 形成 $SU(2)$ 或 $R^*(3)$ 的不可约表示 (j) 的基, 但它们都不构成 $R(3)$ 任意表示的基。

现在讨论两组本征态 $|j_1, m_1\rangle$ 和 $|j_2, m_2\rangle$, 它们分别生成 $R^*(3)$ 群的不可约表示 (j_1) 和 (j_2), $(2j_1 + 1) \times (2j_2 + 1)$ 个态 $|j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle$ 的集合构成直积表示 $(j) = (j_1) \otimes (j_2)$ 的基。根据 (9.5.16) 可得 Clebsch-Gordan 定理。

$$(j) = (j_1) \otimes (j_2) \\ = (j_1 + j_2) \oplus (j_1 + j_2 - 1) \oplus \dots \oplus (|j_1 - j_2|) \quad (12.2.4)$$

并由此得出刃 $|j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle$ 的表示空间是可约化为子空间的直和。其中每一个子空间是 $R^*(3)$ 的不可约表示 (j) 的表示空间, 这里 (j) 由 (12.2.4) 给定。为了方便起见, 用 $|j_1, j_2, j, m\rangle$ 表示形成着不可约表示 (j) 的刃。用物理语言来讲, 上述的过程称为两个角动量的偶合 (或相加), 且算符 \hat{j} 定义为

$$\hat{j} = \hat{j}_1 + \hat{j}_2$$

称为 \hat{j}_1 和 \hat{j}_2 的合成 (或和)。

由于 $|j_1, m_1\rangle|j_2, m_2\rangle$ 和 $|j_1, j_2, j, m\rangle$ 仅为表示 $(j) \Rightarrow (j_1) \otimes (j_2)$ 的两组不同基函数, 由此得出, 它们是线性相关的, 亦即

$$|j_1, j_2, j, m\rangle = \sum_{m_1, m_2} c_{m_1 m_2} |j_1 m_1\rangle |j_2, m_2\rangle \quad (12.2.5)$$

系数 $c_{m_1 m_2}$ 为可以约化表示空间 $|j_1, m_1\rangle|j_2, m_2\rangle$ 的矩阵的元素 (见 Yutsis, Levison 和 Vanagas, 1962). 根据 9.4 节, 则有 (其中 $\hat{j} = \sqrt{2} \hat{A}$)

$$\hat{j}_z |j, m\rangle = m |j, m\rangle$$

现因 $\hat{j}_z = \hat{j}_{1z} + \hat{j}_{2z}$, 故从 (12.2.5) 容易得出

$$m = m_1 + m_2$$

系数 $c_{m_1 m_2}$ 称为偶合系数. 对于 $R^*(3)$ 群这些系数常称为 Clebsch-Gordan 系数, 其完整式为

$$c_{m_1 m_2} = (j_1 m_1 j_2 m_2 | j m)$$

因此得到

$$\begin{aligned} & |j_1, j_2, j, m\rangle \\ &= \sum_{m_1 + m_2 = m} (j_1 m_1 j_2 m_2 | j m) |j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle \end{aligned} \quad (12.2.6)$$

由于集合 $|j, m\rangle$ 和 $|j_1, m_1\rangle|j_2, m_2\rangle$ 都是正交归一化的, 所以变换 (12.2.6) 是酉的. 通过适当的选择归一化因子 (见 Wigner, 1965), 可以证明 $(j_1 m_1 j_2 m_2 | j m)$ 可取实数. 变换亦即 (12.2.6) 式的逆变换, 现在可写成

$$|j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle = \sum_{j, m} (j_1 m_1 j_2 m_2 | j m) |j_1, j_2, j, m\rangle \quad (12.2.7)$$

为了计算系数 $(j_1 m_1 j_2 m_2 | j m)$ 可利用李代数 A_1 标准基的关系. 由于 A_1 和 B_1 同构, 根据 (9.4.21) 和 (9.4.18) 式上述的标准基关系是

$$\hat{j}_{\pm}|j, m\rangle = \sqrt{j(j+1) - m(m\pm 1)}|j, m\pm 1\rangle \quad (12.2.8)$$

此处 $\hat{j}_{\pm} = 2\hat{E}_{\pm\alpha}$ [见 (9.4.13)]。作为一个例子, 我们讨论下面的情况

$$|1, 2, 2, 2\rangle \\ = (1022|22)|1, 0\rangle|2, 2\rangle + (1121|22)|1, 1\rangle|2, 1\rangle$$

我们得到

$$\begin{aligned} \hat{j}_{+}|1, 2, 2, 2\rangle &= 0 \\ &= (1022|22)[\hat{j}_{1+}|1, 0\rangle|2, 2\rangle + |1, 0\rangle(\hat{j}_{2+}|2, 2\rangle)] \\ &\quad + (1121|22)[\hat{j}_{1+}|1, 1\rangle|2, 1\rangle + |1, 1\rangle(\hat{j}_{2+}|2, 1\rangle)] \end{aligned}$$

现在 $\hat{j}_{1+}|1, 1\rangle = \hat{j}_{2+}|2, 2\rangle = 0$, 利用 (12.2.8), 可求得

$$0 = \sqrt{2}[(1022|22) + \sqrt{2}(1121|22)]|1, 1\rangle|2, 2\rangle$$

及

$$(1022|22) = -\sqrt{2}(1121|22)$$

归一化条件是

$$(1022|22)^2 + (1121|22)^2 = 1$$

因此求得

$$(1121|22) = +\frac{1}{\sqrt{3}} \quad (1022|22) = -\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}$$

上述例子所阐明的方法可以应用于一般情况, 并且求得下式所示的 Clebsch-Gordan 系数(见 Judd, 1963)

$$\begin{aligned} &(j_1 m_1 j_2 m_2 | j m) \\ &= \delta_{m_1+m_2, m} \left\{ [(2j+1)(j_1+j_2-j)! (j_1-m_1)! (j_2-m_2)! (j+m)! (j-m)! / [(j_1+j_2+j+1)! (j+j_1-j_2)! (j+j_2-j_1)! (j_1+m_1)! (j_2+m_2)!]] \right\}^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

$$\times \sum_x (-1)^{j_1 - m_1 - x} \\ \times \frac{(j_1 + m_1 + x)! (j_2 + j - m_1 - x)!}{x! (j - m - x)! (j_1 - m_1 - x)! (j_2 - j + m_1 + x)!} \quad (12.2.9)$$

一个极为有用的结果利用 (12.2.9) 式可直接导出, 这就是

$$(j_2 m_2 j_1 m_1 | j m) = (-1)^{j_1 + j_2 - j} (j_1 m_1 j_2 m_2 | j m) \quad (12.2.10)$$

另一个有用的结果则依赖于耦合系数矩阵的酉性质。因而有

$$|j_1, j_2, j, m\rangle = \sum_{m_1, m_2} (j_1 m_1 j_2 m_2 | j m) |j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle$$

并且由于耦合系数可取为实数, 所以又可以求得

$$\langle j_1, j_2, j', m' | = \sum_{m'_1, m'_2} \langle j_1 m'_1 j_2 m'_2 | j' m' \rangle \langle j_1, m'_1 | \langle j_2, m'_2 |$$

由于角动量本征态是正交归一化的, 因此得出

$$\begin{aligned} \langle j_1, j_2, j', m' | j_1, j_2, j, m \rangle &= \delta_{j j'} \delta_{m m'} \\ &= \sum_{m_1, m_2} \sum_{m'_1, m'_2} (j_1 m'_1 j_2 m'_2 | j' m') \\ &\quad \times (j_1 m_1 j_2 m_2 | j m) \langle j_1, m'_1 | j_1, m_1 \rangle \langle j_2, m'_2 | j_2, m_2 \rangle \end{aligned}$$

上式显然约化为

$$\sum_{m_1, m_2} (j_1 m_1 j_2 m_2 | j' m') (j_1 m_1 j_2 m_2 | j m) = \delta_{j j'} \delta_{m m'} \quad (12.2.11)$$

为了某些目的, 用 $3j$ 符号来代替 Clebsch-Gordan 系数更为方便。 $3j$ 符号定义为

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \frac{(-1)^{j_1 - j_2 - m_3}}{\sqrt{2j_3 + 1}} (j_1 m_1 j_2 m_2 | j_3 - m_3) \quad (12.2.12)$$

可以证明列的偶置换保持 $3j$ 符号的数值不变, 而列的奇数置

换则要引进一个相因子 $(-1)^{i_1+i_2+i_3}$, 即

$$\begin{pmatrix} j_2 & j_1 & j_3 \\ m_2 & m_1 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{i_1+i_2+i_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \quad (12.2.13)$$

3j 符号的其它性质可参考 Judd (1963) 的专著。

12.3 表示的偶合

在这一节中将讨论一个有限分子对称群 \mathcal{G} 中类似于轨道角动量的偶合。在这种情况下电子的轨道角动量是被“猝灭”的。因此作为标记各种电子状态的 \mathcal{G} 的不可约表示不再具有角动量直接的物理意义, 象球对称中出现的那样。

下面将只限于讨论象 $R^*(3)$ 那样一些简单可约的分子对称群 \mathcal{G} 。简单可约群是指:

(a) 如果 R 是在 \mathcal{G} 中, 则对于所有的 R , 元素 R 和 R^{-1} 属于同一类。

(b) \mathcal{G} 的任意两个不可约表示 Γ_1 和 Γ_2 的直积, 在其分解过程中 \mathcal{G} 的每一个不可约表示 Γ 出现的次数不大于 1。因此, 若

$$\Gamma_1 \otimes \Gamma_2 = \sum_i^{\oplus} c_i \Gamma_i$$

则对于所有的 i , 可有 $c_i = 0$ 或 $c_i = 1$ 。

许多分子对称群 \mathcal{G} 是简单可约的, 但大多数分子对称双值群 \mathcal{G}^* 则不是。虽然可以解除简单可约群这一限制 (见 McWeeny, 1963), 但是当这样做的时候在偶合系数当中绝大部分固有的对称性将消失。

可以证明假若 \mathcal{G} 是有限群, 则它的表示属于下述三类之一。这三类是 (见 Wigner, 1965; Hamermesh, 1962):

第 I 类 表示等价于实表示, 这种表示称为整数表示。

第 II 类 表示不等价于实表示, 但等价于它的复共轭。这

种表示称为半整数表示。

第 III 类 表示不等价于它的复共轭。可以进一步证明简单可约群不具有第 III 类的表示。

对于简单的可约群, (12.2.6) 的类似式可写为

$$|\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma, M\rangle = \sum_{M_1, M_2} (\Gamma_1 M_1 \Gamma_2 M_2 | \Gamma M) |\Gamma_1, M_1\rangle |\Gamma_2, M_2\rangle \quad (12.3.1)$$

系数 $(\Gamma_1 M_1 \Gamma_2 M_2 | \Gamma M)$ 称为 \mathscr{G} 的偶合常数, 并且仅当 $\Gamma_1 \otimes \Gamma_2$ 中包含 Γ 时, 这些系数才不为零。在 (12.3.1) 中 M 是用米标记标准的不可约表示的行, 并且对所有的标准基函数求和。一组成元 (generator) 对标准基函数的作用可用来确定 \mathscr{G} 的不可约表示的一组标准基关系。 \mathscr{G} 的这组标准基关系式类似于原子结构中的 (12.2.8) 式。一旦当群 \mathscr{G} 确定后, 就可以通过标准基关系式的讨论来计算偶合常数。

为了简单起见, 本书今后将假设标准基函数取为实数和正交归一化的。因此标准表示也是实的, 因而只需考虑整数表示。偶合系数现可取实数, 而 (12.2.11) 的类似式显然是

$$\sum_{M_1, M_2} (\Gamma_1 M_1 \Gamma_2 M_2 | \Gamma M) (\Gamma_1 M_1 \Gamma_2 M_2 | \Gamma' M') = \delta_{\Gamma \Gamma'} \delta_{M M'} \quad (12.3.2)$$

作为例子, 现在可根据前几个原理来计算 \mathscr{O}_3 群的一组偶合常数。以 C_2 和 C_3 为生成元, 我们根据 (3.3.1) 和 (3.3.2), 则有如下的标准基关系式 (见下页表), 作为计算方法的实例, 可取

$$\begin{aligned} |E, E, A_2, a_2\rangle &= (E_x E_x | A_2 a_2) |E, x\rangle |E, x\rangle \\ &+ (E_x E_y | A_2 a_2) |E, x\rangle |E, y\rangle \\ &+ (E_y E_x | A_2 a_2) |E, y\rangle |E, x\rangle \\ &+ (E_y E_y | A_2 a_2) |E, y\rangle |E, y\rangle \end{aligned}$$

IR	标准基函数的符号	\hat{C}_2 的作用	\hat{C}_3 的作用
A_1	a_1	a_1	a_1
A_2	a_2	$-a_2$	a_2
E	x	x	$-\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y$
	y	$-y$	$\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y$

若将 \hat{C}_2 作用于这个方程,可立刻推导出

$$(E_x E_x | A_1 a_2) = (E_y E_y | A_2 a_2) = 0$$

因此

$$\begin{aligned} |E, E, A_2, a_2\rangle &= (E_x E_y | A_2 a_2) |E, x\rangle |E, y\rangle \\ &\quad + (E_y E_x | A_2 a_2) |E, y\rangle |E, x\rangle \end{aligned}$$

用 \hat{C}_3 作用于此方程,得出

$$\begin{aligned} &(E_x E_y | A_2 a_2) |E, x\rangle |E, y\rangle + (E_y E_x | A_2 a_2) |E, y\rangle |E, x\rangle \\ &= (E_x E_y | A_2 a_2) \left[-\frac{1}{2} |E, x\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2} |E, y\rangle \right] \\ &\quad \times \left[\frac{\sqrt{3}}{2} |E, x\rangle - \frac{1}{2} |E, y\rangle \right] \\ &\quad + (E_y E_x | A_2 a_2) \left[\frac{\sqrt{3}}{2} |E, x\rangle - \frac{1}{2} |E, y\rangle \right] \\ &\quad \times \left[-\frac{1}{2} |E, x\rangle - \frac{\sqrt{3}}{2} |E, y\rangle \right] \end{aligned}$$

故可推出

$$(E_x E_y | A_1 a_2) = -(E_y E_x | A_2 a_2)$$

现在得到

$$\begin{aligned} |E, E, A_2, a_1\rangle &= (E_x E_y | A_2 a_2) [|E, x\rangle |E, y\rangle \\ &\quad - |E, y\rangle |E, x\rangle] \end{aligned}$$

归一化条件是

$$(E_x E_y | A_1 a_1)^2 = \frac{1}{2}$$

因此可求得

$$(E_y E_x | A_2 a_2) = -(E_x E_y | A_2 a_2) = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}$$

按照类似方法容易求得其它非零偶合系数为

$$(A_1 a_1 A_1 a_1 | A_1 a_1) = \pm 1$$

$$(A_1 a_1 A_2 a_2 | A_2 a_2) = \pm 1$$

$$(A_1 a_1 E_x | E_x) = (A_1 a_1 E_y | E_y) = \pm 1$$

$$(A_2 a_2 A_1 a_1 | A_2 a_2) = \pm 1$$

$$(A_2 a_2 A_2 a_2 | A_1 a_1) = \pm 1$$

$$(E_x A_1 a_1 | E_x) = (E_y A_1 a_1 | E_y) = \pm 1$$

$$(E_x A_2 a_2 | E_y) = -(E_y A_2 a_2 | E_x) = \pm 1$$

$$(E_x E_x | A_1 a_1) = (E_y E_y | A_1 a_1) = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$(E_x E_y | A_2 a_2) = -(E_y E_x | A_2 a_2) = \pm \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$\begin{aligned} (E_x E_x | E_x) &= -(E_y E_y | E_x) = -(E_x E_y | E_y) \\ &= -(E_y E_x | E_y) = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \end{aligned}$$

在任意给定的一组有关偶合系数中符号的选择当然是任意的。在对于群 \mathcal{D}_3 作出确定的选择之前, 先来讨论一般情况。

对于简单可约群, 用

$$\begin{pmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_3 \\ M_1 & M_2 & M_3 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{n_{\Gamma_3}}} (\Gamma_1 M_1 \Gamma_2 M_2 | \Gamma_3 M_3) \quad (12.3.3)$$

来定义一个 3Γ 符号是方便的。此处 n_{Γ_3} 是不可约表示 Γ_3 的维数。显然定义 (12.2.2) 和 (12.2.3) 式在本质上是相类似

的。为了保持尽可能同 $R(3)$ 类似，今引进如下相位约定 (phase convention)，若 Γ 是简单可约分子对称群 \mathscr{G} 的整数不可约表示，则可将量 $(-1)^\Gamma$ 定义如下

$$(a) \quad (-1)^{\Gamma_1+\Gamma_2} = (-1)^{\Gamma_1}(-1)^{\Gamma_2}.$$

$$(b) \quad (-1)^{2\Gamma} = 1.$$

(c) $(-1)^\Gamma = 1$ ，若 Γ 包含于任意对称表示 $(\Gamma_i \otimes \Gamma_i)^+$ [见 (5.2.6) 式] 的约化中。

(d) $(-1)^\Gamma = -1$ ，若 Γ 包含于任意反对称表示 $(\Gamma_i \otimes \Gamma_i)^-$ [见 (5.2.6) 式] 的约化中。

(e) $(-1)^\Gamma = 1$ ，若 Γ 不包含于任意对称或反对称表示的约化中。

从作者能够确定的程度来说，上述对于 3Γ 符号的相位约定等价于 Griffith (1962) 对于 V 系数所采用的。正如将要看到的，由群 \mathscr{G} 所得出的结果无疑是相同的。然而，相位的整个问题远比 $SU(2)$ 复杂得多。读者在实际计算中，要采用对于任意分子对称群或分子对称双值群的偶合系数时，应该参考 1973 年 König 和 Kremer 写的最近论文，他们认为已经使相位完全标准化了。

当 $(-1)^\Gamma$ 象上面那样定义时，可以证明 (见 Griffith, 1962)， 3Γ 符号不因共列的偶置换而改变，而对于奇置换则 3Γ 符号要乘以 $(-1)^{\Gamma_1+\Gamma_2+\Gamma_3}$ 。因此

$$\begin{pmatrix} \Gamma_2 & \Gamma_1 & \Gamma_3 \\ M_2 & M_1 & M_3 \end{pmatrix} = (-1)^{\Gamma_1+\Gamma_2+\Gamma_3} \begin{pmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_3 \\ M_1 & M_2 & M_3 \end{pmatrix} \quad (12.3.4)$$

此结果应与 (12.2.13) 相比较。 3Γ 的其它性质可见 Griffith (1962) 的专著。

若现在再来讨论 \mathscr{G} 群，的确可能选择偶合系数的符号，使得上述的置换对称性存在于 3Γ 符号之中。在表 30 中给出了 \mathscr{G} 群独立的非零 3Γ 符号。根据 (5.2.8)，则有

表 30 \mathcal{O}_3 的 3Γ 符号

A_1	A_2	A_3	3Γ	A_1	A_2	A_3	3Γ
a_1	a_1	a_1	1	a_1	a_2	a_2	1
A_1	E	E	3Γ	A_2	E	E	3Γ
a	x	x	$1/\sqrt{2}$	a_2	x	y	$1/\sqrt{2}$
a_1	y	y	$1/\sqrt{2}$	a_1	y	x	$-1/\sqrt{2}$

E	E	E	3Γ
x	x	x	$-\frac{1}{2}$
x	y	y	$\frac{1}{2}$
y	x	y	$\frac{1}{2}$
y	y	x	$\frac{1}{2}$

$$(-1)^{A_1} = +1 \quad (-1)^{A_2} = -1 \quad (-1)^E = +1$$

利用 (12.3.4), \mathcal{O}_3 群的所有 3Γ 符号可从表 30 中得出。正如将立即看到的, 当我们要求光谱态的波函数时这些 3Γ 符号的表是有用的。

12.4 角动量的再偶合

今讨论三组本征态 $|j_1, m_1\rangle$; $|j_2, m_2\rangle$ 和 $|j_3, m_3\rangle$ 。它们分别构成 $R^*(3)$ 的不可约表示 (j_1) , (j_2) 和 (j_3) 的基。 $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)(2j_3 + 1)$ 个态 $|j_1, m_1\rangle|j_2, m_2\rangle|j_3, m_3\rangle$ 的集合形成直积表示

$$(j) = (j_1) \otimes (j_2) \otimes (j_3)$$

的基。有两种不同的方法可以分解这种直积, 而每一种方法都有相应的偶合方案。这两种偶合方案是

$$[(j_1) \otimes (j_2)] \otimes (j_3) \quad \text{和} \quad (j_1) \otimes [(j_2) \otimes (j_3)]$$

关系式 (12.2.10) 表明, 三个角动量没有其它非平庸 (non-trivial) 偶合方案. 若写 $(j_{12}) = (j_1) \otimes (j_2)$ 和 $(j_{23}) = (j_2) \otimes (j_3)$, 因而 $(j) = (j_{12}) \otimes (j_3) = (j_1) \otimes (j_{23})$ 则对于每一个偶合方案均可应用关系式 (12.2.6). 因此有

$$\begin{aligned} & |(j_1, j_2), j_{12}, j_3, j, m\rangle \\ &= \sum_{m_{12}, m_3} (j_{12} m_{12} j_3 m_3 | jm) |(j_1, j_2), j_{12}, m_{12}\rangle |j_3 m_3\rangle \\ &= \sum_{m_1, m_2, m_3, m_{12}} (j_{12} m_{12} j_3 m_3 | jm) (j_1 m_1 j_2 m_2 | j_{12} m_{12}) \\ &\quad \times |j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle |j_3, m_3\rangle \end{aligned} \quad (12.4.1)$$

和

$$\begin{aligned} & |j_1, (j_2, j_3), j_{23}, j, m\rangle \\ &= \sum_{m_1, m_{23}} (j_1 m_1 j_{23} m_{23} | jm) |j_1, m_1\rangle |(j_2, j_3), j_{23}, m_{23}\rangle \\ &= \sum_{m_1, m_2, m_3, m_{23}} (j_1 m_1 j_{23} m_{23} | jm) (j_2 m_2 j_3 m_3 | j_{23} m_{23}) \\ &\quad \times |j_1, m_1\rangle |j_2, m_2\rangle |j_3, m_3\rangle \end{aligned} \quad (12.4.2)$$

可见在这两种偶合方案中本征态只不过是表示 (j) 两组不同的基函数, 因而它们是线性相关的. 这种关系可写为

$$|j_1, (j_2, j_3), j_{23}, j, m\rangle = \sum_{j_{12}} a_{j_{12}} |(j_1, j_2), j_{12}, j_3, j, m\rangle \quad (12.4.3)$$

$a_{j_{12}}$ 称为变换系数. 若利用本征态的正交归一性和 (12.2.11) 式, 则可求得

$$\begin{aligned} & \langle (j_1, j_2), j_{12}, j_3, j', m' | j_1, (j_2, j_3), j_{23}, j, m \rangle \\ &= \sum_{j_{12}} a_{j_{12}} \langle (j_1, j_2), j_{12}, j_3, j', m' | (j_1, j_2), j_{12}, j_3, j, m \rangle \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{j_{12}} a_{j_{12}} \sum_{m'_{12}, m_{12}, m_3} (j'_{12} m'_{12} j_3 m_3 | j' m') (j_{12} m_{12} j_3 m_3 | j m) \\
&\quad \times \langle (j_1, j_2), j'_{12}, m'_{12} | (j_1, j_2), j_{12}, m_{12} \rangle \langle j_3, m_3 | j_3, m_3 \rangle \\
&= \sum_{j_{12}} a_{j_{12}} \sum_{m'_{12}, m_3} (j'_{12} m'_{12} j_3 m_3 | j' m') (j_{12} m_{12} j_3 m_3 | j m) \delta_{j_{12} j'_{12}} \delta_{m_{12} m'_{12}} \\
&= \sum_{j_{12}} a_{j_{12}} \delta_{j j'} \delta_{m m'} \delta_{j_{12} j'_{12}} = \delta_{j j'} \delta_{m m'} a'_{j_{12}}
\end{aligned}$$

由此得出变换系数为

$$a_{j_{12}} = \langle (j_1, j_2), j_{12}, j_3, j, m | j_1, (j_2, j_3), j_{23}, j, m \rangle \quad (12.4.4)$$

若使算符 \hat{j}_+ 作用于 (12.4.3), 可求得变换系数与 m 无关, 并且可以据此而将它写为

$$\begin{aligned}
&\langle (j_1, j_2), j_{12}, j_3, j', m' | j_1 (j_2, j_3), j_{23}, j, m \rangle \\
&= \delta_{j j'} \delta_{m m'} ((j_1 j_2) j_{12} j_3 j | j_1 (j_2 j_3) j_{23} j) \quad (12.4.5)
\end{aligned}$$

若将 (12.4.1) 和 (12.4.2) 式代入 (12.4.5) 式, 则有

$$\begin{aligned}
&((j_1 j_2) j_{12} j_3 j' | j_1 (j_2 j_3) j_{23} j) \delta_{j j'} \delta_{m m'} \\
&= \sum_{\substack{m_1, m_2, m_3 \\ m_{12}, m_{23}}} (j_{12} m_{12} j_3 m_3 | j' m') (j_1 m_1 j_2 m_2 | j_{12} m_{12}) \\
&\quad \times (j_1 m_1 j_{23} m_{23} | j m) (j_2 m_2 j_3 m_3 | j_{23} m_{23}) \quad (12.4.6)^{2)}
\end{aligned}$$

现通过下面方程引进 $6j$ 符号 $\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j & j_{23} \end{matrix} \right\}$

$$\begin{aligned}
&((j_1 j_2) j_{12} j_3 j | j_1 (j_2 j_3) j_{23} j) \\
&= (-1)^{j_1+j_2+j_3+j} \sqrt{(2j_{12}+1)(2j_{23}+1)} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j & j_{23} \end{matrix} \right\} \quad (12.4.7)
\end{aligned}$$

此 $6j$ 符号与 Racah 系数 W 的关系为

1) 原书有误 — 校者注。

2) 原书 (12.4.6) 式有误——校者注。

$$\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{matrix} \right\} = (-1)^{i_1+i_2+i_4+i_5} W(j_1 j_2 j_5 j_4; j_3 j_6)$$

现引进 $3j$ 和 $6j$ 符号以便将 (12.4.6) 式换成如下形式

$$\begin{aligned} & \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j & j_{23} \end{matrix} \right\} \frac{\delta_{jj'} \delta_{mm'}}{(2j+1)} \\ &= \sum_{\substack{m_1, m_2, m_3 \\ m_{12}, m_{23}}} (-1)^{i_3-i-3i_1+j_{23}-i_{12}-i_2-m'-m-m_{12}-m_{23}} \\ & \quad \times \begin{pmatrix} j_{12} & j_3 & j' \\ m_{12} & m_3 & -m' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ m_1 & m_2 & -m_{12} \end{pmatrix} \\ & \quad \times \begin{pmatrix} j_1 & j_{23} & j \\ m_1 & m_{23} & -m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_2 & j_3 & j_{23} \\ m_2 & m_3 & -m_{23} \end{pmatrix} \quad (12.4.8) \end{aligned}$$

若令 $j = j'$; $m = m'$, 并对 m 求和, 可求得

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j & j_{23} \end{matrix} \right\} &= \sum_{\substack{m_1, m_2, m_3 \\ m_{12}, m_{23}, m}} (-1)^{i_3-i-3i_1+j_{23}-i_{12}-i_2-2m-m_{12}-m_{23}} \\ & \quad \times \begin{pmatrix} j_{12} & j_3 & j \\ m_{12} & m_3 & -m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ m_1 & m_2 & -m_{12} \end{pmatrix} \\ & \quad \times \begin{pmatrix} j_1 & j_{23} & j \\ m_1 & m_{23} & -m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_2 & j_3 & j_{23} \\ m_2 & m_3 & -m_{23} \end{pmatrix} \quad (12.4.9) \end{aligned}$$

这 $6j$ 符号提供所谓再耦合系数 (recoupling coefficient) 的最简单例子。虽然这并不烦琐, (12.4.9) 式还可约化为单一求和 (见 Racah, 1942), 结果是

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ j_4 & j_5 & j_6 \end{matrix} \right\} &= \Delta(j_1 j_2 j_3) \Delta(j_1 j_5 j_6) \Delta(j_4 j_2 j_6) \Delta(j_4 j_5 j_3) \\ & \quad \times \sum_x [(-1)^x (x+1)! / [(x-j_1-j_2 \\ & \quad -j_3)!(x-j_1-j_5-j_6)!(x-j_4-j_2 \\ & \quad -j_6)!(x-j_4-j_5-j_3)!]] \end{aligned}$$

$$\times 1/[(j_1 + j_2 + j_4 + j_5 - x)! (j_2 + j_3 + j_5 + j_6 - x)! (j_3 + j_4 + j_6 + j_4 - x)!]$$

(12.4.10)

此处

$$\Delta(\alpha\beta\gamma) = \left[\frac{(\alpha + \beta - \gamma)! (\alpha - \beta + \gamma)! (\beta + \gamma - \alpha)!}{(\alpha + \beta + \gamma + 1)!} \right]^{\frac{1}{2}}$$

(12.4.11)

显然, $6j$ 符号对于列的任意置换是不变的. 当交换两列中任意两个上方和下方的变量时, 它也是不变的.

$6j$ 符号的其它性质可参考 Judd (1963) 的专著.

其次讨论四个角动量的再偶合. 特别是要将处理由如下变换来表示的再偶合

$$\begin{aligned} & |(j_1, j_3), j_{13}, (j_2, j_4), j_{24}, j, m\rangle \\ &= \sum_{j_{12}, j_{34}} ((j_1 j_2) j_{12} (j_3 j_4) j_{34} | (j_1 j_3) j_{13} (j_2 j_4) j_{24} | (j_1, j_2), j_{12}, \\ & \quad (j_3, j_4), j_{34}, j, m) \end{aligned}$$

(12.4.12)

在 (12.4.12) 中出现的变换系数能容易利用三个角动量的再偶合变换系数来表示. 因此求得

$$\begin{aligned} & ((j_1 j_2) j_{12} (j_3 j_4) j_{34} | (j_1 j_3) j_{13} (j_2 j_4) j_{24}) \\ &= \sum_{j'} ((j_1 j_2) j_{12} j_{34} | j_1 (j_2 j_4) j' j) (j_2 (j_3 j_4) j_{34}' | j_3 (j_2 j_4) j_{24}') \\ & \quad \times (j_1 (j_3 j_4) j' j | (j_1 j_3) j_{13} j_{24}) \end{aligned}$$

利用 (12.2.10) 式, 将此式重排而得

$$\begin{aligned} & ((j_1 j_2) j_{12} (j_3 j_4) j_{34} | (j_1 j_3) j_{13} (j_2 j_4) j_{24}) \\ &= \sum_{j'} (-1)^{2j_1 + 2j_3 + 2j_2 + j_4 + j_{34} + j_{24} - 2j - j'} ((j_1 j_2) j_{12} j_{34} | j_1 (j_2 j_4) j' j) \\ & \quad \times ((j_3 j_4) j_{34} j_{24}' | j_3 (j_4 j_2) j_{24}') ((j_2 j_4) j' j | j_2 (j_3 j_4) j_{34}') \end{aligned}$$

(12.4.13)

现可将 (12.4.9) 式代入 (12.4.13) 式, 则求得

$$\begin{aligned}
 & ((j_1 j_2) j_{12} (j_3 j_4) j_{34} | (j_1 j_3) j_{13} (j_2 j_4) j_{24} j) \\
 &= \sum_{j'} (-1)^p (2j' + 1) \\
 &\quad \times \sqrt{(2j_{12} + 1)(2j_{13} + 1)(2j_{24} + 1)(2j_{34} + 1)} \\
 &\quad \times \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_{34} & j & j' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_2 & j' & j_{24} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_1 & j_3 & j_{13} \\ j_{24} & j & j' \end{Bmatrix} \quad (12.4.14)
 \end{aligned}$$

此处

$$(-1)^p = (-1)^{j_1 + j_2 + j_3 + j_4 + 2j_{12} + 2j_{34}}$$

由于 j_i 或者取整数或者取半整数, 因此得出 $(-1)^{j_i} = 1$. 又有 $j' = j_2 + j_{34}$, 且因此得出 $j_2 + j_{34} - j'$ 是整数, 于是

$$2j_2 + 2j_{34} - 2j' = \text{偶整数}$$

同样, $2j_2 + 2j_4 = 2j_{24} = \text{偶整数}$. 相因子现在可以简化为 $(-1)^{2j'}$

若定义 $9j$ 符号为

$$\begin{aligned}
 & \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_{13} & j_{24} & j \end{Bmatrix} \\
 &= \sum_{j'} (-1)^{2j'} (2j' + 1) \\
 &\quad \times \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_{34} & j & j' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_2 & j' & j_{24} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_1 & j_3 & j_{13} \\ j_{24} & j & j' \end{Bmatrix} \quad (12.4.15)
 \end{aligned}$$

则可将 (12.4.4) 写成

$$\begin{aligned}
 & ((j_1 j_2) j_{12} (j_3 j_4) j_{34} | (j_1 j_3) j_{13} (j_2 j_4) j_{24} j) \\
 &= \sqrt{(2j_{12} + 1)(2j_{13} + 1)(2j_{24} + 1)(2j_{34} + 1)} \\
 &\quad \times \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_{13} & j_{24} & j \end{Bmatrix} \quad (12.4.16)
 \end{aligned}$$

行或列的偶置换保持 $9j$ 符号不变, 而奇置换用 $(-1)^J$ 乘以 $9j$ 符号, 此处 J 是 9 个自变量之和. $9j$ 符号对转置是不变的. 有关 $9j$ 符号的其它性质可参看 Judd (1963) 的专著.

12.5 表示的再偶合

令 $|\Gamma_1, M_1\rangle$; $|\Gamma_2, M_2\rangle$ 和 $|\Gamma_3, M_3\rangle$ 分别为简单可约分子对称群的整数不可约表示 Γ_1 , Γ_2 和 Γ_3 的实标准化基函数. 显然 (12.4.3) 的相似式是

$$|\Gamma_1, (\Gamma_2, \Gamma_3), \Gamma_{23}, \Gamma, M\rangle = \sum_{\Gamma_{12}} a_{\Gamma_{12}} |(\Gamma_1, \Gamma_2), \Gamma_{12}, \Gamma_3, \Gamma, M\rangle \quad (12.5.1)$$

此处变换系数 $a_{\Gamma_{12}}$ 由下式给出

$$a_{\Gamma_{12}} = \langle (\Gamma_1, \Gamma_2), \Gamma_{12}, \Gamma_3, \Gamma, M | \Gamma_1, (\Gamma_2, \Gamma_3), \Gamma_{23}, \Gamma, M \rangle$$

若将 \mathscr{G} 的一个元素 R 作用于 (12.5.1) 式, 并利用 (3.4.2) 式, 则可以看到 $a_{\Gamma_{12}}$ 与 M 无关, 并且可以将它写成

$$a_{\Gamma_{12}} = ((\Gamma_1 \Gamma_2) \Gamma_{12} \Gamma_3 \Gamma | \Gamma_1 (\Gamma_2 \Gamma_3) \Gamma_{23} \Gamma)$$

这变换系数可用偶合系数来表示, 且求得 (12.4.5) 的类似式, 因此

$$\begin{aligned} & ((\Gamma_1 \Gamma_2) \Gamma_{12} \Gamma_3 \Gamma | \Gamma_1 (\Gamma_2 \Gamma_3) \Gamma_{23} \Gamma) \\ &= \sum_{\substack{M_1, M_2, M_3 \\ M_{12}, M_{23}}} (\Gamma_{12} M_{12} \Gamma_3 M_3 | \Gamma M) (\Gamma_1 M_1 \Gamma_2 M_2 | \Gamma_{12} M_{12}) \\ & \quad \times (\Gamma_1 M_1 \Gamma_{23} M_{23} | \Gamma M) (\Gamma_2 M_2 \Gamma_3 M_3 | \Gamma_{23} M_{23}) \quad (12.5.2) \end{aligned}$$

由于变换系数与 M 无关, 根据 (12.5.2) 式得出用 3Γ 符号表示的如下结果

$$\begin{aligned} & \sum_M ((\Gamma_1 \Gamma_2) \Gamma_{12} \Gamma_3 \Gamma | \Gamma_1 (\Gamma_2 \Gamma_3) \Gamma_{23} \Gamma) \\ &= n_\Gamma \cdot ((\Gamma_1 \Gamma_2) \Gamma_{12} \Gamma_3 \Gamma | \Gamma_1 (\Gamma_2 \Gamma_3) \Gamma_{23} \Gamma) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{\text{所有 } M} (-1)^{r_1+r_2+r_3+r+2r} n_{\Gamma} \cdot \sqrt{n_{\Gamma_{12}} \cdot n_{\Gamma_{23}}} \\
&\quad \times \begin{pmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_{12} \\ M_1 & M_2 & M_{12} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Gamma_1 & \Gamma & \Gamma_{23} \\ M_1 & M & M_{23} \end{pmatrix} \\
&\quad \times \begin{pmatrix} \Gamma_2 & \Gamma_{23} & \Gamma_3 \\ M_2 & M_{23} & M_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Gamma_{12} & \Gamma_3 & \Gamma \\ M_{12} & M_3 & M \end{pmatrix} \quad (12.5.3)
\end{aligned}$$

若将 6Γ 符号定义为

$$\begin{aligned}
&\left\{ \begin{matrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_{12} \\ \Gamma_3 & \Gamma & \Gamma_{23} \end{matrix} \right\} \\
&= \sum_{\text{所有 } M} \begin{pmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_{12} \\ M_1 & M_2 & M_{12} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Gamma_1 & \Gamma & \Gamma_{23} \\ M_1 & M & M_{23} \end{pmatrix} \\
&\quad \times \begin{pmatrix} \Gamma_2 & \Gamma_{23} & \Gamma_3 \\ M_2 & M_{23} & M_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Gamma_{12} & \Gamma_3 & \Gamma \\ M_{12} & M_3 & M \end{pmatrix} \quad (12.5.4)
\end{aligned}$$

则 (12.5.3) 式可写成

$$\begin{aligned}
&\langle (\Gamma_1 \Gamma_2) \Gamma_{12} \Gamma_3 \Gamma | \Gamma_1 (\Gamma_2 \Gamma_3) \Gamma_{23} \Gamma \rangle \\
&= (-1)^{r_1+r_2+r_3+r} \sqrt{n_{\Gamma_{12}} \cdot n_{\Gamma_{23}}} \left\{ \begin{matrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_{12} \\ \Gamma_3 & \Gamma & \Gamma_{23} \end{matrix} \right\} \quad (12.5.5)
\end{aligned}$$

因为对于整数表示来说, $(-1)^{2r_{12}} = +1$, 把方程 (12.5.5) 与 (12.4.9) 相比较.

根据定义可以证明 6Γ 符号对列的任意置换是不变的. 其两列中任意两个上、下方变数交换时, 它也是不变的. 有关 6Γ 符号的其它性质可参考 Griffith (1962) 的专著.

在 \mathscr{D}_3 群中非必需为零的非平庸 (non-necessarily zero non-trivial) 6Γ 符号只是

$$\left\{ \begin{matrix} A_2 & E & E \\ A_1 & E & E \end{matrix} \right\} \quad \left\{ \begin{matrix} A_2 & E & E \\ E & E & E \end{matrix} \right\} \quad \left\{ \begin{matrix} E & E & E \\ E & E & E \end{matrix} \right\}$$

作为一个计算例子, 可取

$$\begin{aligned}
\begin{Bmatrix} A_2 & E & E \\ A_2 & E & E \end{Bmatrix} &= \sum_{i,j,k,l} \begin{pmatrix} A_2 & E & E \\ a_2 & i & j \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_2 & E & E \\ a_2 & k & l \end{pmatrix} \\
&\quad \times \begin{pmatrix} E & E & A_2 \\ i & l & a_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E & A_2 & E \\ j & a_2 & k \end{pmatrix} \\
&= \begin{pmatrix} A_2 & E & E \\ a_2 & y & x \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_2 & E & E \\ a_2 & y & x \end{pmatrix} \\
&\quad \times \begin{pmatrix} E & E & A_2 \\ y & x & a_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E & A_2 & E \\ x & a_2 & y \end{pmatrix} \\
&\quad + \begin{pmatrix} A_2 & E & E \\ a_2 & x & y \end{pmatrix}^{1)} \begin{pmatrix} A_2 & E & E \\ a_2 & x & y \end{pmatrix} \\
&\quad \times \begin{pmatrix} E & E & A_2 \\ x & y & a_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E & A_2 & E \\ y & a & x \end{pmatrix} \\
&= 2 \cdot \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right) = \frac{1}{2}
\end{aligned}$$

按照类似的方法,可求得

$$\begin{Bmatrix} A_2 & E & E \\ E & E & E \end{Bmatrix} = \frac{1}{2} \quad \text{和} \quad \begin{Bmatrix} E & E & E \\ E & E & E \end{Bmatrix} = 0$$

当讨论四个整数表示的再偶合时,我们定义类似(12.4.15)式的 9Γ 符号为

$$\begin{aligned}
&\begin{Bmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_{12} \\ \Gamma_3 & \Gamma_4 & \Gamma_{34} \\ \Gamma_{13} & \Gamma_{24} & \Gamma \end{Bmatrix} \\
&= \sum_{\Gamma'} n_{\Gamma'} \begin{Bmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_2 & \Gamma_{12} \\ \Gamma_{34} & \Gamma & \Gamma' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \Gamma_3 & \Gamma_4 & \Gamma_{34} \\ \Gamma_2 & \Gamma' & \Gamma_{24} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \Gamma_1 & \Gamma_3 & \Gamma_{13} \\ \Gamma_{24} & \Gamma & \Gamma' \end{Bmatrix}
\end{aligned}$$

有关 9Γ 符号的若干性质可在 Griffith (1962) 专著中找到。

对于 \mathscr{D}_3 群,非必需为零的非平庸 9Γ 符号只是

1) 原书有误——校者注。

$$\begin{array}{cc} \left\{ \begin{array}{ccc} E & E & E \\ E & E & E \\ E & E & E \end{array} \right\} & \left\{ \begin{array}{ccc} A_2 & E & E \\ E & E & E \\ E & E & E \end{array} \right\} \\ \left\{ \begin{array}{ccc} A_2 & E & E \\ E & A_2 & E \\ E & E & E \end{array} \right\} & \left\{ \begin{array}{ccc} A_2 & E & E \\ E & A_2 & E \\ E & E & A_2 \end{array} \right\} \end{array}$$

作为它们的一个计算例子,则有

$$\begin{aligned} & \left\{ \begin{array}{ccc} A_2 & E & E \\ E & A_2 & E \\ E & E & E \end{array} \right\} \\ &= \sum_{\Gamma'} n_{\Gamma'} \left\{ \begin{array}{ccc} A_2 & E & E \\ E & E & \Gamma' \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} E & A_2 & E \\ E & \Gamma' & E \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{ccc} A_2 & E & E \\ E & E & \Gamma' \end{array} \right\} \\ &= 2 \cdot \left\{ \begin{array}{ccc} A & E & E \\ E & E & E \end{array} \right\}^3 = 2 \cdot \frac{1}{8} = \frac{1}{4} \end{aligned}$$

按照类似的方法可求得

$$\left\{ \begin{array}{ccc} E & E & E \\ E & E & E \\ E & E & E \end{array} \right\} = - \left\{ \begin{array}{ccc} A_2 & E & E \\ E & A_2 & E \\ E & E & A_2 \end{array} \right\} = \frac{1}{4}$$

和

$$\left\{ \begin{array}{ccc} A_2 & E & E \\ E & E & E \\ E & E & E \end{array} \right\} = 0$$

对于 n_i 和 $n\Gamma$ 符号的应用,读者可分别参考 Judd (1963) 和 Griffith (1962) 的专著.

参 考 文 献

- [1] Griffith, J. S. (1962), "The Irreducible Tensor Method for Molecular Symmetry Groups", Prentice Hall.
- [2] Hamermesh, M. (1962), "Group Theory and its Application to Physical Problems", Addison-Wesley, Chapter 5.

- [3] Judd, B. R. (1963), "Operator Techniques in Atomic Spectroscopy", McGraw-Hill, Chapters 1 and 3.
- [4] König, E. and Kremer, S. (1973), *Theoret. Chim. Acta (Berl.)*, **2**, 27.
- [5] McWeeny, R. (1963). "Symmetry", Pergamon, Chapter 8.
- [6] Racah, G. (1942), *Phys. Rev.*, **62**, 438.
- [7] Wigner, E. P. (1965), "Quantum Theory of Angular Momentum", Ed. L. C. Biedenharn and H. Van Dam, Academic Press, p. 87.
- [8] Yutsis, A. P., Levinson, I. B. and Vanagas, V. V. (1962), "Theory of Angular Momentum", Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem.

第十三章 子群和分支规则

13.1 引言

将群表示理论应用于原子和分子体系中时,常常需要了解群 \mathcal{G} 的不可约表示和 \mathcal{G} 的子群 \mathcal{H} 的不可约表示之间的关系.最著名的例子出现于晶体场理论中.在此理论中要求得出约化 $R^+(3) \rightarrow \mathcal{O}_h$ 的分支规则.此处 $R^+(3)$ 是自由原子或离子的对称群,而 \mathcal{O}_h 是正八面体络合物的对称群.

然而,具有更普遍性质的分支规则是存在的,它对多电子状态的分类,特别是对于原子体系中多电子状态的分类,是十分重要的.本章主要讨论的也是这类的分支规则.

在前几章中,已经偶尔介绍过某些分支规则.例如在5.4节中,曾对约化 $\mathcal{O} \rightarrow \mathcal{D}_4$ 造出其分支规则.约化 $\mathcal{S}_n \rightarrow \mathcal{S}_{n-1}$ 的分支规则是利用在6.4节中讨论过的方法求得的.在表17中,介绍了约化 $GL(3) \rightarrow SU(3)$ 的分支规则,而(9.6.14)式则给出约化 $R(4) \rightarrow R(3)$ 的分支规则.最后,在第十一章,曾采用约化 $SU(2) \rightarrow \mathcal{G}^*$ 的分支规则以标出双值群的某些不可约表示.

13.2 约化 $R^+(3) \rightarrow \mathcal{G}$ 的分支规则

现以 $R^+(3) \rightarrow \mathcal{O}_h$ 为第一个讨论的例子.作为开始先讨论简单的情况 $R(3) \rightarrow \mathcal{O}$,即只有真旋转群.根据(9.4.30)式,有

$$\chi^{(l)}(C_2) = \frac{\sin\left(l + \frac{1}{2}\right)\pi}{\sin \pi/2} = (-1)^l$$

$$\begin{aligned}\chi^{(l)}(C_3) &= \frac{\sin(2l+1)\pi/3}{\sin \pi/3} = 1 \text{ 当 } l=0, 3, 6, \dots \\ &= 0 \text{ 当 } l=1, 4, 7, \dots \\ &= -1 \text{ 当 } l=2, 5, 8, \dots\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\chi^{(l)}(C_4) &= \frac{\sin\left(l + \frac{1}{2}\right)\pi/2}{\sin \pi/4} = 1 \text{ 当 } l=0, 4, 8, \dots \\ &= 1 \text{ 当 } l=1, 5, 9, \dots \\ &= -1 \text{ 当 } l=2, 6, 10, \dots \\ &= -1 \text{ 当 } l=3, 7, 11, \dots\end{aligned}$$

并利用 \mathcal{O} 的特征标, 可求得

\mathcal{O}	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4'$	$6C_4$
A_1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	-1	-1
E	2	-1	2	0	0
T_1	3	0	-1	-1	1
T_2	3	0	-1	1	-1
S	1	1	1	1	1
P	3	0	-1	-1	1
D	5	-1	1	1	-1
F	7	1	-1	-1	-1
G	9	0	1	1	1

只要应用 (3.4.7) 式即可求出如下分支规则

$R(3)$ 的不可约表示

\mathcal{O} 的不可约表示

S	A_1
P	T_1
D	E, T_2
F	A_2, T_1, T_2
G	A_1, E, T_1, T_2

对于推广的约化 $R^+(3) \rightarrow \mathcal{O}_h$ 来说, 显然要保持 g, u 的性质, 因此可求得如

$$D_g \rightarrow E_g \oplus T_{2g}$$

$$D_u \rightarrow E_u \oplus T_{2u}$$

的分支规则.

作为第二个例子, 现讨论 $R^+(3) \rightarrow \mathcal{C}_{3v}$. 由于 \mathcal{C}_{3v} 是 \mathcal{O}_h 的一个子群, 并从图 4 可以看到两个群中对应的元素是

$$\begin{array}{c|c|c|c} \mathcal{O}_h & E & C_3 & IC_2 \\ \hline \mathcal{C}_{3v} & E & C_3 & \sigma_v \end{array}$$

利用 \mathcal{C}_{3v} 的特征标表, 可求得

\mathcal{C}_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
A_{1g}	1	1	1
A_{1u}	1	1	-1
A_{2g}	1	1	-1
A_{2u}	1	1	1

\mathcal{C}_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
E_g	2	-1	0
E_u	2	-1	0
T_{1g}	3	0	-1
T_{1u}	3	0	1
T_{2g}	3	0	1
T_{2u}	3	0	-1

只要应用 (3.4.7) 式即可求出约化 $\mathcal{O}_h \rightarrow \mathcal{C}_{3v}$ 的如下分支规则

\mathcal{O}_h 的不可约表示: $A_{1g} A_{1u} A_{2g} A_{2u} E_g E_u$

$$T_{1g} \quad T_{1u} \quad T_{2g} \quad T_{2u}$$

\mathcal{C}_{3v} 的不可约表示: $A_1 A_2 A_2 A_1 E E$

$$A_2, E \quad A_2, E \quad A_1, E \quad A_1, E$$

为了求出 $R^+(3) \rightarrow \mathcal{C}_{3v}$ 的分支规则, 可将两个约化 $R^+(3) \rightarrow \mathcal{O}_h$ 和 $\mathcal{O}_h \rightarrow \mathcal{C}_{3v}$ 的结果简单地合并. 这些分支规则的前几个给出如下:

$R^+(3)$ 的不可约表示: $S_g S_u P_g P_u D_g$

$$D_u \quad F_g \quad F_u$$

\mathcal{C}_{3v} 的不可约表示: $A_1 A_2 A_2, E A_1, E A_1, 2E$

$$A_2, 2E \quad A_1, 2A_2, 2E \quad 2A_1, A_2, 2E$$

在 Herzberg (1966) 的专著中, 相当详尽地列举了一套上述那一分类分支规则.

13.3 约化 $SU(M) \rightarrow R(M)$ 的分支规则

在这节中, 将处理约化 $SU(2l+1) \rightarrow R(2l+1)$ 的分支规则, 此处 l 是正整数. 特别是只限于讨论 $SU(2l+1)$ 的那些不可约表示 $[\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_{2l}]$, 其中 $\lambda_i \leq 2; i = 1, 2, \cdots, 2l$. 所以提出这种限制是因为自旋函数的 Young 图至多只能有两行.

由于 $SU(2l+1)$ 和 $R(2l+1)$ 不可约表示特征标公式的复杂性, 使得来推导出分支规则变得十分麻烦和困难. 然而, 幸运地是, 尚有另一种求分支规则的方法. 现将在这里叙述这个方法而不加以证明, 并且举一个例子来说明如何应用它(见 Littlewood, 1940).

作出 $SU(2l+1)$ 的不可约表示 $[\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_{2l}]$ Young 图, 并按如下顺序进行运算.

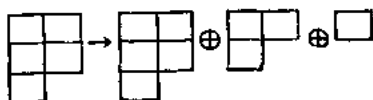
1. 不触动此图.

2. 如果可能将两列脚下的方格去掉。
3. 采用新图并于可能时去掉两列脚下的方格。
4. 继续采取上述运算方法直到一个只有单列的图或者直到不留下方格为止。

至此，从原始 Young 图 $[\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_n]$ 出发已导出了一组图。今给予每一个这样的图一个分割符号 $(\lambda_1 \lambda_2 \cdots)$ ，当完成这步运算后，可求得两种符号中的一种。此符号不是最多只包含 l 个整数就是包含多于 l 个整数。若此符号包含不多于 l 个整数，它就是 $R(2l+1)$ 不可约表示的标记。若此符号包含多于 l 个整数它就不可能是 $R(2l+1)$ 不可约表示的标记。然而，可以利用 1963 年 Murnaghan 所提出的修改规则而获得一个可以标记为 $R(2l+1)$ 不可约表示的符号以代替原来那个。此修改规则可用下式来表示：

$$\begin{aligned}
 (22 \cdots 2 \ 11 \cdots 1) &\equiv (22 \cdots 2 \ 11 \cdots 10 \ 0 \cdots 0) \\
 \leftarrow a \rightarrow \leftarrow b \rightarrow &\quad \leftarrow a \rightarrow \leftarrow (2l+1-2a \\
 &\quad - b) \rightarrow \leftarrow (l-a-c)
 \end{aligned}$$

今以 $SU(5)$ 的不可约表示 $[2^2 1]$ ，和约化 $SU(5) \rightarrow R(5)$ 为例以说明之。据此则有



$$[2^2 1] \rightarrow (221) \oplus (21) \oplus (10)$$

修改规则给出 $(221) \equiv (22)$ ，因此求得的分支规则是

$$[2^2 1] \rightarrow (22) \oplus (21) \oplus (10)$$

当 $l=1$ 和 2 时，其分支规则分别示于表 31 和 32。当 $l=3$ 时的分支规则可参看 Judd (1963) 的专著。

表 31 $SU(3) \rightarrow R(3)$ 的分支规则

$SU(3)$ 的 IR	$R(3)$ 的 IR
[0 0]	S
[1 0]	P
[2 0]	S, D
[1 1]	P
[2 1]	P, D
[2 2]	S, D

表 32 $SU(5) \rightarrow R(5)$ 的分支规则

$SU(5)$ 的 IR	$R(5)$ 的 IR
[0]	(00)
[1]	(10)
[2]	(00), (20)
[1 1]	(11)
[2 1]	(10), (21)
[1 1 1]	(11)
[1 1 1 1]	(10)
[2 1 1]	(11), (21)
[2 2]	(00), (20), (22)
[2 1 1 1]	(11), (20)
[2 1 1]	(10), (21), (22)

13.4 约化 $SU(M) \rightarrow R(3)$ 的分支规则

对于群 $SU(M)$ 的李代数 A_{M-1} , 其自然无穷小算符容易求得为(见 9.7 节)

$$\hat{I}_r = x_r \frac{\partial}{\partial x_r}$$

而其 $\Sigma_r \hat{I}_r = 0$. 对易关系显然是

$$[\hat{I}_r, \hat{I}_{rs}] = \delta_{rs} \hat{I}_{rs} - \delta_{rr} \hat{I}_{ss}$$

若写出

$$f_{rs} = f_{rs} - f_{sr}$$

以引进新基, 则对易关系变为

$$[f_{rs}, f_{tu}] = \delta_{st} f_{ru} + \delta_{ur} f_{st} + \delta_{tr} f_{us} + \delta_{us} f_{tr}$$

特别是对于 $s = t, u \neq r, t \neq r, u \neq s$, 则有

$$[f_{rs}, f_{su}] = f_{ru}$$

若写出

$$\hat{x}_1 = f_{rs} \quad \hat{x}_2 = f_{ru} \quad \hat{x}_3 = f_{su}$$

则可求得各对易关系为

$$[\hat{x}_1, \hat{x}_2] = \hat{x}_3 \quad [\hat{x}_2, \hat{x}_3] = \hat{x}_1 \quad [\hat{x}_3, \hat{x}_1] = \hat{x}_2$$

这些对易关系描述了 $R(3)$ 的李代数 B [见 (9.4.8) 式], 因此得出 $R(3)$ 是 $SU(M)$ 的子群.

显然形成 $R^*(3)$ 的不可约表示 (j) 的 $(2j+1)$ 个基函数 $|j, m\rangle$ 同样可作为 $SU(2j+1)$ 的不可约表示 $[1]$ 的基, 因为它们形成(复)正交归一化集合. 因此获得分支规则

$$[1] \rightarrow (j) \quad (13.4.1)$$

$(2j+1)^2$ 个函数 $|j, m_1\rangle |j, m_2\rangle$ 的集合现在不仅构成 $R^*(3)$ 的直积 $(j) \otimes (j)$ 的基而且也构成 $SU(2j+1)$ 的直积 $[1] \otimes [1]$ 的基. 根据 (9.5.16) 式我们有

$$(j) \otimes (j) = (2j) \oplus (2j-1) \oplus (2j-2) \oplus \cdots \\ \oplus (1) \oplus (0)$$

并且根据 8.6 节, 我们有

$$[1] \otimes [1] = [2] \oplus [1^2]$$

由此得出

$$[2] \oplus [1^2]^{\oplus} \rightarrow (2j) \oplus (2j-1) \oplus \cdots \oplus (0) = \sum_{j=0}^{2j} (j) \quad (13.4.2)$$

1) 原书为 $[2] \otimes [1^2]$ 有误——校者注.

生成 [2] 的函数是对称的, 而生成 [1²] 的函数则是反对称的. 根据 (12.2.6) 式, 可得

$$|j, j, J, M\rangle = \sum_{m_1+m_2=M} (jm_1jm_2|JM)|j, m_1\rangle|j, m_2\rangle$$

此式可采用坐标, 将写为

$$\Psi_{J,M}(1, 2) = \sum_{m_1+m_2=M} (jm_1jm_2|JM)\psi_{j,m_1}(1)\psi_{j,m_2}(2)$$

利用 (12.2.10) 式的性质, 因此可求得

$$\begin{aligned}\Psi_{J,M}(2, 1) &= \sum_{m_1,m_2} (jm_1jm_2|JM)\psi_{j,m_1}(2)\psi_{j,m_2}(1) \\ &= \sum_{m_1,m_2} (jm_2jm_1|JM)\psi_{j,m_1}(1)\psi_{j,m_2}(2) \\ &= (-1)^{2j-1}\Psi_{J,M}(1, 2)\end{aligned}$$

当 $(2j - J)$ 是偶数时, 函数是对称的, 而当 $(2j - J)$ 是奇数时, 函数是反对称的. 根据 (13.4.2) 式, 可得

$$\left. \begin{aligned}[2] &\rightarrow (0) \oplus (2) \oplus (4) \oplus \cdots \oplus (2j) \\ [1^2] &\rightarrow (1) \oplus (3) \oplus (5) \oplus \cdots \oplus (2j-1)\end{aligned} \right\} j \text{ 是整数} \quad (13.4.3)$$

$$\left. \begin{aligned}[2] &\rightarrow (1) \oplus (3) \oplus \cdots \oplus (2j) \\ [1^2] &\rightarrow (0) \oplus (2) \oplus \cdots \oplus (2j-1)\end{aligned} \right\} j \text{ 是半整数} \quad (13.4.4)$$

作为一个例子, 我们现在讨论对应于 $j = 2$ 的 $SU(5) \rightarrow R(3)$ 约化. 据上所述, 则有

$$\begin{aligned}[1] &\rightarrow D \\ [2] &\rightarrow S \oplus D \oplus G \\ [1^2] &\rightarrow P \oplus F\end{aligned}$$

此外, 利用建立在构造直积基础上的递归法可获得其它分支规则. 若应用下述的等价式, 可以大大简化这种分析.

我们已经看到 $R(M)$ 的不可约表示是自逆步的. 由此

得出 $SU(M)$ 的两个逆步表示产生子群 $R(M)$ [或 $R(3)$] 的相同表示. 于是根据 (8.2.4) 式, $SU(M)$ 的不可约表示 $[\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_M]$ 和 $[\lambda_1 - \lambda_M \lambda_1 - \lambda_{M-1} \cdots \lambda_1 - \lambda_2 0]$ 可以认为是等价的, 如果把它们看作是子群 $R(M)$ 的表示, 这种等价可写为

$$[\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_M] \stackrel{R}{=} [\lambda_1 - \lambda_M \lambda_1 - \lambda_{M-1} \cdots \lambda_1 - \lambda_2 0] \quad (13.4.5)$$

今讨论上例 $SU(5) \rightarrow R(5)$, 则有

$$\begin{aligned} [2] \otimes [1] &= [21] \oplus [3] \rightarrow (S \oplus D \oplus G) \otimes D \\ &= S \oplus P \oplus 3D \oplus 2F \oplus 2G \oplus H \oplus I \end{aligned} \quad (13.4.6)$$

和

$$\begin{aligned} [1^2] \otimes [1] &= [21] \oplus [1^3] \rightarrow (P \oplus F) \otimes D \\ &= 2P \oplus 2D \oplus 2F \oplus G \oplus H \end{aligned} \quad (13.4.7)$$

因 $[1^3] \stackrel{R}{=} [1^2] \rightarrow P \oplus F$, 故根据 (13.4.7) 式可求得

$$[21] \rightarrow P \oplus 2D \oplus F \oplus G \oplus H$$

当在 (13.4.6) 式中利用此结果时, 可求得

$$[3] \rightarrow S \oplus D \oplus F \oplus G \oplus I$$

故可考虑

$$\begin{aligned} [21] \otimes [1] &= [31] \oplus [2^2] \oplus [21^2] \\ &\rightarrow (P \oplus 2D \oplus F \oplus G \oplus H) \otimes D \\ &= 2S \oplus 4P \oplus 5D \oplus 6F \oplus 5G \\ &\quad \oplus 3H \oplus 2I \oplus K \end{aligned}$$

又有

$$\begin{aligned} [2] \otimes [1^2] &= [31] \oplus [21^2] \\ &\rightarrow (S \oplus D \oplus G) \otimes (P \oplus F) \\ &= 4P \oplus 3D \oplus 5F \oplus 3G \oplus 3H \oplus I \oplus K \end{aligned} \quad (13.4.8)$$

故可得出

表 33 $SU(5) \rightarrow R(3)$ 的分支规则

$SU(5)$ 的 $IR[\lambda]$	$R(3)$ 的 $IR(J)$
	$J=0 \ 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6 \ 7 \ 8 \ 9$ $S \ P \ D \ F \ G \ H \ I \ K \ L \ M$
$[0]$	1
$[1]$	$\cdot \cdot \cdot 1$
$[2]$	$1 \cdot 1 \cdot 1$
$[1^4]$	$\cdot 1 \cdot 1$
$[3]$	$1 \cdot 1 \ 1 \ 1 \cdot 1$
$[21]$	$\cdot 1 \ 2 \ 1 \ 1 \ 1$
$[4]$	$1 \cdot 2 \cdot 2 \ 1 \ 1 \cdot 1$
$[31]$	$\cdot 2 \ 2 \ 3 \ 2 \ 2 \ 1 \ 1$
$[2^2]$	$2 \cdot 2 \ 1 \ 2 \cdot 1$
$[21^4]$	$\cdot 2 \ 1 \ 2 \ 1 \ 1$
$[41]$	$1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 4 \ 3 \ 3 \ 2 \ 1 \ 1$
$[32]$	$1 \ 2 \ 4 \ 3 \ 4 \ 3 \ 2 \ 1 \ 1$
$[31^4]$	$\cdot 3 \ 2 \ 4 \ 2 \ 3 \ 1 \ 1$
$[2^21]$	$1 \ 1 \ 3 \ 2 \ 2 \ 1 \ 1$
$[21^4]$	$\cdot 1 \ 1 \ 1 \ 1$

$$[2^2] \rightarrow 2S \oplus 2D \oplus F \oplus 2G \oplus I$$

其次取

$$\begin{aligned}
 [1^2] \otimes [1^2] &= [1^4] \oplus [21^2] \oplus [2^2] \\
 &\rightarrow (P \oplus F) \otimes (P \oplus F) \\
 &= 2S \oplus 2P \oplus 4D \oplus 3F \oplus 3G \oplus H \oplus I
 \end{aligned}$$

因 $[1^4] \stackrel{R}{=} [1] \rightarrow D$, 并且已知道 $[2^2]$, 于是

$$[21^2] \rightarrow 2P \oplus D \oplus 2F \oplus G \oplus H$$

因而根据 (13.4.8) 式, 可求得 $[31]$

$$[31] \rightarrow 2P \oplus 2D \oplus 3F \oplus 2G \oplus 2H \oplus I + K$$

最后考虑

$$[3] \otimes [1] = [4] \oplus [31]$$

$$\begin{aligned} &\rightarrow (S \oplus D \oplus F \oplus G \oplus I) \otimes D \\ &= S \oplus 2P \oplus 4D \oplus 3F \oplus 4G \oplus 3H \oplus 2I \oplus K \oplus L \end{aligned}$$

由此得

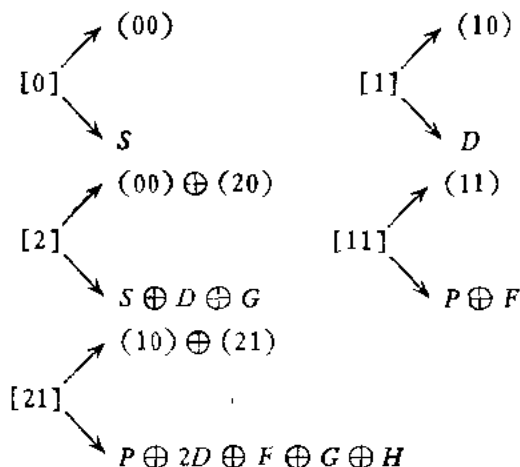
$$[4] \rightarrow S \oplus 2D \oplus 2G \oplus H \oplus I \oplus L$$

约化 $SU(5) \rightarrow R(3)$ 的分支规则见表 33. $SU(7) \rightarrow R(3)$ 的分支规则, 请读者参考 Judd (1963) 的专著.

13.5 约化 $R(M) \rightarrow R(3)$ 的分支规则

通过研究 $R(M)$ 李代数的对易关系不难看到 $R(3)$ 是 $R(M)$ 的一个子群. 对于约化 $R(M) \rightarrow R(3)$, 其分支规则可以通过对约化 $SU(M) \rightarrow R(M)$ 和 $SU(M) \rightarrow R(3)$ 的分支规则的讨论而求得.

今以 $R(5) \rightarrow R(3)$ 为例. 根据表 32 和 33, 则有



故立刻得出

$$\begin{aligned} (00) &\rightarrow S \\ (10) &\rightarrow D \\ (11) &\rightarrow P \oplus F \end{aligned}$$

$$(20) \rightarrow D \oplus G$$

$$(21) \rightarrow P \oplus D \oplus F \oplus G \oplus H$$

同样

$$[22] \begin{cases} \nearrow [00] \oplus (20) \oplus (22) \\ \searrow 2S \oplus 2D \oplus F \oplus 2G \oplus I \end{cases}$$

并得出

$$(22) \rightarrow S \oplus D \oplus F \oplus G \oplus I$$

现将这些分支规则汇总在表 34 中,而 $R(7) \rightarrow R(3)$ 的分支规则可参考 Judd (1963) 的专著。当讨论 f 轨道时,会应用到相应于李代数 G_2 (见 A1.3 节)的特殊李群。这是因为新群(同样用 G_2 标记之)是 $R(7)$ 的一个子群,而且 $R(3)$ 是 G_2 的一个子群。约化 $R(7) \rightarrow G_2 \rightarrow R(3)$ 的分支规则可在 Judd (1963) 的专著中找到。

表 34 $R(5) \rightarrow R(3)$ 的分支规则

$R(5)$ 的不可约表示	$R(3)$ 的不可约表示
(00)	S
(10)	D
(20)	D, G
(11)	P, F
(21)	P, D, F, G, H
(22)	S, D, F, G, I

参 考 文 献

- [1] Herzberg, G. (1966), "Molecular Spectra and Molecular Structure", Van Nostrand, Vol. III, Appendix 4.
- [2] Judd, B. R. (1963), "Operator Techniques in Atomic Spectro-

scopy'', McGraw-Hill, Chapter 5.

- [3] Littlewood, D. E. (1940), "Theory of Group Characters'', Oxford.
- [4] Murnaghan, F. D. (1963), "The Theory of Group Representations'', Dover.

第十四章 多电子状态的分类

14.1 原子体系的耦合方案

N 个电子在电荷为 Z 的一个核场中的非相对论运动, 其 Hamilton 算符是

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i>j=1}^N \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (14.1.1)$$

随 Z 的增加而相对论效应变得重要, 并且自旋-轨道相互作用必须予以考虑. 令 \mathbf{l}_i 为第 i 个电子的轨道角动量, 而令 \mathbf{s}_i 为第 i 个电子的自旋, 含自旋-轨道相互作用的 Hamilton 算符可以简化为如下形式:

$$\hat{H} = \hat{H}' + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \hat{\mathbf{l}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i \quad (14.1.2)$$

此处 \hat{H}' 由 (14.1.1) 给定, 而 ξ 是依赖于势场的径向函数.

当自旋-轨道相互作用与静电排斥作用相比可以忽略时, 采用与自旋无关的 Hamilton 算符 \hat{H}' 是合理的. 我们所说的 Russell-Saunders 或 LS 耦合就是属于这种情况. 在别的极端情况下, 当静电排斥作用与自旋-轨道相互作用相比可以忽略时, 合适的 Hamilton 算符是

$$\hat{H}'' = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \xi(r_i) \hat{\mathbf{l}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i \right) \quad (14.1.3)$$

在这种情况下“ jj 耦合”是合适的. 在 LS 耦合的情况下, 把自旋-轨道相互作用当作微扰来处理, 而在 jj 耦合的情况下静电排斥作用当作微扰, 这两个极端情况当然都是近似的, 而对

于中等强度的自旋-轨道相互作用,则必须采用完全的 Hamilton 算符 \hat{H} .

14.2 LS 偶合中的项

首先把 Hamilton 算符 (14.1.1) 写成如下的形式

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \quad (14.2.1)$$

其中

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) \quad (14.2.2)$$

和

$$\hat{H}_1 = \sum_{i>j=1}^N \sum \frac{1}{r_{ij}} \quad (14.2.3)$$

Schrödinger 方程

$$\hat{H}'\Phi = E\Phi \quad (14.2.4)$$

则可以用微扰理论近似地求解. 引进微扰展开式

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_1 + \Phi_2 + \cdots \quad (14.2.5)$$

$$E = E_0 + E_1 + E_2 + \cdots \quad (14.2.6)$$

因而得到众所周知的微扰公式为

$$\hat{H}_0\Phi_0 = E_0\Phi_0 \quad (14.2.7)$$

$$(\hat{H}_0 - E_0)\Phi_1 + (\hat{H}_1 - E_1)\Phi_0 = 0 \quad (14.2.8)$$

$$E_0 = \langle \Phi_0 | \hat{H}_0 | \Phi_0 \rangle \quad (14.2.9)$$

$$E_1 = \langle \Phi_0 | \hat{H}_1 | \Phi_0 \rangle \quad (14.2.10)$$

$$E_2 = \langle \Phi_0 | \hat{H}_1 | \Phi_1 \rangle \quad (14.2.11)$$

零级方程 (14.2.7) 的解显然是

$$\Phi_0(1, 2, \cdots, N) = \phi_{n_1, l_1, m_1}(1) \phi_{n_2, l_2, m_2}(2) \cdots \phi_{n_N, l_N, m_N}(N) \quad (14.2.12)$$

$$E_0 = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{n_i, l_i, m_i} \quad (14.2.13)$$

此处 $\phi_{n,l,m}$ 是能量为 $\varepsilon_{n,l,m}$ 的类氢原子轨道。习惯上,将与 Φ_0 相联系的电子组态写成

$$(n_1 l_1)^{x_1} (n_2 l_2)^{x_2} \cdots (n_i l_i)^{x_i} \quad (14.2.14)$$

$$x_1 + x_2 + \cdots + x_i = N$$

例如,氮原子的基态电子组态是

$$(1s)^{x_1} (2s)^{x_2} (2p)^{x_3}$$

其中 $x_1 = 2$, $x_2 = 2$ 和 $x_3 = 3$

今讨论 $N = 2$ 的情况。零级本征函数显然是 $\hat{H}, \hat{l}_1^2, \hat{l}_2^2, \hat{l}_{1z}$ 和 \hat{l}_{2z} 的共同本征函数。对于给定的 $n_1 l_1, n_2 l_2, (2l_1 + 1)(2l_2 + 1)$ 个本征函数 $\phi_{n_1, l_1, m_1}(1) \phi_{n_2, l_2, m_2}(2)$ 的集合具有相同的能量, 它们也构成 $R(3)$ 直积 $(l_1) \otimes (l_2)$ 的基。当包括电子间的相互作用时, 显然必须采用简并微扰理论并求解一个 $(2l_1 + 1)(2l_2 + 1) \times (2l_1 + 1)(2l_2 + 1)$ 次的久期方程问题以便求得对能量的一级贡献。一般说来, 零级能级的 $(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)$ 度简并将会因微扰作用而至少发生部分解除。因此, 近似到一级时将求得到一组能级。描述这些能级的零级波函数一般是通过未微扰波函数的线性组合而给出的

$$\Phi_0 = \sum_{m_1, m_2} c_{m_1, m_2} \phi_{n_1, l_1, m_1}(1) \phi_{n_2, l_2, m_2}(2)$$

式中 c_{m_1, m_2} 是出现在久期方程中的系数。若定义总轨道角动量为

$$\hat{L} = \hat{l}_1 + \hat{l}_2$$

显然, 根据 (12.2.6) 系数 c_{m_1, m_2} 可取为 Clebsch-Gordan 系数, 因而可得

$$\Phi_0(a l_1 l_2 L M | 1, 2)$$

$$= \sum_{m_1 + m_2 = M} (l_1 m_1 l_2 m_2 | L M) \phi_{n_1, l_1, m_1}(1) \phi_{n_2, l_2, m_2}(2)$$

此处 α 表示任意附加量子数，它是为了完全确定状态所需要的。

从群论的观点出发可以知道，当承认电子间相互作用时，Hamilton 算符在个别电子坐标的旋转下不再是不变的。Hamilton 算符只当两个电子坐标同时旋转时才是不变的。换句话说，当电子偶合时，本征态只能是 \hat{H}' ， \hat{L}^2 和 \hat{L}_z 的共同本征态。

因此可知，在一级近似中，能级是用 \hat{L}^2 的本征值 L 来描述的。因为 \hat{H}' 与自旋无关，因此可毫不含糊地用下式定义总自旋

$$\hat{S} = \hat{s}_1 + \hat{s}_2$$

由于 \hat{H}' 与 \hat{S}^2 和 \hat{S}_z 对易，因此在一级近似中能级也可用 \hat{S}^2 的本征值 S 来描述。描述这些能级的波函数称为谱项 (terms)，而一个给定的谱项用 $2s+1L$ 来标记。

现在来讨论一般的情形，并从群论的观点出发来处理其中所有电子都是等价的组态 $(nl)^N$ 。当考虑电子间的相互作用时，必须求得所出现的谱项 $2s+1L$ 。我们已知道可能的自旋值 S (见表 14)。由于 $\phi_{n,l,m}$ 是 $R(3)$ 不可约表示 (l) 的基函数，因此 L 的值是由直积

$$(l) \otimes (l) \cdots \otimes (l) \\ \longleftrightarrow N \text{ 因子} \longrightarrow$$

的分解求得的。现在的问题是找出究竟哪些 L 是与给定的 S 值相结合。这可以通过把每一个 L 值与空间函数 Φ 中一个确定的置换对称结合起来而做到。因为 $(2l+1)$ 个函数 $\phi_{n,l,m}$ 不仅提供了 $R(3)$ 的不可约表示 (l) 的基，而且它们也提供了 $SU(2l+1)$ 群的 $(2l+1)$ 维不可约表示 $[10 \cdots 0]$ 的基。所以函数积 $(nl)^N$ 形成了 $SU(2l+1)$ 的直积表示。

$$\begin{array}{c} \square \otimes \square \otimes \dots \dots \otimes \square \\ \hline \xleftarrow{\quad N \text{ 因子} \quad} \xrightarrow{\quad} \end{array}$$

此直积可以分解为 $SU(2l+1)$ 的不可约表示。这些不可约表示由 Young 图给定，因此基函数就具有确定的置换对称性。由此得出，约化

$$SU(2l+1) \rightarrow R(3)$$

的分支规则提供了确定具有给定置换对称性的哪些 L 值出现的方法。根据 (6.7.4) 式 Pauli 原理要求空间函数的置换对称性与自旋函数的置换对称性是对偶的。上述讨论使我们能够很快地挑选出允许谱项。

现讨论 $(np)^N$ 。根据表 14 和表 31，可以立刻求得列于附录 2 的表 35。

关于 $(nd)^N$ 的谱项则可利用表 14 和表 33 而求得列于附录 2 的表 36。为了求出组态 $(nf)^N$ 相应的谱项，请参考 Judd (1963) 的专著。顺便提一下，应该指出组态 $(nl)^s$ 和 $(nl)^{4l+2-s}$ 给出同一组谱项（见 Judd, 1963）。因此可见只需要讨论直到并包括半充满壳层的组态。

14.3 高位数

若仔细研究表 36，可以看到具有多于两个等价电子的组态可以产生若干具有相同 L 和 S 值的谱项，因此仅由 L 和 S 是不足以把能级完全分类的。为了克服这个困难，我们试图找出另一个量子数 α ，它对于具有相同 L 和 S 的各谱项，其数值是不同的。因为一个谱项的本征函数同时是 \hat{H} ， \hat{L}^2 和 \hat{S}^2 的本征函数，我们说 L 和 S 是好的量子数。这表示可以用 L 和 S 来对原子体系的不同定态进行分类。若可找出另一个运动常数，则它的本征值应能作为谱项的一个附加标记。遗憾的

是,这种运动常数现仍未能找到。然而, L 和 S 除了是好的量子数外,它们又具有群的理论意义。若能够找到 $SU(2l+1)$ 的一个子群 \mathscr{G} , 而 $R(3)$ 则又为 \mathscr{G} 的子群之一时,则显然分支规则

$$SU(2l+1) \rightarrow \mathscr{G} \rightarrow R(3)$$

可用以把 \mathscr{G} 的一个确定不可约表示 α 与给定的 S 和 L 相结合。虽然对于态分类的目的来说这并不是本质的,尽管如此,它仍然是非常有用的。若 \mathscr{G} 是 Hamilton 算符的一个对称群,在那种情况下, α 应是一个好的量子数,并且这些被分类的能态应是 \hat{H}' 的精确本征态。这是不可能的,既然别的运动常数仍未找到,然而,即使 Hamilton 算符与 \mathscr{G} 变换近似地对易,则量子数 α 仍将具有某种物理意义。

在前一章中,我们发现旋转群 $R(2l+1)$ 是 $SU(2l+1)$ 的一个子群,而 $R(3)$ 又是 $R(2l+1)$ 的一个子群。由此得出 $R(2l+1)$ 的不可约表示 $(w_1 w_2 \cdots w_l)$ 可用来作为一种附加的标记,用它来把组态 l^N 所产生的谱项分类。由于自旋函数的 Young 图至多限于两行,所以由此得出对于所有 i 的 $w_i \leq 2$, 因而一般地可以假设

$$w_1 = w_2 = \cdots = w_a = 2 \quad (14.3.1)$$

$$w_{a+1} = \cdots = w_{a+b} = 1 \quad (14.3.2)$$

$$w_{a+b+1} = \cdots = w_l = 0$$

对于给定自旋值 S 的谱项,其高位数 (seniority) ν 定义为

$$\nu = 2(a + S) \quad (14.3.3)$$

是方便的,式中 a 由 (14.3.1) 式给定,可以证明 (见 Judd, 1963)

$$b = \min(2S, 2l + 1 - \nu) \quad (14.3.4)$$

因此若 (w) 和 S 已知,则可求得 ν 。或者是如果已知 S 和 ν , 则可求出 (w) 。当考虑高位数时,谱项标记为 $\nu^{2S+1}L$ 。高位数 ν 是从式 (14.3.3) 求得的,而且对于约化

$$SU(2l+1) \rightarrow R(2l+1) \rightarrow R(3)$$

的分支规则已在第十三章中介绍过。

对于组态 p^N ，高位数是不需要的。对于组态 d^N ，高位数的分类列于附录 2 表 37 中。从此表可以看出，在所有情况下， ν 是足以区别出具有相同 L 和 S 的谱项。没有两个具有相同 L 和 S 的谱项有相同的 ν 。

对于组态 f^N (见 Judd, 1963)，高位数是不足以区别具有相同 L 和 S 的谱项。然而，群 $R(7)$ 具有含 $R(3)$ 的一个子群。这就是特殊的李群 G_2 。由此得出，除了 ν 外，还可利用分支规则

$$SU(7) \rightarrow R(7) \rightarrow G_2 \rightarrow R(3)$$

和 G_2 的不可约表示以便区别具有相同 νSL 的谱项。可惜的是，甚至这种附加的群也不足以完全区别 νSL 相同的所有谱项(见 Judd, 1963)。

14.4 包含不等价电子的组态所产生的谱项

由下面类型的组态

$$(n_1 l_1)^{x_1} (n_2 l_2)^{x_2} \cdots (n_i l_i)^{x_i} \\ x_1 + x_2 + \cdots + x_i = N$$

所产生的谱项容易从每一个子组态 (subconfiguration) $(n_i l_i)^{x_i}$ 的谱项求得。由于在不同子组态中的电子是不等价的，所以 Pauli 原理不会造成困难，并且可以根据偶合格式 (coupling format)

$$(n_1 l_1)^{x_1} S_1 L_1 (n_2 l_2)^{x_2} S_2 L_2 S_{22} L_{22} \cdots (n_i l_i)^{x_i} S_i L_i S L$$

来把谱项分类。在这里符号例如 L_{22} 是指利用 Clebsch-Gordan 定理将角动量 L_1 和 L_2 耦合的结果。在这种偶合格式中 $S_i L_i$ 是指第 i 壳层，而 $S_{22} L_{22}$ 则是指包括到第 i 壳层在内的耦合结果。

作为一个简单的例子,讨论组态 $1s2s2p$. 由每一个子组态产生的谱项分别为 2S 和 2P . 先使 2S 与 2S 偶合而得 1S 和 3S . 然后再把 1S 和 3S 分别与 2P 偶合而得 2P , 4P , 2P . 4P 项谱是唯一的. 区别这两个 2P 谱项,可把它们分别写为 $1s2s({}^1S)2p^2P$ 和 $1s2s({}^3S)2p^2P$. 这些中间谱项 1S 和 3S 在这里代替标记 α ,它是用来区分等价轨道的组态的. 应该指出,在只包括等价轨道组态的情形下,Pauli 原理排除了利用上述偶合方法以求得谱项的可能性.

用来把组态 l^n 所产生的能态进行分类的群论方案也可以用来把某些混合组态产生的状态进行分类. 正如刚才看到的那样,这并不一定需要,但它都是极为有效的.

显然,每当 l_1, l_2, \dots, l_t 的值是完全不同时, $(2l_1 + 1) + (2l_2 + 1) + \dots + (2l_t + 1)$ 个函数 $\{\phi_{n_1, l_1, m_1}, \phi_{n_2, l_2, m_2}, \dots, \phi_{n_t, l_t, m_t}\}$ 的集合就提供了群 $SU(2\{l_1 + l_2 + \dots + l_t\} + t)$ 不可约表示 $[100 \dots 0]$ 的基. 由此可见,通过讨论约化

$$SU(2\{l_1 + l_2 + \dots + l_t\} + t) \rightarrow \mathcal{G} \rightarrow R(3)$$

的分支规则(此处 \mathcal{G} 为某中间群或某些中间群),可以把组态

$$\begin{aligned} & (n_1 l_1)^{x_1} (n_2 l_2)^{x_2} \dots (n_t l_t)^{x_t} \\ & x_1 + x_2 + \dots + x_t = N \\ & l_1 \neq l_2 \neq \dots \neq l_t \end{aligned}$$

产生的状态进行分类.

作为一个例子,讨论组态 $s^m p^{n-m}$, 有关的群链是

$$SU(4) \rightarrow R(4) \rightarrow R(3)$$

同时由组态 $p^n, p^{n-1}s, p^{n-2}s^2$ 产生的状态均能唯一地以 $|n, (j_1 j_2), S, L, M_S, M_L\rangle$ 来进行分类,此处 $(j_1 j_2)$ 是 $R(4)$ 的不可约表示标记. 所需要的分支规则可以容易找到,因此可求得如表 38 中(在附录 2 中)所示的分类方案.

14.5 多重态结构

当进一步考虑到自旋-轨道相互作用的微扰时,在空间和自旋坐标各自变换下,Hamilton 算符不再是不变了;然而,在空间和自旋坐标同时变换下,它就是不变的. 这种变换当然指的是 $SU(2)$ 或 $R^*(3)$ 的那些变换. 本征态现在是 \hat{H} , \hat{J}^2 和 \hat{J}_z 的共同本征态,此处 J 是总角动量算符

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S}$$

若以 $\Phi_0(\alpha, L, M_L)$ 表示空间函数, $E(S, M_S)$ 表示自旋函数,则有

$$\Psi_0(\alpha, J, M_J) = \sum_{M_L + M_S = M_J} (L M_L S M_S | J M_J) \Phi_0(\alpha, L, M_L) E(S, M_S)$$

习惯上,把函数 $\Psi_0(\alpha, S, L, J, M_J)$ 与一个多重态相关联,而且简单用 $^{2S+1}L_J$ 来表示. 当考虑自旋-轨道相互作用时,由给定谱项产生的多重态一般地将具有不同的能量.

以讨论 p^3 为例,其谱项 $^4S^3D$ 和 2P . 由此立刻得出,多重态是 $^4S_{\frac{3}{2}}$, $^2D_{\frac{3}{2}}$, $^2D_{\frac{1}{2}}$, $^2P_{\frac{3}{2}}$ 和 $^2P_{\frac{1}{2}}$.

14.6 jj 偶合

在 jj 偶合的情况下未微扰体系的 Hamilton 算符是

$$\hat{H}_0 = \sum_i \{ \hat{h}(i) + \xi(r_i) \hat{\mathbf{L}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_i \} \quad (14.6.1)$$

其中

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \quad (14.6.2)$$

而微扰项是

$$\hat{H}_1 = \sum_{i>j=1}^N \sum \frac{1}{r_{ij}} \quad (14.6.3)$$

单电子 Hamilton 算符

$$\hat{h} + \xi(r) \hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}}$$

显然只有在空间坐标和自旋坐标二者同时变换下才是不变的。由此得出，我们应采用下式给定的自旋-轨道函数：

$$\phi_{j,m} = \phi_{n,l,s,j,m} = \sum_{m_l+m_s=m} (lm_lsm_s | jm) \phi_{n,l,m_l}(r) \xi_{s,m_s}(\sigma_z) \quad (14.6.4)$$

在(14.6.4)中， j 给定为

$$\hat{j} = \hat{l} + \hat{s} \quad (14.6.5)$$

且 $s = \frac{1}{2}$ 。自旋-轨道函数是 \hat{l}^2 ， \hat{s}^2 和 \hat{j}^2 的共同本征函数。

零级方程

$$\hat{H}_0 \Psi_0 = E_0 \Psi_0$$

的解是

$$\Psi_0 = \phi_{l_1,m_1}(1) \phi_{l_2,m_2}(2) \cdots \phi_{l_N,m_N}(N) \quad (14.6.6)$$

其中 $\phi_{j,m}$ 由(14.6.4)给定。若注意到

$$\hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}} = \frac{1}{2} (\hat{j}^2 - \hat{l}^2 - \hat{s}^2) \quad (14.6.7)$$

则可求得零级能量为

$$E_0 = \sum_i \varepsilon_i \quad (14.6.8)$$

其中

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{n_i,l_i} + \frac{1}{2} \zeta_{n_i,l_i} \left[j_i(j_i+1) - l_i(l_i+1) - \frac{3}{4} \right] \quad (14.6.9)$$

在式中， ε_{n_i,l_i} 是类氢原子轨道的能量，而

$$\zeta_{n,l} = \int_0^{\infty} R_{nl}(r) \xi(r) R_{nl}(r) r^2 dr \quad (14.6.10)$$

公式 (14.6.6) 适用于组态

$$(j_1)^{x_1} (j_2)^{x_2} \cdots (j_i)^{x_i} \quad (14.6.11)$$

$$x_1 + x_2 + \cdots + x_i = N$$

当把静电排斥作为微扰包括进去时, Hamilton 算符仅在所有空间自旋坐标都同时变换下才是不变的, 而此时本征函数为 \hat{H} , \hat{J}^2 和 \hat{J}_z 的共同本征函数, 这里

$$\hat{J} = \sum_{i=1}^N \hat{j}_i$$

在两个电子的情况下, 合适的零级本征函数显然是

$$\Psi_0(j_1, j_2, J, M | 1, 2) = \sum_{m_1+m_2=M} (j_1 m_1 j_2 m_2 | JM) \phi_{j_1, m_1}(1) \phi_{j_2, m_2}(2)$$

这些本征函数对应于多重态, 而且常常简单地用 J 来表示。

现在从群论的观点出发, 讨论其中所有电子都是等价的组态 $(j)^N$. 当考虑到电子间的相互作用时, 就要求得由此而产生的多重态 J . 因为 $\phi_{j,m}$ 是 $R^*(3)$ 不可约表示 (j) 的基函数, 故 J 值可通过直积

$$(j) \otimes (j) \otimes \cdots \otimes (j) \\ \longleftarrow N \text{ 因子} \longrightarrow$$

的分解得到. 然而, 用这种方法求得的许多 J 值, 根据 Pauli 原理却是不允许的. 波函数必须是全反对称的, 由此得出允许的 J 值是与置换对称 $[1']$ 相关联的. 由于 $(2j+1)$ 个函数 $\phi_{j,m}$ 不仅提供了 $R^*(3)$ 的不可约表示 (j) 的一个基, 而且它们还提供了 $SU(2j+1)$ 的 $(2j+1)$ 维不可约表示 $[10 \cdots 0]$ 的一个基. 于是乘积 $(j)^N$ 形成 $SU(2j+1)$ 的直积

$$[1] \otimes [1] \otimes \cdots \otimes [1] \\ \leftarrow N \text{ 因子} \rightarrow$$

由此得出约化

$$SU(2j+1) \rightarrow R^*(3)$$

的分支规则, 提供了确定因置换对称 $[1^*]$ 而出现的 J 值的方法. 当 j 是整数时, 可利用表 31 和表 33 中给出的那些分支规则. 当 j 是半奇整数时, 则须应用诸如 $SU(4) \rightarrow R(3)$, $SU(6) \rightarrow R^*(3)$ 和 $SU(8) \rightarrow R^*(3)$ 约化的分支规则. 利用象前面在整数 j 情形下所用的方法可求到这些分支规则. 前几个组态的结果列于表 39 中 (见附录 2).

正如组态 $(nl)^x$ 和 $(nl)^{4+2-x}$ 产生同一谱项一样, 因此组态 $(j)^x$ 和 $(j)^{4+1-x}$ 也产生相同的多重态.

组态 $\left(\frac{7}{2}\right)^4$ 产生具有相同 J 值的不同多重态. 这些多重态可利用高位数予以区分. 可以证明当 j 是半奇整数时, 辛群 $Sp(2j+1)$ 是 $SU(2j+1)$ 的一个子群, 并且 $R^*(3)$ 是 $Sp(2j+1)$ 的一个子群. 于是约化

$$SU(2j+1) \rightarrow Sp(2j+1) \rightarrow R^*(3)$$

的分支规则可用来提供多重态的附加标记. 这种标记是 $Sp(2j+1)$ 的不可约表示 $(\sigma_1 \sigma_2 \cdots \sigma_\mu)$. 因为在此讨论的 $SU(2j+1)$ 的不可约表示均具有 $[111 \cdots 10 \cdots 0]$ 的形式, 故由分支规则产生的 $Sp(2j+1)$ 的不可约表示具有 $[111 \cdots 100 \cdots 0]$ 的形式, 所以可用

$$v = \sum_i \sigma_i$$

来定义高位数. 此时多重态用 v^J 来表示.

作为一个例子, 对于 $\left(\frac{7}{2}\right)^4$ 可得如下的分支规则:

$[\lambda]$	$(\sigma_1\sigma_2\sigma_3\sigma_4)$	ν	J
$[1111]$	(0000)	0	0
	(1100)	2	2, 4, 6
	(1111)	4	2, 4, 5, 8

可见两个 $J=2$ 多重态, 和另外两个 $J=4$ 的多重态是根据它们不同的高位数而分类的。

由组态

$$(j_1)^{x_1}(j_2)^{x_2} \cdots (j_t)^{x_t} \\ x_1 + x_2 + \cdots + x_t = N$$

产生的多重态可从每一个子组态 $(j_i)^{x_i}$ 的多重态求得, 多重态可根据如下的偶合格式来分类

$$(j_1)^{x_1}J_1(j_2)^{x_2}J_2J_{22} \cdots (j_t)^{x_t}J_tJ$$

今以讨论组态 p^3 为例来说明, 如果采用 SL 偶合, 则多重态是 $^4S_{\frac{3}{2}}$, $^2P_{\frac{3}{2}}$, $^2P_{\frac{1}{2}}$, $^2D_{\frac{3}{2}}$ 和 $^2D_{\frac{1}{2}}$, 其 J 值可分别为 $J = \frac{3}{2}, \frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{5}{2}$ 和 $\frac{3}{2}$. 当采用 jj 偶合时, 则有 $l=1$;

$s = \frac{1}{2}$; $j = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$ 和 $N=3$. 因此从组态 $\left(\frac{1}{2}\right)^2 \left(\frac{3}{2}\right)$,

$\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{3}{2}\right)^2$ 和 $\left(\frac{3}{2}\right)^3$ 产生了多重态. 根据表 39, 有

$$\begin{array}{cc} & J \\ \left(\frac{1}{2}\right)^2 & 0 \\ \left(\frac{3}{2}\right)^2 & 0, 2 \\ \left(\frac{3}{2}\right)^3 & \frac{3}{2} \end{array}$$

由此得出多重态是 $\left(\frac{1}{2}\right)^2 0 \left(\frac{3}{2}\right) \frac{3}{2}$, $\left(\frac{1}{2}\right) \frac{1}{2} \left(\frac{3}{2}\right)^2 0 \frac{1}{2}$,

$\left(\frac{1}{2}\right) \frac{1}{2} \left(\frac{3}{2}\right)^2 2 \frac{5}{2}, \left(\frac{1}{2}\right) \frac{1}{2} \left(\frac{3}{2}\right)^2 2 \frac{3}{2}, \left(\frac{3}{2}\right)^3 \frac{3}{2}$, 其 J 值
分别为 $\frac{3}{2}, \frac{1}{2}, \frac{5}{2}, \frac{3}{2}$.

14.7 分子谱项

今讨论由 M 个核和 N 个电子组成的分子体系. 令第 a 个核电荷为 Z_a . 在 Born-Oppenheimer 近似的范围内, 电子相对于固定核骨架的非相对论运动, 其 Hamilton 算符是

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \quad (14.7.1)$$

其中

$$\hat{H}_0 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{ia}} \quad (14.7.2)$$

而

$$\hat{H}_1 = \sum_{i>j=1}^N \sum_{ii} \frac{1}{r_{ij}} \quad (14.7.3)$$

一般地, \hat{H} 在旋转反映群 $R^+(3)$ 的子群 \mathscr{G} 作用下是不变的. 零级方程

$$\hat{H}_0 \Phi_0 = E_0 \Phi_0 \quad (14.7.4)$$

的解是

$$\Phi_0(1, 2, \dots, N) = \phi_{n_1, \gamma_1, m_1}(1) \phi_{n_2, \gamma_2, m_2}(2) \cdots \phi_{n_N, \gamma_N, m_N}(N) \quad (14.7.5)$$

在 (14.7.5) 式中, n 假若是一个序数, γ 是 \mathscr{G} 的不可约表示的标记, 而 m 是属于 γ 的标准基函数的标记. 此外, $\phi_{n, \gamma, m}$ 是满足方程

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_a} - \varepsilon(n, \gamma, m) \right\} \phi_{n, \gamma, m} = 0 \quad (14.7.6)$$

的分子轨道. 方程的解 (14.7.5) 与如下的电子组态

$$(n_1\gamma_1)^{x_1}(n_2\gamma_2)^{x_2}\cdots(n_i\gamma_i)^{x_i} \quad (14.7.7)$$

$$x_1 + x_2 + \cdots + x_i = N$$

相关联。零级能量由下式给出

$$E_0 = \sum_{i=1}^I x_i \varepsilon(n_i, \gamma_i)$$

当 $M > 2$ 时, 不可能得到 (14.7.6) 式的精确解, 而只能求得零级能量的近似值。

现在将注意力集中于组态 $(n\gamma)^N$ 的讨论。在此组态中所有电子都是等价的。当电子间的静电相互作用为微扰处理时, 需要求出微扰引起的 ^{2S+1}T 谱项。这种情况类似于原子体系的 LS 偶合。对于某给定的 N 其相应的 S 值已列举于表 14 中。 T 值则可由分解直积

$$\gamma \otimes \gamma \otimes \cdots \otimes \gamma$$

$$\longleftarrow N \text{ 因子 } \longrightarrow$$

而求得。为了确定对一个给定自旋 S 值所出现的 T 值, 要把每一个 T 与空间函数中一定的置换对称相关联。这可以通过讨论约化

$$SU(n_\gamma) \rightarrow \mathcal{G}$$

的分支规则来达到, 式中 n_γ 是不可约表示 γ 的维数。

作为一个例子, 我们讨论八面体对称 $\mathcal{O} \rightarrow \mathcal{O}$ 以及由组态 $e^2, t_1^2, t_2^2, e t_1, e t_2$ 所产生的谱项。

对于 e^2 , 则有

$$[1] \otimes [1] = [2] \oplus [1^2] \rightarrow e \otimes e = A_1 \oplus A_2 \oplus E$$

由于 $(E \otimes E)^- = A_2$, 由此得出

$$[1^2] \rightarrow A_2 \quad [2] \rightarrow A_1 \oplus E$$

因此谱项是 3A_2 , 1A_1 和 1E 。

对于 t_1^2 , 则有

$$[1] \otimes [1] = [2] \oplus [1^2] \rightarrow t_1 \otimes t_1 = A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2$$

由于 $(T_1 \otimes T_1)^- = T_1$, 因此得出

$$[1^2] \rightarrow T_1 \quad [2] \rightarrow A_1 \oplus E \oplus T_2$$

故谱项是 3T_1 , 1A_1 , 1E 和 1T_2 .

对于 t_2^2 , 则有

$$[1] \otimes [1] = [2] \oplus [1^2] \rightarrow t_2 \otimes t_2 = A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2$$

由于 $(T_2 \otimes T_2)^- = T_1$, 因此有

$$[1^2] \rightarrow T_1 \quad [2] \rightarrow A_1 \oplus E \oplus T_2$$

故这谱项是 3T_1 , 1A_1 , 1E 和 1T_2 .

对于 t_1^2 , 则有

$$[1^2] \otimes [1] = [21] \oplus [1^3] \rightarrow T_1 \otimes t_1 = A_1 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2$$

由于 $[1^3]$ 是 $SU(3)$ 的一维不可约表示, 因此有

$$[1^3] \rightarrow A_1$$

$$[21] \rightarrow E \oplus T_1 \oplus T_2$$

故谱项是 1A_1 , 2E , 2T_1 , 2T_2 .

对于 t_2^2 , 则有

$$[1^2] \otimes [1] = [21] \oplus [1^3] \rightarrow T_1 \otimes t_2 = A_2 \oplus E \oplus T_1 \oplus T_2$$

而谱项是 1A_2 , 2E , 2T_1 , 2T_2 .

14.8 多重态结构和 $\gamma\gamma$ 偶合

当分子中电子间的 Coulomb 排斥作用比起每一个电子的自旋与其轨道运动的相互作用小时, 就需要采用等价于原子中 jj 偶合的方法把能态分类. 这种情况称为 $\gamma\gamma$ 偶合.

若合适的分子对称群是 \mathscr{G} , 则自旋函数 α, β 构成双值群 \mathscr{G}^* 的二维不可约表示 $E_{\frac{1}{2}}$ 的基, 并且可引用类似 (14.6.4) 式的分子自旋-轨道函数

$$\phi_{\gamma, m} = \sum_{\mu, \nu} (\Gamma_{\mu} E_{\frac{1}{2}} \nu | \gamma m) \phi_{\mu, \Gamma, \mu} \xi E_{\frac{1}{2}}, \nu$$

式中 $(\Gamma_{\mu} E_{\frac{1}{2}} \nu | \gamma m)$ 是双值群 \mathscr{G}^* 的偶合系数.

今以讨论在八面体对称性中的组态 t_2^2 为例。采用 $\gamma\gamma$ 耦合时,可造出形成 $t_2 \otimes e_g$ 的自旋-轨道函数产生的组态。由于

$$t_2 \otimes e_g = e_g \oplus u_g$$

因此所求的组态是

$$(e_g)^2, \quad (e_g)(u_g), \quad (u_g)^2$$

当考虑到电子间的 Coulomb 相互作用时,这些组态产生 Γ 多重态。利用表 29 和 (3.4.7) 式的结果,可求得

$$(e_g \otimes e_g)^- = A_1 \quad (u_g \otimes u_g)^- = A_1 \oplus E \oplus T_2$$

$$e_g \otimes u_g = E \oplus T_1 \oplus T_2$$

由此得出, Γ 多重态为

组态	Γ 多重态
$(e_g)^2$	A_1
$(u_g)^2$	A_1, E, T_2
$(e_g)(u_g)$	E, T_1, T_2

前面已经指出过组态 t_2^2 产生谱项 3T_1 , 1A_1 , 1E 和 1T_2 。由于

$$(e_g \otimes e_g)^+ = T_1 \quad (e_g \otimes e_g)^- = A_1$$

因此得出单态自旋函数形成 A_1 , 而三重态自旋函数形成 T_1 。当把自旋轨道相互作用作为对谱项的微扰时,所产生的多重态为

组态	谱项	多重态	
t_2^2	3T_1	$T_1 \otimes T_1$	A_1, E, T_1, T_2
	1A_1	$A_1 \otimes A_1$	A_1
	1E	$A_1 \otimes E$	E
	1T_2	$A_1 \otimes T_2$	T_2

参 考 文 献

- [1] Judd, B. B. (1963), "Operator Techniques in Atomic Spectroscopy", McGraw-Hill, Chapter 6.

第十五章 亲 态 比

15.1 引言

在前一章里,已经介绍了如何求得给定原子或分子的电子组态所产生谱项和多重态,并对其进行分类。在本章里,介绍造出描述这些谱项或多重态的波函数可循途径。

不失其普遍性,我们首先限于讨论原子体系中的 LS 耦合情况。描述给定谱项的波函数需要满足两个基本性质,即它必须是 \hat{L}^2 , \hat{S}^2 , \hat{L}_z 和 \hat{S}_z 的共同本征函数,而且同时还必须是全反对称的。

在双电子体系中,情况是直截了当的。空间偶合函数 $\Phi_0(\alpha, l_1, l_2, L, M | 1, 2)$

$$= \sum_{m_1+m_2=M} (l_1 m_1 | l_2 m_2 | L M) \phi_{n_1, l_1, m_1}(1) \phi_{n_2, l_2, m_2}(2) \quad (15.1.1)$$

是 \hat{L}^2 和 \hat{L}_z 的本征函数。同样,自旋偶合函数

$$\begin{aligned} \mathcal{E} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, S, M | 1, 2 \right) \\ = \sum_{m_1+m_2=M} \left(\frac{1}{2} m_1 \frac{1}{2} m_2 | SM \right) \xi_{m_1}(1) \xi_{m_2}(2) \end{aligned}$$

是 \hat{S}^2 和 \hat{S}_z 的本征函数。目前只有两种可能的 S 值。当 $S = 0$ 时,出现反对称自旋函数

$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{0,0} &= \mathcal{E} \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, 0 | 1, 2 \right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)) \end{aligned}$$

当 $S = 1$ 时,则出现三个对称自旋函数

$$\mathcal{E}_{1,1} = \mathcal{E}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 1 \middle| 1, 2\right) = \alpha(1)\alpha(2)$$

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_{1,0} &= \mathcal{E}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, 0 \middle| 1, 2\right) \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)) \\ \mathcal{E}_{1,-1} &= \mathcal{E}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1, -1 \middle| 1, 2\right) = \beta(1)\beta(2)\end{aligned}$$

当电子是不等价时,可由 (15.1.1) 造出空间函数,它们是对称的或反对称的. 即为

$$\Phi_0(\alpha, l_1, l_2, L, M | 1, 2) \pm \Phi_0(\alpha, l_1, l_2, L, M | 2, 1)$$

由于总波函数必须是反对称的,由此得出的单态是

$$^1\Psi_0(1, 2) = [\Phi_0(1, 2) - \Phi_0(2, 1)]\mathcal{E}_{0,0}$$

而三重态是

$$^3\Psi_0(1, 2) = [\Phi_0(1, 2) - \Phi_0(2, 1)] \begin{pmatrix} \mathcal{E}_{1,1} \\ \mathcal{E}_{1,0} \\ \mathcal{E}_{1,-1} \end{pmatrix}$$

当电子是等价时,根据 (12.2.10) 式,则有

$$\Phi_0(\alpha, l, l, L, M | 1, 2) = (-1)^L \Phi_0(\alpha, l, l, L, M | 2, 1)$$

由此得出,对于偶 L ,可得单态,而对于奇 L ,可得三重态.

当电子的数目超过两个时,情况就变得复杂了. 造出 \hat{L}^2 , \hat{S}^2 , \hat{L}_z 和 \hat{S}_z 的全反对称本征函数的熟知方法是使用行列式波函数. 当自旋-轨道行列式波函数建立时,这种行列式波函数必须是全反对称的. 但一般说来,它又不是 \hat{L}^2 , \hat{S}^2 , \hat{L}_z 和 \hat{S}_z 的本征函数. 然而,通过把这些行列式波函数进行合适的线性组合,即可获得所要求的本征函数. 本章将不采用这种方法,原因是还有另一种优点更多的方法可供利用,特别是当

讨论的问题超出一般轨道近似范围,更是如此。这另一种方法称为亲态比 (fractional parentage)。它是建立在本节所讨论的有关双电子体系的方法的概括的基础上的。我们不从一个全反对称函数出发,而是首先建立 \hat{L}^2 , \hat{S}^2 , \hat{L}_x 和 \hat{S}_x 的本征函数,然后从这些本征函数的合适线性组合可得出全反对称的本征函数。

15.2 主亲态比系数

通过举例说明是介绍亲态比方法的最好途径。由组态 p^2 和 p^3 产生的 LS 谱项分别为 1S , 1D , 3P 和 3P , 1D , 4S 。如果使第三个(等价的) p 轨道与 p^2 的谱项偶合,则可得到 p^3 的允许和禁阻谱项。所产生允许谱项为

$$\begin{aligned} p(^1P)p(^1S)^2P \\ p(^2P)p(^1D)^2P, ^2D \\ p(^2P)p(^3P)^2P, ^2D, ^4S \end{aligned}$$

4S 谱项只能由 3P 产生,而相反地 2D 谱项则可由 3P 和 1D 产生。因此称 3P 和 1D 是 2D 的亲体谱项 (parent term)。同样, p^3 的 2P 谱项具有三个亲体谱项,即 1S , 1D 和 3P 。

现在定义零级向量偶合函数 (zeroth order vector coupled function) 为

$$\begin{aligned} \phi_0(p(1); p(2); p(3)S', L'; S, L, M_S, M_L) \\ = \sum_{\substack{m_{S'}'+m_S=M_S \\ M_{L'}'+M_L=M_L}} \left(\frac{1}{2} m_{S'}' M_{S'}' | S M_S \right) \\ \times (| m_L L' | L M_L) \phi_{n,p,m_l}(1) \xi_{m_s}(1) \\ \times \Phi_0(p, p, L', M_{L'}' | 2, 3) \mathcal{E}\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, S', M_{S'}' | 2, 3\right) \end{aligned} \quad (15.2.1)$$

当欲强调某一多电子态分隔为若干个向量偶合的部分时，则在 ϕ_0 和以后所有与之有关的地方，采用分号(;)来标记。函数 ϕ_0 对坐标 2 和 3 假定为反对称。当采用 LS 偶合时，引入简化符号是方便的，即

$$I \equiv L, S$$

$$M \equiv M_L, M_S$$

$$t \equiv l, \frac{1}{2}^{1/2}$$

$$(\phi m I' M' | I M) \equiv \left(\frac{1}{2} m_s S' M_{S'} \left| S M_S \right. \right) (1 m_l L' M_{L'} | L M_L)$$

$$\phi(\phi(1), m) \equiv \phi_{n, \phi, m_l}(1) \xi_{m_s}(1)$$

$$\Psi_0[\phi(2), \phi(3), I', M'] \equiv \Phi_0(p, p, L', M_{L'} | 2, 3)$$

$$\times \Xi \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, S', M_{S'} \left| 2, 3 \right. \right)$$

零级向量偶合函数 [(15.2.1) 式] 现可写成

$$\phi_0[\phi(1); \phi(2), \phi(3), I'; I, M]$$

$$= \sum_{m+M'=M} (\phi m I' M' | I M) \phi[\phi(1), m] \Psi_0[\phi(2), \phi(3) I', M']$$

$\phi_0[\phi(1); \phi(2), \phi(3), {}^3P; {}^1D; {}^2D]$ 和 $\phi_0[\phi(1); \phi(2), \phi(3), {}^3P; {}^2D]$ 这对偶合函数可分别从亲体谱项 1D 和 3P 造出来，这对偶合函数显然都是 2D 的两个本征函数。但是它们两者都不是全反对称的。然而，这两个本征函数线性组合，以得全反对称函数，则是可能的。今讨论线性组合

$$\begin{aligned} \Psi_0(p^3, {}^2D) = & \alpha \phi_0[\phi(1); \phi(2), \phi(3), {}^1D; {}^2D] \\ & + \beta \phi_0[\phi(1); \phi(1), \phi(3), {}^3P; {}^2D] \end{aligned}$$

1) 原书为 $t = \frac{1}{2}$, t 有误——校者注。

可见需要求出使 $\psi_0(p^2, {}^2D)$ 为全反对称函数的 α 和 β 值. 由于电子是等价的, 且在 2 和 3 中 ψ_0 已是反对称的, 因此为了达到全反对称的目的, 只需使 ψ_0 在 1 和 2 中为反对称就可以, 因此要求

$$(12)\psi_0 = -\psi_0$$

因而得到

$$\begin{aligned} & \alpha\psi_0[p(2); p(1), p(3), {}^1D; {}^2D] \\ & + \beta\psi_0[p(2); p(1); p(3), {}^3P; {}^2D] \\ & = -\alpha\psi_0[p(1); p(2), p(3), {}^1D; {}^2D] \\ & - \beta\psi_0[p(1); p(2), p(3), {}^3P; {}^2D] \end{aligned} \quad (15.2.2)$$

为了比较这个方程的两边, 左边的坐标应与右边的坐标次序相同(字典式顺序). 这可以利用再偶合变换[见(12.4.7)式]的方法做到. 于是有

$$\begin{aligned} & \psi_0[p(2); p(1), p(3), I; {}^2D] \\ & = \sum_{I''} (-1)^{I''+I'} \sqrt{(2I'+1)(2I''+1)} \left\{ \begin{matrix} p & p & I'' \\ p & {}^2D & I' \end{matrix} \right\} \\ & \quad \times \psi_0[p(1); p(2), p(3), I''; {}^1D] \end{aligned} \quad (15.2.3)$$

此处 $(-1)^I = (-1)^{S+L}$, $(2I+1) = (2S+1)(2L+1)$ 和

$$\left\{ \begin{matrix} p & p & I'' \\ p & {}^2D & I' \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & S'' \\ 1 & 2 & L' \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & L'' \\ 1 & 2 & L' \end{matrix} \right\}$$

对 I'' 的求和显然包括了 p^2 的禁阻谱项 3D 和 1P . 这些谱项并不在(15.2.2)式的右边出现. 由此得出, 当把(15.2.2)式代入后左边这些禁阻谱项中的每一个, 其系数必为零. 对于 1P , 由(15.2.3)式其系数为

$$(-1)^{I'+1D} \sqrt{(2^1P+1)(2^1D+1)} \left\{ \begin{matrix} p & p & {}^1D \\ p & {}^2D & {}^1D \end{matrix} \right\}$$

$$\begin{aligned}
&= (-1)^3 \sqrt{3 \cdot 5} \left\{ \begin{matrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 2 \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{matrix} \right\} \\
&= -\frac{\sqrt{3}}{4}
\end{aligned}$$

和

$$\begin{aligned}
&(-1)^{1P+3P} \sqrt{(2^{1P}+1)(2^{3P}+1)} \left\{ \begin{matrix} p & p & 1P \\ p & 2D & 3P \end{matrix} \right\} \\
&= -\frac{\sqrt{3}}{4}
\end{aligned}$$

这里曾利用 (12.4.10) 式所给定的 6_f 符号的数值。由 (15.2.2) 式, 现可有如下方程

$$-\frac{\sqrt{3}}{4} \alpha - \frac{\sqrt{3}}{4} \beta = 0$$

归一化条件是 $\alpha^2 + \beta^2 = 1$, 因而求得

$$\alpha = -\beta = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

现已得到亲态比 (FP) 展开式

$$\begin{aligned}
\Psi_0(p^3, {}^2D) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_0(p; p^2, {}^1D; {}^2D) \\
&- \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_0(p; p^2, {}^3P; {}^2D)
\end{aligned}$$

且 Ψ_0 是全反对称的。

系数 α 和 β 就是所谓亲态比系数 (CFP) 的例子。当讨论等价轨道组成的组态时, 亲态比系数具有许多特殊的性质 (见 Racah, 1943), 并且由于这个原因把它们称之为 主亲态比系数 (substantive)。正如 Clebsch-Gordan 系数可写成描述

形式那样,亲态比系数也可写成(见 Racah, 1943)

$$\alpha = (p; p^2 {}^1D | \} p^3 {}^1D)$$

$$\beta = (p; p^2 {}^3P | \} p^3 {}^2D)$$

指向符号 $\}$ 指的是从亲态到子态。

类似上述讨论可求得亲态比展开式

$$\Psi_0(p^3, {}^4S) = \psi_0(p; p^2, {}^3P; {}^4S)$$

$$\begin{aligned} \Psi_0(p^3, {}^2P) &= \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{9}} \psi_0(p; p^2, {}^1S; {}^2P) \\ &\quad - \frac{\sqrt{5}}{\sqrt{18}} \psi_0(p; p^2, {}^1D; {}^2P) \\ &\quad - \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_0(p; p^2, {}^3P; {}^2P) \end{aligned}$$

这些结果通常是列于亲态比系数表中

表 40 亲态比系数 $(p; p^2 I' | \} p^3 I)$

p^2			
p^3	1S	3P	1D
4S	0	1	0
2P	$\frac{\sqrt{2}}{\sqrt{9}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{\sqrt{5}}{\sqrt{18}}$
2D	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$

由于亲体组态中禁阻谱项存在,亲态比系数(与 Clebsch-Gordan 系数不同)不构成酉矩阵而只是矩形矩阵,它是酉矩阵的一部分(见 Racah, 1943)。

今着重讨论一般的情况,并用下式定义等价轨道的亲态比展开式

$$\Psi_0(I^N I) = \sum_{I' I''} (I^K I'; I^{N-K} I'' | \} I^N I) \psi_0(I^K, I'; I^{N-K}, I''; I) \quad (15.2.4)$$

式中符号 I 代表完全确定谱项需要的所有量子数 (例如, 在 d 轨道情况中的高位数)。方程 (15.2.4) 称之为 K 电子亲态比展开式。而 K 可以取数值 $1, 2, 3, \dots$ 。所选用的特定 K 值取决于要对其矩阵元进行计算的算符的类型。系数 $\langle l^K I'; l^{N-K} I'' | \{ l^N I \}$ 称为 K 电子亲态比系数, 而且亲态比展开式的全反对称是通过中间谱项的求和而不是通过坐标置换来达到。在 (15.2.4) 式中, 组态 l^N 分裂为两个子组态, 同时由于这个原因, 所以我们说对称分部是二重的, 在二重对称分部中, 向量偶合函数 $\phi_0(l^N, I'; l^{N-K}, I''; I)$ 在坐标 $1, 2, \dots, K$ 中是反对称的, 且在坐标 $K+1, K+2, \dots, N$ 中也是反对称的。于是

$$\begin{aligned} & \phi_0(I'; I''; I, M) \\ &= \sum_{M'+M''=M} (l' M' l'' M'' | l M) \psi_0(l', M') \psi_0(l'', M'') \end{aligned}$$

我们称 $\psi_0(l^N I)$ 为后亲体 (post-parent)。而对函数 $\psi_0(l^K I')$ 和 $\psi_0(l^{N-K} I'')$, 一个称为前亲体 (preparent) 而另一个则称为共亲体 (co-parent)。在算符的矩阵元计算中, 把算符作用的波函数认定为共亲体是方便的。一般说来, 共亲体较前亲体所含有的电子少些。以后我们约定在亲态比系数中先定位共亲体, 然后把前亲体放在紧接指向算符之前。

最有用的亲态比系数是单电子亲态比系数和双电子亲态比系数。前面已经通过举例说明如何计算单电子亲态比系数。利用下述要建立的公式可以从单电子亲态比系数求得双电子亲态比系数。

双电子亲态比展开式是

$$\psi_0(l^N, I) = \sum_{l_1, l_2} (l^2 l_1; l^{N-2} l_2 | \{ l^N I \}) \phi_0(l^2, l_1; l^{N-2}, l_2; I) \quad (15.2.5)$$

因为

$$\Psi_0(l^N, l) = \sum_{l'} (l; l^{N-1}l' | l^N l) \phi_0(l; l^{N-1}, l'; l)$$

且

$$\Psi_0(l^{N-1}, l') = \sum_{l''} (l; l^{N-2}l'' | l^{N-1}l') \phi_0(l; l^{N-2}, l'', l')$$

由此得到

$$\begin{aligned} \Psi_0(l^N, l) &= \sum_{l', l''} (l, l^{N-1}l' | l^N l) (l; l^{N-2}l'' | l^{N-1}l') \\ &\quad \times \phi_0(l; (l; l^{N-2}, l'')l'; l) \end{aligned} \quad (15.2.6)$$

现在利用 (12.4.7) 式, 把 (15.2.6) 式中的函数 ϕ_0 重新偶合而求得

$$\begin{aligned} \Psi_0(l^N, l) &= \sum_{l', l''} (l; l^{N-1}l' | l^N l) (l; l^{N-2}l'' | l^{N-1}l') \\ &\quad \times \sum_{l_{12}} ((l)l_{12}l''l | l(l'')l'l) \\ &\quad \times \phi_0(l; l_{12}; l^{N-2}, l''; l) \end{aligned} \quad (15.2.7)$$

我们写 $l_{12} = l_1$, $l'' = l_2$, 并且把 (15.2.7) 式与 (15.2.5) 式比较而求得如下双电子亲态比系数公式

$$\begin{aligned} &(l l_1; l^{N-2}l_2 | l^N l) \\ &= \sum_{l'} (l; l^{N-1}l' | l^N l) (l; l^{N-2}l_2 | l^{N-1}l') \\ &\quad \times (-1)^{l+l_1+l_2+l} \sqrt{(2l_1+1)(2l'+1)} \begin{Bmatrix} l & l & l_1 \\ l_2 & l & l' \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (15.2.8)$$

15.3 无自旋形式中的亲态比系数

在无自旋形式(见 7.3 节)中, 利用对称群的标准 Young-Yamanouchi 不可约表示, 可以建立亲态比法。

根据 (6.7.4) 式, 则有

$$\Psi_0(I) = \frac{1}{\sqrt{n_1}} \sum_{r=1}^{n_1} (-1)^{R_r} \Phi_{(1)}^{(1)}(L) \Theta_{(1)}^{(1)}(S) \quad (15.3.1)$$

若需要计算单电子无自旋算符的矩阵元, 则只需要空间函数 Φ 。因此我们定义单电子空间亲态比展开式

$$\begin{aligned} \Phi_{(r_{n-1} \dots r_2 r_1)}^{(\lambda)}(I^n L) = \sum_{L'} (I^{n-1} [\lambda'] L'; I | I^n [\lambda] L) \\ \times \phi(I^{n-1}, [\lambda'], L'(r_{n-1} \dots r_1); I; L) \end{aligned}$$

利用类似的方法, 定义单电子自旋亲态比展开式为

$$\begin{aligned} \Theta_{(r_{n-1} \dots r_2 r_1)}^{(\tilde{\lambda})}(S) = \sum_{S'} \left(\frac{1}{2}^{n-1} [\tilde{\lambda}'] S'; \frac{1}{2} \middle| \frac{1}{2}^{n-1} [\tilde{\lambda}] S \right) \\ \times \theta \left(\frac{1}{2}^{n-1}, [\tilde{\lambda}'] S', S'(r_{n-1} \dots r_1); \frac{1}{2}; S \right) \end{aligned} \quad (15.3.2)$$

现以讨论 $p^3 \ ^2P$ 谱项为例来说明。在这种情况下, (15.3.1) 式变成

$$\begin{aligned} \Psi_0(p^3, \ ^2P) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\Phi_{(211)}^{(21)}(P) \Theta_{(211)}^{(21)} \left(\frac{1}{2} \right) \right. \\ \left. - \Phi_{(1\bar{2}1)}^{(21)}(P) \Theta_{(211)}^{(21)} \left(\frac{1}{2} \right) \right] \end{aligned} \quad (15.3.3)$$

空间亲态比展开式是

$$\begin{aligned} \Phi_{(211)} = \alpha \phi(p^2, [2], S(11); p; P) \\ + \beta \phi(p^2, [2], D(11); p; P) \end{aligned} \quad (15.3.4)$$

和

$$\Phi_{(1\bar{2}1)} = \gamma \phi(p^2, [11], p(21); p; P) \quad (15.3.5)$$

1) 原书为 $[\lambda']$ 有误——校者注。

根据 (6.4.5) 式, 我们有

$$(23)\Phi_{(12)} = \frac{\sqrt{3}}{2}\Phi_{(21)} + \frac{1}{2}\Phi_{(11)} \quad (15.3.6)$$

所以

$$(23)\Phi_{(12)} = \gamma\phi(p(1), p(3), [11], p(21); p(2); P)$$

此式可以再耦合而给出

$$\begin{aligned} (23)\Phi_{(12)} &= \frac{1}{\sqrt{3}}\gamma\phi(p^2, [2], S(11); p; P) \\ &\quad + \frac{1}{2}\gamma\phi(p^2, [11], p(21); p, P) \\ &\quad - \frac{\sqrt{15}}{6}\gamma\phi(p^2, [2], D(11); p; P) \end{aligned} \quad (15.3.7)$$

把 (15.3.7) 式与 (15.3.6) 式比较, 得出

$$\alpha = \sqrt{\frac{4}{9}}\gamma \quad \beta = -\sqrt{\frac{5}{9}}\gamma$$

归一化条件是 $\alpha^2 + \beta^2 = 1$ 和 $\gamma^2 = 1$. 现选择 $\gamma = +1$, 自旋亲态比展开式是

$$\Theta_{(\hat{1}\hat{2})} = a\theta\left(\frac{1}{2}, [\hat{2}], 0[\hat{1}\hat{1}]; \frac{1}{2}; \frac{1}{2}\right) \quad (15.3.8)$$

和

$$\Theta_{(\hat{1}\hat{2})} = b\theta\left(\frac{1}{2}, [\hat{1}\hat{1}], 1[\hat{2}\hat{1}]; \frac{1}{2}; \frac{1}{2}\right) \quad (15.3.9)$$

根据 (6.6.1) 式, 则有

$$(23)\Theta_{(\hat{1}\hat{2})} = \frac{1}{2}\Theta_{(\hat{1}\hat{1})} + \frac{\sqrt{3}}{2}\Theta_{(\hat{2}\hat{1})}$$

把它再耦合, 容易得出

$$a = b = 1$$

把式 (15.3.9), (15.3.8), (15.3.5) 和 (15.3.4) 式代入 (15.3.3) 式, 可求得总亲态比系数, 因此

$$\begin{aligned}\psi_{0(^2P)} = & \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\left(\sqrt{\frac{4}{9}} \phi(p^2, [2], S(11); p; P) \right. \right. \\ & - \sqrt{\frac{5}{9}} \phi(p^2, [2], D(11); p; P) \Big) \\ & \times \theta\left(\frac{1}{2}, [\tilde{2}], 0[\tilde{1}\tilde{1}]; \frac{1}{2}; \frac{1}{2}\right) \\ & - \phi(p^2, [11], p(21); p; P) \\ & \left. \times \theta\left(\frac{1}{2}, 1[\tilde{1}\tilde{1}], 1[\tilde{2}\tilde{1}]; \frac{1}{2}; \frac{1}{2}\right) \right]\end{aligned}$$

通过空间函数和自旋函数的偶合并利用 (15.3.1) 式, 可求得

$$\begin{aligned}\psi_{0(p^3, ^2P)} = & \sqrt{\frac{2}{9}} \phi_0(p^2, ^1S; p; ^2P) \\ & - \sqrt{\frac{5}{18}} \phi_0(p^2, ^1D; p; ^2P) \\ & - \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_0(p^2, ^3P; p; ^2P)\end{aligned}$$

此式与表 40 符合

在无自旋形式论范围内, 亲态比理论已完全普遍化了(例如, 见 Jahn 和 Van Wieringen, 1951; Hassitt, 1955; Kaplan, 1962a, 1962b; Haric, 1964)。

15.4 亲态比系数的因子分解

Racah(1949)得出的一个定理指出, 有可能利用 $R(2l+1)$ 群 (对于 f 轨道则为 G_2 群) 来把亲态比系数表示为若干个

因子的乘积,而每个因子都较总亲态比系数更易于计算。这种结果对于简化 f^N 组态亲态比系数的计算工作是十分有价值的。有关这种精彩而却有些麻烦的因式分解的详细描述,读者可参考 Judd (1963 年)的专著。

15.5 主亲态比系数的显示式

可以有一个用显示式计算主亲态比系数的方法,而无需求助于解联立线性方程组。今以讨论如下亲态比展开式为例来说明。

$$\Psi_0(l^3, \alpha, I) = \sum_{I'} (l; l^2 I' | l^3 \alpha I) \phi_0(l; l^2, I'; \alpha, I) \quad (15.5.1)$$

根据基函数的正交归一性,很明显

$$(l; l^2 I' | l^3 \alpha I) = \langle \phi_0(l; l^2, I'; \alpha I) | \Psi_0(l^3, \alpha, I) \rangle \quad (15.5.2)$$

因此若能求出 $\Psi_0(l^3, \alpha, I)$ 的显示式,则亲态比系数是可以计算的。今写出

$$\Psi_0(l^3, \alpha, I) = N \hat{A}^{(3)} \phi_0(l; l^2, I_1; \alpha, I) \quad (15.5.3)$$

此处 \hat{A}^3 代表反对称子 (antisymmetrizer), N 是归一化常数,而 I_1 称为主亲体 (principal parent)。归一化常数是

$$N^{-2} = \langle \phi_0(l; l^2, I_1; \alpha, I) | \hat{A}^{(3)} | \phi_0(l; l^2, I_1; \alpha, I) \rangle \quad (15.5.4)$$

若把 (15.5.3) 式代入 (15.5.2) 式,则可得

$$\begin{aligned} (l, l^2 I' | l^3 \alpha I) \\ = N \langle \phi_0(l; l^2, I'; \alpha, I) | \hat{A}^3 | \phi_0(l; l^2, I_1; \alpha, I) \rangle \end{aligned}$$

根据 6.9 节中的讨论反对称子,可表示为

$$\hat{A}^{(3)} = \frac{2!}{3!} \hat{A}^{(2)} [1 - 2(12)] \hat{A}^{(2)}$$

因此求得

$$N^{-2} = \frac{2!}{3!} - \frac{2! \cdot 2!}{3!} \langle \phi_0(l; l^2, I_1; \alpha, I) | \hat{A}^{(2)}$$

$$\times |\phi_0(l(2); l(1); l(3), I_1; \alpha, I)\rangle$$

此式可以再偶合以恢复其坐标的字典顺序, 因此求得

$$\begin{aligned} N^{-2} &= \frac{2!}{3!} - \sum_J \frac{2 \cdot 2!}{3!} (-1)^{2+I_1-J} \\ &\times \sqrt{(2J+1)(2I_1+1)} \begin{Bmatrix} l & l & I_1 \\ t & I & J \end{Bmatrix} \\ &\times \langle \phi_0(l; l^2, I_1; \alpha, I) | \hat{A}^{(2)} | \phi_0(l(1); l(2); l(3); J; \alpha, I) \rangle \end{aligned}$$

又因

$$\Psi_0(l^2, J) = M \hat{A}^{(2)} \phi_0(l; l; J)$$

且

$$\begin{aligned} M^{-2} &= \langle \phi_0(l; l; J) | \hat{A}^{(2)} | \phi_0(l; l; I) \rangle \\ &= \frac{1}{2!} \langle \phi_0(l; l; J) | 1 - (12) | \phi_0(l; l; J) \rangle \\ &= \frac{1}{2} [1 - (-1)^{2-I}] = 1 \end{aligned}$$

所以

$$N^{-2} = \frac{1}{3} - \frac{2}{3} (-1)^{2(2I_1+1)} \begin{Bmatrix} l & l & I_1 \\ t & I & I_1 \end{Bmatrix} \quad (15.5.5)$$

用同样方法, 可求得

$$\begin{aligned} (l; l^2 l') \} \beta \alpha I)^0 &= \frac{1}{3} N \delta_{l' l_1} - \frac{2}{3} N (-1)^{2+I_1-l'} \\ &\times \sqrt{(2l''+1)(2I_1+1)} \begin{Bmatrix} l & l & I_1 \\ t & I & l' \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (15.5.6)$$

作为第一个例子, 我们考虑 p^3 组态. 当 $I = {}^2P$ 时, 可选择 $I_1 = {}^1S$. 当 $I = {}^2D$ 时, 则选 $I_1 = {}^1D$, 而当 $I = {}^4S$ 时, 则选择

1) 原书为 $(l; l' l') \} l' \alpha I)$ 有误——校者注。

$I_1 = {}^3P$. 于是直接从 (15.5.5) 和 (15.5.6) 式可以非常方便地求得表 40.

作为第二个例子, 我们考虑 d^3 组态产生的一对 2D 谱项, 我们有

$$\begin{aligned} \Psi_0(d^3, \alpha, {}^2D) \\ = \sum_{I'} (d; d^2 I' | \} d^3 \alpha, {}^2D) \phi_0(d; d^2, I'; \alpha, {}^2D) \end{aligned}$$

若不用任意标记 α 而用高位数 ν 来区分谱项, 则有

$$\begin{aligned} \Psi_0(d^3, \nu, {}^2D) \\ = \sum_{\nu' I'} (d; d^2 \nu' I' | \} d^3 \nu {}^2D) \phi_0(d; d^2, \nu', I'; \nu, {}^2D) \end{aligned}$$

此方程可用 $R(5)$ 的不可约表示 $(w_1 w_2)$ 表示为

$$\begin{aligned} \Psi_0(d^3, (w_1 w_2), {}^2D) = \sum_{(w'_1 w'_2) I'} (d; d^2 (w'_1 w'_2) I' | \} d^3 (w_1 w_2) {}^2D) \\ \times \phi_0(d; d^2, (w'_1 w'_2), I'; (w_1 w_2), {}^2D) \end{aligned}$$

可能的亲体谱项是

$$(00){}^1S \quad (20){}^1D \quad (20){}^1G \quad (11){}^3P \quad (11){}^3F$$

而相关子项 (relevant offspring) 是 $(10){}^2D$ 和 $(21){}^2D$. 利用约化 $SU(5) \rightarrow R(5)$ 的分支规则以及 $SU(5)$ 不可约表示直积的分解, 可容易求得如下从属于 $R(5)$ 群的结果

$$\begin{aligned} (00) \otimes (10) &= (10) \\ (20) \otimes (10) &= (10) \oplus (30) \oplus (21) \\ (11) \otimes (10) &= (10) \oplus (11) \oplus (21) \end{aligned}$$

现可看到 $(10){}^2D$ 谱项具有来自所有亲体的贡献; 而 $(21){}^2D$ 是不以 $(00){}^1S$ 为其亲体来表征的. 我们选择 $(00){}^1S$ 作为 $(10){}^2D$ 的主亲体, 因此应用 (15.5.5) 和 (15.5.6) 式, 即可求得亲态比表达式

$$\begin{aligned}
\Psi_0(d^3, {}^2D) = & \sqrt{\frac{4}{15}} \phi_0(d; d^2, {}^1S; {}^3D) \\
& - \frac{1}{\sqrt{12}} \phi_0(d; d^2, {}^1D; {}^3D) \\
& - \sqrt{\frac{9}{60}} \phi_0(d; d^2, {}^1G; {}^3D) \\
& - \sqrt{\frac{9}{60}} \phi_0(d; d^2, {}^3P; {}^3D) \\
& - \sqrt{\frac{21}{60}} \phi_0(d; d^2, {}^3F; {}^3D) \quad (15.5.7)
\end{aligned}$$

其次,若以 $(11)^3P$ 为主亲体,则可给出由 3D 和 1D 混合而成的某 2D 态的一个亲态比表达式。因此

$$\begin{aligned}
\Psi_0(d^3, \alpha, {}^2D) = & -\frac{\sqrt{2}}{5} \phi_0(d; d^2, {}^1S; \alpha, {}^2D) \\
& - \frac{1}{\sqrt{10}} \phi_0(d; d^2, {}^1D; \alpha, {}^2D) \\
& + \frac{2\sqrt{2}}{5} \phi_0(d; d^2, {}^1G; \alpha, {}^2D) \\
& + \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_0(d; d^2, {}^3P; \alpha, {}^2D)
\end{aligned}$$

如果写出

$$\Psi_0(d^3, {}^3D) = \lambda \Psi_0(d^3, {}^1D) + \mu \Psi_0(d^3, \alpha, {}^2D)$$

则根据不存在 1S 亲体的要求,得到 $\mu = \sqrt{\frac{10}{3}} \lambda$. 归一化因子条件给出 $\lambda = \sqrt{\frac{3}{7}}$, 因此有

$$\begin{aligned}
\Psi_0(d^3, {}^3D) = & -\sqrt{\frac{45}{140}} \phi_0(d; d^2, {}^1D; {}^3D) \\
& + \sqrt{\frac{25}{140}} \phi_0(d; d^2, {}^1G; {}^3D) \\
& + \sqrt{\frac{49}{140}} \phi_0(d; d^2, {}^3P; {}^3D) \\
& - \sqrt{\frac{21}{140}} \phi_0(d; d^2, {}^3F; {}^3D) \quad (15.5.8)
\end{aligned}$$

现在可看到, 仔细挑选主亲体的结果可迫使标记 α 具有群论描述的性质.

顺便提一下, 应该指出, 应用二次量子化方法可以极快地推导出亲态比系数的显示式(见 Judd, 1967).

15.6 亲态比和分子组态

应该了解, 前面所介绍的有关原子谱项的 LS 耦合中应用亲态比的方法能直接用于分子谱项的 ΓS 耦合. 这里 Γ 是某合适分子对称群 \mathscr{G} 的一种不可约表示.

作为一个例子: 我们考虑群 \mathscr{D}_3 , 组态 e^2 和 e^3 分别给出谱项 3A_2 , 1A_1 , 1E 和 2E . 在如下亲态比展开式中

$$\begin{aligned}
\Psi_0(e^3, {}^2E) = & \alpha \phi_0(e; e^2, {}^3A_2; {}^2E) + \beta \phi_0(e; e^2, {}^1A_1; {}^2E) \\
& + \gamma \phi_0(e; e^2, {}^1E; {}^2E) \quad (15.6.1)
\end{aligned}$$

系数 α, β, γ 由下述要求

$$(12)\Psi_0 = -\Psi_0 \quad (15.6.2)$$

来确定. 因为

$$\begin{aligned}
(12)\phi_0(e(1); e(2); e(3), I, {}^2E) \\
= \phi_0(e(2); e(1), e(3), I; {}^2E)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{l'} (-1)^{2e+l-5'} (-1)^{3e+2E} \sqrt{(2l'+1)(2l+1)} \\
&\quad \times \left\{ \begin{matrix} e & e & l' \\ e & {}^2E & l \end{matrix} \right\} \phi_0(e(1), e(2), l'; e(3); {}^2E)
\end{aligned} \tag{15.6.3}$$

此结果可用来求得出现于(15.6.2)式左边禁阻谱项 ${}^1A_2, {}^3A_1, {}^3E$ 的系数。令禁阻谱项的系数等于零,则可求得如下方程

$$\begin{aligned}
-\frac{1}{4}\alpha + \frac{\sqrt{3}}{4}\beta + \frac{\sqrt{6}}{4}\gamma &= 0 \\
\frac{\sqrt{3}}{4}\alpha + \frac{1}{4}\beta - \frac{\sqrt{2}}{4}\gamma &= 0 \\
\frac{\sqrt{2}}{4}\alpha + \frac{\sqrt{6}}{4}\beta &= 0
\end{aligned}$$

归一化条件是 $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$, 因此求得如下亲态比系数:

$$\begin{aligned}
\alpha &= (e; e^2 {}^3A_2 | \{ e^3 {}^2E \}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \\
\beta &= (e; e^2 {}^1A_1 | \{ e^3 {}^2E \}) = -\frac{1}{\sqrt{6}} \\
\gamma &= (e; e^2 {}^1E | \{ e^3 {}^2E \}) = \frac{1}{\sqrt{3}}
\end{aligned}$$

(15.2.8)式的结果可用来求得双电子亲态比系数。因此

$$\begin{aligned}
&({}^e l; {}^e l | \{ e^3 {}^1A_1 \}) \\
&= (e; e^3 {}^2E | \{ e^4 {}^1A_1 \}) (e; e^2 l | \{ e^3 {}^2E \}) \\
&\quad \times (-1)^{e+e+l+1} \sqrt{(2l+1)(2^2E+1)} \left\{ \begin{matrix} e & e & l \\ l & {}^1A_1 & {}^2E \end{matrix} \right\} \\
&= (e; e^2 l | \{ e^3 {}^2E \}) (-1)^{1+l} \sqrt{4(2l+1)}
\end{aligned}$$

$$\times \begin{Bmatrix} e & e & F \\ F & A_1 & E \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & S \\ S & 0 & \frac{1}{2} \end{Bmatrix}$$

$$= (-1)^{2e}(e; e^2 I | \} e^3 E)$$

15.7 附亲态比系数

在本节中将把亲态比的概念推广来处理

$$(n_1 l_1)^{r_1} (n_2 l_2)^{r_2} \cdots (n_i l_i)^{r_i}$$

的组态。它是由几个子组态组成的，其中每一个子组态都含有一组等价轨道。正如将要看到的那样，亲态比系数是通过对于每一个子组态的主亲态比展开式的讨论而求得的。由于这个原因，称那些其组态具有多于一组等价轨道的亲态比系数为附亲态比系数。

附亲态比系数的一般推导是非常麻烦的，因此只好通过两个例题来说明之。第一个例题考虑谱项 $l_1 l_2^3 (I_1) I$ 的单电子附亲态比系数的计算。

单电子亲态比展开式是

$$\Psi_0(l_1, l_2^3, I_1, I)$$

$$= \sum_{I'} (l_1; l_2^3 I' | \} l_1 l_2^3 I_1 I) \phi_0(l_1; l_2, I'; I)^0$$

$$+ \sum_{l_2, I''} (l_1; l_2 l_2 I'' | \} l_1 l_2^3 I_1 I) \phi_0(l_1; l_2, l_2, I''; I)$$

由此得出

$$(l_1; l_2^3 I' | \} l_1 l_2^3 I_1 I) = \langle \phi_0(l_1; l_2, I'; I) | \Psi_0(l_1, l_2^3, I_1, I) \rangle$$

和

1) 原书有误——校者注。

$$\begin{aligned}
& (l_2; l_1 l_2^2 l_2'' | \} l_1 l_2^2 l_1 I) \\
& = \langle \phi_0(l_2; l_1, l_2^2, l_2, l_2'', I) | \Psi_0(l_1, l_2^2, l_1, I) \rangle
\end{aligned}$$

由此可以写出

$$\Psi_0(l_1, l_2^2, l_1, I) = N \hat{A}^{(4)} \phi_0(l_1; l_2^2, J; I)$$

此处 N 是归一化因子, $\hat{A}^{(4)}$ 是反对称化子, 而 J 则为主亲体。根据 (6.9.13) 式, 可有

$$\hat{A}^{(4)} = \frac{1!3!}{4!} \hat{A}^{(3)} [1 - 3(12)] \hat{A}^{(3)}$$

由此得出

$$N^{-2} = \langle \phi_0(l_1; l_2^2, J; I) | \hat{A}^{(4)} | \phi_0(l_1; l_2^2, J; I) \rangle = \frac{1!3!}{4!}$$

又有

$$\begin{aligned}
(l_1; l_2^2 l_1' | \} l_1 l_2^2 l_1 I) & = \langle \phi_0(l_1; l_2^2, l_1', I) | N \hat{A}^{(4)} | \phi_0(l_1; l_2^2, J; I) \rangle \\
& = N \frac{1!3!}{4!} \delta_{J'J} = \frac{1}{2}
\end{aligned}$$

和

$$\begin{aligned}
& (l_2; l_1 l_2^2 l_2'' | \} l_1 l_2^2 l_1 I) \\
& = \langle \phi_0(l_2; l_1, l_2^2, l_2, l_2'', I) | N \hat{A}^{(4)} | \phi_0(l_1; l_2^2, J; I) \rangle \\
& = N \frac{1!3!}{4!} \langle \phi_0(l_2; l_1, l_2^2, l_2, l_2'', I) | \hat{A}^{(3)} \\
& \quad \times [1 - 3(12)] \hat{A}^{(3)} | \phi_0(l_1; l_2^2, J; I) \rangle \\
& = (-1)N \cdot 3 \cdot \frac{1!3!}{4!} \langle \phi_0(l_2; l_1, l_2^2, l_2, l_2'', I) | \hat{A}^{(3)} \\
& \quad \times | \phi_0(l_1(2); l_1(1), l_2(3), l_2(4), J; I) \rangle
\end{aligned}$$

现用主亲态比展开式以便把 $l_2(1)$ 分开, 因此求得

$$\begin{aligned}
& (l_2; l_1 l_2^2 l_2'' | \} l_1 l_2^2 l_1 I) \\
& = (-1)N \frac{1!3!}{4!} 3 \sum_K (l_2; l_2^2 K | \} l_2^2 J) \\
& \quad \times \langle \phi_0(l_2; l_1, l_2^2, l_2, l_2'', I) | \hat{A}^{(3)}
\end{aligned}$$

$$\times |\phi_0(l_1(2); l_2(1); l_2^2, K; J; I)\rangle$$

把右边的波函数再耦合以使坐标成字典顺序。因此求得

$$\begin{aligned} & (l_2; l_1 l_2^2 l_2'' | \} l_1 l_2^2 l_1 I) \\ &= -\frac{3}{4} N \sum_{K, I} (l_2; l_2^2 K | \} l_2^2 J) (-1)^{3l_1 + l_2 + J + 2K - A} \\ & \times \sqrt{(2A+1)(2J+1)} \left\{ \begin{matrix} l_2 & K & J \\ l_1 & I & A \end{matrix} \right\} \\ & \times \langle \phi_0(l_2; l_1, l_2^2, l_2, I''; I) | \hat{A}^{(3)} | \phi_0(l_2; l_1; l_2^2, K; A; I) \rangle \end{aligned}$$

故

$$\psi_0(l_1, l_2^2, K, A) = M \hat{A}^{(3)} \phi_0(l_1; l_2^2, B; A)$$

此处M是归一化常数。若利用

$$\hat{A}^{(3)} = \frac{1!3!}{3!} \hat{A}^{(2)} [1 - 2(12)] \hat{A}^{(2)}$$

则容易证明

$$M = \sqrt{\frac{3!}{1!2!}}$$

现又因

$$\begin{aligned} & \langle \phi_0(l_2; l_1, l_2^2, l_2, I''; I) | \hat{A}^{(3)} | \phi_0(l_2; l_1; l_2^2, K; A; I) \rangle \\ &= \sqrt{\frac{1!2!}{3!}} \langle \phi_0(l_2; l_1, l_2^2, l_2, I'', I) | \phi_0(l_2; l_1, l_2^2, K; A; I) \rangle \\ &= \sqrt{\frac{1}{3}} \delta_{l_2 K} \delta_{I'' A} \end{aligned}$$

由此得出附亲态比系数为

$$\begin{aligned} & (l_2; l_1 l_2^2 l_2'' | \} l_1 l_2^2 l_1 I) \\ &= (-1) \sqrt{\frac{1!3!}{4!}} \sqrt{\frac{3!}{2!1!}} (l_2; l_2^2 l_2 | \} l_2^2 J) (-1)^{3l_1 + l_2 + 2I + J - I''} \\ & \times \sqrt{(2I''+1)(2J+1)} \left\{ \begin{matrix} l_2 & l_2 & J \\ l_1 & I & I'' \end{matrix} \right\} \quad (15.7.1) \end{aligned}$$

第二个例子是讨论双电子附亲态比的展开式

$$\begin{aligned} \Psi_0(l_1^2, l_1, l_2^2, l_2, I) \\ = \sum_{l_1' l_1''} (l_1 l_1'; l_1 l_1'' | \} l_1^2 l_1 l_2^2 l_2 I) \phi_0(l_1^2, l_1'; l_2^2, l_1''; I) \\ + \sum_{l_1' l_1''} (l_1 l_2 l_1'; l_1 l_2 l_1'' | \} l_1^2 l_1 l_2^2 l_2 I) \phi_0(l_1, l_1, l_1', l_1'; l_2^2, l_1''; I) \\ + \sum_{l_1' l_1''} (l_2 l_1'; l_2 l_1'' | \} l_1^2 l_1 l_2^2 l_2 I) \phi_0(l_2^2, l_1'; l_2, l_1''; I) \end{aligned}$$

已知

$$\begin{aligned} (l_1 l_1'; l_1 l_1'' | \} l_1^2 l_1 l_2^2 l_2 I) \\ = \langle \phi_0(l_1^2, l_1'; l_2^2, l_1''; I) | \Psi_0(l_1^2, l_1, l_2^2, l_2, I) \rangle \\ (l_1 l_2 l_1'; l_1 l_2 l_1'' | \} l_1^2 l_1 l_2^2 l_2 I) \\ = \langle \phi_0(l_1, l_2, l_1'; l_1, l_2, l_1''; I) | \Psi_0(l_1^2, l_1, l_2^2, l_2, I) \rangle \\ (l_2 l_1'; l_2 l_1'' | \} l_1^2 l_1 l_2^2 l_2 I) \\ = \langle \phi_0(l_2^2, l_1'; l_2, l_1''; I) | \Psi_0(l_1^2, l_1, l_2^2, l_2, I) \rangle \end{aligned}$$

和

$$\Psi_0(l_1^2, l_1, l_2^2, l_2, I) = N \hat{A}^{(4)} \phi_0(l_1^2, A; l_2^2, B; I)$$

若利用 (6.9.12) 式, 则得到

$$\hat{A}^{(4)} = \frac{2!2!}{4!} \hat{A}^{(2)} \hat{A}^{(2)} [1 - 4(23) + (14)(23)] \hat{A}^{(4)} \hat{A}^{(2)}$$

并由此容易求得

$$N = \sqrt{\frac{4!}{2!2!}}$$

现讨论

$$\begin{aligned} (l_1 l_2 l_1'; l_1 l_2 l_1'' | \} l_1^2 l_1 l_2^2 l_2 I) \\ = -4N \frac{2!2!}{4!} \langle \phi_0(l_1, l_2, l_1'; l_1, l_2, l_1''; I) | \hat{A}^{(2)} \hat{A}^{(2)} \\ \times | \phi_0(l_1(1), l_1(3), A; l_2(2), l_2(4), B; I) \rangle \end{aligned}$$

把式右边的波函数再偶合,因而求得

$$\begin{aligned}
 & (l_1 l_2 I'; l_1 l_2 I'' | \} l_1^2 l_1 l_2^2 I) \\
 &= -4N \frac{2!2!}{4!} \sum_{C,D} \sqrt{(2C+1)(2D+1)(2A+1)(2B+1)} \\
 & \times \begin{Bmatrix} l_1 & l_1 & A \\ l_2 & l_2 & B \\ C & D & I \end{Bmatrix} \langle \phi_0(l_1, l_2, I'; l_1, l_2, I''; I) | \hat{A}^{(2)} \hat{A}^{(2)} \\
 & \times | \phi_0(l_1; l_2; C; l_1; l_2; D; I) \rangle
 \end{aligned}$$

因此

$$\Psi_0(l_1, l_2, C) = M \hat{A}^{(2)} \phi_0(l_1; l_2; C)$$

并且容易求得 $M = \sqrt{2}$, 由此得出附亲态比系数的表达式是

$$\begin{aligned}
 & (l_1 l_2 I'; l_1 l_2 I'' | \} l_1^2 l_1 l_2^2 I) \\
 &= (-1) \sqrt{\frac{2!2!}{4!}} \sqrt{\frac{2!}{1!1!}} \sqrt{\frac{2}{1!1!}} (l_1; l_1 | \} l_1^2 A) (l_2; l_2 | \} l_2^2 B) \\
 & \times \sqrt{(2I'+1)(2I''+1)(2A+1)(2B+1)} \\
 & \times \begin{Bmatrix} l_1 & l_1 & A \\ l_2 & l_2 & B \\ I' & I'' & I \end{Bmatrix} \quad (15.7.2)
 \end{aligned}$$

若仔细地研究(15.7.1)和(15.7.2)式,则可看出,一般说来,一个附亲态比系数是可分割的。实质上它是两个不同的部分所组成的,即主亲态比系数和附亲态比系数。“附的那部分”则是由置换位相、若干个归一化因子、再偶合位相和一个再偶合系数之积组成的。

有关组态 $s^A s'^A p^q$ 的单电子和双电子附亲态比系数表,可在 Chisholm, Dalgarno 和 Innes (1969)的专著中找到。

附亲态比系数的概念显然可直接应用来处理,诸如

$$(n_1 \gamma_1)^{x_1} (n_2 \gamma_2)^{x_2} \cdots (n_i \gamma_i)^{x_i}$$

的分子组态, 比如 γ_i 是合适的分子对称群标准不可约表示。

参 考 文 献

- [1] Chisholm, C. D. H., Dalgarno, A. and Innes, F. R. (1969), *Adv. in Atomic and Molecular Phys.*, **5**, 297.
- [2] Hassitt, A. (1955), *Proc. Roy. Soc. (Lond.)*, **A229**, 110.
- [3] Horie, H. (1964), *J. Phys. Soc. Japan*, **19**, 1783.
- [4] Jahn, H. A. and Van Wieringen, H. (1951), *Proc. Roy. Soc. (Lond.)*, **A209**, 502.
- [5] Judd, B. R. (1963), "Operator Techniques in Atomic Spectroscopy", McGraw-Hill.
- [6] Judd, B. R. (1967), "Second Quantization in Atomic Spectroscopy", Johns Hopkins.
- [7] Kaplan, I. G. (1962a), *J. E. T. P.*, **14**, 401.
- [8] Kaplan, I. G. (1962b), *J. E. T. P.*, **14**, 568.
- [9] Racah, G. (1943), *Phys. Rev.*, **63**, 367.
- [10] Racah, G. (1949), *Phys. Rev.*, **76**, 1352.

第十六章 张量算符分析

16.1 引言

—给定原子或分子性质的计算取决于体系状态（或各状态）之间有关算符矩阵元的计算。我们已经看到，体系的态如何根据某些群的不可约表示来分类。我们还进一步看到，态函数能如何利用亲态比展开式来表示。上述矩阵元的计算工作可以大大简化，若把合适的算符写成与能态分类的同一个群的各不可约表示的形式。

16.2 不可约张量算符

我们首先讨论角动量向量算符 (J_x, J_y, J_z) 。如前所述，这种算符可用对易关系

$$[J_x, J_y] = iJ_z \quad [J_y, J_z] = iJ_x \quad [J_z, J_x] = iJ_y$$

来定义。现写出 $J_{\pm} = J_x \pm iJ_y$ ，并引入三个算符 $T_q^{(J)}$ 的集合， $q = 0, \pm 1$ 。此处

$$T_0^{(J)} = J_z \quad T_{\pm 1}^{(J)} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} J_{\pm}$$

那么这些算符可用对易关系[见(9.4.21)式]

$$[J_z, T_q^{(J)}] = q T_q^{(J)} \quad (16.2.1)$$

$$[J_{\pm}, T_q^{(J)}] = \sqrt{1(1+1) - q(q \pm 1)} T_{q \pm 1}^{(J)}$$

来定义。算符 $T_q^{(J)}$ 的集合因此构成 $R^*(3)$ 群的不可约表示(1)的基。

可以把(16.2.1)式加以推广，并引进一组 $(2k+1)$ 个

算符 $\hat{T}_q^{(k)}$, $q = k, k-1, \dots, -k+1, -k$, 这些算符由对易关系

$$[\hat{J}_z, \hat{T}_q^{(k)}] = q \hat{T}_q^{(k)}$$

$$[\hat{J}_\pm, \hat{T}_q^{(k)}] = \sqrt{k(k+1) - q(q+1)} \hat{T}_{q\pm 1}^{(k)}$$

来定义。这些算符按照 $R^*(3)$ 群的不可约表示 (k) 变换, 并且由于这个原因, 我们说, $\hat{T}_q^{(k)}$ 构成一个对于 $R^*(3)$ 群来说是 k 秩的不可约张量算符 $T^{(k)}$ 的分量。

由于分子对称群 \mathcal{G} 没有等价于无穷小量的算符, 所以上述一组形成表示算符的间接定义必须用如下直接定义来代替。令 $|\Gamma, M\rangle$ 代表 \mathcal{G} 的实标准不可约表示 Γ 的 n_r 个基刃的集合。若 R_i 是 \mathcal{G} 的一个生成元, 则有

$$\hat{R}_i |\Gamma, M\rangle = \sum_{M'} |\Gamma, M'\rangle \Gamma_{M'M}(R_i) \quad i = 1, 2, \dots$$

按

$$\hat{R}_i \hat{T}_M^{(\Gamma)} = \sum_{M'} \hat{T}_{M'}^{(\Gamma)} \Gamma_{M'M}(R_i) \quad i = 1, 2, \dots$$

变换的任意 n_r 个算符的集合, 称为构成有关群 \mathcal{G} 的对称类型 Γ 的不可约算符 $\hat{T}^{(\Gamma)}$ 。

16.3 Wigner-Eckart 定理

考虑一个矩阵元

$$\mu = \langle \alpha, J, M | \hat{T}_q^{(k)} | \alpha', J', M' \rangle$$

式中 $\hat{T}_q^{(k)}$ 是 k 秩的不可约张量算符, 而 $|\alpha, J, M\rangle$ 是根据 $SU(2)$ 的不可约表示 (J) [或 (L) 和 (S)] 和根据一组量子数 α 进行分类的原子态。如前所述, 量子数 α 常常可视为较高群的不可约表示的标号。算符 $T_q^{(k)}$ 也可以根据这些较高群的不可约表示进一步分类, 这样的分类大大简化了有关 f

轨道组态的矩阵元计算工作(见 Judd, 1963). 然而,我们将不对算符的这种进一步分类加以讨论.

根据 (12.2.7) 式向量偶合刃可定义如下

$$\hat{T}_q^{(k)}|\alpha', J', M'\rangle = \sum_{K, Q} (kqJ'M'|KQ)\langle\hat{T}^{(k)}; \alpha', J'; K, Q\rangle$$

$$\mu = \sum_{K, Q} (kqJ'M'|KQ)\langle\alpha, J, M|\hat{T}^{(k)}; \alpha', J'; K, Q\rangle$$

$$= (kqJ'M'|JM)\langle\alpha, J, M|\hat{T}^{(k)}; \alpha', J'; J, M\rangle$$

这里曾用到 $\langle J, M|K, Q\rangle = \delta_{JK}\delta_{MQ}$. 对 (9.5.1) 式的复共轭变换是

$$u' = a^*u + b^*v$$

$$v' = -bu + av$$

这种关系是根据 (9.5.1) 式作取代 $u \rightarrow v$; $v \rightarrow -u$ 得到的. 因此由 (9.5.11) 式, 可求得

$$\phi^*(j, m) = \frac{e^{i+m}(-u)^{i-m}}{\sqrt{(j+m)!(j-m)!}} = (-1)^{i-m}\phi(j, -m)$$

利用此结果可进行进一步偶合. 因此求得

$$\mu = (kqJ'M'|JM)(-1)^{J-M} \sum_{J'', M''} (J - MJM|J''M'')$$

$$\times \langle\alpha, J; \hat{T}^{(k)}; \alpha', J'; J; J'', M''\rangle$$

我们将称 $\langle\alpha, J; \hat{T}^{(k)}; \alpha', J'; J'', M''\rangle$ 为全偶合矩阵元 (fully coupled matrix element). 现在由于 μ 是一个定积分, 因此是一个生成 $J'' = 0$ 的不可约表示的标量, 由此得出, 求和中仅余下的一项是 $J'' = M'' = 0$. 由此求得

$$\mu = (kqJ'M'|JM)(-1)^{J-M}(J - MJM|00)$$

$$\times \langle\alpha, J; \hat{T}^{(k)}; \alpha', J'; J; 0, 0\rangle$$

因而利用 $3j$ 符号, 可求得

$$\mu = \langle\alpha, J, M|\hat{T}_q^{(k)}|\alpha', J', M'\rangle$$

$$= (-1)^{J+J'-k-M} \begin{pmatrix} J & k & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix} \times \langle \alpha, J; \hat{T}^{(k)}; \alpha', J'; J; 0, 0 \rangle \quad (16.3.1)$$

全偶合矩阵元与 M' , q 和 M 无关, 这个结果 [(16.3.1) 式] 称为 Wigner-Eckart 定理. 此定理在张量算符的理论中是极其重要的. Wigner-Eckart 定理更经常地是用约化矩阵元 $\langle \alpha, J \| \hat{T}^{(k)} \| \alpha', J' \rangle$ 来表示, 约化矩阵元定义为

$$\begin{aligned} & \langle \alpha, J, M | \hat{T}_q^{(k)} | \alpha', J', M' \rangle \\ &= (-1)^{J-J'+k} \frac{(k q J' M' | J M)}{\sqrt{2J+1}} \langle \alpha, J \| \hat{T}^{(k)} \| \alpha', J' \rangle \end{aligned} \quad (16.3.2)$$

全偶合矩阵元和约化矩阵元的关系是

$$\langle \alpha, J \| \hat{T}^{(k)} \| \alpha', J' \rangle = (-1)^{J+J'-k} \langle \alpha, J; \hat{T}^{(k)}; \alpha', J'; J; 00 \rangle \quad (16.3.3)$$

约化矩阵元中的双竖线符号使人们有点不易知道如何在其中实现再偶合, 但是全偶合矩阵元在标志上则明显地没有这种缺点.

对于单纯可约分子对称群 \mathcal{G} , 可类似地建立 Wigner-Eckart 定理. 因此若 Γ_1 , Γ' 和 Γ'' 是 \mathcal{G} 的标准不可约表示, 则可求得

$$\begin{aligned} & \langle \Gamma', M' | \hat{T}_M^{(k)} | \Gamma'', M'' \rangle \\ &= \frac{(\Gamma M \Gamma'' M'' | \Gamma' M')}{\sqrt{n_{\Gamma'}}} \cdot \langle \Gamma' \| \hat{T}^{(k)} \| \Gamma'' \rangle \end{aligned} \quad (16.3.4)$$

16.4 张量算符的积

令 $\hat{O}^{(k_1)}$ 和 $\hat{O}^{(k_2)}$ 分别为两个 k_1 和 k_2 秩的不可约张量算符. 根据 (12.2.7) 式, 则有

1) 原书为 $\langle \alpha, J \| \hat{T}^{(k)} \| \alpha', J' \rangle$ 由洪——译者注.

$$\hat{O}_{q_1}^{(k_1)} \hat{P}_{q_2}^{(k_2)} = \sum_{k,q} (k_1 q_1 k_2 q_2 | k q) (\hat{U}^{(k_1)} \otimes \hat{V}^{(k_2)})_q^{(k)}$$

上式可以倒逆而得出 k 秩的不可约张量算符 $\hat{T}^{(k)} = (\hat{U}^{(k_1)} \otimes \hat{V}^{(k_2)})^{(k)}$ 的分量, 因此

$$(\hat{U}^{(k_1)} \otimes \hat{V}^{(k_2)})_q^{(k)} = \sum_{q_1, q_2} (k_1 q_1 k_2 q_2 | k q) \hat{O}_{q_1}^{(k_1)} \hat{P}_{q_2}^{(k_2)}$$

当 $k_1 = k_2 = k$ 时, 求得标量算符为

$$(\hat{U}^{(k)} \otimes \hat{V}^{(k)})_0^{(0)} = \sum_q \frac{(-1)^{k+q}}{\sqrt{2k+1}} \hat{O}_q^{(k)} \hat{P}_{-q}^{(k)}$$

标量积 $\hat{U}^{(k)}$ 和 $\hat{V}^{(k)}$ 可按惯例定义为

$$\begin{aligned} (\mathbf{U}^{(k)} \cdot \mathbf{V}^{(k)}) &= \sum_q (-1)^q \hat{O}_q^{(k)} \hat{P}_{-q}^{(k)} \\ &= (-1)^k \sqrt{2k+1} (\hat{U}^{(k)} \otimes \mathbf{V}^{(k)})_0^{(0)} \end{aligned} \quad (16.4.1)$$

在分子对称群的情况下类似结果是

$$(\hat{U}^{(r)} \cdot \hat{V}^{(r)}) = \sum_M \hat{O}_M^{(r)} \hat{P}_M^{(r)} = \sqrt{n_r} (\hat{U}^{(r)} \otimes \hat{V}^{(r)})_{A_1}^{(A_1)} \quad (16.4.2)$$

一个经常出现的算符是距离为 r_{12} 的电子间静电排斥作用 $\frac{1}{r_{12}}$. 利用熟知的球谐函数展开

$$\begin{aligned} \frac{1}{r_{12}} &= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right) \\ &\times \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} Y_{k,q}(\theta_1, \phi_1) Y_{k,q}^*(\theta_2, \phi_2) \end{aligned} \quad (16.4.3)$$

可把这个算符变为张量的形式 若定义球张量 $\mathbf{C}^{(k)}$ 为

1) 原书为 $\frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}}$ 有误——评者注。

$$\hat{C}_q^{(k)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{k,q} \quad (16.4.4)$$

可得

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^{k(1)}}{r_{>}^{k+1}} \sum_q (-1)^q \hat{C}_{-q}^{(k)}(1) \hat{C}_q^{(k)}(2)$$

从而由 (16.4.1) 式得出

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^{k(1)}}{r_{>}^{k+1}} (\hat{\mathbf{C}}^{(k)}(1) \cdot \hat{\mathbf{C}}^{(k)}(2)) \quad (16.4.5)$$

16.5 矩阵元的简化

首先讨论形式为

$\langle \alpha_1, J_1, \alpha_2, J_2, J, M | (\hat{\mathbf{U}}^{(k_1)} \otimes \hat{\mathbf{V}}^{(k_2)})_q^{(k)} | \alpha'_1, J'_1, \alpha'_2, J'_2, J', M' \rangle$
的矩阵元, 其中 $\hat{\mathbf{U}}^{(k_1)}$ 作用于 $|J_1, M_1\rangle$ 中所包括的坐标, 而 $\hat{\mathbf{V}}^{(k_2)}$ 作用于 $|J_2, M_2\rangle$ 中所包括的坐标. 应用 Wigner-Eckart 定理, 可求得

$$\begin{aligned} & \langle \alpha_1, J_1, \alpha_2, J_2, J, M | (\hat{\mathbf{U}}^{(k_1)} \otimes \hat{\mathbf{V}}^{(k_2)})_q^{(k)} | \alpha'_1, J'_1, \alpha'_2, J'_2, J', M' \rangle \\ &= (-1)^{J-J'+k} \frac{(k_q J' M' | J M)}{\sqrt{2J+1}} \\ & \quad \times \langle \alpha_1, J_1, \alpha_2, J_2, J || (\hat{\mathbf{U}}^{(k_1)} \otimes \hat{\mathbf{V}}^{(k_2)}) || \alpha'_1, J'_1, \alpha'_2, J'_2, J' \rangle \end{aligned}$$

利用 (16.3.3) 和 (12.4.16) 式而求得

$$\begin{aligned} & \langle \alpha_1, J_1, \alpha_2, J_2, J || (\hat{\mathbf{U}}^{(k_1)} \otimes \hat{\mathbf{V}}^{(k_2)})^{(k)} || \alpha'_1, J'_1, \alpha'_2, J'_2, J \rangle \\ &= (-1)^{J+J'+k} \langle \alpha_1, J_1, \alpha_2, J_2, J; (\hat{\mathbf{U}}^{(k_1)} \\ & \quad \otimes \mathbf{V}^{(k_2)})^{(k)}; \alpha'_1, J'_1, \alpha'_2, J'_2, J'; J; 0, 0 \rangle \\ &= (-1)^{J+J'-k} \sqrt{(2k+1)(2J+1)(2J'+1)} \\ & \quad \times \begin{Bmatrix} k_1 & k_2 & k \\ J_1 & J_2 & J \\ J_1 & J_2 & J \end{Bmatrix} \langle \alpha_1, J_1; \hat{\mathbf{U}}^{(k_1)}; \alpha'_1, J'_1, J_1; 0, 0 \rangle \end{aligned}$$

1) 原书为 $\frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}}$ 有误——译者注。

$$\begin{aligned}
& \times \langle \alpha_2, J_2; \hat{\mathbf{V}}^{(k_2)}; \alpha'_2, J'_2, J_2; 0, 0 \rangle \\
& = \sqrt{(2k+1)(2J+1)(2J'+1)} \begin{Bmatrix} J_1 & J'_1 & k_1 \\ J_2 & J'_2 & k_2 \\ J & J' & k \end{Bmatrix} \\
& \times \langle \alpha_1, J_1 \| \hat{\mathbf{U}}^{(k_1)} \| \alpha'_1, J'_1 \rangle \langle \alpha_2, J_2 \| \hat{\mathbf{V}}^{(k_2)} \| \alpha'_2, J'_2 \rangle
\end{aligned}$$

因此,得到

$$\begin{aligned}
& \langle \alpha_1, J_1, \alpha_2, J_2, J, M | (\hat{\mathbf{U}}^{(k_1)} \otimes \hat{\mathbf{V}}^{(k_2)})_q^{(k)} | \alpha'_1, J'_1, \alpha'_2, J'_2, J', M' \rangle \\
& = (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} k & J' & J \\ q & M' & -M \end{pmatrix} \begin{Bmatrix} J_1 & J'_1 & k_1 \\ J_2 & J'_2 & k_2 \\ J & J' & k \end{Bmatrix} \\
& \times \sqrt{(2k+1)(2J+1)(2J'+1)} \\
& \times \langle \alpha_1, J_1 \| \hat{\mathbf{U}}^{(k_1)} \| \alpha'_1, J'_1 \rangle \langle \alpha_2, J_2 \| \hat{\mathbf{V}}^{(k_2)} \| \alpha'_2, J'_2 \rangle
\end{aligned} \tag{16.5.1}$$

若取 $\hat{\mathbf{V}}^{(k_2)} = 1$, 因而 $k_2 = 0$ 和 $k_1 = k$, 则得到第二个有用的结果

$$\begin{aligned}
& \langle \alpha_1, J_1, \alpha_2, J_2, J, M | \hat{\mathbf{U}}_q^{(k)} | \alpha'_1, J'_1, \alpha'_2, J'_2, J', M' \rangle \\
& = (-1)^{J_1+J_2+J'+k+J-M} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \\
& \times \delta(\alpha_2, \alpha'_2) \delta(J_2, J'_2) \begin{pmatrix} k & J' & J \\ q & M' & -M \end{pmatrix} \\
& \times \begin{Bmatrix} J_1 & J & J_2 \\ J' & J' & k \end{Bmatrix} \langle \alpha_1, J_1 \| \hat{\mathbf{U}}^{(k)} \| \alpha'_1, J'_1 \rangle
\end{aligned} \tag{16.5.2}$$

在推导上述结果的过程中,曾采用 $\langle J, M | 1 | J, M \rangle = 1$, 而它与(16.3.2)式一起可以证明

1) 原书无 $^*\delta(\alpha_2, \alpha'_2)$ 部分, 有误——校者注。

$$\langle J||1||J\rangle = \sqrt{2J+1} \quad (16.5.3)$$

16.6 Coulomb 相互作用

在 16.5 节中所建立的结果是非常有用的, 因为它们可用来, 例如, 免去当我们讨论 Coulomb 相互作用 $\frac{1}{r_{12}}$ 的矩阵元时出现冗长的角度积分。这些结果还可以用来大大地简化其它算符, 诸如自旋-轨道相互作用、外磁场、磁超精细相互作用、磁自旋-自旋相互作用等等矩阵元的计算。详细情况请读者参考 Fano 和 Racah (1959), Edmonds (1960), Judd (1963) 等人的专著。在本书中仅将讨论刚才谈到的 Coulomb 相互作用 $\frac{1}{r_{12}}$ 的角度部分在 (16.4.5) 式中给出。利用

(16.4.1) 和 (16.5.1) 式, 则有

$$\begin{aligned} & \langle \alpha_1, j_1, \alpha_2, j_2, j, m | (\hat{\mathbf{C}}^{(k)}(1) \cdot \hat{\mathbf{C}}^{(k)}(2)) | \alpha'_1, j'_1, \alpha'_2, j'_2, j', m' \rangle \\ &= (-1)^{j_1+j_2+j} \delta(j, j') \delta(m, m') \begin{Bmatrix} j'_1 & j'_2 & j \\ j_2 & j_1 & k \end{Bmatrix} \\ & \quad \times \langle \alpha_1, j_1 | \hat{\mathbf{C}}^{(k)} | \alpha'_1, j'_1 \rangle \langle \alpha_2, j_2 | \hat{\mathbf{C}}^{(k)} | \alpha'_2, j'_2 \rangle \end{aligned}$$

在 LS 偶合方案中, 这个结果变为

$$\begin{aligned} & \langle \alpha_1, S_1, L_1, \alpha_2, S_2, L_2, S, L, M_S, M_L | (\hat{\mathbf{C}}^{(k)}(1) \cdot \hat{\mathbf{C}}^{(k)}(2)) \\ & \quad \times | \alpha'_1, S'_1, L'_1, \alpha'_2, S'_2, L'_2, S', L', M_S, M'_L \rangle \\ &= (-1)^{L'_1+L'_2+L} \delta(L, L') \delta(S, S') \delta(M_L, M'_L) \delta(M_S, M'_S) \\ & \quad \times \delta(S_1, S'_1) \delta(S_2, S'_2) \begin{Bmatrix} L'_1 & L'_2 & L \\ L_2 & L_1 & k \end{Bmatrix} \\ & \quad \times \langle \alpha_1, L_1 | \hat{\mathbf{C}}^{(k)} | \alpha'_1, L'_1 \rangle \langle \alpha_2, L_2 | \hat{\mathbf{C}}^{(k)} | \alpha'_2, L'_2 \rangle \quad (16.6.1) \end{aligned}$$

当 $|n, l, m\rangle$ 是原子轨道时, 矩阵元

$$\langle n_1, l_1, n_2, l_2, S, L, M_S, M_L \left| \frac{1}{r_{12}} \right| n'_1, l'_1, n'_2, l'_2, S', L', M'_S, M'_L \rangle$$

可写成无自旋形式

$$\left\langle n_1, l_1, n_2, l_2, [\lambda], L, M_L \left| \frac{1}{r_{12}} \right| n'_1, l'_1, n'_2, l'_2, [\lambda'], L', M'_L \right\rangle$$

式中 $[\lambda]$ 是 \mathcal{S}_2 的一个不可约表示。根据 (16.6.1) 式除非 $L' = L$, $M_{L'} = M_L$ 和 $\lambda' = \lambda$, 矩阵元等于零。若 $n_1 l_1$ 和 $n_2 l_2$ 不等价, 则有

$$\begin{aligned} & |n_1, l_1, n_2, l_2, [\lambda], L, M_L\rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |n_1, l_1, n_2, l_2, L, M_L\rangle \\ &\quad \pm |n_2, l_2, n_1, l_1, L, M_L\rangle \} \end{aligned}$$

因此矩阵元变为

$$\begin{aligned} & \left\langle n_1, l_1, n_2, l_2, L, M_L \left| \frac{1}{r_{12}} \right| n'_1, l'_1, n'_2, l'_2, L, M_L \right\rangle \\ & \pm \left\langle n_2, l_2, n_1, l_1, L, M_L \left| \frac{1}{r_{12}} \right| n'_1, l'_1, n'_2, l'_2, L, M_L \right\rangle \end{aligned}$$

利用 (16.6.1) 式, 上式可改写为

$$\begin{aligned} & \sum_k (n_1 l_1 n_2 l_2 n'_1 l'_1 n'_2 l'_2)_k (-1)^{l'_1 + l_2 + L} \langle l_1 \| \hat{\mathbf{C}}^{(k)} \| l'_1 \rangle \\ & \times \langle l_2 \| \hat{\mathbf{C}}^{(k)} \| l'_2 \rangle \begin{Bmatrix} l'_1 & l'_2 & L \\ l_2 & l_1 & k \end{Bmatrix} \\ & \pm \sum_k (n_2 l_2 n_1 l_1 n'_1 l'_1 n'_2 l'_2)_k (-1)^{l'_1 + l_1 + L} \langle l_2 \| \hat{\mathbf{C}}^{(k)} \| l'_1 \rangle \\ & \times \langle l_1 \| \hat{\mathbf{C}}^{(k)} \| l'_2 \rangle \begin{Bmatrix} l'_1 & l'_2 & L \\ l_1 & l_2 & k \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (16.6.2)$$

式中 $(n_1 l_1 n_2 l_2 n'_1 l'_1 n'_2 l'_2)$ 是径向积分

$$(n_1 l_1 n_2 l_2 n'_1 l'_1 n'_2 l'_2)_k = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} \\ \times R_{n_1 l_1}(r_1) R_{n'_1 l'_1}(r_1) R_{n_2 l_2}(r_2) R_{n'_2 l'_2}(r_2) r_1^4 r_2^4 dr_1 dr_2$$

约化矩阵元 $\langle l \| \hat{\mathbf{C}}^{(k)} \| l' \rangle$ 可利用 Wigner-Eckart 定理, 我们有

$$\langle l, 0 | \hat{\mathbf{C}}_0^{(k)} | l', 0 \rangle = (-1)^l \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \langle l \| \hat{\mathbf{C}}^{(k)} \| l' \rangle$$

因此求得

$$\langle l, 0 | \hat{\mathbf{C}}_0^{(k)} | l', 0 \rangle \\ = \frac{1}{2} \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \int_{-1}^1 P_l(\mu) P_k(\mu) P_{l'}(\mu) d\mu$$

式中 $P_l(\mu)$ 是 Legendre 多项式, 上面积分值可写为 (见 Judd, 1963)

$$\int_{-1}^1 P_l(\mu) P_k(\mu) P_{l'}(\mu) d\mu = 2 \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2$$

并由此得出

$$\langle l \| \hat{\mathbf{C}}^{(k)} \| l' \rangle = (-1)^l \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \quad (16.6.3)$$

当 $n'_1 l'_1 = n_1 l_1$ 和 $n'_2 l'_2 = n_2 l_2$ 时, 从 (16.6.2) 式可求得关于状态 $n_1 l_1 n_2 l_2 S L$ 的一级近似能量 E 的如下表示式

$$E_1(n_1 l_1 n_2 l_2 S L)$$

$$= \left\langle n_1, l_1, n_2, l_2, S, L, M_S, M_L \left| \frac{1}{r_{12}} \right| n_1, l_1, n_2, l_2, S, L, M_S, M_L \right\rangle$$

1) 原书有误——校者注。

$$\begin{aligned}
&= \sum_k (-1)^L (2l_1 + 1)(2l_2 + 1) \\
&\quad \times \begin{pmatrix} l_1 & k & l_1 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_2 & k & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & L \\ l_1 & l_1 & k \end{matrix} \right\} F_k(n_1 l_1 n_2 l_2) \\
&\quad \pm \sum_k (-1)^{L+k} (2l_1 + 1)(2l_2 + 2) \\
&\quad \times \begin{pmatrix} l_1 & k & l_2 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & L \\ l_1 & l_2 & k \end{matrix} \right\} G_k(n_1 l_1 n_2 l_2)
\end{aligned} \tag{16.6.4}$$

式中 F_k 和 G_k 是用下式给定的径向积分

$$F_k(n_1 l_1 n_2 l_2) = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} R_{n_1, l_1}^2(r_1) R_{n_2, l_2}^2(r_2) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2$$

$$G_k(n_1 l_1 n_2 l_2)$$

$$= \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} R_{n_1, l_1}(r_1) R_{n_1, l_1}(r_2) R_{n_2, l_2}(r_1) R_{n_2, l_2}(r_2) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2$$

当 $n_2 l_2 = n_1 l_1 = nl$ 时,求得

$$\begin{aligned}
E_1((nl)^2 SL) &= \sum_k (-1)^L (2l + 1)^2 \begin{pmatrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \\
&\quad \times \left\{ \begin{matrix} l & l & L \\ l & l & k \end{matrix} \right\} F_k(nl nl)
\end{aligned} \tag{16.6.5}$$

最后讨论当 $n_2 l_2 = n_1 l_1 = nl$ 和 $n'_2 l'_2 = n'_1 l'_1 = n' l'$ 时的情况。这种情况在进行组态相互作用计算时是重要的。例如,在讨论氢原子轨道时两个谱项 $2s^2 \ ^1S$ 和 $2p^2 \ ^1S$ 具有相同的对称性,又具有相同的零级能。由此得出,所要处理的是具有二重简并的问题,因而必须考虑到组态相互作用而把其零级函数写为

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 + \psi_2)$$

$$\phi_0(1S) = a\phi_0(2s^2 1S) + b\phi_0(2p^2 1S)$$

式中 a 和 b 是根据久期方程而确定的系数。在久期行列式中非对角元素显然是

$$\left\langle \phi_0(2s^2 1S) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_0(2p^2 1S) \right\rangle$$

此式是本书要讨论的形式。在一般情况下，容易建立如下结果

$$\begin{aligned} & \left\langle (nl)^2, S, L, M_S, M_L \left| \frac{1}{r_{12}} \right| (n'l')^2, S, L, M_S, M_L \right\rangle \\ &= \sum_k (-1)^{l+l'+L} (2l+1)(2l'+1) \\ & \quad \times \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \begin{Bmatrix} l' & l' & L \\ l & l & k \end{Bmatrix} G_k(nln'l') \end{aligned} \quad (16.6.6)$$

当利用结果(16.6.4), (16.6.5)和(16.6.6)式时, 所出现的 $3j$ 和 $6j$ 符号可在各种标准表中找到(例如, 见 Rotenberg 等, 1959)。另一种方法是当在 nj 符号中出现小变量时, 可从 Judd (1963) 的书中找到可用的表示式。

16.7 N 个电子的原子状态的一级能量

今设有一个含 N 个电子的原子体系, 在这体系中选用的长度单位是 Z Bohr, 而能量单位则为 Z^2 Hartree。此处 Z 是核电荷。对于电子的非相对论运动, 其 Hamilton 算符可取如下形式

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \frac{1}{Z} \hat{H}_1 \quad (16.7.1)$$

其中

$$\hat{A}_0 = \sum_{i=1}^N \hat{A}(i) \quad (16.7.2)$$

$$\hat{A}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{1}{r_i} \quad (16.7.3)$$

和

$$\hat{A}_1 = \sum_{i>j=1}^N \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (16.7.4)$$

若将 \hat{A}_1 视为微扰, 则 Schrödinger 方程

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

的解取微扰级数的形式

$$\Psi = \Psi_0 + \frac{1}{Z} \Psi_1 + \cdots \quad (16.7.5)$$

$$E = E_0 + \frac{1}{Z} E_1 + \frac{1}{Z^2} E_2 + \cdots \quad (16.7.6)$$

零级能量 E_0 由 (14.2.14) 式给定, 而零级波函数 Ψ_0 与电子组态 [(14.2.14) 式] 相联系. 若取 LS 偶合, 则对于谱项 $l=L$, S , 其零级波函数是

$$\Psi_0(l_1^{N_1}, l_1; l_2^{N_2}, l_2; l_{22} \cdots l_i^{N_i}, l_i; l) \equiv \Psi_0(l)$$

若无其它组态具有相同的零级能量, 则对于谱项 l 来说, 一级能量为

$$E_1(l) = \left\langle \Psi_0(l) \left| \sum_{i>j=1} \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} \right| \Psi_0(l) \right\rangle \quad (16.7.7)$$

因为 Ψ_0 是全反对称的, 所以可将上式写成

$$E_1(l) = \frac{1}{2} N(N-1) \left\langle \Psi_0(l) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi_0(l) \right\rangle \quad (16.7.8)$$

在这一点上我们认识到 Ψ_0 采用亲态比展开式的作用. 双电

子亲态比展开式是

$$\Psi_0 = \sum_{i < j=1}^i \sum_{l_i, l_j^{(2)}} (l_i l_j l_2; I^{(2)} | \rangle I) \phi_0(l_i(1), l_j(2), l_2; I^{(2)}; I) \quad (16.7.9)$$

式中 $I^{(2)}$ 来自涉及坐标为 3, 4, ..., N 的 $(N-2)$ 个电子的组态。将 (16.7.9) 式代入 (16.7.8) 式可求得

$$\begin{aligned} E_1(I) = & \frac{1}{2} N(N-1) \sum_{i < j=1}^i \sum_{i' < j'=1}^i \sum_{l_i, l_j^{(2)}} \sum_{l'_i, l'_j^{(2)'}} \\ & \times (l_i l_j l_2; I^{(2)} | \rangle I) (l_{i'} l_{j'} l'_2; I^{(2)'} | \rangle I) \\ & \times \left\langle \phi_0(l_i, l_j, l_2; I^{(2)}; I) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_0(l_{i'}, l_{j'}, l'_2; I^{(2)'}; I) \right\rangle \end{aligned}$$

因为 $\hat{\mathbf{X}}_0^{(0)} = \frac{1}{r_{12}}$ 是一个仅作用于坐标 1 和 2 的标量算符。根

据 (16.5.2) 式, 轨道的正交性和 Wigner-Eckart 定理可得出

$$E_1(I) = \frac{1}{2} N(N-1) \sum_{i < j=1}^i \sum_{l_i, l_j^{(2)}} (l_i l_j l_2; I^{(2)} | \rangle I)^2 E_1(l_i l_j l_2) \quad (16.7.10)$$

此处

$$E_1(l_i l_j l_2) = \left\langle \phi_0(l_i, l_j, l_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_0(l_i, l_j, l_2) \right\rangle \quad (16.7.11)$$

因此, 我们已经把 N 个电子状态的一级能量表示为双电子状态一级能量的权重和 (weighted sum), 这些双电子状态一级能量是从 (16.6.4) 式求得的, 且由此得出, 双电子亲态比系数值足以确定 N 个电子的一级能量。例如对于 Li 的基态, 其结果是

$$E_1(1s^2 2s^2 S) = E_1(1s^2 {}^1S) + \frac{1}{2} E_1(1s 2s {}^3S) \\ + \frac{3}{2} E_1(1s 2s {}^1S)$$

Be 的基态较为复杂。在这里谱项 $1s^2 2s^2 {}^1S_g$ 和 $1s^2 2p^2 {}^1S_g$ 具有相同的对称性，并且具有相同的零级能量。根据简并微扰理论，对于 Be 的基态，其零级波函数为

$$\Psi_0({}^1S) = a\Psi_0(1s^2 2s^2 {}^1S) + b\Psi_0(1s^2 2p^2 {}^1S)$$

这本质上是组态相互作用，系数 a 和 b 由久期方程

$$a(E_1(1s^2 2s^2 {}^1S) - E_1) + bH_{12} = 0$$

$$aH_{12} + b(E_1(1s^2 2p^2 {}^1S) - E_1) = 0$$

来确定，式中

$$H_{12} = \langle \Psi_0(1s^2 2s^2 {}^1S) | \hat{H}_1 | \Psi_0(1s^2 2p^2 {}^1S) \rangle$$

有关的亲态比展开式是

$$\Psi_0(1s^2 2s^2 {}^1S) = \frac{1}{\sqrt{6}} \phi_0(1s^2 {}^1S; 2s^2 {}^1S; {}^1S) \\ + \frac{1}{\sqrt{6}} \phi_0(2s^2 {}^1S; 1s^2 {}^1S; {}^1S) \\ - \frac{1}{\sqrt{6}} \phi_0(1s 2s {}^1S; 1s 2s {}^1S; {}^1S) \\ - \frac{1}{\sqrt{2}} \phi_0(1s 2s {}^3S; 1s 2s {}^3S; {}^1S)$$

和

$$\Psi_0(1s^2 2p^2 {}^1S) = \frac{1}{\sqrt{6}} \phi_0(1s^2 {}^1S; 2p^2 {}^1S; {}^1S) \\ + \frac{1}{\sqrt{6}} \phi_0(2p^2 {}^1S; 1s^2 {}^1S; {}^1S)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{6}} \psi_0(1s2p^1P; 1s2p^1P; ^1S) \\ = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_0(1s2p^3P; 1s2p^3P; ^1S)$$

根据 (16.7.10) 式,立刻可得

$$E_1(1s^22s^2^1S) = E_1(1s^2^1S) + E_1(2s^2^1S) \\ + E_1(1s2s^1S) + 3E_1(1s2s^3S)$$

和

$$E_1(1s^22p^2^1S) = E_1(1s^2^1S) + E_1(2p^2^1S) \\ + E_1(1s2s^1P) + 3E_1(1s2p^3P)$$

若利用 (16.6.4) 式,可求得

$$E_1(1s^2^1S) = F_0(1s1s) = \frac{5}{8}$$

$$E_1(2s^2^1S) = F_0(2s2s) = \frac{77}{512}$$

$$E_1(1s2s^1S) = F_0(1s2s) + G_0(1s2s) = \frac{169}{729}$$

$$E_1(1s2s^3S) = F_0(1s2s) - G_0(1s2s) = \frac{137}{729}$$

$$E_1(1s2s^1P) = F_1(1s2p) + \frac{1}{3} G_1(1s2p) = \frac{1705}{6561}$$

$$E_1(1s2p^3P) = F_1(1s2p) - \frac{1}{3} G_1(1s2p) = \frac{1481}{6561}$$

$$E_1(2p^2^1S) = F_0(2p2p) + \frac{2}{5} F_2(2p2p) = \frac{111}{512}$$

为了计算 H_{12} , 我们利用 (16.6.6) 式. 于是

$$H_{12} = \langle \Psi_0(2s^2^1S) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi_0(2p^2^1S) \rangle$$

$$= -\frac{1}{\sqrt{3}} G_1(2s2p) = -\frac{15\sqrt{3}}{512}$$

久期矩阵的本征值现在就可以计算了，对应于最低本征值的本征函数是

$$\begin{aligned}\Psi_0(1^1S) = & 0.97432\Psi_0(1s^2s^2^1S) \\ & + 0.22517\Psi_0(1s^2p^2^1S)\end{aligned}$$

这表明 Be 的基态依其本性主要是 $1s^2s^2$ 。

从群论的观点出发，一个有趣的情况是关于组态 $(3d)^2$ 的两个 2D 谱项。若利用亲态比展开式 (15.5.7) 和 (15.5.8)，则可求得一级能量

$$\begin{aligned}E_1(d^3^3D) = & \frac{4}{5} E_1(d^2^1S) + \frac{1}{4} E_1(d^2^1D) \\ & + \frac{9}{20} E_1(d^2^1G) + \frac{9}{20} E_1(d^2^3P) \\ & + \frac{21}{20} E_1(d^2^3F) \\ E_1(d^3^3D) = & \frac{135}{140} E_1(d^2^1D) + \frac{75}{140} E_1(d^2^1G) \\ & + \frac{147}{140} E_1(d^2^3P) + \frac{63}{140} E_1(d^2^3F)\end{aligned}$$

引进 Racah 参数

$$\begin{aligned}A = & F_0 - \frac{1}{9} F_4, \quad B = \frac{1}{441} (9F_2 - 5F_4) \\ C = & \frac{5}{63} F_4\end{aligned}$$

并且利用 (16.6.5) 式，可求得

$$\begin{aligned}E_1(d^3^3D) = & 3A + 7B + 7C = H_{11} \\ E_1(d^3^3D) = & 3A + 3B + 3C = H_{22}\end{aligned} \quad (16.7.12)$$

由于波函数 $\Psi_0(d^3^3D)$ 和 $\Psi_0(d^3^3D)$ 具有相同的零级能量，因

此它们不一定是本征函数。为了获得本征函数，应再次应用简并微扰理论，并写出

$$\Psi_0(d^3\ ^2D) = a\Psi_0(d^3\ ^1D) + b\Psi_0(d^3\ ^3D)$$

久期行列式方程是

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} \\ H_{12} & H_{22} - E \end{vmatrix} = 0$$

此处 H_{11} 和 H_{22} 由 (16.7.12) 式给出，而式中

$$H_{12} = \langle \Psi_0(d^3\ ^1D) | \hat{H}_1 | \Psi_0(d^3\ ^3D) \rangle = -3\sqrt{21} B$$

尚须计算径向积分，虽然这种计算是冗长的，但却是十分直接了当的。根据计算的结果而求得的本征函数是

$$\Psi_0(d^3\ ^1D) = 0.89\Psi_0(d^3\ ^1D) - 0.46\Psi_0(d^3\ ^3D)$$

$$\Psi_0(d^3\ ^2D) = 0.46\Psi_0(d^3\ ^1D) + 0.89\Psi_0(d^3\ ^3D)$$

计算的结果表明，高位数不是好的量子数。然而，这并不排除应用高位数来对状态进行分类。

作为本章结语应该指出，为了获得较高的精确度，还应该计算对能量的二级修正。本书将不对此进行介绍，然而亲态比法是可用来求出原子状态的二级能量的（参见 Chisholm 和 Dalgarno 的论文，1966）。

参 考 文 献

- [1] Chisholm, C. D. H. and Dalgarno, A. (1966), *Proc. Roy. Soc. (Lond.)*, A290, 264.
- [2] Edmonds, A. R. (1960), "Angular Momentum in Quantum Mechanics", Princeton University Press.
- [3] Fano, U. and Racah, G. (1959), "Irreducible Tensorial Sets", Academic Press.
- [4] Judd, B. R. (1963), "Operator Techniques in Atomic Spectroscopy", McGraw Hill.
- [5] Rotenberg, M., Bivens, R., Metropolis, N. and Wooten, J. K. (1959), "The $3j$ and $6j$ Symbols", The Technology Press, M. I. T., Cambridge, Mass.

附录 1. 李群理论中的一般结果

A1.1 李群和李代数

令 \mathcal{G} 代表群, 其中群流形的元素可用有限组的连续变化独立实参量来标记。所谓 r 参数的变换李群 \mathcal{G} 是指一组变换

$$x'_i = f_i(x_1, x_2, \dots, x_n; a_1, a_2, \dots, a_r) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (\text{A1.1.1})$$

其中 f_i 是参量 a_j 的解析函数, 而变换满足群的假设(单变量的单参数群已在 9.1 节中讨论过)。通过对 (9.1.9) 式的普遍化方法, 可讨论无穷小变换

$$x'_i + dx'_i = f_i(x'_1, \dots, x'_n; \delta a_1, \dots, \delta a_r) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (\text{A1.1.2})$$

式中参量 δa_i 是无穷小量。现用

$$x'_i = x_i = f_i(x_1, \dots, x_n, 0, 0, \dots, 0)$$

代表恒等变换。在一般情况下, 为了简化方程的书写而引进若干约定是适宜的。例如, 采用 x 表示集合 x_1, x_2, \dots, x_n , 而用 a 表示集合 a_1, a_2, \dots, a_r 。同时也还采用求和约定, 在这约定中把乘积中重复出现的指数在其数值范围内加和。除非另有声明, 下面的所有方程都隐含这求和约定。

假若参考 Hamermesh 的专著 (1962 年), 可发现与 r 参量变换李群有关的一组独立无穷小算符 (IO)。这些算符称为群的自然无穷小算符 (见 9.4 节)。这些自然无穷小算符由下式给出

$$\hat{X}_k = \sum_{i=1}^n u_{ik}(x) \frac{\partial}{\partial x_i} \equiv u_{ik}(x) \frac{\partial}{\partial x_i} \quad k = 1, 2, \dots, r \quad (\text{A1.1.3})$$

式中

$$u_{ik}(x) = \left| \frac{\partial f_i(x; a)}{\partial a_k} \right|_{a=0} \quad (\text{A1.1.4})$$

确定一个特定群的自然无穷小算符总是容易的 (见第九章)。 r 个自然无穷小算符可以认为是形成实 r 维线性空间 \mathcal{L} 的基。因此称这种基为

\mathscr{L} 的自然基。

现可证明(见 Hamermesh, 1962), 在一般情况下, 无穷小算符满足如下的重要对易关系无穷小算符

$$[\hat{X}_\rho, \hat{X}_\sigma] = \hat{X}_\rho \hat{X}_\sigma - \hat{X}_\sigma \hat{X}_\rho = c_{\rho\sigma}^{\tau} \hat{X}_\tau \quad (A1.1.5)$$

其中 ρ, σ, τ 是集合 $1, 2, \dots, r$ 中的所有选择。在线性组合 (A1.1.5) 中系数 $c_{\rho\sigma}^{\tau}$ 是标量, 它称为群的结构常数。同样, 对于特定的群来说, 结构常数是容易求得的 (见第九章)。此外还应注意无穷小算符满足 Jacobi 恒等式

$$[[\hat{X}_\rho, \hat{X}_\sigma], \hat{X}_\tau] + [[\hat{X}_\sigma, \hat{X}_\tau], \hat{X}_\rho] + [[\hat{X}_\tau, \hat{X}_\rho], \hat{X}_\sigma] = 0 \quad (A1.1.6)$$

对易子 $[\hat{X}_\rho, \hat{X}_\sigma]$ 的二元关系定义线性空间 \mathscr{L} 的积。再者, 从 (A1.1.5) 式可知, \mathscr{L} 对这种二元关系是封闭的。根据 2.14 节, 因此线性空间 \mathscr{L} 是 r 维代数。这种代数称为李群 \mathscr{G} 的李代数。

现在来介绍单李代数的重要概念 (请将下述推论与 2.14 节比较)。令 \mathscr{M} 代表 \mathscr{L} 的一个 s 维的子空间 ($s < r$), 其基为 $\hat{Y}_1, \hat{Y}_2, \dots, \hat{Y}_s$ 。若对于 \mathscr{M} 中的所有 $\hat{Y}_\rho, \hat{Y}_\sigma$, 下述关系成立

$$[\hat{Y}_\rho, \hat{Y}_\sigma] = b_{\rho\sigma}^{\tau} \hat{Y}_\tau$$

则可以认为 \mathscr{M} 是 \mathscr{L} 的一个 s 维子代数。若所有常数 $b_{\rho\sigma}^{\tau}$ 都是零, 则可称 \mathscr{M} 是 abel 子代数。其次, 若对于 \mathscr{M} 中所有 \hat{Y}_ρ 和 \mathscr{L} 中所有 \hat{X}_σ , 下式能成立

$$[\hat{Y}_\rho, \hat{X}_\sigma] = a_{\rho\sigma}^{\tau} \hat{Y}_\tau$$

则可认为 \mathscr{M} 是一个不变子代数或 \mathscr{L} 中一个理想子代数。除空的空间和 \mathscr{L} 自身外, 其余所有理想都可称为真理想。若一李代数不含有真理想时, 此李代数是单李代数; 若它不含有真理想时, 则称为半单李代数。

其次, 令 \mathscr{L}_1 和 \mathscr{L}_2 分别为 n 和 m 维的两个李代数。令 $\hat{X}_\rho (\rho = 1, 2, \dots, n)$ 和 $\hat{Y}_\alpha (\alpha = 1, 2, \dots, m)$ 分别为 \mathscr{L}_1 和 \mathscr{L}_2 中的基算符, 并且它们满足如下对易关系 (CR)

$$[\hat{X}_\rho, \hat{X}_\sigma] = c_{\rho\sigma}^r \hat{X}_r \quad (\text{A1.1.7})$$

$$[\hat{Y}_\alpha, \hat{Y}_\beta] = d_{\alpha\beta}^r \hat{Y}_r$$

两个代数的直和 \mathscr{L} 定义为满足 (A1.1.7) 和

$$[\hat{X}_\rho, \hat{Y}_\alpha] = 0 \quad \begin{aligned} \rho &= 1, 2, \dots, n \\ \alpha &= 1, 2, \dots, m \end{aligned}$$

的所有基算符 \hat{X}_r 和 \hat{Y}_α 所生成的线性空间。可写出

$$\mathscr{L} = \mathscr{L}_1 \oplus \mathscr{L}_2$$

这个概念显然可以普遍化而得出任意个代数的直和。可以证明单李代数的直和是半单李代数, 而反过来, 任意半单李代数可以写成单李代数的直和 (见 Jacobson, 1962)。

单或半单李代数的重要性在于, 它与任意李代数不同, 所有单李代数可以用一种极好的方法一起分类和处理。此外, 几乎所有在量子化学中重要的李代数都是单的或半单的。

A1.2 李代数作为向量空间

正如以后将要看到, 研究李代数 \mathscr{L} 转化为向量空间的可能性是特别有用的, 这要求在 \mathscr{L} 中定义标量积。这种定义可通过如下讨论得到。

讨论具有自然基 $\hat{X}_1, \hat{X}_2, \dots, \hat{X}_n$ 的单李代数, 令 \hat{B} 标记 \mathscr{L} 的任意一个元素, 而令 \hat{A} 为 \mathscr{L} 的一个固定元素。可写出

$$\hat{A} = a^\sigma \hat{X}_\sigma, \quad \hat{B} = b^\sigma \hat{X}_\sigma \quad (\text{A1.2.1})$$

式中 a^σ 和 b^σ 分别为 \hat{A} 和 \hat{B} 在自然基的分量。因为

$$[\hat{X}_\rho, \hat{X}_\sigma] = c_{\rho\sigma}^r \hat{X}_r$$

由此得出 $[\hat{A}, \hat{B}]$ 是 \mathscr{L} 的一个元素。因此可以认为, 对于一个固定的 \hat{A} , 用

$$\hat{B} \rightarrow [\hat{A}, \hat{B}]$$

给出 \mathscr{L} 对自身的映射。若用 $f(\hat{A})$ 标记这种映射, 则可写出

$$f(\hat{A})\hat{B} = [\hat{A}, \hat{B}] \quad (\text{A1.2.2})$$

特别是, 对于基元素 \hat{X}_σ , 则可写出

$$\hat{F}(\hat{B})\hat{X}_\sigma = [\hat{B}, \hat{X}_\sigma] = b^\mu [\hat{X}_\mu, \hat{X}_\sigma] = b^\mu c_{\mu\sigma}^\tau \hat{X}_\tau$$

现讨论乘积映射

可以写出

$$\begin{aligned}\hat{P} &= \hat{F}(\hat{A})\hat{F}(\hat{B}) \\ \hat{F}(\hat{A})\hat{F}(\hat{B})\hat{X}_\tau &= b^\mu c_{\mu\sigma}^\tau [\hat{A}, \hat{X}_\tau] \\ &= a^\lambda b^\mu c_{\mu\sigma}^\tau [\hat{X}_\lambda, \hat{X}_\tau] = a^\lambda b^\mu c_{\mu\sigma}^\tau c_{\lambda\tau}^\rho \hat{X}_\rho\end{aligned}$$

而在自然基中映射 P 具有用下式

$$P_{\rho\sigma} = a^\lambda b^\mu c_{\mu\sigma}^\tau c_{\lambda\tau}^\rho \quad (\text{A1.2.3})$$

给定的矩阵表示 P 的迹是

$$P_{\sigma\sigma} = a^\lambda b^\mu c_{\mu\sigma}^\tau c_{\lambda\tau}^\sigma$$

如写出

$$g_{\mu\lambda} = c_{\mu\sigma}^\tau c_{\lambda\tau}^\sigma \quad (\text{A1.2.4})$$

则

$$P_{\sigma\sigma} = g_{\mu\lambda} a^\lambda b^\mu$$

因此得到在 \mathscr{L} 中用下式给出的标量积 $\langle \hat{A} | \hat{B} \rangle$ 所要求的定义

$$\langle \hat{A} | \hat{B} \rangle = g_{\mu\lambda} a^\lambda b^\mu \quad (\text{A1.2.5})$$

可以证明(见 Hamermesh, 1962) $g_{\mu\lambda}$ 象二秩对称张量那样变换, 并且 $\langle \hat{A} | \hat{B} \rangle$ 在基变换下的确是不变的. 此度量张量 $g_{\mu\lambda}$ 称为李代数 \mathscr{L} 的 Cartan 张量.

矩阵 g 的性质是非常重要的. 因此可以证明, 李群是半单的必要和充分条件是 $\det g \neq 0$ (见 Racah, 1965). 对于大多数我们感兴趣的李群, 参数 a_i 的变化范围是有限的. 当参数 a_i 的变化为有限时, 可以认为群流形是封闭的和李群本身是紧致的. 可以证明对于半单李群是紧致的必要和充分条件是 g 是负定的 (negative definite) (见 Hermann, 1966).

A1.3 单或半单李代数的分类

在自然基中对易关系由 (A1.1.5) 式给出, 然而, 可不限于利用自

然基。可能存在新的基,它是自然无穷小算符的线性组合,在新基中对易关系具有比 (A1.1.5) 式简单的结构。在考察引进新基的可能性之后, Cartan (1894) 发现存在一种标准基,在此标准基中对于所有单或半单李代数,其对易关系都可以被写成一般分类的形式。这些对易关系称为李代数的正则对易关系。

为了求出这种标准基,作为开始的一步,现先回来讨论映射 (A1.2.2), 与任意线性算符 \hat{F} 相联系的,应存在一个相应地本征值问题。

$$\hat{F}\phi = \rho\phi$$

式中 ρ 是本征值,而 ϕ 是 \hat{F} 的本征函数。令 $\hat{X} = x^r \hat{X}_r$ 是 r 维的单或半单李代数的任意元素。此处 \hat{X}_r 是自然无穷小算符。与映射 $\hat{F}(\hat{A})$ 相联系的[见 (A1.2.2) 式],存在一个对应的(算符)本征值问题,

$$\hat{F}(\hat{A})\hat{X} = \rho\hat{X} \quad (\text{A1.3.1})$$

根据 (A1.2.2) 式,上式变为

$$[\hat{A}, \hat{X}] = \rho\hat{X} \quad (\text{A1.3.2})$$

所以 $\hat{A} = a^\mu \hat{X}_\mu$, 并且利用分置 (A1.3.2), 可得

$$[a^\mu \hat{X}_\mu, x^\nu \hat{X}_\nu] = a^\mu x^\nu [\hat{X}_\mu, \hat{X}_\nu] = a^\mu x^\nu c_{\mu\nu}^r \hat{X}_r = \rho x^r \hat{X}_r \quad (\text{A1.3.3})$$

因为 \hat{X}_r 是线性无关的,从 (A1.3.3) 式可得到 r 个久期方程

$$(a^\mu c_{\mu\nu}^r - \rho \delta_\nu^r) x^\nu = 0 \quad r = 1, 2, \dots, r \quad (\text{A1.3.4})$$

式中 δ_ν^r 是 Kronecker δ 符号。对于 (A1.3.4) 式的非平庸解,则要求

$$\det |a^\mu c_{\mu\nu}^r - \rho \delta_\nu^r| = 0 \quad (\text{A1.3.5})$$

Cartan (1894) 详细研究了这种本征值问题,并且归纳出,对于任意单或半单李代数存在一个特殊的元素 \hat{A} , 对此 (A1.3.5) 式具有数目最多的不同根。此外,唯一简并根是 $\rho = 0$ 。本征值 $\rho = 0$ 的简并度 l 称为李代数的秩。Cartan 还证明对应于 $\rho = 0$ 的 l 个线性无关的本征算符 $\hat{H}_1, \hat{H}_2, \dots, \hat{H}_l$ 是相对易的。余下的 $(r-l)$ 个本征算符对应于非简并本征值则以 $\hat{E}_\alpha, \hat{E}_\beta, \dots, \hat{E}_\gamma$ 代表之。如下定理将包括上述结果。

Cartan 定理(见 Cartan, 1894; Jacobson, 1962)

任意单或半单 r 维李代数 \mathcal{L} 可以分解为子代数的直和

$$\mathcal{L} = \mathcal{L} \oplus \mathcal{L}^{(\alpha)} \oplus \mathcal{L}^{(\beta)} \oplus \dots \oplus \mathcal{L}^{(\nu)} \quad (\text{A1.3.6})$$

$(r-1)$ 个子代数 $\mathcal{L}^{(\alpha)}, \mathcal{L}^{(\beta)}, \dots, \mathcal{L}^{(\nu)}$ 的每一个都是一维的, 并且分别由无穷小算符 $\hat{E}_\alpha, \hat{E}_\beta, \dots, \hat{E}_\nu$ 所生成。子代数 \mathcal{L} 称为 Cartan 子代数。一般说来, \mathcal{L} 是 $l > 1$ 维的, 并且由互相对易的无穷小算符 $\hat{H}_1, \hat{H}_2, \dots, \hat{H}_l$ 所构成。

为了示范在实践中如何使用 Cartan 本征值问题, 现讨论 $R(3)$ 的 B_1 李代数这样一个平常的例题。自然无穷小算符由 (9.4.6) 式给出, 因此得出

$$\begin{aligned} \hat{X} &= x_1 \hat{X}_1 + x_2 \hat{X}_2 + x_3 \hat{X}_3, \\ \hat{A} &= a_1 \hat{X}_1 + a_2 \hat{X}_2 + a_3 \hat{X}_3, \end{aligned}$$

利用对易关系 (9.4.8) 所求得的久期方程 (A1.3.4) 是

$$\begin{aligned} \rho x_1 + a_3 x_2 - a_2 x_3 &= 0 \\ -a_3 x_1 + \rho x_2 + a_1 x_3 &= 0 \\ a_2 x_1 - a_1 x_2 + \rho x_3 &= 0 \end{aligned}$$

据此将 (A1.3.5) 式展开而得出

$$\rho[\rho^2 + (a_1^2 + a_2^2 + a_3^2)] = 0$$

并且可求得其本征值

$$\rho = 0 \quad \rho = \pm i \sqrt{a_1^2 + a_2^2 + a_3^2}$$

故现可选择 $a_1 = a_2 = 0$ 和 $a_3 = \alpha$ 。其根是 $\rho = 0, \alpha, -\alpha$, 并且选择 $\hat{A} = \alpha \hat{X}$, 就可求得 Cartan 的结果。对于 $\rho = 0$, 则有 $x_1 = x_2 = 0$, 而本征算符是

$$\hat{H}_1 = x_3 \hat{X}_3, \quad (\text{A1.3.7})$$

对于 $\rho = \pm \alpha$, 则有 $x_3 = 0$; $x_1 = \pm i x_2$, 而本征算符是

$$\hat{E}_{\pm \alpha} = x_1 (\hat{X}_1 \pm i \hat{X}_2) \quad (\text{A1.3.8})$$

所以对于 B_1 来说, 由无穷小算符 $\hat{H}_1, \hat{E}_{\pm \alpha}$ 和 B_1 给出的标准基是一秩李代数。

现转回来讨论一般情况。对应于 l 个根 $\rho = 0$, 则可从久期方程求得 l 个解, 如

$$x^1 = b_1^1, \quad x^2 = b_1^2, \dots, \quad x^r = b_1^r, \quad i = 1, 2, \dots, l$$

这 l 个解得出 l 个本征算符

$$\hat{H}_i = b_i^1 \hat{x}_1, \quad i = 1, 2, \dots, l$$

对应于 $(r-l)$ 个非简并根 $\rho = \varepsilon \neq 0$ 的每一个根, 从久期方程求出解如

$$x^1 = \varepsilon^1, \quad x^2 = \varepsilon^2, \dots, \quad x^r = \varepsilon^r$$

这些解得出一个本征算符

$$\hat{E}_\varepsilon = \varepsilon^r \hat{x}_r$$

将有 $(r-l)$ 个这种本征算符 $\hat{E}_\varepsilon (\varepsilon = \alpha, \beta, \dots, \nu)$. 因此可用标准基 $\hat{H}_1, \hat{H}_2, \dots, \hat{H}_l, \hat{E}_\alpha, \hat{E}_\beta, \dots, \hat{E}_\nu$ 代替自然基 $\hat{x}_1, \hat{x}_2, \dots, \hat{x}_r$, 而在标准基中, 标准无穷小算符是自然无穷小算符的某些特定线性组合.

现应从标准无穷小算符来构造正则的对易关系, 如 \hat{A} 是李代数的任意一个元素, 则从 Cartan 定理, 可求得

$$\begin{aligned} [\hat{A}, \hat{H}_i] &= 0 \quad i = 1, 2, \dots, l \\ [\hat{A}, \hat{E}_\alpha] &= \alpha \hat{E}_\alpha \\ [\hat{H}_i, \hat{H}_j] &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A1.3.9})$$

式中 α 是非简并本征值. 在 (A1.3.9) 式和以后所列的演算式中将对具有希腊指数 $\alpha, \beta, \dots, \nu$ 符号不采用加和约定, 但对于所有其它指数符号仍可采用. 因为 $[\hat{A}, \hat{A}] = 0$ 和 $[\hat{A}, \hat{H}_i] = 0$, 由此得出, 对某些标量 λ , \hat{A} 可写成

$$\hat{A} = \lambda \hat{H}_i$$

其次讨论如下 Jacobi 恒等式

$$[\hat{A}, [\hat{H}_i, \hat{E}_\alpha]] + [\hat{H}_i, [\hat{E}_\alpha, \hat{A}]] + [\hat{E}_\alpha, [\hat{A}, \hat{H}_i]] = 0$$

得

$$[\hat{A}, [\hat{H}_i, \hat{E}_\alpha]] = \alpha [\hat{H}_i, \hat{E}_\alpha]$$

这就意味着 [见 (A1.3.9) 式] $[\hat{H}_i, \hat{E}_\alpha]$ 是对应于非简并本征值 α 的本征算符. 所以对于某些标量 α_i , $[\hat{H}_i, \hat{E}_\alpha]$ 必须正比于 \hat{E}_α , 即

$$[\hat{H}_i, \hat{E}_\alpha] = \alpha_i \hat{E}_\alpha. \quad (\text{A1.3.10})$$

由于 $\hat{A} = \lambda \hat{H}_i$, 故可写出

$$[\lambda^i \hat{H}_i, \hat{E}_\alpha] = \lambda^i \alpha_i \hat{E}_\alpha = \alpha \hat{E}_\alpha$$

因此得出

$$\alpha = \lambda^i \alpha_i$$

此 l 个标量 α_i 的集合称为单根 (simple roots), 可以认为它们构成一种称为单根空间的 l 维线性空间的基, 用 Π 代表之。根 α 则被称为根向量 (root vector), 并且在空间 Π 中具有反变分量 λ^i [见 (2.9.1) 式], 显然存在 $(r-l)$ 个非零根向量 $\alpha, \beta, \dots, \nu$ 。

其次, 讨论如下的 Jacobi 恒等式:

$$[\hat{A}, [\hat{E}_\alpha, \hat{E}_\beta]] + [\hat{E}_\alpha, [\hat{E}_\beta, \hat{A}]] + [\hat{E}_\beta, [\hat{A}, \hat{E}_\alpha]] = 0$$

根据 (A1.3.9) 式, 此式给出

$$[\hat{A}, [\hat{E}_\alpha, \hat{E}_\beta]] = (\alpha + \beta)[\hat{E}_\alpha, \hat{E}_\beta]$$

若 $\alpha + \beta$ 不是根, 则 \hat{E}_α 和 \hat{E}_β 必须对易。若 $\alpha + \beta$ 是非零根, 则由此得出

$$[\hat{E}_\alpha, \hat{E}_\beta] = N_{\alpha\beta} \hat{E}_{\alpha+\beta} \quad (\text{A1.3.11})$$

式中 $N_{\alpha\beta}$ 是结构常数。若 $\alpha + \beta = 0$, 则可写出

$$[\hat{A}, [\hat{E}_\alpha, \hat{E}_{-\alpha}]] = 0$$

由于只有 \hat{H}_i 使 $[\hat{A}, \hat{H}_i] = 0$, 故可求得

$$[\hat{E}_\alpha, \hat{E}_{-\alpha}] = c_{\alpha}^i -_{\alpha} \hat{H}_i \quad (\text{A1.3.12})$$

式中 $c_{\alpha}^i -_{\alpha}$ 是结构常数。

为了求得正则对易关系, 当使用标准基时应转到注意 Cartan 张量 (A1.2.4) 的形式。首先讨论元素 g_{ik} 。因为

$$[\hat{H}_i, \hat{E}_\alpha] = \sum_j c_{i\alpha}^j \hat{E}_j = c_{i\alpha}^\alpha \hat{E}_\alpha = \alpha_i \hat{E}_\alpha$$

则可求得

$$g_{ik} = \sum_{\alpha, \beta} c_{i\alpha}^j c_{k\beta}^\alpha = \sum_\alpha c_{i\alpha}^\alpha c_{k\alpha}^\alpha = \sum_\alpha \alpha_i \alpha_k \quad (\text{A1.3.13})$$

而 g_{ik} 的总体可看作 Cartan 子代数 \mathfrak{h} 的度量张量。其次讨论 Cartan 张量的 α 行元素 $g_{\alpha k}$ 。从 (A1.3.10)–(A1.3.12) 式, 可写出

$$c_{\alpha i}^\alpha = -\alpha_i \delta_\alpha^\alpha \quad c_{\alpha\beta}^\alpha = N_{\alpha\beta} \delta_{\alpha+\beta}^\alpha \quad c_{\alpha}^i -_{\alpha} = c_{\alpha}^i -_{\alpha}$$

所以

$$g_{\alpha 1} = c_{\alpha\alpha}^e c_{1\alpha}^e = -\alpha_i c_{1\alpha}^i + \sum_{\beta \neq -\alpha} N_{\alpha\beta} c_{1\alpha+\beta}^e + c_{\alpha}^i c_{11}^{\alpha-\alpha} \quad (\text{A1.3.14})$$

再参考 (A1.3.10)~(A1.3.12) 式, 除非 $\lambda = -\alpha$, 否则 (A1.3.14) 式中每一项都为零。因此对于半单群 $\det g \neq 0$, 并由此得出, 如果 α 是半单李代数的一个根, 则 $-\alpha$ 也是一个根。同样, 在 $g_{\alpha 1}$ 的 α 行中唯一不等于零的一个元素是 $g_{\alpha -\alpha}$ 。习惯上将 $(r-1)$ 个算符 \hat{E}_α 归一化, 使

$$g_{\alpha -\alpha} = 1 \quad (\text{A1.3.15})$$

其次引进 $[g_{ik}]$ 的逆矩阵 $[g^{ik}]$, 因此

$$g^{ik} g_{ki} = \delta_i^j \quad (\text{A1.3.16})$$

根据 (2.9.13) 式, 若将 α_k 看作根向量 α 的共变分量, 则反变分量 α^i 由下式给出:

$$\alpha^i = g^{ik} \alpha_k \quad (\text{A1.3.17})$$

又根据 (2.9.14) 式, 两个根向量 α, β 的标量是

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \alpha^i \beta_i = g^{ik} \alpha_i \beta_k = g_{ik} \alpha^i \beta^k \quad (\text{A1.3.18})$$

因此可用下式定义张量 $c_{\rho\sigma\tau}$

$$c_{\rho\sigma\tau} = g_{\alpha\tau} c_{\rho\sigma}^\alpha \quad (\text{A1.3.19})$$

从 (A1.2.4) 和 (A1.1.6) 式可以证明, $c_{\rho\sigma\tau}$ 在指数的循环置换下是不变的。特别是利用 (A1.3.15) 和 (A1.3.10) 式, 可写出

$$\begin{aligned} c_{\alpha}^i c_{\alpha-\alpha}^i &= g^{ij} c_{\alpha-\alpha j}^i = g^{ij} c_{j\alpha}^i c_{i\alpha-\alpha}^j = g^{ij} g_{\alpha\beta} c_{j\alpha}^e \\ &= g^{ij} \delta_{\alpha\beta} \alpha_j \delta_{\alpha\beta} = g^{ij} \alpha_j = \alpha^i \end{aligned} \quad (\text{A1.3.20})$$

这个结果能够将 (A1.3.12) 式写成如下形式

$$[\hat{E}_\alpha, \hat{E}_{-\alpha}] = \alpha^i \hat{H}_i \quad (\text{A1.3.21})$$

因此获得正则对易关系的下列简洁的一般形式

$$[\hat{H}_i, \hat{H}_k] = 0 \quad (\text{A1.3.22})$$

$$[\hat{H}_i, \hat{E}_\alpha] = \alpha_i \hat{E}_\alpha \quad (\text{A1.3.23})$$

$$[\hat{E}_\alpha, \hat{E}_\beta] = N_{\alpha\beta} \hat{E}_{\alpha+\beta} \quad \beta \neq -\alpha \quad (\text{A1.3.24})$$

$$[\hat{E}_\alpha, \hat{E}_{-\alpha}] = \alpha^i \hat{H}_i \quad (\text{A1.3.25})$$

而式中的 $N_{\alpha\beta}$ 的选择,是满足于 (A1.3.15) 式.

在引入根向量的概念之后,应该讨论其某些更重要的性质. 首先,若 α 和 β 是单根,则(见 Rowlatt, 1966 和 1967 Gourdin, 1967)

$$-2 \frac{\langle \alpha | \beta \rangle}{\langle \alpha | \alpha \rangle} = N \quad -2 \frac{\langle \alpha | \beta \rangle}{\langle \beta | \beta \rangle} = M \quad (\text{A1.3.26})$$

式中 N 和 M 是非负整数. 这个结果可用采证明,在单根向量之间的角度和它们的相对长度都有一种限制 (见 Rowlatt, 1966). 因此,任意两个单根向量之间的角度只能取 90° , 120° , 135° , 或 150° . 同时,所有单根向量或者都具有相同的长度或者具有两种可能长度之一.

其次,令 Σ 代表单李代数的所有根向量的集合. 单根的集合 Π 是 Σ 的子集合,且正如已经指出的根向量可用单根来表示

$$\alpha = \lambda^i \alpha_i \quad (\text{A1.3.27})$$

若 α 是 Π 的一个元素,则 (A1.3.27) 式可写为

$$\alpha = \sum_{\alpha \in \Pi} \lambda_\alpha^\alpha \alpha \quad (\text{A1.3.28})$$

式中 α 是 Σ 的一个元素. 现定义一个量 $\sigma(\alpha)$

$$\sigma(\alpha) = \sum_{\alpha \in \Pi} \lambda_\alpha^\alpha \quad (\text{A1.3.29})$$

若 $\sigma(\alpha) > 0$, 称 α 为正根, 而若 $\sigma(\alpha) < 0$, 则称 α 为负根. 因为当 α 是根时, $-\alpha$ 也是根. 所以,只需要确定所有正根即可求得到根的全部集合.

根的另一有用的性质指出,若 α 和 β 是任意两个根,则向量

$$r = \beta - 2 \frac{\langle \alpha | \beta \rangle}{\langle \alpha | \alpha \rangle} \cdot \alpha \quad (\text{A1.3.30})$$

也是一个根(见 Racah, 1965).

对于二秩的半单李代数,根向量的图形表示称为根图或 Schouten 图. 确定单李代数的根一种简练的方法是利用 Dynkin 图. 按下述演算步骤可求得这种 Dynkin 图. 每一个单根用一个圆圈来表示. 如果根是短根用 \bigcirc 来表示, 如果根是长根则用 \bullet 来表示. 当根与根之间的角度是 90° , 120° , 135° 或 150° 时则分别用零、一、二、或三根线

联结起来的圆圈来表示。根据 (A1.3.26) 式的结果及其它一些考虑 (参看 Jacobson, 1962), 可以证明, 只存在四个无穷系列的“经典”单李代数和五个特殊的单李代数。表 41 是利用 Dynkin 图给出的这些单李代数的这种分类。李代数 C_1 是不存在的, 而 D_1 则因为它是半单的李

表 41 单李代数的分类

李群	单李代数	
$SU(n+1)$	$A_n; n=1, 2, 3, \dots, \infty$	
$R(2n+1)$	$B_n; n=1, 2, 3, \dots, \infty$	
$Sp(n)$	$C_n; n=2, 3, \dots, \infty$	
$R(2n)$	$D_n; n=3, 4, \dots, \infty$	
	G_2	
	F_4	
	E_6	
	E_7	
	E_8	

代数, 故略去。在五个特殊的李代数中, 只有 G_2 在量子化学中有些用处, 其应用是和 f 轨道有关 (见 Judd, 1963)。

A1.4 特定李代数的若干详细例子

在本书中特别重要的是李群 $R(3)$, $R(4)$, $SU(2)$ 和 $SU(3)$ 。现详细讨论其分别对应于李代数 B_1 , D_2 , A_1 和 A_2 的标准无穷小算符。

(a) 同构于 A_1 的李代数 B_1

由 (A1.3.7) 和 (A1.3.8) 式, 可得出

$$[\hat{H}_1, \hat{E}_\alpha] = -ix_3 \hat{E}_\alpha = \alpha_1 \hat{E}_\alpha$$

$$[\hat{E}_\alpha, \hat{E}_{-\alpha}] = -\frac{2ix_3^2}{x_3} \hat{H}_1 = \alpha_1' \hat{H}_1$$

选择 α_1 使 $g_{11} = 1$, 则 $\alpha_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$. 同样, 选择 α_1' 使 $g_{\alpha\alpha} = 1$, 则 $\alpha_1' = \frac{1}{\sqrt{2}}$. 因此可见

$$\hat{H}_1 = \frac{i}{\sqrt{2}} \hat{\lambda}_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{I}_3 \quad \hat{E}_{\pm\alpha} = \frac{i}{2} (\hat{\lambda}_1 \pm i\hat{\lambda}_2) = \frac{1}{2} \hat{I}_\pm \quad (\text{A1.4.1})$$

应把这些结果与 (9.4.13) 和 (9.4.14) 式相比较.

(b) $R(4)$ 的李代数 D_4

由 (9.6.8) 式给出的正则对易关系表明 D_4 是二秩半单李代数. 因此可立刻看到, 有两个单根向量 α 和 β , 它们的共变和反变分量是相同的.

(c) $SU(3)$ 的李代数 A_2

在建立算符 (9.7.6) 之间的对易关系之后, 可以看到它们是正则形式的, 并进一步知道 $r = \alpha + \beta$. 因此 A_2 是二秩单李代数, 其完全的根系为

$$\rho = 0, 0, \alpha, -\alpha, \beta, -\beta, (\alpha + \beta), -(\alpha + \beta) \quad (\text{A1.4.2})$$

所以不管 $\lambda, \mu, \kappa, \nu$ 的数值如何, 都可求得

$$g_{\alpha-\alpha} = -24N_\alpha^2$$

若将 \hat{E}_α 归一化, 使得 $g_{\alpha-\alpha} = 1$, 可求得 $N_\alpha = \frac{1}{i2\sqrt{6}}$. 类似地, $N_\beta =$

$N_r = N_\alpha$. 检验 \hat{H}_1, \hat{H}_2 和 \hat{E}_α 之间的对易关系后, 可以看到, 对于单根向量 α 和 β 的最简单可能分量是通过选择

$$\lambda + 2\mu = 0 \quad \kappa - \nu = 0$$

而得到的, 其中 $\lambda = \frac{2}{3}$ 和 $\kappa = \frac{1}{3}$. 当然, 别的选择是可能的, 但在本书中我们将不讨论关于正则对易关系的绝对集合的定义 (见 Rowlett, 1966, 和 Goudin, 1967). 利用上面所选择的 $\lambda, \mu, \kappa, \nu$ 单根的共变

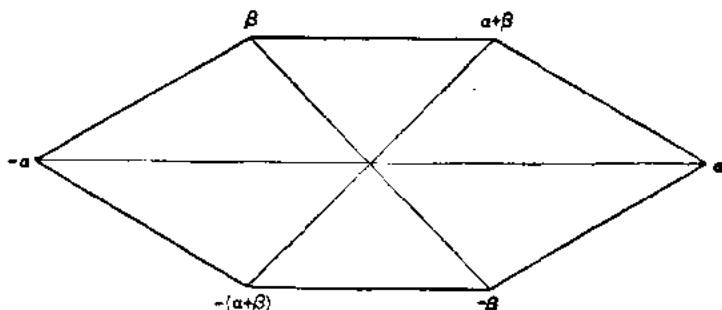
和反变分量是

$$\begin{aligned} \alpha_1 &= 1 & \alpha_2 &= 0 & \beta_1 &= 0 & \beta_2 &= 1 \\ \alpha^1 &= \frac{1}{3} & \alpha^2 &= -\frac{1}{6} & \beta^1 &= -\frac{1}{6} & \beta^2 &= \frac{1}{3} \end{aligned} \quad (A1.4.3)$$

由此可见所有根向量的大小是相同的,而 α 和 β 之间的夹角则为

$$\theta = \arccos \frac{\langle \alpha | \beta \rangle}{|\alpha| |\beta|} = 120^\circ$$

所以对于 A_2 , 其 Schouten 图(根图)是



而对应的 Dynkin 图是 $\bigcirc - \bigcirc$

A1.5 正则参数

这节开始讨论平常的李群 $R(2)$, 根据 9.1 节 $R(2)$ 是单参数李群。参数 ω 具有如下性质, 即若 $R(\omega_1)$ 和 $R(\omega_2)$ 是两个连续旋转, 则其结果为

$$R(\omega_2) = R(\omega_2)R(\omega_1) = R(\omega_2 + \omega_1) \quad (A1.5.1)$$

这表明 $\omega_2 = \omega_1 + \omega_1$ 。当参数具有这种加和性时, 称为正则参数, 对于 $R(2)$ 的正则参数 ω , 由 (9.1.7) 式, 可得到如下结果

$$d\omega = \delta\omega \quad (A1.5.2)$$

与 ω 相联系的无穷小算符简单地由下式给出

$$\dot{X} = \frac{d}{d\omega} \quad (A1.5.3)$$

现把上面的结论加以推广, 并讨论由 (A1.1.1) 式给出的变换 \mathcal{W}

的 r 参数李群。现可把 r 个参数 a_i 的每一个与 \mathscr{G} 的单参数子群 \mathscr{G}_i 相联系,而在 \mathscr{G} 中只有 a_i 是变数。若根据 Halmers (1962) 则可看到,对于单参数群总可以用一个正则参数 t 来代替 a_i 。对于这种正则参数不难证明类似于 (A1.5.1)–(A1.5.3) 式的结果是成立的。类似于 (9.1.21) 式的结果也是不难证实的。例如,若 $R(t)$ 是单参数群的一个元素,则

$$\hat{R}(t) = \exp(it\hat{X}) \quad (\text{A1.5.4})$$

式中 \hat{X} 是对应于 t 的无穷小算符。

A1.6 线性群的共轭类

在 9.4 节中,已经说明 3 参数李群 $R(3)$ 的类性质仅取决于一个参数。所以在 (9.4.30) 式中,特征标依赖于单参数 ω 。首先从讨论较不平常的八参数二阶李群 $SU(3)$ 着手,以便求得可以普遍化的结果。首先承认 $SU(3)$ 的任意一个元素 U 可通过某矩阵 V 使之对角化。所以

$$V^{-1}UV = A$$

由此得出 $SU(3)$ 的元素等价于对角矩阵

$$A = \text{diag}(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)$$

为了保证酉性,要求 $\lambda_p^* \lambda_p = 1$ 。写出

$$\lambda_p = r_p e^{i\phi_p}$$

则 $r_p = 1$, 并且

$$A = \text{diag}(e^{i\phi_1}, e^{i\phi_2}, e^{i\phi_3})$$

为了保证么模性,则要求

$$e^{i(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)} = 1$$

并由此得出

$$\phi_3 = -(\phi_1 + \phi_2)$$

对于参数 ϕ_1 和 ϕ_2 的给定值, $SU(3)$ 的元素属于同一共轭类。类的性质同特征标一样仅依赖于两个参数。所以

$$\begin{aligned} A(\phi_1, \phi_2) &= \text{diag}(e^{i\phi_1}, e^{i\phi_2}, e^{-i(\phi_1 + \phi_2)}) \\ &= \text{diag}(e^{i\phi_1}, 1, e^{-i\phi_1}) \text{diag}(1, e^{i\phi_2}, e^{-i\phi_2}) \\ &= A_1(\phi_1) A_2(\phi_2) \end{aligned} \quad (\text{A1.6.1})$$

群元素 $A(\phi_1, \phi_2)$ 因此由下式给出

$$A(\phi_1, \phi_2) = A_1(\phi_1)A_2(\phi_2) \quad (\text{A1.6.2})$$

元素 $A_1(\phi_1)$ 和 $A_2(\phi_2)$ 分别形成由下式给定的 $SU(3)$ 单参数子群

$$\begin{aligned} x' &= e^{i\phi_1} x & y' &= e^{i\phi_2} y \\ z' &= e^{-i\phi_1} z & z' &= e^{-i\phi_2} z \end{aligned} \quad \text{和}$$

参数 ϕ_1, ϕ_2 显然是正则的, 并且与它们相联系的无穷小算符分别为

$$\hat{X}_1 = \frac{\partial}{\partial \phi_1} \quad \text{和} \quad \hat{X}_2 = \frac{\partial}{\partial \phi_2} \quad (\text{A1.6.3})$$

此外还应注意

$$[\hat{X}_1, \hat{X}_2] = 0 \quad (\text{A1.6.4})$$

无穷小算符也可写为

$$\begin{aligned} \hat{X}_1 &= i \left(x \frac{\partial}{\partial x} - z \frac{\partial}{\partial z} \right) = -i(\hat{H}_1 + \hat{H}_2) \\ \hat{X}_2 &= i \left(y \frac{\partial}{\partial y} - z \frac{\partial}{\partial z} \right) = -i(2\hat{H}_2 - \hat{H}_1) \end{aligned} \quad (\text{A1.6.5})$$

式中 \hat{H}_1, \hat{H}_2 由 (9.7.6) 式给出。根据 (A1.5.4) 式, 可写出

$$\begin{aligned} \hat{A}_1(\phi_1) &= \exp(\phi_1 \hat{X}_1) \\ \hat{A}_2(\phi_2) &= \exp(\phi_2 \hat{X}_2) \end{aligned}$$

由此可见

$$\hat{A}(\phi_1, \phi_2) = \exp(\phi_1 \hat{X}_1 + \phi_2 \hat{X}_2) \quad (\text{A1.6.6})$$

因为 \hat{X}_1 和 \hat{X}_2 对易。

现可将上面的结论普遍化。令 \mathcal{G} 是半单的 r 参数线性变换李群, 用对应于线性变换的 $R(a_1, a_2, \dots, a_r)$ 来标记群元素

$$x'_i = R_{ij}(a_1, a_2, \dots, a_r)x_j \quad i = 1, 2, \dots, n$$

根据 Weyl (1956), 若 \mathcal{G} 的秩是 l , 则在任何共轭类中, 存在形如 $R(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_l)$ 的元素, 而它们只取决于 l 个 ϕ_i 参数。此外 $R(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_l)$ 能表示为如下形式 [与 (A1.6.2) 式比较]

$$R(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_l) = R_1(\phi_1)R_2(\phi_2) \cdots R_l(\phi_l) \quad (\text{A1.6.7})$$

式中 $R_i(\phi_i)$ 相当于由正则参数 ϕ_i 规定的单参数子群的变换。与单参数子群相联系的无穷小算符的 $\hat{X}_1, \hat{X}_2, \dots, \hat{X}_l$ 是互相对易的 [与 (A1.6.4) 式比较], 而且可以按标准基无穷小算符的 $\hat{H}_1, \hat{H}_2, \dots, \hat{H}_l$

[与 (A1.6.5) 式比较] 写出。根据 (A1.5.4) 式, 所以可得出 [与 (A1.6.6) 式比较],

$$\hat{R}(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_l) = \exp(\phi_1 \hat{X}_1 + \phi_2 \hat{X}_2 + \dots + \phi_l \hat{X}_l) \quad (\text{A1.6.8})$$

因为

$$[\hat{X}_i, \hat{X}_j] = 0$$

方程 (A1.6.8) 建立了李群的元素和李代数的无穷小算符之间一种极为重要的联系, 至少对于线性变换群来说是如此。这种指数映射的结果, 使李代数零的全部邻域进入李群单位算符的全部邻域。只是在单位算符的邻域中李群(所谓局部李群)的结构需要由 (A1.6.8) 式来确定。特别是可利用 (A1.6.8) 式从它的李代数的不可约表示求出其李群的不可约表示, 而这种关系的推导, 通常是非常容易的。因此若有李代数的一个不可约表示 X_i , 则 (A1.6.8) 式给出(局部的)通用覆盖李群的一个不可约表示 $R(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_l)$ 。

A1.7 李代数和李群的表示

今讨论一个 l 秩的半单 r 维李代数 \mathcal{L} , 其标准基由无穷小算符

$$\hat{H}_1, \hat{H}_2, \dots, \hat{H}_l, \hat{E}_\alpha, \hat{E}_\beta, \dots, \hat{E}_r$$

给出。若存在一组能满足正则对易关系的 (A1.3.22)~(A1.3.25) 条件的 $n \times n$ 矩阵

$$H_1, H_2, \dots, H_l, E_\alpha, E_\beta, \dots, E_r$$

则称这些无穷小算符具有 n 维矩阵表示。

因为矩阵 H_i 是互相对易的, 所以存在着 H_1, H_2, \dots, H_l 的共同本征向量。以 $|m_1, m_2, \dots, m_l\rangle$ 代表这些本征向量。则可写出

$$H_i |m_1, m_2, \dots, m_l\rangle = m_i |m_1, m_2, \dots, m_l\rangle \quad i = 1, 2, \dots, l \quad (\text{A1.7.1})$$

本征值的集合 $\{m_1\}, \{m_2\}, \dots, \{m_l\}$ 在半单李代数的表示理论中起着特别重要的作用。把本征值 m_1, m_2, \dots, m_l 的集合看作在 l 维单根空间 H 中向式 $m = (m_1, m_2, \dots, m_l)$ 的共变分量是方便的。习惯上把向量 m 称为权重向量 (weight vector) 或者简称为权重。

现在来讨论如下的一个例子是有益的。对于李代数 \mathcal{A}_l , 根据

(9.7.6) 式,可求得

$$H_1 = -\frac{2}{3}x \frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{3}y \frac{\partial}{\partial y} + \frac{1}{3}z \frac{\partial}{\partial z}$$

$$H_2 = -\frac{1}{3}x \frac{\partial}{\partial x} - \frac{1}{3}y \frac{\partial}{\partial y} + \frac{2}{3}z \frac{\partial}{\partial z}$$

这里利用了在第 11.4 节中所给出的 $\lambda, \mu, \kappa, \nu$ 的值。所以在表示空间 (x, y, z) 中,立刻求得

$$H_1 = \text{diag} \left(-\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3} \right) \quad H_2 = \text{diag} \left(-\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}, \frac{2}{3} \right) \quad (\text{A1.7.2})$$

利用类似的方法可构造出矩阵 $E_{\pm\alpha}, E_{\pm\beta}, E_{\pm(\alpha+\beta)}$, 同时利用 Schur 引理,可以证实此表示是不可约的。根据 (A1.7.1) 可写出

$$m_1 = \frac{1}{3}, \frac{1}{3}, -\frac{2}{3} \quad m_2 = \frac{2}{3}, -\frac{1}{3}, -\frac{1}{3}$$

所以权重向量是

$$a = \left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3} \right) \quad b = \left(\frac{1}{3}, -\frac{1}{3} \right) \quad c = \left(-\frac{2}{3}, -\frac{1}{3} \right)$$

利用单根 α 和 β [见 (A1.4.3) 式],可得出

$$a = \frac{1}{3}(\alpha + 2\beta) \quad b = \frac{1}{3}(\alpha - \beta) \quad c = -\frac{1}{3}(2\alpha + \beta)$$

在图 14 中画出了相对于根图的权重向量。记住上述例子,则可转过来研究一般理论。第一步是提出几个重要的定义。如果它的第一个非零

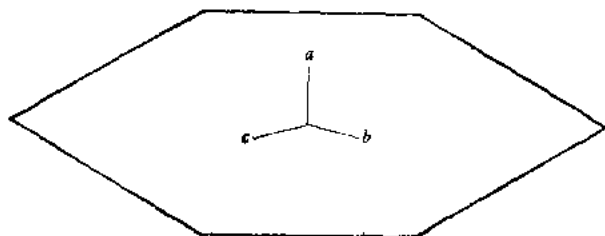


图 14

分量是正的,就称此权重是正的。如果它们之间的差是正的,则称此权重比另一权重较高。在半单李代数的表示理论中最高(或最大)权重是特别重要的。

现在从半单李代数的一般表示理论出发,不加证明地说明某些重要结果(见 1962 年 Jacobson, 1962; Racah, 1965)。

I. 假若 α 是单根,则可能的最高权重 $\mu = (\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_l)$ 由下述方程给出

$$2 \frac{\langle \mu | \alpha \rangle}{\langle \alpha | \alpha \rangle} = p \quad (\text{A1.7.3})$$

式中 p 是非负整数。

II. 对应于每一个最高权重 μ , 则有一个李代数的不可约表示, 符号

$$(\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_l) \quad (\text{A1.7.4})$$

可用来作为各种不可约表示的标记。有时也采用符号 $(\mu^1, \mu^2, \dots, \mu^l)$ 此处 μ^i 是 μ 的反变分量来标记不可约表示。

III. 半单李代数的一个不可约表示完全是由它的最高权重决定, 特别是用最高权重 μ 标记的不可约表示的维数 $n_{(\mu)}$ 为

$$n_{(\mu)} = \prod_{\alpha \in \Phi_+} \frac{\langle \mu + \rho | \alpha \rangle}{\langle \rho | \alpha \rangle} \quad (\text{A1.7.5})$$

式中 α 是正根, 并且

$$\rho = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \in \Phi_+} \alpha \quad (\text{A1.7.6})$$

IV. 若 m 是权重而 α 是根, 则

$$2 \frac{\langle m | \alpha \rangle}{\langle \alpha | \alpha \rangle}$$

是整数, 且

$$m - 2 \frac{\langle m | \alpha \rangle}{\langle \alpha | \alpha \rangle} \cdot \alpha \quad (\text{A1.7.7})$$

是一权重。

V. n 维表示权重的最大数正好是 n 。

VI. 在不可约表示中, 矩阵 H_i 是对角的 [见 (A1.7.2) 式], 而其权重分量在对角线上。

结果 I—VI 可用来以十分精致的方式求得 $SU(2)$ 和 $R(3)$ 群的不可约表示和特征标。其结果当然与 9.5 和 9.4 节中用另一种直接法所得到的相同。有兴趣的读者可以非常迅速地验证。下述两节将讨论如何应用结果 I—VI 以处理较不平庸但是重要的 $R^*(4)$ 和 $SU(3)$ 群, 因为用另一种直接法来处理不但是麻烦而且也不是自明的。

A1.8 $R^*(4)$ 的不可约表示

$R^*(4)$ 的李代数 D_2 是二秩半单代数, 其单根 α, β 由 (A1.4.1) 式给出。 D_2 的覆盖群是 $R^*(4)$ 。

令 $j' = (j'_1, j'_2)$ 为最高权重, 根据 (A1.7.3) 式, 可写出

$$2 \frac{\langle j' | \alpha \rangle}{\langle \alpha | \alpha \rangle} = p \quad 2 \frac{\langle j' | \beta \rangle}{\langle \beta | \beta \rangle} = q \quad (\text{A1.8.1})$$

式中 p 和 q 是非负整数。如果写为

$$j'_1 = \frac{j_1}{\sqrt{2}} \quad j'_2 = \frac{j_2}{\sqrt{2}}$$

则根据 (A1.8.1) 和 (A1.4.1) 式, 可立刻求出

$$\begin{aligned} j_1 &= 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \\ j_2 &= 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots \end{aligned} \quad (\text{A1.8.2})$$

根据 (A1.7.4) 式, D_2 的不可约表示可用符号 $(j_1 j_2)$ 来标记, 此处 j_1 和 j_2 由 (A1.8.2) 式给出。根据 (A1.7.5) 和 (A1.7.6) 式, 不可约表示 (j_1, j_2) 的维数由下式给出

$$n_{(j_1 j_2)} = \frac{\langle j' + g | \alpha \rangle \langle j' + g | \beta \rangle}{\langle g | \alpha \rangle \langle g | \beta \rangle}$$

这里

$$g = \frac{1}{2} (\alpha + \beta) = \left(\frac{1}{2\sqrt{2}}, \frac{1}{2\sqrt{2}} \right)$$

所以可求得

$$n_{U_1 i_2} = (2j_1 + 1)(2j_2 + 1) \quad (\text{A1.8.3})$$

按照 (A1.6.7) 式, 并利用 (9.6.12) 式, 可写出

$$\mathbf{U}(\phi, \theta) = \mathbf{U}_1(\phi) \mathbf{U}_2(\theta)$$

此处 \mathbf{U}_1 和 \mathbf{U}_2 的矩阵为

$$\mathbf{U}_1(\phi) = \text{diag} [e^{i\phi/2}, e^{-i\phi/2}, 1, 1]$$

$$\mathbf{U}_2(\theta) = \text{diag} [1, 1, e^{i\theta/2}, e^{-i\theta/2}]$$

对应于正则参数 ϕ 和 θ 的无穷小算符分别是

$$\frac{i}{2} \left(x \frac{\partial}{\partial x} - y \frac{\partial}{\partial y} \right) = \sqrt{2} i \hat{H}_1$$

和

$$\frac{i}{2} \left(z \frac{\partial}{\partial z} - \bar{z} \frac{\partial}{\partial \bar{z}} \right) = \sqrt{2} i \hat{H}_2$$

从 (A1.6.8) 式, 可求得

$$\hat{U}(\phi, \theta) = \exp (\sqrt{2} i \phi \hat{H}_1 + \sqrt{2} i \theta \hat{H}_2)$$

并且从这个结果证明在不可约表示 $(j_1 j_2)$ 中 $U(\phi, \theta)$ 的特征标为

$$x^{(j_1 j_2)}(\phi, \theta) = \frac{\sin \left[\left(j_1 + \frac{1}{2} \right) \phi \right] \sin \left[\left(j_2 + \frac{1}{2} \right) \theta \right]}{\sin \left(\frac{1}{2} \phi \right) \sin \left(\frac{1}{2} \theta \right)} \quad (\text{A1.8.4})$$

则是一件简单的事情。

A1.9 $SU(3)$ 的不可约表示

$SU(3)$ 的李代数是 A_2 , 而 A_2 的覆盖群是 $SU(3)$ 。

令 $M = (M_1, M_2)$ 是最高权重。若利用 (A1.7.3) 和 (A1.4.3) 式, 则可求得

$$M_1 = \frac{2n+m}{3} \quad M_2 = \frac{n+2m}{3}$$

式中 n 和 m 是非负整数。由此可见, 可用符号 (nm) 来标记 A_2 的不可约表示, 其中

$$n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (\text{A1.9.1})$$

$$m = 0, 1, 2, 3, \dots$$

根据 (A1.4.3) 和 (A1.3.13) 式, 可求得

$$g_{ij} = \begin{bmatrix} 4 & 2 \\ 2 & 4 \end{bmatrix} \quad g^{ij} = \begin{bmatrix} \frac{1}{3} & -\frac{1}{6} \\ -\frac{1}{6} & \frac{1}{3} \end{bmatrix} \quad (\text{A1.9.2})$$

而最高权重的反变分量因此是 $(n/6, m/6)$ 。根据 (A1.7.6) 式利用共变分量, 可求得

$$\kappa = \frac{1}{2}(\alpha + \beta + \gamma) = \frac{1}{2}(\alpha + \beta + \alpha + \beta) = (1, 1)$$

而利用反变分量, 则求得

$$\kappa = \left(\frac{1}{6}, \frac{1}{6} \right)$$

不可约表示 (nm) 的维数, 根据 (A1.7.5) 式为

$$\begin{aligned} n_{(nm)} &= [\langle (n+1, m+1) | (1, 0) \rangle \langle (n+1, m+1) | \\ &\quad (0, 1) \rangle \langle (n+1, m+1) | (1, 1) \rangle] / \\ &\quad [\langle (1, 1) | (1, 0) \rangle \langle (1, 1) | (0, 1) \rangle \langle (1, 1) | (1, 1) \rangle] \\ &= \frac{1}{2} (n+1)(m+1)(n+m+2) \end{aligned} \quad (\text{A1.9.3})$$

用类似于在最后一节中对于 $R^*(4)$ 所采用的方法很容易求得 $SU(3)$ 中不可约表示 (nm) 的特征标。在本书中, 由于不使用 $SU(3)$ 的特征标, 所以在这里将不求出它们。

A1.10 Casimir 算符

令 \mathcal{L} 是 r 维 l 秩半单李代数, 它们的自然无穷小算符是 \hat{X}_α , 并令 $g^{\rho\sigma}$ 是由 (A1.3.16) 式给定的 Cartan 张量。由

$$\hat{C} = g^{\rho\sigma} \hat{X}_\rho \hat{X}_\sigma \quad (\text{A1.10.1})$$

来定义算符 \hat{C} 。容易证明这个算符与所有无穷小算符 \hat{X}_i 对易, 并称它为 \mathcal{L} 的 Casimir 算符。采用标准基, 由于归一化条件 (A1.3.15) Casimir 算符的形式是

$$\hat{C} = g^{ik} \hat{H}_i \hat{H}_k + \sum_{\alpha} \hat{E}_{\alpha} \hat{E}_{-\alpha} \quad (\text{A1.10.2})$$

现讨论由最高权重 $\mu = (\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_l)$ 所确定的 \mathcal{L} 的不可约

表示, 利用算符[见 (A1.7.1) 式], 得

$$\hat{H}_i \psi = \mu_i \psi \quad i = 1, 2, \dots, l \quad (\text{A1.10.3})$$

式中 ψ 是 $\hat{H}_1, \hat{H}_2, \dots, \hat{H}_l$ 的共同本征函数, 因为

$$\hat{H}_i \hat{E}_\alpha = \hat{E}_\alpha \hat{H}_i + [\hat{H}_i, \hat{E}_\alpha]$$

根据 (A1.3.23) 式得出

$$\hat{H}_i \hat{E}_\alpha = \hat{E}_\alpha \hat{H}_i + \alpha_i \hat{E}_\alpha$$

因此

$$\hat{H}_i \hat{E}_\alpha \psi = (\mu_i + \alpha_i) \hat{E}_\alpha \psi \quad (\text{A1.10.4})$$

并且可看到, 若 $\hat{E}_\alpha \psi \neq 0$, 则 $\hat{E}_\alpha \psi$ 是对应于权重 $(\mu + \alpha)$ \hat{H}_i 的本征函数。由于 μ 是最高权重, 而如果 $\alpha > 0$, 则 $\hat{E}_\alpha \psi = 0$, 所以 $(\mu + \alpha)$ 不可能是权重, 对于 Casimir 算符, 可写出

$$\begin{aligned} \hat{C} \psi &= g^{ik} \hat{H}_i \hat{H}_k \psi + \sum_{\alpha} \hat{E}_\alpha \hat{E}_{-\alpha} \psi \\ &= g^{ik} \mu_i \mu_k \psi + \sum_{\alpha^+ \in \alpha} [\hat{E}_\alpha, \hat{E}_{-\alpha}] \psi \\ &= \langle \mu | \mu \rangle \psi + \sum_{\alpha^+ \in \alpha} \alpha^i \mu_i \psi = \left[\langle \mu | \mu \rangle + \sum_{\alpha^+ \in \alpha} \langle \alpha | \mu \rangle \right] \psi \end{aligned}$$

式中求和是对全部正根的集合进行的, 若定义一向量

$$k = \mu + g \quad (\text{A1.10.5})$$

其中 g 由 (A1.7.6) 式给出, 则

$$\hat{C} \psi = \lambda \psi \quad (\text{A1.10.6})$$

其中

$$\lambda = k^2 - g^2 \quad (\text{A1.10.7})$$

在 \mathscr{H} 的给定不可约表示中, 显然 $\lambda(\hat{C})$ 的本征值) 具有定值, 此单标量一般地不可能用来表征不可约表示, 因为正如上面已经指出的, 不可约表示只能由它的最高权重来完全确定, 而且这是 l 个标量的集合。然而, 不变算符如 \hat{C} 的概念可以普遍化, 而得到如下的结果(见 Racah, 1965)。

对于任意半单 l 秩的李代数而言, 存在一组不变算符 $\hat{F}_i (\hat{X}_1, \hat{X}_2, \dots, \hat{X}_r)$, $i = 1, 2, \dots, l$ 。这一组算符与所有的无穷小算符的 \hat{X}_i 对易。可用此 l 个本征值 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_l$ 的集合来表征李代数的各种

不可约表示.

今以李代数 A_1 (或 B_1) 作为第一个例子. 这种李代数是秩的, 因此, 单个不变算符的本征值可以确定不可约表示. 可以认为这个算符是 Casimir 算符. 根据 (A1.10.2) 式, 可有

$$\hat{C} = \hat{H}_1^2 + \hat{E}_\alpha \hat{E}_{-\alpha} + \hat{E}_{-\alpha} \hat{E}_\alpha. \quad (\text{A1.10.8})$$

\hat{C} 的本征值由 (A1.10.7) 式给出. 在这种情况下

$$g = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{2}} \quad \mu = \frac{j}{\sqrt{2}}$$

而 $k = \frac{1}{2} \left(j + \frac{1}{2} \right)$. 由此可见

$$\lambda = \frac{1}{2} j(j+1) \quad j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots \quad (\text{A1.10.9})$$

并且可把 (A1.10.6) 式写为

$$\hat{C}|j, m\rangle = \frac{1}{2} j(j+1)|j, m\rangle \quad (\text{A1.10.10})$$

对于旋转群 $R(4)$ 的李代数 D_2 , 存在两个不变算符 \hat{F}_1 和 \hat{F}_2 , 它们的本征值可用来表征不可约表示. 根据 (9.6.6) 和 (A1.10.8) 式, 则看到, 可将 \hat{F}_1 和 \hat{F}_2 取为

$$\begin{aligned} \hat{F}_1 &= \hat{H}_1^2 + \hat{E}_\alpha \hat{E}_{-\alpha} + \hat{E}_{-\alpha} \hat{E}_\alpha \\ \hat{F}_2 &= \hat{H}_2^2 + \hat{E}_\beta \hat{E}_{-\beta} + \hat{E}_{-\beta} \hat{E}_\beta \end{aligned} \quad (\text{A1.10.11})$$

同 (A1.10.11) 式相比, 可立刻写出

$$\hat{F}_1|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle = \frac{1}{2} j_1(j_1+1)|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle \quad (\text{A1.10.12})$$

$$\hat{F}_2|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle = \frac{1}{2} j_2(j_2+1)|j_1, j_2, m_1, m_2\rangle$$

D_2 的 Casimir 算符显然是

$$\hat{C} = \hat{F}_1 + \hat{F}_2 \quad (\text{A1.10.13})$$

\hat{C} 的本征值已在 9.6 节中确定了.

最后讨论 $SU(3)$ 群的李代数 A_2 , 根据 (A1.9.2) 和 (A1.10.2) 式, A_2 的 Casimir 算符是

$$\hat{C} = \frac{1}{3} (\hat{H}_1^2 - \hat{H}_1 \hat{H}_2 + \hat{H}_2^2) + \hat{E}_\alpha \hat{E}_{-\alpha} + \hat{E}_{-\alpha} \hat{E}_\alpha$$

$$+ \hat{E}_s \hat{E}_{-s} + \hat{E}_{-s} \hat{E}_s + \hat{E}_r \hat{E}_{-r} + \hat{E}_{-r} \hat{E}_r \quad (\text{A1.10.14})$$

这个 Casimir 算符的本征值由 (A1.10.7) 式给出。利用 A1.9 节的结果, 则有

$$g = (g^1, g^2) = \left(\frac{1}{6}, \frac{1}{6} \right)$$

$$g = (g_1, g_2) = (1, 1)$$

$$\mu = (\mu^1, \mu^2) = \left(\frac{n}{6}, \frac{m}{6} \right)$$

$$\mu = (\mu_1, \mu_2) = \left(\frac{2n+m}{3}, \frac{n+2m}{3} \right)$$

$$k = (k^1, k^2) = \left(\frac{n+1}{6}, \frac{m+1}{6} \right)$$

$$k = (k_1, k_2) = \left(\frac{2n+m+3}{3}, \frac{n+2m+3}{3} \right)$$

和

$$g^2 = g^i g_i = \frac{1}{3}$$

$$k^2 = k^i k_i = \frac{1}{9} (n^2 + m^2 + nm) + \frac{1}{3} (n + m) + \frac{1}{3}$$

所以 \hat{C} 的本征值 λ 由

$$\lambda = \frac{1}{9} (n^2 + m^2 + nm) + \frac{1}{3} (n + m) \quad (\text{A1.10.15})$$

给出。

参 考 文 献

- [1] Cartan, E. (1952), These Paris (1894) reprinted in E. Cartan, "Oeuvres Completes", Gauthier-Villars, Paris.
- [2] Gourdin, M. (1967), "Unitary Symmetries", North Holland.
- [3] Hamermesh, M. (1962), "Group Theory and its Application to Physical Problems", Addison-Wesley.
- [4] Herman, R. (1966), "Lie Groups for Physicists", Benjamin.
- [5] Jacobson, N. (1962), "Lie Algebras", Interscience

- [6] Judd, B. R. (1963), "Operator Techniques in Atomic Spectroscopy", McGraw-Hill.
- [7] Racah, G. (1965), *Ergebnisse der Exakten Naturwissenschaften* 37, (in English).
- [8] Rowlatt, P. A. (1966), "Group Theory and Elementary Particles", Longmans.
- [9] Weyl, H. (1956), *Selecta* (Birkhauser Verlag, Basel und Stuttgart), p. 262.

附录 2. 与态的分类有关的几个基本表

表 35 由 p^N 产生的谱项

N	S	$[\lambda]$	$[\tilde{\lambda}]$	L	谱项
1	$\frac{1}{2}$	[1]	[10]	P	3P
2	0	[11]	[20]	S, D	$^1S, ^1D$
	1	[20]	[11]	P	3P
3	$\frac{1}{2}$	[21]	[21]	P, D	$^3P, ^3D$
	$\frac{3}{2}$	[3]	[111]	S	4S

表 36 由 d^N 产生的谱项

N	S	$[\lambda]$	$[\tilde{\lambda}]$	L	谱项
1	$\frac{1}{2}$	[10]	[10]	D	2D
2	0	[11]	[20]	S, D, G	$^1S, ^1D, ^1G$
	1	[20]	[11]	P, F	$^3P, ^3F$
3	$\frac{1}{2}$	[21]	[21]	$P, 2D, F, G, H$	$^3P, ^3D, ^3D, ^3F, ^3G, ^3H$
	$\frac{3}{2}$	[3]	[111]	P, F	$^4P, ^4F$
4	0	[22]	[22]	$2S, 2D, F, 2G, I$	$^1S, ^1S, ^1D, ^1D, ^1F, ^1G, ^1G, ^1I$
	1	[31]	[21 ¹]	$2P, D, 2F, G, H$	$^3P, ^3P, ^3D, ^3F, ^3F, ^3G, ^3H$
	2	[4]	[1 ⁴]	D	3D
5	$\frac{1}{2}$	[32]	[21 ¹] ¹⁾	$S, P, 3D, 2F, 2G, H, I, ^1S$	$^2S, ^2P, ^2D, ^2D, ^2D, ^2F, ^2F, ^2G, ^2G, ^2H, ^2I$
	$\frac{3}{2}$	[41]	[21 ³]	P, D, F, G	$^4P, ^4D, ^4F, ^4G$
	$\frac{5}{2}$	[5]	[1 ⁵]	S	6S

1) 原书为 [21¹] 有误——校者注。

表 37 d^N 谱项的高位数

N	S	$[\tilde{\lambda}]$	$(W_1 W_2)^{1)}$	L	ν
1	$\frac{1}{2}$	[10]	(10)	D	1
2	0	[20]	(00)	S	0
		[11]	(20)	DG	2
		1	(11)	PF	2
3	$\frac{1}{2}$	[21]	(10)	D	1
			(21)	$PDFGH$	3
		$\frac{3}{2}$	[1 ³]	(11)	PF
4	0	[2 ⁴]	(00)	S	0
			(20)	DG	2
			(22)	$SDFGI$	4
	1	[21 ⁴]	(11)	PF	2
			(21)	$PDTGH$	4
		2	[1 ⁴]	(10)	D
5	$\frac{1}{2}$	[2 ³ 1] ¹⁾	(10)	D	1
			(21)	$PDFGH$	3
			(22)	$SDFGI$	5
	$\frac{3}{2}$	[21 ³]	(11)	PF	3
			(20)	DG	5
	$\frac{5}{2}$	[1 ⁵]	(00)	S	5

1) 原书为 $(W_1 W_2)$ 有误——校者注。2) 原书为 [21⁴] 有误——校者注。

表 38 $S=P=\infty$ 态的分类

n	$SU(4)$	状态	组态
1	[1]	$\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)^2 S$	s
		$\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)^2 P$	p
2	[2]	$(00)^4 S$	s^2, p^2
		$(11)^4 S$	s^2, p^2
		$(11)^4 P$	sp
		$(11)^4 D$	p^2
	[11]	$(10)^2 P$	sp, p^2
		$(01)^2 P$	sp, p^2
3	[1 ³]	$\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)^4 S$	p^3
		$\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)^4 P$	sp^3
	[21]	$\left(\frac{3}{2} \frac{1}{2}\right)^2 D$	p^3, sp^2

表 39 由 $(j)^N$ 组态产生的多重态

N	[λ]	$j = \frac{1}{2}$
1	[1]	J
		$\frac{1}{2}$
N	[λ]	$j = 1$
1	[1]	J
		1
N	[λ]	$j = \frac{3}{2}$
		J

续 表

1	[1]	$\frac{3}{2}$
2	[11]	0, 2
N	[2]	$t = 2$ J
1	[1]	2
2	[11]	1, 3
N	[2]	$i = \frac{5}{2}$ J
1	[1]	$\frac{5}{2}$
2	[11]	0, 2, 4
3	[111]	$\frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{9}{2}$
N	[2]	$i = 3$ J
1	[1]	3
2	[11]	1, 3, 5
3	[111]	0, 2, 3, 4, 6
N	[2]	$t = \frac{7}{2}$ J
1	[1]	$\frac{7}{2}$
2	[11]	0, 2, 4, 6
3	[111]	$\frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}, \frac{11}{2}, \frac{15}{2}$
4	[1111]	0, 2, 2, 4, 4, 5, 6, 8

索引

二 画

八面体群 (octahedral group) 63—67

三 画

三维空间 (3-dimension space) 33
子代数 (subalgebra) 33
子群 (subgroup) 4

四 画

分子对称群 (molecular symmetry group) 2, 167, 169
分子轨道 (molecular orbital) 74, 261
分子谱项 (molecular term) 261
分支规则 (branching rule) 86, 191, 209, 235, 254, 259
分割 (partition) 91
分割的图形 (shape of partition) 93
不可约表示 (irreducible representation) 44, 60
不可约张量 (irreducible tensor) 131
不可约张量算符 (irreducible tensor operator) 290
不变子空间 (invariant subspace) 17
不变子群 (invariant subgroup) 5
不变积分 (invariant integration) 169
允许分割 (permissible partition) 147
方块对角矩阵 (block diagonal matrix) 14
双线性型 (bilinear form) 153

双值群 (double group) 184, 206
反对称化子 (antisymmetrizer) 114
反对称积表示 (antisymmetric product representation) 80
反变分量 (contravariant component) 25
反变向量 (contravariant vector) 20, 25
反变张量 (contravariant tensor) 29, 135
反变集合 (contravariant set) 20
无自旋形式 (spin-free formalism) 124
无自旋 Schrödinger 方程 (spin-free Schrödinger equation) 124
无穷小变换 (infinitesimal transformation) 160
无穷小算符 (infinitesimal operator) 164, 175, 307

五 画

电子组态 (electron configuration) 125, 126, 250, 262
立方体群 (cubic group) 8
立方球谐函数 (cubic harmonic) 57
可分解的表示 (decomposable representation) 44
可约表示 (reducible representation) 44
正交归一化基 (orthonormal basis) 23
正交变换 (orthogonal transformation) 21, 145
正交矩阵 (orthogonal matrix) 20,

21

- 正交群 (orthogonal group) 145
- 半单代数 (semi-simple algebra) 33
- 半单李代数 (semi-simple Lie algebra) 308
- 半单群 (semi-simple group) 5
- 主亲体 (principal parent) 277
- 外积表示 (outer product representation) 110, 120, 130
- 矛盾类 (ambivalent class) 49
- 对称元素 (symmetry element) 1
- 对称种类 (symmetry species) 68, 171
- 对称变换 (symmetry transformation) 1
- 对称轨道 (symmetry orbital) 74, 172
- 对称积表示 (symmetry product representation) 80
- 对称群 (symmetry group) 6, 89
- 对称群的分支规则 (branching rule for symmetry group) 101
- 对称群的标准不可约表示 (standard irreducible representation of symmetry group) 102
- 对偶迹 (pair trace) 137
- 对偶表示 (dual representation) 94, 106
- 对偶空间 (dual space) 18
- 对偶基 (dual basis) 19

六 画

- 刚性转子 (rigid rotator) 202
- 同步 (cogredience) 19
- 同态映射 (homomorphic mapping) 40
- 同构群 (isomorphic group) 7, 10
- 字典式顺序表 (dictionary order of tableaux) 96
- 共变分量 (covariant component) 25

- 共变向量 (covariant vector) 21
- 共变张量 (covariant tensor) 29, 130

- 共变集合 (covariant set) 21
- 共轭类 (class of conjugate) 5
- 全线性群 (full linear group) 129
- 有限群 (finite group) 2
- 多重态 (multiplet) 256, 258
- 自旋 (spin) 118
- 自旋角动量 (spin angular momentum) 119
- 自旋-轨道相互作用 (spin-orbital interaction) 248, 256
- 向量 (vector) 11
- 向量的分量 (component of vector) 12
- 向量空间 (vector space) 21
- 权重向量 (weight vector) 322
- 再偶合系数 (recoupling coefficient) 227

七 画

- 李代数 (Lie algebra) 160, 176, 307
- 李群 (Lie group) 160, 307
- 角动量 (angular momentum) 118, 289
- 角动量偶合 (coupling of angular momentum) 215, 250
- 角动量再偶合 (recoupling of angular momentum) 224
- 连带分割 (associated partition) 149
- 连带 Legendre 多项式 (associated Legendre polynomial) 53
- 酉空间 (unitary space) 21, 23
- 酉变换 (unitary transformation) 21, 23, 141, 181
- 酉矩阵 (unitary matrix) 24
- 酉算符 (unitary operator) 24
- 酉群 (unitary group) 141
- 辛变换 (symplectic transformation)

154

辛群 (symplectic group) 154
张量空间 (tensor space) 28
张量算符 (tensor operator) 200
伴随表示 (adjoint representation) 138
投影算符 (projection operator) 71, 95, 105

八 画

表示空间 (representation space) 40
表示的直和 (direct sum of representation) 44
直积表示 (direct product representation) 79, 107, 129, 158, 214
单代数 (simple algebra) 33
单李代数 (simple Lie algebra) 308
单根 (simple root) 314
单群 (simple group) 5
线性子空间 (linear subspace) 14
线性子空间的直和 (direct sum of linear subspace) 14
线性子空间的直积 (direct product of linear subspace) 15
线性无关 (linear independent) 12
线性空间 (linear space) 11
线性算符 (linear operator) 16
变换系数 (transformation coefficient) 225, 230
变换函数 (transformation function) 36
转置 (transposition) 90

九 画

亲态比 (fractional parentage) 267
亲态比系数 (coefficient of fractional parentage) 270
亲态比展开式 (fractional parentage expansion) 270
标准表示 (standard representation)

41, 42, 102

标准基函数 (standard basis function) 68
标准 Young 算符 (standard Young operator) 105
标量积 (scalar product) 21, 152
选择定则 (selection rule) 86
逆步 (contragredience) 19
逆步表示 (contragredience representation) 134
逆步矩阵 (contragredience matrix) 20, 134
度量 (metric) 22
度量张量 (metric tensor) 30, 314
度量矩阵 (metric matrix) 23
映射 (mapping) 15
映射集合的可分解 (decomposable of set of mapping) 17
矩阵 (matrix) 12
矩阵的直和 (direct sum of matrix) 15
矩阵的直积 (direct product of matrix) 15, 78
氢原子 (hydrogen atom) 202
轴对称群 (axial group) 161
复共轭向量 (complex conjugate vector) 27
复共轭表示 (complex conjugate representation) 60

十 画

原子轨道 (atomic orbital) 68, 171, 181, 250, 296
原子谱项 (atomic term) 251
根向量 (root vector) 314
根图 (root diagram) 316
高位数 (seniority) 253, 260, 306
特征标 (character) 43
特征标表 (character table) 58, 208
特殊正交群 (special orthogonal

group) 145
特殊酉群 (special unitary group)
141, 181, 193, 318, 320, 323,
326
陪集 (coset) 7, 115

十一画

混合张量 (mixed tensor) 29, 136
耦合方案 (coupling scheme) 224
耦合系数 (coupling coefficient)
108, 216, 218, 222
偶然简并 (accidental degeneracy)
51, 204
基向量 (basis vector) 12
旋转 (rotation) 145, 161
旋转群 (rotation group) 145, 173,
186, 312, 318, 320
旋量 (spinor) 119, 206
斜积 (skew product) 153
球谐函数 (spherical harmonic) 53,
54
理想 (ideal) 33
谐振子 (harmonic oscillator) 198

十二画

等价表示 (equivalent representa-
tion) 17, 40, 43
最高权重 (highest weight) 324
循环 (cycle) 90
循环结构 (cycle structure) 91

十三画

算符 (operator) 16
算符的等价表示 (equivalent repre-
sentation of operator) 17
算符的矩阵表示 (matrix representa-
tion of operator) 18
群的生成元 (generator of group)
4
群的直积 (direct product of group)
5, 9, 113

群的矩阵表示 (matrix representa-
tion of group) 40
群流形 (group manifold) 32, 128,
170, 307
群的实现 (realization of group)
40
置换 (permutation) 89
置换的宇称 (parity of permutation)
90
微扰理论 (perturbation theory) 125,
249, 301, 303
简单可约群 (simply reducible group)
219

十三画以上

像向量 (image vector) 15, 152
缩减 (contraction) 30, 137

A

Abel 群 (Abel group) 3

C

Cartan 子代数 (Cartan subalgebra)
312, 314
Cartan 张量 (cartan tensor) 310,
314
Cartan 定理 (Cartan theorem) 312
Casimir 算符 (Casimir operator)
177, 192, 196, 327
Clebsch-Gordon 系数 (Clebsch-Gor-
don coefficient) 216, 250
Clebsch-Gordon 定理 (Clebsch-Gor-
don theorem) 180, 216

D

Dynkin 图 (Dynkin diagram) 316

E

Euclid 三维空间 (Euclid 3-dimension
space) 33

H

Hamilton 49, 60, 86, 123, 198, 200, 248, 253, 256

L

Lagrange 定理 (Lagrange theorem) 7

Levi-Civita 张量 (Levi-Civita tensor) 142

J

j j 耦合 (j j coupling) 248, 256

P

Pauli 自旋假设 (Pauli spin postulate) 118

Pauli 原理 (Pauli principle) 124, 252, 258

R

Racah 系数 (Racah coefficient) 226

Russell-Saunders 耦合 (Russell-Saunders coupling) 248

S

Schrödinger 方程 (Schrödinger equation)

49, 123, 249, 301

Schur 引理 (Schur Lemma) 17

W

Wigner-Eckart 定理 (Wigner-Eckart theorem) 292

Wigner $3j$ 符号 (Wigner $3j$ symbol) 218

Wigner 3Γ 符号 (Wigner 3Γ symbol) 222

Wigner $6j$ 符号 (Wigner $6j$ symbol) 225

Wigner 6Γ 符号 (Wigner 6Γ symbol) 231

Wigner $9j$ 符号 (Wigner $9j$ symbol) 229

Wigner 9Γ 符号 (Wigner 9Γ symbol) 232

Y

Yamanouchi 符号 (Yamanouchi symbol) 101

Young 表 (Young tableaux) 93

Young 定理 (Young theorem) 93

Young 算符 (Young operator) 95

0651/1

0213560

第一章 分子对称群

- 1.1 分子的对称元素和对称变换
- 1.2 有限群和分子对称群
- 1.3 分子对称群的分类

第二章 线性代数基础

- 2.1 引言
- 2.2 线性空间
- 2.3 线性子空间
- 2.4 线性算符
- 2.5 不变子空间
- 2.6 对偶空间
- 2.7 同步和逆步
- 2.8 向量空间
- 2.9 向量的反变和共变分量
- 2.10 复向量
- 2.11 张量空间
- 2.12 度量张量
- 2.13 Hilbert 空间
- 2.14 代数
- 2.15 Euclid 三维空间

参考文献

第三章 群表示

- 3.1 对称群和线性空间
- 3.2 特征标
- 3.3 不可约表示
- 3.4 有限群的表示理论
- 3.5 群表示和量子力学

参考文献

第四章 有限分子对称群的不可约表示

- 4.1 球谐函数
- 4.2 不可约表示的符号
- 4.3 C_n 群的不可约表示
- 4.4 C_{nv} 群的不可约表示
- 4.5 八面体群 O_h 的不可约表示

参考文献

第五章 不可约表示的应用

- 5.1 投影算符和分子轨道
- 5.2 直积
- 5.3 选择定则
- 5.4 分支规则

参考文献

第六章 对称群

- 6.1 置换
- 6.2 分割和共轭类
- 6.3 Young 表
- 6.4 S_n 的标准不可约表示
- 6.5 标准 Young 算符
- 6.6 对偶表示

- 6 . 7 直积
- 6 . 8 外积表示
- 6 . 9 反对称化子

参考文献

第七章 无自旋量子化学

- 7 . 1 多电子体系的自旋值
- 7 . 2 自旋函数的置换对称性
- 7 . 3 无自旋Hamilton
- 7 . 4 无自旋形式的应用例子

参考文献

第八章 连续群，不可约张量法

- 8 . 1 全线性群GL (M)
- 8 . 2 特殊酉群SU (M)
- 8 . 3 旋转群R (4)
- 8 . 4 标量不变量
- 8 . 5 辛群Sp (M)
- 8 . 6 直积

参考文献

第九章 连续群，李代数法

- 9 . 1 单参数的变换李群
- 9 . 2 分子对称群？和？
- 9 . 3 不变积分
- 9 . 4 旋转群R (3)
- 9 . 5 群SU (2)
- 9 . 6 四维空间旋转群R (4)
- 9 . 7 三维么模酉群SU (3)

参考文献

第十章 简单体系的量子力学

- 10 . 1 谐振子
- 10 . 2 刚性转子
- 10 . 3 氢原子

参考文献

第十一章 旋量和双值群

- 11 . 1 旋量的概念
- 11 . 2 双值群？
- 11 . 3 双值群？
- 11 . 4 八面体双值群？

参考文献

第十二章 直积和偶合系数

- 12 . 1 引言
- 12 . 2 两个角动量的偶合
- 12 . 3 表示的偶合
- 12 . 4 角动量的再偶合
- 12 . 5 表示的再偶合

参考文献

第十三章 子群和分支规则

- 13 . 1 引言
- 13 . 2 约化R + (3) ？的分支规则
- 13 . 3 约化SU (M) R (M) 的分支规则
- 13 . 4 约化SU (M) R (3) 的分支规则
- 13 . 5 约化R (M) R (3) 的分支规则

参考文献

第十四章 多电子状态的分类

- 14 . 1 原子体系的偶合方案

- 14.2 L S 耦合中的项
- 14.3 高位数
- 14.4 包含不等价电子的组态所产生的谱项
- 14.5 多重态结构
- 14.6 $j j$ 耦合
- 14.7 分子谱项
- 14.8 多重态结构和 $r r$ 耦合

参考文献

第十五章 亲态比

- 15.1 引言
- 15.2 主亲态比系数
- 15.3 无自旋形式中的亲态比系数
- 15.4 亲态比系数的因子分解
- 15.5 主亲态比系数的显示式
- 15.6 亲态比和分子组态
- 15.7 附亲态比系数

参考文献

第十六章 张量算符分析

- 16.1 引言
- 16.2 不可约张量算符
- 16.3 Wigner - Eckart 定理
- 16.4 张量算符的积
- 16.5 矩阵元的简化
- 16.6 Coulomb 相互作用
- 16.7 N 个电子的原子状态的一级能量

参考文献

附录1 李群理论中的一般结果

- A1.1 李群和李代数
- A1.2 李代数作为向量空间
- A1.3 单或半单李代数的分类
- A1.4 特定李代数的若干详细例子
- A1.5 正则参数
- A1.6 线性群的共轭类
- A1.7 李代数和李群的表示
- A1.8 $R^*(4)$ 的不可约表示
- A1.9 $SU(3)$ 的不可约表示
- A1.10 Casimir 算符

参考文献

附录2 与态的分类有关的几个基本表

索引