

目 录

第一章 矩阵	1
§ 1.1 矩阵的由来、定义和运算方法	1
1. 矩阵的由来	1
2. 矩阵的定义	2
3. 矩阵的相等	2
4. 矩阵的加减法	3
5. 矩阵和数的乘法	3
6. 矩阵和矩阵的乘法	3
7. 转置矩阵	4
8. 零矩阵	5
9. 矩阵的分块	6
§ 1.2 行矩阵和列矩阵	7
1. 行矩阵和列矩阵	7
2. 行矢和列矢	7
3. Dirac 符号	8
4. 矢量的标积和矢量的正交	8
5. 矢量的长度或模	8
6. 右矢与左矢的乘积	9
§ 1.3 方阵	9
1. 方阵和对角阵	9
2. 三对角阵	10
3. 单位矩阵和纯量矩阵	10
4. Hermite 矩阵	11
5. 方阵的行列式, 奇异和非奇异方阵	11
6. 方阵的迹	12
7. 方阵之逆	13
8. 酉阵和正交阵	13
9. 酉阵的性质	14

10. 准对角方阵	15
11. 下三角阵和上三角阵	16
12. 对称方阵的平方根	17
13. 正定方阵	18
14. Jordan 块和 Jordan 标准型	18
§ 1.4 行列式求值和矩阵求逆	19
1. 行列式的展开	19
2. Laplace 展开定理	20
3. 三角阵的行列式	23
4. 行列式的初等变换及其性质	24
5. 利用三角化求行列式的值	24
6. 对称正定方阵的平方根	25
7. 平方根法求对称正定方阵的行列式之值	27
8. 平方根法求方阵之逆	28
9. 解方程组法求方阵之逆	30
10. 伴随矩阵	32
11. 伴随矩阵法求方阵之逆	32
§ 1.5 线性代数方程组求解	34
1. 线性代数方程组的矩阵表示	34
2. 用 Cramer 法则求解线性代数方程组	34
3. Gauss 消元法解线性代数方程组	35
4. 平方根法解线性代数方程组	37
§ 1.6 本征值和本征矢量的计算	40
1. 方阵的本征方程、本征值和本征矢量	40
2. Cayley-Hamilton 定理及其应用	43
3. 本征矢量的主定理	45
4. Hermite 方阵的对角化——计算本征值和本征矢量的 Jacobi 法	47
§ 1.7 线性变换	52
1. 线性变换的矩阵表示	52
2. 矢量的酉变换	54
3. 相似变换	54

4. 等价矩阵	56
5. 二次型	57
6. 标准型	58
7. 方阵的对角化	61
参考文献	61
习题	62
第二章 量子力学基础	68
§ 2.1 波动和微粒的矛盾统一	68
1. 从经典力学到量子力学	68
2. 光的波粒二象性	68
3. 驻波的波动方程	70
4. 电子和其它实物的波动性——de Broglie 关系式	72
5. de Broglie 波的实验根据	73
6. de Broglie 波的统计意义	75
7. 态叠加原理	77
8. 动量的几率——以动量为自变量的波函数	80
§ 2.2 量子力学基本方程——Schrödinger 方程	82
1. Schrödinger 方程第一式	82
2. Schrödinger 方程第一式的算符表示	83
3. Schrödinger 方程第二式	83
4. 波函数的物理意义	84
5. 力学量的平均值(由坐标波函数计算)	85
6. 力学量的平均值(由动量波函数计算)	88
§ 2.3 算符	88
1. 算符的加法和乘法	89
2. 算符的对易	89
3. 算符的平方	90
4. 线性算符	90
5. 本征函数、本征值和本征方程	91
6. Hermite 算符	92
7. Hermite 算符本征函数的正交性——非简并态	94
8. 简并本征函数的正交化	95

9. Hermite 算符本征函数的完全性	96
10. 波函数展开为本征函数的叠加	97
11. 连续谱的本征函数	98
12. Dirac δ 函数	100
13. 动量的本征函数的归一化	103
14. Heaviside 阶梯函数和 δ 函数	104
§ 2.4 量子力学的基本假设	106
1. 公理方法	106
2. 基本概念	107
3. 假设 I——状态函数和几率	108
4. 假设 II——力学量与线性 Hermite 算符	109
5. 假设 III——力学量的本征状态和本征值	110
6. 假设 IV——态随时间变化的 Schrödinger 方程	111
7. 假设 V——Pauli 互不相容原理	111
§ 2.5* 关于定态的一些重要推论	111
1. 定态的 Schrödinger 方程	111
2. 力学量具有确定值的条件	112
3. 不同力学量同时具有确定值的条件	113
4. 动量和坐标算符的对易规律	115
5. Heisenberg 测不准关系式	115
§ 2.6 运动方程	119
1. Heisenberg 运动方程——力学量随时间的变化	119
2. 量子 Poisson 括号	121
3. 力学量守恒的条件	122
4. 几率流密度和粒子数守恒定律	123
5. 质量和电荷守恒定律	125
6. Ehrenfest 定理	125
§ 2.7 维里定理和 Hellmann-Feynman 定理	126
1. 超维里定理	126
2. 维里定理	127
3. Euler 齐次函数定理	128
4. 维里定理的某些简化形式	129

5. Hellmann-Feynman 定理	130
§ 2.8 表示理论	132
1. 态的表示	132
2. 算符的表示	134
3. 另一套量子力学的基本假设	136
参考文献	137
习题	138
第三章 简单体系的精确解	143
§ 3.1 自由粒子	143
1. 一维自由粒子	143
2. 三维自由粒子	146
§ 3.2 势阱中的粒子	148
1. 一维无限深的势阱	148
2. 多烯烃的自由电子模型	151
3. 三维长方势阱	152
4. 圆柱体自由电子模型	154
§ 3.3 隧道效应——方形势垒	155
1. 隧道效应	155
2. Schrödinger 方程	156
3. 波函数中系数的确定 ($E > V_0$)	157
4. 贯穿系数与反射系数 ($E > V_0$)	158
5. 能量小于势垒的粒子 ($E < V_0$)	159
§ 3.4 二阶线性常微分方程的级数解法	160
1. 二阶线性常微分方程	160
2. 级数解法	161
3. 正则奇点邻域的级数解法	163
4. 若干二阶线性微分方程	165
§ 3.5 线性谐振子和 Hermite 多项式	166
1. 线性谐振子	166
2. 幂级数法解 ψ 方程	168
3. 谐振子能量的量子化	170
4. Hermite 微分方程与 Hermite 多项式	171

5. Hermite 多项式的递推公式.....	173
6. Hermite 多项式的微分式定义——Rodrigues 公式.....	174
7. Hermite 多项式的母函数展开式定义	175
8. 谐振子的波函数——Hermite 正交函数	177
9. 矩阵元的计算	180
参考文献.....	181
习题.....	181
第四章 氢原子和类氢离子.....	184
§ 4.1 Schrödinger 方程.....	184
1. 氢原子质心的平移运动	184
2. 氢原子中电子对核的相对运动	184
3. 氢原子作为两个质点的体系	185
4. 坐标的变换	186
5. 变量分离	188
6. 球坐标系	189
7. 球坐标系中的变量分离	190
8. Φ 方程之解	191
9. Θ 方程之解	193
10. R 方程之解.....	196
11. 能级.....	198
§ 4.2 Legendre 多项式.....	199
1. 微分式定义	199
2. 幂级数定义	200
3. 母函数展开式定义和递推公式	202
4. 母函数的展开	204
5. 正交性	205
6. 归一化	206
§ 4.3 连带 Legendre 函数	207
1. 微分式定义	207
2. 递推公式	208
3. 正交性	210
4. 归一化	211

§ 4.4	Laguerre 多项式和连带 Laguerre 函数	212
1.	母函数展开式定义	212
2.	微分式定义	213
3.	级数定义	213
4.	积分性质	213
5.	连带 Laguerre 多项式和连带 Laguerre 函数	214
6.	连带 Laguerre 多项式的母函数展开式定义	215
7.	连带 Laguerre 多项式的级数定义	215
8.	连带 Laguerre 函数的积分性质	215
§ 4.5	类氢原子的波函数	217
1.	类氢原子的波函数	217
2.	氢原子的基态	223
3.	径向分布	225
4.	角度分布	227
5.	电子云的空间分布	230
6.	波函数的等值线图 and 立体表示图	239
	参考文献	243
	习题	243
第五章	角动量和自旋	245
§ 5.1	角动量算符	245
1.	经典力学中的角动量	245
2.	角动量算符	245
3.	对易规则	247
4.	Hamilton 算符与角动量算符的对易规则	249
5.	三个算符具有相同本征函数的条件	250
6.	角动量的本征函数	250
§ 5.2	阶梯算符法求角动量的本征值	253
1.	角动量算符的对易规则	253
2.	阶梯算符的性质	254
3.	阶梯算符的作用	255
4.	角动量的本征值	256
§ 5.3	多质点体系的角动量算符	258

1. 经典力学中多质点体系的角动量	258
2. 总角动量算符及其对易规则	259
3. 多电子原子的 Hamilton 算符的对易规则	259
§ 5.4 电子自旋	261
1. 电子自旋	261
2. 假设 I——自旋角动量算符的对易规则	262
3. 假设 II——单电子自旋算符的本征态和本征值	263
4. 电子自旋的阶梯算符	264
5. 自旋算符的矩阵表示	266
6. 假设 III——自由电子的 g 因子	267
参考文献	268
习题	269
第六章 变分法和微扰理论	271
§ 6.1 多电子体系的 Schrödinger 方程	271
1. 原子单位	271
2. 多电子分子的 Schrödinger 方程	273
3. Born-Oppenheimer 原理	273
4. 多电子体系的 Schrödinger 方程举例	275
5. 多电子体系的 Schrödinger 方程的近似解法	276
§ 6.2 变分法	276
1. 最低能量原理	276
2. 变分法	278
3. 氢原子和类氢离子的变分处理(一)	278
4. 氢原子和类氢离子的变分处理(二)	280
5. 激发态的变分原理	281
6. 线性变分法	281
7. 变分法的推广	284
§ 6.3 定态微扰理论	285
1. 非简并能级的一级微扰理论	285
2. 基态氢原子或类氢离子	289
3. 简并能级的一级微扰理论	290
4. 微扰法在氢原子中的应用	293

5. 二级微扰理论	295
§ 6.4 含时微扰理论与量子跃迁	295
1. 含时微扰理论	295
2. 光的吸收与发射	299
3. 激发态的平均寿命	309
4. 光谱选律	310
5. 偶极强度与吸收系数的关系	315
参考文献	321
习题	322
第七章 群论基础知识	325
§ 7.1 群的定义和实例	325
1. 群的定义	325
2. 群的几个例子	327
3. 乘法表和重排定理	332
4. 同构和同态	335
§ 7.2 子群、生成元和直积	336
1. 子群	336
2. 生成元	339
3. 直积	341
§ 7.3 陪集、共轭元素和类	342
1. 陪集	342
2. Lagrange 定理	343
3. 共轭元素和类	344
4. 置换群的类	346
§ 7.4 共轭子群、正规子群和商群	348
1. 共轭子群	348
2. 正规子群(自轭子群)	350
3. 商群和同态定理	351
§ 7.5 对称操作群	353
1. 对称操作	353
2. 操作的乘积	355
3. 对称操作群	358

4. 共轭对称元素系,共轭对称操作类和两个操作可对易的条件	359
5. 生成元、子群和直积	362
§ 7.6 分子所属对称群的确定	364
1. 单轴群	364
2. 双面群	368
3. 立方体群	370
4. 分子对称群的生成元和生成关系	376
5. 晶体学点群	377
6. 分子所属对称群的确定	378
参考文献	381
习题	381
第八章 群表示理论	387
§ 8.1 对称操作的矩阵表示	387
1. 基矢变换和坐标变换	387
2. 物体绕任意轴的旋转, Euler 角	391
3. 对称操作的矩阵表示	394
4. 函数的变换	396
§ 8.2 群的表示	407
1. 群表示的定义	407
2. 等价表示和特征标	409
3. 可约表示和不可约表示,不变子空间	412
4. Schur 引理	415
5. 正交关系	418
6. 正交关系示例	425
7. 投影算符和表示空间的约化	428
8. 直积群的表示	432
9. 实表示和复表示	435
§ 8.3 表示的直积及其分解	438
1. 表示的直积	438
2. 对称积和反对称积	440
3. 直积表示的分解	441

4. Clebsch-Gordan 系数	442
§ 8.4 某些群的不可约表示	444
1. 循环群	444
2. 互换群	446
3. 点群	446
4. 回转群	451
5. 旋转群	452
6. 双值表示	453
§ 8.5 群论在量子化学中的应用	456
1. 态的分类和谱项	456
2. 能级的分裂	460
3. 时间反演对称性和 Kramers 简并	463
4. 零矩阵元的鉴别和光谱选律	467
5. 矩阵元的计算, 不可约张量方法	475
6. 久期行列式的劈因子	478
7. 不可约表示基的构成	481
8. 杂化轨道的构成	487
9. 轨道对称性守恒原理	490
参考文献	500
习题	500

目 录

第九章 量子化学积分(一) Slater 函数	505
§ 9.1 引言	505
§ 9.2 正交曲线坐标系	507
1. 矢量微分算符	507
2. Laplace 算符 ∇^2 在球坐标系的表达式	508
3. 广义坐标系	512
4. Laplace 算符在正交广义坐标系的表达式	515
5. 椭圆坐标系	517
6. 圆柱坐标系中的 ∇^2	520
§ 9.3 $\frac{1}{r_{12}}$ 的展开式	521
1. $\frac{1}{r_{12}}$ 在球坐标系的展开式	521
2. $\frac{1}{r_{12}}$ 在椭圆坐标系中的展开式 (Neumann 展开)	526
§ 9.4 某些有用的定积分	528
1. A_n 和 B_n 积分	528
2. C_n, D_n, E_n 和 G_n 积分	529
3. $S_n^B(p, q, n)$ 函数	530
§ 9.5 单中心积分	530
1. 动能积分	530
2. 电子-核吸引能积分	534
3. 单中心电子-电子相互作用能积分	534
§ 9.6 双中心积分	543
1. 重叠积分	544
2. 动能积分	548
3. 电子-核吸引能积分	549
4. 电子-电子相互作用能积分	549

参考文献	552
习题	552
第十章 量子化学积分(二) Gauss 函数	555
§ 10.1 Gauss 函数	555
1. 未归一化的 Gauss 函数 (GTO)	555
2. 归一化 GTO	556
§ 10.2 用 GTO 拟合 STO	557
1. STO 指数标准化	557
2. 用 GTO 拟合标准化 STO	558
3. 用 GTO 拟合非标准化 STO	562
§ 10.3 Γ 函数及有关定积分	562
1. Γ 函数	562
2. 半整数 Γ 函数——包含 $\exp(-ax^2)$ 的积分	563
3. 包含 $\exp(-ax^2 - bx)$ 的积分	565
§ 10.4 GTO 乘积定理	567
1. $1s$ 型乘积定理	567
2. 广义 GTO 乘积定理	569
§ 10.5 GTO 的归一化	569
§ 10.6 重叠积分	570
1. $1s$ 型重叠积分 $\langle ar_A br_B \rangle$ 的求值	570
2. 重叠积分的一般公式	571
3. 归一化 GTO 的重叠积分	573
§ 10.7 动能积分	574
1. GTO 的微商	574
2. 动能积分公式	574
3. 动能积分特例	576
§ 10.8 不完全 Γ 函数 $F_m(w)$	576
1. 定义	576
2. 递推关系	577
3. $F_m(w)$ 的幂级数形式	580
4. $F_m(w)$ 的 Padé 近似表示式	580
5. $F_m(w)$ 的微商公式	581

§ 10.9	1s 型电子-核吸引能积分	581
§ 10.10	1s 型电子排斥能积分	584
§ 10.11	广义 GTO 的势能积分	589
1.	广义 GTO 的递推公式	589
2.	电子-核吸引能积分	590
3.	电子排斥能积分	592
参考文献	592
习题	592
第十一章	原子结构的多重态理论	594
§ 11.1	全同粒子体系的交换对称性和 Pauli 原理	594
1.	量子力学的多体问题	594
2.	全同粒子的交换对称性	594
3.	体系状态的对称性守恒, Pauli 原理	595
4.	轨道近似, Slater 行列式	597
§ 11.2	多电子原子的结构	599
1.	Schrödinger 方程	599
2.	无微扰态、中心场近似和自旋轨道	600
3.	零级近似波函数	602
4.	电子组态	603
5.	一级近似波函数	605
6.	L-S 耦合	606
§ 11.3	谱项及属于谱项的波函数	609
1.	谱项的推算	609
2.	各种组态的谱项	613
3.	属于谱项的波函数 $\Psi(LM_LSM_S)$	615
4.	阶梯算符公式的推导	616
5.	d^2 组态各谱项的 $\Psi(LM_LSM_S)$ 的推导	618
6.	投影算符法推导 $\Psi(LM_LSM_S)$	622
§ 11.4	谱项的能量	627
1.	Slater 行列式波函数的矩阵元	627
2.	原子的能量矩阵元	632
3.	谱项的能量	634

4. 已充满壳层的作用和互补组态的能量	637
5. 组态平均能量	643
6. Slater 积分的实验拟合	653
§ 11.5 磁相互作用	655
1. 考虑旋-轨耦合的氢原子	655
2. 多电子原子中的磁相互作用	659
3. $i-j$ 耦合	663
4. Zeeman 效应	667
5. 原子光谱的指认	671
参考文献	673
习题	674
第十二章 原子结构的自洽场计算	678
§ 12.1 闭壳层组态的 Hartree-Fock 方程	678
1. 自洽场近似和 Hartree 方程	678
2. 闭壳层组态的 Hartree-Fock 方程的变分推导	681
3. Hartree-Fock 方程的一些性质	687
4. Koopmans 定理	692
5. Brillouin 定理	696
§ 12.2 开壳层组态的 Hartree-Fock 方法	698
1. 自旋非限制的 Hartree-Fock 方法	698
2. 限制的 Hartree-Fock 方法	700
§ 12.3 径向 Hartree-Fock 方程	707
1. 原子的 Hartree-Fock 计算	707
2. 超 Hartree-Fock 方法	711
§ 12.4 径向 Hartree-Fock 方程的求解	715
1. 径向 Hartree-Fock 方程的性态	715
2. 数值方法	719
3. 齐次方程的数值解法	723
4. 径向 Hartree-Fock 方程的数值解法	736
5. 径向 Hartree-Fock 方程的分析解法	743
参考文献	746
习题	747

第十三章 分子的自洽场计算	749
§ 13.1 分子电子结构概述	749
1. Born-Oppenheimer 近似与单粒子近似	749
2. 分子的多重态和谱项	751
3. 分子谱项的能量和波函数	757
§ 13.2 分子轨道的自洽场方程	760
1. LCAO-MO 近似	760
2. 闭壳层组态的 Hartree-Fock-Roothaan 方程	762
3. 开壳层组态的限制的 Hartree-Fock-Roothaan 方程	767
4. 非限制的 Hartree-Fock-Roothaan 方程	770
5. 自旋态的纯化	772
§ 13.3 计算过程和结果的解释	775
1. 自洽场计算过程	775
2. 一个具体的例子——氨的自洽场计算	778
3. 电离能和激发能	786
4. 电荷密度分布	789
5. 布居数分析	793
§ 13.4 实际计算中的一些问题	802
1. 基函数的选择	802
2. 分子积分的存贮和使用	819
3. 本征值方程的求解	825
4. 收敛问题	833
§ 13.5 对称性的利用	837
1. 简化分子积分的计算	837
2. 节省内存	844
3. 简化久期方程的求解	846
§ 13.6 定域分子轨道	849
1. 正则(离域)分子轨道与定域分子轨道的等价性	849
2. 定域准则	852
3. 直接求自洽场定域轨道的方法	860
4. 浮动球 Gauss 函数法和分子片法	862
参考文献	864

习题	866
第十四章 电子相关问题	869
§ 14.1 电子相关作用	869
1. 物理图象	869
2. 电子相关能	871
§ 14.2 组态相互作用	874
1. 波函数的组态展开	874
2. 非动态相关能的计算, 多组态自洽场方法	877
3. 波函数的歧点条件	883
4. 动态相关能的计算	885
§ 14.3 组态相互作用计算中的一些具体问题	889
1. 概述	889
2. 基组选择	890
3. 分子轨道基组的选择	891
4. 组态函数的选择	893
5. 分子积分的计算和变换	896
6. 构成有正确对称性的组态函数	898
7. Hamilton 矩阵元的计算	904
8. Hamilton 矩阵的对角化	909
9. 大小一致性问题	912
§ 14.4 约化密度矩阵和自然轨道	914
1. 约化密度矩阵	914
2. CI 波函数的密度矩阵	919
3. 自然轨道	926
4. 近似自然轨道	936
§ 14.5 电子对相关理论	938
1. 波函数的相关簇展开	938
2. 电子对相关	941
3. 独立电子对近似	947
4. 准自然轨道	951
5. 偶合电子对近似	957
§ 14.6 微扰理论方法	962

1. 多体微扰理论	962
2. 图解方法	968
3. Brueckner-Goldstone 定理	974
4. 对部分高级项求和与微扰-变分方法	982
5. 各种理论方法的比较	986
§ 14.7 显含电子相关坐标的波函数	990
1. 相关坐标波函数法	990
2. 超相关方法	991
3. 相关孔方法	1001
§ 14.8 计算相关能的近似方法	1004
1. 过程相关能不变的条件	1004
2. 相关能的加和性	1005
3. 密度函数方法	1006
参考文献	1007
习题	1010
第十五章 模型势方法	1013
§ 15.1 原子体系	1014
§ 15.2 分子体系	1027
参考文献	1032
第十六章 自洽场 X_α 方法	1033
§ 16.1 第一类 Bessel 函数	1034
1. Bessel 微分方程和第一类 Bessel 函数	1034
2. 整数阶的 Bessel 函数	1035
3. 半奇数阶的 Bessel 函数	1036
4. Bessel 函数的递推关系	1037
5. Bessel 函数的生成函数	1037
6. 加法公式	1037
7. Bessel 函数的积分表达式	1038
8. 渐近表达式	1038
§ 16.2 第二类 Bessel 函数 (Neumann 函数)	1039
1. 定义	1039

2. 渐近表达式	1042
§ 16.3 第三类 Bessel 函数 (Hankel 函数)	1043
1. 定义	1043
2. 渐近表达式	1044
§ 16.4 四类 Bessel 函数的递推公式	1045
§ 16.5 变型 Bessel 函数	1046
1. 定义	1046
2. 渐近表达式	1049
§ 16.6 球 Bessel 函数	1050
1. 定义	1050
2. 变型球 Bessel 函数	1052
3. 递推公式	1053
§ 16.7 平面波的展开及有关展开公式	1053
1. 实球函数	1053
2. 平面波 $e^{ik \cdot r}$ 展开为球面波的叠加	1055
3. $j_l(k \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$ 的展开	1057
4. $i_l(k \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)Y_L(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$ 的展开	1059
§ 16.8 球面波的展开及有关展开公式	1059
1. 球面波 $\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 }}{ \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 }$ 的展开	1059
2. $K_l^{(1)}(k \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)Y_L(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$ 的展开	1061
3. $n_l(k \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)Y_L(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)$ 的展开	1062
§ 16.9 X_α 方程	1062
1. 交换能的统计平均	1062
2. 多重散射 X_α 方法与圆球分区近似	1064
§ 16.10 X_α 方程的解	1065
1. I 区——原子内区	1066
2. III 区——分子外区	1066
3. II 区——原子间区	1067
§ 16.11 各区波函数的连接	1068
1. $\epsilon < V_{II}$ 情况	1068
2. $\epsilon > V_{II}$ 情况	1072

3. α 值的确定	1073
§ 16.12 过渡态方法	1075
1. 电离能的计算	1075
2. 光谱的计算	1076
参考文献	1078

目 录

第十七章 多粒子体系的二次量子化方法	1079
§ 17.1 产生算符和湮灭算符	1079
1. 粒子占据数表示	1079
2. 产生算符和湮灭算符	1080
3. 对易关系	1081
4. 归一化粒子占据数态的获得(玻色子)	1083
5. 粒子数算符	1085
6. 归一化粒子占据数态的获得(费米子)	1086
§ 17.2 场算符	1086
§ 17.3 Schrödinger 方程和力学量的二次量子化形式	1088
1. 粒子占据数表示中的 Schrödinger 方程(玻色子)	1088
2. 力学量的二次量子化形式	1096
3. 粒子占据数表示中的 Schrödinger 方程(费米子)	1099
§ 17.4 三种表象	1100
1. Schrödinger 表象	1100
2. Heisenberg 表象	1100
3. 相互作用表象	1101
4. 场算符在三种表象中的表示	1107
§ 17.5 量子统计概要	1107
1. 系综及平均	1107
2. 统计算符(密度算符)	1110
3. 平衡态系综中的统计算符	1113
§ 17.6 Wick 定理	1116
1. 算符的正规乘积, 编时乘积和收缩	1116
2. 引理	1118
3. Wick 定理	1120

参考文献	1121
第十八章 Green 函数的方法原理	1122
§ 18.1 Green 函数	1122
1. 定义	1122
2. Green 函数 G 的运动方程	1123
§ 18.2 微扰展开	1124
1. 展开式	1124
2. Green 函数展开的前几项	1126
§ 18.3 图形方法(用坐标-时间表示)	1129
1. 图形表示	1129
2. 由图写出数学表达式	1134
§ 18.4 Green 函数的周期性和 Fourier 变换	1136
1. 准周期性	1137
2. Fourier 变换	1139
§ 18.5 图形方法(用坐标-频率表示)	1140
1. 展开	1140
2. 零级 Green 函数	1141
3. 一级 Green 函数	1141
4. 数学表达式	1146
§ 18.6 图形方法(用量子数-频率表示)	1147
1. 变换	1147
2. 零级 Green 函数	1147
3. 一级 Green 函数	1148
4. 一般作图法和表达式规则	1149
§ 18.7 零级 Green 函数的表达式	1150
1. 有关公式回顾	1150
2. 零级 Green 函数三种表示	1152
§ 18.8 Dyson 方程	1156
1. 自能	1156
2. 正规自能和非正规自能	1158
3. Dyson 方程	1161
§ 18.9 Green 函数的传播特性	1165

参考文献	1166
第十九章 各种形式的 Green 函数及某些应用	1167
§ 19.1 密度算符对外场微扰的线性响应	1167
§ 19.2 响应函数, 关联函数和谱函数	1170
1. 力学量对于外场微扰的线性响应	1170
2. 响应函数, 关联函数和谱函数	1171
3. 响应函数与关联函数的关系	1173
4. 响应函数的 Fourier 变换, 谱函数	1175
§ 19.3 谱函数与各种特殊 Green 函数的关系及其 Lehmann 表示	1176
1. 五种特殊 Green 函数	1176
2. 关联函数与因果 Green 函数的关系	1177
§ 19.4 Green 函数的矩阵形式	1182
1. Liouville 算符(超算符)	1182
2. Green 函数的矩阵形式	1183
3. Green 函数的产生算符和湮灭算符表示	1185
4. 高阶 $P^{(n)}$ 的产生	1187
§ 19.5 Green 函数的连分式表示	1189
1. 投影算符	1189
2. Green 函数的连分式表示	1191
3. 超矢量和超矩阵	1195
§ 19.6 一级连分式近似	1198
1. 单粒子 Green 函数及其物理意义	1198
2. 一级连分式近似	1202
§ 19.7 二级连分式近似	1207
§ 19.8 分子电离能及亲和能计算实例	1208
1. N_2 , H_2O 和 H_2S 分子的电离能	1208
2. C_2 , P_2 , O_2 , SO_2 分子的亲和能	1210
§ 19.9 双粒子 Green 函数与激发态的关系	1210
参考文献	1211
第二十章 置换群的表示	1212

§ 20.1 置换群不可约表示的特征标	1212
1. 不可约表示的标记, Young 图和 Young 表	1212
2. 子群与母群不可约表示特征标的关系	1214
3. 求置换群不可约表示特征标的 Frobenius 公式	1219
4. 图解方法	1226
5. 不可约表示特征标的循环公式	1237
§ 20.2 正交表示	1244
1. 不可约表示按子群链的分解	1244
2. 不可约正交表示的矩阵的构成	1248
§ 20.3 自然表示	1260
1. 群代数	1260
2. 置换群代数按左理想与双侧理想的分解	1270
3. 自然表示	1280
§ 20.4 内积与 Clebsch-Gordan 系数, 外积	1284
1. 不可约表示的内积及其约化	1284
2. Clebsch-Gordan 系数	1288
3. 外积表示及其约化	1297
参考文献	1303
第二十一章 线性变换群的整式表示	1304
§ 21.1 线性变换群表示空间的约化	1304
1. n 维空间的线性变换群	1304
2. 张量空间	1307
3. 全线性群的全线性表示	1312
4. 张量空间按对称类的约化	1315
5. Young 算符	1317
§ 21.2 全线性群表示与置换群表示的联系	1324
1. 全线性群张量积表示矩阵的约化形式	1324
2. 全线性群整式不可约表示的特征标	1327
3. 线性群与置换群特征标的关系	1331
4. 全线性群直积表示的约化	1334
5. 无自旋量子化学	1339
§ 21.3 线性群不可约表示的分支律	1343

1. 全线性群的整式表示系统	1343
2. 全线性群、么模群、酉群和特殊酉群的不可约表示间的关系	1351
3. $GL(n, C)$ 群的不可约表示限于其子群 $GL(n-1, C)$ 时的 分支律	1354
4. 全线性群的不可约表示在正交群及旋转群中的约化性质	1355
5. 全线性群的不可约表示在辛群中的约化性质	1364
6. 酉群和特殊酉群的不可约表示对旋转群和辛群的分支律	1370
§ 21.4 $SO(3)$ 和 $SU(2)$ 群的不可约表示	1376
1. $SO(3)$ 群的不可约表示	1376
2. $SU(2)$ 与 $SO(3)$ 群元素的联系	1381
3. $SU(2)$ 群的不可约表示与 $SO(3)$ 群的双值表示	1384
4. 直积表示的约化和偶合系数, $3-j$ 符号	1388
5. 重偶合系数, $6-j$ 和 $9-j$ 符号	1394
§ 21.5 广义的 Wigner-Eckart 定理和不可约张量方法	1402
1. 不可约张量算符集	1402
2. 不可约张量算符的矩阵元	1405
3. Racah 因子分解定理	1412
§ 21.6 多电子原子状态的分类和能量计算	1415
1. 两种偶合方案的群论含义	1415
2. 从 $SU(2l+1)$ 和 $SO(2l+1)$ 限制到 $SO(3)$ 时不可约表 示的分支律, 前辈数	1417
3. 亲缘系数	1424
4. 多电子态函数矩阵元的计算	1433
参考文献	1439
第二十二章 Lie 群和 Lie 代数	1441
§ 22.1 连续群, Lie 群	1441
1. 群流形和参数空间	1441
2. 连续群, Lie 群	1442
3. 变换 Lie 群	1444
4. 连通性, 混合连续群	1446
5. 多度连通性与泛覆盖群	1447
§ 22.2 无穷小群生成元和有限群元的生成	1451

1. 无穷小 Lie 群生成元	1451
2. 有限群元的生成	1455
3. 变换 Lie 群的无穷小算符	1458
4. 有限变换的算符	1464
5. 无穷小算符的对易关系与结构常数	1467
§ 22.3 Lie 代数	1469
1. Lie 代数的定义和例子	1469
2. Lie 群和 Lie 代数的关系	1473
3. 几个有关的名词和概念	1475
4. Lie 代数的正规表示	1480
§ 22.4 Lie 代数的结构和分类	1488
1. Lie 代数的测度矩阵: Cartan 张量-Killing 形式	1488
2. 半单 Lie 代数的标准基和正则对易关系	1495
§ 22.5 复单 Lie 代数的根系和分类	1508
1. 复单 Lie 代数的根系和根图	1508
2. 单纯根, Dynkin 图和复单 Lie 代数的分类	1517
3. 实形	1527
§ 22.6 与 Lie 群的表示有关的一些问题	1530
1. 连续群表示的复杂性	1530
2. 群积分	1530
3. 多值表示与群流形的多度连通性的联系	1538
§ 22.7 Lie 代数的表示	1539
1. Lie 代数的表示, 定义和一般特征	1539
2. 权和权空间	1540
3. 权的一些性质	1547
4. 表示的权系的结构	1549
5. 表示的直积的权和直积的约化	1552
6. 半单 Lie 代数的不可约表示	1554
7. 半单 Lie 代数的 Casimir 算符	1561
§ 22.8 一些三参数 Lie 群和 Lie 代数的表示	1567
1. 初始表示	1567
2. 一般表示	1570

3. 酉表示	1573
§ 22.9 Lie 代数应用示例	1577
1. 多电子原子体系状态的分类	1577
2. 氢原子的能级——简并群 $SO(4)$	1587
3. 各向同性谐振子的能级——简并群 $SU(3)$	1590
§ 22.10 谱产生代数和动力学群	1593
1. 谱产生代数	1593
2. 动力学群	1599
参考文献	1608
第二十三章 简单的量子散射理论	1609
§ 23.1 二体问题中质心运动的分离	1609
§ 23.2 粒子在势场中的散射	1612
1. 截面的定义	1613
2. 微分截面与波函数	1614
3. 分波法解球对称势场中的散射	1620
参考文献	1628
第二十四章 量子散射的形式理论	1629
§ 24.1 单粒子的散射	1629
1. 散射过程和时间演化	1629
2. 渐近条件和 Møller 波算符	1633
3. 正交定理	1636
4. 渐近完备性	1637
5. 散射算符	1638
§ 24.2 从 S 矩阵求截面	1639
1. 能量守恒	1639
2. 动量表象中的 S 矩阵元	1640
3. 截面	1642
4. 光学定理	1646
§ 24.3 单粒子散射的不含时理论	1648
1. Green 算符及其 Lippmann-Schwinger 方程	1648
2. \hat{U} 算符及其 Lippmann-Schwinger 方程	1651
3. Møller 波算符	1652

4. 散射算符 \hat{S}	1655
5. Born 近似	1657
6. Born 级数的 Feynman 图表示	1661
7. 散射定态	1665
§ 24.4 多通道散射的形式理论	1672
1. 通道的 Hamilton 算符和渐近态	1675
2. 散射算符 \hat{S}	1680
3. 多通道体系的动量表象	1682
4. 能量守恒与壳面 T 矩阵	1683
5. 截面	1686
6. 多通道散射的不含时理论	1692
参考文献	1699

第一章 矩 阵

矩阵是量子化学中常用的数学工具之一。特别是本征值和本征矢量问题，在量子化学计算中常常要碰到。所以在本书的第一章中先介绍矩阵的基本知识和运算方法。

§ 1.1 矩阵的由来、定义和运算方法

1. 矩阵的由来

矩阵是由英国数学家 Arthur Cayley (1821—1895) 和 James J. Sylvester (1814—1897) 大约在 1850 年左右提出来的。Cayley 在研究坐标的变换中，引进矩阵的概念。例如，在直角平面坐标系中的某一点 $P(x, y)$ ，在另一原点相同的坐标系中的坐标为 $P(x', y')$ 。则由图 1-1 可见 (x', y') 与 (x, y) 之间存在下列变换关系：

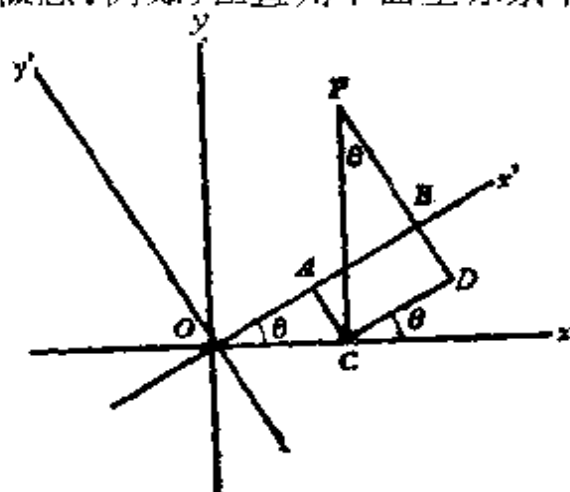


图 1.1-1 坐标的变换

$$\begin{aligned} x' &= \overline{OB} = \overline{OA} + \overline{AB} \\ &= \overline{OA} + \overline{CD} \\ &= \overline{OC} \cos \theta + \overline{PC} \sin \theta \\ &= x \cos \theta + y \sin \theta \quad (1.1-1a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} y' &= \overline{PB} = \overline{PD} - \overline{BD} = \overline{PD} - \overline{AC} \\ &= \overline{PC} \cos \theta - \overline{OC} \sin \theta \\ &= -x \sin \theta + y \cos \theta \quad (1.1-1b) \end{aligned}$$

一般而言，由 (x, y) 到 (x', y') 的坐标变换可以写为

$$\begin{aligned} x' &= ax + by \\ y' &= cx + dy \quad (1.1-2) \end{aligned}$$

由 (x', y') 到 (x'', y'') 的坐标变换可以写为

$$\begin{aligned}x'' &= Ax' + By' \\ y'' &= Cx' + Dy'\end{aligned}\quad (1.1-3)$$

现在要问: (x'', y'') 与 (x, y) 之间存在什么关系呢? 把 (1.1-2) 式代入 (1.1-3) 式, 经整理后立刻得到

$$\begin{aligned}x'' &= (Aa + Bc)x + (Ab + Bd)y \\ y'' &= (Ca + Dc)x + (Cb + Dd)y\end{aligned}\quad (1.1-4)$$

Cayley 注意到 (1.1-2) 式所示的变换可由数组

$$\begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix}$$

来表示, 而 (1.1-3) 式所示的变换可由数组

$$\begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix}$$

表示. Cayley 假定这两个数组可以相乘, 得到表示 (1.1-4) 式变换的数组, 即

$$\begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Aa + Bc & Ab + Bd \\ Ca + Dc & Cb + Dd \end{bmatrix}\quad (1.1-5)$$

这样的数组就叫做矩阵

2. 矩阵的定义

矩阵是按矩形排列的一组数, 例如

$$\mathbf{A} \equiv [a_{ij}] \equiv \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1m} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nm} \end{bmatrix}$$

\mathbf{A} 称为 $(n \times m)$ 矩阵, 它有 n 行和 m 列. 矩阵中包含的数称为矩阵的元素, 简称矩阵元. 第 i 行第 j 列的矩阵元, 以 a_{ij} 表示. 矩阵以大写黑体字表示如 \mathbf{A} , 或用矩阵元外加括号表示, 如 $[a_{ij}]$. 有时把矩阵的行数 n 和列数 m 注在右下角, 如 $[a_{ij}]_{n \times m}$.

3. 矩阵的相等

如 $\mathbf{A} = \mathbf{B}$ 或 $[a_{ij}] = [b_{ij}]$

则表示 **A** 和 **B** 的行数必须相等, 列数也必须相等, 且每一对应元素都相等, 即 $a_{ij} = b_{ij}$.

4. 矩阵的加减法

两个 $(n \times m)$ 矩阵可以相加减. 例如

$$\begin{aligned} \mathbf{A} + \mathbf{B} &= \mathbf{C} \\ c_{ij} &= a_{ij} + b_{ij} \end{aligned}$$

5. 矩阵和数的乘法

$$\begin{aligned} \lambda \mathbf{A} &= \mathbf{C} \\ c_{ij} &= \lambda a_{ij} \end{aligned}$$

上述运算有如下性质:

对易律:

$$\mathbf{A} + \mathbf{B} = \mathbf{B} + \mathbf{A}$$

$$\lambda \mathbf{A} = \mathbf{A} \lambda$$

(1.1-6)

结合律:

$$\mathbf{A} + (\mathbf{B} + \mathbf{C}) = (\mathbf{A} + \mathbf{B}) + \mathbf{C}$$

$$(\alpha + \beta) \mathbf{A} = \alpha \mathbf{A} + \beta \mathbf{A}$$

$$\alpha(\mathbf{A} + \mathbf{B}) = \alpha \mathbf{A} + \alpha \mathbf{B}$$

(1.1-7)

6. 矩阵和矩阵的乘法

参照 (1.1-5) 式的推广, Cayley 定义矩阵的乘法规则如下: 一个 n 行 m 列的矩阵可以和 m 行 k 列的矩阵相乘, 得到一个 n 行 k 列的矩阵, 即

$$\mathbf{C} = \mathbf{AB} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1m} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nm} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & \cdots & b_{1k} \\ b_{21} & b_{22} & \cdots & b_{2k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ b_{m1} & b_{m2} & \cdots & b_{mk} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1k} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2k} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{n1} & c_{n2} & \cdots & c_{nk} \end{bmatrix}$$

$n \times m \qquad m \times k \qquad n \times k$

其中

$$c_{ij} = \sum_{p=1}^m a_{ip} b_{pj} \quad (i = 1, 2, \cdots, n, \quad j = 1, 2, \cdots, k)$$

(1.1-8)

由此定义可见，只有前一矩阵的列数与后一矩阵的行数相等时才能相乘，否则不能相乘。例如

$$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} & b_{14} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} & b_{24} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} & b_{34} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} \end{bmatrix}$$

则

$$c_{23} = a_{21}b_{13} + a_{22}b_{23} + a_{23}b_{33}$$

即乘积矩阵 **C** 的第二行第三列的矩阵元 c_{23} 等于 **A** 矩阵的第二行和 **B** 矩阵的第三列各元的两两乘积之和。又如

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \mathbf{B} = \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

则

$$\mathbf{AB} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3 & 1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{BA} = \begin{bmatrix} 2 & 1 \\ 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 2 & 1 & 2 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

所以，一般而言

$$\mathbf{AB} \neq \mathbf{BA} \quad (1.1-9)$$

即矩阵乘法的次序不能交换。但矩阵乘法满足结合律

$$\mathbf{ABC} = (\mathbf{AB})\mathbf{C} = \mathbf{A}(\mathbf{BC}) \quad (1.1-10)$$

7. 转置矩阵

把矩阵 $\mathbf{A} = [a_{ij}]$ 的行列互换，叫做矩阵的转置。转置后得到的新矩阵称为 **A** 的转置矩阵，用符号 \mathbf{A}^T 来表示，即

$$\mathbf{A} = [a_{ij}] \quad \mathbf{A}^T = [a_{ji}]$$

转置矩阵也叫位调矩阵。文献中也常用 $\tilde{\mathbf{A}}$, \mathbf{A}' 等符号表示 **A** 的转置矩阵。

若在转置矩阵 \mathbf{A}^T 中，每个矩阵元素用它的共轭复数来代替，

则形成的新矩阵称为转置共轭矩阵 (the transpose complex conjugate of a matrix) 或共轭矩阵, 用符号 \mathbf{A}^H 来表示, 即

$$\mathbf{A} = [a_{ij}] \quad \mathbf{A}^H = [a_{ji}^*] \quad (1.1-11)$$

\mathbf{A} 的转置共轭矩阵也有用符号 \mathbf{A}^+ 或 $\tilde{\mathbf{A}}^*$ 或 \mathbf{A}'^* 表示者。

例如

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1 & 2i \\ i & 2 \end{bmatrix}$$

则

$$\mathbf{A}^H = \begin{bmatrix} 1 & -i \\ -2i & 2 \end{bmatrix}$$

又如

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \end{bmatrix}$$

则

$$\mathbf{A}^H = \begin{bmatrix} a_{11}^* & a_{21}^* \\ a_{12}^* & a_{22}^* \\ a_{13}^* & a_{23}^* \end{bmatrix}$$

如 \mathbf{A} 为 $(n \times m)$ 矩阵, \mathbf{B} 为 $(m \times k)$ 矩阵, 则 \mathbf{AB} 可以相乘。它们的转置共轭矩阵 \mathbf{A}^H 为 $(m \times n)$ 矩阵, \mathbf{B}^H 为 $(k \times m)$ 矩阵, 所以只有 $\mathbf{B}^H \mathbf{A}^H$ 可以相乘, 而 $\mathbf{A}^H \mathbf{B}^H$ 不能相乘。不难证明, 如

$$\mathbf{C} = \mathbf{AB}$$

则

$$\mathbf{C}^H = (\mathbf{AB})^H = \mathbf{B}^H \mathbf{A}^H$$

推而广之, 如

则

$$\boxed{\begin{matrix} \mathbf{F} = \mathbf{ABC} \cdots \mathbf{X} \\ \mathbf{F}^H = \mathbf{X}^H \cdots \mathbf{C}^H \mathbf{B}^H \mathbf{A}^H \end{matrix}}$$

8. 零矩阵

零矩阵 $[0]$ 或 $\mathbf{0}$ 是全部矩阵元为零的矩阵, 例如

$$[0]_{2 \times 3} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad [0]_{2 \times 2} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

9. 矩阵的分块

高阶矩阵的运算十分繁复。有时可把高阶矩阵分块 (partitioning of a matrix) 使高阶矩阵的运算化为低阶矩阵的运算。分块后的矩阵, 可把它的子矩阵 (submatrices) 看作元素那样来进行加减法和乘法的运算。例如三阶矩阵 \mathbf{A} 可以划分四块如下:

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{A}_1 & \mathbf{A}_2 \\ \mathbf{A}_3 & \mathbf{A}_4 \end{bmatrix} \quad (1.1-12)$$

其中

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_1 &= [a_{11}] & \mathbf{A}_2 &= [a_{12} \ a_{13}] \\ \mathbf{A}_3 &= \begin{bmatrix} a_{21} \\ a_{31} \end{bmatrix} & \mathbf{A}_4 &= \begin{bmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \end{aligned}$$

\mathbf{A}_1 , \mathbf{A}_2 , \mathbf{A}_3 和 \mathbf{A}_4 称为 \mathbf{A} 的子矩阵。

如有同阶矩阵 \mathbf{B} , 以同样的方式分块如下:

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{B}_1 & \mathbf{B}_2 \\ \mathbf{B}_3 & \mathbf{B}_4 \end{bmatrix} \quad (1.1-13)$$

其中

$$\begin{aligned} \mathbf{B}_1 &= [b_{11}] & \mathbf{B}_2 &= [b_{12} \ b_{13}] \\ \mathbf{B}_3 &= \begin{bmatrix} b_{21} \\ b_{31} \end{bmatrix} & \mathbf{B}_4 &= \begin{bmatrix} b_{22} & b_{23} \\ b_{32} & b_{33} \end{bmatrix} \end{aligned}$$

则

$$\mathbf{A} + \mathbf{B} = \begin{bmatrix} \mathbf{A}_1 + \mathbf{B}_1 & \mathbf{A}_2 + \mathbf{B}_2 \\ \mathbf{A}_3 + \mathbf{B}_3 & \mathbf{A}_4 + \mathbf{B}_4 \end{bmatrix} \quad (1.1-14)$$

$$\mathbf{AB} = \begin{bmatrix} \mathbf{A}_1 & \mathbf{A}_2 \\ \mathbf{A}_3 & \mathbf{A}_4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{B}_1 & \mathbf{B}_2 \\ \mathbf{B}_3 & \mathbf{B}_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{A}_1\mathbf{B}_1 + \mathbf{A}_2\mathbf{B}_3 & \mathbf{A}_1\mathbf{B}_2 + \mathbf{A}_2\mathbf{B}_4 \\ \mathbf{A}_3\mathbf{B}_1 + \mathbf{A}_4\mathbf{B}_3 & \mathbf{A}_3\mathbf{B}_2 + \mathbf{A}_4\mathbf{B}_4 \end{bmatrix} \quad (1.1-15)$$

(1.1-13) 式的矩阵 \mathbf{B} 也可用另一种方式分块如下:

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{B}_1 \\ \mathbf{B}_2 \end{bmatrix} \quad (1.1-16)$$

其中

$$\mathbf{B}_1 = [b_{11} b_{12} b_{13}] \quad \mathbf{B}_2 = \begin{bmatrix} b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{bmatrix}$$

这样分块后的 \mathbf{B} 和按 (1.1-12) 式分块的 \mathbf{A} 不能相加(因为把子矩阵当作元素看待, 则分块后的 \mathbf{A} 是 2×2 矩阵, 而 \mathbf{B} 是 2×1 矩阵), 但 \mathbf{A} 和 \mathbf{B} 可以相乘

$$\mathbf{AB} = \begin{bmatrix} \mathbf{A}_1 & \mathbf{A}_2 \\ \mathbf{A}_3 & \mathbf{A}_4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{B}_1 \\ \mathbf{B}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{A}_1\mathbf{B}_1 + \mathbf{A}_2\mathbf{B}_2 \\ \mathbf{A}_3\mathbf{B}_1 + \mathbf{A}_4\mathbf{B}_2 \end{bmatrix} \quad (1.1-17)$$

显然, \mathbf{B} 不能从左边乘 \mathbf{A} .

§ 1.2 行矩阵和列矩阵

1. 行矩阵和列矩阵

仅有一行的矩阵称为行矩阵, 例如

$$\mathbf{A} \equiv [a_i] \equiv [a_1 a_2 \cdots a_n] \quad (1.2-1)$$

仅有一列的矩阵称为列矩阵, 例如

$$\mathbf{B} \equiv \{b_j\} \equiv \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{bmatrix} \quad (1.2-2)$$

为书写或印刷节省地位起见, 我们有时把列矩阵横转来写, 但用花括号表示, 或仍用方括号, 但在右上角加上转置符号 T , 即

$$\mathbf{B} \equiv \{b_j\} \equiv \{b_1 b_2 \cdots\} \equiv [b_1 b_2 \cdots b_n]^T = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{bmatrix}$$

2. 行矢和列矢

行矢可用行矩阵表示, 列矢可用列矩阵表示. 因为在 n 维空间的矢量有 n 个分量 $a_1 a_2 \cdots a_n$, 它们正好用一个行矩阵 $[a_i]$ 或列

矩阵 $\{a_i\}$ 表示。如果矢量的分量 a_i 中有复数，则称 $[a_i]$ 为 n 维复矢量。

3. Dirac 符号

Dirac 把行矢叫做左矢(bra vector 或 bra)，以 $\langle |$ 表示之，把列矢叫做右矢(ket vector 或 ket)，以 $| \rangle$ 表示之，左矢和右矢互为转置共轭，例如

$$|\mathbf{X}\rangle = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} \quad \langle \mathbf{Y}| = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} \quad (1.2-3)$$

则

$$\langle \mathbf{X}| = |\mathbf{X}\rangle^H = [x_1^* x_2^* \cdots x_n^*] \quad (1.2-4)$$

4. 矢量的标积和矢量的正交

在 n 维复空间中矢量 \mathbf{X} 与 \mathbf{Y} 的标积定义为

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{X}|\mathbf{Y}\rangle &= \mathbf{X}^H \mathbf{Y} = [x_i^*] \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} \\ &= \sum_{i=1}^n x_i^* y_i = \langle \mathbf{Y}|\mathbf{X}\rangle^H \end{aligned} \quad (1.2-5)$$

左矢和右矢相乘就成为一个括号，事实上 bra 和 ket 两字是 Dirac 创造出来的，就是把 bracket (括号) 拆成两半片。

当 \mathbf{X} 与 \mathbf{Y} 的标积 $\langle \mathbf{X}|\mathbf{Y}\rangle = 0$ 时，称矢量 \mathbf{X} 与 \mathbf{Y} 正交。当一组矢量中任何两个都互相正交时，称为正交矢量组。

5. 矢量的长度或模

当 $\mathbf{Y} = \mathbf{X}$ 时，标积 $\mathbf{X}^H \mathbf{X}$ 的平方根称为矢量 \mathbf{X} 的长度或模 (norm)，以 $\|\mathbf{X}\|$ 表示，即

$$\|\mathbf{X}\| = \sqrt{\mathbf{X}^T \mathbf{X}} = \sqrt{x_1^* x_1 + x_2^* x_2 + \cdots + x_n^* x_n} \quad (1.2-6)$$

长度等于1的矢量称为单位矢量.如有一组矢量 $\mathbf{X}_i (i = 1, 2, \cdots, n)$, 其长度都等于1, 且全部互相正交, 则称为正交归一矢量组.

6. 右矢与左矢的乘积

$$\begin{aligned} |\mathbf{Y}\rangle\langle\mathbf{X}| &= \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_n \end{bmatrix} [x_1^* \ x_2^* \cdots x_n^*] = \begin{bmatrix} y_1 x_1^* & y_1 x_2^* & \cdots & y_1 x_n^* \\ y_2 x_1^* & y_2 x_2^* & \cdots & y_2 x_n^* \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ y_n x_1^* & y_n x_2^* & \cdots & y_n x_n^* \end{bmatrix} \\ &= [y_i x_j]_{n \times n} \end{aligned} \quad (1.2-7)$$

所以 n 维右矢与 n 维左矢的乘积是一个 n 阶方阵, 而左矢与右矢的乘积(即标积)则是一个数.

§ 1.3 方 阵

1. 方阵和对角阵

矩阵的行列数相等者(即 $n = m$), 称为方矩阵或方阵. n 称为方阵的阶.

除对角线上各元素外, 其余都是零的方矩阵称为对角阵, 例如

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= \begin{bmatrix} a_{11} & 0 & 0 \\ 0 & a_{22} & 0 \\ 0 & 0 & a_{33} \end{bmatrix} = [a_{ij} \delta_{ij}] \\ \mathbf{B} &= \begin{bmatrix} b_{11} & 0 & 0 \\ 0 & b_{22} & 0 \\ 0 & 0 & b_{33} \end{bmatrix} = [b_{ij} \delta_{ij}] \end{aligned} \quad (1.3-1)$$

式中 δ_{ij} 称为克罗内克符号 (Kronecker delta), 它的意义是

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0 & (i \neq j) \\ 1 & (i = j) \end{cases} \quad (1.3-2)$$

定理 1 两个同阶对角阵的乘积可以对易, 即

$$\mathbf{AB} = \mathbf{BA} \quad (1.3-3)$$

证明: 当 $i \neq j$ 时, 则

$$(AB)_{ij} = \sum_k a_{ik} b_{kj} = 0 \quad (1.3-4)$$

式中 $(AB)_{ij}$ 表示 **A** 和 **B** 的乘积矩阵的第 i 行第 j 列元素. 在上式右边的加和中, 当 $k = i$ 时, $b_{kj} = 0$; 当 $k = j$ 时, $a_{ik} = 0$; 当 $k =$ 其它值时, $a_{ik} = b_{kj} = 0$, 所以等式 (1.3-4) 成立.

$$\begin{aligned} (AB)_{ii} &= \sum_k a_{ik} b_{ki} = a_{ii} b_{ii} \\ (BA)_{ii} &= \sum_k b_{ik} a_{ki} = b_{ii} a_{ii} = a_{ii} b_{ii} \end{aligned} \quad (1.3-5)$$

$$\therefore \mathbf{AB} = \mathbf{BA}$$

所以 **A** 和 **B** 可以对易, 且其乘积 **AB** 也是对角阵.

2. 三对角阵

除 a_{ii} 和 $b_{i,i \pm 1}$ 各元素外, 其余都是零的矩阵称为三对角阵, 例如

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \times & \times & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \times & \times & \times & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \times & \times & \times & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \times & \times & \times & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \times & \times & \times \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \times & \times \end{bmatrix} \quad (1.3-6)$$

3. 单位矩阵和纯量矩阵

对角线上各元素为 1, 其余均为零的方阵称为单位矩阵 (unit matrix), 以 **I** 或 $[\delta_{ij}]$ 表示, 即

$$\mathbf{I} = [I_{ij}] = [\delta_{ij}] \quad (1.3-7)$$

例如

$$\mathbf{I} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \mathbf{I} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

定理 2 单位矩阵 \mathbf{I} 与同阶方阵 \mathbf{A} 的乘积可以对易,即

$$\mathbf{I}\mathbf{A} = \mathbf{A}\mathbf{I} \quad (1.3-8)$$

定理 3 单位矩阵的任何整数次方等于单位矩阵,即

$$\mathbf{I}^n = \mathbf{I} \quad (1.3-9)$$

纯量矩阵 (scalar matrix) 对角元素为相同的数,其余都是零的方阵称为纯量矩阵,例如

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} k & 0 & 0 \\ 0 & k & 0 \\ 0 & 0 & k \end{bmatrix} = k\mathbf{I} \quad (1.3-10)$$

定理 4 纯量矩阵 \mathbf{S} 和同阶方阵 \mathbf{A} 的乘积可以对易,即

$$\mathbf{S}\mathbf{A} = \mathbf{A}\mathbf{S} \quad (1.3-11)$$

但对角阵与同阶方阵的乘积一般不能对易。

4. Hermite 矩阵

凡方阵 \mathbf{A} 和它的转置共轭矩阵 \mathbf{A}^H 相等者,则称 \mathbf{A} 为 Hermite 对称矩阵 (Hermitian symmetric matrix),简称 Hermite 矩阵,即

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= \mathbf{A}^H \\ a_{ij} &= a_{ji}^* \end{aligned} \quad (1.3-12)$$

例如

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1 & i & e^i \\ -i & 2 & a+i \\ e^{-i} & a-i & 3 \end{bmatrix}$$

就是 Hermite 矩阵。

当 \mathbf{A} 之元素 a_{ij} 全部为实数,且 $a_{ij} = a_{ji}$ 时,则称 \mathbf{A} 为对称矩阵。

5. 方阵的行列式,奇异和非奇异方阵

如

$$\mathbf{A} = [a_{ij}] = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix}$$

则

$$|A| = |a_{ij}| = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix}$$

称为 **A** 的行列式。

方阵 **A** 的行列式 $|A| = 0$ 时, **A** 称为奇异方阵 (singular matrix), $|A| \neq 0$ 时, 称为非奇异方阵 (non-singular matrix)。

只有同阶的方阵才能相乘。

定理 5 两个同阶方阵 **A** 和 **B** 的乘积的行列式等于它们的行列式的乘积, 即

$$|AB| = |A||B| \quad (1.3-13)$$

这是因为矩阵的乘法规则和行列式的乘法规则相同。

6. 方阵的迹

方阵 **A** 的各对角元素之和称为迹 (trace or spur), 以 $\text{Tr}\mathbf{A}$ 或 $\text{Sp}\mathbf{A}$ 表示, 即

$$\boxed{\text{Tr}\mathbf{A} = \text{Sp}\mathbf{A} = \sum_{i=1}^n a_{ii}} \quad (1.3-14)$$

定理 6 几个方阵的乘积之迹, 不因方阵的循环置换而变化, 例如

$$\boxed{\text{Tr}\mathbf{ABC} = \text{Tr}\mathbf{BCA} = \text{Tr}\mathbf{CAB}} \quad (1.3-15)$$

证明: 因

$$\text{Tr}\mathbf{ABC} = \sum_i^n (\mathbf{ABC})_{ii} = \sum_i \sum_j \sum_k a_{ij} b_{jk} c_{ki}$$

$$\text{Tr}\mathbf{BCA} = \sum_j^n (\mathbf{BCA})_{jj} = \sum_j \sum_i \sum_k b_{jk} c_{ki} a_{ij}$$

$$= \sum_j \sum_i \sum_k a_{ij} b_{jk} c_{ki}$$

$$\therefore \text{Tr}\mathbf{ABC} = \text{Tr}\mathbf{BCA}$$

同理可证, 等于 $\text{Tr}\mathbf{CAB}$ 。

7. 方阵之逆

如方阵 \mathbf{A} 为非奇异的, 则可找到另一同阶方阵 \mathbf{A}^{-1} , 使

$$\mathbf{A}\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{A} = \mathbf{I}$$

则 \mathbf{A}^{-1} 称为 \mathbf{A} 的逆矩阵 (inverse matrix) 简称“逆”, 例如

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{bmatrix} \quad \mathbf{A}^{-1} = \begin{bmatrix} -2 & 1 \\ 3/2 & -1/2 \end{bmatrix}$$

则

$$\mathbf{A}\mathbf{A}^{-1} = \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -2 & 1 \\ 3/2 & -1/2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = \mathbf{I}$$

定理 7 方阵 \mathbf{AB} 乘积之逆等于 \mathbf{B} 之逆左乘 \mathbf{A} 之逆, 即

$$(\mathbf{AB})^{-1} = \mathbf{B}^{-1}\mathbf{A}^{-1} \quad (1.3-16)$$

证明: 按逆矩阵的定义

$$(\mathbf{AB})^{-1}(\mathbf{AB}) = \mathbf{I} \quad (1.3-17)$$

而由结合律

$$\begin{aligned} \mathbf{B}^{-1}\mathbf{A}^{-1}(\mathbf{AB}) &= \mathbf{B}^{-1}(\mathbf{A}^{-1}\mathbf{A})\mathbf{B} = \mathbf{B}^{-1}\mathbf{IB} \\ &= \mathbf{IB}^{-1}\mathbf{B} = \mathbf{I} \cdot \mathbf{I} = \mathbf{I} \end{aligned} \quad (1.3-18)$$

(1.3-16) 和 (1.3-17) 两式的右边相等, 所以左边也必须相等, 于是

$$\boxed{(\mathbf{AB})^{-1} = \mathbf{B}^{-1}\mathbf{A}^{-1}}$$

8. 酉阵和正交阵

凡方矩阵的逆矩阵等于转置共轭矩阵的, 称为酉阵或么正矩阵 (unitary matrix), 以 \mathbf{U} 表示之, 即

$$\text{或} \quad \boxed{\begin{aligned} \mathbf{U}^{-1} &= \mathbf{U}^H \\ \mathbf{U}^H\mathbf{U} &= \mathbf{U}^{-1}\mathbf{U} = \mathbf{I} \end{aligned}} \quad (1.3-19)$$

如酉阵的元素都是实数, 则称此酉阵为正交阵 (orthogonal matrix),

例如, (1.1-1) 式的坐标变换关系可以写成矩阵的形式

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \end{bmatrix} \quad (1.3-20)$$

上式中方阵

$$\mathbf{R}(\theta) = \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \quad (1.3-21)$$

表示反时针方向转动 θ 的坐标变换。它的逆变换即顺时针方向转动 θ 或反时针方向转动 $(-\theta)$ ，相应的方阵为

$$\mathbf{R}(-\theta) = \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} = \mathbf{R}(\theta)^T \quad (1.3-22)$$

因为

$$\mathbf{R}(\theta)\mathbf{R}(-\theta) = \mathbf{I}$$

所以

$$\mathbf{R}(-\theta) = \mathbf{R}(\theta)^{-1} \quad (1.3-23)$$

比较 (1.3-21) 和 (1.3-22) 式，可见

$$\mathbf{R}(\theta)^{-1} = \mathbf{R}(\theta)^T \quad (1.3-24)$$

故由定义 (1.3-19)，知 $\mathbf{R}(\theta)$ 为正交阵。

9. 酉阵的性质

定理 8 n 阶酉阵的各行或各列形成一组 n 个正交归一的矢量

证明：

$$\mathbf{U} = \begin{bmatrix} u_{11} & u_{12} & \cdots & u_{1n} \\ u_{21} & u_{22} & \cdots & u_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ u_{n1} & u_{n2} & \cdots & u_{nn} \end{bmatrix} \quad \mathbf{U}^H = \begin{bmatrix} u_{11}^* & u_{21}^* & \cdots & u_{n1}^* \\ u_{12}^* & u_{22}^* & \cdots & u_{n2}^* \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ u_{1n}^* & u_{2n}^* & \cdots & u_{nn}^* \end{bmatrix} \quad (1.3-25)$$

由酉阵的定义 [(1.3-19) 式]，则

$$\mathbf{I} = \mathbf{U}^H \mathbf{U} \quad (1.3-26)$$

展开 (1.3-26) 式，利用矩阵的乘法规则 [(1.1-8) 式] 以及单位矩阵 \mathbf{I} 的定义 [(1.3-7) 式]，得到

$$\delta_{ik} = \sum_{p=1}^n (u_{ip})^H u_{pk} = \sum_{p=1}^n u_{pi}^* u_{pk} \quad (1.3-27)$$

另一方面, 令矢量 \mathbf{U}_j 和 \mathbf{U}_k 分别表示酉阵 \mathbf{U} 的第 j 和 k 列, 即

$$\mathbf{U}_j = \begin{bmatrix} u_{1j} \\ u_{2j} \\ \vdots \\ u_{nj} \end{bmatrix} \quad \mathbf{U}_k = \begin{bmatrix} u_{1k} \\ u_{2k} \\ \vdots \\ u_{nk} \end{bmatrix} \quad (1.3-28)$$

那么, 它们的标积等于 [由 (1.2-5) 式]

$$\langle \mathbf{U}_j | \mathbf{U}_k \rangle = \mathbf{U}_j^H \mathbf{U}_k = \sum_{p=1}^n u_{pj}^* u_{pk} \quad (1.3-29)$$

比较 (1.3-27) 和 (1.3-29) 两式, 得

$$\langle \mathbf{U}_j | \mathbf{U}_k \rangle = \delta_{jk} \quad (1.3-30)$$

所以 $\{\mathbf{U}_j\}$ 是一组正交归一的矢量, 同样可证酉阵的每一行也是一组正交归一的矢量.

定理 9 定理 8 的逆定理也成立, 即由一组 n 个 n 维的正交归一矢量组成的方阵是酉阵. 只要把定理 8 的证明倒推, 就可证明定理 9. 参看 § 1.6-4(1).

定理 10 两个同阶酉阵 \mathbf{U} 和 \mathbf{Y} 的乘积也是一个同阶的酉阵.

证明:

$$(\mathbf{UY})^H = \mathbf{Y}^H \mathbf{U}^H = \mathbf{Y}^{-1} \mathbf{U}^{-1} = (\mathbf{UY})^{-1} \quad (1.3-31)$$

上式中利用了 (1.3-16) 式.

定理 11 酉阵之逆也是酉阵

证明:

$$(\mathbf{U}^{-1})^H = (\mathbf{U}^H)^H = \mathbf{U} = (\mathbf{U}^{-1})^{-1} \quad (1.3-32)$$

10. 准对角方阵

凡方阵的对角线上分布着方块, 其余的元素都等于零的方阵称为准对角方阵或方块因子矩阵. 例如, 下列方阵 \mathbf{A} 就是一个准对角方阵, 它可分为 9 块, 即 $\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \mathbf{A}_3$ 和 6 个零矩阵

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & a_{22} & a_{23} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & a_{32} & a_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & a_{44} & a_{45} & a_{46} \\ 0 & 0 & 0 & a_{54} & a_{55} & a_{56} \\ 0 & 0 & 0 & a_{64} & a_{65} & a_{66} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_1 & 0 & 0 \\ 0 & A_2 & 0 \\ 0 & 0 & A_3 \end{bmatrix}$$

如果 \mathbf{B} 是同阶和同样结构的另一准对角方阵, 即

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} b_{11} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b_{22} & b_{23} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & b_{32} & b_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & b_{44} & b_{45} & b_{46} \\ 0 & 0 & 0 & b_{54} & b_{55} & b_{56} \\ 0 & 0 & 0 & b_{64} & b_{65} & b_{66} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B_1 & 0 & 0 \\ 0 & B_2 & 0 \\ 0 & 0 & B_3 \end{bmatrix}$$

则 \mathbf{A} 和 \mathbf{B} 的乘积 \mathbf{C} 也是同阶同结构的准对角方阵

$$\mathbf{C} = \mathbf{AB} = \begin{bmatrix} C_1 & 0 & 0 \\ 0 & C_2 & 0 \\ 0 & 0 & C_3 \end{bmatrix}$$

且

$$\mathbf{C}_1 = \mathbf{A}_1\mathbf{B}_1, \quad \mathbf{C}_2 = \mathbf{A}_2\mathbf{B}_2, \quad \mathbf{C}_3 = \mathbf{A}_3\mathbf{B}_3 \quad (1.3-33)$$

定理 12 准对角方阵的行列式等于对角线块的行列式之积, 即

$$|\mathbf{A}| = |\mathbf{A}_1| |\mathbf{A}_2| |\mathbf{A}_3| \quad (1.3-34)$$

11. 下三角阵和上三角阵

方阵 \mathbf{A} 的元素 a_{ij} 除 $i \leq j$ 以外都是零, 换句话说, 即对角线

以下各元素都是零的叫做上三角阵或右三角阵,例如

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ 0 & r_{22} & r_{23} \\ 0 & 0 & r_{33} \end{bmatrix}$$

反之,对角线以上各元素都是零的叫做下三角矩阵.

定理 13 下三角阵与同阶下三角阵的乘积也是下三角阵,即

$$\begin{aligned} \mathbf{AB} &= \begin{bmatrix} a_{11} & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ a_{21} & a_{22} & 0 & \cdots & 0 \\ & & \cdots & & \\ a_{n1} & a_{n2} & a_{n3} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_{11} & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ b_{21} & b_{22} & 0 & \cdots & 0 \\ & & \cdots & & \\ b_{n1} & b_{n2} & b_{n3} & \cdots & b_{nn} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} c_{11} & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ c_{21} & c_{22} & 0 & \cdots & 0 \\ & & \cdots & & \\ c_{n1} & c_{n2} & c_{n3} & \cdots & c_{nn} \end{bmatrix} = \mathbf{C} \end{aligned} \quad (1.3-35)$$

证明: 根据矩阵的乘法规则 [(1.1-8) 式], 得

$$c_{ij} = \sum_{p=1}^n a_{ip} b_{pj}$$

因 \mathbf{A} 和 \mathbf{B} 是下三角矩阵, $[a_{ip}]$ 的各元素中只有当 $p \leq i$ 时才不等于零, $[b_{pj}]$ 的各元素只有当 $p \geq j$ 时才不等于零, 因此 (1.1-8) 式加和的上下限应改为

$$c_{ij} = \sum_{p=j}^{p \leq i} a_{ip} b_{pj} \quad (1.3-36)$$

即 c_{ij} 中只有 $i \geq p \geq j$ 时或 $i \geq j$ 的各元素不等于零, 所以 \mathbf{C} 也是下三角阵.

同样, 上三角阵与上三角阵的乘积也是上三角阵.

12. 对称方阵的平方根

定理 14 三角阵 \mathbf{L} 与其转置矩阵 \mathbf{L}^T 的乘积为对称方阵. 例如

$$\mathbf{L}\mathbf{L}^T = \begin{bmatrix} l_{11} & 0 & 0 \\ l_{21} & l_{22} & 0 \\ l_{31} & l_{32} & l_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l_{11} & l_{21} & l_{31} \\ 0 & l_{22} & l_{32} \\ 0 & 0 & l_{33} \end{bmatrix} = \mathbf{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \quad (1.3-37)$$

其中

$$\begin{aligned} a_{11} &= l_{11}^2, & a_{22} &= l_{21}^2 + l_{22}^2, & a_{33} &= l_{31}^2 + l_{32}^2 + l_{33}^2, \\ a_{12} &= l_{11}l_{21} = a_{21}, & a_{13} &= l_{11}l_{31} = a_{31}, \\ a_{23} &= l_{21}l_{31} + l_{22}l_{32} = a_{32} \end{aligned} \quad (1.3-38)$$

$\therefore \mathbf{A}$ 是对称方阵

我们定义 \mathbf{L} 为对称方阵 \mathbf{A} 的平方根, 详见 § 1.4-6.

13. 正定方阵

如有方阵

$$\mathbf{A} = [a_{ij}] = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ & & \cdots & \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix}$$

且满足下列条件

$$a_{11} > 0, \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} > 0, \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} > 0, \cdots, |\mathbf{A}| > 0 \quad (1.3-39)$$

则称 \mathbf{A} 为正定方阵 (positive definite square matrix). 对称方阵满足正定条件的称为对称正定方阵.

14. Jordan 块和 Jordan 标准型

凡上三角阵的对角元素 a_{ii} 等于常数 λ_0 , $a_{i,i+1} = 1$, 其余元素均为零者称为 Jordan 块, 即

$$J_0 = \begin{vmatrix} \lambda_0 & 1 & & 0 \\ & \lambda_0 & 1 & \\ & & \ddots & \ddots \\ 0 & & & \lambda_0 & 1 \\ & & & & \lambda_0 \end{vmatrix}$$

由若干个 Jordan 块组成的准对角方阵称为 Jordan 标准型 (standard form), 例如

$$\begin{bmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 0 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}, \quad \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \begin{bmatrix} i & 1 \\ 0 & i \end{bmatrix}, \quad [4]$$

都是 Jordan 块, 一阶 Jordan 块如 $[\lambda_0]$ 就是一阶方阵, 而

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -i & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -i \end{bmatrix}$$

是一个 Jordan 型矩阵, 它含有三个 Jordan 块, 如虚线所示.

§ 1.4 行列式求值和矩阵求逆

1. 行列式的展开

我们知道三阶行列式可以展开为二阶行列式

$$\begin{aligned} A &= \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = a_{11}A_{11} - a_{12}A_{12} + a_{13}A_{13} \\ &= a_{11}A'_{11} + a_{12}A'_{12} + a_{13}A'_{13} \end{aligned} \quad (1.4-1)$$

上式中

$$A_{11} = \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} \quad A_{12} = \begin{vmatrix} a_{21} & a_{23} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} \quad A_{13} = \begin{vmatrix} a_{21} & a_{22} \\ a_{31} & a_{32} \end{vmatrix}$$

A_{ij} 称为余子式 (minor), 它是矩阵 \mathbf{A} 中把与 a_{ij} 同行和同列的各元素划去后, 余下的矩阵的行列式. $A'_{ij} = (-1)^{i+j}A_{ij}$, 是 a_{ij} 的

代数余子式 (cofactor). 推而广之, 对于 n 阶行列式, 我们有

$$\begin{aligned}
 A &= \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ & & \cdots & \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix} = a_{11}A_{11} - a_{12}A_{12} + a_{13}A_{13} - \cdots \\
 &\quad + (-1)^{1+n}a_{1n}A_{1n} \\
 &= \sum_{i=1}^n (-1)^{1+i}a_{1i}A_{1i} = \sum_{i=1}^n a_{1i}A'_{1i} \quad (1.4-2)
 \end{aligned}$$

这是按第一行的展开式. 事实上按任一行或任一列都可展开, 即

$$\begin{aligned}
 A &= \sum_{j=1}^n (-1)^{1+j}a_{1j}A_{1j} = \sum_{j=1}^n a_{1j}A'_{1j} \quad (i=1, 2, \cdots, n) \\
 &= \sum_{i=1}^n (-1)^{i+1}a_{i1}A_{i1} = \sum_{i=1}^n a_{i1}A'_{i1} \quad (j=1, 2, \cdots, n) \quad (1.4-3)
 \end{aligned}$$

这样依次展开下去, 就可求得行列式的数值.

2. Laplace 展开定理

令 $|A|$ 为 n 阶行列式, $\begin{vmatrix} A & r_1 \cdots r_k \\ p_1 \cdots p_k \end{vmatrix}$ 为 $|A|$ 的 k 阶子行列式, 它是从 $|A|$ 中任意选取 k 行 (序号为 $r_1 \cdots r_k$) 和 k 列 (序号为 $p_1 \cdots p_k$), 位置在这些行和列相交处元素组成的子行列式.

$$\begin{vmatrix} A & r_{k+1} \cdots r_n \\ p_{k+1} \cdots p_n \end{vmatrix} \text{ 为 } \begin{vmatrix} A & r_1 \cdots r_k \\ p_1 \cdots p_k \end{vmatrix} \text{ 的余子式}$$

则 Laplace 展开定理可以写成

$$\begin{aligned}
 |A| &= \sum (-1)^h \begin{vmatrix} A & r_1 \cdots r_k \\ p_1 \cdots p_k \end{vmatrix} \begin{vmatrix} A & r_{k+1} \cdots r_n \\ p_{k+1} \cdots p_n \end{vmatrix} \\
 &= \sum \begin{vmatrix} A & r_1 \cdots r_k \\ p_1 \cdots p_k \end{vmatrix} \begin{vmatrix} A & r_{k+1} \cdots r_n \\ p_{k+1} \cdots p_n \end{vmatrix}
 \end{aligned}$$

其中 $\begin{vmatrix} A & r_{k+1} \cdots r_n \\ p_{k+1} \cdots p_n \end{vmatrix}$ 是 $\begin{vmatrix} A & r_1 \cdots r_k \\ p_1 \cdots p_k \end{vmatrix}$ 的代数余子式

$$\begin{vmatrix} A & r_{k+1} \cdots r_n \\ p_{k+1} \cdots p_n \end{vmatrix} = (-1)^h \begin{vmatrix} A & r_{k+1} \cdots r_n \\ p_{k+1} \cdots p_n \end{vmatrix} \quad (1.4-4)$$

$$h = r_1 + r_2 + \cdots + r_k + p_1 + p_2 + \cdots + p_k$$

Laplace 展开定理可以叙述如下：在 n 阶行列式 A 中，任意选定 k 行(或列)后，则含于这 k 行(或列)中的所有 k 阶子式与其代数余子式的乘积之和恰好等于 A 。

例如

$$A = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} & a_{14} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} & a_{24} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} & a_{34} \\ a_{41} & a_{42} & a_{43} & a_{44} \end{vmatrix}$$

任意选定对第 1, 2 行(即 $r_1 = 1, r_2 = 2$)的 2 阶子式展开，包含第 1, 2 行的 2 阶子式，共有 $\frac{4!}{2!(4-2)!} = 6$ 种可能的排列如下。

$$(1) \quad \begin{vmatrix} A & r_1 r_2 \\ p_1 p_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} A & 12 \\ 12 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix}, \text{ 它的代数余子式为}$$

$$(-1)^{1+2+1+2} \begin{vmatrix} a_{33} & a_{34} \\ a_{43} & a_{44} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{33} & a_{34} \\ a_{43} & a_{44} \end{vmatrix}$$

$$(2) \quad \begin{vmatrix} A & 12 \\ 13 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{13} \\ a_{21} & a_{23} \end{vmatrix}, \text{ 它的代数余子式为}$$

$$(-1)^{1+2+1+3} \begin{vmatrix} a_{32} & a_{34} \\ a_{42} & a_{44} \end{vmatrix} = - \begin{vmatrix} a_{32} & a_{34} \\ a_{42} & a_{44} \end{vmatrix}$$

$$(3) \quad \begin{vmatrix} A & 12 \\ 14 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{14} \\ a_{21} & a_{24} \end{vmatrix}, \text{ 它的代数余子式为}$$

$$(-1)^{1+2+1+4} \begin{vmatrix} a_{32} & a_{33} \\ a_{42} & a_{43} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{32} & a_{33} \\ a_{42} & a_{43} \end{vmatrix}$$

$$(4) \quad \begin{vmatrix} A & 12 \\ & 23 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{12} & a_{13} \\ a_{22} & a_{23} \end{vmatrix}, \text{ 它的代数余子式为}$$

$$(-1)^{1+2+2+3} \begin{vmatrix} a_{31} & a_{34} \\ a_{41} & a_{44} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{31} & a_{34} \\ a_{41} & a_{44} \end{vmatrix}$$

$$(5) \quad \begin{vmatrix} A & 12 \\ & 24 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{12} & a_{14} \\ a_{22} & a_{24} \end{vmatrix}, \text{ 它的代数余子式为}$$

$$(-1)^{1+2+2+4} \begin{vmatrix} a_{31} & a_{33} \\ a_{41} & a_{43} \end{vmatrix} = - \begin{vmatrix} a_{31} & a_{33} \\ a_{41} & a_{43} \end{vmatrix}$$

$$(6) \quad \begin{vmatrix} A & 12 \\ & 34 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{13} & a_{14} \\ a_{23} & a_{24} \end{vmatrix}, \text{ 它的代数余子式为}$$

$$(-1)^{1+2+3+4} \begin{vmatrix} a_{31} & a_{32} \\ a_{41} & a_{42} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{31} & a_{32} \\ a_{41} & a_{42} \end{vmatrix}$$

所以

$$\begin{aligned} |A| &= \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_{33} & a_{34} \\ a_{43} & a_{44} \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} a_{11} & a_{13} \\ a_{21} & a_{23} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_{32} & a_{34} \\ a_{42} & a_{44} \end{vmatrix} \\ &+ \begin{vmatrix} a_{11} & a_{14} \\ a_{21} & a_{24} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_{32} & a_{33} \\ a_{42} & a_{43} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{12} & a_{13} \\ a_{22} & a_{23} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_{31} & a_{34} \\ a_{41} & a_{44} \end{vmatrix} \\ &- \begin{vmatrix} a_{12} & a_{14} \\ a_{22} & a_{24} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_{31} & a_{33} \\ a_{41} & a_{43} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{13} & a_{14} \\ a_{23} & a_{24} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_{31} & a_{32} \\ a_{41} & a_{42} \end{vmatrix} \end{aligned}$$

在 Laplace 展开式中, 如 $k=1$, 就还原为前节所述按第一行的展开法.

例题 1 用 Laplace 定理展开下列行列式:

$$|A| = \begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -\lambda & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -\lambda & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -\lambda & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -\lambda & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix}$$

按 3×3 子式展开. 3 阶子式都取第 1, 2, 3 行但列数可取

$\frac{6!}{3!3!} = 20$ 种排列方式, 即

123, 124, 125, 126, 134, 135, 136, 145, 146, 156,
234, 235, 236, 245, 246, 256, 345, 346, 356, 456,

但其中只有 123 和 124 两种排列的子式

$$\begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 0 \\ 1 & -\lambda & 1 \\ 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix} \quad \text{和} \quad \begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 0 \\ 1 & -\lambda & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{vmatrix}$$

和它们相应的代数余子式

$$\begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 0 \\ 1 & -\lambda & 1 \\ 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix} \quad \text{和} \quad - \begin{vmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & -\lambda & 1 \\ 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix}$$

的乘积不等于零. 其余 18 种排列的子式及其余子式的乘积都等于零. 所以

$$\begin{aligned} |A| &= \begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 0 \\ 1 & -\lambda & 1 \\ 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix} \begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 0 \\ 1 & -\lambda & 1 \\ 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix} \\ &\quad - \begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 0 \\ 1 & -\lambda & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 0 & -\lambda & 1 \\ 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix} \\ &= \begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 0 \\ 1 & -\lambda & 1 \\ 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix}^2 - \begin{vmatrix} -\lambda & 1 \\ 1 & -\lambda \end{vmatrix}^2 \\ &= [-\lambda(\lambda^2 - 1) + \lambda]^2 - (\lambda^2 - 1)^2 \\ &= \lambda^6 - 5\lambda^4 + 6\lambda^2 - 1 \end{aligned}$$

3. 三角阵的行列式

定理 1 三角阵的行列式等于它的对角元素的乘积.

证明: 设

$$|L| = \begin{vmatrix} l_{11} & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ l_{21} & l_{22} & 0 & \cdots & 0 \\ & & \cdots & & \\ l_{n1} & l_{n2} & l_{n3} & \cdots & l_{nn} \end{vmatrix}$$

为三角阵 L 的行列式, 用 Laplace 展开法, 按第 1 行展开, 因第 1 行除 l_{11} 外都是零, 所以

$$|L| = l_{11} \begin{vmatrix} l_{22} & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ l_{32} & l_{33} & 0 & \cdots & 0 \\ & & \cdots & & \\ l_{n2} & l_{n3} & l_{n4} & \cdots & l_{nn} \end{vmatrix}$$

重复以上展开, 最后得到

$$|L| = \prod_{i=1}^n l_{ii} \quad (1.4-5)$$

由此可见三角阵行列式的求值是十分简便的。如果我们能把一般 n 阶方阵的行列式转化为三角阵的行列式, 那么求值问题就很简便了。

4. 行列式的初等变换及其性质

对于行列式我们可以进行下述变换, 这些变换叫做初等变换。在初等变换过程中对行列式产生的影响可以小结如下:

(1) 行列互换行列式不变。

(2) 以一数乘行列式的一行或一列等于用这个数乘此行列式, 换句话说, 一行或一列的公因子可以提出去。如果行列式中一行或一列为零, 那么行列式为零。

(3) 对换行列式中两行或两列的位置, 行列式反号。由此可见, 行列式中如有两行或两列相同或成比例, 那么行列式为零。

(4) 把一行(或列)的倍数加到另一行(或列), 行列式不变。

5. 利用三角化求行列式的值

根据上面的结论, 我们可以把行列式 $|A|$ 经过一系列初等变

换转化为三角阵行列式 $|L|$ ，然后由 (1.4-5) 式求值。现在举例说明如下：

例题 2

计算

$$\begin{vmatrix} -2 & 5 & -1 & 3 \\ 1 & -9 & 13 & 7 \\ 3 & -1 & 5 & -5 \\ 2 & 8 & -7 & -10 \end{vmatrix}$$

解

$$\begin{aligned} & \begin{vmatrix} -2 & 5 & -1 & 3 \\ 1 & -9 & 13 & 7 \\ 3 & -1 & 5 & -5 \\ 2 & 8 & -7 & -10 \end{vmatrix} = - \begin{vmatrix} 1 & -9 & 13 & 7 \\ -2 & 5 & -1 & 3 \\ 3 & -1 & 5 & -5 \\ 2 & 8 & -7 & -10 \end{vmatrix} \\ & = - \begin{vmatrix} 1 & -9 & 13 & 7 \\ 0 & -13 & 25 & 17 \\ 0 & 26 & -34 & -26 \\ 0 & 26 & -33 & -24 \end{vmatrix} = - \begin{vmatrix} 1 & -9 & 13 & 7 \\ 0 & -13 & 25 & 17 \\ 0 & 0 & 16 & 8 \\ 0 & 0 & 17 & 10 \end{vmatrix} \\ & = - \begin{vmatrix} 1 & -9 & 13 & 7 \\ 0 & -13 & 25 & 17 \\ 0 & 0 & 16 & 8 \\ 0 & 0 & 0 & 3/2 \end{vmatrix} \\ & = -(-13)(16)(3/2) = 312 \end{aligned}$$

这里第一步是互换第 1, 2 两行，以下都是把一行的倍数加到另一行以达到消去的目的。

当 n 比较大的时候，这一方法要比 Laplace 展开法简便得多，同时这一方法很容易在计算机上实现。

6. 对称正定方阵的平方根

行列式求值的第三个也是更有效的方法是平方根法。它只适用于对称正定方阵的行列式。在本节中先讨论平方根求法，下节

中再讨论平方根法求行列式之值。

在 § 1.3-12 中, 我们已经提到三角阵 \mathbf{L} 与 \mathbf{L}^T 的乘积是对称方阵。如果再加上正定的条件, 它的逆定理也是成立的。

如果 \mathbf{A} 为对称正定方阵, 则 \mathbf{A} 可分解为下式:

$$\mathbf{A} = \mathbf{L}\mathbf{L}^T \quad (1.4-6)$$

式中 \mathbf{L} 为实非奇异下三角阵, 且如 \mathbf{L} 的对角元素都取正值, 那么这种分解是唯一的。我们称 \mathbf{L} 为方阵的平方根。

例如, 对于二阶对称正定方阵 \mathbf{A}

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= \begin{bmatrix} a_{11} & a_{21} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix} = \mathbf{L}\mathbf{L}^T = \begin{bmatrix} l_{11} & 0 \\ l_{21} & l_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l_{11} & l_{21} \\ 0 & l_{22} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} l_{11}^2 & l_{11}l_{21} \\ l_{11}l_{21} & l_{21}^2 + l_{22}^2 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

即

$$a_{11} = l_{11}^2, \quad a_{21} = l_{11}l_{21}, \quad a_{22} = l_{21}^2 + l_{22}^2$$

$$\therefore l_{11} = \sqrt{a_{11}}, \quad l_{21} = a_{21}/\sqrt{a_{11}},$$

$$l_{22} = \sqrt{a_{22} - a_{21}^2/a_{11}} \quad (1.4-7)$$

为了 l_{ii} 是实数, 所以方阵 \mathbf{A} 必须满足正定条件, 即

$$a_{11} > 0, a_{22} > a_{21}^2/a_{11}$$

推而广之, 对于 n 阶对称正定方阵 $[a_{ij}]$, 我们有

$$\begin{aligned} \mathbf{A} &= \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ & & \cdots & \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix} = \mathbf{L}\mathbf{L}^T \\ &= \begin{bmatrix} l_{11} & & & 0 \\ l_{21} & l_{22} & & \\ & & \cdots & \\ l_{n1} & l_{n2} & \cdots & l_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} l_{11} & l_{21} & \cdots & l_{n1} \\ & l_{22} & \cdots & l_{n2} \\ & & \cdots & \\ 0 & & & l_{nn} \end{bmatrix} \quad (1.4-8) \end{aligned}$$

其中

$$a_{ij} = a_{ji}$$

所以

$$a_{ij} = l_{i1}l_{j1} + l_{i2}l_{j2} + \cdots + l_{ij}l_{ji} = \sum_{k=1}^j l_{ik}l_{jk} \quad (i > j)$$

$$a_{ii} = l_{i1}^2 + l_{i2}^2 + \cdots + l_{ii}^2 = \sum_{k=1}^i l_{ik}^2 \quad (i = j)$$

由此可得出递推公式

$$\begin{aligned} l_{11} &= \sqrt{a_{11}} \\ l_{i1} &= a_{i1}/l_{11} = a_{i1}/\sqrt{a_{11}} \\ l_{ii} &= \sqrt{a_{ii} - \sum_{k=1}^{i-1} l_{ik}^2} \quad (i > 1) \\ l_{ij} &= \left(a_{ij} - \sum_{k=1}^{j-1} l_{ik}l_{jk} \right) / l_{ji} \quad (j = 1, 2, \cdots, i-1) \\ l_{ij} &= 0 \quad (i < j) \end{aligned} \quad (1.4-9)$$

利用递推公式可以求出矩阵 \mathbf{L} 的所有元素 l_{ij} , 例如

$$\begin{aligned} l_{11} &= \sqrt{a_{11}} \\ l_{21} &= a_{21}/l_{11} \\ l_{22} &= \sqrt{a_{22} - l_{21}^2} \\ l_{31} &= a_{31}/l_{11} \\ l_{32} &= (a_{32} - l_{31}l_{21})/l_{22} \\ l_{33} &= \sqrt{a_{33} - l_{31}^2 - l_{32}^2} \\ l_{41} &= a_{41}/l_{11} \\ l_{42} &= (a_{42} - l_{41}l_{21})/l_{22} \\ l_{43} &= (a_{43} - l_{41}l_{31} - l_{42}l_{32})/l_{33} \\ l_{44} &= \sqrt{a_{44} - l_{41}^2 - l_{42}^2 - l_{43}^2} \\ &\cdots \end{aligned} \quad (1.4-10)$$

7. 平方根法求对称正定方阵的行列式之值

将对称正定方阵 \mathbf{A} 分解为

$$\mathbf{A} = \mathbf{L}\mathbf{L}^T$$

则

$$|A| = |L||L^T| = \left(\prod_{i=1}^n l_{ii}\right)^2 \quad (1.4-11)$$

例题 3

求 $|A| = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 5 & 3 \\ 1 & 3 & 11 \end{vmatrix}$

解 先求方阵 \mathbf{A} 的平方根 \mathbf{L} 的各元素. 由 (1.4-10) 式

$$l_{11} = \sqrt{a_{11}} = 1$$

$$l_{21} = a_{21}/l_{11} = 1$$

$$l_{22} = \sqrt{a_{22} - l_{21}^2} = \sqrt{5 - 1} = 2$$

$$l_{31} = a_{31}/l_{11} = 1$$

$$l_{32} = (a_{32} - l_{31}l_{21})/l_{22} = (3 - 1)/2 = 1$$

$$l_{33} = \sqrt{a_{33} - l_{31}^2 - l_{32}^2} = \sqrt{11 - 1 - 1} = 3$$

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 5 & 3 \\ 1 & 3 & 11 \end{bmatrix} = \mathbf{L}\mathbf{L}^T = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ 1 & 1 & 3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 0 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 3 \end{bmatrix}$$

由 (1.4-11 式)

$$\begin{aligned} |A| &= \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 5 & 3 \\ 1 & 3 & 11 \end{vmatrix} = \left(\prod_{i=1}^3 l_{ii}\right)^2 \\ &= (l_{11}l_{22}l_{33})^2 = (1 \times 2 \times 3)^2 = 36 \end{aligned}$$

8. 平方根法求方阵之逆

如 \mathbf{A} 为对称正定方阵, 则

$$\mathbf{A} = \mathbf{L}\mathbf{L}^T$$

所以

$$\mathbf{A}^{-1} = (\mathbf{L}^T)^{-1}(\mathbf{L}^{-1}) \quad (1.4-12)$$

这样使方阵的求逆简化为三角阵 \mathbf{L} 的求逆。

Cholesky 证明, 下三角阵 \mathbf{L} 的逆矩阵也是一个下三角阵, 令它为 \mathbf{P} , 则

$$\mathbf{LP} = \mathbf{LL}^{-1} = \mathbf{I} \quad (1.4-13)$$

例如, 当 $n = 3$ 时, 则

$$\begin{aligned} \mathbf{LP} &= \begin{bmatrix} l_{11} & 0 & 0 \\ l_{21} & l_{22} & 0 \\ l_{31} & l_{32} & l_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_{11} & 0 & 0 \\ p_{21} & p_{22} & 0 \\ p_{31} & p_{32} & p_{33} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} l_{11}p_{11} & 0 & 0 \\ l_{21}p_{11} + l_{22}p_{21} & l_{22}p_{22} & 0 \\ l_{31}p_{11} + l_{32}p_{21} + l_{33}p_{31} & l_{32}p_{22} + l_{33}p_{31} & l_{33}p_{33} \end{bmatrix} \\ &= \mathbf{I} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} p_{11} &= 1/l_{11}, \quad p_{22} = 1/l_{22}, \quad p_{33} = 1/l_{33}, \quad p_{21} = -l_{21}p_{11}/l_{22}, \\ p_{31} &= -(l_{31}p_{11} + l_{32}p_{21})/l_{33}, \quad p_{32} = -l_{32}p_{22}/l_{33} \end{aligned} \quad (1.4-14)$$

当阶数为 n 时, 可用下列递推公式计算:

$$\begin{aligned} p_{ii} &= 1/l_{ii} \quad i=j \\ p_{ij} &= -\sum_{k=j}^{i-1} l_{ik}p_{kj}/l_{ii}, \quad i > j \end{aligned} \quad (1.4-15)$$

求得 \mathbf{L} 的逆矩阵 $\mathbf{L}^{-1} = \mathbf{P}$ 后, 又因 $(\mathbf{L}^T)^{-1} = (\mathbf{L}^{-1})^T = \mathbf{P}^T$

所以

$$\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{P}^T\mathbf{P} \quad (1.4-16)$$

例题 4

求例题 3 中方阵 \mathbf{A} 的逆矩阵

解 在例题 3 中已求得 \mathbf{A} 的平方根 \mathbf{L} 等于

$$\mathbf{L} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 0 \\ 1 & 1 & 3 \end{bmatrix}$$

由 (1.4-14) 式求三角阵 \mathbf{L} 之逆 \mathbf{P}

$$p_{11} = 1/l_{11} = 1$$

$$p_{22} = 1/l_{22} = 1/2$$

$$p_{33} = 1/l_{33} = 1/3$$

$$p_{21} = -l_{21}p_{11}/l_{22} = -1/2$$

$$p_{31} = -(l_{31}p_{11} + l_{32}p_{21})/l_{33} = -(1 - \frac{1}{2})/3 = -\frac{1}{6}$$

$$p_{32} = -l_{32}p_{22}/l_{33} = -\frac{1}{6}$$

$$\therefore \mathbf{P} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ -\frac{1}{6} & -\frac{1}{6} & \frac{1}{3} \end{bmatrix}$$

$$\therefore \mathbf{A}^{-1} = \mathbf{P}^T \mathbf{P} = \begin{bmatrix} 1 & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{6} \\ 0 & \frac{1}{2} & -\frac{1}{6} \\ 0 & 0 & \frac{1}{3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ -\frac{1}{6} & -\frac{1}{6} & \frac{1}{3} \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} \frac{23}{18} & -\frac{4}{18} & -\frac{1}{18} \\ -\frac{4}{18} & \frac{5}{18} & -\frac{1}{18} \\ -\frac{1}{18} & -\frac{1}{18} & \frac{1}{9} \end{bmatrix}$$

9. 解方程组法求方阵之逆

例题 5

求方阵 \mathbf{A} 之逆

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

解 这是一个对称方阵, 但正定条件 (1.3-39) 式不满足, 因

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} = -1$$

所以不能用平方根法求逆。但可用其它方法求逆。

假定矩阵 \mathbf{X} 为 \mathbf{A} 的逆矩阵, 则

$$\mathbf{AX} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & x_{13} \\ x_{21} & x_{22} & x_{23} \\ x_{31} & x_{32} & x_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \mathbf{I} \quad (1.4-17)$$

(1.4-17) 式包含 9 个方程, 即

$$\begin{array}{rcll} & & k=1 & k=2 & k=3 \\ x_{1k} + x_{2k} & = & 1 & 0 & 0 & (1) \end{array}$$

$$x_{1k} + x_{3k} = 0 \quad 1 \quad 0 \quad (2)$$

$$x_{2k} + x_{3k} = 0 \quad 0 \quad 1 \quad (3)$$

$$(2) - (3) \quad x_{1k} - x_{2k} = 0 \quad 1 \quad -1 \quad (4)$$

$$\frac{(1) + (4)}{2} \quad x_{1k} = \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} \quad (5)$$

$$(5) - (4) \quad x_{2k} = \frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad (6)$$

$$(3) - (6) \quad x_{3k} = -\frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad (7)$$

$$\therefore \mathbf{A}^{-1} = \mathbf{X} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

这一求逆的方法, 对于阶数不高的矩阵, 还是简单易行的。

10. 伴随矩阵

例如,有一个三阶方阵

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix}$$

它的每一个矩阵元 a_{ij} 都有一个对应的代数余子式 $|A_{ij}|'$ (参见 § 1.4-1), 例如

$$|A_{11}|' = \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}, \quad |A_{12}|' = - \begin{vmatrix} a_{21} & a_{23} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix}, \dots$$

用这些代数余子式组成一个新矩阵如下:

$$\begin{bmatrix} A'_{11} & A'_{12} & A'_{13} \\ A'_{21} & A'_{22} & A'_{23} \\ A'_{31} & A'_{32} & A'_{33} \end{bmatrix}$$

注意,每相邻元素之间变号. 这一新矩阵叫做“矩阵元的代数余子式的矩阵”, 它的转置矩阵叫做原方阵 \mathbf{A} 的伴随矩阵 (classical adjoint of a square matrix), 并以符号 $\text{adj}\mathbf{A}$ 表示之, 即

$$\text{adj}\mathbf{A} = \begin{bmatrix} A'_{11} & A'_{21} & A'_{31} \\ A'_{12} & A'_{22} & A'_{32} \\ A'_{13} & A'_{23} & A'_{33} \end{bmatrix} \quad (1.4-18)$$

11. 伴随矩阵法求方阵之逆

定理 2 非奇异方阵 \mathbf{A} 之逆等于它的伴随矩阵被 \mathbf{A} 的行列式所除, 即

$$\mathbf{A}^{-1} = \frac{\text{adj}\mathbf{A}}{|\mathbf{A}|} \quad (1.4-19)$$

证明从略. 利用这一定理求逆可适用于非对称方阵.

例题 6

求下列方阵 \mathbf{A} 之逆:

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 2 & 0 & 1 \\ -1 & 3 & 2 \\ 4 & 2 & -1 \end{bmatrix}$$

解 \mathbf{A} 的矩阵元的代数余子式的矩阵为

$$\begin{aligned} & \begin{bmatrix} \begin{vmatrix} 3 & 2 \\ 2 & -1 \end{vmatrix} & -\begin{vmatrix} -1 & 2 \\ 4 & -1 \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} -1 & 3 \\ 4 & 2 \end{vmatrix} \\ -\begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 2 & -1 \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} 2 & 1 \\ 4 & -1 \end{vmatrix} & -\begin{vmatrix} 2 & 0 \\ 4 & 2 \end{vmatrix} \\ \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 3 & 2 \end{vmatrix} & -\begin{vmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 2 \end{vmatrix} & \begin{vmatrix} 2 & 0 \\ -1 & 3 \end{vmatrix} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} -7 & 7 & -14 \\ 2 & -6 & -4 \\ -3 & -5 & 6 \end{bmatrix} \\ \therefore \operatorname{adj} \mathbf{A} &= \begin{bmatrix} -7 & 2 & -3 \\ 7 & -6 & -5 \\ -14 & -4 & 6 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

又

$$\begin{aligned} |\mathbf{A}| &= \begin{vmatrix} 2 & 0 & 1 \\ -1 & 3 & 2 \\ 4 & 2 & -1 \end{vmatrix} = 2 \begin{vmatrix} 3 & 2 \\ 2 & -1 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} -1 & 3 \\ 4 & 2 \end{vmatrix} \\ &= -14 - 14 = -28 \end{aligned}$$

$$\therefore \mathbf{A}^{-1} = \frac{\operatorname{adj} \mathbf{A}}{|\mathbf{A}|} = \frac{1}{-28} \begin{bmatrix} 7 & -2 & 3 \\ -7 & 6 & 5 \\ 14 & 4 & -6 \end{bmatrix}$$

我们可以核对 $\mathbf{A}\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{I}$.

用伴随矩阵法求逆,当阶数高时,计算量很大. 此外还可用 Cayley-Hamilton 定理求逆,这一方法很容易在计算机上程序化. 参见 § 1.6-2.

§ 1.5 线性代数方程组求解

1. 线性代数方程组的矩阵表示

线性代数方程组

$$\begin{aligned}a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \cdots + a_{1n}x_n &= b_1 \\a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \cdots + a_{2n}x_n &= b_2 \\&\vdots \\a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \cdots + a_{nn}x_n &= b_n\end{aligned}\quad (1.5-1)$$

可以写成矩阵形式

$$\mathbf{A}\mathbf{X} = \mathbf{b} \quad (1.5-2)$$

其中 \mathbf{A} 称为 n 阶系数矩阵 $[a_{ij}]$, $\mathbf{X} = [x_1 x_2 \cdots x_n]^T$ 称为解矢量, $\mathbf{b} = [b_1 b_2 \cdots b_n]^T$ 称为右端列矢.

2. 用 Cramer 法则求解线性代数方程组

定理: 如果线性代数方程组 (1.3-1) 式的系数矩阵 \mathbf{A} 的行列式

$$\Delta \equiv |\mathbf{A}| \neq 0 \quad (1.5-3)$$

那么线性方程组 (1.3-1) 有解, 并且解是唯一的, 解的表示式如下:

$$x_1 = \Delta_1/\Delta, \quad x_2 = \Delta_2/\Delta, \quad \cdots, \quad x_i = \Delta_i/\Delta \quad (i = 1, 2, \cdots, n) \quad (1.5-4)$$

其中 Δ_i 是把矩阵 \mathbf{A} 中第 i 列换成方程组的常数项 b_1, b_2, \cdots, b_n (即右端列矢) 所成的矩阵的行列式, 即

$$\Delta_i = \begin{vmatrix} a_{11} \cdots a_{1i-1} & b_1 & a_{1i+1} \cdots a_{1n} \\ a_{21} \cdots a_{2i-1} & b_2 & a_{2i+1} \cdots a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ a_{n1} \cdots a_{ni-1} & b_n & a_{ni+1} \cdots a_{nn} \end{vmatrix} \quad (i = 1, 2, \cdots, n) \quad (1.5-5)$$

这一定理通常称为 Cramer 法则. 用 Cramer 法则解一个含有 n 个未知量的线性方程组需要计算 $(n+1)$ 个 n 阶行列式之值,

计算量是很大的,所以当 $n > 4$ 时,很少采用。

3. Gauss 消元法解线性代数方程组

线性代数方程组最古老的解法就是 Gauss 消元法,它适用于阶数不高的线性方程组,如果阶数很高则应采用其它效能更高的解法。现将方法概要介绍如下:

(1) 记

$$\mathbf{A}^{(0)} = \mathbf{A}, \quad \mathbf{b}^{(0)} = \mathbf{b}$$

即

$$[a_{ij}]^{(0)} = [a_{ij}], \quad [b_i]^{(0)} = [b_i]$$

(2) 把方阵 \mathbf{A} 与列矩阵 \mathbf{b} 写在一起,形成一个 $(n+1) \times n$ 的新矩阵 $[\mathbf{A}^{(0)}\mathbf{b}^{(0)}]$, 称为 \mathbf{A} 的增广矩阵,即

$$[\mathbf{A}^{(0)}\mathbf{b}^{(0)}] = \begin{bmatrix} a_{11}^{(0)} & a_{12}^{(0)} & \cdots & a_{1n}^{(0)} & b_1^{(0)} \\ a_{21}^{(0)} & a_{22}^{(0)} & \cdots & a_{2n}^{(0)} & b_2^{(0)} \\ & & \cdots & & \\ a_{n1}^{(0)} & a_{n2}^{(0)} & \cdots & a_{nn}^{(0)} & b_n^{(0)} \end{bmatrix} \quad (1.5-6)$$

(3) 对增广矩阵的第 1 行元素除以 $a_{11}^{(0)}$, 然后用第 i 行元素 ($i = 2, 3, \cdots, n$) 减去第 1 行相应元素的 $a_{i1}^{(0)}$ 倍, 即作以下计算:

$$\begin{aligned} a_{ij}^{(1)} &= a_{ij}^{(0)} / a_{11}^{(0)} \quad (j = 2, \cdots, n) \\ b_1^{(1)} &= b_1^{(0)} / a_{11}^{(0)} \\ a_{ij}^{(1)} &= a_{ij}^{(0)} - a_{i1}^{(0)} a_{1j}^{(1)} \quad (i = 2, \cdots, n; j = 1, \cdots, n) \\ b_i^{(1)} &= b_i^{(0)} - a_{i1}^{(0)} b_1^{(1)} \quad (i = 2, \cdots, n) \end{aligned} \quad (1.5-7)$$

于是矩阵 (1.5-6) 化为

$$[\mathbf{A}^{(1)}\mathbf{b}^{(1)}] = \begin{bmatrix} 1 & a_{12}^{(1)} & \cdots & a_{1n}^{(1)} & b_1^{(1)} \\ 0 & a_{22}^{(1)} & \cdots & a_{2n}^{(1)} & b_2^{(1)} \\ & & \cdots & & \\ 0 & a_{n2}^{(1)} & \cdots & a_{nn}^{(1)} & b_n^{(1)} \end{bmatrix} \quad (1.5-8)$$

(4) 同样,对矩阵 (1.5-8) 的第 2 行元素均除以 $a_{22}^{(1)}$ 后,再用

第 i 行 ($i = 3, 4, \dots, n$) 元素减去第 2 行的相应元素的 $a_{i2}^{(1)}$ 倍, 于是矩阵 (1.5-8) 化为

$$[\mathbf{A}^{(2)} \mathbf{b}^{(2)}] = \begin{bmatrix} 1 & a_{12}^{(1)} & a_{13}^{(1)} & \cdots & a_{1n}^{(1)} & b_1^{(1)} \\ 0 & 1 & a_{23}^{(2)} & \cdots & a_{2n}^{(2)} & b_2^{(2)} \\ 0 & 0 & a_{33}^{(2)} & \cdots & a_{3n}^{(2)} & b_3^{(2)} \\ & & & \cdots & & \\ 0 & 0 & a_{n3}^{(2)} & \cdots & a_{nn}^{(2)} & b_n^{(2)} \end{bmatrix} \quad (1.5-9)$$

(5) 按上述消元过程继续下去, 则经过 n 次消元之后, 矩阵 (1.5-6) 式便化为

$$[\mathbf{A}^{(n)} \mathbf{b}^{(n)}] = \begin{bmatrix} 1 & a_{12}^{(1)} & a_{13}^{(1)} & \cdots & a_{1n}^{(1)} & a_{nn}^{(1)} & b_1^{(1)} \\ 0 & 1 & a_{23}^{(2)} & \cdots & a_{2n}^{(2)} & a_{2n}^{(2)} & b_2^{(2)} \\ 0 & 0 & 1 & \cdots & a_{3n}^{(3)} & a_{3n}^{(3)} & b_3^{(3)} \\ & & & \cdots & & & \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 & a_{n-1n}^{(n-1)} & b_{n-1}^{(n-1)} \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 1 & b_n^{(n)} \end{bmatrix} \quad (1.5-10)$$

于是原矩阵 $\mathbf{A}^{(0)} = \mathbf{A}$ 最后化为单位上三角阵 $\mathbf{A}^{(n)}$, 即方程组 (1.5-1) 化为一个三角形方程组。

(6) 由 (1.5-10) 式, 从 $x_n = b_n^{(n)}$ 起, 通过回代过程依次求 $x_{n-1}, x_{n-2}, \dots, x_2, x_1$ 。

例题 7

解方程组

$$\left. \begin{aligned} x_1 - x_2 + x_3 &= -4 \\ 5x_1 - 4x_2 + 3x_3 &= -12 \\ 2x_1 + x_2 + x_3 &= 11 \end{aligned} \right\} \quad (1.5-11)$$

解 把 (1.5-11) 写成矩阵形式

$$\mathbf{AX} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 1 \\ 5 & -4 & 3 \\ 2 & 1 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -4 \\ -12 \\ 11 \end{bmatrix} = \mathbf{b}$$

写出增广矩阵, 逐次进行消元

$$\begin{aligned}\begin{bmatrix} \mathbf{A}^{(0)}\mathbf{b}^{(0)} \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} 1 & -1 & 1 & -4 \\ 5 & -4 & 3 & -12 \\ 2 & 1 & 1 & 11 \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} \mathbf{A}^{(1)}\mathbf{b}^{(1)} \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} 1 & -1 & 1 & -4 \\ 0 & 1 & -2 & 8 \\ 0 & 3 & -1 & 19 \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} \mathbf{A}^{(2)}\mathbf{b}^{(2)} \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} 1 & -1 & 1 & -4 \\ 0 & 1 & -2 & 8 \\ 0 & 0 & 5 & -5 \end{bmatrix}\end{aligned}$$

把最后一个增广矩阵写成方程组形式

$$x_1 - x_2 + x_3 = -4$$

$$x_2 - 2x_3 = 8$$

$$5x_3 = -5$$

因而

$$x_3 = -1$$

$$x_2 = 8 + 2x_3 = 6$$

$$x_1 = -4 + x_2 - x_3 = -4 + 6 + 1 = 3$$

4. 平方根法解线性代数方程组

如有线性方程组

$$\mathbf{AX} = \mathbf{b} \quad (1.5-12)$$

其中 \mathbf{A} 为 n 阶对称正定方阵, 则 \mathbf{A} 可分解为

$$\mathbf{A} = \mathbf{LL}^T \quad (1.5-13)$$

右端 \mathbf{b} 可作变换

$$\mathbf{b} = \mathbf{L}\tilde{\mathbf{b}} \quad (1.5-14)$$

解 (1.5-14) 式, 可得

$$\tilde{b}_i = \left[b_i - \sum_{j=1}^{i-1} l_{ij}\tilde{b}_j \right] / l_{ii} \quad (i = 1, 2, \dots, n, j < i) \quad (1.5-15)$$

例如

$$\begin{aligned}
\tilde{b}_1 &= b_1/l_{11} \\
\tilde{b}_2 &= (b_2 - l_{21}\tilde{b}_1)/l_{22} \\
\tilde{b}_3 &= (b_3 - l_{31}\tilde{b}_1 - l_{32}\tilde{b}_2)/l_{33} \\
\tilde{b}_4 &= (b_4 - l_{41}\tilde{b}_1 - l_{42}\tilde{b}_2 - l_{43}\tilde{b}_3)/l_{44} \\
&\dots
\end{aligned} \tag{1.5-16}$$

分解运算完毕后使方程 (1.5-12) 变为

$$\mathbf{L}\mathbf{L}^T\mathbf{X} = \mathbf{L}\tilde{\mathbf{b}}$$

或

$$\mathbf{L}^T\mathbf{X} = \tilde{\mathbf{b}} \tag{1.5-17}$$

例如, $n = 3$ 时, (1.5-17) 式可以写为

$$\begin{bmatrix} l_{11} & l_{21} & l_{31} \\ 0 & l_{22} & l_{32} \\ 0 & 0 & l_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \tilde{b}_1 \\ \tilde{b}_2 \\ \tilde{b}_3 \end{bmatrix} \tag{1.5-18}$$

解之,即得

$$\begin{aligned}
x_3 &= \tilde{b}_3/l_{33} \\
x_2 &= (\tilde{b}_2 - l_{32}x_3)/l_{22} \\
x_1 &= (\tilde{b}_1 - l_{31}x_3 - l_{21}x_2)/l_{11}
\end{aligned} \tag{1.5-19}$$

所以方程组 (1.5-17) 可用回代法求解, 其一般计算公式如下:

$$x_n = \tilde{b}_n/l_{nn} \tag{1.5-20}$$

$$x_i = \left(\tilde{b}_i - \sum_{j=i+1}^n l_{ij}x_j \right) / l_{ii} \quad (i = n-1, \dots, 2, 1)$$

例题 8

解方程组

$$\begin{cases} x_1 + 4x_2 + 6x_3 = 1 \\ 4x_1 + 20x_2 + 34x_3 = 8 \\ 6x_1 + 34x_2 + 70x_3 = 19 \end{cases} \tag{1.5-21}$$

解 第一步: 把方程组写成矩阵形式

$$\mathbf{A}\mathbf{X} = \mathbf{b}$$

其中

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1 & 4 & 6 \\ 4 & 20 & 34 \\ 6 & 34 & 70 \end{bmatrix}, \mathbf{X} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix}, \mathbf{b} = \begin{bmatrix} 1 \\ 8 \\ 19 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{bmatrix}$$

第二步：因为 \mathbf{A} 是对称方阵，且满足正定条件(1.3-26)式，即

$$a_{11} = 1 > 0, \quad \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 4 \\ 4 & 20 \end{vmatrix} = 20 - 16 = 4 > 0$$

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 4 & 6 \\ 4 & 20 & 34 \\ 6 & 34 & 70 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 4 & 6 \\ 0 & 4 & 10 \\ 0 & 10 & 34 \end{vmatrix} \\ = 4 \times 34 - 10 \times 10 = 36 > 0$$

所以 \mathbf{A} 是对称正定方阵，它有平方根 \mathbf{L}

$$\mathbf{L} = \begin{bmatrix} l_{11} & 0 & 0 \\ l_{21} & l_{22} & 0 \\ l_{31} & l_{32} & l_{33} \end{bmatrix}$$

\mathbf{L} 的各元素可由 (1.4-10) 式计算

$$l_{11} = \sqrt{a_{11}} = 1$$

$$l_{21} = a_{21}/l_{11} = 4$$

$$l_{22} = \sqrt{a_{22} - l_{21}^2} = \sqrt{20 - 16} = 2$$

$$l_{31} = a_{31}/l_{11} = 6$$

$$l_{32} = (a_{32} - l_{31}l_{21})/l_{22} = (34 - 6 \times 4)/2 = 5$$

$$l_{33} = \sqrt{a_{33} - l_{31}^2 - l_{32}^2} = \sqrt{70 - 36 - 25} = 3$$

$$\therefore \quad \mathbf{L} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 4 & 2 & 0 \\ 6 & 5 & 3 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{A} = \mathbf{L}\mathbf{L}^T$$

第三步：把右端矢量 \mathbf{b} 分解为

$$\mathbf{b} = \mathbf{L}\tilde{\mathbf{b}}$$

$\tilde{\mathbf{b}}$ 的各元素可由 (1.5-16) 式求得

$$\tilde{b}_1 = b_1/l_{11} = 1/1 = 1$$

$$\tilde{b}_2 = (b_2 - l_{21}\tilde{b}_1)/l_{22} = (8 - 4)/2 = 2$$

$$\tilde{b}_3 = (b_3 - l_{31}\tilde{b}_1 - l_{32}\tilde{b}_2)/l_{33} = (19 - 6 - 5 \times 2)/3 = 1$$

第四步：由(1.5-19)式，得方程组(1.5-21)之解为

$$x_3 = \tilde{b}_3/l_{33} = 1/3$$

$$x_2 = (\tilde{b}_2 - l_{23}x_3)/l_{22} = (2 - 5/3)/2 = 1/6$$

$$x_1 = (\tilde{b}_1 - l_{13}x_3 - l_{12}x_2)/l_{11} = (1 - 2 - 4/6)/1 = -5/3$$

以上解法很便于在计算机上实现。

§ 1.6 本征值和本征矢量的计算

1. 方阵的本征方程、本征值和本征矢量

在用变分法求解 Schrödinger 方程时，经常遇到这样的线性方程组

$$\begin{aligned} a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \cdots + a_{1n}x_n &= \lambda x_1 \\ a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \cdots + a_{2n}x_n &= \lambda x_2 \\ &\dots \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \cdots + a_{nn}x_n &= \lambda x_n \end{aligned} \quad (1.6-1)$$

写成矩阵形式，即

$$\mathbf{A}\mathbf{X} = \lambda\mathbf{X} \quad (1.6-2)$$

(1.6-1) 式也可写为

$$\begin{aligned} (a_{11} - \lambda)x_1 + a_{12}x_2 + \cdots + a_{1n}x_n &= 0 \\ a_{21}x_1 + (a_{22} - \lambda)x_2 + \cdots + a_{2n}x_n &= 0 \\ &\dots \\ a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \cdots + (a_{nn} - \lambda)x_n &= 0 \end{aligned} \quad (1.6-3)$$

写成矩阵形式，即

$$(\mathbf{A} - \lambda\mathbf{I})\mathbf{X} = 0 \quad (1.6-4)$$

因为(1.6-4)式右端列矢等于零，根据 Cramer 法则求解线性方程组的原理，只有当

$$|\mathbf{A} - \lambda\mathbf{I}| = 0 \quad (1.6-5)$$

时，即 λ 采取某些特定的数值时， \mathbf{X} 才有不等于零的解。

我们称矩阵 $\mathbf{K} \equiv \mathbf{A} - \lambda\mathbf{I}$ 为 \mathbf{A} 的本征矩阵。 $|\mathbf{A} - \lambda\mathbf{I}|$ 称为 \mathbf{A} 的本征行列式，把它展开就得到一个 λ 的 n 次多项式

$$P(\lambda) = |A - \lambda I| = (-1)^n (\lambda^n + P_1 \lambda^{n-1} + P_2 \lambda^{n-2} + \cdots + P_n) \quad (1.6-6)$$

$P(\lambda)$ 称为本征多项式。

(1.6-5) 式称为本征方程，它的解 $\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_n$ 称为 \mathbf{A} 的本征值。把每一本征值 λ_i 代入 (1.6-2) 式，得

$$\mathbf{A}\mathbf{X}_i = \lambda_i \mathbf{X}_i \quad (i = 1, 2, \cdots, n) \quad (1.6-7)$$

可求得一个解向量 \mathbf{X}_i 。这样的解向量叫做本征向量。

由本征多项式的定义及根和系数的关系，可知

$$\sum_{i=1}^n \lambda_i = \lambda_1 + \lambda_2 + \cdots + \lambda_n = -P_1 = a_{11} + a_{22} + \cdots + a_{nn} \quad (1.6-8)$$

$$\prod_{i=1}^n \lambda_i = \lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_n = (-1)^n P_n = |A| \quad (1.6-9)$$

式中 P_i 是本征多项式中 λ^{n-i} 项的系数。可以证明 $P_i (i = 1, 2, \cdots, n)$ 是 \mathbf{A} 的所有 i 阶主子式之和乘以 $(-1)^i$ ，例如，当 $n = 3$ 时，则

$$\begin{aligned} P_1 &= -(a_{11} + a_{22} + a_{33}) \\ P_2 &= \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11} & a_{13} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} \\ P_3 &= - \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (1.6-10)$$

主子式是指对角元素 a_{ii} 的子式。

例题 9 丁二烯分子的本征方程

在用 Hückel 简单分子轨道理论处理丁二烯分子时，我们将会遇到这样的线性方程组

$$\begin{cases} x_2 = \lambda x_1 \\ x_1 + x_3 = \lambda x_2 \\ x_2 + x_4 = \lambda x_3 \\ x_3 = \lambda x_4 \end{cases} \quad (1.6-11)$$

这里我们暂不讨论这组方程如何得来的物理过程，而着重讨论这

组方程的数学解法。把 (1.6-11) 式写成矩阵形式

$$\mathbf{A}\mathbf{X} = \lambda\mathbf{X} \quad (1.6-12)$$

或

$$(\mathbf{A} - \lambda\mathbf{I})\mathbf{X} = 0 \quad (1.6-13)$$

其中

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad \mathbf{I} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{bmatrix} \quad (1.6-14)$$

则

$$|\mathbf{A} - \lambda\mathbf{I}| = \begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -\lambda & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -\lambda & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix} \quad (1.6-15)$$

称为 \mathbf{A} 的本征行列式。用 Laplace 定理按 2 阶子式展开 (1.6-15) 式, 就得到本征多项式 $P(\lambda)$ 和本征方程 $P(\lambda) = 0$,

$$\begin{aligned} P(\lambda) = |\mathbf{A} - \lambda\mathbf{I}| &= \begin{vmatrix} -\lambda & 1 \\ 1 & -\lambda \end{vmatrix}^2 - \begin{vmatrix} -\lambda & 0 \\ 1 & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 0 & -\lambda \end{vmatrix} \\ &= (\lambda^2 - 1)^2 - \lambda^2 = \lambda^4 - 3\lambda^2 + 1 = 0 \end{aligned} \quad (1.6-16)$$

解方程 (1.6-16), 得

$$\lambda^2 = \frac{1}{2}(3 \pm \sqrt{5})$$

$$\lambda = \pm \sqrt{\frac{3 \pm \sqrt{5}}{2}}$$

即 $\lambda_1 = 1.618$, $\lambda_2 = 0.618$, $\lambda_3 = -0.618$, $\lambda_4 = -1.618$

这 4 个根称为 \mathbf{A} 的本征值,

把 $\lambda_1 = 1.618$ 代入 (1.6-11) 式, 解之, 得

$$\mathbf{X}^{(1)} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.372 \\ 0.602 \\ 0.602 \\ 0.372 \end{bmatrix}$$

同样, 把 $\lambda_2, \lambda_3, \lambda_4$ 代入 (1.6-11) 式, 解之, 得

$$\mathbf{X}^{(2)} = \begin{bmatrix} 0.602 \\ 0.372 \\ -0.372 \\ -0.602 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{X}^{(3)} = \begin{bmatrix} 0.602 \\ -0.372 \\ -0.372 \\ 0.602 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{X}^{(4)} = \begin{bmatrix} 0.372 \\ -0.602 \\ 0.602 \\ -0.372 \end{bmatrix}$$

$\mathbf{X}^{(1)}, \mathbf{X}^{(2)}, \mathbf{X}^{(3)}, \mathbf{X}^{(4)}$ 称为 \mathbf{A} 的本征矢量。以上求本征值和本征矢量的方法十分繁琐, 其它更有效的方法将在 § 1.6-4 中讨论。

2. Cayley-Hamilton 定理及其应用

介绍了方阵的本征方程以后, 我们将引入著名的 Cayley-Hamilton 定理, 任何方阵都满足它本身的本征方程。如 n 阶方阵 \mathbf{A} 的本征多项式为

$$P(\lambda) = a_0 \lambda^n + a_1 \lambda^{n-1} + a_2 \lambda^{n-2} + \cdots + a_{n-1} \lambda + a_n$$

则方阵 \mathbf{A} 满足下列矩阵方程:

$$a_0 \mathbf{A}^n + a_1 \mathbf{A}^{n-1} + a_2 \mathbf{A}^{n-2} + \cdots + a_{n-1} \mathbf{A} + a_n \mathbf{I} = 0 \quad (1.6-17)$$

这就是 Cayley-Hamilton 定理(证明从略)。

用 $a_n^{-1} \mathbf{A}^{-1}$ 乘 (1.6-17) 式的两边, 得

$$a_n^{-1} a_0 \mathbf{A}^{n-1} + a_n^{-1} a_1 \mathbf{A}^{n-2} + \cdots + a_n^{-1} a_{n-1} \mathbf{I} + \mathbf{A}^{-1} = 0$$

移项, 得

$$\mathbf{A}^{-1} = -a_n^{-1} \{a_0 \mathbf{A}^{n-1} + a_1 \mathbf{A}^{n-2} + \cdots + a_{n-1} \mathbf{I}\} \quad (1.6-18)$$

利用 (1.6-18) 式可以求方阵 \mathbf{A} 之逆。

例题 10

利用 Cayley-Hamilton 定理, 试求下列方阵之逆:

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 2 & 0 & 1 \\ -1 & 3 & 2 \\ 4 & 2 & -1 \end{bmatrix}$$

\mathbf{A} 的本征行列式为

$$|A - \lambda I| = \begin{vmatrix} 2 - \lambda & 0 & 1 \\ -1 & 3 - \lambda & 2 \\ 4 & 2 & -1 - \lambda \end{vmatrix}$$

展开后,得本征方程为

$$P(\lambda) = |A - \lambda I| = \lambda^3 - 4\lambda^2 - 7\lambda + 28 = 0$$

根据 Cayley-Hamilton 定理,方阵 \mathbf{A} 满足矩阵方程

$$\mathbf{A}^3 - 4\mathbf{A}^2 - 7\mathbf{A} + 28\mathbf{I} = 0$$

由 (1.6-18) 式,得

$$\begin{aligned} \mathbf{A}^{-1} &= -\frac{1}{28}\{\mathbf{A}^2 - 4\mathbf{A} - 7\mathbf{I}\} \\ &= -\frac{1}{28}\left\{\begin{bmatrix} 2 & 0 & 1 \\ -1 & 3 & 2 \\ 4 & 2 & -1 \end{bmatrix}^2 - 4\begin{bmatrix} 2 & 0 & 1 \\ -1 & 3 & 2 \\ 4 & 2 & -1 \end{bmatrix} - 7\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\right\} \\ &= -\frac{1}{28}\left\{\begin{bmatrix} 8 & 2 & 1 \\ 3 & 13 & 3 \\ 2 & 4 & 9 \end{bmatrix} - 4\begin{bmatrix} 2 & 0 & 1 \\ -1 & 3 & 2 \\ 4 & 2 & -1 \end{bmatrix} - 7\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}\right\} \\ &= -\frac{1}{28}\begin{bmatrix} -7 & 2 & -3 \\ 7 & -6 & -5 \\ -14 & -4 & 6 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

3. 本征矢量的主定理

(1) 主定理的叙述

n 阶 Hermite 方阵具有 n 个正交归一的本征矢量。这条定理在量子化学的线性变分法中经常遇到。为了证明主定理，我们先证明一些辅助定理。

(2) Hermite 方阵的本征值是实数

令 \mathbf{A} 为 Hermite 方阵， \mathbf{X} 是它的本征矢量， λ 是本征值，即

$$\mathbf{A}\mathbf{X} = \lambda\mathbf{X} \quad (1.6-19)$$

对上式两边都取转置共轭，则

$$\mathbf{X}^H \mathbf{A}^H = \mathbf{X}^H \lambda^* = \lambda^* \mathbf{X}^H \quad (1.6-20)$$

又因 \mathbf{A} 是 Hermite 方阵， $\mathbf{A}^H = \mathbf{A}$ ，于是

$$\mathbf{X}^H \mathbf{A} = \lambda^* \mathbf{X}^H \quad (1.6-21)$$

以 \mathbf{X}^H 左乘 (1.6-19) 式两边，得

$$\mathbf{X}^H \mathbf{A} \mathbf{X} = \mathbf{X}^H \lambda \mathbf{X} = \lambda \mathbf{X}^H \mathbf{X} \quad (1.6-22)$$

把 (1.6-21) 式代入 (1.6-22) 式的左边，得

$$\mathbf{X}^H \mathbf{A} \mathbf{X} = \lambda^* \mathbf{X}^H \mathbf{X} \quad (1.6-23)$$

比较 (1.6-22) 和 (1.6-23) 两式的右边，得

$$\lambda = \lambda^* \quad (1.6-24)$$

所以 λ 是实数。(证毕)

(3) 正交定理

Hermite 方阵的不同本征值的本征矢量一定互相正交。用数学式子表达正交定理，即

$$\mathbf{A}\mathbf{X}_1 = \lambda_1 \mathbf{X}_1 \quad (1.6-25)$$

$$\mathbf{A}\mathbf{X}_2 = \lambda_2 \mathbf{X}_2 \quad (1.6-26)$$

且

$$\lambda_1 \neq \lambda_2 \quad (1.6-27)$$

则

$$\langle \mathbf{X}_1 | \mathbf{X}_2 \rangle \equiv \mathbf{X}_1^H \mathbf{X}_2 = 0 \quad (1.6-28)$$

证明：以 \mathbf{X}_2^H 左乘 (1.6-25) 式两边，得

$$\mathbf{X}_2^H \mathbf{A} \mathbf{X}_1 = \mathbf{X}_2^H (\lambda_1 \mathbf{X}_1) = \lambda_1 \mathbf{X}_2^H \mathbf{X}_1 \quad (1.6-29)$$

根据结合律

$$\mathbf{X}_2^H \mathbf{A} \mathbf{X}_1 = (\mathbf{X}_2^H \mathbf{A}) \mathbf{X}_1$$

又由(1.6-21)式

$$\mathbf{X}_2^H \mathbf{A} = \lambda_2^* \mathbf{X}_2^H$$

所以

$$\mathbf{X}_2 \mathbf{A} \mathbf{X}_1 = \lambda_2^* \mathbf{X}_2^H \mathbf{X}_1 = \lambda_2 \mathbf{X}_2^H \mathbf{X}_1 \quad (1.6-30)$$

比较(1.6-29)和(1.6-30)二式,因 $\lambda_1 \neq \lambda_2$,所以

$$\mathbf{X}_2^H \mathbf{X}_1 = 0 \quad (1.6-31)$$

即 \mathbf{X}_2 与 \mathbf{X}_1 正交。

(4) 定理: 如果同一本征值 λ 有 n 个独立本征矢量,那么,它们一定可以线性组合成 n 个正交归一的本征矢量。

证明: 如

$$\mathbf{A} \mathbf{X}_1 = \lambda \mathbf{X}_1$$

$$\mathbf{A} \mathbf{X}_2 = \lambda \mathbf{X}_2$$

\mathbf{X}_1 和 \mathbf{X}_2 是互相独立的,那么,它们的任何线性组合

$$\mathbf{X} = a \mathbf{X}_1 + b \mathbf{X}_2$$

也一定满足

$$\mathbf{A} \mathbf{X} = \lambda \mathbf{X}$$

$$\begin{aligned} \mathbf{A} \mathbf{X} &= \mathbf{A}(a \mathbf{X}_1 + b \mathbf{X}_2) = a \mathbf{A} \mathbf{X}_1 + b \mathbf{A} \mathbf{X}_2 \\ &= a \lambda \mathbf{X}_1 + b \lambda \mathbf{X}_2 = \lambda(a \mathbf{X}_1 + b \mathbf{X}_2) = \lambda \mathbf{X} \end{aligned}$$

考虑一特殊的线性组合

$$\mathbf{X} = a \mathbf{X}_1 + \mathbf{X}_2$$

它和 \mathbf{X}_1 的标积

$$\mathbf{X}_1^H \mathbf{X} = a \mathbf{X}_1^H \mathbf{X}_1 + \mathbf{X}_1^H \mathbf{X}_2$$

如果我们令

$$a = -\frac{\mathbf{X}_1^H \mathbf{X}_2}{\mathbf{X}_1^H \mathbf{X}_1} \quad (1.6-32)$$

则

$$\mathbf{X}_1^H \mathbf{X} = -\mathbf{X}_1^H \mathbf{X}_2 + \mathbf{X}_1^H \mathbf{X}_2 = 0$$

所以新的本征矢量 \mathbf{X} 是与 \mathbf{X}_1 正交的,这一正变化过程可以继续
进行下去,最后得 m 个独立的又互相正交的本征矢量。

(5) 归一化

上面讨论了通过正交化过程,可以得到一组互相正交的矢量 $\hat{\mathbf{X}}_i$ 。如令

$$\mathbf{X}_i = \frac{\hat{\mathbf{X}}_i}{\sqrt{\hat{\mathbf{X}}_i^H \hat{\mathbf{X}}_i}} \quad (1.6-33)$$

即矢量 $\hat{\mathbf{X}}_i$ 被它的长度所除之商, 这样得到的 \mathbf{X}_i 就是单位矢量。这一过程叫做归一化。

上面已经证明, n 阶 Hermite 方阵可以得到一组正交归一的本征矢量。关于本征矢量的数目一定是 n 的证明从略。通过习题 17 和 18 可以在一些特例中验证主定理。

4. Hermite 方阵的对角化——计算本征值和本征矢量的 Jacobi 法

(1) 本征矢量集合的方阵

根据本征矢量的主定理,一个 n 阶的 Hermite 对称方阵 \mathbf{A} , 一定有 n 个互相正交归一的本征矢量 \mathbf{X}_q , 把 n 个正交归一的本征矢量汇集起来,可以组成一个方阵 \mathbf{X}

$$\mathbf{X} = [\mathbf{X}_q] = [\mathbf{X}_1 \cdots \mathbf{X}_q] = [X_{pq}] \Rightarrow \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1n} \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2n} \\ & & \cdots & \\ x_{n1} & x_{n2} & \cdots & x_{nn} \end{bmatrix} \quad (1.6-34)$$

表示本征矢量集合的方阵 \mathbf{X} 是一个酉阵, 现在证明如下: 取 (1.6-34) 式的转置共轭

$$\mathbf{X}^H = [X_{qp}^*] = \begin{bmatrix} x_{11}^* & x_{21}^* & \cdots & x_{n1}^* \\ x_{12}^* & x_{22}^* & \cdots & x_{n2}^* \\ & & \cdots & \\ x_{1n}^* & x_{2n}^* & \cdots & x_{nn}^* \end{bmatrix} \quad (1.6-35)$$

因为本征矢量是正交归一的, 所以 \mathbf{X}^H 和 \mathbf{X} 相乘, 得

$$\mathbf{X}^H \mathbf{X} = \begin{bmatrix} 1 & & & 0 \\ & 1 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & 1 \end{bmatrix} = \mathbf{I} \quad (1.6-36)$$

或

$$\mathbf{X}^H = \mathbf{X}^{-1}$$

即 \mathbf{X} 为酉阵。上述定理就是 § 1.3-9 的定理 9。

(2) Hermite 方阵的对角化

定理: 任何 Hermite 方阵总可以通过酉变换变为实元素的
对角阵。

证明: 相应于 (1.6-2) 式的线性方程组可以写如

$$\mathbf{A}\mathbf{X}_p = \lambda_p \mathbf{X}_p \quad (p = 1, 2, \dots, n) \quad (1.6-37)$$

或

$$\mathbf{A}\mathbf{X} = \mathbf{X}\mathbf{\Lambda} \quad (1.6-38)$$

式中

$$\mathbf{\Lambda} = \begin{bmatrix} \lambda_1 & & 0 \\ & \lambda_2 & \\ 0 & & \ddots \\ & & & \lambda_n \end{bmatrix} \quad (1.6-39)$$

为本征值对角阵。

用 \mathbf{X}^{-1} 左乘 (1.6-38) 式, 注意 \mathbf{X} 为酉阵, 即 $\mathbf{X}^H = \mathbf{X}^{-1}$, 所以

$$\boxed{\mathbf{X}^H \mathbf{A} \mathbf{X} = \mathbf{X}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{X} = \mathbf{X}^{-1} \mathbf{X} \mathbf{\Lambda} = \mathbf{\Lambda}} \quad (1.6-40)$$

上式所示的变换叫做酉变换或么正变换 (unitary transformation)。通过酉变换使对称方阵 \mathbf{A} 变为对角阵的过程叫做对角化。在 § 1.6-1 中介绍的方法是先求本征值 λ_p , 然后计算本征矢量, \mathbf{X}_p , 从而形成酉阵 \mathbf{X} 。这种方法比较繁琐, 对于较高的阶数 n , 计算量很大。下面介绍的 Jacobi 法是先求酉阵 \mathbf{X} , 使 \mathbf{A} 对角化后立刻得到本征值 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ 。

(3) Jacobi 法

如以 2 阶对称方阵 \mathbf{A} 为例, 则 (1.6-40) 式可展开为

$$\begin{aligned} \mathbf{X}^H \mathbf{A} \mathbf{X} &= \begin{bmatrix} x_{11} & x_{21} \\ x_{12} & x_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} \\ x_{21} & x_{22} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{bmatrix} = \mathbf{\Lambda} \end{aligned} \quad (1.6-41)$$

根据 \mathbf{X} 是酉阵的要求, 必须满足

$$\mathbf{X}^T \mathbf{X} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{21} \\ x_{12} & x_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} \\ x_{21} & x_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (1.6-42)$$

即

$$\begin{aligned} x_{11}^2 + x_{21}^2 &= 1 \\ x_{12}^2 + x_{22}^2 &= 1 \\ x_{11}x_{12} + x_{21}x_{22} &= 0 \end{aligned} \quad (1.6-43)$$

这里方程只有三个,尚不能唯一地确定 \mathbf{X} 的 4 个元素。通常令 \mathbf{X} 为 (1.3-21) 式所示的正交旋转阵,即

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} \\ x_{21} & x_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \quad (1.6-44)$$

显然 (1.6-44) 式的各元素满足 (1.6-43) 式。

把 (1.6-44) 式代入 (1.6-42) 式,得

$$\begin{aligned} & \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{12} & a_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta \\ -\sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (1.6-45)$$

按照矩阵乘法规则展开,得

$$\tan 2\theta = \frac{2a_{12}}{a_{22} - a_{11}} \quad (1.6-46)$$

以上讨论的是 2 阶对称方阵对角化的特例。推而广之,对于任何 n 阶对称方阵 $\mathbf{A} = [a_{pq}]$,如欲消去其中某一非对角元素 a_{pq} ,可进行下列正交旋转变换:

$$\mathbf{R}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{R} = \mathbf{A}_1 \quad (1.6-47)$$

式中 $\mathbf{R} = (p, q, \theta)$ 为正交旋转阵,它的元素除了

$$\begin{aligned} R_{pp} &= R_{qq} = \cos \theta \\ R_{pq} &= -R_{qp} = \sin \theta \end{aligned} \quad (1.6-48)$$

外,其余元素与 n 阶单位矩阵相同。角度 θ 可由下式决定:

$$\tan 2\theta = \frac{2a_{pq}}{a_{qq} - a_{pp}} \quad (1.6-49)$$

或

$$\cot 2\theta = \frac{a_{qq} - a_{pp}}{2a_{pq}} \quad (1.6-50)$$

重复上述过程,再消去方阵 \mathbf{A}_1 中的非对角元素,直至完全对角化。这一方法叫做 Jacobi 法。

例题 11

用 Jacobi 法求对称方阵 \mathbf{A} 的本征值及本征矢量。

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 4 & 1 & 1 \\ 1 & 4 & 1 \\ 1 & 1 & 4 \end{bmatrix}$$

解 先消去非对角元素 $a_{21} = 1$, 由 (1.6-50) 式

$$\cot 2\theta = \frac{a_{11} - a_{22}}{2a_{21}} = \frac{4 - 4}{2 \times 1} = 0$$

$$\therefore \theta = \frac{\pi}{4}$$

代入 (1.6-48) 式

$$R_{22} = R_{11} = \cos\theta = \cos(\pi/4) = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

$$R_{21} = -R_{12} = \sin\theta = \sin(\pi/4) = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

所以

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (1.6-51)$$

代入 (1.6-47) 式,得

$$\mathbf{A}_1 = \mathbf{R}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{R} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 4 & 1 & 1 \\ 1 & 4 & 1 \\ 1 & 1 & 4 \end{bmatrix}$$

$$\times \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 5 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 3 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 4 \end{bmatrix} \quad (1.6-52)$$

这样,通过上式所示的酉变换,我们一下子消去了4个非对角元素 a_{21} , a_{12} , a_{32} , a_{23} 。现在再用同样的方法,消去 \mathbf{A}_1 中的非对角元素 a_{31} 。由(1.6-50)式,得

$$\cot 2\theta_1 = \frac{a_{11} - a_{33}}{2a_{31}} = \frac{5 - 4}{2\sqrt{2}} = \frac{1}{2\sqrt{2}}$$

代入(1.6-48)式,经过一些三角函数运算,得

$$\mathbf{R}_1 = \begin{bmatrix} \sqrt{\frac{2}{3}} & 0 & -\sqrt{\frac{1}{3}} \\ 0 & 1 & 0 \\ \sqrt{\frac{1}{3}} & 0 & \sqrt{\frac{2}{3}} \end{bmatrix}$$

于是

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_2 = \mathbf{R}_1^{-1} \mathbf{A}_1 \mathbf{R}_1 &= \begin{bmatrix} \sqrt{\frac{2}{3}} & 0 & \sqrt{\frac{1}{3}} \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sqrt{\frac{1}{3}} & 0 & \sqrt{\frac{2}{3}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 5 & 0 & \sqrt{2} \\ 0 & 3 & 0 \\ \sqrt{2} & 0 & 4 \end{bmatrix} \\ &\times \begin{bmatrix} \sqrt{\frac{2}{3}} & 0 & -\sqrt{\frac{1}{3}} \\ 0 & 1 & 0 \\ \sqrt{\frac{1}{3}} & 0 & \sqrt{\frac{2}{3}} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} 6 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{bmatrix} = \mathbf{A} \quad (1.6-53) \end{aligned}$$

所以 \mathbf{A} 的本征值为 $\lambda_1 = 6, \lambda_2 = 3, \lambda_3 = 3$.

联合 (1.6-52) 和 (1.6-53) 两式, 得

$$\mathbf{A}_2 = \mathbf{R}_1^{-1} \mathbf{A}_1 \mathbf{R}_1 = \mathbf{R}_1^{-1} (\mathbf{R}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{R}) \mathbf{R}_1 = (\mathbf{R} \mathbf{R}_1)^{-1} \mathbf{A} (\mathbf{R} \mathbf{R}_1) = \mathbf{A} \quad (1.6-54)$$

比较 (1.6-41) 和 (1.6-54) 两式, 得

$$\begin{aligned} \mathbf{X} = \mathbf{R} \mathbf{R}_1 &= \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sqrt{\frac{2}{3}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{3}} \\ 0 & 1 & 0 \\ \sqrt{\frac{1}{3}} & 0 & \sqrt{\frac{2}{3}} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & \sqrt{\frac{2}{3}} \end{bmatrix} \end{aligned}$$

所以 \mathbf{A} 的本征矢量即

$$\mathbf{X}_1 = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} \end{bmatrix}, \quad \mathbf{X}_2 = \begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{X}_3 = \begin{bmatrix} -\frac{1}{\sqrt{6}} \\ -\frac{1}{\sqrt{6}} \\ \sqrt{\frac{2}{3}} \end{bmatrix}$$

§ 1.7 线性变换

1. 线性变换的矩阵表示

在量子化学中常常要进行矢量的变换, 亦即把原来一组矢量线性组合为一组新的矢量, 比如一组分子轨道 $\phi_i (i = 1, 2, \dots, n)$ 用一组原子轨道 $\phi_\mu (\mu = 1, 2, \dots, m, m \geq n)$ 的线性组合来表

示,即所谓 LCAO (linear combination of atomic orbitals)

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^m c_{i\mu} \phi_{\mu} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (1.7-1)$$

上式中 $c_{i\mu}$ 称为线性组合系数, 用 (1.7-1) 式所表示的变换叫做线性变换, 把 (1.7-1) 写成矩阵形式

$$\begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \vdots \\ \phi_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1m} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2m} \\ & & \cdots & \\ c_{n1} & c_{n2} & \cdots & c_{nm} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \vdots \\ \phi_m \end{bmatrix} \quad (1.7-2)$$

或简写为

$$\phi = \mathbf{C}\phi \quad (1.7-3)$$

上式中 \mathbf{C} 称为把矢量 ϕ 变为矢量 ϕ 的线性变换矩阵 (transformation matrix)

如果 $m = n$, 则 \mathbf{C} 为方阵, 且如 $|\mathbf{C}| \neq 0$, 此时称线性变换为非奇异的, 则可找到 \mathbf{C} 的逆矩阵 \mathbf{C}^{-1} , 于是

$$\mathbf{C}^{-1}\phi = \mathbf{C}^{-1}\mathbf{C}\phi = \phi \quad (1.7-4)$$

这就是 (1.7-3) 式的逆变换。

量子化学中也有用行矩阵表示矢量 ϕ 和 ϕ 的。在这种表示中, (1.7-1) 至 (1.7-4) 式应写成

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^m \phi_{\mu} c_{\mu i} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (1.7-1')$$

$$[\phi_1 \phi_2 \cdots \phi_n] = [\phi_1 \phi_2 \cdots \phi_m] \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1n} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2n} \\ & & \cdots & \\ c_{m1} & c_{m2} & \cdots & c_{mn} \end{bmatrix} \quad (1.7-2')$$

$$\phi = \phi \mathbf{C} \quad (1.7-3')$$

当 $m = n$, 且 $|\mathbf{C}| \neq 0$ 时, 则

$$\phi \mathbf{C}^{-1} = \phi \mathbf{C} \mathbf{C}^{-1} = \phi \quad (1.7-4')$$

2. 矢量的酉变换

如果线性变换矩阵 \mathbf{C} 为酉阵 \mathbf{U} , 那么 (1.7-3) 式所表示的线性变换就叫做矢量的酉变换 (unitary transformation of vectors). 前面讲到的 (1.6-41) 式所表示的变换是方阵 \mathbf{A} 的酉变换, 它和矢量的酉变换有联系也有区别, 有时文献中把两者都简称酉变换. 又酉变换和么正变换是 unitary transformation 的两种译法, 前者是音译, 后者是意译, 么正即指正交归一.

定理 1 矢量在酉变换下其长度不变.

证明: 如果

$$\phi = \mathbf{U}\phi \quad (1.7-5)$$

则

$$\phi^H \phi = (\phi^H \mathbf{U}^H)(\mathbf{U}\phi) = \phi^H (\mathbf{U}^H \mathbf{U}) \phi = \phi^H \phi \quad (1.7-6)$$

(证毕)

定理 2 两个矢量的标积在酉变换下其值不变, 如

$$\begin{aligned} \phi_1 &= \mathbf{U}\phi_1 \\ \phi_2 &= \mathbf{U}\phi_2 \end{aligned} \quad (1.7-7)$$

则

$$\phi_1^H \phi_2 = (\mathbf{U}\phi_1)^H (\mathbf{U}\phi_2) = \phi_1^H \mathbf{U}^H \mathbf{U} \phi_2 = \phi_1^H \phi_2 \quad (1.7-8)$$

(证毕)

3. 相似变换

设有矩阵方程

$$\mathbf{Y} = \mathbf{D}\mathbf{X} \quad (1.7-9)$$

\mathbf{Y} , \mathbf{X} 为列矢量, \mathbf{D} 为方阵. 如果对 \mathbf{Y} 和 \mathbf{X} 都进行线性变换

$$\phi = \mathbf{Q}\mathbf{Y}, \quad \phi = \mathbf{Q}\mathbf{X}$$

那么矩阵方程 (1.7-9) 就变成

$$\phi = \mathbf{C}\phi \quad (1.7-10)$$

现在问新方阵 \mathbf{C} 和原来的方阵 \mathbf{D} 之间有什么关系呢? 答案是

$$\mathbf{D} = \mathbf{Q}^{-1}\mathbf{C}\mathbf{Q} \text{ 或 } \mathbf{C} = \mathbf{Q}\mathbf{D}\mathbf{Q}^{-1} \quad (1.7-11)$$

证明: 由 $\phi = QY$, 得

$$Y = Q^{-1}\phi = Q^{-1}(C\phi) = Q^{-1}C(QX) = (Q^{-1}CQ)X \\ = DX$$

$$\therefore D = Q^{-1}CQ$$

以 Q 左乘上式的两边, 再以 Q^{-1} 右乘所得等式的两边, 得

$$QDQ^{-1} = QQ^{-1}CQQ^{-1} = C \quad (\text{证毕})$$

通过 (1.7-11) 式把 C 变为 D 或 D 变为 C 的变换叫做相似变换 (similarity transformation), D 与 C 称为相似矩阵. 相似变换中如 Q 为酉阵, 则称为酉变换, 这在讲到 (1.6-41) 式时已提到. 显然酉变换是相似变换的特例.

定理 3 方阵的本征多项式和本征值在相似变换下其值不变. 换句话说, 相似矩阵具有相同的本征多项式和本征值. 如 D 与 C 满足 (1.7-11) 式, 则

$$|D - \lambda I| = |C - \lambda I| \quad (1.7-12)$$

证明:

$$\begin{aligned} |D - \lambda I| &= |Q^{-1}CQ - \lambda I| = |Q^{-1}(C - \lambda I)Q| \\ &= |Q^{-1}| |C - \lambda I| |Q| = |C - \lambda I| |Q^{-1}| |Q| \\ &= |C - \lambda I| \end{aligned}$$

上式中我们利用了方阵 Q 与单位矩阵 I 可以对易的关系 [(1.3-8) 式]. (证毕)

应该指出, 这一定理之逆是不对的, 本征多项式相同的矩阵不一定是相似的. 例如

$$A = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad B = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

它们的本征多项式都是 $(1 - \lambda)^2$, 但 A 和 B 不相似, 因为和单位矩阵 A 相似的矩阵只能是 A 本身.

定理 4 相似矩阵 D 和 C 的行列式相同, 即,

$$|D| = |Q^{-1}CQ| = |Q^{-1}| |C| |Q| = |C| |Q^{-1}| |Q| = |C| \quad (1.7-13)$$

这里用了 (1.3-13) 式. 又行列式是一个数, 所以行列式的乘法可以

对易.

定理 5 相似矩阵 **D** 和 **C** 的迹相等,即

$$\text{Tr} \mathbf{D} = \text{Tr} \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{C} \mathbf{Q} = \text{Tr} \mathbf{C} \mathbf{Q} \mathbf{Q}^{-1} = \text{Tr} \mathbf{C} \quad (1.7-14)$$

这里用了(1.3-15)式.

定理 6 设 λ 和 **X** 为方阵 **A** 的本征值和本征矢量, **B** 与 **A** 相似,即

$$\begin{aligned} \mathbf{A} \mathbf{X} &= \lambda \mathbf{X} \\ \mathbf{B} &= \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{Q} \end{aligned} \quad (1.7-15)$$

则 λ 也是方阵 **B** 的本征值, 且 **B** 的本征矢量 **Y** 与 **A** 的本征矢量 **X** 之间存在下述关系:

$$\mathbf{Y} = \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{X} \quad (1.7-16)$$

证明: 如有一矢量 **Y** 满足(1.7-16)式, 则

$$\begin{aligned} \mathbf{B} \mathbf{Y} &= \mathbf{B}(\mathbf{Q}^{-1} \mathbf{X}) = \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{Q} \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{X} = \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{X} = \mathbf{Q}^{-1} \lambda \mathbf{X} \\ &= \lambda \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{X} = \lambda \mathbf{Y} \end{aligned} \quad (1.7-17)$$

所以 **Y** 是 **B** 的本征矢量, 且本征值也是 λ . (证毕)

4. 等价矩阵

如

$$\mathbf{B} = \mathbf{P} \mathbf{A} \mathbf{Q} \quad (1.7-18)$$

式中 **P** 和 **Q** 是非奇异矩阵 (non-singular matrices), 则称 **B** 和 **A** 为等价矩阵 (equivalent matrices). 前节所述相似矩阵为等价矩阵的特例(当 $\mathbf{P} = \mathbf{Q}^{-1}$ 时), 而等价矩阵则是相似矩阵的推广. 它的意义在于, 通过(1.7-18)式所示的线性变换, 常常有可能把矩阵 **A** 变为更简单的矩阵 **B** (例如对角阵), 而 **A** 和 **B** 则有某些共同的性质(例如相似矩阵具有相同的本征多项式和本征值). (1.7-18)式所示的变换有下列几种特例:

(1) 如 $\mathbf{P} = \mathbf{Q}^{-1}$, 则

$$\mathbf{B} = \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{Q} \quad (1.7-19)$$

这就是前节所述的相似变换 (similarity transformation), **A** 和 **B** 互称相似矩阵.

(2) 如 $P = Q^T$, 则

$$B = Q^T A Q \quad (1.7-20)$$

这叫做全等变换或相合变换 (congruent transformation), A 和 B 互称为相合矩阵 (congruent matrices).

(3) 如 $P = Q^H$, 则

$$B = Q^H A Q \quad (1.7-21)$$

这叫做合取变换 (conjunctive transformation).

(4) 如 $P = Q^H = Q^{-1}$, 则

$$B = Q^H A Q = Q^{-1} A Q \quad (1.7-22)$$

这叫做酉变换, 所以酉变换是相似变换的特例.

(5) 如(1.7-22)式中 Q 为实矩阵, 则

$$B = Q^T A Q = Q^{-1} A Q \quad (1.7-23)$$

这叫做正交变换, 所以正交变换又是酉变换的特例.

5. 二次型

如有 (x_1, x_2, \dots, x_n) 的二次齐次多项式 F

$$\begin{aligned} F = F(x_1, x_2, \dots, x_n) &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_{ij} x_i x_j \\ &= a_{11} x_1^2 + a_{12} x_1 x_2 + \dots + a_{1n} x_1 x_n \\ &\quad + a_{21} x_2 x_1 + a_{22} x_2^2 + \dots + a_{2n} x_2 x_n \\ &\quad + \dots \\ &\quad + a_{n1} x_n x_1 + a_{n2} x_n x_2 + \dots + a_{nn} x_n^2 \end{aligned} \quad (1.7-24)$$

则 F 称为 x 的 n 元二次型或简称二次型 (quadratic form). 将系数 a_{ij} 排成一个 n 阶方阵

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ & & \cdots & \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix}$$

它称为二次型 F 的矩阵. 因 $a_{ij} = a_{ji}$, 所以二次型矩阵是对称矩阵, 令

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix}$$

则二次型可用矩阵乘积表示出来

$$\begin{aligned} F = \mathbf{X}^T \mathbf{A} \mathbf{X} &= [x_1 x_2 \cdots x_n] \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ & & \cdots & \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_{ij} x_i x_j \end{aligned} \quad (1.7-25)$$

如果矢量 \mathbf{X} 经过线性变换变为矢量 \mathbf{Y}

$$\mathbf{Y} = \mathbf{Q}^{-1} \mathbf{X} \text{ 或 } \mathbf{X} = \mathbf{Q} \mathbf{Y} \quad (1.7-26)$$

式中 \mathbf{Q} 为 n 阶非奇异方阵, \mathbf{Q}^{-1} 为 \mathbf{Q} 之逆, 则

$$\mathbf{X}^T = (\mathbf{Q} \mathbf{Y})^T = \mathbf{Y}^T \mathbf{Q}^T \quad (1.7-27)$$

把 (1.7-26) 和 (1.7-27) 式代入 (1.7-25) 式, 得

$$\begin{aligned} F = \mathbf{X}^T \mathbf{A} \mathbf{X} &= (\mathbf{Y}^T \mathbf{Q}^T) \mathbf{A} (\mathbf{Q} \mathbf{Y}) = \mathbf{Y}^T (\mathbf{Q}^T \mathbf{A} \mathbf{Q}) \mathbf{Y} \\ &= \mathbf{Y}^T \mathbf{B} \mathbf{Y} \end{aligned} \quad (1.7-28)$$

$$\text{式中 } \mathbf{B} = \mathbf{Q}^T \mathbf{A} \mathbf{Q} \text{ 或 } \mathbf{A} = (\mathbf{Q}^{-1})^T \mathbf{B} \mathbf{Q}^{-1} \quad (1.7-29)$$

所以经过矩阵 \mathbf{Q} 的线性变换后, 二次型 $\mathbf{X}^T \mathbf{A} \mathbf{X}$ 变为另一个二次型 $\mathbf{Y}^T \mathbf{B} \mathbf{Y}$, 这两个二次型的矩阵 \mathbf{A} 和 \mathbf{B} 之间存在着 (1.7-29) 式所示的相合变换关系。

6. 标准型

二次型中最简单的一种是只包含平方项的二次型

$$\begin{aligned} F &= d_1 x_1^2 + d_2 x_2^2 + \cdots + d_n x_n^2 \\ &= [x_1 x_2 \cdots x_n] \begin{bmatrix} d_1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & d_2 & \cdots & 0 \\ & & \cdots & \\ 0 & 0 & \cdots & d_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} \\ &= \mathbf{X}^T \mathbf{D} \mathbf{X} \end{aligned} \quad (1.7-30)$$

这种二次型叫做标准型，标准型的矩阵是对角阵。

定理：任何对称方阵 **A** 一定可以通过相合变换化为对角阵 **D**

证明：先看 $n = 2$ 的特例

$$\begin{aligned} F = F(x_1, x_2) &= \mathbf{X}^T \mathbf{A} \mathbf{X} = [x_1 \ x_2] \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} \\ &= a_{11}x_1^2 + 2a_{12}x_1x_2 + a_{22}x_2^2 \end{aligned} \quad (1.7-31)$$

为所给的二次型，我们希望用线性变换把它变成标准型，分三种情况讨论。

(1) $a_{11} \neq 0$

$$\begin{aligned} F &= a_{11}x_1^2 + 2a_{12}x_1x_2 + a_{22}x_2^2 \\ &= a_{11}(x_1^2 + 2a_{11}^{-1}a_{12}x_1x_2) + a_{22}x_2^2 \\ &= a_{11}[x_1^2 + 2a_{11}^{-1}a_{12}x_1x_2 + (a_{11}^{-1}a_{12}x_2)^2] + (a_{22}x_2^2 - a_{11}^{-1}a_{12}^2x_2^2) \\ &= a_{11}[x_1 + a_{11}^{-1}a_{12}x_2]^2 + [a_{22} - a_{11}^{-1}a_{12}^2]x_2^2 \end{aligned}$$

令

$$\begin{cases} y_1 = x_1 + a_{11}^{-1}a_{12}x_2 \\ y_2 = x_2 \end{cases} \quad \text{或} \quad \begin{cases} x_1 = y_1 - a_{11}^{-1}a_{12}y_2 \\ x_2 = y_2 \end{cases} \quad (1.7-32)$$

即得

$$F = a_{11}y_1^2 + (a_{22} - a_{11}^{-1}a_{12}^2)y_2^2$$

这样就化成了标准型。这个方法通常称为配方法，把 (1.7-32) 式写成矩阵形式

$$\mathbf{X} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -a_{11}^{-1}a_{12} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \end{bmatrix} = \mathbf{QY} \quad (1.7-33)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{B} = \mathbf{Q}^T \mathbf{A} \mathbf{Q} &= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -a_{11}^{-1}a_{12} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{12} & a_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & -a_{11}^{-1}a_{12} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} a_{11} & 0 \\ 0 & a_{22} - a_{11}^{-1}a_{12}^2 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (1.7-34)$$

(2) $a_{11} = 0, a_{22} \neq 0$

作线性变换

$$\begin{cases} x_1 = y_2 \\ x_2 = y_1 \end{cases} \quad (1.7-35)$$

于是

$$\begin{aligned}\mathbf{B} = \mathbf{Q}^T \mathbf{A} \mathbf{Q} &= \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & a_{12} \\ a_{12} & a_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} a_{22} & a_{12} \\ a_{12} & 0 \end{bmatrix}\end{aligned}$$

这样的问题就归结到第一种情形，可用第一种情形的办法变换到标准型。

$$(3) \ a_{11} = a_{22} = 0, \ a_{12} \neq 0$$

作线性变换

$$\begin{aligned}x_1 &= y_1 + y_2 \\ x_2 &= y_1 - y_2\end{aligned}\tag{1.7-36}$$

于是

$$F = 2a_{12}x_1x_2 = 2a_{12}(y_1 + y_2)(y_1 - y_2) = 2a_{12}y_1^2 - 2a_{12}y_2^2$$

(1.7-36) 式的变换矩阵为

$$\mathbf{Q} = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix}$$

于是

$$\begin{aligned}\mathbf{B} = \mathbf{Q}^T \mathbf{A} \mathbf{Q} &= \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & a_{12} \\ a_{12} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} 2a_{12} & 0 \\ 0 & 2a_{12} \end{bmatrix}\end{aligned}$$

上面的方法显然具有一般性，譬如，对于三元二次型

$$F = F(x_1, x_2, x_3) = 2x_1x_2 - 6x_2x_3 + 2x_1x_3$$

与上面的第三种情形相仿，作线性变换

$$\begin{cases} x_1 = y_1 + y_2 \\ x_2 = y_1 - y_2 \\ x_3 = y_3 \end{cases}$$

即得

$$F = 2(y_1 - y_3)^2 - 2y_2^2 + 8y_2y_3 - 2y_3^2$$

再作线性变换

$$\begin{cases} z_1 = y_1 - y_3 \\ z_2 = y_2 \\ z_3 = y_3 \end{cases} \quad \text{或} \quad \begin{cases} y_1 = z_1 + z_3 \\ y_2 = z_2 \\ y_3 = z_3 \end{cases}$$

即得

$$F = 2z_1^2 - 2(z_2 - 2z_3)^2 + 6z_3^2$$

最后,令

$$\begin{cases} \omega_1 = z_1 \\ \omega_2 = z_2 - 2z_3 \\ \omega_3 = z_3 \end{cases} \quad \text{或} \quad \begin{cases} z_1 = \omega_1 \\ z_2 = \omega_2 + 2\omega_3 \\ z_3 = \omega_3 \end{cases}$$

得

$$F = 2\omega_1^2 - 2\omega_2^2 + 6\omega_3^2$$

请读者把上述过程用矩阵形式写出来。

7. 方阵的对角化

方阵的对角化在实际应用中很重要,现在小结如下:

(1) 任何 Hermite 方阵总可以通过酉变换变为实元素对角阵,见 § 1.6-4(2)。

(2) 任何对称方阵总可以通过相合变换变为对角阵,见 § 1.7-6。

(3) 任何一个方阵总可以通过相似变换变为 Jordan 标准型,证明从略。

参 考 文 献

- [1] 谢邦杰编,《线性代数》,人民教育出版社,1978。
- [2] 中国科学院沈阳计算技术研究所,后字 414 部队,北京工业大学计算站编,《电子计算机常用算法》,科学出版社,1976。
- [3] Wilkinson, J. H., and C. Reinsch, "Linear Algebra", (Vol. 2 of Handbook of Automatic Computation), John Wiley and Sons, 1971。
- [4] Strang, G., "Linear Algebra and Its Applications", Academic Press, 1976。
- [5] Dence, J. B., "Mathematical Techniques in Chemistry", John Wiley and Sons, 1975。
- [6] Margenau, H., and G. M. Murphy, "The Mathematics of Physics and Chemistry", D. Van Nostrand Co., 1943。

习 题

§ 1.1—§ 1.3 矩阵的运算方法

1. 如

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} -6 & -4 & -2 \\ -9 & -6 & -3 \\ 3 & 2 & 1 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{B} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & -2 \\ -1 & 0 & 3 \\ 2 & -3 & 0 \end{bmatrix}$$

试求 \mathbf{AB} 和 \mathbf{BA}

2. 如

$$\mathbf{R}(\theta) = \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix}$$

试证 $\mathbf{R}(\theta_1)\mathbf{R}(\theta_2) = \mathbf{R}(\theta_2)\mathbf{R}(\theta_1) = \mathbf{R}(\theta_1 + \theta_2)$

3. 设 $\mathbf{S}_x, \mathbf{S}_y, \mathbf{S}_z$ 为表示电子自旋算符的三个矩阵, 即

$$\mathbf{S}_x = \frac{1}{2} \hbar \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{S}_y = \frac{1}{2} \hbar \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{S}_z = \frac{1}{2} \hbar \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

上式中 $\hbar = h/2\pi$, h 为 Planck 常数, 试证

$$(a) \mathbf{S}_x \mathbf{S}_y + \mathbf{S}_y \mathbf{S}_x = 0$$

$$(b) \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + \mathbf{S}_j \mathbf{S}_i = \frac{1}{2} \hbar^2 \delta_{ij} \mathbf{I}$$

上式中 \mathbf{I} 表示 (2×2) 单位矩阵, δ_{ij} 为 Kronecker δ , $i = x, y, z$; $j = x, y, z$.

$$(c) [\mathbf{S}_x, \mathbf{S}_y] \equiv \frac{1}{i\hbar} (\mathbf{S}_x \mathbf{S}_y - \mathbf{S}_y \mathbf{S}_x) = \mathbf{S}_z$$

$[\mathbf{S}_x, \mathbf{S}_y]$ 称为量子 Poisson 括号(参见 § 2.6-2).

4. 如用方矩阵表示复数

$$a + bi \equiv \begin{bmatrix} a & b \\ -b & a \end{bmatrix}, \quad c + di \equiv \begin{bmatrix} c & d \\ -d & c \end{bmatrix}$$

试证复数相乘的规则与矩阵相乘的规则一致, 即

$$(a + bi)(c + di) = \begin{bmatrix} a & b \\ -b & a \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c & d \\ -d & c \end{bmatrix}$$

试求表示 $(a + bi)^{-1}$ 的矩阵.

5. 核自旋量子数 $l = 1$ 的自旋算符的矩阵表示为

$$\mathbf{I}_x = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{I}_y = \frac{\hbar}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & -i \\ 0 & i & 0 \end{bmatrix},$$

$$\mathbf{I}_z = \hbar \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

(a) 试求

$$[\mathbf{I}_i, \mathbf{I}_j] \equiv \frac{1}{i\hbar} (\mathbf{I}_i \mathbf{I}_j - \mathbf{I}_j \mathbf{I}_i) \quad (i, j = x, y, z; i \neq j)$$

(b) 试证

$$\mathbf{I}_x^2 + \mathbf{I}_y^2 + \mathbf{I}_z^2 = 2\hbar^2 \mathbf{I}$$

此处 \mathbf{I} 为 (3×3) 单位矩阵.

6. 如 \mathbf{X}, \mathbf{Y} 为 n 维实矢量空间中的两个列矢, 试证

$$(a) \|\mathbf{X} \pm \mathbf{Y}\|^2 = \|\mathbf{X}\|^2 \pm 2\mathbf{X}^T \mathbf{Y} + \|\mathbf{Y}\|^2$$

(b) Cauchy-Schwarz 不等式, 即

$$\mathbf{X}^T \mathbf{Y} \leq \|\mathbf{X}\| \|\mathbf{Y}\|$$

(c) 三角不等式, 即

$$\|\mathbf{X} + \mathbf{Y}\| \leq \|\mathbf{X}\| + \|\mathbf{Y}\|$$

如 \mathbf{X}, \mathbf{Y} 为三维实矢量空间 V_3 中的两个列矢, 即 $\mathbf{X}, \mathbf{Y} \in V_3$, 试讨论三角不等式的几何意义.

7. 如

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{B} = \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{bmatrix}$$

试证

$$\mathbf{V} = \begin{bmatrix} a_2 b_3 - a_3 b_2 \\ a_3 b_1 - a_1 b_3 \\ a_1 b_2 - a_2 b_1 \end{bmatrix}$$

与 \mathbf{A} 及 \mathbf{B} 都正交.

8. 用数学归纳法求下列方阵的 n 次方:

$$(a) \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}^n \quad (b) \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}^n$$

$$(c) \begin{bmatrix} 1 & -1 & -1 & -1 \\ -1 & 1 & -1 & -1 \\ -1 & -1 & 1 & -1 \\ -1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix}^n$$

$$(d) \begin{bmatrix} \cos \phi & -\sin \phi \\ \sin \phi & \cos \phi \end{bmatrix}^n \quad (e) \begin{bmatrix} \lambda & 1 & 0 \\ 0 & \lambda & 1 \\ 0 & 0 & \lambda \end{bmatrix}^n$$

9. 如果 $\mathbf{AB} = \mathbf{BA}$, 矩阵 \mathbf{B} 就称为与 \mathbf{A} 可交换, 设

$$(a) \quad \mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$(b) \quad \mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 2 \\ 3 & 1 & 2 \end{bmatrix} \quad (c) \quad \mathbf{A} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

求所有与 \mathbf{A} 可交换的矩阵.

10. 验证

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

是正交阵.

§ 1.4 行列式求值和矩阵求逆

11. 求下列各行列式之值

$$(a) \begin{vmatrix} 4 & 1 & 2 & 4 \\ 1 & 2 & 0 & 2 \\ 10 & 5 & 2 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 7 \end{vmatrix} \quad (b) \begin{vmatrix} a & 1 & 0 & 0 \\ -1 & b & 1 & 0 \\ 0 & -1 & c & 1 \\ 0 & 0 & -1 & d \end{vmatrix}$$

$$(c) \begin{vmatrix} a & 0 & 0 & 0 & 0 \\ f & b & 0 & 0 & 0 \\ g & h & c & 0 & 0 \\ i & j & k & d & 0 \\ l & m & n & p & e \end{vmatrix}$$

12. 证明

$$(a) \begin{vmatrix} a^2 & (a+1)^2 & (a+2)^2 & (a+3)^2 \\ b^2 & (b+1)^2 & (b+2)^2 & (b+3)^2 \\ c^2 & (c+1)^2 & (c+2)^2 & (c+3)^2 \\ d^2 & (d+1)^2 & (d+2)^2 & (d+3)^2 \end{vmatrix} = 0$$

$$(b) \begin{vmatrix} a_1 & a_2 & a_3 & a_4 & a_5 \\ b_1 & b_2 & b_3 & b_4 & b_5 \\ c_1 & c_2 & 0 & 0 & 0 \\ d_1 & d_2 & 0 & 0 & 0 \\ e_1 & e_2 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} = 0$$

13. 计算

$$f(\lambda) = \begin{vmatrix} -\lambda & 1 & 0 & 1 \\ 1 & -\lambda & 1 & 0 \\ 0 & 1 & -\lambda & 1 \\ 1 & 0 & 1 & -\lambda \end{vmatrix}$$

求 $f(\lambda) = 0$ 的根

14. 求 A^{-1} , 设

$$(a) A = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (b) A = \begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix} \quad ad - bc = 1$$

$$(c) A = \begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 \\ 2 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \end{bmatrix} \quad (d) A = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix}$$

$$(2) \mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1 & 3 & -5 & 7 \\ 0 & 1 & 2 & -3 \\ 0 & 0 & 1 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

15. 求矩阵 \mathbf{X} , 设

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 \\ 0 & 2 & 2 \\ 1 & -1 & 0 \end{bmatrix} \mathbf{X} = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 2 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

§ 1.5 线性代数方程组求解

16. 解下列方程组:

$$\begin{cases} x_1 - 2x_2 + 3x_3 - 4x_4 = 4 \\ x_2 - x_3 + x_4 = -3 \\ x_1 + 3x_2 + x_4 = 1 \\ 7x_2 + x_3 - x_4 = -3 \end{cases}$$

§ 1.6 本征值和本征矢量的计算

17. 验证矢量

$$\mathbf{X}^{(1)} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad \mathbf{X}^{(2)} = \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix} \quad \mathbf{X}^{(3)} = \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{bmatrix}$$

是对称方阵

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{3}{2} \end{bmatrix}$$

的一组正交归一本征矢量.

18. 试求对称方阵

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 4 & 1 & 1 \\ 1 & 4 & 1 \\ 1 & 1 & 4 \end{bmatrix}$$

的本征值和相应的一组正交归一的本征矢量.

19. 展开 (1.6-45) 式, 从而证明 (1.6-46) 式.

§ 1.7 线性变换

20. 令

$$\mathbf{U} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \end{bmatrix}, \quad \phi_1 = \begin{bmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \phi_2 = \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

试证 \mathbf{U} 为酉阵, 且验证 ϕ_1 与 ϕ_2 的标积在酉变换下, 其值不变.

21. 通过相合变换把对称方阵

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & -3 \\ 1 & -3 & 0 \end{bmatrix}$$

化为对角阵, 也就是把二次型

$$F(x_1, x_2, x_3) = 2x_1x_2 - 6x_2x_3 + 2x_1x_3$$

化为标准型(参看 § 1.7-6).

第二章 量子力学基础

§ 2.1 波动和微粒的矛盾统一

1. 从经典力学到量子力学

科学理论是建筑在实验的基础之上的，它的正确性是根据从它所推出的结论和客观的实验事实相一致而得到验证的，实验验证的范围有一定的限度，因此科学理论也有它适用的范围。

例如，以 Newton 三大定律为中心内容的经典力学的适用范围就是宏观物体的机械运动，说得更具体一点就是：质量比一般分子或原子大得多的物体在速度比光速小得多的情况下的运动是服从经典力学的定律的，对于质量很小的物体如分子、原子、电子等微粒的运动，Newton 力学就不适用了，这类微观物体的运动有两个不同于宏观物体的特点：一是量子化，二是波粒二象性。

如果某一物理量的变化是不连续的，而是以某一最小的单位作跳跃式的增减，我们就说这一物理量是“量子化”了的，而最小的单位就叫做这一物理量的“量子”，例如电荷的最小单位是一个电子的电荷，即 4.80×10^{-10} cgs 静电单位，又如原子的能量、角动量等都是量子化的，波粒二象性是说微观粒子既有微粒的性质，又有波动的性质，是微粒性和波动性的矛盾统一体，量子力学是描述微观粒子运动规律的科学，它充分反映了微粒运动的这两个特点。

2. 光的波粒二象性

光的微粒性和波动性的相互联系特别明显地表现在下面两个式子中：

$$E = h\nu = \hbar\omega \quad (2.1-1)$$

$$\mathbf{p} = \frac{h}{\lambda} \mathbf{n} = \hbar \mathbf{k} \quad (2.1-2)$$

式中

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}, \quad \omega = 2\pi\nu, \quad \mathbf{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \mathbf{n} \quad (2.1-3)$$

在(2.1-1)和(2.1-2)式中,等号的左边表示微粒的性质,即光子的能量 E 和动量 \mathbf{p} ; 等号的右边表示波动的性质,即光波的频率 ν (或 ω) 和波长 λ 及沿波传播方向的单位矢量 \mathbf{n} (或波矢量 \mathbf{k}), 这两种关系通过 Planck 常数 h 定量地联系了起来。显然,这种联系决不是偶然的,为了进一步揭露这种联系我们试着从微粒和波动两个观点来考虑一下真空中平面单色光辐射的密度。

从微粒的观点来看,辐射是一束光子流,辐射的密度或光子的密度 ρ 就是单位体积内光子的数目。表示辐射密度的另一物理量叫做辐射的能量密度 U , 即单位体积内的辐射能,它等于单位体积内光子数目乘以每一光子的能量 $\varepsilon = h\nu$, 即

$$U = \rho\varepsilon = \rho h\nu \quad (2.1-4)$$

另一方面,按照光的电磁波理论,辐射的能量密度 U 等于

$$U = \frac{H^2 + E^2}{8\pi} = \frac{\Psi^2}{4\pi} \quad (2.1-5)$$

上式中, Ψ 表示电场强度 E 或磁场强度 H , 它服从下列波动方程:

$$\nabla^2 \Psi = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \quad (2.1-6)$$

∇^2 为 Laplace 算符,它等于

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (2.1-7)$$

(2.1-6) 式的解就是大家所熟悉的平面波,即

$$\Psi = A' \cos \left[2\pi \left(\frac{x}{\lambda} - \nu t \right) - \delta \right] \quad (2.1-8)$$

上式表示沿 x 轴传播的平面波,其中 ν 和 λ 分别表示频率和波长,

A' 是振幅, δ 是平面波的初相, 如果波沿单位矢量 \mathbf{n} 的方向传播, 则表示这个波的公式可写为

$$\Psi = A' \cos \left[2\pi \left(\frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{n}}{\lambda} - \nu t \right) - \delta \right] \quad (2.1-9)$$

将 (2.1-3) 式代入 (2.1-9) 式, 得

$$\Psi = A' \cos [\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t - \delta] \quad (2.1-10)$$

上式也可写成复数的形式而只取实数部分, 即

$$\begin{aligned} \Psi &= A' \exp [i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t - \delta)] \\ &= A \exp [i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \end{aligned} \quad (2.1-11)$$

式中

$$A = A' \exp(-i\delta) \quad (2.1-12)$$

用复数形式表示波函数, 运算起来比三角函数简便.

上面讨论了波动方程 (2.1-6) 式的解, 即波函数 Ψ 的各种表示式. 读者可以验证, 把任何一种表示式代入 (2.1-6) 式, 都满足这一偏微分方程.

现在从波动的观点来看, 辐射的能量密度 U 与波函数 Ψ 的模的平方

$$|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi$$

成正比. 另一方面, 从微粒观点来看, U 与 ρ 成正比. 把两者统一起来, 就得到 ρ 与 $|\Psi|^2$ 成正比, 即

$$\rho \propto |\Psi|^2 \text{ 或 } \rho = k |\Psi|^2 = k \Psi^* \Psi \quad (2.1-13)$$

上式中 k 是比例常数. 令辐射在时间 t 在微体积 $d\tau$ 内的光子数为 dN , 则

$$\rho = \frac{dN}{d\tau} = k \Psi^* \Psi = k \Psi^*(x, y, z, t) \Psi(x, y, z, t)$$

或

$$dN = \rho d\tau = k \Psi^* \Psi d\tau = k \Psi^* \Psi dx dy dz \quad (2.1-13a)$$

3. 驻波的波动方程

按照光的电磁波理论, 它服从波动方程, 即 (2.1-6) 式. 因光

速 c 等于波长 λ 乘频率 ν , 即

$$c = \lambda \nu \quad (2.1-14)$$

代入 (2.1-6) 式, 得

$$\nabla^2 \Psi = \frac{1}{\lambda^2 \nu^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \quad (2.1-15)$$

现在我们用变数分离法来解这一偏微分方程, 即假定 Ψ 可以写作两个函数的乘积, 其中一个函数 ϕ 只是坐标的函数, 另一函数 ψ 只是时间 t 的函数, 即

$$\Psi(x, y, z, t) = \phi(x, y, z) \psi(t) \quad (2.1-16)$$

这一假定的物理意义是波函数 Ψ 在空间任何一点的振幅将不随时间改变。自然等于零的各点 (这种点叫做节点) 也不随时间而改变。换句话说, (2.1-16) 式所表示的是驻波的波函数。

将 (2.1-16) 式代入 (2.1-15) 式, 得

$$\frac{\lambda^2}{\phi} \nabla^2 \phi = \frac{1}{\nu^2 \psi} \frac{d^2 \psi}{dt^2} \quad (2.1-17)$$

上式等号的左边只是坐标的函数, 右边只是时间的函数。如果我们令 t 变, x, y, z 不变, 则等号的左边等于常数, 令此常数为 $-a^2$, 于是等号右边也必须等于 $-a^2$ 。换句话说, (2.1-17) 式可以分为两个方程如下:

$$\frac{\lambda^2}{\phi} \nabla^2 \phi = -a^2 \quad (2.1-18)$$

$$\frac{1}{\nu^2 \psi} \frac{d^2 \psi}{dt^2} = -a^2 \quad (2.1-19)$$

重排 (2.1-19) 式, 得

$$\frac{d^2 \psi}{dt^2} + a^2 \nu^2 \psi = 0 \quad (2.1-20)$$

这一方程的一个特解是大家熟悉的, 即

$$\psi = e^{-i a \nu t} \quad (2.1-21)$$

(2.1-21) 式表示一个简谐函数, ν 是它的频率, 所以当 $t = 0$,

$t = \frac{1}{\nu}, t = \frac{2}{\nu}, \dots$ 时,

这一函数必须相等,即

$$\phi(0) = \phi\left(\frac{1}{\nu}\right) = \phi\left(\frac{2}{\nu}\right) = \dots$$

或

$$1 = e^{-ia} = e^{-i2a} = \dots \quad (2.1-22)$$

因为

$$e^{-ia} = \cos a - i \sin a \quad (2.1-23)$$

所以为了满足(2.1-22)式,必须

$$a = 2\pi \quad (2.1-24)$$

将(2.1-24)式代入(2.1-21)和(2.1-16)两式,得

$$\phi = e^{-i2\pi\nu t} \quad (2.1-25)$$

$$\Psi = \phi\phi = \phi e^{-i2\pi\nu t} \quad (2.1-26)$$

将(2.1-24)式代入(2.1-18)式,重排后得

$$\nabla^2\phi + \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2\phi = 0 \quad (2.1-27)$$

(2.1-27)式叫做驻波的波动方程。

4. 电子和其它实物的波动性——de Broglie 关系式

如前节所述波动和微粒的矛盾统一,首先在光的本性的研究上被确定下来.到了1923年,有唯物论倾向的法国物理学家 L. de Broglie 提出这种所谓“二象性”并不特殊地只是一个光学现象,而是具有一般性的意义.他说:“整个世纪来,在光学上,比起波动的研究方法来,是过于忽略了粒子的研究方法;在实物理论上,是否发生了相反的错误呢?是不是我们把粒子的图象想得太多,而过分忽略了波的图象?”

从这样的思想出发,de Broglie 认为联系光的波粒二象性的(2.1-1)和(2.1-2)两式也适用于电子等实物微粒.他假定一束能量为 E , 动量为 p 的电子,与一个波长为 $\lambda = h/p$, 频率为 $\nu = E/h$ 的波 Ψ 相当.

对于实物来说,(2.1-2)式中的动量

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v}$$

m 为微粒的质量, \mathbf{v} 是它的运动速度. 与此微粒相当的波长等于

$$\lambda = h\mathbf{n}/\mathbf{p} = h/p = h/mv \quad (2.1-28)$$

(2.1-28) 式就是有名的 de Broglie 关系式. 由此式求得的波长称为质量为 m 速度为 \mathbf{v} 的微粒的 de Broglie 波长.

de Broglie 关系式表明: 对于实物微粒来说, 在微粒性中也渗透着波动性. 这一波动性能否被观察到, 与这一微粒的 de Broglie 波长 λ 及微粒直径的相对大小有关. 如 de Broglie 波长大于微粒直径则波动性显著, 可以被观察出来. 如 de Broglie 波长小于微粒直径, 则波动性不显著, 不能被观察出来. 表 2.1-1 列出具有某些速度的若干粒子的 de Broglie 波长和粒子直径的比较.

表 2.1-1

粒 子	质 量 m	速 度 v	$\lambda = h/mv$		粒子近似直径	波动性
电 子	$9 \times 10^{-28} \text{g}$	10^8cm/sec	$7 \times 10^{-8} \text{cm}$	\gg	10^{-13}cm	较显著
电 子	$9 \times 10^{-28} \text{g}$	10^{10}cm/sec	$7 \times 10^{-10} \text{cm}$	\gg	10^{-13}cm	较显著
氢原子	$1.6 \times 10^{-24} \text{g}$	10^5cm/sec	$4 \times 10^{-8} \text{cm}$	$>$	10^{-8}cm	较显著
氢原子	$1.6 \times 10^{-24} \text{g}$	10^7cm/sec	$4 \times 10^{-11} \text{cm}$	$<$	10^{-8}cm	不显著
枪 弹	$\sim 10 \text{g}$	10^3cm/sec	$6 \times 10^{-33} \text{cm}$	\ll	1cm	基本没有

由表 2.1-1 可见, 宏观物体如枪弹的 de Broglie 波长远小于它的线性尺度, 波动性几乎完全没有, 因而可用经典力学来处理.

5. de Broglie 波的实验根据

为了验证 de Broglie 关系式和了解 de Broglie 波的物理意义, 讨论图 2.1-1 所示的实验

在屏 A 上有一个小孔 O , 物质波由 O 射入, 到达屏 B . B 上有两个小孔 O_1 和 O_2 , 波从两个小孔通过, 再射到屏 C 上, 在 C 上发现了干涉的图案. 这个干涉的图案可以用下法观察. 我们在屏 C 上涂上一层能发荧光的物质, 如从进入的物质是 α 粒子 (也可以是电子或其它粒子), 那么当一个 α 粒子碰到屏 C 时, 屏上的荧光物质就发出荧光, 可以用肉眼看见.

由发荧光的现象可以证明：当 α 粒子碰着 C 时，它是表现着粒子方面的性质的。如果射进小孔 O 的 α 粒子很多，我们就发现 C 上所发生的荧光点的分布构成一个干涉的图案，这用波动来解释是比较容易的。当通过 O_1 和 O_2 的波在 C 上某点互相加强时，荧光点的密度就大，当 O_1 和 O_2 的波在 C 上某点互相抵消时，就

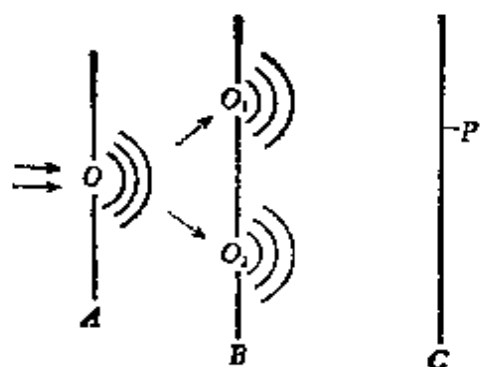


图 2.1-1 双缝衍射

没有荧光发生。如果射进 O 的 α 粒子数非常大， C 屏上的荧光就显出连续的分布。如果射进 O 的 α 粒子只有一个而我们作许许多多多次实验（每次实验射进一个 α 粒子） C 屏上的荧光也有一个连续的分布。因此在这个实验中我们看到了 α 粒子的粒子性，也看到了必须用波来解释分布图案。

1927 年 Davisson 和 Germer 用一束电子射线通过细晶体粉末，获得了衍射花纹。这个著名的电子衍射实验光辉地验证了 de Broglie 关系式。

晶体是由具有一定间隔的原子或离子组成的，它构成一个天然的屏 B 。所以一束电子射线通过细晶体粉末或薄膜或薄金属片（它是小晶体的集合）而投射在屏 C 上时，可以得到干涉花纹，即一系列同心圆。这些同心圆叫做衍射环纹。例如，在《物质结构》上册第 41 页上可以看到电子射线通过 CsI 薄膜时的衍射环纹的照片。从衍射环纹的半径和屏 C 与结晶薄膜 B 间的距离可以计算衍射角 α ，从 α 可以用 Bragg-By.лбф 公式计算电子射线的波长

$$n\lambda = 2d \sin \frac{\alpha}{2} \quad (2.1-29)$$

在上式中 d 是晶格距离， $n = 1, 2, 3, \dots$ 分别表示各同心圆，其中最小的同心圆 $n = 1$ ，其次 $n = 2$ ，余类推。

电子射线可从阴极管产生，并使之在电势差等于 V 的电场中

加速,使达到速度 v , 因为电子获得的动能 $\frac{1}{2}mv^2$ 等于它在电场中势能的降落 eV , 即

$$eV = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.1-30)$$

所以只要知道 V 就可以计算 v . 于是发现由 (2.1-29) 式计算的电子射线波长 λ 与 (2.1-30) 式计算的电子速度 v 成反比, 并求得比例常数恰恰等于 h/m , 即

$$\lambda = \left(\frac{h}{m}\right) \frac{1}{v} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad (2.1-28)$$

这样就从实验上验证了 de Broglie 关系式.

后来发现质子射线, α 射线, 中子射线, 原子射线和分子射线都有衍射现象, 且都符合 (2.1-28) 式.

将 (2.1-1) 和 (2.1-2) 两式代入 (2.1-11) 式, 得

$$\boxed{\begin{aligned} \Psi &= A \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] \\ &= A \exp\left[\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et)\right] \end{aligned}} \quad (2.1-31)$$

上式的 Ψ 表示自由粒子的运动状态, 叫做 de Broglie 的实物波函数.

6. de Broglie 波的统计意义

由 (2.1-13a) 式知辐射在时刻 t 在微体积 $d\tau$ 内的光子数 dN 等于

$$dN = k\Psi^*\Psi d\tau$$

对于电子射线, 我们可以同样假定在时刻 t 在 $(x, x + dx)$, $(y, y + dy)$, $(z, z + dz)$ 间的电子数 dN 等于

$$dN = k\Psi^*(x, y, z, t)\Psi(x, y, z, t)dx dy dz \quad (2.1-32)$$

而电子总数 N 则等于

$$N = k \int \Psi^*\Psi d\tau = k \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*\Psi dx dy dz \quad (2.1-33)$$

所以发现电子在时间 t 在微体积 $d\tau$ 内的几率 dW 为

$$\begin{aligned} dW &= \frac{dN}{N} = \frac{\hbar \Psi^* \Psi d\tau}{\hbar \int \Psi^* \Psi d\tau} \\ &= \frac{\Psi^* \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \end{aligned} \quad (2.1-34)$$

令图 2.1-1 中屏 B 的小孔 O_1 及 O_2 出来的球面波取

$$\Psi = \frac{1}{r} \exp \left[\frac{i}{\hbar} (pr - Et) \right] \quad (2.1-35)$$

的形式, r 代表从球心到所讨论的点的距离, 那么, 把 (2.1-35) 和 (3.1-32) 式结合起来就能完满解释图 2.2-1 所示实验中在屏 C 上观测到的干涉图案的具体情形. 这就说明 (2.1-32) 式的假设是有实验根据的.

上面讨论的是一束电子. 如果电子流的强度非常小, 小到一个个的电子通过小孔 O , 只要时间足够长, 也同样能观察到干涉现象. 所以对于一个电子来说, 发现它在时间 t 在微体积 $d\tau$ 内的几率也同样可由 (2.1-34) 式表示.

在 (2.1-34) 式中, 通常令分母

$$\boxed{\int \Psi^* \Psi d\tau = 1} \quad (2.1-36)$$

这一条件是很容易做到的, 只要把原来的波函数 Ψ 乘一归一化常数即可. 于是

$$dW = \Psi^* \Psi d\tau \quad (2.1-37)$$

而

$$\boxed{\rho = \frac{dW}{d\tau} = \Psi^* \Psi = |\Psi|^2} \quad (2.1-38)$$

ρ 是发现电子在单位体积内的几率. 以上把单个电子的波函数的模的平方 $|\Psi|^2$ 看作几率密度的解释是 M. Born [Z. Physik, 37, 863(1926)] 首先提出来的.

从上面的讨论可见, de Broglie 波的概念已在衍射实验中得到验证.

7. 态叠加原理

根据上面的讨论, 微粒运动的状态用 (2.1-31) 式所示的波函数来描述. 这种描述方式与经典力学中描写质点运动的状态迥然不同. 在经典力学中, 通常用质点的坐标和动量的值来描写质点的状态, 质点的其它力学量(例如能量)是坐标和动量的函数, 当坐标和动量确定后, 其它的力学量也随着确定了. 但是在量子力学中不可能同时用粒子的坐标和动量的确定值来描写粒子的量子状态, 因为粒子具有波粒二象性, 粒子的坐标和动量不可能同时具有确定值, 当粒子处在某一量子状态时, 它的力学量(坐标, 动量等)一般可以有許多可能值, 这些可能值各自以一定的几率出现, 由波函数可以算出这些几率.

如前所述, 自由粒子(即在沒有外加势场下运动的粒子)的波函数是平面波 ψ

$$\psi = A \exp \left[\frac{i}{\hbar} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et) \right] \quad (2.1-31)$$

在这个状态中粒子的动量具有完全确定的值, 而粒子的坐标完全不确定, 这可由下式看出:

$$\frac{dW}{dr} = |\psi|^2 = \psi^* \psi = A^* A = |A|^2 = \text{常数} \quad (2.1-39)$$

即几率密度等于常数, 粒子在空间任何点出现的几率相等.

在衍射实验中, 我们让电子通过小孔 O , 这时电子的坐标就不是完全不确定的了, 而是局限在小孔的孔径范围之内. 但此时电子向各个不同方向散射, 所以它的动量就不再具有完全确定的值. 为了描述这种坐标和动量都不确定但也都不是完全不确定的微粒运动的量子状态的波函数, 单用简单的平面波或球面波函数就不够了, 而必须采用平面波函数的叠加或其它波函数的形式来表示. 因此我们在这里引进一个量子力学中关于状态的一个基本原理——态叠加原理 (principle of superposition).

我们还是从大家比较熟悉的经典情况开始. 在声、光等波动

理论中都有波的叠加原理：两个可能的波动过程 Ψ_1 和 Ψ_2 线性叠加的结果

$$a\Psi_1 + b\Psi_2$$

也是一个可能的波动过程。光学中的 Huygens 原理告诉我们，在空间任一点 P 的光波强度可以由前一时间波前上所有各点传播出来的光波在 P 点的线性叠加起来而求得。在声学 and 光学中，用这个原理可以解释声和光的干涉衍射现象。

上节讨论物质波也有衍射现象，这说明物质波也服从叠加原理。如果波函数 $\Psi_i (i = 1, 2, \dots, n)$ 描写微观体系的几个可能状态，则由它们的线性叠加所得的波函数

$$\Psi = \sum_{i=1}^n C_i \Psi_i \quad (2.1-40)$$

所描写的也是这个体系的一个可能状态。这就是量子力学中的态叠加原理。但是，需要指出，由于量子力学波函数的统计含义，它的态叠加和在声学、光学中的波的叠加有着质的差异。例如，粒子在晶体表面上反射后，可能以各种不同的动量 \mathbf{p} 运动。以一个确定的动量 \mathbf{p} 运动的状态用平面波函数

$$\Psi_p(\mathbf{r}, t) = A \exp \left[\frac{i}{\hbar} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et) \right] \quad (2.1-41)$$

表示，所以根据态叠加原理，在晶体表面上反射后，粒子的状态 Ψ 可以表示为 \mathbf{p} 取各种可能值的平面波函数 [(2.1-41) 式] 的线性叠加

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{p}} C(\mathbf{p}, t) \Psi_p(\mathbf{r}, t) \quad (2.1-42)$$

粒子经过晶体表面反射后所产生的衍射现象，就是这许多平面波 Ψ_p 相互干涉的结果。由于 \mathbf{p} 可以连续变化，(2.1-42) 式中对 \mathbf{p} 的求和，应该以对 p_x, p_y, p_z 积分来代替。

因此，任意一个波函数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 都可以看作各种不同动量的平面波的叠加，即任意波函数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 都可写成如下的形式：

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \iiint_{-\infty}^{\infty} C(\mathbf{p}, t) \Psi_p(\mathbf{r}, t) dp_x dp_y dp_z \quad (2.1-43)$$

其中

$$\Psi_p(\mathbf{r}, t) = h^{-\frac{3}{2}} \exp \left[\frac{i}{\hbar} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et) \right] \quad (2.1-44)$$

这里，我们已经取 (2.1-41) 式中平面波的归一化常数 A 等于 $(h)^{-\frac{3}{2}}$ ，这一点以后详述。问题是 (2.1-43) 式中的函数 $C(\mathbf{p}, t)$ 等于什么。可以证明

$$C(\mathbf{p}, t) = (h)^{-\frac{3}{2}} \iiint_{-\infty}^{\infty} \Psi(\mathbf{r}, t) \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} - Et) \right] dx dy dz \quad (2.1-45)$$

为了简便起见，我们先在一维空间的情况下证明这一结论。在这种情况下，(2.1-44)，(2.1-43)，(2.1-45) 三式可依次写为

$$\Psi_p(x, t) = h^{-\frac{1}{2}} \exp \left[\frac{i}{\hbar} (px - Et) \right] \quad (2.1-46)$$

$$\begin{aligned} \Psi(x, t) &= \int_{-\infty}^{\infty} C(p, t) \Psi_p(x, t) dp \\ &= h^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} C(p, t) \exp \left[\frac{i}{\hbar} (px - Et) \right] dp \end{aligned} \quad (2.1-47)$$

$$C(p, t) = h^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x, t) \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (px - Et) \right] dx \quad (2.1-48)$$

为了证明 (2.1-47) 和 (2.1-48) 两式的正确性，我们注意 $\Psi(x, t)$ 和它的 Fourier 变换式 $\Phi(p, t)$ 的关系式是

$$\Phi(p, t) = h^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x, t) \exp \left[-\frac{i}{\hbar} px \right] dx \quad (2.1-49)$$

和

$$\Psi(x, t) = h^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(p, t) \exp\left[\frac{i}{\hbar} p x\right] dp \quad (2.1-50)$$

令

$$\Phi(p, t) = C(p, t) \exp\left[-\frac{i E t}{\hbar}\right] \quad (2.1-51)$$

代入(2.1-50)式中, 即得(2.1-47)式, 再比较(2.1-49)和(2.1-51)两式的右边, 即得(2.1-48)式. 在三维空间情况下等式(2.1-43)和(2.1-45)可以用同样的方法证明.

8. 动量的几率——以动量为自变量的波函数

从上面的讨论, 可见任意一个波函数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 都可用(2.1-43)式表示为许多平面波的叠加, 系数 $C(\mathbf{p}, t)$ 可由(2.1-45)式算出. 当体系处于一个确定的状态时, 描写这个状态的波函数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 就是一个确定的函数, 而由(2.1-45)式可知, $C(\mathbf{p}, t)$ 也是一个确定的函数. 这表示 $C(\mathbf{p}, t)$ 和 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 之间有一一对应的关系. 所以 $C(\mathbf{p}, t)$ 和 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 一样可以用来描写体系的状态. 从下面的讨论可见, $C(\mathbf{p}, t)$ 是以动量为自变量的波函数.

仍以粒子在晶体表面上的衍射实验为例, 如(2.1-42)式所示, $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 可以看作是具有不同动量的平面波叠加的结果

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{p}} C(\mathbf{p}, t) \Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t) \quad (2.1-42)$$

在态 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 的粒子, 它的动量没有确定值. 但当粒子的状态 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 确定后, 粒子的动量等于某一确定值的几率是一定的. 为了测定这个几率我们在对着 \mathbf{p} 的方向在远离晶体的表面的地方置一粒子探测器, 以测定在该方向的粒子数. 按照波函数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 的统计解释, 在探测器中找到的粒子数与 $|\Psi|^2$ 成正比. 另一方面, 在 \mathbf{p} 的方向的探测器中只有动量为 \mathbf{p} 的平面波才会达到, 所以在(2.1-42)式的展开式中只有含 $\Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t)$ 的一项起作用. 这样 $|\Psi|^2$ 就写成

$$|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = |C(\mathbf{p}, t)|^2 |\Psi_{\mathbf{p}}(\mathbf{r}, t)|^2 \quad (2.1-52)$$

由 (2.1-44) 式,得

$$|\Psi_p(\mathbf{r}, t)|^2 = h^{-3} \quad (2.1-53)$$

所以

$$|\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 = h^{-3} |C(\mathbf{p}, t)|^2 \quad (2.1-54)$$

由此得到, 动量为 \mathbf{p} 的几率与 $|C(\mathbf{p}, t)|^2$ 成正比. 粒子动量在 p_x 到 $p_x + dp_x$, p_y 到 $p_y + dp_y$, p_z 到 $p_z + dp_z$ 范围内的几率与 $|C(\mathbf{p}, t)|^2 dp_x dp_y dp_z$ 成正比. 这说明在计算动量时可以把 $C(\mathbf{p}, t)$ 看作是波函数, 正如计算坐标几率时, 波函数是以坐标为自变量的函数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 一样.

现在我们来证明, 当 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 已归一化时, 由 (2.1-45) 式给出的 $C(\mathbf{p}, t)$ 也是归一化的. 为简单起见, 仍考虑一维空间的情况. 在这种情况下, $\psi(x, t)$ 和 $C(p, t)$ 的关系见 (2.1-47) 和 (2.1-48) 式, 写出 (2.1-48) 式的共轭复式

$$C^*(\mathbf{p}, t) = h^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x', t) \exp \left[\frac{i}{\hbar} (px' - Et) \right] dx' \quad (2.1-55)$$

利用 (2.1-48) 和 (2.1-55) 两式, 得

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} C^*(\mathbf{p}, t) C(\mathbf{p}, t) dp \\ &= h^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x', t) \Psi(x, t) \exp \left[\frac{i}{\hbar} p(x' - x) \right] dx' dx dp \end{aligned} \quad (2.1-56)$$

将 (2.1-49) 式代入 (2.1-50) 式中, 并把 x 改为 x' , 得

$$\Psi(x', t) = h^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x, t) \exp \left[\frac{i}{\hbar} p(x' - x) \right] dx dp \quad (2.1-57)$$

利用这一公式, (2.1-56) 式可以写成

$$\int_{-\infty}^{\infty} C^*(\mathbf{p}, t) C(\mathbf{p}, t) dp = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x', t) \Psi(x', t) dx' = 1 \quad (2.1-58)$$

最后一步是因为 $\Psi(x', t)$ 是归一化的.

在三维空间的情况下,同样可证 $C(\mathbf{p}, t)$ 是归一化的

$$\boxed{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} C^*(\mathbf{p}, t) C(\mathbf{p}, t) dp_x dp_y dp_z = 1} \quad (2.1-59)$$

几率密度是 $|C(\mathbf{p}, t)|^2$.

由此可见,在描写量子力学规律时,选用 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 或 $C(\mathbf{p}, t)$ 作为波函数,只是表达方式不同而已,在效果上是完全相同的,今后我们主要选用 $\Psi(\mathbf{r}, t)$.

§ 2.2 量子力学基本方程——Schrödinger 方程

1. Schrödinger 方程第一式

上节讨论了实物微粒也有波动性,同时也谈到实物微粒的运动不服从经典力学的定律.那么是否这些微粒的运动也服从波动方程呢?在探索这一问题的过程中, Schrödinger 在 1926 年假定实物微粒运动的定态(stationary state)(即具有一定能量的状态)应该和驻波相联系.他假定的根据是这样的:微粒运动的定态具有量子化的特征,而在经典波动力学中有量子化特征的只有驻波.

既然假定了定态与驻波相联系,那么只要把 (2.1-26) 式中的 ν 改为表示微粒性的 E/h [见 (2.1-1) 式],把 (2.1-27) 式中的 λ 改为表示微粒性的 h/p [见 (2.1-2) 式],就有可能用来描写实物微粒的运动

$$\Psi = \phi e^{-i \frac{2\pi}{h} Et} = \phi e^{-\frac{i}{h} Et} \quad (2.2-1)$$

$$\nabla^2 \phi + \left(\frac{2\pi}{h}\right)^2 p^2 \phi = \nabla^2 \phi + \left(\frac{1}{h}\right)^2 p^2 \phi = 0 \quad (2.2-2)$$

在 (2.2-2) 式中的动量 p 可以写为

$$p^2 = (mv)^2 = 2m \left(\frac{1}{2} m v^2 \right) = 2mT = 2m(E - V) \quad (2.2-3)$$

上式中我们把微粒的动能 $T = \frac{1}{2} m v^2$, 写成总能 E 与势能 V 之

差.

将 (2.2-3) 式代入 (2.2-2) 式, 得

$$\nabla^2 \phi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \phi = 0 \quad (2.2-4)$$

(2.2-4) 式就是单个粒子的 Schrödinger 方程的第一式. 它是用来描写微粒运动的定态的.

2. Schrödinger 方程第一式的算符表示

重排 (2.2-4) 式, 得

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right) \phi = E \phi \quad (2.2-5)$$

上式中 $\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right)$ 是一运算符号, 称为 Hamilton 算符, 以 \hat{H} 表示之, 即

$$\hat{H} \equiv -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \quad (2.2-6)$$

代入 (2.2-5) 式, 得

$$\hat{H} \phi = E \phi \quad (2.2-7)$$

(2.2-7) 式是 Schrödinger 方程第一式的算符表示.

3. Schrödinger 方程第二式

Schrödinger 方程的第二式是包含时间的 Schrödinger 方程. 下面简述第二式得来的线索. 将 (2.2-7) 式两边乘以 $e^{-\frac{iEt}{\hbar}}$, 则由 (2.2-1) 式, 得

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (2.2-8)$$

又对 t 微分 (2.2-1) 式, 得

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = -i \frac{E}{\hbar} \Psi = \frac{E}{i\hbar} \Psi \quad (2.2-9)$$

将 (2.2-9) 式代入 (2.2-8) 式得

$$\boxed{\hat{H} \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}} \quad (2.2-10)$$

(2.2-10)式就是 Schrödinger 方程第二式. 在讨论有关时间的过程(例如辐射理论)时要用到它.

以上讨论的是 Schrödinger 方程得来的线索, 但不是它的推导. Schrödinger 方程第一和第二式是作为量子力学的基本假设提出来的. 它的正确性就象在本章开头就讲的那样, 是根据从它所推出的结论和客观实验事实相一致而得到验证的. Schrödinger 方程也叫做波动方程.

4. 波函数的物理意义

由(2.1-37)式我们知道在时间 t 发现微粒在点 (x, y, z) 附近的微体积 $d\tau$ 内的几率, 即在时间 t 发现微粒的坐标在 x 与 $x+dx$ 间, y 与 $y+dy$ 间, z 与 $z+dz$ 间的几率等于

$$dW = |\Psi|^2 d\tau = \Psi^*(x, y, z, t) \Psi(x, y, z, t) d\tau \quad (2.2-11)$$

对于定态来说, 由(2.2-1)式, 得

$$\Psi(x, y, z, t) = \phi(x, y, z) e^{-\frac{i}{\hbar} Et} \quad (2.2-12)$$

$$\Psi^*(x, y, z, t) = \phi^*(x, y, z) e^{\frac{i}{\hbar} Et} \quad (2.2-13)$$

所以

$$dW = \Psi^* \Psi d\tau = \phi^* \phi d\tau = \phi^* \phi dx dy dz \quad (2.2-14)$$

(2.2-14)式表示, 对于微粒运动的定态, 发现微粒在点 (x, y, z) 附近的微体积 $d\tau$ 内的几率是不随时间而改变的, 它等于 $|\phi|^2 d\tau$. 因此微粒运动的定态可用不含时间的波函数 ϕ 来描写. 对于一个质量等于 m , 在势能等于 V 的势场中运动的微粒, 有一个与微粒运动的定态相联系的波函数 ϕ . 这个波函数服从(2.2-4)式所表示的 Schrödinger 方程. 这个微分方程的每一个解 ϕ , 就表示微粒运动的某一定态, $|\phi|^2 d\tau$ 表示发现微粒在微体积 $d\tau$ 内的几率, $|\phi|^2$ 称为几率密度. 与这个解 ϕ 相应的常数 E , 就是微粒在这一定态的能量.

对于定态来说, 与(2.2-12)式相对应, 动量波函数 $C(\mathbf{p}, t) = C(p_x, p_y, p_z, t)$ 可以写为

$$C(p_x, p_y, p_z, t) = \phi(p_x, p_y, p_z) e^{\frac{i}{\hbar} Et} \quad (2.2-15)$$

$$C^*(p_x, p_y, p_z, t) = \phi^*(p_x, p_y, p_z) e^{-\frac{i}{\hbar} Et} \quad (2.2-16)$$

所以粒子动量在 p_x 到 $p_x + dp_x$, p_y 到 $p_y + dp_y$, p_z 到 $p_z + dp_z$ 范围内的几率为

$$\begin{aligned} dW(p_x, p_y, p_z) &= C^*(p_x, p_y, p_z, t) C(p_x, p_y, p_z, t) dp_x dp_y dp_z \\ &= \phi^*(p_x, p_y, p_z) \phi(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z \end{aligned} \quad (2.2-17)$$

5. 力学量的平均值(由坐标波函数计算)

如果有一力学量 (dynamical variable) F , 它是坐标 x, y, z 的函数, 那么在某一瞬间, 发现微粒的 F 在某一定值 $F(x_i, y_i, z_i)$ 附近的几率为 $\phi^*(x_i, y_i, z_i) \phi(x_i, y_i, z_i) dx_i dy_i dz_i$ [(2.2-14) 式], 而其平均值 \bar{F} 则为

$$\bar{F} = \iiint_{-\infty}^{\infty} F(x, y, z) \phi^* \phi dx dy dz \quad (2.2-18)$$

我们规定将 ϕ^* 写在最前面, ϕ 写在 F 的后面, 成为

$$\boxed{\bar{F} = \iiint_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x, y, z) F(x, y, z) \phi(x, y, z) dx dy dz = \langle \phi | F | \phi \rangle} \quad (2.2-19)$$

上式中 $\langle \phi | F | \phi \rangle$ 是这一三重积分的缩写符号, 如果只讨论一维空间, 使得

$$\bar{F} = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x) F(x) \phi(x) dx \quad (2.2-20)$$

同样, 根据 $\phi^* \phi dp_x dp_y dp_z$ 为动量几率的假定 [(2.2-17) 式], 凡是动量函数的力学量 $F_p(p_x, p_y, p_z)$ 的平均值 \bar{F}_p 可由下式计算:

$$\bar{F}_p = \iiint_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p_x, p_y, p_z) F_p(p_x, p_y, p_z) \phi(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z \quad (2.2-21)$$

如果只讨论一维空间, 使得

$$\bar{F}_p = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p) F_p \phi(p) dp \quad (2.2-22)$$

当 $F_p = p$ 时, 则

$$\bar{p} = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p) p \phi(p) dp \quad (2.2-23)$$

现在我们要问, 动量 p 的平均值能否由波函数 $\phi(x)$ 计算出来呢? 回答是肯定的, 但要把积分中的 p 改为算符 \hat{p}

$$p \rightarrow \hat{p} = -i\hbar \frac{d}{dx} \quad (2.2-24)$$

即

$$\bar{p} = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x) \hat{p} \phi(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x) \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) \phi(x) dx \quad (2.2-25)$$

现在我们来证明 (2.2-25) 式. 对于一维空间, (2.2-12) 和 (2.2-15) 式化为

$$\Psi(x, t) = \phi(x) e^{-\frac{i}{\hbar} Et} \quad (2.2-26)$$

$$C(p, t) = \phi(p) e^{\frac{i}{\hbar} Et} \quad (2.2-27)$$

代入 (2.1-47) 和 (2.1-48) 式, 得 $\phi(x)$ 与 $\phi(p)$ 互为 Fourier 变换式关系

$$\phi(x) = h^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(p) \exp\left(\frac{i}{\hbar} px\right) dp \quad (2.2-28)$$

$$\phi(p) = h^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(x) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} px\right) dx \quad (2.2-29)$$

它们的共轭复式为

$$\phi^*(x) = h^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} px\right) dp \quad (2.2-30)$$

$$\phi^*(p) = h^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x) \exp\left(\frac{i}{\hbar} px\right) dx \quad (2.2-31)$$

把(2.2-28)式代入(2.2-25)式的右边,得

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) \psi(x) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \left\{ -i\hbar \frac{d}{dx} \int_{-\infty}^{\infty} h^{-\frac{1}{2}} \phi(p) \exp\left(\frac{i}{\hbar} px\right) dp \right\} dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ h^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \exp\left(\frac{i}{\hbar} px\right) dx \right\} p \phi(p) dp \end{aligned}$$

上式右边花括号内的积分等于 $\phi^*(p)$ [由(2.2-31)式], 所以

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) \psi(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p) p \phi(p) dp = \bar{p}$$

上式中最后等号是由(2.2-23)式来的。这样我们就证明了(2.2-25)式, 也就是说, 只要把 p 换成(2.2-24)式所示的算符, 就可在 $\psi(x)$ 的基础上求动量的平均值。

推广到三维空间, 则(2.2-24)式应为

$$\begin{aligned} p_x &\longrightarrow \hat{\mathbf{p}}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \\ p_y &\longrightarrow \hat{\mathbf{p}}_y = -i\hbar \frac{\partial}{\partial y} \\ p_z &\longrightarrow \hat{\mathbf{p}}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \end{aligned} \quad (2.2-32)$$

而动能算符

$$\bar{T} = \frac{1}{2m} \hat{\mathbf{p}}^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (2.2-33)$$

对于动量函数的力学量 $F_p(p_x, p_y, p_z)$ 的平均值, 不难证明可由下式求得:

$$\begin{aligned} \bar{F}_p &= \iiint_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x, y, z) \mathbf{F}_p \left(-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial z} \right) \\ &\quad \times \psi(x, y, z) dx dy dz = \langle \psi | \hat{\mathbf{F}}_p | \psi \rangle \end{aligned} \quad (2.2-34)$$

对于既是坐标又是动量的函数的物理量 $G(x, y, z, p_x, p_y, p_z)$, 它的平均值可由下式求得:

$$\bar{G} = \iiint_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x, y, z) \hat{G}\left(x, y, z, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial y}, -i\hbar \frac{\partial}{\partial z}\right) \times \phi(x, y, z) dx dy dz \equiv \langle \phi | \hat{G} | \phi \rangle \quad (2.2-35)$$

6. 力学量的平均值(由动量波函数计算)

如由动量波函数 $\phi(p_x, p_y, p_z)$ 计算, 则坐标应按下式变换成相应的算符:

$$\begin{aligned} x &\longrightarrow \hat{x} = i\hbar \frac{\partial}{\partial p_x} \\ y &\longrightarrow \hat{y} = i\hbar \frac{\partial}{\partial p_y} \\ z &\longrightarrow \hat{z} = i\hbar \frac{\partial}{\partial p_z} \end{aligned} \quad (2.2-36)$$

同样可证明

$$\bar{G} = \iiint_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p_x, p_y, p_z) \hat{G}\left(p_x, p_y, p_z, i\hbar \frac{\partial}{\partial p_x}, i\hbar \frac{\partial}{\partial p_y}, i\hbar \frac{\partial}{\partial p_z}\right) \times \phi(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z \quad (2.2-37)$$

$$\bar{F} = \iiint_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p_x, p_y, p_z) \hat{F}\left(i\hbar \frac{\partial}{\partial p_x}, i\hbar \frac{\partial}{\partial p_y}, i\hbar \frac{\partial}{\partial p_z}\right) \times \phi(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z \quad (2.2-38)$$

$$\bar{F}_r = \iiint_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p_x, p_y, p_z) \hat{F}_r(p_x, p_y, p_z) \phi(p_x, p_y, p_z) dp_x dp_y dp_z \quad (2.2-39)$$

§ 2.3 算 符

上面已经引入了算符 (operator) 的概念, 现在再作进一步说

明。算符是把一个函数变为另一个函数的数学运算符号。例如微分算符 $\hat{D} \equiv \frac{\partial}{\partial x}$ 运用到 $f(x)$ 上, 将 $f(x)$ 变为 $\frac{\partial}{\partial x} f(x)$, 算符 \hat{x} 运用到 $f(x)$ 上, 等于 x 乘 $f(x)$ 。下面讨论算符的一些性质。

1. 算符的加法和乘法

如果算符 $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}$ 适合

$$\hat{C}\phi = \hat{A}\phi + \hat{B}\phi \quad (2.3-1)$$

我们说

$$\hat{C} = \hat{A} + \hat{B} \quad (2.3-2)$$

这就是算符加法的定义。

如果它们适用

$$\hat{C}\phi = \hat{A}(\hat{B}\phi) \quad (2.3-3)$$

我们说

$$\hat{C} = \hat{A}\hat{B} \quad (2.3-4)$$

这便是算符乘法的定义。由定义知

$$\hat{A}\hat{B}\phi = \hat{A}(\hat{B}\phi) \quad (2.3-5)$$

2. 算符的对易

在一般情况下, 算符的乘法不能对易, 即

$$\hat{A}\hat{B} \neq \hat{B}\hat{A} \quad (2.3-6)$$

例如

$$\begin{aligned} \hat{D}\hat{x}f(x) &= \frac{d}{dx} [xf(x)] = f(x) + xf'(x) \\ &= (\hat{I} + \hat{x}\hat{D})f(x) \end{aligned} \quad (2.3-7)$$

上式中算符 \hat{I} (即乘以 1) 称为单位算符 (unit operator)。而

$$\hat{x}\hat{D}f(x) = \hat{x} \left[\frac{d}{dx} f(x) \right] = xf'(x) \quad (2.3-8)$$

所以

$$\hat{D}\hat{x} = \hat{I} + \hat{x}\hat{D} \quad (2.3-9)$$

又如

$$\left. \begin{aligned} \hat{\mathbf{A}} = \hat{\mathbf{p}}_i &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i} \\ \hat{\mathbf{B}} = \hat{\mathbf{q}}_i &= q_i \end{aligned} \right\} \quad (2.3-10)$$

则

$$\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}}\psi = \hat{\mathbf{p}}_i\hat{\mathbf{q}}_i\psi = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i}(q_i\psi) = -i\hbar \left[\delta_{ii}\psi + q_i \frac{\partial \psi}{\partial q_i} \right]$$

$$\hat{\mathbf{B}}\hat{\mathbf{A}}\psi = \hat{\mathbf{q}}_i\hat{\mathbf{p}}_i\psi = -i\hbar q_i \frac{\partial \psi}{\partial q_i}$$

或

$$(\hat{\mathbf{p}}_i\hat{\mathbf{q}}_i - \hat{\mathbf{q}}_i\hat{\mathbf{p}}_i)\psi = -i\hbar\delta_{ii}\psi$$

即

$$\hat{\mathbf{p}}_i\hat{\mathbf{q}}_i - \hat{\mathbf{q}}_i\hat{\mathbf{p}}_i = -i\hbar\delta_{ii} \quad (2.3-11)$$

上式中 δ_{ij} 为 Kronecker delta, 即

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 0, & i \neq j \\ 1, & i = j \end{cases} \quad (2.3-12)$$

3. 算符的平方

算符 \mathbf{A} 的平方, 即 $\hat{\mathbf{A}}$ 与 $\hat{\mathbf{A}}$ 相乘, 例如

$$\mathbf{D}^2 = \hat{\mathbf{D}}\hat{\mathbf{D}} = \frac{d^2}{dx^2} \quad (2.3-13)$$

算符 \mathbf{A} 的几次方即几个 $\hat{\mathbf{A}}$ 相乘.

4. 线性算符

算符 $\hat{\mathbf{G}}$ 称为线性的, 如果它适合

$$\boxed{\hat{\mathbf{G}}(C_1\phi_1 + C_2\phi_2) = C_1\hat{\mathbf{G}}\phi_1 + C_2\hat{\mathbf{G}}\phi_2} \quad (2.3-14)$$

显然根号 $\sqrt{\quad}$ 作为一个算符不是线性的, 因

$$\sqrt{C_1\phi_1 + C_2\phi_2} \neq C_1\sqrt{\phi_1} + C_2\sqrt{\phi_2}$$

取共轭复量 $*$ 作为一个算符也不是线性的, 因

$$(C_1\phi_1 + C_2\phi_2)^* = C_1^*\phi_1^* + C_2^*\phi_2^* \neq C_1\phi_1^* + C_2\phi_2^*$$

而 $\frac{\partial}{\partial x}$, $x \frac{\partial}{\partial x}$, $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$, $\frac{\partial^2}{\partial x \partial y}$, \hat{p}_x , Δ^2 , \hat{H} , \dots 都是线性算符.

一般而言, 如 \hat{D} 表示微分算符 $\frac{d}{dx}$, 则算符 \hat{G} 也是线性算符

$$\hat{G} \equiv A_n(x)\hat{D}^n + A_{n-1}(x)\hat{D}^{n-1} + \dots + A_1(x)\hat{D} + A_0(x) \quad (2.3-15)$$

因为 \hat{G} 满足 (2.3-14) 式

在量子力学中遇到的微分方程都是线性微分方程 (变数可以有多个)

$$\hat{G}f(x) = g(x) \quad (2.3-16)$$

因此在量子力学中讨论的算符都是线性算符. 线性算符满足下列恒等式:

$$(\hat{A} + \hat{B})\hat{C} = \hat{A}\hat{C} + \hat{B}\hat{C} \quad (2.3-17)$$

$$\hat{A}(\hat{B} + \hat{C}) = \hat{A}\hat{B} + \hat{A}\hat{C} \quad (2.3-18)$$

5. 本征函数、本征值和本征方程

如果算符 \hat{G} 作用于函数 $\psi(x)$ 等于某一常数 g 乘以 $\psi(x)$, 即

$$\hat{G}\psi(x) = g\psi(x) \quad (2.3-19)$$

则称 $\psi(x)$ 为 \hat{G} 的本征函数 (eigenfunction), g 为本征值 (eigenvalue), 而 (2.3-19) 式则称为本征方程. 例如, (2.2-7) 式所示的 Schrödinger 方程

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

就是本征方程的一个最著名的例子, 其中 ψ 是 Hamilton 算符 \hat{H} 的本征函数 (也叫做本征态 eigenstate), 能量 E 就是算符 \hat{H} 的本征值.

又如 $\exp(2x)$ 是算符 $\frac{d}{dx}$ 的本征函数, 它的本征值等于 2, 因

$$\frac{d}{dx}\exp(2x) = 2\exp(2x)$$

如果我们要求算符 $\frac{d}{dx}$ 的本征函数和本征值的一般表示式,

可令

$$-\frac{d}{dx} f(x) = kf(x)$$

即

$$\frac{df}{f} = kdx$$

$$\ln f = kx + \text{常数}$$

或

$$f = C \exp(kx) \quad (2.3-20)$$

(2.3-20) 式表示的 f 即本征函数, 而 k 为本征值, 它可采取任意数值.

6. Hermite 算符

在量子力学中常用线性算符 \hat{G} 表示力学量 G . 由 (2.2-35) 式可求得力学量 G 的平均值 \bar{G}

$$\bar{G} = \int \psi^* \hat{G} \psi d\tau = \langle \psi | \hat{G} | \psi \rangle \quad (2.3-21)$$

因为力学量的平均值必须是实数, 所以

$$\bar{G} = \bar{G}^*$$

即

$$\int \psi^* \hat{G} \psi d\tau = \int \psi (\hat{G} \psi)^* d\tau \quad (2.3-22)$$

或

$$\langle \psi | \hat{G} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{G} | \psi \rangle^*$$

凡是满足 (2.3-22) 式的算符 \hat{G} 叫做 Hermite 算符, 式中 ψ 为任何满足标准条件 (§ 2.4-3(2)) 的函数, 因此量子力学中表示力学量的算符一定是线性 Hermite 算符.

在有些量子力学书上, Hermite 算符定义为符合下式的算符

$$\int f^* \hat{G} g d\tau = \int g (\hat{G} f)^* d\tau \quad (2.3-23)$$

或用 Dirac 符号, 得

$$\boxed{\langle f | \hat{G} | g \rangle = \langle g | \hat{G} | f \rangle^*}$$

式中 f, g 为任何两个满足标准条件的函数, 当 $f = g$ 时, (2.3-23)

式化为 (2.3-22) 式。从表面看来 (2.3-23) 式是更加苛刻的条件，但实际上这两个定义是完全等同的。现在证明如下：令

$$\psi = f + Cg \quad (2.3-24)$$

C 为任意参数。于是由 (2.3-22) 式，得

$$\int (f + Cg)^* \hat{G} (f + Cg) d\tau = \int (f + Cg) [\hat{G} (f + Cg)]^* d\tau$$

即

$$\begin{aligned} \int (f^* + C^* g^*) \hat{G} f d\tau + \int (f^* + C^* g^*) \hat{G} C g d\tau \\ = \int (f + Cg) (\hat{G} f)^* d\tau + \int (f + Cg) (\hat{G} C g)^* d\tau \end{aligned}$$

即

$$\begin{aligned} \int f^* \hat{G} f d\tau + C^* \int f^* \hat{G} f d\tau + C \int f^* \hat{G} g d\tau + C C^* \int g^* \hat{G} g d\tau \\ = \int f (\hat{G} f)^* d\tau + C \int g (\hat{G} f)^* d\tau + C^* \int f (\hat{G} g)^* d\tau + C C^* \int g (\hat{G} g)^* d\tau \end{aligned}$$

由 (2.3-22) 式，上式两边的第一项是相等的，同理，两边的最后一项也是相等的，于是

$$C^* \int g^* \hat{G} f d\tau + C \int f^* \hat{G} g d\tau = C \int g (\hat{G} f)^* d\tau + C^* \int f (\hat{G} g)^* d\tau \quad (2.3-25)$$

无论 C 等于何值 (2.3-25) 式都成立，现在令 $C = 1$ ，则

$$\int g^* \hat{G} f d\tau + \int f^* \hat{G} g d\tau = \int g (\hat{G} f)^* d\tau + \int f (\hat{G} g)^* d\tau \quad (2.3-26)$$

令 $C = i$ ，代入 (2.3-25) 式，并除以 i ，得

$$- \int g^* \hat{G} f d\tau + \int f^* \hat{G} g d\tau = \int g (\hat{G} f)^* d\tau - \int f (\hat{G} g)^* d\tau \quad (2.3-27)$$

(2.3-26) 加 (2.3-27) 即得 (2.3-23) 式。（证毕）

所以 Hermite 算符 G 满足下式：

$$\int \phi_i^* \hat{G} \phi_j d\tau = \int \phi_j (\hat{G} \phi_i)^* d\tau \quad (2.3-28)$$

即

$$\langle \phi_i | \hat{\mathbf{G}} | \phi_j \rangle = \langle \phi_j | \hat{\mathbf{G}} | \phi_i \rangle^* \quad (2.3-29)$$

即

$$\langle i | \hat{\mathbf{G}} | j \rangle = \langle j | \hat{\mathbf{G}} | i \rangle^* \quad (2.3-30)$$

即

$$G_{ij} = (G_{ji})^* \quad (2.3-31)$$

现在举例证明我们讨论过的力学量的算符都是 Hermite 算符, 例如, $\hat{\mathbf{p}}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$. 利用分部积分

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} \phi_1^* \hat{\mathbf{p}}_x \phi_2 d\tau &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi_1^* \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \right) \phi_2 dx \\ &= \left[-i\hbar \phi_1^* \phi_2 \right]_{-\infty}^{\infty} + \int_{-\infty}^{\infty} i\hbar \frac{\partial \phi_1^*}{\partial x} \phi_2 dx \\ &= 0 + \int_{-\infty}^{\infty} \left(-i\hbar \frac{d}{dx} \phi_1 \right)^* \phi_2 dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} (\hat{\mathbf{p}}_x \phi_1)^* \phi_2 dx \end{aligned}$$

上式中第三个等号是由于 ϕ_1^* 和 ϕ_2 在 $x \rightarrow \pm\infty$ 时等于零. 读者可以自己证明 Hamilton 算符 $\hat{\mathbf{H}}$ 也是 Hermite 算符.

7. Hermite 算符本征函数的正交性——非简并态

如果两个函数 ϕ_i 和 ϕ_j 满足下列等式

$$\int \phi_i^* \phi_j d\tau = \langle i | j \rangle = 0 \quad (2.3-32)$$

则我们称 ϕ_i 与 ϕ_j 正交

定理: Hermite 算符属于不同本征值的两个本征函数一定互相正交.

证明: 设 ϕ_i 与 ϕ_j 是 Hermite 算符 $\hat{\mathbf{G}}$ 的两个本征函数, g_i 和 g_j 分别是它们的本征值, 且 $g_i \neq g_j$, 即

$$\hat{\mathbf{G}}\phi_i = g_i\phi_i, \quad \hat{\mathbf{G}}\phi_j = g_j\phi_j \quad (2.3-33)$$

如用 Dirac 符号 (§ 1.2-3) 表示, 即

$$\hat{\mathbf{G}}|i\rangle = g_i|i\rangle, \quad \hat{\mathbf{G}}|j\rangle = g_j|j\rangle \quad (2.3-34)$$

因为 \hat{G} 是 Hermite 算符, 所以由 (2.3-30) 式, 得

$$\langle i | \hat{G} | j \rangle = \langle j | \hat{G} | i \rangle^* \quad (2.3-35)$$

把 (2.3-34) 式代入 (2.3-35) 式, 得

$$\langle i | g_i | j \rangle = \langle j | g_i | i \rangle^*$$

即

$$g_i \langle i | j \rangle = g_i^* \langle j | i \rangle^* = g_i^* \langle i | j \rangle \quad (2.3-36)$$

因 g_i 为实数, 所以 $g_i^* = g_i$. 代入 (2.3-36) 式, 得

$$(g_i - g_i) \langle i | j \rangle = 0 \quad (2.3-37)$$

因 $g_i \neq g_i$, 所以

$$\langle i | j \rangle = 0$$

即 ϕ_i 与 ϕ_j 正交. (证毕)

如果 \hat{G} 的本征值 g_1, g_2, \dots, g_n 组成分立谱 (即一系列分立的而不是连续变化的数值), 则本征函数 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n$ 可以归一化

$$\int \phi_i^* \phi_i d\tau = \langle i | i \rangle = 1 \quad (2.3-38)$$

把 (2.3-32) 和 (2.3-38) 两式合写为

$$\boxed{\int \phi_i^* \phi_j d\tau = \langle i | j \rangle = \delta_{ij}} \quad (2.3-39)$$

满足上式的函数集合 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n \equiv \{\phi_n\}$, 称为正交归一集合.

8. 简并本征函数的正交化

上面证明 Hermite 算符 \hat{G} 的本征函数的正交性时, 我们曾假设这些本征函数所属的本征值互不相等. 如果 \hat{G} 的两个或两个以上本征函数 $\phi_{n1}, \phi_{n2}, \dots, \phi_{nf}$ 具有相同的本征值 g_n , 则称 g_n 是 f 重简并的 (f -fold degenerate), 即

$$\hat{G}\phi_{ni} = g_n\phi_{ni} \quad (i = 1, 2, \dots, f) \quad (2.3-40)$$

则上节的证明对这些函数不能适用. 一般说来, 这些函数并不互相正交. 但我们总可以把 f 个函数组合成 f 个新函数 Φ_{ni} , 得

$$\Phi_{nj} = \sum_{i=1}^f a_{ji} \phi_{ni} \quad (j = 1, 2, \dots, f) \quad (2.3-41)$$

使得这些函数是互相正交的。这是因为 Φ_{nj} 正交归一的条件

$$\left\{ \Phi_{nj}^* \Phi_{nj'} d\tau = \sum_{i=1}^f \sum_{i'=1}^f a_{ji}^* a_{j'i'} \int \phi_{ni}^* \phi_{ni'} d\tau = \delta_{jj'} \right. \\ (j, j' = 1, 2, \dots, f) \quad (2.3-42)$$

共有 $\frac{1}{2} f(f+1)$ 个方程 (其中 $j = j'$ 的归一化条件有 f 个, $j \neq j'$ 的正交条件有 $\frac{f(f-1)}{2}$ 个), 而待定系数 a_{ji} 有 f^2 个。当 $f > 1$ 时, $f^2 > \frac{f(f+1)}{2}$, 即待定系数 a_{ji} 的数目大于 a_{ji} 所应满足的方程的数目, 故可有许多种方法选择 a_{ji} , 使函数 Φ_{nj} 满足正交归一条件。

由于 \hat{G} 是线性算符, Φ_{nj} 显然仍是 \hat{G} 的属于本征值 g_n 的本征函数

$$\hat{G}\Phi_{nj} = \sum a_{ji} \hat{G}\phi_{ni} = g_n \sum a_{ji} \phi_{ni} = g_n \Phi_{nj} \quad (2.3-43)$$

9. Hermite 算符本征函数的完全性

相应于可观察量的 Hermite 算符的本征态组成完全集合。上面讨论了 Hermite 算符的本征函数可以组成一个正交归一集合 $\Phi_n(x)$ 。正交归一完全集合的重要性在于任何函数 $f(x)$ 可以对变数 x 的全部区域 (a, b) 展开为下列级数

$$f(x) = \sum_i c_i \Phi_i(x) \quad (i = 1, 2, \dots) \quad (2.3-44)$$

上式中 C_i 是待定常数。用 $\Phi_n^*(x)$ 乘 (2.3-44) 式的两边并在 x 变化的全部区域 (a, b) 积分, 得

$$\int_a^b \Phi_n^*(x) f(x) dx = \sum_i c_i \int_a^b \Phi_n^*(x) \Phi_i(x) dx \\ = \sum_i c_i \delta_{ni} = c_n \quad (2.3-45)$$

在上式中我们利用了 Φ_n 与 Φ_i 的正交归一关系, 即

$$\int_a^b \Phi_n^*(x) \Phi_i(x) dx = \delta_{ni} \quad (2.3-45a)$$

由(2.3-45)式可以很容易地找到展开式(2.3-44)中的系数 c_n 。数学中能严格证明这种展开的可能性，我们在这里只能简单地提一下：凡是符合状态函数的单值性、有限性和连续性三个条件(见§ 2.4-3(2))的函数 $f(x)$ 都可以作(2.3-44)式的展开。(2.3-44)式表示状态 $f(x)$ ，可以表示为 \hat{G} 的本征态 ϕ_n 的叠加。如果 \hat{G} 具有连续谱(即具有连续的而不是分立的本征值)， ϕ_λ 是属于连续本征值 λ 的本征函数，则展开式中的求和应换为积分

$$f(x) = \int c_\lambda \Phi_\lambda(x) d\lambda \quad (2.3-46)$$

我们说具有这种性质的本征函数 $\Phi_n(x)$ 或 $\Phi_\lambda(x)$ 组成完全集合(complete set)。

10. 波函数展开为本征函数的叠加

当体系所处的状态 $\Psi(q, t)$ 不是力学量 G 的算符 \hat{G} 的本征态时，测量 G 的结果是以各种几率得到 G 的本征值 g_i 。根据态叠加原理(§ 2.1-7)， $\Psi(q, t)$ 可按(2.3-44)式用 Φ_i 的叠加来表示，即

$$\Psi(q, t) = \sum_i c_i(t) \Phi_i(q) \quad (2.3-47)$$

上式中 c_i 随时间而变化，故以 $c_i(t)$ 表示之。按照 $\Psi^* \Psi$ 是几率密度的解释[(2.2-14)式]，因总几率必须等于1，我们有

$$\int \Psi^* \Psi d\tau = 1 \quad (2.3-48)$$

把(2.3-47)式代入(2.3-48)式中，得

$$\begin{aligned} \int \Psi^* \Psi d\tau &= \int \sum_i c_i^* \Phi_i^* \sum_j c_j \Phi_j d\tau \\ &= \int \sum_i \sum_j c_i^* c_j \Phi_i^* \Phi_j d\tau \\ &= \sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \Phi_i^* \Phi_j d\tau = 1 \end{aligned} \quad (2.3-49)$$

因为 $\{\Phi_i\}$ 是正交归一完全集合, 所以 $\int \Phi_i^* \Phi_j d\tau = \delta_{ij}$, 于是

$$\sum_i \sum_j c_i^* c_j \delta_{ij} = \sum_i |c_i|^2 = 1 \quad (2.3-50)$$

物理量 G 在状态 $\Psi(q, t)$ 时的平均值为

$$\begin{aligned} \bar{G} &= \int \Psi^*(q, t) \hat{G} \Psi(q, t) d\tau \\ &= \int \sum_i c_i^* \Phi_i^* \hat{G} \sum_j c_j \Phi_j d\tau \\ &= \sum_i \sum_j c_i^* c_j \int \Phi_i^* \hat{G} \Phi_j d\tau \\ &= \sum_i \sum_j c_i^* c_j \langle i | \hat{G} | j \rangle \\ &= \sum_i \sum_j c_i^* c_j g_i \delta_{ij} \\ &= \sum_i |c_i|^2 g_i \end{aligned} \quad (2.3-51)$$

我们假定对物理量 G 进行测量时, 所得的实验值只能是 \hat{G} 的本征值 g_1, g_2, \dots, g_i 中的任一个, 其中得到 g_i 的几率为 $|c_i|^2$, 所以 G 的平均值由 (2.3-51) 式表示。

现在要问: 如何求几率 $|c_i|^2$ 和几率振幅 (probability amplitude) c_i . 用 Φ_j^* 乘 (2.3-47) 式的两边并积分, 得

$$\int \Phi_j^* \Psi d\tau = \sum_i c_i \int \Phi_j^* \Phi_i d\tau = \sum_i c_i \delta_{ij} = c_j$$

即

$$c_i = \int \Phi_i^* \Psi d\tau = \langle \Phi_i | \Psi \rangle \quad (2.3-52)$$

$$|c_i|^2 = |\langle \Phi_i | \Psi \rangle|^2 \quad (2.3-53)$$

11. 连续谱的本征函数

上面关于 Hermite 算符的本征函数的正交性和完全性的讨论, 在算符本征值组成分立谱和连续谱的两种情况下同样适用, 但

当本征值组成连续谱时，本征函数不能象分立谱的情况那样归一化。公式 (2.3-45a) 对连续谱不成立。

以 Φ_λ 表示算符 \hat{G} 的本征函数，本征值 λ 是连续的。任一波函数 $f(x)$ 可按 Φ_λ 展开如 (2.3-46) 式所示。它的共轭复式是

$$f^*(x) = \int c_\lambda^* \Phi_\lambda^*(x) d\lambda \quad (2.3-54)$$

(2.3-50) 式所表示的归一化积分是对分立谱的，对于连续谱应把加和换成积分，即

$$\int f^*(x) f(x) dx = \int |c_\lambda|^2 d\lambda = \int c_\lambda^* c_\lambda d\lambda \quad (2.3-55)$$

把 (2.3-54) 式代入 (2.3-55) 式的左边，得

$$\begin{aligned} \int f^*(x) f(x) dx &= \iint c_\lambda^* \Phi_\lambda^*(x) f(x) d\lambda dx \\ &= \int c_\lambda^* \left[\int \Phi_\lambda^*(x) f(x) dx \right] d\lambda \end{aligned} \quad (2.3-56)$$

比较 (2.3-55) 和 (2.3-56) 两式的右边，得

$$c_\lambda = \int \Phi_\lambda^*(x) f(x) dx \quad (2.3-57)$$

这一式子和分立谱情况下的 (2.3-45) 式相当。

将 (2.3-46) 式重写，把 λ 换成 λ' ，得

$$f(x) = \int c_{\lambda'} \Phi_{\lambda'}(x) d\lambda' \quad (2.3-58)$$

将 (2.3-58) 式代入 (2.3-57) 式，得

$$c_\lambda = \int c_{\lambda'} [\Phi_\lambda^*(x) \Phi_{\lambda'}(x) dx] d\lambda' \quad (2.3-59)$$

(2.3-59) 式方括号内的积分就是连续谱本征函数的重叠积分。当 $\lambda' \neq \lambda$ 时，

$$\int \Phi_\lambda^*(x) \Phi_{\lambda'}(x) dx = 0$$

当 $\lambda' = \lambda$ 时， $\int \Phi_\lambda^*(x) \Phi_{\lambda'}(x) dx$ 应等于无限大，否则 (2.3-59) 式所示的积分必须等于零。换句话说，积分 $\int \Phi_\lambda^*(x) \Phi_{\lambda'}(x) dx$ 是 $(\lambda' - \lambda)$ 的函数，以 $\delta(\lambda' - \lambda)$ 表示之，即

$$\boxed{\delta(\lambda' - \lambda) = \int \Phi_{\lambda'}^*(x) \Phi_{\lambda}(x) dx} \quad (2.3-60)$$

这一函数具有下列性质:

$$\delta(\lambda' - \lambda) = \infty \quad \lambda' - \lambda = 0 \quad (2.3-61)$$

$$\delta(\lambda' - \lambda) = 0 \quad \lambda' - \lambda \neq 0 \quad (2.3-62)$$

$$c_{\lambda} = \int c_{\lambda'} \delta(\lambda' - \lambda) d\lambda' \quad (2.3-63)$$

其中(2.3-63)式是把(2.3-60)式代入(2.3-59)式得到的, 下面详细讨论这种函数的性质.

12. Dirac δ 函数

为了解决连续谱本征函数的归一化问题, Dirac 引入一个函数 $\delta(x)$, 它由参量 x 决定, 并满足下列条件:

$$\left. \begin{array}{l} \delta(x) = 0, \quad x \neq 0 \\ \delta(x) = \infty, \quad x = 0 \\ \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1 \end{array} \right\} \quad (2.3-64)$$

$\delta(x)$ 函数具有下列性质:

$$\boxed{\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x) dx = f(0)} \quad (2.3-65)$$

其中 $f(x)$ 是 x 的任意连续函数. 因为(2.3-65)式左边只取决于 $f(x)$ 非常靠近原点的值, 所以我们可以用它在原点的值 $f(0)$ 来代替 $f(x)$, 并且把它从积分的符号里拿出来, 即

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x) dx = f(0) \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx$$

由(2.3-64)式, 得

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1$$

所以

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x) dx = f(0)$$

在 (2.3-64) 和 (2.3-65) 式中变换原点, 就得到

$$\left. \begin{aligned} \delta(x-a) &= 0, & x-a &\neq 0 \\ \delta(x-a) &= \infty, & x-a &= 0 \\ \int f(x)\delta(x-a)dx &= f(a) \end{aligned} \right\} \quad (2.3-66)$$

其中 a 是任意实数。因此用 $\delta(x-a)$ 乘 x 的函数, 并对所有 x 积分这一过程, 等效于用 a 代替 x 的过程。比较 (2.3-66) 与 (2.3-61) 至 (2.3-63) 式, 可知 $\delta(\lambda' - \lambda)$ 就是 Dirac 定义的 δ 函数。

为了得到 δ 函数的一个图象, 我们可以用一些连续函数的序列的极限来表示。这种表示法有许多种, 例如, 考虑下列归一化的 Gauss 分布函数 $\phi(x)$:

$$\phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp(-x^2/2\sigma^2) \quad (2.3-67)$$

这一函数有如下的积分性质:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi(x) dx = 1 \quad (2.3-68)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 \phi(x) dx = \sigma^2 \quad (2.3-69)$$

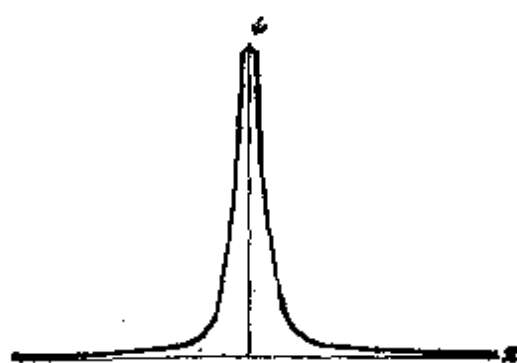


图 2.3-1 Gauss 分布函数 $\phi(x)$

图 2.3-1 是 $\phi(x)$ 对 x 的图, 曲线下面和 x 轴上面的面积就是积分 (2.3-68), 它等于 1. σ 的大小决定曲线在 x 轴延展的宽度. σ 越小, 曲线的宽度越窄, 而 $x=0$ 时的 ϕ 值越大, 这样可以保持

曲线下的面积始终等于 1. 当 $\sigma \rightarrow 0$ 时, $\phi(x)$ 就趋向于 $\delta(x)$, 即

$$\boxed{\delta(x) = \lim_{\sigma \rightarrow 0} \phi(x) = \lim_{\sigma \rightarrow 0} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp(-x^2/2\sigma^2)} \quad (2.3-70)$$

由 (2.3-17) 式, 当 $x = 0, \sigma \rightarrow 0$ 时, 则

$$\delta(x) = \lim_{\sigma \rightarrow 0} \phi(x) = \infty$$

当 $x \neq 0, \sigma \rightarrow 0$ 时, 则

$$\delta(x) = \lim_{\sigma \rightarrow 0} \phi(x) = 0$$

由 (2.3-68) 式, 得

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = \lim_{\sigma \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(x) dx = 1$$

所以由 (2.3-70) 式定义的函数满足 δ 函数的条件 (2.3-64) 式.

又如下列函数也满足 δ 函数的条件:

$$\boxed{\delta(x) = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{\sin \alpha x}{\pi x}} \quad (2.3-71)$$

当 $x = 0$ 时, 则

$$\begin{aligned} \delta(x) = \delta(0) &= \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \left[\frac{\sin \alpha x}{\pi x} \right]_{x=0} \\ &= \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{\alpha}{\pi} \left[\frac{\sin \alpha x}{\alpha x} \right]_{x=0} = \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{\alpha}{\pi} = \infty \end{aligned}$$

当 $x \neq 0$ 时, $\sin \alpha x / \alpha x$ 以周期 $2\pi/\alpha$ 振荡, 振幅随 $|\alpha x|$ 的增加而减小. 当 $\alpha \rightarrow \infty, \sin \alpha x / \alpha x \rightarrow 0$, 所以

$$\delta(x) = 0, \quad x \neq 0$$

当 $\alpha > 0$ 时, 由定积分表可以查得

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin \alpha x dx}{x} = \pi$$

所以

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin \alpha x dx}{\pi x} = 1 \quad (2.3-72)$$

由此可见, (2.3-71) 式定义的函数具有 δ 函数的性质,

13. 动量的本征函数的归一化

动量本征函数是下列本征方程的解:

$$\hat{p}\phi_p(r) = -i\hbar\nabla\phi_p(r) = p\phi_p(r) \quad (2.3-73)$$

如只考虑一维空间的动量, 则 (2.3-73) 式简化为

$$-i\hbar \frac{d}{dx} \phi_p(x) = p\phi_p(x) \quad (2.3-74)$$

这一本征方程的解为

$$\phi_p(x) = C \exp\left(\frac{i}{\hbar} px\right) \quad (2.3-75)$$

现在要问: 如何通过归一化来求得 (2.3-75) 式中的常数 C . 由于动量的本征值 p 是连续的, 所以 ϕ_p 只能归一化为 δ 函数 [见 (2.3-60) 式]

$$\left[\int \phi_{p'}^*(x) \phi_p(x) dx = \delta(p - p') \right] \quad (2.3-76)$$

将 (2.3-75) 式代入 (2.3-76) 式, 得

$$\begin{aligned} \delta(p - p') &= \int \phi_{p'}^*(x) \phi_p(x) dx \\ &= C^* C \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} p' x\right) \exp\left(\frac{i}{\hbar} p x\right) dx \\ &= C^* C \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[\frac{i}{\hbar} (p - p') x\right] dx \\ &= C^* C \lim_{a \rightarrow \infty} \int_{-a}^a \exp\left[\frac{i}{\hbar} (p - p') x\right] dx \end{aligned} \quad (2.3-77)$$

由积分表查得

$$\begin{aligned} \int \exp(ax) dx &= \frac{1}{a} \exp(ax) \\ a &= \frac{i}{\hbar} (p - p') \end{aligned}$$

代入 (2.3-77) 式, 得

$$\begin{aligned}
\delta(p-p') &= C^* C \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{\hbar}{i(p-p')} \left\{ \exp \left[\frac{i}{\hbar} (p-p') \alpha \right] \right. \\
&\quad \left. - \exp \left[-\frac{i}{\hbar} (p-p') \alpha \right] \right\} \\
&= C^* C 2\pi \hbar \lim_{\alpha \rightarrow \infty} \frac{\sin \left[(p-p') \frac{\alpha}{\hbar} \right]}{\pi(p-p')} \\
&= C^* C \hbar \delta(p-p') \quad (2.3-78)
\end{aligned}$$

在上述计算中的最后一步,我们利用了(2.3-71)式,把这里的 α/\hbar 看作(2.3-71)式中的 α ,又 $2\pi\hbar = h$. 由(2.3-78)式,得 ϕ_p 的归一化常数

$$C = \frac{1}{\sqrt{h}}$$

所以

$$\boxed{\phi_p = \frac{1}{\sqrt{h}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} p x\right)} \quad (2.3-79)$$

14. Heaviside 阶梯函数和 δ 函数

Heaviside 阶梯函数 (step function) 由下式定义:

$$\left. \begin{aligned} H(x-a) &= 1, & x &> a \\ H(x-a) &= 0, & x &< a \\ H(x-a) &= \frac{1}{2}, & x &= a \end{aligned} \right\} \quad (2.3-80)$$

Dirac δ 函数则定义为 $H(x-a)$ 的导数,即

$$\delta(x-a) = \frac{d}{dx} H(x-a) \quad (2.3-81)$$

现在证明由(2.3-80)和(2.3-81)式可推导出(2.3-66)式. 由(2.3-80)和(2.3-81)两式,立刻得到

$$\begin{aligned} \delta(x-a) &= 0, & x &\neq a \\ \delta(x-a) &= \infty, & x &= a \end{aligned} \quad (2.3-82)$$

现在证明

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x-a) dx = f(a) \quad (2.3-83)$$

用分部积分法求上式左边的积分

$$\begin{aligned} \int u dv &= uv - \int v du \\ u &= f(x), \quad dv = \delta(x-a) dx \\ du &= f'(x) dx, \quad v = H(x-a) \\ \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x-a) dx &= f(x) H(x-a) \Big|_{-\infty}^{\infty} - \int_{-\infty}^{\infty} H(x-a) f'(x) dx \\ &= f(\infty) - \int_{-\infty}^{\infty} H(x-a) f'(x) dx \\ &= f(\infty) - \int_a^{\infty} f'(x) dx \\ &= f(\infty) - f(x) \Big|_a^{\infty} = f(a) \quad (\text{证毕}) \end{aligned}$$

当 $f(x) = 1$ 时, (2.3-83) 式简化为

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x-a) dx = 1$$

所以由 Heaviside 函数的导数定义的 δ 函数与上节中 δ 函数的定义 [即 (2.3-66)] 是一致的.

Dirac δ 函数满足下列等式:

$$\delta(-x) = \delta(x) \quad (2.3-84)$$

$$x \delta(x) = 0 \quad (2.3-85)$$

$$\delta(ax) = a^{-1} \delta(x) \quad (2.3-86)$$

$$\delta(x^2 - a^2) = \frac{1}{2} a^{-1} \{ \delta(x-a) + \delta(x+a) \}, a > 0 \quad (2.3-87)$$

$$\int \delta(a-x) \delta(x-b) dx = \delta(a-b) \quad (2.3-88)$$

$$f(x) \delta(x-a) = f(a) \delta(x-a) \quad (2.3-89)$$

$$x \frac{d}{dx} \delta(x) = -\delta(x) \quad (2.3-90)$$

δ 函数不是通常意义下的函数,因为它没有通常意义下的“函数值”,而只有在积分号下经过求积分的运算后才给出数值。所以以上各等式也仅仅表明在积分号内两边是相当的。例如

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} \delta(ax) f(x) dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \delta(y) f(y/a) \frac{dy}{a} \\ &= \frac{1}{a} \int_{-\infty}^{\infty} f\left(\frac{y}{a}\right) \delta(y) dy \\ &= \frac{1}{a} \left[f\left(\frac{y}{a}\right) \right]_{y=0} = \frac{1}{a} f(0)\end{aligned}$$

而

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) f(x) dx &= f(0) \\ \therefore \delta(ax) &= \frac{1}{a} \delta(x)\end{aligned}$$

其余式子的证明将留给读者作为习题。

§ 2.4 量子力学的基本假设

1. 公理方法

量子力学的基本假设 (postulates), 像几何学中的公理一样, 是不能被证明的。整个量子力学的大厦就建筑在这些假设的支柱之上。

按照公理方法写成的 Euclid (公元前 330—275)《几何原本》一直被认为是数学理论的逻辑结构的范例。1686 年 Newton 仿照《几何原理》写成《自然哲学的数学原理》一书, 从少数几条公理(三大运动规律)出发, 按照数学逻辑方法, 把力学定律逐个地引伸出来。1876 年 Clausius 也使用公理方法写成《热的机械运动》一书, 把热学现象的研究成果加以概括和总结。所以公理方法在自然科学的发展中曾经起着而且还将发挥重要的作用。

公理虽然不能被直接证明, 但却不是凭科学家的主观想象任意提出来的, 归根结底, 公理来源于实践, 是从广泛的实践经验中

抽象出来的,并在发展过程中直接或间接地受到实践的检验.在前面两节中,我们粗糙地叙述了量子力学中最主要的 Schrödinger 方程得来的线索.在本节中我们将以基本假设(即公理)和重要推论的形式来复述、概括和引伸前两节的内容.鉴于了解量子力学基本原理的重要性,我们认为从不同角度适当的复述、概括和引伸,可能对加深理解有所帮助.

量子力学的基本假设,至今还没有统一的说法.不同作者在不同的量子力学书上有不同的提法.假如量子力学的重要内容有 $A, B, C, D, E, F, G, \dots$, 有的书上把 A, B, C, D 四条作为基本假设, E, F, G, \dots 就在这些假设的基础上推导出来.有的书上把 A, B, E, F, G 五条作为基本假设,而 C, D, \dots 作为推论.有些书上并不明确提量子力学究竟有多少条基本假设.我们认为把一门理论性很强的学科体系的基本假设明确提出来,有助于检验它的基础是否可靠,逻辑结构是否严密,也有助于学习和理解,评价和发展这门科学.至于如何衡量基本假设提法的优劣,我们认为基本假设的物理概念要明确,实验基础要巩固,条数越少越好,这些标准常常不能同时达到.

2. 基本概念

在提出基本假设之前,先讨论一下量子力学中常用的三个基本概念.其中第一个是经典力学中固有的,其余两个是量子力学新概念.

(1) 力学量

在经典力学中常用的时间、位置、速度、质量、动量、角动量、势能、动能、总能等力学量在量子力学中也是经常用到的.与经典力学一样,这些力学量被认为是体系的可测的性质.但在量子力学中如何去预测或计算这些力学量可能采取的数值的方法则与经典力学大不相同.此外,在量子力学中还将讨论一些新的性质,例如,粒子的自旋,体系在交换粒子过程中的对称性等.

(2) 状态函数 (state functions)

由于微观体系具有波粒二象性,所以微观运动的状态要由波函数(或叫做状态函数)来描写。因此体系的状态函数是量子力学中一个重要的新概念,详见假设 I。

(3) 算符

为了使状态函数与可观测的力学量联系起来,量子力学又引进了算符概念。算符是和力学量或对称操作一一对应的。详见假设 II。

3. 假设 I —— 状态函数和几率

(1) 状态函数和几率(参看§ 2.2-4)

微观体系的任何状态可由坐标波函数 $\Psi(q, t)$ 来表示, $\Psi(q, t)$ 是体系内所有微粒的坐标 q_1, q_2, \dots, q_f 和时间 t 的函数,即

$$\Psi \equiv \Psi(q, t) \equiv \Psi(q_1, q_2, \dots, q_f, t) \quad (2.4-1)$$

上式中 $f = 3N$ 为体系的空间自由度, N 为体系所含微粒数, q 为 q_1, q_2, \dots, q_f 的缩写。 $\Psi^* \Psi d\tau$ 表示在时间 t 发现体系在 f 维微体积内的几率,即在时间 t , q_1 在 q_1 与 $q_1 + dq_1$, \dots , q_f 在 q_f 与 $q_f + dq_f$ 之间的几率 $dW(q, t)$,即

$$dW(q, t) = \Psi^*(q, t) \Psi(q, t) d\tau \quad (2.4-2)$$

总几率等于 1

$$W = \int \Psi^*(q, t) \Psi(q, t) d\tau = 1 \quad (2.4-3)$$

几率密度 ρ 等于

$$\boxed{\rho(q, t) \equiv \frac{dW(q, t)}{d\tau} = \Psi^*(q, t) \Psi(q, t)} \quad (2.4-4)$$

(2) 状态函数的标准条件

为了使状态函数有明确的物理意义,它必须在变数变化的全部区域内满足下列三个条件:

(a) 连续性条件——状态函数 Ψ 在变数变化的全部区域内必须是连续的,而且有连续的一级微商。这是因为 Schrödinger 方程是二阶线性微分方程,如果 Ψ 或其一级微商是不连续的,那就无法

求得二级微商。

(b) 单值性条件——由于 $\rho = \Psi^*\Psi$ 是粒子出现的几率密度，所以 Ψ 必须是坐标和时间的单值函数，因为在时间 t ，在 r 处找到粒子的几率必须是确定值。

(c) 平方可积条件——积分

$$\int \Psi^*\Psi d\tau = C$$

必须是有限的，如果 C 等于无穷大，那么波函数 Ψ 就无法使之归一化，即满足 (2.4-3) 式。

凡是满足上述连续性、单值性和平方可积三个条件的任何函数叫做品优函数 (well-behaved function)。

(3) 坐标函数力学量的平均值

根据 $\Psi^*(q, t)\Psi(q, t)$ 是几率密度的假设，则坐标函数的力学量 $F(q, t)$ 在时间 t 具有某一数值 $F(q_1, q_2, \dots, q_f, t)$ 的几率为 $\Psi^*(q, t)F(q, t)\Psi(q, t)d\tau$ ，这里 q 是 q_1, q_2, \dots, q_f 的缩写， $d\tau$ 是 $dq_1 dq_2 \dots dq_f$ 的缩写。所以它的平均值等于

$$\overline{F(q, t)} = \int \Psi^*(q, t)F(q, t)\Psi(q, t)d\tau = \langle \Psi | \mathbf{F} | \Psi \rangle \quad (2.4-5)$$

式中 $\langle \psi | \mathbf{F} | \psi \rangle$ 是这一积分的缩写。

4. 假设 II——力学量与线性 Hermite 算符

(2.4-5) 式给出求坐标函数力学量的平均值的公式。现在要问：动量函数的力学量的平均值能否从坐标波函数的基础来求取呢？由 (2.2-25) 式可见，这是可能的，为此我们提出量子力学的第二条基本假设如下：

对于体系的每一个可观测的力学量，有一个对应的线性 Hermite 算符，组成力学量算符的规则如下：

(1) 如力学量 F 是 (q, t) 的函数 (q 是 q_1, q_2, \dots, q_f) 的缩写，则其算符就是简单地用 F 乘，即

$$\hat{F}(q, t) = F(q, t) \quad (2.4-6)$$

(2) 如力学量 G 是 (q, p, t) 的函数, 则其算符为

$$\hat{G}(q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f, t) = G\left(q_1, \dots, q_f, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_1}, \dots, i\hbar \frac{\partial}{\partial q_f}, t\right) \quad (2.4-7)$$

表 2.4-1 列出若干力学量及其对应的算符.

表 2.4-1 力学量及其算符

力 学 量	算 符
时 间 t	$\hat{t} = t$
位 置 q_i	$\hat{q}_i = q_i$
动 量 p_i	$\hat{p}_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i}$
角动量 $M_z = xp_y - yp_x$	$\hat{M}_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$
动 能 $T = \sum_{i=1}^N T_i$	$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right)$
总 能 $H = T + V$	$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \right) + V(q_1, \dots, q_N)$

有了力学量与算符的假设后, 则任何力学量的平均值可按式计算:

$$\overline{G(q, p, t)} = \int \Psi^*(q, t) \hat{G}\left(q, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}, t\right) \Psi(q, t) dq \quad (2.4-8)$$

5. 假设 III——力学量的本征状态和本征值

如果某一力学量 G 的算符 \hat{G} 作用于某一状态函数 $\Psi(q, t)$ 等于某一常数 G_0 乘以 $\Psi(q, t)$, 即

$$\hat{G} \Psi(q, t) = G_0 \Psi(q, t) \quad (2.4-9)$$

那么, 这一微观体系的力学量 G 在状态 $\Psi(q, t)$ 就具有确定的数值 G_0 , G_0 称为 G 的本征值, $\Psi(q, t)$ 称为 G 的本征状态, (2.4-9) 式

称为 G 的本征方程。

6. 假设 IV——态随时间变化的 Schrödinger 方程

在经典力学中,当质点在某一时刻的状态为已知时,由质点的运动方程就可以求出以后时间质点的状态。在量子力学中,当微观粒子在某一时刻的状态函数 $\Psi(q, t)$ 为已知时,以后时间粒子所处的状态也要由一个方程来决定。这个方程就是态随时间变化的方程,即 Schrödinger 方程第二式。这个方程是作为量子力学的基本假设提出来的,即

$$\hat{H}\Psi = \hat{H}\left(q, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}, t\right)\Psi(q, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(q, t) \quad (2.4-10)$$

提出这一假设的线索已在§ 2.2-3 中讨论。

7. 假设 V——Pauli 互不相容原理

这一原理是量子力学中一条独立的基本假设,详见第五章。

在以上五条基本假设的基础上,可以得出许多重要的推论,兹分定态和运动方程两节分述如下。

§ 2.5 关于定态的一些重要推论

1. 定态的 Schrödinger 方程

如 G 为体系的总能量,则其算符即 Hamilton 算符 \mathbf{H} , 它的本征值 G_0 即体系的总能量 E , 于是 (2.4-9) 式化为

$$\hat{H}\Psi(q, t) = E\Psi(q, t) \quad (2.5-1)$$

要使 (2.4-10) 和 (2.5-1) 两式同时成立, $\Psi(q, t)$ 必须满足下式:

$$\Psi(q, t) = \phi(q) \exp \left[-\frac{i}{\hbar} Et \right] \quad (2.5-2)$$

而 $\phi(q)$ 必须满足下列微分方程:

$$\hat{H}\phi = E\phi \quad (2.5-3)$$

(2.5-3)式就是定态的 Schrödinger 方程, 而(2.5-2)式则是定态的波函数.

把(2.5-2)式代入(2.4-2), (2.4-3)和(2.4-4)式, 得

$$\begin{aligned} dW(q, t) &= \phi^*(q)\phi(q)d\tau \\ W(q, t) &= \int \phi^*(q)\phi(q)d\tau = 1 \end{aligned} \quad (2.5-4)$$

$$\rho = \phi^*(q)\phi(q) \quad (2.5-5)$$

2. 力学量具有确定值的条件

当体系处于某一状态 $\phi(x)$ 时, 体系的力学量 $G(x, p)$ 在这状态不一定具有确定值, $G(x, p)$ 在状态 $\phi(x)$ 具有确定值的充分而必要的条件是

$$\overline{G(x, p)} = \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x) \hat{G}\left(x, -i\hbar \frac{d}{dx}\right) \phi(x) dx = G_0 \quad (2.5-6)$$

$$\begin{aligned} \overline{[G(x, p) - G_0]^2} &= \int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(x) \\ &\times \left[\hat{G}\left(x, -i\hbar \frac{d}{dx}\right) - G_0 \right]^2 \phi(x) dx = 0 \end{aligned} \quad (2.5-7)$$

利用 \hat{G} 的 Hermite 对称性 [(2.3-22) 式], (2.5-7) 式化为

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \left[\hat{G}\left(x, -i\hbar \frac{d}{dx}\right) - G_0 \right] \phi \right\}^* \left\{ \hat{G}\left(x, -i\hbar \frac{d}{dx}\right) - G_0 \right\} \phi dx = 0 \quad (2.5-8)$$

所以

$$\left[\hat{G}\left(x, -i\hbar \frac{d}{dx}\right) - G_0 \right] \phi = 0$$

即

$$\hat{G}\phi(x) = \hat{G}\left(x, -i\hbar \frac{d}{dx}\right)\phi(x) = G_0\phi(x) \quad (2.5-9)$$

推而广之

$$\boxed{\hat{G}\psi(q) = G_0\psi(q)} \quad (2.5-10)$$

(2.5-10) 式表示某一力学量 G , 当它的相应算符 \hat{G} 作用于某一状态 ψ , 如果等于某一常数 G_0 乘以 ψ 时, 那么此常数 G_0 即为力学量 G 在状态 ψ 时的确定值或本征值, 而 ψ 则为本征函数。

(2.5-10) 式是 (2.4-9) 式的特例。当 $\Psi(q, t)$ 为定态波函数即满足 (2.5-2) 式时, (2.4-9) 式就变为 (2.5-10) 式。

当 G 为能量时, 它的算符就是 Hamilton 算符 \hat{H} , 而其本征值即能量 E , 于是 (2.5-10) 式写如

$$\boxed{\hat{H}\psi = E\psi}$$

这就是 (2.5-3) 式, 所以定态 Schrödinger 方程是 (2.5-10) 式的一个特例, 而 (2.5-10) 式则是定态 Schrödinger 方程的推广。

3. 不同力学量同时具有确定值的条件

体系的两个力学量 F 和 G 同时具有确定值的条件是 \hat{F} 和 \hat{G} 可对易, 即

$$\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} = 0 \quad (2.5-11)$$

证明: 如果 G 在 ψ 态具有确定值 G_0 , 则应满足 (2.5-10) 式, 即

$$\hat{G}\psi = G_0\psi$$

设体系的另一力学量 F 在 ψ 态也有确定值 F_0 , 则

$$\hat{F}\psi = F_0\psi$$

即 ψ 是 \hat{F} 和 \hat{G} 的共同本征函数。因此

$$\hat{F}\hat{G}\psi = \hat{F}G_0\psi = G_0\hat{F}\psi = G_0F_0\psi$$

$$\hat{G}\hat{F}\psi = \hat{G}F_0\psi = F_0\hat{G}\psi = F_0G_0\psi$$

或
$$(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})\psi = 0 \quad (2.5-12)$$

(2.5-12) 式还不能说明 \hat{F} 和 \hat{G} 在 ψ 态同时具有确定值的条件是

它们可以对易, 因为 ψ 还只是一个确定的波函数, 而不是任意的波函数. 事实上, 存在着两个不对易的算符同时在一个态中有确定值的特殊情况, 例如角动量算符 \hat{M}_x 和 \hat{M}_y 不对易, 而在角量子数 $l=0$ 的状态中, \hat{M}_x 和 \hat{M}_y 同时有等于零的确定值.

如果 \hat{F} 和 \hat{G} 的共同本征函数 ψ_n 不止一个而且组成完全集合 (关于完全集合, 见 § 2.3-9), 则 \hat{F} 和 \hat{G} 必定是可对易的, 因为以 ψ 表示任意波函数, 可将 ψ 按完全集合 ψ_n 展开

$$\psi = \sum_n c_n \psi_n$$

于是有

$$(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})\psi = \sum_n c_n (\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})\psi_n = 0$$

由于 ψ 是任意波函数, 我们得到

$$\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} = 0 \quad (2.5-13)$$

即 \hat{F} 和 \hat{G} 可以对易.

上述定理的逆定理也成立. 如果 \hat{F} 和 \hat{G} 可对易, 则它们有共同的本征函数, 这些函数组成完全集合.

证明: 现在只就算符的本征值非简并的 (non-degenerate, 见 § 2.3-7) 情况证明这一结论. 在有简并的情况下, 结论仍是正确的, 只是证明稍复杂一些 (参看文献 [15]).

设 ψ_n 是 \hat{F} 的任一本征函数, 本征值是 F_n , 则

$$\hat{F}\psi_n = F_n\psi_n$$

且

$$\hat{G}\hat{F}\psi_n = \hat{G}F_n\psi_n = F_n\hat{G}\psi_n$$

因为 \hat{G} 和 \hat{F} 可对易, 所以

$$\hat{F}\hat{G}\psi_n = \hat{G}\hat{F}\psi_n = F_n\hat{G}\psi_n$$

这等式说明 ($\hat{G}\psi_n$) 是 \hat{F} 的本征函数, 本征值也是 F_n . 我们已假定 F_n 没有简并, 对应于 F_n 的本征函数只有一个, 所以 $\hat{G}\psi_n$ 和 ψ_n 描写同一状态, 即 $\hat{G}\psi_n$ 和 ψ_n 之间只能差一常数, 以 G_0 表示此常数, 则

$$\hat{G}\psi_n = G_0\psi_n$$

这就是说, ψ_a 也是 \hat{G} 的本征函数, 其本征值为 G_a , 即 ψ_a 为 \hat{F} 和 \hat{G} 的共同本征函数, 因 \hat{F} 的本征函数组成完全集合, 说明 \hat{F} 和 \hat{G} 的共同本征函数也组成完全集合。

把上面两个定理合在一起, 就得到下面的定理: 两个算符具有完全的共同本征函数集合的充分必要的条件是这两个算符可以对易。在两算符的共同本征函数所描写的态中, 两个算符所代表的力学量都具有确定值。

这些定理可以推广到多于两个算符的情况中去。如果一组算符有共同的本征函数, 而且这组本征函数组成完全集合, 则这组算符中任何一个算符和所有其余的算符对易。同样逆定理也成立。

4. 动量和坐标算符的对易规律

由 (2.3-11) 式

$$\hat{p}_i \hat{q}_j - \hat{q}_j \hat{p}_i = -i\hbar \delta_{ij}$$

如果 $i = j$, 并把下标略去, 则

$$\hat{p}\hat{q} - \hat{q}\hat{p} = -i\hbar \quad (2.5-14)$$

(2.5-14) 式称为动量与坐标算符的对易规律, 是由 Heisenberg 首先得到的, 是 Heisenberg 的矩阵力学的基本假设之一。

5. Heisenberg 测不准关系式

在 § 2.5-3 中我们得到两个可对易的算符可以同时具有确定值。如果两个算符 \hat{F} 和 \hat{G} 不能对易, 即

$$\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} \neq 0$$

那么它们就不能同时具有确定值, 设 ϕ 为体系的某一状态(不一定是 \hat{F} 或 \hat{G} 的本征状态, 但 ϕ 是归一化的), 则

$$(\overline{\Delta F})^2 (\overline{\Delta G})^2 \geq -\frac{1}{4} \left[\int \phi^* (\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F}) \phi d\tau \right]^2 \quad (2.5-15)$$

证明: 为了证明 (2.5-15) 式, 我们要引用数学上一个重要的不等式, 叫做 Schwartz 不等式。

如有两个函数 $f(x)$ 及 $g(x)$ 且存在下列积分:

$$A = \int f^* f dx, B = \int f^* g dx, C = \int g^* g dx$$

积分范围遍及 x 的定义域. 令 λ 为与 x 无关的实数, 则

$$\begin{aligned} & \int [\lambda f^*(x) + g^*(x)][\lambda f(x) + g(x)] dx \\ & = A\lambda^2 + (B^* + B)\lambda + C \geq 0 \end{aligned}$$

即 λ 无实根, 而 λ 无实根的条件为二次方程的判别式小于零, 即

$$(B^* + B)^2 \leq 4AC$$

$$AC \geq \frac{1}{4} (B^* + B)^2$$

即

$$\int f^* f dx \cdot \int g^* g dx \geq \frac{1}{4} \left[\int (f^* g + g^* f) dx \right]^2$$

推广到三维空间

$$\int f^* f d\tau \cdot \int g^* g d\tau \geq \frac{1}{4} \left[\int (f^* g + g^* f) d\tau \right]^2 \quad (2.5-16)$$

(2.5-16) 式称为 Schwartz 不等式.

在 (2.5-16) 式中, 令

$$f = (\hat{\mathbf{F}} - \bar{F})\Phi, \quad g = i(\hat{\mathbf{G}} - \bar{G})\Phi \quad (2.5-17)$$

式中

$$\bar{F} = \int \Phi^* \hat{\mathbf{F}} \Phi d\tau, \quad \bar{G} = \int \Phi^* \hat{\mathbf{G}} \Phi d\tau \quad (2.5-18)$$

为力学量 F 和 G 在 Φ 态的平均值. 将 (2.5-17) 式代入 (2.5-16) 式, 得

$$\begin{aligned} & \int (\hat{\mathbf{F}} - \bar{F})^* \Phi^* (\hat{\mathbf{F}} - \bar{F}) \Phi d\tau \cdot \int (\hat{\mathbf{G}} - \bar{G})^* \Phi^* (\hat{\mathbf{G}} - \bar{G}) \Phi d\tau \\ & \geq \frac{1}{4} \left[i \int (\hat{\mathbf{F}} - \bar{F})^* \Phi^* (\hat{\mathbf{G}} - \bar{G}) \Phi d\tau - i \int (\hat{\mathbf{G}} - \bar{G})^* \Phi^* (\hat{\mathbf{F}} - \bar{F}) \Phi d\tau \right]^2 \end{aligned}$$

利用 $(\hat{\mathbf{F}} - \bar{F})$ 和 $(\hat{\mathbf{G}} - \bar{G})$ 是 Hermite 算符的性质, 则不等式变为

$$\begin{aligned} & \int \Phi^* (\hat{\mathbf{F}} - \bar{F})^2 \Phi d\tau \cdot \int \Phi^* (\hat{\mathbf{G}} - \bar{G})^2 \Phi d\tau \\ & \geq -\frac{1}{4} \left[\int \Phi^* (\hat{\mathbf{F}} \hat{\mathbf{G}} - \hat{\mathbf{G}} \hat{\mathbf{F}}) \Phi d\tau \right]^2 \quad (2.5-19) \end{aligned}$$

现在讨论积分 $\int \phi^*(\hat{F} - \bar{F})^2 \phi d\tau$ 的意义, ϕ 不是 \hat{F} 的本征函数, 但可展开成本征函数 ψ_λ 的线性组合

$$\phi = \sum_{\lambda} a_{\lambda} \psi_{\lambda} \quad (2.5-20)$$

$$\hat{F}\psi_{\lambda} = F_{\lambda}\psi_{\lambda} \quad (2.5-21)$$

于是

$$\int \phi^*(\hat{F} - \bar{F})^2 \phi d\tau = \sum_{\lambda} |a_{\lambda}|^2 (F_{\lambda} - \bar{F})^2 = \overline{(\Delta F)^2}$$

显然上式表示处于状态 ϕ 的体系, 对它进行多次测量力学量 F 的结果的偏差的平方的平均值, 即 $\overline{(\Delta F)^2}$ 。同样

$$\int \phi^*(\hat{G} - \bar{G})^2 \phi d\tau = \overline{(\Delta G)^2}$$

代入 (2.5-19) 式, 得 (2.5-15) 式

$$\overline{(\Delta F)^2} \cdot \overline{(\Delta G)^2} \geq -\frac{1}{4} \left[\int \phi^*(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})\phi d\tau \right]^2$$

如果

$$\hat{F} = \hat{p}_x = -i\hbar \frac{d}{dx}$$

$$\hat{G} = \hat{x}$$

则

$$\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F} = \hat{p}_x \hat{x} - \hat{x} \hat{p}_x = -i\hbar$$

代入 (2.5-15) 式, 得

$$\overline{(\Delta p_x)^2} \cdot \overline{(\Delta x)^2} \geq -\frac{1}{4} (-i\hbar)^2 = \frac{1}{4} \hbar^2$$

定义

$$\Delta p_x = \sqrt{\overline{(\Delta p_x)^2}}, \quad \Delta x = \sqrt{\overline{(\Delta x)^2}}$$

则

同样

$$\boxed{\begin{aligned} \Delta p_x \cdot \Delta x &\geq \frac{1}{2} \hbar \\ \Delta p_y \cdot \Delta y &\geq \frac{1}{2} \hbar \\ \Delta p_z \cdot \Delta z &\geq \frac{1}{2} \hbar \end{aligned}} \quad (2.5-22)$$

联合 (2.4-10) 和 (2.5-1) 两式, 得

$$\hat{H}\psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi = E\psi \quad (2.5-23)$$

所以 E 相当于 $i\hbar$ 乘以对时间的偏微分算符, 即

$$\boxed{\begin{array}{l} \hat{E} \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \\ \hat{t} \rightarrow t \end{array}} \quad (2.5-24)$$

又因

$$\text{所以} \quad \hat{E}\hat{t} - \hat{t}\hat{E} = i\hbar \quad (2.5-25)$$

代入 (2.5-16) 式, 得

$$(\overline{\Delta E})^2 \cdot (\overline{\Delta t})^2 \geq -\frac{1}{4} (i\hbar)^2 = \frac{1}{4} \hbar^2$$

定义

$$\Delta E = \sqrt{(\overline{\Delta E})^2} \quad \Delta t = \sqrt{(\overline{\Delta t})^2}$$

为能量和时间的均方根偏差, 则

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{1}{2} \hbar \quad (2.5-26)$$

(2.5-26) 式对于讨论光谱线的自然宽度 (natural width) 是很重要的。

(2.5-22) 和 (2.5-26) 式叫做测不准关系式, 它们是由 Heisenberg 首先提出来的。这一关系式告诉我们: 如果微粒所在的 x 坐标的均方根偏差 Δx 愈小, 那么它的相应的动量 p_x 的均方根偏差 Δp_x 就愈大, 两者乘积恒大于 $\frac{1}{2} \hbar$ 。

受唯心主义影响的物理学家和哲学家, 认为测不准关系意味着我们认识能力的局限性, 电子的“自由意志”, 因果律的破坏等等。实际上测不准关系式只是指出微粒运动具有波动性, 不能把它看作经典力学的粒子。它是上面讨论的微粒运动规律具有统计性的必然结果。这一关系式不但不与因果律矛盾, 而且也没有局限我们认识客观世界的能力, 反而使我们对微观世界的客观规律

有了更深刻的了解。

有关定态的量子力学推论, 还有维里定理和 Hellmann-Feynman 定理, 详见 § 2.7

§ 2.6 运动方程

1. Heisenberg 运动方程——力学量随时间的变化

我们知道力学量 G 在态 $\Psi(q, t)$ 中不一定有确定值, 但我们总可以由(2.4-8)式求得 G 在 $\Psi(q, t)$ 中的平均值 \bar{G}

$$\bar{G} = \int \Psi^* \hat{G} \Psi d\tau$$

因为体系所处的态 $\Psi(q, t)$ 随时间而改变, 同时算符 \hat{G} 可能是时间的显函数, 所以平均值 \bar{G} 一般说来是时间的函数。对 t 微分上式, 得

$$\frac{d\bar{G}}{dt} = \int \Psi^* \frac{\partial \hat{G}}{\partial t} \Psi d\tau + \int \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \hat{G} \Psi d\tau + \int \Psi^* \hat{G} \frac{\partial \Psi}{\partial t} d\tau \quad (2.6-1)$$

上式右边第一项的 $\frac{\partial \hat{G}}{\partial t}$ 乃是 \hat{G} 对其中明显地含有 t 的微分。

由(2.4-10)式, 得

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} \hat{H} \Psi \quad (2.6-2)$$

$$\frac{\partial \Psi^*}{\partial t} = -\frac{1}{i\hbar} (\hat{H} \Psi)^* \quad (2.6-3)$$

代入(2.6-1)式, 得

$$\frac{d\bar{G}}{dt} = \int \Psi^* \frac{\partial \hat{G}}{\partial t} \Psi d\tau + \frac{1}{i\hbar} \int \Psi^* (\hat{G} \hat{H} - \hat{H} \hat{G}) \Psi d\tau \quad (2.6-4)$$

我们引进一个算符 $\frac{d\hat{G}}{dt}$, 并称它为 \hat{G} 对时间的全微商, 它由下式定义:

$$\frac{d\bar{G}}{dt} = \int \Psi^* \frac{d\hat{G}}{dt} \Psi d\tau = \left(\frac{d\bar{G}}{dt} \right) \quad (2.6-5)$$

即算符 $\frac{d\hat{G}}{dt}$ 的平均值 $\left(\overline{\frac{dG}{dt}}\right)$ 等于 G 的平均值 \bar{G} 对时间的微商, 引进这个算符后 (2.6-4) 式可以写为

$$\int \Psi^* \frac{d\hat{G}}{dt} \Psi d\tau = \int \Psi^* \frac{\partial \hat{G}}{\partial t} \Psi d\tau + \frac{1}{i\hbar} \int \Psi^* (\hat{G}\hat{H} - \hat{H}\hat{G}) \Psi d\tau \quad (2.6-6)$$

因为 Ψ 是任意波函数, 我们由这个等式得出下面的算符等式:

$$\frac{d\hat{G}}{dt} = \frac{\partial \hat{G}}{\partial t} + \frac{1}{i\hbar} (\hat{G}\hat{H} - \hat{H}\hat{G}) \quad (2.6-7)$$

我们用符号 $[\hat{G}, \hat{K}]$ 来表示两个算符 \hat{G} 和 \hat{K} 的对易关系 $(\hat{G}\hat{K} - \hat{K}\hat{G})$ 乘上 $\frac{1}{i\hbar}$, 即

$$[\hat{G}, \hat{K}] \equiv \frac{1}{i\hbar} (\hat{G}\hat{K} - \hat{K}\hat{G}) \quad (2.6-8)$$

这个式子称为量子 Poisson 括号 (quantum Poisson bracket), 有时也简称 Poisson 括号¹⁾. 引用这个符号以后, 公式 (2.6-7) 可写成

$$\frac{d\hat{G}}{dt} = \frac{\partial \hat{G}}{\partial t} + [\hat{G}, \hat{H}] \quad (2.6-9)$$

(2.6-6) 式可写成

$$\overline{\frac{dG}{dt}} = \left(\overline{\frac{\partial G}{\partial t}}\right) + [\bar{G}, \bar{H}] \quad (2.6-10)$$

1) 有些书上定义 $[\hat{G}, \hat{K}]$ 为

$$[\hat{G}, \hat{K}] \equiv (\hat{G}\hat{K} - \hat{K}\hat{G})$$

由上式定义的 $[\hat{G}, \hat{K}]$ 称为对易括号 (commutator bracket) 或简称对易式 (commutator), 它和量子 Poisson 括号相差一个系数 $i\hbar$.

在经典力学中, Poisson 括号定义为

$$\{G, K\} = \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial q_i} \frac{\partial K}{\partial p_i} - \frac{\partial G}{\partial p_i} \frac{\partial K}{\partial q_i} \right)$$

在上式中 G, K 是力学量而不是算符. 我们用花括号表示经典 Poisson 括号, 以示区别. 在 $\hbar \rightarrow 0$ 极限下, $[\hat{G}, \hat{K}] \rightarrow \{G, K\}$.

(2.6-9) 式表示力学量随时间变化的运动方程, (2.6-10) 表示力学量的平均值随时间变化的运动方程. 它们是由 Heisenberg 首先提出来的, 所以统称 Heisenberg 运动方程.

2. 量子 Poisson 括号

由量子 Poisson 括号的定义 [(2.6-8) 式], 很容易证明下列恒等式, 其中 $\hat{A}, \hat{B}, \hat{C}$ 为任意线性算符, k 为任意数.

$$\left. \begin{aligned} [\hat{A}, \hat{B}] &= -[\hat{B}, \hat{A}] \\ [\hat{A}, \hat{A}^n] &= 0 \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \\ [\hat{A}, k] &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2.6-11)$$

$$\left. \begin{aligned} [k\hat{A}, \hat{B}] &= [\hat{A}, k\hat{B}] = k[\hat{A}, \hat{B}] \\ [\hat{A}, \hat{B} + \hat{C}] &= [\hat{A}, \hat{B}] + [\hat{A}, \hat{C}] \\ [\hat{A} + \hat{B}, \hat{C}] &= [\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{B}, \hat{C}] \end{aligned} \right\} \quad (2.6-12)$$

$$\left. \begin{aligned} [\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] &= [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] \\ [\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] &= \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B} \\ [\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2.6-13)$$

例如 (2.6-13) 的第一式可证明如下: 由 (2.6-8) 式, 得

$$[\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = \frac{1}{i\hbar}(\hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{B}\hat{C}\hat{A})$$

$$[\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} = \frac{1}{i\hbar}(\hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A})\hat{C} = \frac{1}{i\hbar}(\hat{A}\hat{B}\hat{C} - \hat{B}\hat{A}\hat{C})$$

$$\hat{B}[\hat{A}, \hat{C}] = \frac{1}{i\hbar}\hat{B}(\hat{A}\hat{C} - \hat{C}\hat{A}) = \frac{1}{i\hbar}(\hat{B}\hat{A}\hat{C} - \hat{B}\hat{C}\hat{A})$$

$$\therefore [\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}]$$

其余式子将留给读者去证明.

下面例举一些量子化学中最常用的 Poisson 括号. 由 (2.6-8) 式及 (2.3-11) 式, 得

$$[\hat{p}_i, \hat{q}_j] = -\delta_{ij}$$

或

$$\begin{aligned} [\hat{q}_i, \hat{p}_i] &= \delta_{ij} \\ [\hat{q}_i, \hat{p}_j] &= 0 \end{aligned} \quad (2.6-14)$$

$$\begin{aligned} [\hat{q}_i, \hat{p}_i^2] &= [\hat{q}_i, \hat{p}_i] \hat{p}_i + \hat{p}_i [\hat{q}_i, \hat{p}_i] \\ &= \hat{p}_i + \hat{p}_i = 2\hat{p}_i = -2i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i} \end{aligned} \quad (2.6-15)$$

对于单个微粒体系,则

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T} + \hat{V} = \frac{1}{2m} (\hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2) + V(x, y, z) \\ [\hat{X}, \hat{H}] &= [\hat{X}, \hat{T} + \hat{V}] = [\hat{X}, \hat{T}] + [\hat{X}, V(x, y, z)] \\ &= [\hat{X}, \hat{T}] = \frac{1}{2m} [\hat{X}, \hat{p}_x^2 + \hat{p}_y^2 + \hat{p}_z^2] \\ &= \frac{1}{2m} [\hat{X}, \hat{p}_x^2] + \frac{1}{2m} [\hat{X}, \hat{p}_y^2] + \frac{1}{2m} [\hat{X}, \hat{p}_z^2] \\ &= \frac{1}{2m} [\hat{X}, \hat{p}_x^2] + 0 + 0 \\ &= \frac{1}{2m} \cdot 2\hat{p}_x = \frac{1}{m} \hat{p}_x = -\frac{i\hbar}{m} \frac{\partial}{\partial x} \end{aligned} \quad (2.6-16)$$

读者可以证明

$$[\hat{p}_x, \hat{H}] = -\frac{\partial V(x, y, z)}{\partial x} \quad (2.6-17)$$

3. 力学量守恒的条件

如果 G 不明显地含有 t , 则 $\frac{\partial G}{\partial t} = 0$, 因而 (2.6-9) 式化为

$$\frac{d\mathbf{G}}{dt} = [\mathbf{G}, \mathbf{H}] \quad (2.6-18)$$

又如 $\hat{\mathbf{G}}$ 和 $\hat{\mathbf{H}}$ 可对易, 则

$$\frac{d\hat{\mathbf{G}}}{dt} = 0 \quad (2.6-19)$$

即力学量 G 为一常数。所以力学量守恒的条件是它不明显地包含 t , 且 \hat{G} 与 \hat{H} 可对易。例如, 当

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + V(r)$$

而 V 仅为 r 的函数时, 则角动量算符 $\hat{M}^2, \hat{M}_x, \hat{M}_y, \hat{M}_z$ 和 \hat{H} 可以对易, 即

$$[\hat{H}, \hat{M}^2] = [\hat{H}, \hat{M}_x] = \dots = 0 \quad (2.6-20)$$

所以 M^2, M_x, M_y, M_z 都是守恒的。详见第五章。

又因, $[\hat{H}, \hat{H}] = 0$, 故在 \hat{H} 不明显地包含 t 时, $\frac{d\hat{H}}{dt} = 0$, 亦即

体系的能量守恒。

4. 几率流密度和粒子数守恒定律

在假设 IV 中, 我们给出了态随时间变化的方程, 在本节中我们得到了力学量随时间变化的方程。现在我们要讨论几率密度随时间变化的方程。

设 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 为表示粒子状态的波函数, 则由 (2.4-4) 式得知在时间 t 和 \mathbf{r} 点周围单位体积内的粒子出现的几率 (即几率密度) 是

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.6-21)$$

求这式子对 t 的微商, 得到粒子在 \mathbf{r} 点的几率密度在单位时间内的改变为

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \Psi \quad (2.6-22)$$

由 Schrödinger 方程 (2.2-10) 和 (2.2-6) 式, 得

$$\hat{H}\Psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (2.6-23)$$

上式的共轭复式为 (注意 $V(\mathbf{r})$ 是实数)

$$\hat{H}^*\Psi^* = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi^* = -i\hbar \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \quad (2.6-24)$$

代入 (2.6-22) 式, 得

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{1}{i\hbar} (\Psi^* \hat{H} \Psi - \Psi \hat{H} \Psi^*) \quad (2.6-25)$$

由(2.2-6)式,得

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \quad (2.6-26)$$

代入(2.6-25)式,得

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \frac{1}{i\hbar} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \right) (\Psi^* \nabla^2 \Psi - \Psi \nabla^2 \Psi^*) \\ &= \frac{i\hbar}{2m} \nabla \cdot (\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*) \end{aligned} \quad (2.6-27)$$

定义矢量 \mathbf{J}

$$\mathbf{J} \equiv \frac{i\hbar}{2m} (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) \quad (2.6-28)$$

则(2.6-27)可写成

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (2.6-29)$$

(2.6-29)式具有流体力学中连续性方程的形式. 为了说明它和矢量 \mathbf{J} 的意义, 将(2.6-29)式对空间任意一个体积 V 求体积分, 则

$$\int_V \frac{\partial \rho}{\partial t} d\tau = \frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho d\tau = - \int_V \nabla \cdot \mathbf{J} d\tau \quad (2.6-30)$$

应用矢量分析中的 Gauss 定理, 把上式右边的体积分变为面积分

$$\int_V \frac{\partial \rho}{\partial t} d\tau = \frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho d\tau = - \int_S \mathbf{J} \cdot d\mathbf{S} = - \int_S J_n dS \quad (2.6-31)$$

面积分是对包围体积 V 的封闭面 S 进行的, (2.6-31)式左边表示单位时间内体积 V 中几率的增加, 而右边表示单位时间内体积 V 的边界面 S 上法向分量的面积分. 因而可以把 \mathbf{J} 解释为几率流密度矢量, 它在 S 面上的法向分量表示单位时间内流过 S 面上的单位面积的几率. (2.6-31)式说明单位时间内体积 V 中增加的几率等于从体积 V 外部穿过 V 的边界面流进 V 内的几率. 如果波函数在无限远处为零, 我们可以把积分区域 V 扩展到整个空间, 这时

(2.6-31) 式右边的面积分显然为零。所以

$$\frac{d}{dt} \int_{\infty} \rho d\tau = \frac{d}{dt} \int_{\infty} \Psi^* \Psi d\tau = 0 \quad (2.6-32)$$

即在整个空间内找到粒子的几率与时间 t 无关，即体系的粒子数不随时间而改变。(2.6-31) 或 (2.6-32) 式称为粒子数守恒定律。

5. 质量和电荷守恒定律

以粒子质量 m 乘 ρ 及 \mathbf{J} ，则

$$\rho_m = m\rho = m\Psi^*(\mathbf{r}, t)\Psi(\mathbf{r}, t)$$

是在时间 t 和点 \mathbf{r} 的质量密度

$$\mathbf{J}_m = m\mathbf{J} = \frac{i\hbar}{2} (\Psi\nabla\Psi^* - \Psi^*\nabla\Psi)$$

表示质量流密度。以 m 乘 (2.6-29) 式，得

$$\boxed{\frac{\partial \rho_m}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_m = 0} \quad (2.6-33)$$

(2.6-33) 式表示单位时间内质量的改变等于穿过 V 的边界面 S 流出或流进的质量。这就是量子力学中的质量守恒定律。

同样，以粒子电荷 e 乘 ρ 和 \mathbf{J} 后，得到的电荷密度 ρ_e 和电流密度 \mathbf{J}_e

$$\rho_e \equiv e\rho, \quad \mathbf{J}_e \equiv e\mathbf{J}$$

以 e 乘 (2.6-29) 式，得

$$\boxed{\frac{\partial \rho_e}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{J}_e = 0} \quad (2.6-34)$$

这就是量子力学中的电荷守恒定律。

6. Ehrenfest 定理

在经典力学中，我们有 Hamilton 运动方程

$$\dot{p} \equiv \frac{dp}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q}, \quad \dot{q} \equiv \frac{dq}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p} \quad (2.6-35)$$

在量子力学中,我们有 Heisenberg 运动方程 (2.6-9) 式,由此可以证明下式(这一证明留作习题)

$$\frac{d\bar{p}}{dt} = -\frac{\partial \bar{H}}{\partial q}, \quad \frac{d\bar{q}}{dt} = \frac{\partial \bar{H}}{\partial p} \quad (2.6-36)$$

这一关系称为 Ehrenfest 定理。

§2.7 维里定理和 Hellmann-Feynman 定理

维里定理 (virial theorem) 和 Hellmann-Feynman 定理在量子化学中有重要的应用,因此专立一节来讨论,它们是有关定态的量子力学的推论,维里定理可从另一量子力学推论——超维里定理导出,因此先讨论超维里定理。

1. 超维里定理

设体系的定态 Schrödinger 方程为

$$\hat{H}\phi = E\phi$$

或用 Dirac 符号,写为

$$\hat{H}|\phi\rangle = E|\phi\rangle \quad (2.7-1)$$

上式中 \hat{H} 为不包含时间的 Hamilton 算符,又设 \hat{G} 为另一不包含时间的线性算符,则

$$\overline{[G, H]} = \langle\phi|[\hat{G}, \hat{H}]|\phi\rangle \equiv \int \phi^* [\hat{G}, \hat{H}] \phi d\tau = 0 \quad (2.7-2)$$

(2.7-2) 式就是所谓超维里定理 (hyper-virial theorem), 现在证明如下:

$$\begin{aligned} \langle\phi|[\hat{G}, \hat{H}]|\phi\rangle &= \frac{1}{i\hbar} \{ \langle\phi|\hat{G}\hat{H}|\phi\rangle - \langle\phi|\hat{H}\hat{G}|\phi\rangle \} \\ &= \frac{1}{i\hbar} \{ E\langle\phi|\hat{G}|\phi\rangle - \langle\phi|\hat{H}|\hat{G}\phi\rangle \} \\ &= \frac{1}{i\hbar} \{ E\langle\phi|\hat{G}|\phi\rangle - \langle\hat{G}\phi|\hat{H}|\phi\rangle^* \} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{i\hbar} \{E\langle\phi|\hat{\mathbf{G}}|\phi\rangle - E^*\langle\hat{\mathbf{G}}\phi|\phi\rangle^*\} \\
&= \frac{1}{i\hbar} \{E\langle\phi|\hat{\mathbf{G}}|\phi\rangle - E\langle\phi|\hat{\mathbf{G}}|\phi\rangle\} = 0 \quad (\text{证毕})
\end{aligned}$$

在以上证明中我们利用了 $\hat{\mathbf{H}}$ 算符的 Hermite 对称性, 即

$$\langle\phi|\hat{\mathbf{H}}|\hat{\mathbf{G}}\phi\rangle = \langle\hat{\mathbf{G}}\phi|\hat{\mathbf{H}}|\phi\rangle^*$$

参看 (2.3-23) 式, 又因 E 是实数, 故 $E = E^*$.

读者可能已经注意到 (2.7-2) 式可以很方便地从 (2.6-10) 式导出. 因 $\hat{\mathbf{G}}$ 不包含时间, 所以

$$\frac{d\overline{G}}{dt} = 0, \quad \left(\frac{\partial\overline{G}}{\partial t}\right) = 0$$

由 (2.6-10) 式, 立刻得到

$$\overline{[G, H]} = \langle\Psi|[\hat{\mathbf{G}}, \hat{\mathbf{H}}]|\Psi\rangle = 0 \quad (2.7-3)$$

因为我们讨论的是定态, Ψ 必须满足 (2.5-2) 式

$$\Psi = \phi \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right)$$

而 $\hat{\mathbf{G}}$ 和 $\hat{\mathbf{H}}$ 都不含时间, 所以

$$\overline{[G, H]} = \langle\Psi|[\hat{\mathbf{G}}, \hat{\mathbf{H}}]|\Psi\rangle = \langle\phi|[\hat{\mathbf{G}}, \hat{\mathbf{H}}]|\phi\rangle = 0 \quad (\text{证毕})$$

关于超维里定理的某些应用可参看 J. O. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1462 (1960); J. H. Epstein and S. T. Epstein, *Am. J. Phys.*, **30**, 266 (1962).

2. 维里定理

设

$$\hat{\mathbf{G}} = \sum_{i=1}^n \hat{\mathbf{x}}_i \hat{\mathbf{p}}_i = -i\hbar \sum_{i=1}^n x_i \frac{\partial}{\partial x_i} \quad (2.7-4)$$

n 为体系包含的粒子数, $x_1, x_2, x_3, \dots, x_{3n}$ 为 n 个粒子的直角坐标. 于是由 (2.6-13) 式, 得

$$[\hat{\mathbf{G}}, \hat{\mathbf{H}}] = \sum_i [\hat{\mathbf{x}}_i \hat{\mathbf{p}}_i, \hat{\mathbf{H}}] = \sum_i [\hat{\mathbf{x}}_i, \hat{\mathbf{H}}] \hat{\mathbf{p}}_i + \sum_i \hat{\mathbf{x}}_i [\hat{\mathbf{p}}_i, \hat{\mathbf{H}}] \quad (2.7-5)$$

由(2.6-16)和(2.6-17)式,得

$$\left. \begin{aligned} [\mathbf{x}_i, \hat{\mathbf{H}}] &= \frac{1}{m_i} \hat{\mathbf{p}}_i \\ [\hat{\mathbf{p}}_i, \hat{\mathbf{H}}] &= -\frac{\partial V}{\partial \mathbf{x}_i} \end{aligned} \right\} \quad (2.7-6)$$

代入(2.7-5)式,得

$$\begin{aligned} [\hat{\mathbf{G}}, \hat{\mathbf{H}}] &= \sum_i \frac{1}{m_i} \hat{\mathbf{p}}_i^2 + \sum_i -\left(\mathbf{x}_i \frac{\partial V}{\partial \mathbf{x}_i}\right) \\ &= 2\hat{\mathbf{T}} - \sum_i \mathbf{x}_i \frac{\partial V}{\partial \mathbf{x}_i} \end{aligned} \quad (2.7-7)$$

现在利用(2.7-2)式,得

$$\begin{aligned} \overline{[G, H]} &= \langle \phi | [\hat{\mathbf{G}}, \hat{\mathbf{H}}] | \phi \rangle = 2\langle \phi | \hat{\mathbf{T}} | \phi \rangle - \left\langle \phi \left| \sum_i \mathbf{x}_i \frac{\partial V}{\partial \mathbf{x}_i} \right| \phi \right\rangle \\ &= 0 \\ \therefore \quad 2\langle \phi | \hat{\mathbf{T}} | \phi \rangle &= \left\langle \phi \left| \sum_i \mathbf{x}_i \frac{\partial V}{\partial \mathbf{x}_i} \right| \phi \right\rangle \end{aligned}$$

即

$$\boxed{2\bar{\mathbf{T}} = \left\langle \sum_i \mathbf{x}_i \frac{\partial V}{\partial \mathbf{x}_i} \right\rangle} \quad (2.7-8)$$

(2.7-8)式就是我们希望证明的维里定理,维里是 virial 的音译,但却不是一个人名,它是从拉丁文 vires 引伸得来的。vires 的意思是“力”,这是因为在经典力学中,力 F_i 等于势能对坐标的偏导数的负值,即

$$F_i = -\frac{\partial V}{\partial x_i} \quad (2.7-9)$$

对于某些体系,势能 V 是直角坐标 $\{x_i\}$ 的齐次函数,则维里定理可以化为很简明的形式,下面先介绍齐次函数的重要性质——Euler 定理,

3. Euler 齐次函数定理

若函数 $F(x_1, x_2, \dots, x_N)$ 具有下列性质:

$$F(tx_1, tx_2, \dots, tx_N) = t^n F(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (2.7-10)$$

则 F 称为 n 次齐函数 (homogeneous function), 式中 t 为任意参数, 例如

$$F = F(x, y, z) = x^2y + xy^2 + 3xyz$$

是三次齐函数, 因

$$F(tx, ty, tz) = t^3 F(x, y, z)$$

Euler 定理: 若 $F(x_1, x_2, \dots, x_N)$ 为 n 次齐函数, 则

$$\sum_{i=1}^N x_i \frac{\partial F}{\partial x_i} = nF \quad (2.7-11)$$

证明: 因 F 为 n 次齐函数

$$F(tx_1, tx_2, \dots, tx_N) = t^n F(x_1, x_2, \dots, x_N)$$

于等式的两边, 对 t 求微分

$$\sum_{i=1}^N \frac{\partial F}{\partial (tx_i)} \frac{\partial (tx_i)}{\partial t} = \sum_{i=1}^N x_i \frac{\partial F}{\partial (tx_i)} = nt^{n-1} F$$

上式为一恒等式, 令 $t = 1$, 则

$$\sum_{i=1}^N x_i \frac{\partial F}{\partial x_i} = nF \quad (\text{证毕})$$

4. 维里定理的某些简化形式

如果体系的势能 V 是直角坐标 $\{x_i\}$ 的 n 次齐函数, 则

$$\sum_i x_i \frac{\partial V}{\partial x_i} = nV \quad (2.7-12)$$

则维里定理 [(2.7-8) 式] 简化为

$$2\bar{T} = n\bar{V} \quad (2.7-13)$$

(注意, 这里 n 表示齐函数的次数, 而不是体系所含微粒数)

因为

$$\bar{T} + \bar{V} = E \quad (2.7-14)$$

所以 (2.7-13) 式可写为

$$\left. \begin{aligned} \bar{V} &= \frac{2E}{n+2} \\ \bar{T} &= \frac{nE}{n+2} \end{aligned} \right\} \quad (2.7-15)$$

例如,一维谐振子 (§3.5) 的势能

$$V = \frac{1}{2} kx^2$$

是 x 的二次齐函数,所以

$$\bar{T} = \bar{V} = \frac{1}{2} E = \frac{1}{2} \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (2.7-16)$$

又如氢原子(第四章)的势能

$$V = -\frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}}$$

是 (x, y, z) 的 (-1) 次齐函数,所以

$$\text{或} \quad \left. \begin{aligned} 2\bar{T} &= -\bar{V} \\ \bar{V} &= 2E \\ \bar{T} &= -E \end{aligned} \right\} \quad (2.7-17)$$

对于多电子原子,势能为

$$V = -Ze^2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_i^2 + y_i^2 + z_i^2)^{1/2}} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{e^2}{[(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2]^{1/2}}$$

V 是 $3n$ 个坐标的 (-1) 次齐函数, 所以 (2.7-17) 式适用于所有原子. 用近似方法求得多电子原子(第九章)的波函数后, 就可计算 \bar{V} , \bar{T} 和 E , 看它是否符合 (2.7-17) 式, 常常作为这种近似计算法的可靠性的检验, 这是维里定理的重要应用.

5. Hellmann-Feynman 定理

1937—1939 年, Hellmann 和 Feynman 分别独立地提出一个

严格的量子力学定理, 现通称为 H. F. 定理^{[11]~[14]}。H. F. 定理可叙述如下: 如 ϕ 为 Hamilton 算符 \hat{H} 的归一化的本征函数, E 是相应的本征值, 而 λ 是出现在 \hat{H} 中的任何一个参数, 则

$$\boxed{\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \left\langle \phi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right| \phi \right\rangle} \quad (2.7-18)$$

即对于一个归一化的波函数, 能量 E 对参量 λ 的偏微商等于对 \hat{H} 的偏微商的平均值。 λ 可以是核间距、近似经验式中的半经验参数、核电荷、核坐标等。

证明:

由 (2.2-19) 式

$$E = \langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau$$

对 λ 求偏微商, 得

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda} = \int \frac{\partial \phi^*}{\partial \lambda} \hat{H} \phi d\tau + \int \phi^* \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \phi d\tau + \int \phi^* \hat{H} \frac{\partial \phi}{\partial \lambda} d\tau$$

因 \hat{H} 是 Hermite 的, 又 $\hat{H}\phi = E\phi$, 所以

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \lambda} &= \left\langle \phi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right| \phi \right\rangle + E \frac{\partial}{\partial \lambda} \int \phi^* \phi d\tau \\ &= \left\langle \phi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda} \right| \phi \right\rangle \end{aligned}$$

应用举例

对一维谐振子, Hamilton 算符 \hat{H} 和能量 E_n 分别为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2$$

$$E_n = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h\nu = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \left(\frac{k}{m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

代入 (2.7-18) 式, 选 $\lambda = k$ 为参量, 得

$$\frac{\partial}{\partial k} \left[\left(\nu + \frac{1}{2} \right) \hbar \left(\frac{k}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \right] = \int \phi_n^* \left(\frac{1}{2} x^2 \right) \phi_n d\tau$$

所以

$$\bar{x^2} = \int \psi_n^* x^2 \psi_n d\tau = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \left(\frac{1}{mk} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar v / k$$

即不用求积分,便可得出谐振子定态的 x^2 的平均值公式.

H. F. 定理对于氢原子和分子的应用将在以后有关章节中讨论.

§ 2.8 表示理论

前几节中叙述了量子力学的基本原理和一些推论,在这些叙述中,体系的态是以坐标的函数来描写的,力学量则以作用在这种波函数上的算符来表示.量子力学中态和力学量的具体表述方式称为表示 (representations) 或译表象.以前采用的是坐标表示,在这一节中,我们将讨论各种不同的表示和坐标表示的关系,由一种表示变换到另一种表示的方法.

1. 态的表示

前面讲过 (§ 2.2) 体系的一个态既可用坐标波函数 $\Psi(x, t)$ 来描写,也可用动量波函数 $C(p, t)$ 来描写. $\Psi(x, t)$ 与 $C(p, t)$ 之间存在 Fourier 变换关系 [把 (2.2-28), (2.2-29) 代入 (2.2-26) (2.2-27) 式即得]

$$\Psi(x, t) = h^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} C(p, t) \exp\left(\frac{i}{\hbar} px\right) dp \quad (2.8-1)$$

$$C(p, t) = h^{-\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x, t) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} px\right) dx \quad (2.8-2)$$

我们称 $\Psi(x, t)$ 为坐标表示中的波函数,称 $C(p, t)$ 为动量表示中的波函数.知道了 $\Psi(x, t)$ 就可以求出在这态中微粒的坐标在 x 到 $x + dx$ 之间的几率 [(2.4-2) 式]

$$dW(q, t) = \Psi^*(x, t) \Psi(x, t) dx \quad (2.8-3)$$

知道了动量表示中的波函数 $C(p, t)$ 就可以求出在同一态中动量

在 p 到 $p + dp$ 之间的几率

$$dW(p, t) = C^*(p, t)C(p, t)dp \quad (2.8-4)$$

把动量本征函数 $\phi_p^{1)}$ 代入 (2.8-1) 和 (2.8-2) 式, 得

$$\Psi(x, t) = \int C(p, t)\phi_p(x)dp \quad (2.8-5)$$

$$C(p, t) = \int \Psi(x, t)\phi_p^*(x)dx \quad (2.8-6)$$

如果 $\Psi(x, t)$ 所描写的状态是具有动量 p' 的自由粒子的状态, 即

$\Psi(x, t) = \Psi_{p'}(x, t) = \phi_{p'}(x)\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right)$, 则由 (2.8-6) 式, 得

$$\begin{aligned} C(p, t) &= \int \phi_{p'}(x)\phi_p^*(x)\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right)dx \\ &= \delta(p' - p)\exp\left(-\frac{iEt}{\hbar}\right) \end{aligned} \quad (2.8-7)$$

所以在动量表示中, 粒子具有确定动量 p' 的波函数是以动量 p 为变量的 δ 函数.

态的表示除了坐标表示与动量表示以外, 还可推广到任何力学量的表示. 例如 Hamilton \mathbf{H} 的本征值为 E_1, E_2, \dots , 对应的本征函数为 $\phi_1(x), \phi_2(x), \dots$, 它们组成正交归一的完全集合. 将任意态 $\Psi(x, t)$ 按 $[\phi_n(x)]$ 展开成

$$\Psi(x, t) = \sum_n C_n(t)\phi_n(x) \quad (2.8-8)$$

在上式两边乘以 $\phi_m^*(x)$, 再对 x 变化的整个空间积分, 得

$$\begin{aligned} \int \Psi(x, t)\phi_m^*(x)dx &= \sum_n \int \phi_m^*(x)\phi_n(x)C_n(t)dx \\ &= \sum_n C_n(t)\delta_{mn} = C_m(t) \end{aligned}$$

即

1) $\phi_p = \hbar^{-1/2}\exp\left(\frac{i}{\hbar}px\right)$

$$C_n(t) = \int \Psi(x, t) \phi_n^*(x) dx \quad (2.8-9)$$

$C_n(t)$ 的物理意义是, 体系处在 $\Psi(x, t)$ 所描述的状态时, Hamilton 即总能量具有确定值 E_n 的几率为

$$|C_n(t)|^2$$

(2.8-9) 式把 $C_n(t)$ 与 $\Psi(x, t)$ 联系起来, 因此我们可以用一组数

$$\{C_n(t)\} = C_1(t), C_2(t), \dots, C_n(t), \dots$$

代替 $\Psi(x, t)$ 来描写该状态. 我们称 $\{C_n(t)\}$ 是该状态在 **H** 表示中的波函数. 上面的讨论对于其它任何力学量 **G** 也是适用的.

综上所述, 对于同一状态, 可以用不同表示中的波函数来描写. 这种表示的概念与几何学中坐标系的概念相类似. 在几何学中, 对于空间的一个矢量 **A**, 可以在一个坐标系中用三个分量 (A_1, A_2, A_3) 来描写, 也可以用另一坐标系中的三个分量 (A'_1, A'_2, A'_3) 来描写. 在量子力学中我们可以把状态 Ψ 看成一个矢量——态矢量. 选取一个特定的 *Q* 表示, 就相当于选取一个特定的坐标系; *Q* 表示中的本征函数 $\phi_1(x), \phi_2(x), \dots$ 是这一表示中的基矢, 这相当于坐标系中的单位矢量 **i, j, k**; 波函数 $\{C_1(t), C_2(t), \dots, C_n(t)\}$ 是态矢量在 *Q* 表示中各基矢方向的分量, 这与几何学中的坐标分量相对应.

2. 算符的表示

表 2.8-1 列出坐标表示中的算符与动量表示中的算符的关系. 在坐标表示中, 力学量的平均值由 (2.4-8) 式计算:

$$\overline{G(q, p, t)} = \int \Psi^*(q, t) \hat{G} \left(q, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}, t \right) \Psi(q, t) dq$$

而在动量表示中则由下式计算:

$$\overline{G(q, p, t)} = \int C^*(p, t) \hat{G} \left(p, i\hbar \frac{\partial}{\partial p}, t \right) C(p, t) dp \quad (2.8-10)$$

表 2.8-1 状态函数与算符

状态函数	算符	对易关系
$\Psi(q, t)$	$\left. \begin{aligned} \hat{p}_i &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial q_i} \\ \hat{q}_i &= q_i \end{aligned} \right\}$ $\left. \begin{aligned} \hat{E} &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \\ \hat{t} &= t \end{aligned} \right\}$	$\hat{p}_i \hat{q}_i - \hat{q}_i \hat{p}_i = -i\hbar$ $\hat{E} \hat{t} - \hat{t} \hat{E} = i\hbar$
$C(p, t)$	$\left. \begin{aligned} \hat{p}_i &= p_i \\ \hat{q}_i &= i\hbar \frac{\partial}{\partial p_i} \end{aligned} \right\}$ $\left. \begin{aligned} \hat{E} &= i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \\ \hat{t} &= t \end{aligned} \right\}$	$\hat{q}_i \hat{p}_i - \hat{p}_i \hat{q}_i = i\hbar$ $\hat{E} \hat{t} - \hat{t} \hat{E} = i\hbar$

现在我们讨论在任意力学量 Q 表示中, 算符如何表示的问题.

设在 x 表示中, 算符 \hat{G} 作用于波函数 $\Psi(x, t)$ 后得到一个新的波函数

$$\Phi(x, t) = \hat{G} \left(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \Psi(x, t) \quad (2.8-11)$$

并设在 Q 表示中, $\Psi(x, t)$ 和 $\Phi(x, t)$ 分别以 $[a_n(t)]$ 和 $[b_n(t)]$ 表示, 即

$$\Psi(x, t) = \sum_n a_n(t) \phi_n(x) \quad (2.8-12)$$

$$\Phi(x, t) = \sum_n b_n(t) \phi_n(x) \quad (2.8-13)$$

式中 $\phi_n(x)$ 为 Q 的本征函数. 将 (2.8-12) 和 (2.8-13) 两式代入 (2.8-11) 式, 得

$$\sum_n b_n(t) \phi_n(x) = \sum_n a_n(t) \hat{G} \left(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \phi_n(x)$$

以 $\phi_m^*(x)$ 乘上式两边, 再对整个空间积分, 并注意到 $\phi_n(x)$ 的正

交归一性,结果得到

$$b_m(t) = \sum_n a_n(t) \int \psi_m^*(x) \hat{\mathbf{G}} \left(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_n(x) dx \quad (2.8-14)$$

令

$$\mathbf{G}_{mn} \equiv \int \psi_m^*(x) \hat{\mathbf{G}} \left(x, -i\hbar \frac{\partial}{\partial x} \right) \psi_n(x) dx \equiv \langle m | \hat{\mathbf{G}} | n \rangle \quad (2.8-15)$$

则(2.8-14)式可写为

$$b_m(t) = \sum_n \mathbf{G}_{mn} a_n(t) \quad (m = 1, 2, \dots) \quad (2.8-16)$$

(2.8-16)式说明,要由 $[a_n(t)]$ 求出 $[b_n(t)]$,只需知道对应于不同下标 m, n 的所有元素 $[G_{mn}]$,从而构成矩阵 \mathbf{G} ,这一矩阵就是算符 $\hat{\mathbf{G}}$ 在 Q 表示中的表示.

3. 另一套量子力学的基本假设

前面讲到量子力学基本假设的提法不是唯一的,在§2.4中我们采用的是以坐标表示为基础的一套假设,同样我们也可以采用以动量表示为基础的另一套假设,此外也可以采用把坐标和动量表示放在同等地位的又一套基本假设,即

(1) 假设 I——状态函数和几率

微观体系的任何状态可由坐标波函数 $\Psi(q, t)$ 或动量波函数 $C(p, t)$ 所充分表示. $\Psi^* \Psi d\tau$ 表示在时刻 t , q_1 在 q_1 与 $q_1 + dq_1$, \dots, q_f 在 q_f 与 $q_f + dq_f$ 之间的几率. $C^* C d\tau_p$ 表示在时刻 t , p_1 在 p_1 与 $p_1 + dp_1$, \dots, p_f 在 p_f 与 $p_f + dp_f$ 之间的几率.因此坐标函数力学量 $F(q, t)$ 的平均值为

$$\overline{F(q, t)} = \langle \Psi | \hat{F}(q, t) | \Psi \rangle \quad (2.8-17)$$

动量函数力学量的平均值为

$$\overline{F_p(p, t)} = \langle C | \hat{F}_p(p, t) | C \rangle \quad (2.8-18)$$

(2) 假设 II

Ψ 与 C 之间存在下列关系

$$\Psi(q, t) = h^{-f/2} \int C(p, t) \exp \left[\frac{i}{\hbar} \left(\sum_{i=1}^f q_i p_i - Et \right) \right] d\tau_p \quad (2.8-19)$$

根据 Fourier 积分定理

$$C(q, t) = h^{-f/2} \int \Psi(q, t) \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \left(\sum_{i=1}^f q_i p_i - Et \right) \right] d\tau \quad (2.8-20)$$

根据假设 I 和 II, 可以推导出

$$F_p(p, t) = \left\langle \Psi \left| -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}, t \right| \Psi \right\rangle \quad (2.8-21)$$

$$F(q, t) = \left\langle C \left| i\hbar \frac{\partial}{\partial p}, t \right| C \right\rangle \quad (2.8-22)$$

$$\begin{aligned} G(q, p, t) &= \left\langle \Psi \left| q, -i\hbar \frac{\partial}{\partial q}, t \right| \Psi \right\rangle \\ &= \left\langle C \left| p, i\hbar \frac{\partial}{\partial p}, t \right| C \right\rangle \end{aligned} \quad (2.8-23)$$

从而得到在坐标或动量表示中力学量与 Hermite 算符的对应关系。

(3) 假设 III——Schrödinger 方程

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} \quad (2.8-24)$$

(4) 力学量的本征状态与本征值

$$\hat{G}(q, p, t)\Psi(q, t) = G_0\Psi(q, t) \quad (2.8-25)$$

或

$$\hat{G}(q, p, t)C(p, t) = G_0C(p, t) \quad (2.8-26)$$

(5) Pauli 不相容原理

参 考 文 献

- [1] L. 泡令, E. B. 威耳孙著, 陈洪生译,《量子力学导论》, 科学出版社, 1964.
- [2] 周世勋编,《量子力学》, 上海科学技术出版社, 1961.

- [3] 徐光宪编著,《物质结构》,上册,人民教育出版社,1961.
- [4] H. Eyring, J. Walter and G. E. Kimball, "Quantum Chemistry", John Wiley and Sons, 1947.
- [5] K. S. Pitzer, "Quantum Chemistry", McGraw-Hill Book Co., 1953.
- [6] W. Kauzmann, "Quantum Chemistry", Academic Press, 1957.
- [7] I. N. Levine, "Quantum Chemistry", Allyn and Bacon, 1975.
- [8] P. Hedvig, "Experimental Quantum Chemistry", Akad. Kiad., 1975.
- [9] M. Jammer, "The Conceptual Development of Quantum Mechanics", McGraw-Hill Book Co., 1966.
- [10] H. F. Schäfer, "The Electronic Structure of Atoms and Molecules, a Survey of Rigorous Quantum Mechanical Results", Addison-Wesley, 1972.
- [11] H. Hellmann, "Einführung in die Quantenchemie", Franz Deuticke, p. 285, 1937.
- [12] R. P. Feynman, *Phys. Rev.*, **56**, 340 (1939).
- [13] R. F. W. Bader and A. K. Chandra, *Can. J. Chem.*, **46**, 953 (1968).
- [14] J. I. Musher, *Amer. J. Phys.*, **34**, 267 (1966).
- [15] Д. И. 布洛欣采夫著,叶蕴理译,《量子力学原理》,下册,附录 IV,高等教育出版社,1957.
- [16] R. McWeeny and B. T. Sutcliffe, "Methods of Molecular Quantum Mechanics", Academic Press, 1969.

习 题

A. 物质结构复习题

在学习本章以前,应复习《物质结构》上册(徐光宪编著,人民教育出版社,1961,第一、二章).

1. Einstein 的相对论指出:任何形态的物质的质量 m 与能量 E 之间存在下列关系:

$$E = mc^2$$

上式中光速 $c = 3 \times 10^{10}$ cm/sec, E 以 erg 为单位, m 以 g 为单位. 又物体的质量 m 和它的运动速度 v 之间有如下关系:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - (v/c)^2}}$$

上式中 v 是物体相对于参考坐标系的运动速度, m_0 是当 $v = 0$ 时的质量,即所谓“静质量”.

- (1) 试证物体的动能 T 与动量 p 之间的关系如下:

$$T = \frac{p^2}{m + m_0}$$

此处

$$T = E - E_0 = mc^2 - m_0c^2$$

$$p = m\nu$$

(2) 证明:

$$T = \frac{1}{2} m_0 \nu^2 \quad (\text{当 } \nu \ll c \text{ 时})$$

$$T = mc^2 \quad (\text{当 } \nu = c \text{ 时})$$

(3) 当 ν 由低速增加到光速时, 问动能与动量的比值 T/p 如何变化?

$$(4) \text{ 证明 } E = \sqrt{c^2 p^2 + m_0^2 c^4}$$

2. 写出光对自由电子的散射 (Compton 效应) 时的能量和动量守恒的相对论关系式, 从而推导 Compton 公式

$$\Delta\lambda = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos\alpha)$$

式中 α 为光子的散射角, $\Delta\lambda$ 为光子波长的改变值, 称为 Compton 位移. 在散射物质中有电子飞出, 称为反冲电子. 试证反冲电子的动能等于

$$E_{\text{re}} = h\nu \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda + \Delta\lambda} \right) = h\nu \left[\frac{1 - \cos\alpha}{\frac{\lambda m_0 c}{h} + 1 - \cos\alpha} \right]$$

式中 ν 为入射光子的频率.

- 计算当 $\alpha = 90^\circ$ 时对于可见光 ($\lambda = 5000 \text{ \AA}$) 和具有 $\lambda = 0.050 \text{ \AA}$ 的 γ 射线的 Compton 位移, 从而说明可见光的 Compton 效应很不显著.
- 当 $\lambda = 0.050 \text{ \AA}$ 的 γ 射线, 以 $\alpha = 90^\circ$ 的角度被自由质子散射时, 求它的波长的改变.
- 当氢原子发射一个具有频率 ν 的光子的时候, 求它的反冲能量, 并求当反冲时由于把能量传递给原子而产生的发射光子波长的改变.

B. 算符与量子力学

6. 求下列算符的本征函数

$$(1) \quad \hat{G} = -i \exp(ix) \frac{d}{dx}$$

$$(2) \quad \hat{G} = \hat{P} + \hat{X} = -i\hbar \frac{d}{dx} + x$$

7. 求下列一对算符的对易规则

$$\hat{P} = -i \exp(ix) \frac{d}{dx}, \quad \hat{Q} = \exp(ix)$$

8. 若体系的状态波函数为

$$\Psi(x, t) = \psi(x) \left[\exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right) + \exp\left(\frac{i}{\hbar} Et\right) \right]$$

求体系的几率密度 ρ [(2.4-4)式], 问这一体系是否处于定态?

9. 证明量子 Poisson 括号的下列性质:

$$(1) [\hat{A}, \hat{B}\hat{C}] = [\hat{A}, \hat{B}]\hat{C} + \hat{B}[\hat{A}, \hat{C}]$$

$$(2) [\hat{A}\hat{B}, \hat{C}] = \hat{A}[\hat{B}, \hat{C}] + [\hat{A}, \hat{C}]\hat{B}$$

$$(3) [\hat{A}, [\hat{B}, \hat{C}]] + [\hat{B}, [\hat{C}, \hat{A}]] + [\hat{C}, [\hat{A}, \hat{B}]] = 0$$

10. 如果

$$\hat{K} = \hat{F}\hat{G}$$

试证

$$\frac{d\hat{K}}{dt} = \frac{d\hat{F}}{dt}\hat{G} + \hat{F}\frac{d\hat{G}}{dt}$$

11. 如果

$$\hat{K} = \hat{F} + \hat{G}$$

试证

$$\frac{d\hat{K}}{dt} = \frac{d\hat{F}}{dt} + \frac{d\hat{G}}{dt}$$

12. 如果算符 \hat{a} , $\hat{\beta}$ 满足下列对易规则

$$\hat{a}\hat{\beta} - \hat{\beta}\hat{a} = 1$$

求证

$$\hat{a}\hat{\beta}^2 - \hat{\beta}^2\hat{a} = 2\hat{\beta}$$

$$\hat{a}\hat{\beta}^3 - \hat{\beta}^3\hat{a} = 3\hat{\beta}^2$$

$$\hat{a}\hat{\beta}^n - \hat{\beta}^n\hat{a} = n\hat{\beta}^{n-1}$$

13. 证明一维运动的动量平均值可以表达为

$$\bar{p} = \frac{\hbar}{2i} \int \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial x} - \psi \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \right) dx = m \int j dx$$

14. 如果 \hat{F}, \hat{G} 都是 Hermite 算符, 但

$$\hat{F}\hat{G} \neq \hat{G}\hat{F}$$

问:

(1) $(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})$ 是否 Hermite 算符?

(2) $i(\hat{F}\hat{G} - \hat{G}\hat{F})$ 是否 Hermite 算符?

C. δ 函数与 Fourier 变换

15. 证明 δ 函数的下列性质:

$$(1) \quad \delta(ax) = |a|^{-1}\delta(x)$$

$$(2) \quad x\delta(x) = 0$$

$$(3) \quad x \frac{d}{dx} \delta(x) = -\delta(x)$$

$$(4) \quad \int \delta(a-x) dx \delta(x-b) = \delta(a-b)$$

$$(5) \quad f(x)\delta(x-a) = f(a)\delta(x-a)$$

$$(6) \quad \delta(x^2 - a^2) = \frac{1}{2|a|} \{ \delta(x+a) + \delta(x-a) \}$$

16. 研究函数

$$f(x, \Delta k) = \lim_{\Delta k \rightarrow \infty} \frac{\sin^2 \frac{x \Delta k}{2}}{\Delta k \left(\frac{x}{2} \right)^2} \equiv 2\pi \delta(x)$$

并证明上式定义的 $\delta(x)$ 具有以下性质:

$$(1) \quad \delta(x) = \begin{cases} 0, & x \neq 0 \\ \infty, & x = 0 \end{cases}$$

$$(2) \quad \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x) dx = 1$$

$$(3) \quad \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \delta(x) dx = f(0)$$

17. 如果

$$g(y) = \frac{1}{\sqrt{h}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \exp \left(\frac{i}{h} xy \right) dx$$

则由 Fourier 定理

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{h}} \int_{-\infty}^{\infty} g(y) \exp \left(-\frac{i}{h} xy \right) dy$$

现在令

$$f(x) = \delta(x - a)$$

试证

$$\delta(x - a) = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[\frac{i}{h}(a - x)y\right] dy$$

从而证明

$$\delta(x_1 - x_2) = \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[\frac{i}{h}(x_1 - x_2)p\right] dp$$

18. 设动量波函数 $\phi(p)$ 与坐标波函数 $\psi(x)$ 之间存在 Fourier 变换关系 [(2.2-29) 式]

$$\phi(p) = \frac{1}{\sqrt{h}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) \exp\left(-\frac{i}{h} px\right) dx$$

又假定 $\psi(x)$ 是归一化的, 即

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x) \psi(x) dx = 1$$

试证 $\phi(p)$ 也是归一化的, 即

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi^*(p) \phi(p) dp = 1$$

这一关系叫做归一化定理 (normalisation theorem).

19. 如果 $\psi(x)$ 为方形脉冲波, 即

$$\psi(x) = \begin{cases} A, & -\frac{d}{2} \leq x \leq \frac{d}{2} \\ 0, & |x| > \frac{d}{2} \end{cases}$$

试求对应的动量波函数 $\phi(p)$, 画出 $\psi(x)$ 对 x 以及 $\phi(p)$ 对 p 的图.

20. 请把下面的波函数归一化

$$\psi(x) = \exp\left(-\frac{1}{2} \alpha x^2\right)$$

并求 $x, x^2, (x - \bar{x})^2, p, p^2, (p - \bar{p})^2$ 的平均值, 其中 \bar{x}, \bar{p} 分别表示 x 和 p 的平均值.

证明

$$\Delta x \cdot \Delta p = \frac{1}{2} h$$

其中

$$\Delta x = \sqrt{\overline{(x - \bar{x})^2}}$$

$$\Delta p = \sqrt{\overline{(p - \bar{p})^2}}$$

第三章 简单体系的精确解

在第二章中讨论了量子力学的基本假设和重要推论。在这一章中将介绍若干简单体系的 Schrödinger 方程的精确解。

§ 3.1 自由粒子

1. 一维自由粒子

质量为 m 的粒子在无场一维空间中的运动可以作为应用 Schrödinger 方程的最简单的例子。因为 V 是常数(为方便起见,我们选定它为零),所以定态 Schrödinger 方程为

$$\hat{H}\phi = \frac{1}{2m} \hat{p}_x^2 \phi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\phi}{dx^2} = E_x \phi$$

或

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E_x \phi = 0 \quad (3.1-1)$$

(3.1-1) 式是一个二阶常微分方程,它的一个解是

$$\boxed{\phi = \phi_1 = A \exp\left(\frac{i}{\hbar} \sqrt{2m E_x} x\right)} \quad (3.1-2)$$

式中 A 是积分常数。当 $x \rightarrow \pm\infty$ 时,为了使波函数 ϕ 满足“有限的”条件, $\sqrt{2m E_x}$ 必须是实数,所以 E_x 必须是正数,即从 0 到 $+\infty$ 的任何值都是允许的,所以自由粒子的能谱是连续的而不是分立的。因为自由粒子的 $E_x = \frac{1}{2m} p_x^2$, 所以 (3.1-2) 可写为

$$\phi_1 = A \exp\left(\frac{i}{\hbar} |p_x| x\right) \quad (3.1-3)$$

根据 (2.2-24) 式

$$\begin{aligned}\hat{p}_x \phi_1 &= -i\hbar \frac{d\phi_1}{dx} = -i\hbar \left(\frac{i}{\hbar} |p_x| \right) A \exp\left(\frac{i}{\hbar} |p_x| x \right) \\ &= |p_x| \phi_1\end{aligned}$$

所以 ϕ_1 不仅是 \mathbf{H} 的本征函数也是算符 \hat{p}_x 的本征函数, 其本征值为 $|p_x|$. 根据 (2.2-1) 式, 把 ϕ_1 乘以时间因子, 得

$$\Psi_1 = \phi_1 \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_x t\right) = A \exp\left[\frac{i}{\hbar} (|p_x| x - E_x t)\right] \quad (3.1-4)$$

Ψ_1 表示沿 $+x$ 方向运动, 具有确定动量 $+|p_x|$ 的平面波.

由 (2.2-14) 式可知, 发现粒子在 x 与 $x + dx$ 间的几率 dW 等于

$$dW = \Psi_1^* \Psi_1 dx = \phi_1^* \phi_1 dx = A A^* dx$$

即几率密度等于

$$\rho = \frac{dW}{dx} = A A^* = \text{常数}$$

即粒子在 x 轴上任何点出现的几率密度都相等, 也就是当 ρ_x 值完全确定时, x 的位置就完全不确定了, 这是符合测不准关系的 [(2.5-22) 式].

(3.1-1) 式的另一个解是

$$\begin{aligned}\phi &= \phi_2 = B \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \sqrt{2mE_x} x\right) \\ &= B \exp\left(-\frac{i}{\hbar} |p_x| x\right)\end{aligned} \quad (3.1-5)$$

而

$$\hat{p}_x \phi_2 = -i\hbar \frac{d\phi_2}{dx} = -|p_x| \phi_2 \quad (3.1-6)$$

所以 ϕ_2 是算符 \hat{p}_x 的另一个本征函数, 其本征值为 $-|p_x|$. 同样乘以时间因子, 得

$$\Psi_2 = \phi_2 \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_x t\right) = B \exp\left[-\frac{i}{\hbar} (|p_x| x + E_x t)\right] \quad (3.1-7)$$

Ψ_2 表示沿 $-x$ 方向运动, 具有确定动量 $-|p_x|$ 的平面波.

Ψ_1 和 Ψ_2 都是含时间的 Schrödinger 方程 [(2.2-10) 式]

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi \quad (3.1-8)$$

的解

根据态叠加原理, ϕ_1 和 ϕ_2 的线性组合也是 (3.1-1) 的解

$$\phi = \phi_1 + \phi_2 = A \exp\left(\frac{i}{\hbar} |p_x| x\right) + B \exp\left(-\frac{i}{\hbar} |p_x| x\right) \quad (3.1-9)$$

这个解包含两个积分常数 A 和 B , 所以是二阶微分方程的通解. 但这个波函数 ϕ 仅仅是 \mathbf{H} 的本征函数, 而不是算符 \hat{p}_x 的本征函数, 因

$$\hat{p}_x \phi \neq \text{常数} \cdot \phi$$

因为

$$\begin{aligned} \exp(i\alpha) &= \cos \alpha + i \sin \alpha \\ \exp(-i\alpha) &= \cos \alpha - i \sin \alpha \end{aligned} \quad (3.1-10)$$

所以 (3.1-9) 式可以化为

$$\begin{aligned} \phi &= (A + B) \cos\left(\frac{|p_x|}{\hbar} x\right) + i(A - B) \sin\left(\frac{|p_x|}{\hbar} x\right) \\ &= A' \cos\left(\frac{|p_x|}{\hbar} x\right) + B' \sin\left(\frac{|p_x|}{\hbar} x\right) \end{aligned} \quad (3.1-11)$$

上式中 $A' = A + B$, $B' = i(A - B)$.

由 de Broglie 关系式 (2.1-28)

$$|p_x| = h/\lambda \quad (3.1-12)$$

代入 (3.1-11) 式, 得

$$\phi = A' \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) + B' \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \quad (3.1-13)$$

(3.1-13) 式表示余弦波函数与正弦波函数的叠加, 其中 λ 为 de Broglie 波长.

(3.1-13) 也可写为

$$\begin{aligned}
\phi &= N_x \sin \left[\frac{2\pi}{h} (x - x_0) \right] \\
&= N_x \sin \left[\frac{2\pi}{h} |p_x| (x - x_0) \right] \\
&= N_x \sin \left[\frac{1}{h} \sqrt{2mE_x} (x - x_0) \right] \quad (3.1-14)
\end{aligned}$$

2. 三维自由粒子

三维自由粒子的 Schrödinger 方程为

$$\nabla^2 \phi + \frac{2m}{\hbar^2} E \phi = 0 \quad (3.1-15)$$

或

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E \phi = 0 \quad (3.1-16)$$

这是一个包含三个独立变量 x , y 和 z 的偏微分方程。为了解这个方程,通常需要利用分离变量法。首先我们研究 ϕ 可以写为

$$\phi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z) \quad (3.1-17)$$

的可能性,其中 $X(x)$ 只是 x 的函数, $Y(y)$ 只是 y 的函数, $Z(z)$ 只是 z 的函数。将 (3.1-17) 式代入 (3.1-16) 式,再将全式除以 ϕ , 可得

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} + \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E = 0 \quad (3.1-18)$$

因为 X 只是 x 的函数,所以在 y 和 z 变化时,第一项是不变的。同样,第二项与 x 和 z 无关,第三项与 x 和 y 无关。不过,对于任意选择的 x , y 和 z ,这三项之和必须等于常数 $-\frac{2m}{\hbar^2} E$ 。使 y 和 z 固定而改变 x ,则由于其它项不依赖于 x ,所以这时只有第一项能够改变。但是,由于所有三项之和等于一个常数,所以我们得出结论, $\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2}$ 和 x 以及 y , z 都是无关的,因而它应该等于一个常数。对其它项也可应用完全一样的论证,这样我们就得到三个常

微分方程

$$\begin{aligned}\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} &= k_x, & \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} &= k_y, \\ \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} &= k_z\end{aligned}\quad (3.1-19)$$

以及条件

$$k_x + k_y + k_z = -\frac{2m}{\hbar^2} E \quad (3.1-20)$$

令

$$k_x = -\frac{2m}{\hbar^2} E_x$$

这就给出 x 的方程为

$$\frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar} E_x X = 0 \quad (3.1-21)$$

这一方程和 (3.1-1) 式一样, 所以它的通解等于

$$X = A \exp\left(\frac{i}{\hbar} \sqrt{2mE_x} x\right) + B \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \sqrt{2mE_x} x\right) \quad (3.1-22)$$

上式也可写成三角函数的形式 [(3.1-14) 式]

$$X = N_x \sin\left\{\frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE_x} (x - x_0)\right\} \quad (3.1-23)$$

这可以将它代入 (3.1-21) 式而得到证实。由于它也包含两个任意的积分常数 N_x 及 x_0 , 所以也是通解。读者可以自行验证, 它和 (3.1-22) 式是完全等同的。

因为 Y 和 Z 的方程与 (3.1-21) 式完全类似, 所以它们的解是

$$Y = N_y \sin\left\{\frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE_y} (y - y_0)\right\} \quad (3.1-24)$$

$$Z = N_z \sin\left\{\frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE_z} (z - z_0)\right\} \quad (3.1-25)$$

对应于能值

$$E = E_x + E_y + E_z \quad (3.1-26)$$

的波函数的完整表示式是

$$\psi = \psi(x, y, z) = N \sin \left\{ \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE_x} (x - x_0) \right\} \sin \left\{ \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE_y} (y - y_0) \right\} \sin \left\{ \frac{1}{\hbar} \sqrt{2mE_z} (z - z_0) \right\} \quad (3.1-27)$$

其中 $N = N_x N_y N_z$ 是归一化常数。这类函数的归一化问题是一个复杂的问题，原因是它在构型空间的无限大体积内仍然具有有限大的值。因为以后我们的重点是讨论原子和分子结构问题，并不去讨论碰撞问题及其它包括自由粒子的问题，因此我们不进一步讨论这类波函数的归一化问题。读者要查考时可参阅 A. Sommerfeld, "Wave Mechanics", pp. 293—295, 1929 或 Ruark and Urey, "Atom, Molecules, and Quanta", p. 541, 1930.

§ 3.2 势阱中的粒子

1. 一维无限深的势阱

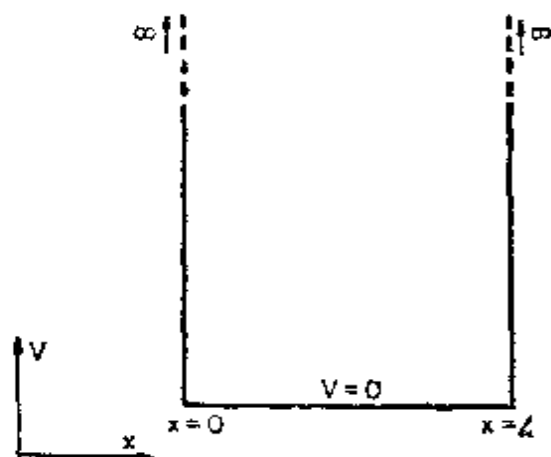


图 3.2-1 一维无限深势阱

首先讨论在一维空间中运动的粒子，它的势能在区域 $(0 < x < L)$ 内为零，而在此区域外等于 ∞ ，即

$$\begin{aligned} V(x) &= 0, & 0 < x < L \\ V(x) &= \infty, & x \leq 0 \text{ 或 } x \geq L \end{aligned} \quad (3.2-1)$$

这一体系的 Schrödinger 方程为

$$-\frac{d^2\phi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\phi = 0, \quad 0 < x < L \quad (3.2-2)$$

撇开边界条件不管, (3.2-2) 式就是自由粒子的波动方程, 它的一般解是正弦波函数与余弦波函数的叠加 [(3.1-13) 式], 即

$$\phi = A \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) + B \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \quad (3.2-3)$$

对 x 微分上式两次, 即得

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \phi \quad (3.2-4)$$

比较 (3.2-2) 与 (3.2-4) 两式, 即得波长 λ 与能量 E 之间的关系

$$E = \hbar^2 / 2m\lambda^2 \quad (3.2-5)$$

上式也可利用 de Broglie 关系式 $p = \hbar/\lambda$ 得到. 因势能 $V = 0$, 所以

$$E = V + T = T = \frac{p^2}{2m} = \frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{\lambda}\right)^2$$

如果没有边界条件, 则 E 或 λ 可连续变化, 此种情况称为 E 具有连续能谱 (continuous energy spectra). 有了边界条件以后, E 或 λ 就不能连续变化, 而只能采取某些分立的数值. 这种情况称为 E 具有分立能谱 (discrete energy spectra). 下面说明什么叫边界条件和边界条件如何影响能谱的分立.

由 (3.2-1) 式当 $x \leq 0$ 或 $x \geq L$ 时 $V(x) = \infty$, 所以粒子的能量 $E = V + T = \infty$. 显然, 粒子不可能具有无限大的能量, 因而, 当 $x \leq 0$ 或 $x \geq L$ 时, 它的波函数 ϕ 必须等于零. 这样, 势阱外的 $\phi = 0$, 势阱内的 ϕ 由 (3.2-3) 式表示. 在势阱的边界上, 即 $x = 0$ 和 $x = L$ 时, 波函数 ϕ 也必须等于零. 否则在这二点上的 ϕ 就不是单值的, 而非单值的波函数是不允许的 (见 § 2.4-3).

为了满足边界条件 $x = 0$ 时, $\phi = 0$, (3.2-3) 式中的系数 B

必须等于零,所以(3.2-3)式简化为

$$\psi = A \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \quad (3.2-6)$$

为了满足另一边界条件 $x = L$ 时, $\psi = 0$, 我们有

$$\psi = A \sin\left(\frac{2\pi L}{\lambda}\right) = 0$$

即

$$\frac{2\pi L}{\lambda} = j\pi$$

或

$$\lambda = \frac{2L}{j} \quad (j = 1, 2, 3, \dots) \quad (3.2-7)$$

把(3.2-7)式代入(3.2-6)式和(3.2-5)式,得

$$\psi = \psi_j = A \sin\left(\frac{j\pi}{L} x\right) \quad (3.2-8)$$

$$E = E_j = \frac{j^2 h^2}{8mL^2} \quad (j = 1, 2, 3, \dots) \quad (3.2-9)$$

由(3.2-9)式可见,一维势阱中的粒子的能量不能连续变化,而只能采取 $\frac{h^2}{8mL^2}$ 的 j^2 倍的数值。这里的整数 j 叫做量子数。所以在量子力学中,从波动方程的边界条件,就很自然地导致量子化的结果,不象在旧量子论中,需要人为地规定量子化条件。

图 3.2-2 绘出由(3.2-8)式计算的前几个波函数 ψ_j 和相应的几率密度 ψ_j^2 及能级 E_j 。图中除 $x = 0$, $x = L$ 两端外,中间 $\psi = 0$ 的点称为节点 (node)。由图中可见 ψ_j 有 $(j-1)$ 个节点。(3.2-8)式中的常数 A 可由归一化条件决定(习题2),所以

$$\psi_j = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{j\pi x}{L}\right) \quad (3.2-10)$$

习题3证明了 ψ_i 与 ψ_j ($i \neq j$) 是互相正交的,即

$$\int_0^L \psi_i \psi_j dx = \frac{2}{L} \int_0^L \sin\left(\frac{i\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{j\pi x}{L}\right) dx = 0 \quad (3.2-11)$$

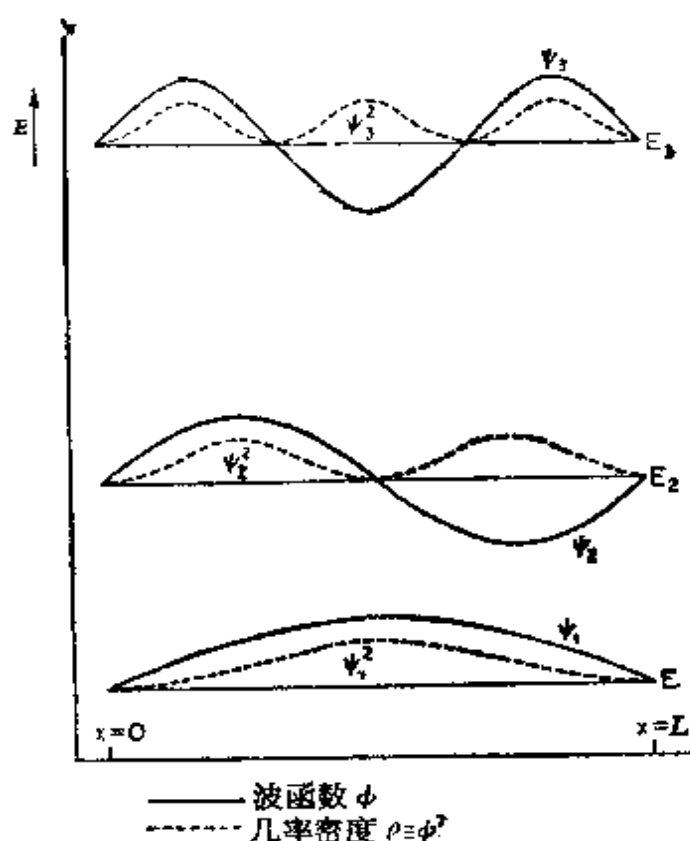


图 3.2-2 一维无限深势阱中粒子的能级、波函数和几率密度

2. 多烯烃的自由电子模型

在讨论多烯烃 $\text{H}-(\text{CH}=\text{CH}-)_n\text{H}$ 的 π 电子结构时，曾提出自由电子 (free electron, FE) 模型，即假定多烯烃的大 π 键电子是在长度为 L 的无限深的一维势阱中运动的自由电子，因此它的能级可由 (3.2-9) 式表示

$$E_j = \frac{h^2 j^2}{8mL^2} \quad (j = \text{整数}) \quad (3.2-12)$$

相应的波函数为

$$\phi_j = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin j\pi \frac{x}{L} \quad (j = \text{整数}) \quad (3.2-13)$$

在偶数共轭多烯分子 $\text{H}-(\text{CH}=\text{CH}-)_n\text{H}$ 的主链上共有 $(2n-1)$ 个碳-碳键和 2 个碳-氢键，假定 l 为每一个键的权重平

均键长,则

$L = (2n + 1)l$. 代入 (3.2-12) 式,得

$$E_i = \frac{h^2}{8ml^2} \cdot \frac{j^2}{(2n + 1)^2} = k \frac{j^2}{(2n + 1)^2} \quad (3.2-14)$$

上式中 $k = \frac{h^2}{8ml^2}$.

3. 三维长方势阱

现在讨论在三维空间中运动的粒子, 它的势能函数为

$$\left. \begin{aligned} V &= V(x, y, z) = V_x(x) + V_y(y) + V_z(z) \\ V_x(x) &= 0 & (0 < x < a) \\ V_x(x) &= \infty & (x < 0, x > a) \\ V_y(y) &= 0 & (0 < y < b) \\ V_y(y) &= \infty & (y < 0, y > b) \\ V_z(z) &= 0 & (0 < z < c) \\ V_z(z) &= \infty & (z < 0, z > c) \end{aligned} \right\} \quad (3.2-15)$$

而 Schrödinger 方程则为

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0 \quad (3.2-16)$$

按照讨论三维自由粒子 (§3.1-2) 时所用的分离变量法, 可令

$$\psi = \psi(x, y, z) = X(x)Y(y)Z(z) \quad (3.2-17)$$

代入 (3.2-16) 式中, 得到三个常微分方程

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 X}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E_x - V_x) X &= 0 \\ \frac{d^2 Y}{dy^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E_y - V_y) Y &= 0 \\ \frac{d^2 Z}{dz^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E_z - V_z) Z &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (3.2-18)$$

它们的解依次为

$$\left. \begin{aligned} X = X(x) &= \sqrt{\frac{2}{a}} \sin \frac{j_x \pi x}{a} & (j_x = \text{整数}) \\ Y = Y(y) &= \sqrt{\frac{2}{b}} \sin \frac{j_y \pi y}{b} & (j_y = \text{整数}) \\ Z = Z(z) &= \sqrt{\frac{2}{c}} \sin \frac{j_z \pi z}{c} & (j_z = \text{整数}) \end{aligned} \right\} \quad (3.2-19)$$

相应的能量则为

$$\left. \begin{aligned} E_x &= \frac{j_x^2 h^2}{8ma^2} \\ E_y &= \frac{j_y^2 h^2}{8mb^2} \\ E_z &= \frac{j_z^2 h^2}{8mc^2} \end{aligned} \right\} \quad (3.2-20)$$

而总波函数 ϕ 和总能量 E 等于

$$\phi = XYZ = \sqrt{\frac{8}{abc}} \sin \frac{j_x \pi x}{a} \sin \frac{j_y \pi y}{b} \sin \frac{j_z \pi z}{c} \quad (3.2-21)$$

$$E = E_x + E_y + E_z = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{j_x^2}{a^2} + \frac{j_y^2}{b^2} + \frac{j_z^2}{c^2} \right) \quad (3.2-22)$$

如果 $a = b = c$, 则变为三维立方势阱, 此时 (3.2-22) 式简化为

$$E = \frac{h^2}{8ma^2} (j_x^2 + j_y^2 + j_z^2) \quad (3.2-23)$$

这样, $(j_x, j_y, j_z) = (2, 1, 1), (1, 2, 1), (1, 1, 2)$ 三个状态的能量完全相同, 都等于 $E = 6h^2/8ma^2$. 这种具有两个或两个以上能量相同的状态叫做简并态 (degenerate state). 图 3.2-3 绘出立方势阱中的简并能级和非简并能级。

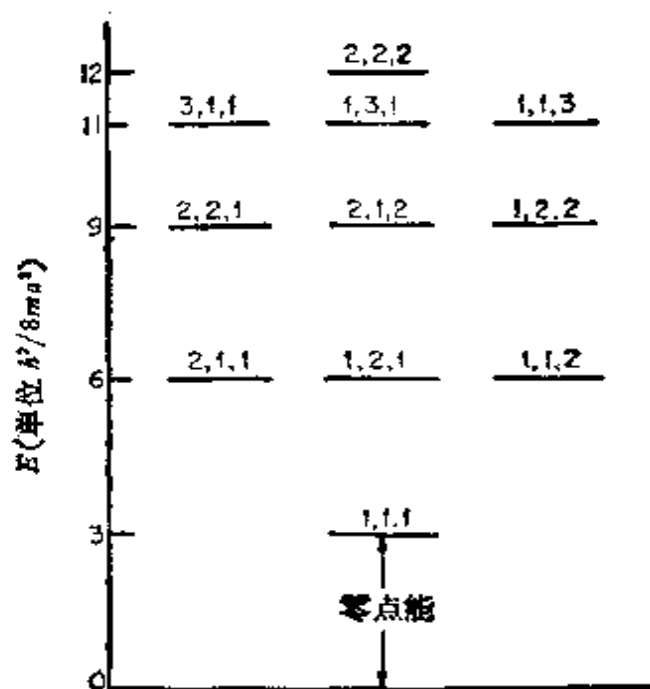


图 3.2-3 立方势阱中能级的量子化

4. 圆柱体自由电子模型

碘分子与直链淀粉 (amylose) 形成的蓝色复合物，是管道型包合物的一种。经过许多人的研究工作，证明这一复合物有下述结构：直链淀粉以 α -1,4 连接的葡萄糖链绕成螺旋状，大约每个螺圈有六个葡萄糖单位，螺距约 8 \AA ，外径约 $13-13.7 \text{ \AA}$ ，碘以碘链形式塞在螺旋管道中。

这一包合物具有与一般包合物不同的两个特点：(1) 碘在包合物中不复以碘分子形式存在，而是以原子间距离为 3.1 \AA 的碘链形式存在，这一距离比碘分子的键长 2.67 \AA 大，比范德华距离 4.3 \AA 小。(2) 复合物呈蓝色，并具有与碘及直链淀粉完全不同的特征吸收光谱。

我们针对它的螺旋状结构特征，曾经建议用三维空间的圆柱体自由电子模型来代替前人提出的一维空间自由电子模型，并用多原子 π 键来解释碘链形成的原因及碘链的特性，即假定在半径为 a 长度为 d 的圆柱体内

$$\left. \begin{aligned} V = 0, \phi = \phi(r, z, \theta) \\ \nabla^2 \phi + \frac{2m}{\hbar^2} E \phi = 0 \end{aligned} \right\} \quad (3.2-24)$$

在圆柱体外, $V = \infty$, $\phi = 0$, 边界条件是 $z = 0$ 或 $z = d$ 时, $\phi = 0$; $r = a$ 时, $\phi = 0$. 这一 Schrödinger 方程可在圆柱体坐标系中分离变量, 得到三个常微分方程来求解. 计算的结果得到 4 个吸收峰, 与实验结果颇为符合.

§ 3.3 隧道效应 方形势垒

1. 隧道效应

上节讨论了一维方势阱, 现在讨论一维方势垒. 它的势能在一定区域内 ($0 \leq x \leq L$) 为某一正值, 而在此区域外则等于零

$$\left. \begin{aligned} V = V_0 \quad (0 \leq x \leq L) \\ V = 0 \quad (x < 0, x > L) \end{aligned} \right\} \quad (3.3-1)$$

按照经典力学, 一个能量 $E < V_0$ 而在 $x < 0$ 的粒子向右行动时, 不能达到 $x > 0$ 处. 因为按照经典力学, 如果粒子能达到该处, 在该处的粒子动能为

$$\frac{1}{2m} p^2 = E - V(x) = E - V_0 < 0$$

因此 p 必须为虚数, 而这是不可能的. 同样, 一个能量 $E < V_0$ 而 $x > L$ 的粒子, 向左行动时, 不能到达 $x < L$ 处, 它们分别在 $x = 0$, $x = L$ 处为势场所折回. 这个 V_0 称为势垒, L 称为势垒的厚度.

但是按照量子力学, 粒子有穿过势垒的可能性. 量子力学预言粒子能穿过势垒的现象叫做隧道效应. 它是量子力学中最不平常和有意义的结果之一. 随后这一预言逐

步为大量实验所证明, 并为各个领域的工作者所熟悉和引用, 阐明

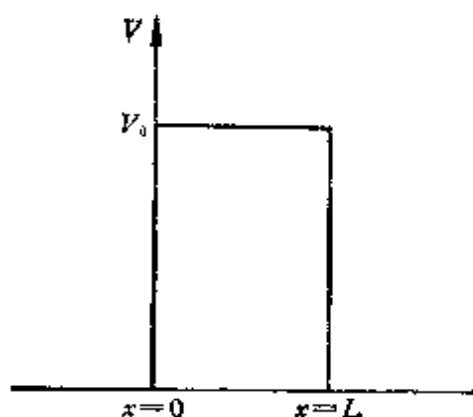


图 3.3-1 一维方势垒

了诸如 α 蜕变, 热电子发射, 场电子发射等现象, 并在金属半导体整流、隧道二极管等实际技术中获得应用。在化学中, 某些质子转移反应, 电子转移反应, 光合作用中光能的转移和传递机理等等也需要用隧道效应来解释^[6-7]。

下面我们通过求解 Schrödinger 方程来计算粒子穿透势垒及被折回的几率。我们不但讨论 $E < V_0$ 的情形, 也讨论 $E > V_0$ 的情形。在 $E > V_0$ 时, 我们证明势垒也能部分地将粒子折回, 这一点也与经典力学的计算结果不同。

2. Schrödinger 方程

我们先写出 Schrödinger 方程

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E\psi = 0 \quad (x < 0, x > L) \quad (3.3-2)$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V_0)\psi = 0 \quad (0 \leq x \leq L) \quad (3.3-3)$$

然后讨论 $E > V_0$ 的情形。令

$$k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}, \quad k_2 = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar} \quad (3.3-4)$$

则方程 (3.3-2) 和 (3.3-3) 可改写为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k_1^2\psi = 0 \quad (x < 0, x > L) \quad (3.3-5)$$

和

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + k_2^2\psi = 0 \quad (0 \leq x \leq L) \quad (3.3-6)$$

在 $x < 0$ 的区域内, (3.3-5) 式之解为

$$\psi_1 = A \exp(ik_1x) + A' \exp(-ik_1x) \quad (3.3-7)$$

在 $0 \leq x \leq L$ 的区域内, (3.3-6) 式之解为

$$\psi_2 = B \exp(ik_2x) + B' \exp(-ik_2x) \quad (3.3-8)$$

在 $x > L$ 的区域内, (3.3-5) 式之解为

$$\psi_3 = C \exp(ik_1x) + C' \exp(-ik_1x) \quad (3.3-9)$$

定态波函数 ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 乘上一个时间因子 $\exp\left(-\frac{i}{\hbar}Et\right)$ 后, (3.3-7), (3.3-8), (3.3-9) 三式的右边第一项是由左向右传播的平面波, 第二项是由右向左传播的平面波. 因此 (3.3-7) 式右边第一项是入射波, 第二项是反射波. 在 $x > L$ 的区域内, 因为没有由右向左运动的粒子, 只应有向右传播的透射波, 不应有向左传播的波, 所以在 (3.3-9) 式必须令

$$C' = 0 \quad (3.3-10)$$

3. 波函数中系数的确定 ($E > V_0$)

现在利用波函数及其微商在 $x = 0$ 和 $x = L$ 处连续的条件来定波函数中的系数. 由方程 (3.3-7) — (3.3-9), 我们得到

$$\phi_1(0) = \phi_2(0)$$

的条件是

$$A + A' = B + B'$$

对于

$$\left(\frac{d\phi_1}{dx}\right)_{x=0} = \left(\frac{d\phi_2}{dx}\right)_{x=0}$$

的条件是

$$k_1 A - k_1 A' = k_2 B - k_2 B'$$

对于

$$\phi_2(L) = \phi_3(L)$$

的条件是

$$B \exp(ik_2 L) + B' \exp(-ik_2 L) = C \exp(ik_1 L)$$

对于

$$\left(\frac{d\phi_2}{dx}\right)_{x=L} = \left(\frac{d\phi_3}{dx}\right)_{x=L}$$

的条件是

$$k_2 B \exp(ik_2 L) - k_2 B' \exp(-ik_2 L) = k_1 C \exp(ik_1 L)$$

解这一组方程可以得出, C, A' 和 A 的关系是

$$C = \frac{4k_1 k_2 \exp(-ik_1 L)}{(k_1 + k_2)^2 \exp(-ik_1 L) - (k_1 - k_2)^2 \exp(ik_2 L)} A \quad (3.3-11)$$

$$A' = \frac{2i(k_1^2 - k_2^2) \sin Lk_2}{(k_1 - k_2)^2 \exp(ik_3 L) - (k_1 + k_2)^2 \exp(-ik_3 L)} A \quad (3.3-12)$$

4. 贯穿系数与反射系数 ($E > V_0$)

穿过势垒到 $x > L$ 区域的粒子在单位时间内流过垂直于 x 方向的单位面积的数目, 与入射粒子 ($x < 0$ 的区域) 在单位时间内流过垂直于 x 方向的单位面积内的数目之比, 等于透射波几率流密度与入射波几率流密度之比。我们称这比值为贯穿系数, 以 D 表示; 而反射波几率流密度与入射波几率流密度之比则称为反射系数, 以 R 表示。由 (2.6-28) 式, 入射波的几率流密度是

$$\begin{aligned} J &= \frac{i\hbar}{2m} \left[A \exp(ik_1 x) \frac{d}{dx} A^* \exp(ik_1 x) \right. \\ &\quad \left. - A^* \exp(-ik_1 x) \frac{d}{dx} A \exp(ik_1 x) \right] \\ &= \frac{\hbar k_1}{m} |A|^2 \end{aligned}$$

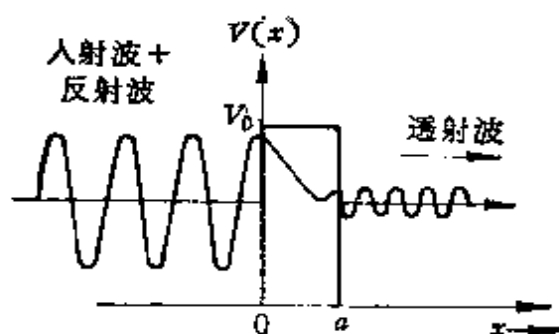


图 3.3-2 势垒贯穿示意图

透射波的几率流密度是

$$J_D = \frac{\hbar k_1}{m} |C|^2$$

反射波的几率流密度是

$$J_R = \frac{\hbar k_1}{m} |A'|^2$$

由贯穿系数的定义及 (3.3-11) 式, 可得

$$D = \frac{J_D}{J} = \frac{|C|^2}{|A|^2} = \frac{4k_1^2 k_2^2}{(k_1^2 - k_2^2)^2 \sin^2 L k_2 + 4k_1^2 k_2^2} \quad (3.3-13)$$

由(3.3-12)式,反射系数是

$$R = \frac{J_R}{J} = \frac{|A'|^2}{|A|^2} = \frac{(k_1^2 - k_2^2)^2 \sin^2 k_2 L}{(k_1^2 - k_2^2)^2 \sin^2 k_2 L + 4k_1^2 k_2^2} = 1 - D \quad (3.3-14)$$

由这二式可以看出, D 和 R 都小于 1, D 和 R 之和等于 1, 这说明能量大于势垒的粒子也有一部分被反射回去。

5. 能量小于势垒的粒子 ($E < V_0$)

现在讨论 $E < V_0$ 的情形。这时 k_2 是虚数, 令

$$k_2 = ik_3$$

则由(3.3-4)式,得

$$k_3 = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$$

k_3 显然是实数。这样,前面的计算仍然成立。只需把 k_2 换成 ik_3 , 并经过简单计算后,(3.3-11)式可改写为

$$C = \frac{2ik_1 k_3 \exp(-ik_1 L)}{(k_1 - k_3)^2 \text{sh} L k_3 + 2ik_1 k_3 \text{ch} L k_3} A \quad (3.3-15)$$

式中 sh 和 ch 依次是双曲正弦函数和双曲余弦函数,其值为

$$\text{sh} x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}, \quad \text{ch} x = \frac{e^x + e^{-x}}{2} \quad (3.3-16)$$

贯穿系数 D 的公式(3.3-13)可改写为

$$D = \frac{4k_1^2 k_3^2}{(k_1^2 + k_3^2)^2 \text{sh}^2 L k_3 + 4k_1^2 k_3^2} \quad (3.3-17)$$

如果 $L k_3 \gg 1$, 则 $\exp(L k_3) \gg \exp(-L k_3)$, $\text{sh}^2 L k_3$ 可以近似地用 $\frac{1}{4} \exp(2L k_3)$ 代替

$$\text{sh}^2 L k_3 = \left(\frac{\exp(L k_3) - \exp(-L k_3)}{2} \right)^2 \approx \frac{1}{4} \exp(2L k_3)$$

于是(3.3-17)式可写为

$$D = \frac{4}{\frac{1}{4} \left(\frac{k_1}{k_3} + \frac{k_3}{k_1} \right)^2 \exp(2Lk_3) + 4}$$

因为 k_1 和 k_3 的数量级相同, 并且在 Lk_3 足够大时, $\exp(2Lk_3) \gg 4$, 所以除了一个常系数外, 上式可写为

$$D = \exp(-2Lk_3) = \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \sqrt{2m(V_0 - E)} L\right) \quad (3.3-18)$$

由(3.3-18)式可以看出, 贯穿系数随势垒的加宽或加高而减小, 随粒子质量 m 增加而减小. 所以宏观粒子的贯穿系数等于零, 即宏观粒子没有隧道效应, 也就是宏观粒子的波动性极不明显, 它的运动服从经典力学的规律.

§ 3.4 二阶线性常微分方程的级数解法

1. 二阶线性常微分方程

作为下一节讨论线性谐振子的准备, 我们在本节中先介绍线性常微分方程的级数解法. 在量子力学中运用分离变量法去解偏微分方程, 分离的结果往往得到下列形式的二阶线性常微分方程:

$$y'' + P(x)y' + Q(x)y = 0 \quad (3.4-1)$$

这类微分方程常用幂级数法求解. 级数解法对方程没有特殊的要求, 所以是一个比较普遍的解法. 但级数常常有一定的收敛区域, 因此在解方程之前, 必选定某个点 x_0 的邻域, 而后在这区域上解微分方程, 所得的级数也在这区域上适用.

假设(3.4-1)式的解 y 可在点 x_0 的邻域按下列幂级数展开

$$y = a_0 + a_1(x - x_0) + a_2(x - x_0)^2 + a_3(x - x_0)^3 + \dots \quad (3.4-2)$$

由 Taylor 定理得知

$$a_0 = y(x=x_0), \quad a_1 = y'(x=x_0), \quad a_2 = \frac{1}{2!} y''(x=x_0), \quad a_3 = \frac{1}{3!} y'''(x=x_0) \quad (3.4-3)$$

如果 a_0, a_1 为已知, 则由 (3.4-1) 式

$$y''_{(x=x_0)} = [-P(x)y' - Q(x)y]_{x=x_0}$$

故 a_2 也可求得. 连续微分 (3.4-1) 式, 可得

$$\begin{aligned} y''' &= F\{y'', y', y, x\} \\ y^{(4)} &= G\{y''', y'', y', y, x\} \\ &\dots \end{aligned}$$

这样 $y'''_{(x=x_0)}, y^{(4)}_{(x=x_0)}, \dots$ 均可求得.

2. 级数解法

如方程 (3.4-1) 可写成下列形式:

$$P(x)y'' + Q(x)y' + R(x)y = 0 \quad (3.4-4)$$

式中 $P(x), Q(x), R(x)$ 为 x 的多项式, 则可尝试把 y 展开成

$$y = \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k \quad (3.4-5)$$

则

$$y' = \sum_{k=0}^{\infty} a_k k x^{k-1} \quad (3.4-6)$$

$$y'' = \sum_{k=0}^{\infty} a_k k(k-1)x^{k-2} \quad (3.4-7)$$

将以上三式代入 (3.4-4) 式, 则得包含 x 的各幂次的恒等式, 每一幂次的系数都必须等于零. 由 x^k 的系数等于零, 可得

$$a_k = c_1 a_{k-1} + c_2 a_{k-2} + \dots + c_{k-1} a_1 + c_k a_0 \quad (3.4-8)$$

上式叫做递推公式 (recursion formula), 因为只要指定两个任意常数 a_0, a_1 (它们就是二阶微分方程的两个积分常数) 就可以利用 (3.4-8) 式求 a_2 , 而 a_0, a_1, a_2 知道后就可求 a_3 , 如此递推, 直到求得所有需要的系数 a_4, a_5, \dots, a_k .

为了比较 x^k 项的系数, 我们可把 (3.4-6) 和 (3.4-7) 式变换成 x^k 项的加和. 由 (3.4-6) 式, 得

$$y' = \sum_{k=0}^{\infty} a_k k x^{k-1} = \sum_{k=1}^{\infty} a_k k x^{k-1}$$

这是因为第一项($k=0$)为零,所以 k 可从1到 ∞ . 令 $k'=k-1$, 则 $k=k'+1$, 于是

$$y' = \sum_{k'=0}^{\infty} a_{k'+1}(k'+1)x^{k'}$$

在加和式中指标 k' 称为傀标(dummy index), 把它换成别的任何符号, 如 i, j, k, \dots , 并不影响加和的结果, 所以

$$y' = \sum_{k=0}^{\infty} a_{k+1}(k+1)x^k \quad (3.4-9)$$

同样, (3.4-7) 式可以写为

$$y'' = \sum_{k=0}^{\infty} a_{k+2}(k+1)(k+2)x^k \quad (3.4-10)$$

例 1

下面举一个最简单的例子说明级数解法的应用. 如(3.4-4) 式中

$$P(x) = 1, \quad Q(x) = 0, \quad R(x) = -1$$

则(3.4-4) 式简化为

$$y'' - y = 0 \quad (3.4-11)$$

把(3.4-5) 和(3.4-10) 代入(3.4-11), 得

$$\sum_{k=0}^{\infty} [a_{k+2}(k+1)(k+2) - a_k]x^k = 0$$

因为上式对 x 等于任何值时都是恒等的, 所以 x^k 的系数必须等于零, 从而得到递推公式

$$a_{k+2} = \frac{a_k}{(k+1)(k+2)} \quad (3.4-12)$$

如令 $a_0 = a_1 = 1$, 则得(3.4-11) 式的一个特解

$$y = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots + \frac{x^k}{k!} + \dots = e^x \quad (3.4-13)$$

显然 e^x 是满足 (3.4-11) 式的。

3. 正则奇点邻域的级数解法

例 2

$$x^2 y'' + xy' + \left(x^2 - \frac{1}{4}\right)y = 0 \quad (3.4-14)$$

把 (3.4-5) 至 (3.4-7) 代入 (3.4-14), 得

$$\begin{aligned} \sum_{k=0}^{\infty} a_k k(k-1)x^k + \sum_{k=0}^{\infty} a_k k x^k + \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^{k+2} \\ - \frac{1}{4} \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k = 0 \end{aligned}$$

即

$$\begin{aligned} -\frac{1}{4}a_0 + \frac{3}{4}a_1x + \left(\frac{15}{4}a_2 + a_0\right)x^2 + \dots \\ + \left[\left(k^2 - \frac{1}{4}\right)a_k + a_{k-2}\right]x^k + \dots = 0 \end{aligned}$$

所以

$$-\frac{1}{4}a_0 = 0 \quad \text{或} \quad a_0 = 0$$

$$\frac{3}{4}a_1 = 0 \quad \text{或} \quad a_1 = 0$$

$$\left(k^2 - \frac{1}{4}\right)a_k + a_{k-2} = 0 \quad \text{或} \quad a_k = -\frac{a_{k-2}}{k^2 - \frac{1}{4}}$$

因 $a_0 = a_1 = 0$, 代入递推公式, 得所有系数全等于零, 也就是没有求得解。这种情况之所以发生, 可从下面的讨论中看到, 以 x^2 除 (3.4-14) 全式, 得

$$y'' + \frac{1}{x}y' + \left(1 - \frac{1}{4x^2}\right)y = 0 \quad (3.4-15)$$

当 $x = 0$ 时, 上式左边第二、三项都是 ∞ , 所以 y'' 无法求得, 此时

$x = 0$ 称为方程的奇点 (singular point)。如果微分方程可以写成如下的形式:

$$x^2 y'' + x P'(x) y' + Q'(x) y = 0 \quad (3.4-16)$$

当 $x = 0$ 时, $P'(x)$ 和 $Q'(x)$ 是有限的, 那么 $x = 0$ 就是方程的正则奇点。显然方程 (3.4-14) 是有正则奇点的微分方程, 它可用下法求解。令

$$\left. \begin{aligned} y &= x^L \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k \\ y' &= x^L \sum_{k=0}^{\infty} a_k (L+k) x^{k-1} \\ y'' &= x^L \sum_{k=0}^{\infty} a_k (L+k)(L+k-1) x^{k-2} \end{aligned} \right\} \quad (3.4-17)$$

代入 (3.4-14) 式, 得

$$\begin{aligned} & x^L \sum_{k=0}^{\infty} a_k (L+k)(L+k-1) x^k \\ & + x^L \sum_{k=0}^{\infty} a_k (L+k) x^k + x^L \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^{k+2} \\ & - \frac{1}{4} x^L \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k = 0 \end{aligned}$$

即

$$\begin{aligned} & \left(L^2 - \frac{1}{4} \right) a_0 x^L + \left[(L+1)^2 - \frac{1}{4} \right] a_1 x^{L+1} \\ & + \left\{ \left[(L+2)^2 - \frac{1}{4} \right] a_2 + a_0 \right\} x^{L+2} + \dots \\ & + \left\{ \left[(L+k)^2 - \frac{1}{4} \right] a_k + a_{k-2} \right\} x^{L+k} \\ & + \dots = 0 \end{aligned} \quad (3.4-18)$$

由此得一系列方程

$$\left(L^2 - \frac{1}{4}\right)a_0 = 0 \quad (3.4-19)$$

$$\left[(L+1)^2 - \frac{1}{4}\right]a_1 = 0 \quad (3.4-20)$$

...

$$\left[(L+k)^2 - \frac{1}{4}\right]a_k + a_{k-2} = 0 \quad (3.4-21)$$

(3.4-19) 式称为指标方程 (indicial equation), 因 $a_0 \neq 0$, 所以

$$L^2 = \frac{1}{4} \quad \text{或} \quad L = \pm \frac{1}{2} \quad (3.4-22)$$

代入 (3.4-20) 式中, 则

$$a_1 = 0 \quad (3.4-23)$$

由 (3.4-21), 得递推公式

$$a_k = \frac{-a_{k-2}}{\left(k \pm \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{1}{4}} \quad (3.4-24)$$

所以相应于 $L = \pm \frac{1}{2}$, 得两个解

$$y = a_0 x^{\frac{1}{2}} \left\{ 1 - \frac{x^2}{6} + \frac{x^4}{120} - \dots \right\} \quad (3.4-25)$$

$$y = a_0 x^{-\frac{1}{2}} \left\{ 1 - \frac{x^2}{2} + \frac{x^4}{24} - \dots \right\} \quad (3.4-26)$$

4. 若干二阶线性微分方程

表 3.4-1 列出若干常见的二阶线性微分方程, 其中大部分将在以后的章节中讨论,

表 3.4-1 若干二阶线性微分方程

号	名 称	微 分 方 程	备 注	参看 章节
1	Hermite 微分方程	$y'' - 2xy' + 2ny = 0$	$n = 0$ 或 正整数	§ 3.5
2	Legendre 微分方程	$(1 - x^2)y'' - 2xy' + l(l+1)y = 0$	$l = 0$ 或 正整数	§ 4.2
3	连带 Legendre 微分方程	$(1 - x^2)y'' - 2xy' + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2}\right]y = 0$	l 同上 $ m =$ 整数, $\leq l$	§ 4.3
4	Laguerre 微分方程	$xy'' + (1 - x)y' + ny = 0$	$n = 0$ 或 正整数	§ 4.4
5	连带 Laguerre 微分方程	$xy'' + (a + 1 - x)y' + ny = 0$	n 同上 a 同上	§ 4.4
6	Bessel 微分方程	$x^2y'' + xy' + (x^2 - n^2)y = 0$	$n =$ 常数	
7	Weber 微分方程	$y'' + \left(n + \frac{1}{2} - \frac{1}{4}x^2\right)y = 0$		
8	Mathieu 微分方程	$y'' + (a - 2b \cos 2x)y = 0$	$a, b =$ 常 数	
9	超几何 (Hyper-geometric) 微分方程	$x(1-x)y'' + [r - (\alpha + \beta + 1)x]y' - \alpha\beta y = 0$	$\alpha, \beta, r =$ 0 或正整 数	

§ 3.5 线性谐振子和 Hermite 多项式

1. 线性谐振子

如果在一维空间内运动的粒子的势能为 $\frac{1}{2} kx^2$, k 为力常数, 这种体系就称为线性谐振子。线性谐振子的 Hamilton 量为

$$\hat{H} = \frac{1}{2m} \hat{p}^2 + \frac{1}{2} kx^2 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 \quad (3.5-1)$$

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} + \left(\frac{2mE}{\hbar^2} - \frac{mkx^2}{\hbar^2}\right)\phi = 0 \quad (3.5-2)$$

令

$$\boxed{\alpha = \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad \beta = \frac{\sqrt{mk}}{\hbar}} \quad (3.5-3)$$

则 Schrödinger 方程为

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + (\alpha - \beta^2 x^2)\psi = 0 \quad (3.5-4)$$

在微分方程 (3.5-4) 中, 如果 x^2 的系数为 1 就比较好解, 为此变换变量, 令

$$z = \sqrt{\beta} x \quad (3.5-5)$$

代入 (3.5-4), 得

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} + \left(\frac{\alpha}{\beta} - z^2\right)\psi = 0 \quad (3.5-6)$$

微分方程 (3.5-6) 可以用幂级数法求解, 我们先看看 $z \rightarrow \infty$ 时, ψ 是不是有限的, 当 z 取极大值时, $z^2\psi \gg \frac{\alpha}{\beta}\psi$, 因此 (3.5-6) 简化为

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} - z^2\psi \cong 0 \quad (3.5-7)$$

(3.5-7) 式的近似解为

$$\psi = \exp\left(\pm \frac{1}{2} z^2\right)$$

因为

$$\begin{aligned} \frac{d\psi}{dz} &= \pm z \exp\left(\pm \frac{1}{2} z^2\right) \\ \frac{d^2\psi}{dz^2} &= \pm \exp\left(\pm \frac{1}{2} z^2\right) + z^2 \exp\left(\pm \frac{1}{2} z^2\right) \\ &= (z^2 \pm 1) \exp\left(\pm \frac{1}{2} z^2\right) \cong z^2 \psi \end{aligned}$$

同样

$$\psi = z^n \exp\left(\pm \frac{1}{2} z^2\right) \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots)$$

也是近似解. 因此, 我们猜想 (3.5-6) 之解 ψ 为一多项式乘 $\exp\left(\frac{1}{2} z^2\right)$ 或一多项式乘 $\exp\left(-\frac{1}{2} z^2\right)$. 前一个猜想是不许可的, 因为当 $z \rightarrow \infty$ 时, $\psi \rightarrow \infty$, 这是违反波函数的有限性条件的.

因此令

$$\psi(z) = \exp\left(-\frac{1}{2} z^2\right) U(z) \quad (3.5-8)$$

将 (3.5-8) 代入 (3.5-7), 得

$$\frac{d^2 U}{dz^2} - 2z \frac{dU}{dz} + \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1\right) U = 0 \quad (3.5-9)$$

2. 幂级数法解 U 方程

令

$$\left. \begin{aligned} U &= \sum_{k=0}^{\infty} a_k z^k \\ \frac{dU}{dz} &= \sum_{k=0}^{\infty} a_k k z^{k-1} \\ \frac{d^2 U}{dz^2} &= \sum_{k=0}^{\infty} a_k k(k-1) z^{k-2} \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} a_{k+2} (k+1)(k+2) z^k \end{aligned} \right\} \quad (3.5-10)$$

代入 (3.5-9), 得

$$\begin{aligned} \sum_{k=0}^{\infty} a_{k+2} (k+1)(k+2) z^k - \sum_{k=0}^{\infty} 2a_k k z^k \\ + \sum_{k=0}^{\infty} \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1\right) a_k z^k = 0 \end{aligned}$$

因为不论 z 等于何值, 上式是恒等的, 所以 z^k 的系数必须等于零, 即

$$a_{k+2} (k+1)(k+2) + \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1 - 2k\right) a_k = 0$$

即

$$a_{k+2} = \frac{2k+1 - \frac{\alpha}{\beta}}{(k+1)(k+2)} a_k \quad (k=0, 1, 2, \dots, \infty) \quad (3.5-11)$$

在 (3.5-11) 中可看出, 如 $\frac{\alpha}{\beta}$ 不是整数, 则 k 一直可以向上递推下去, 一直到 ∞ . 这样 U 就成为无穷级数. 现在讨论 U 为无穷级数时能否满足 ψ 为有限值的要求.

当 k 取很大值时, 由 (3.5-11), 得

$$\frac{a_{k+2}}{a_k} \approx \frac{2}{k} \quad (3.5-12)$$

讨论级数

$$\exp(z^2) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{l!} z^{2l} \quad (3.5-13)$$

令

$$k = 2l$$

则

$$\exp(z^2) = \sum_{k=\text{偶数}} \frac{1}{\left(\frac{k}{2}\right)!} z^k$$

此级数的相邻项系数的比值为

$$\frac{a_{k+2}}{a_k} = \frac{\left(\frac{k}{2}\right)!}{\left(\frac{k+2}{2}\right)!} = \frac{1}{\frac{k}{2} + 1} \approx \frac{2}{k} \quad (k \gg 2) \quad (3.5-14)$$

比较 (3.5-13) 和 (3.5-14) 可知, 当 z 取极大值时, $U(z)$ 与 $\exp(z^2)$ 相仿佛, 而 $\psi(z) = \exp\left(-\frac{1}{2} z^2\right) U(z)$ 则与 $\exp\left(\frac{1}{2} z^2\right)$ 相仿佛. 当 $z \rightarrow \infty$ 时, $\exp\left(\frac{1}{2} z^2\right) \rightarrow \infty$, 所以 ψ 不能作为我们的波函数. 因此 U 成为无穷级数是不能允许的. 为了避免 U 成为无穷级数, 我们令

$$\frac{\alpha}{\beta} = 2n + 1 \quad (n = \text{正整数}) \quad (3.5-15)$$

这时, 由 (3.5-11)

$$a_{n+2} = a_{n+4} = \cdots = 0$$

于是 U 就成为多项式而不是无穷级数了.

3. 谐振子能量的量子化

为了满足波函数的标准条件, $\frac{\alpha}{\beta}$ 必须满足 (3.5-15) 式. 现在把 (3.5-3) 代入 (3.5-15), 得

$$\frac{\alpha}{\beta} = \frac{2}{\hbar} \sqrt{\frac{m}{k}} E = 2n + 1$$

或

$$E = \frac{\hbar}{2} \sqrt{\frac{k}{m}} (2n + 1) \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (3.5-16)$$

我们知道在经典力学中, 谐振子的振动频率 ν 是

$$\boxed{\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}} \quad (3.5-17)$$

代入 (3.5-16), 得

$$\boxed{E = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu} \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (3.5-18)$$

由此可见, 在量子力学中谐振子能量的量子化公式 (3.5-18) 是很自然地得到的, 是为了满足波函数的标准条件的必然结果. 按照旧量子论中人为的量子化条件, 给出谐振子的能量为

$$E = n h\nu \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (3.5-19)$$

按照 (3.5-19), 谐振子的最低能级是零, 即谐振子在绝对零度时可以不振动. 按照 (3.5-18), 谐振子的最低能级是 $\frac{1}{2} h\nu$, 即谐振子 (例如双原子分子是近似的谐振子) 即便到绝对零度也是永远在振动的, 此时的能量 $\frac{1}{2} h\nu$ 叫做零点振动能. 现在实验证明量子力学给出的 (3.5-18) 式是正确的, 而旧量子论的 (3.5-19) 式是错误的. 谐振子具有零点振动能的现象是关于物质和运动永远不能分离 (即世界上没有不运动的物质, 也没有脱离物质的运动) 的辩证唯物主义宇宙观的一个有力的科学证明.

4. Hermite 微分方程与 Hermite 多项式

把 (3.5-15) 代入 (3.5-9), 得

$$\frac{d^2 U}{dz^2} - 2z \frac{dU}{dz} + 2nU = 0 \quad (n = \text{整数}) \quad (3.5-20)$$

这就和表 3.4-1 中所列的 Hermite 微分方程

$$\frac{d^2 H_n}{dz^2} - 2z \frac{dH_n}{dz} + 2nH_n = 0$$

或

$$\boxed{H_n'' - 2zH_n' + 2nH_n = 0} \quad (3.5-21)$$

完全一样了, 所以

$$U(z) = H_n(z) = \sum_{k=0}^n a_k z^k \quad (3.5-22)$$

$$a_{k+2} = \frac{-2(n-k)}{(k+1)(k+2)} a_k \quad (3.5-23)$$

而谐振子的波函数则为

$$\phi_n(x) = N_n \exp\left(-\frac{1}{2} z^2\right) H_n(z) \quad (z = \sqrt{\beta} x) \quad (3.5-24)$$

上式中 N_n 为归一化系数。

(3.5-22) 式的最初两个系数 a_0 及 a_1 是二阶微分方程的积分常数, 可以任意选定。通常当 $n = \text{偶数}$ 时, 令 $a_1 = 0$, 于是由 (3.5-23), 得

$$\begin{aligned} a_2 &= \frac{-2n}{1 \times 2} a_0 \\ a_4 &= \frac{-2(n-2)}{3 \times 4} a_2 = \frac{2^2 n(n-2)}{4!} a_0 \\ a_6 &= \frac{-2(n-4)}{5 \times 6} a_4 = \frac{-2^3 n(n-2)(n-4)}{6!} a_0 \\ &\dots \end{aligned}$$

所以

$$H_n(z) = a_0 \left\{ 1 - \frac{2n}{2!} z^2 + \frac{2^2 n(n-2)}{4!} z^4 - \frac{2^3 n(n-2)(n-4)}{6!} z^6 + \dots \right\} \quad (n = \text{偶数}) \quad (3.5-25)$$

当 n 为奇数时, 令 $a_0 = 0$, 同样可得

$$H_n(z) = a_1 \left\{ z - \frac{2(n-1)}{3!} z^3 + \frac{2^2(n-1)(n-3)}{5!} z^5 - \dots \right\} \quad (n = \text{奇数}) \quad (3.5-26)$$

(3.5-25) 和 (3.5-26) 二式的线性叠加就得到 Hermite 微分方程 (3.5-21) 的一般解。

如果我们采用下列的 a_0 和 a_1 值:

$$\left. \begin{aligned} a_0 &= (-1)^{\frac{n}{2}} \frac{n!}{\left(\frac{n}{2}\right)!} & (n = \text{偶数}) \\ a_1 &= (-1)^{\frac{n-1}{2}} \frac{2 \cdot n!}{\left(\frac{n-1}{2}\right)!} & (n = \text{奇数}) \end{aligned} \right\} \quad (3.5-27)$$

则 (3.5-25) 和 (3.5-26) 式都变成下列特解:

$$\begin{aligned} H_n(z) &= \sum_{k=0}^{\left[\frac{n}{2}\right]} \frac{(-1)^k n!}{(n-2k)! k!} (2z)^{n-2k} \\ &= (2z)^n - \frac{n!}{(n-2)! 1!} (2z)^{n-2} \\ &\quad + \frac{n!}{(n-4)! 2!} (2z)^{n-4} \\ &\quad - \frac{n!}{(n-6)! 3!} (2z)^{n-6} + \dots \quad (n = \text{整数}) \end{aligned} \quad (3.5-28)$$

上式中 $\left[\frac{n}{2}\right]$ 表示 $\frac{n}{2}$ 的整数部分,即

$$\left. \begin{aligned} \left[\frac{n}{2}\right] &= \frac{n}{2} & (n = \text{偶数}) \\ \left[\frac{n}{2}\right] &= \frac{n}{2} - \frac{1}{2} & (n = \text{奇数}) \end{aligned} \right\} \quad (3.5-29)$$

(3.5-28) 式所定义的 $H_n(x)$ 叫做 n 阶 Hermite 多项式。(3.5-28) 式称为 Hermite 多项式的级数式定义,表 3.5-1 列出由此式计算的前几个 Hermite 多项式。

表 3.5-1 Hermite 多项式

$H_0(x) = 1$	$H_1(x) = 2x$
$H_2(x) = 4x^2 - 2$	$H_3(x) = 8x^3 - 12x$
$H_4(x) = 16x^4 - 48x^2 + 12$	$H_5(x) = 32x^5 - 160x^3 + 120x$
$H_6(x) = 64x^6 - 480x^4 + 120x^2 - 120$	$H_7(x) = 128x^7 - 1344x^5$
$H_8(x) = 256x^8 - 3584x^6 + 13440x^4$	$+ 3360x^3 - 1680x$
$- 13440x^2 + 1680$	

利用下节讨论的 Hermite 多项式的递推公式,很容易求得更高阶的 Hermite 多项式。

5. Hermite 多项式的递推公式

逐项微分 (3.5-28) 式,得

$$\begin{aligned} H'_n &= \frac{dH_n}{dx} = \sum_{k=0}^{\left[\frac{n}{2}\right]} \frac{n(n-1)!}{(n-1-2k)!k!} (2x)^{n-1-2k}(2) \\ &= 2nH_{n-1} \end{aligned} \quad (3.5-30)$$

逐项微分 (3.5-30) 式,得

$$\begin{aligned} H''_n &= \frac{dH'_n}{dx} = \sum_{k=0}^{\left[\frac{n}{2}\right]} \frac{n(n-1)(n-2)!}{(n-2-2k)!k!} (2x)^{n-2-2k}(2)^2 \\ &= 4n(n-1)H_{n-2} \end{aligned} \quad (3.5-31)$$

将 (3.5-30) 和 (3.5-31) 两式代入 Hermite 微分方程 (3.5-21),

得

$$4n(n-1)H_{n-2} - 4nzH_{n-1} + 2nH_n = 0$$

或

$$H_n = 2zH_{n-1} - 2(n-1)H_{n-2} \quad (3.5-32)$$

根据这一递推公式, 可从低阶 Hermite 多项式计算高阶 Hermite 多项式。递推公式还可写为

$$zH_{n-1} = \frac{1}{2}H_n + (n-1)H_{n-2}$$

或

$$\boxed{zH_n = \frac{1}{2}H_{n+1} + nH_{n-1}} \quad (3.5-32')$$

(3.5-32') 式在计算矩阵元 (见 § 3.5-9) 时很有用。

6. Hermite 多项式的微分式定义——Rodrigues 公式

令

$$y = \exp(-z^2)$$

则

$$y' = -(2z)\exp(-z^2)$$

$$y'' = (4z^2 - 2)\exp(-z^2)$$

$$y''' = -(8z^3 - 12z)\exp(-z^2)$$

$$y^{(4)} = (16z^4 - 48z^2 + 12)\exp(-z^2)$$

$$y^{(5)} = -(32z^5 - 160z^3 + 120z)\exp(-z^2)$$

...

以上各式与表 3.5-1 对比, 可知

$$y^{(n)} \equiv \frac{d^n}{dz^n} \exp(-z^2) = (-1)^n H_n(z) \exp(-z^2) \quad (3.5-33)$$

用数学归纳法可以证明 (3.5-33) 式成立, 所以

$$\boxed{H_n(z) = (-1)^n \exp(z^2) \frac{d^n}{dz^n} \exp(-z^2)} \quad (3.5-34)$$

(3.5-34) 式叫做 Hermite 多项式的微分式定义, 也叫做 Rodrigues 公式。

现在从 Hermite 多项式的微分式定义证明它服从 Hermite 微分方程。仍令

$$y = \exp(-z^2)$$

$$y' = -2z \exp(-z^2) = -2zy$$

即

$$y' + 2zy = 0$$

对 z 连续微分, 得

$$y'' + 2zy' + 2y = 0$$

$$y''' + 2zy'' + 4y' = 0$$

...

$$y^{(n)} + 2zy^{(n-1)} + 2(n-1)y^{(n-2)} = 0$$

$$y^{(n+2)} + 2zy^{(n+1)} + 2(n+1)y^{(n)} = 0 \quad (3.5-35)$$

(3.5-35) 式可由数学归纳法证明成立, 令

$$Y \equiv y^{(n)}$$

代入 (3.5-35) 式, 得 Y 微分方程

$$Y'' + 2zY' + 2(n+1)Y = 0 \quad (3.5-36)$$

(3.5-36) 式与 (3.5-21) 式比较, 可知还不是 Hermite 微分方程。

再令

$$\begin{aligned} H_n(z) &= (-1)^n \exp(z^2) Y \\ &= (-1)^n \exp(z^2) \frac{d^n}{dz^n} \exp(-z^2) \end{aligned} \quad (3.5-37)$$

这就是 Rodrigues 公式。由 (2.3-37) 式, 得

$$Y = (-1)^n \exp(-z^2) H_n(z) \quad (3.5-38)$$

由 (3.5-38) 式求得 Y' 和 Y'' , 代入 (3.5-36) 式, 则得 $H_n(z)$ 必须满足的微分方程为

$$H_n'' - 2zH_n' + 2nH_n = 0 \quad (3.5-39)$$

这就与 Hermite 微分方程 (3.5-21) 式完全等同了, 所以由 Rodrigues 定义的 Hermite 多项式是服从 Hermite 微分方程的。

7. Hermite 多项式的母函数展开式定义

现在介绍 Hermite 多项式的第三个定义即母函数展开式定

义。有了这三个定义以后，我们对 Hermite 多项式的性质就有了比较完整的了解，以后进行有关 Hermite 多项式的运算，例如，求取包含 Hermite 多项式的积分就比较方便了。Hermite 多项式的母函数 (generating function) 是

$$S(z, s) \equiv \exp[z^2 - (s - z)^2] \quad (3.5-40)$$

把母函数展开成辅助变量 s 的幂级数，它的 n 次幂 s^n 的系数是 z 的多项式，令它为 $\frac{H_n(z)}{n!}$ ，即

$$S(z, s) \equiv \exp[z^2 - (s - z)^2] = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{H_n(z)}{n!} s^n \quad (3.5-41)$$

下面将证明由 (3.5-41) 定义的 $H_n(z)$ 恰好与 Rodrigues 公式定义的 Hermite 多项式完全相等。我们先分别将 $S(s, z)$ 的两个表式对 s 微商 n 次，把 (3.5-41) 式右边加和号下的指标 n 改为 k 以便和 n 区别，然后令 s 趋近于零； $k < n$ 的那些项在微商过程中就消失了，而 $k > n$ 的那些项在 $s \rightarrow 0$ 时也消失了，所以剩下只是 $k = n$ 的项

$$\left(\frac{\partial^n S}{\partial s^n}\right)_{s \rightarrow 0} = \left(\frac{\partial^n}{\partial s^n} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{H_k(z) s^k}{k!}\right) = H_n(z) \quad (3.5-42)$$

和

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^n S}{\partial s^n}\right)_{s \rightarrow 0} &= \left(\frac{\partial^n \exp[z^2 - (s - z)^2]}{\partial s^n}\right)_{s \rightarrow 0} \\ &= \exp(z^2) \left(\frac{\partial^n \exp[-(s - z)^2]}{\partial (s - z)^n}\right)_{s \rightarrow 0} \\ &= (-1)^n \exp(z^2) \left(\frac{\partial^n \exp[-(s - z)^2]}{\partial z^n}\right)_{s \rightarrow 0} \\ &= (-1)^n \exp(z^2) \frac{d^n \exp(-z^2)}{dz^n} \end{aligned} \quad (3.5-43)$$

对比这两个方程，就得到 (3.5-34) 式，所以 $H_n(z)$ 的母函数展开式定义和微分定义是等价的。

8. 谐振子的波函数——Hermite 正交函数

介绍了 Hermite 多项式的三个互相一致的定義以后, 现在回来讨论由 (3.5-24) 给出的线性谐振子的波函数 $\phi_n(x)$

$$\phi_n(x) = N_n \exp\left(-\frac{1}{2} z^2\right) H_n(z) \quad (z = \sqrt{\beta} x) \quad (3.5-24)$$

令

$$S_{mn} = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_m \phi_n dx \quad (3.5-44)$$

S_{mn} 称为波函数 ϕ_m 与 ϕ_n 的重叠积分, 把 (3.5-24) 式代入 (3.5-44) 式, 得

$$\begin{aligned} S_{mn} &= N_m N_n \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-z^2) H_m(z) H_n(z) dz \\ &= \frac{1}{\sqrt{\beta}} N_m N_n \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-z^2) H_m(z) H_n(z) dz \end{aligned} \quad (3.5-45)$$

为了计算 (3.5-45) 式所示的积分, 可以利用 $H_n(z)$ 的母函数展开式定义

$$\begin{aligned} S(z, s) &= \sum_n \frac{H_n(z)}{n!} s^n = \exp[z^2 - (s - z)^2] \\ T(z, t) &= \sum_m \frac{H_m(z)}{m!} t^m = \exp[z^2 - (t - z)^2] \end{aligned} \quad (3.5-46)$$

于是

$$\begin{aligned} &\int_{-\infty}^{\infty} ST \exp(-z^2) dz \\ &= \sum_n \sum_m s^n t^m \int_{-\infty}^{\infty} \frac{H_n(z) H_m(z)}{n! m!} \exp(-z^2) dz \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-s^2 - t^2 + 2sz + 2tz - z^2] dz \\ &= \exp(2st) \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-(z - s - t)^2] d(z - s - t) \\ &= \sqrt{\pi} \exp(2st) \\ &= \sqrt{\pi} \left\{ 1 + \frac{2st}{1!} + \frac{2^2 s^2 t^2}{2!} + \dots + \frac{2^n s^n t^n}{n!} + \dots \right\} \end{aligned} \quad (3.5-47)$$

从这两个相等的级数展开式中 $s^n t^m$ 的系数, 我们看出

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_n(z) H_m(z) \exp(-z^2) dz = 0 \quad (n \neq m) \quad (3.5-48)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} H_n(z) H_n(z) \exp(-z^2) dz = 2^n n! \sqrt{\pi} \quad (3.5-49)$$

将 (3.5-48) 式代入 (3.5-46) 式, 得

$$S_{mn} = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_m \phi_n dx = 0 \quad (3.5-50)$$

所以谐振子的各个波函数 ϕ_m 和 ϕ_n 是互相正交的, 它们称为 Hermite 正交函数.

将 (3.5-49) 式代入 (3.5-45) 式, 得

$$\begin{aligned} S_{nn} &= \frac{1}{\sqrt{\beta}} N_n^2 \int_{-\infty}^{\infty} H_n(z) H_n(z) \exp(-z^2) dz \\ &= \frac{1}{\sqrt{\beta}} N_n^2 \cdot 2^n n! \sqrt{\pi} \end{aligned}$$

上述积分表示发现粒子在整个线性空间 (从 $x = -\infty$ 到 $+\infty$) 的几率, 它应等于 1, 即

$$S_{nn} = \frac{1}{\sqrt{\beta}} N_n^2 \cdot 2^n n! \sqrt{\pi} = 1$$

所以

$$N_n = \left[\sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \frac{1}{2^n n!} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.5-51)$$

N_n 称为 ϕ_n 的归一化系数, 式中 $\beta = \frac{\sqrt{mk}}{\hbar}$ [(3.5-3) 式], 把 (3.5-51) 式代入 (3.5-24), 得线性谐振子的归一化波函数 ϕ_n

$$\boxed{\phi_n(x) = \left[\sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \frac{1}{2^n n!} \right]^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{1}{2} z^2\right) H_n(z) \quad (z = \sqrt{\beta} x)} \quad (3.5-52)$$

下面列出开头几个 $\phi_n(x)$

$$n = 0, \quad \phi_0(x) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\frac{1}{2} \beta x^2\right)$$

$$\begin{aligned}
 n=1, \quad \psi_1(x) &= \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \beta x^2\right) 2\sqrt{\beta} x \\
 &= \frac{\sqrt{2} \beta^{\frac{3}{4}}}{\pi^{\frac{1}{4}}} x \exp\left(-\frac{1}{2} \beta x^2\right) \\
 n=2, \quad \psi_2(x) &= \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{2\sqrt{2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \beta x^2\right) [4\beta x^2 - 2] \\
 &= \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\sqrt{2}} (2\beta x^2 - 1) \exp\left(-\frac{1}{2} \beta x^2\right)
 \end{aligned}$$

图 3.5-1 画出 ψ_0, ψ_1, ψ_2 随 x 变化的情况。

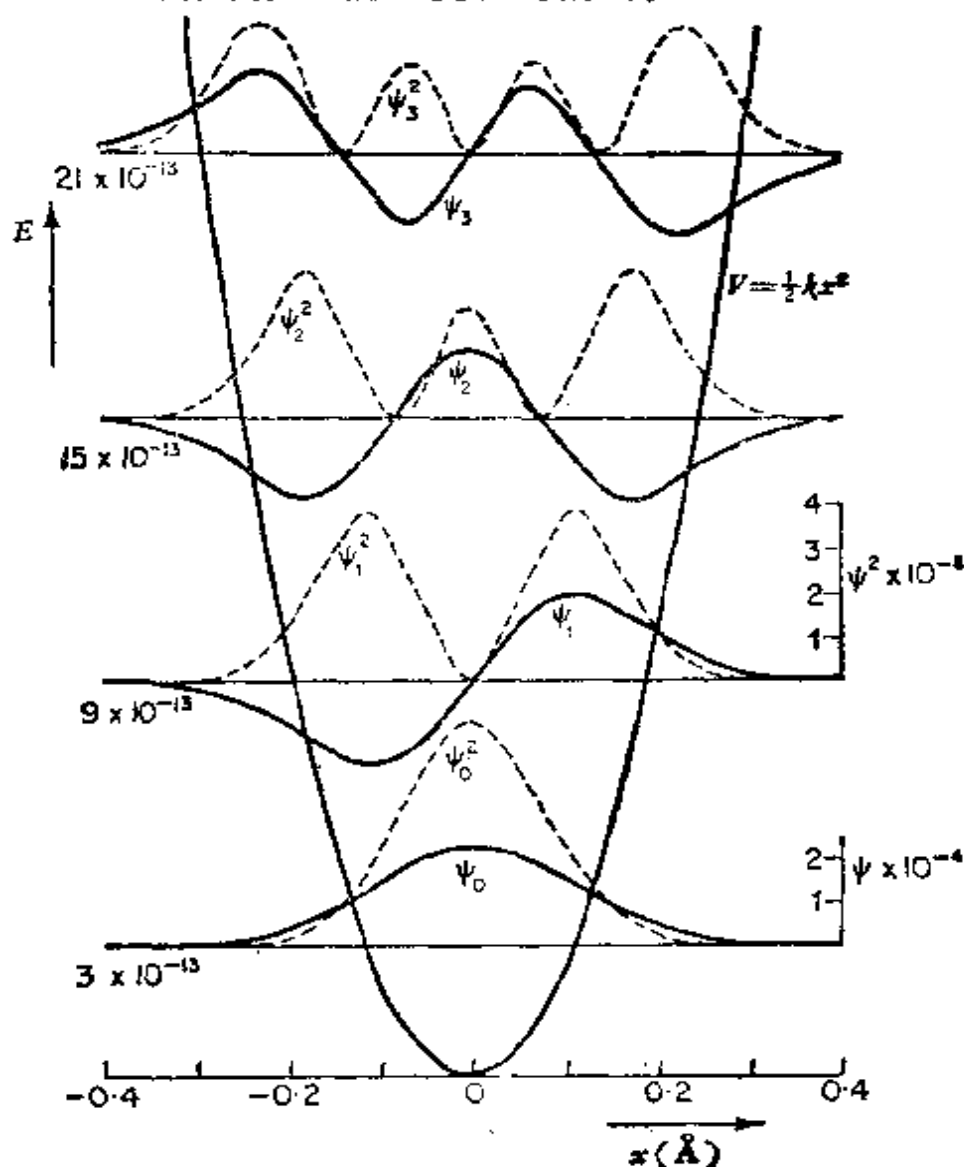


图 3.5-1 线性谐振子的能级、波函数和几率密度

$$m = 1.6 \times 10^{-24} \text{g}$$

$$k = 5 \times 10^5 \text{ dyne/cm}$$

$$\nu = (1/2\pi)(k/m)^{1/2} = 9 \times 10^{13} \text{sec}^{-1}$$

9. 矩阵元的计算

在讨论谐振子从状态 ϕ_n 到 ϕ_m 的跃进几率时我们要计算下列积分:

$$X_{nm} \equiv \langle n | x | m \rangle \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n x \phi_m dx \quad (3.5-53)$$

这个积分叫做 x 的矩阵元 X_{nm} , 因为如果把各种可能的状态之间的积分排列起来, 就形成一个 x 的矩阵.

由 (3.5-52) 式, 得

$$x\phi_m = \frac{1}{\sqrt{\beta}} z\phi_m = \left[\frac{1}{\sqrt{\beta\pi} 2^m m!} \right]^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{1}{2} z^2\right) z H_m(z)$$

利用递推公式 (3.5-32')

$$z H_m(z) = \frac{1}{2} H_{m+1}(z) + m H_{m-1}(z) \quad (3.5-54)$$

所以

$$x\phi_m = \left[\frac{1}{\sqrt{\beta\pi} 2^m m!} \right]^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{2} H_{m+1} + m H_{m-1} \right) \exp\left(-\frac{1}{2} z^2\right) \quad (3.5-55)$$

又由 (3.5-52) 式, 得

$$\phi_{m-1} = \left[\sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \frac{1}{2^{m-1} (m-1)!} \right]^{\frac{1}{2}} H_{m-1} \exp\left(-\frac{1}{2} z^2\right) \quad (3.5-56)$$

$$\phi_{m+1} = \left[\sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \frac{1}{2^{m+1} (m+1)!} \right]^{\frac{1}{2}} H_{m+1} \exp\left(-\frac{1}{2} z^2\right) \quad (3.5-57)$$

把以上三式代入 (3.5-54), 得 ϕ_m 的递推公式

$$\boxed{x\phi_m = \sqrt{\frac{m+1}{2\beta}} \phi_{m+1} + \sqrt{\frac{m}{2\beta}} \phi_{m-1}} \quad (3.5-58)$$

把 (3.5-58) 式代入 (3.5-53), 得

$$X_{nm} = \sqrt{\frac{m+1}{2\beta}} S_{n,m+1} + \sqrt{\frac{m}{2\beta}} S_{n,m-1} \quad (3.5-59)$$

所以只有当

$$\begin{aligned} n = m + 1 \text{ 时, } X_{nm} &= X_{m+1,m} = \sqrt{\frac{m+1}{2\beta}} \\ n = m - 1 \text{ 时, } X_{nm} &= X_{m-1,m} = \sqrt{\frac{m}{2\beta}} \end{aligned} \quad (3.5-60)$$

$$n \neq m \pm 1 \text{ 时, } X_{nm} = 0 \quad (3.5-61)$$

这一结果对讨论振动光谱的选律时有用。

参 考 文 献

- [1] L. 泡令, E. B. 威耳孙著, 陈洪生译, 《量子力学导论》, 第三、四章, 科学出版社, 1964.
- [2] H. Eyring, J. Walter and G. E. Kimball, "Quantum Chemistry", Chap. IV and V, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1947.
- [3] 周世勋编, 《量子力学》, 上海科学技术出版社, 1961.
- [4] 谢有畅, 徐光宪, “淀粉团碘复合物的吸收光谱与圆柱体自由电子模型”, 北京大学学报, 第4期, 479(1958); 科学通报, 4, 107(1958).
- [5] A. Streitwieser, "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961.
- [6] E. F. Caldin, *Chem. Rev.*, **69**, 135 (1969).
- [7] J. R. Miller, *J. Chem. Phys.*, **36**, 5173 (1972).

习 题

1. 试证

$$\psi = A' \cos\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) + B' \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) \quad (3.1-13)$$

和

$$\psi = N_x \sin\left[\frac{2\pi}{\lambda}(x - x_0)\right] \quad (3.1-14)$$

两式是等价的, 并求积分常数 A' , B' 与 N_x 及 x_0 之间的关系.

2. 试由波函数的归一化条件

$$\int_0^L \psi_1^2 dx = \int_0^L A^2 \sin^2\left(\frac{j\pi x}{L}\right) dx = 1$$

求得常数

$$A = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

所以归一化的波函数 ψ_i 为

$$\psi_i = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{i\pi x}{L}\right) \quad (3.2-10)$$

3. 证明 ψ_i 和 $\psi_j (i \neq j)$ 是互相正交的, 即

$$\int_0^L \psi_i \psi_j dx = \frac{2}{L} \int_0^L \sin\left(\frac{i\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{j\pi x}{L}\right) dx = 0 \quad (3.2-11)$$

4. 今有在一维无限深势阱中运动的粒子, 试求此粒子在基态 ($i = 1$) 和第一激发态 ($i = 2$) 时动量 p 和 p^2 的平均值.

5. 试求一维无限深势阱中运动的粒子在基态时的 $\Delta x \cdot \Delta p$.

6. 粒子在宽度为 L 的一维无限势阱中运动, 试求粒子的坐标矩阵

$$X = [x_{ij}]$$

$$x_{ij} = \int_0^L \psi_i x \psi_j dx$$

7. 设有粒子在半径为 a 长度为 d 的圆柱体内运动, 圆柱体内势能 $V = 0$,

$$\psi = \psi(r, z, \theta)$$

(r, z, θ) 为粒子在圆柱坐标系的坐标. 圆柱体外势能 $V = \infty$, $\psi = 0$. 边界条件为 $r = 0$ 或 $r = a$, $z = 0$ 或 $z = d$ 时 $\psi = 0$. 试求此粒子的定态 Schrödinger 方程之解及可能的能量.

提示: 先求出圆柱体坐标内 ∇^2 的表示式, 然后写出 Schrödinger 方程, 进行变量分离后, 得到三个常微分方程, 其中一个是 Bessel 方程. 参看文献[4].

8. 电子在半径为 R 的球形势场中运动, 它的势能 V 等于

$$V = 0 \quad (r < R)$$

$$V = \infty \quad (r \geq R)$$

试求该电子在 S 态的波函数.

9. 设 ϕ_n, ϕ_m 是线性谐振子的波函数, 试计算下列积分:

$$(1) \quad \langle X^2 \rangle_{nm} = \langle n | x^2 | m \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n \phi_m x^2 dx$$

$$(2) \quad \langle X^3 \rangle_{nm} = \langle n | x^3 | m \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n \phi_m x^3 dx$$

$$(3) \quad \langle X^4 \rangle_{nm} = \langle n | x^4 | m \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_n \phi_m x^4 dx$$

10. 设 $V(-x) = V(x)$, 而 V 是实数, 证明一维定态 Schrödinger 方程

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[E - V(x)]\psi = 0$$

的解 $\psi_n(x)$ 具有

$$\psi_n(-x) = \pm \psi_n(x)$$

的性质.

11. 计算处在定态 $\psi_n(x)$ 的谐振子 x, x^3, x^5, x^7 的平均值. $\bar{x}^2 = (\bar{x})^2$ 是否正确? $\psi_n(x)$ 是不是算符 x 的本征状态?
12. 计算处在定态 $\psi_n(x)$ 的谐振子的 p_x 和 p_x^2 的平均值, 并和同样总能量的经典值比较. 从本题和上题的结果, 计算定态 ψ_n 的能量 $E = T + V$ 的平均值.
13. (1) 一个质量为 1 克的质点被一弹簧联于一固定点, 这弹簧在 10000 达因的拉力下被拉长了 1 厘米, 求这体系的零点能. 这个质点只能在 x 方向运动.
- (2) 当这一体系的能量大概等于 kT 时, 计算它的量子数, 其中 k 是 Boltzmann 常数, 而 $T = 298\text{K}$, 这相当于体系在室温下达到热动平衡.
14. 已知线性谐振子在第一激发态时的波函数为

$$\psi_1(x) = \frac{\sqrt{2}(\beta)^{3/4}}{(\pi)^{1/4}} x \exp\left(-\frac{1}{2}\beta x^2\right)$$

试求它的动能, 势能和总能量的平均值.

第四章 氢原子和类氢离子

§ 4.1 Schrödinger 方程

用量子力学研究原子或分子结构, 第一步就是把它的 Schrödinger 方程, 通常是把定态的 Schrödinger 方程写出来; 第二步求解 Schrödinger 方程, 得到定态的波函数 ψ 和相应的能量本征值 E , 然后再计算体系的其它力学量并与实验值比较。

氢原子或类氢离子是含有一个原子核和一个电子的体系。随着要研究问题的不同, 氢原子或类氢离子的 Schrödinger 方程有几种不同的写法, 现在分述于下。

1. 氢原子质心的平移运动

如果我们要研究氢原子或类氢离子整体的平移运动, 则可把氢原子或类氢离子看作质量集中在质心的一个质点。令 M 表示氢原子或类氢离子的质量, (X, Y, Z) 表示质心的坐标, Ψ_{tr} 表示质心平移运动的波函数, E_{tr} 表示平移运动的能量。在空间自由运动的氢原子或类氢离子整体, 其势能 $V = 0$, 于是它的 Schrödinger 方程为

$$\frac{\partial^2 \Psi_{tr}}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 \Psi_{tr}}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 \Psi_{tr}}{\partial Z^2} + \frac{2M}{\hbar^2} E_{tr} \Psi_{tr} = 0 \quad (4.1-1)$$

这就是三维空间中的自由粒子的 Schrödinger 方程, 详见 § 3.1。

2. 氢原子中电子对核的相对运动

如果我们要研究氢原子或类氢离子中电子绕核的相对运动, 则可把核选作坐标系的原点, 令 (x, y, z) 为电子在此坐标系的坐标, ψ 是它的波函数, μ 是电子的约化质量 (reduced mass), 它近似地等于电子质量 [见 (4.1-8) 式], 则 Schrödinger 方程为

$$\nabla^2 \psi + \frac{2\mu}{\hbar^2} (E - V) \psi = 0 \quad (4.1-2)$$

$$V = -\frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \quad (4.1-3)$$

上式中 E 为电子对核的相对运动的能量, 包括动能和势能在内。

3. 氢原子作为两个质点的体系

一般而言, 氢原子 (或类氢离子, 以后单讲氢原子也包括类氢离子在内) 是含有一个原子核和一个电子的体系, 它的 Schrödinger 方程应写为

$$\hat{H}\psi_T = E_T\psi_T \quad (4.1-4)$$

$$\psi_T = \psi_T(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2)$$

$$\left. \begin{aligned} \hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_1} \nabla_1^2 + \frac{1}{m_2} \nabla_2^2 \right) - \frac{Ze^2}{r} \\ r = \sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2} \end{aligned} \right\} \quad (4.1-5)$$

上式中 ψ_T 为整个氢原子的波函数, m_1 为原子核的质量, (x_1, y_1, z_1) 是它的坐标; m_2 是电子的质量, (x_2, y_2, z_2) 是电子的坐标, r 是原子核与电子的距离, Z 是原子序数, e 是电子电荷, E_T 是氢原子的总能量, 它等于质心的平移运动的能量 E_{tr} 和电子相对核的运动的能量 E 之和, 即

$$E_T = E_{tr} + E \quad (4.1-6)$$

把 (4.1-5) 式代入 (4.1-4) 式中, 得

$$\begin{aligned} \frac{1}{m_1} \nabla_1^2 \psi_T + \frac{1}{m_2} \nabla_2^2 \psi_T + \frac{2}{\hbar^2} \left(E_{tr} \right. \\ \left. + \frac{Ze^2}{\sqrt{(x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2}} \right) \psi_T = 0 \end{aligned} \quad (4.1-7)$$

(4.1-7) 式就是作为两质点体系的氢原子的 Schrödinger 方程, 它是包含 6 个变量的二阶线性偏微分方程。为了求解这样的偏微分方程, 首先要进行变量分离, 而为了达到变量分离, 常常要先对坐

标作必要的变换。

4. 坐标的变换

氢原子中两个质点的运动可以看作由两种运动所组成：一是氢原子整体即氢原子的质心的平移运动，二是氢原子中电子对核的相对运动，因此，令

$$M = m_1 + m_2 \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (4.1-8)$$

M 为氢原子的总质量， μ 为氢原子中电子的约化质量，它近似地等于电子质量。又令 (X, Y, Z) 为氢原子的质心的坐标，则由经典力学求质心的公式

$$\left. \begin{aligned} X &= \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2} \\ Y &= \frac{m_1 y_1 + m_2 y_2}{m_1 + m_2} \\ Z &= \frac{m_1 z_1 + m_2 z_2}{m_1 + m_2} \end{aligned} \right\} \quad (4.1-9)$$

再令 (x, y, z) 为电子相对于原子核的坐标，即

$$x = x_2 - x_1, \quad y = y_2 - y_1, \quad z = z_2 - z_1 \quad (4.1-10)$$

这样我们可以把原来的坐标系 $(x_1, y_1, z_1; x_2, y_2, z_2)$ 转化为质心运动和相对运动的坐标 $(X, Y, Z; x, y, z)$ 。由(4.1-9)和(4.1-10)式，得

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= X - \frac{m_2}{m_1 + m_2} x = X - \frac{\mu}{m_1} x \\ y_1 &= Y - \frac{\mu}{m_1} y \\ z_1 &= Z - \frac{\mu}{m_1} z \\ x_2 &= X + \frac{\mu}{m_2} x \end{aligned} \right\} \quad (4.1-11)$$

$$\left. \begin{aligned} y_2 &= Y + \frac{\mu}{m_2} y \\ z_2 &= Z + \frac{\mu}{m_2} z \end{aligned} \right\}$$

下面我们引用经典力学中常用的符号，即在坐标上加一点表示对 t 的微分，即

$$\dot{x}_1 = \frac{dx_1}{dt}, \quad \dot{X} = \frac{dX}{dt}, \quad \dots \quad (4.1-12)$$

对 t 微分 (4.1-11) 的第一式，得

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= \dot{X} - \frac{\mu}{m_1} \dot{x} \\ \dot{x}_1^2 &= \dot{X}^2 - \frac{2\mu}{m_1} \dot{x}\dot{X} + \frac{\mu^2}{m_1^2} \dot{x}^2 \\ m_1 \dot{x}_1^2 &= m_1 \dot{X}^2 - 2\mu \dot{x}\dot{X} + \frac{\mu^2}{m_1} \dot{x}^2 \end{aligned} \quad (4.1-13)$$

同样

$$m_2 \dot{x}_2^2 = m_2 \dot{X}^2 + 2\mu \dot{x}\dot{X} + \frac{\mu^2}{m_2} \dot{x}^2 \quad (4.1-14)$$

(4.1-13) 和 (4.1-14) 两式相加并利用 (4.1-8) 式，得

$$m_1 \dot{x}_1^2 + m_2 \dot{x}_2^2 = M \dot{X}^2 + \mu \dot{x}^2 \quad (4.1-15)$$

同样

$$m_1 \dot{y}_1^2 + m_2 \dot{y}_2^2 = M \dot{Y}^2 + \mu \dot{y}^2 \quad (4.1-16)$$

$$m_1 \dot{z}_1^2 + m_2 \dot{z}_2^2 = M \dot{Z}^2 + \mu \dot{z}^2 \quad (4.1-17)$$

所以氢原子的 Hamilton 量为

$$\begin{aligned} H &= T + V = \frac{1}{2} m_1 (\dot{x}_1^2 + \dot{y}_1^2 + \dot{z}_1^2) \\ &\quad + \frac{1}{2} m_2 (\dot{x}_2^2 + \dot{y}_2^2 + \dot{z}_2^2) + V \\ &= \frac{1}{2} M (\dot{X}^2 + \dot{Y}^2 + \dot{Z}^2) \\ &\quad + \frac{1}{2} \mu (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) + V \end{aligned} \quad (4.1-18)$$

相应的 Hamilton 算符为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}\right) - \frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V \quad (4.1-19)$$

上式中

$$\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (4.1-20)$$

代入 (4.1-4) 式, 并移项, 得氢原子的 Schrödinger 方程

$$\begin{aligned} \frac{1}{M}\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}\right)\phi_r + \frac{1}{\mu}\nabla^2\phi_r \\ + \frac{1}{\hbar^2}(E_r - V)\phi_r = 0 \end{aligned} \quad (4.1-21)$$

上式中 V 即由 (4.1-3) 式表示的势能, 这样我们就完成了坐标的变换.

5. 变量分离

完成了坐标系的变换, 就可进行变量分离了, 假设氢原子的波函数 ϕ_r 可由质心的平移运动的波函数 ϕ_{tr} 和电子对核的相对运动的波函数 ψ 的乘积来表示, 即

$$\phi_r = \phi_{tr}(X, Y, Z)\psi(x, y, z) \quad (4.1-22)$$

把 (4.1-22) 式代入 (4.1-21) 式, 以 $\phi_{tr}\psi$ 除全式, 并移项, 得

$$\begin{aligned} \frac{1}{M\phi_{tr}}\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}\right)\phi_{tr} \\ = -\frac{1}{\mu\psi}\nabla^2\psi - \frac{2}{\hbar^2}(E_r - V) \end{aligned} \quad (4.1-23)$$

上式等号的左边只是质心坐标 (X, Y, Z) 的函数, 右边只是相对坐标 (x, y, z) 的函数. 如果我们令 (x, y, z) 变, (X, Y, Z) 不变, 则等号的左边等于常数, 令此常数为 k , 则等号的右边也必须等于 k . 换句话说, (4.1-23) 可以分离为两个方程如下:

$$\frac{1}{M\phi_{tr}}\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}\right)\phi_{tr} = k \quad (4.1-24)$$

$$-\frac{1}{\mu\phi}\nabla^2\phi - \frac{2}{\hbar^2}(E_T - V) = k \quad (4.1-25)$$

重排 (4.1-24) 式, 得

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}\right)\phi_{rr} - kM\phi_{rr} = 0 \quad (4.1-26)$$

比较 (4.1-1) 与 (4.1-26) 两式, 只要令

$$k = -\frac{2}{\hbar^2}E_{rr} \quad (4.1-27)$$

那么 (4.1-26) 式就化为

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}\right)\phi_{rr} + \frac{2M}{\hbar^2}E_{rr}\phi_{rr} = 0 \quad (4.1-28)$$

即与 (4.1-1) 式完全等同。

将 (4.1-27) 式代入 (4.1-25) 式, 移项并利用 (4.1-6) 式, 得

$$\nabla^2\phi + \frac{2\mu}{\hbar^2}(E - V)\phi = 0 \quad (4.1-29)$$

或

$$\nabla^2\phi + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right)\phi = 0 \quad (4.1-30)$$

这就是 (4.1-2) 式, 这一式子还是包含三个变量的偏微分方程。对它求解还要进一步变换坐标和分离变量。

6. 球坐标系

在 (4.1-30) 中, $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$, 所以在直角坐标系中无法进行变量分离。所以我们索性把 x, y, z , 全部换成球坐标 r, θ, ϕ

$$\left. \begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned} \right\} \quad (4.1-31)$$

在球坐标系中, ∇^2 等于

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

(4.1-32)

于是 (4.1-30) 式变为

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0 \quad (4.1-33)$$

$$\psi = \psi(r, \theta, \phi) \quad (4.1-34)$$

7. 球坐标系中的变量分离

当势能 V 只是 r 的函数, 与 θ 及 ϕ 无关时, 称为中心势场。在中心势场的条件下, 波函数 ψ 还可以进一步分解。令

$$\psi = \psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (4.1-35)$$

将上式代入 (4.1-33), 然后用 $\frac{R\Theta\Phi}{r^2 \sin^2 \theta}$ 除全式, 并重排, 得

$$\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{2\mu r^2 \sin^2 \theta}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) = -\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} \quad (4.1-36)$$

此式左边各项只决定于 θ 及 r , 右边一项只决定于 ϕ 而与 r, θ 无关。要使左边恒等于右边, 只有左右两边都为常数方属可能。此常数用 m^2 表示时, 则分别得到两个方程

$$-\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} = m^2 \quad (4.1-37)$$

及

$$\frac{\sin^2 \theta}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \frac{2\mu r^2 \sin^2 \theta}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) = m^2 \quad (4.1-38)$$

(4.1-38) 式用 $\sin^2\theta$ 除之, 移项, 得

$$\begin{aligned} \frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \\ = \frac{m^2}{\sin^2\theta} - \frac{1}{\Theta \sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) \end{aligned} \quad (4.1-39)$$

此式左边只决定于 r , 右边只决定于 θ , 要两边恒等, 两边必须都等于常数, 今用 β 表示此常数, 则得

$$\frac{m^2}{\sin^2\theta} - \frac{1}{\Theta \sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) = \beta \quad (4.1-40)$$

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) = \beta \quad (4.1-41)$$

下面分别求解方程 (4.1-37), (4.1-40) 和 (4.1-41), 以求得 Φ , Θ 和 R , 再将它们相乘即得 ψ .

8. Φ 方程之解

将 (4.1-38) 式移项, 得

$$\boxed{\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + m^2\Phi = 0} \quad (4.1-42)$$

我们熟知此微分方程之解为

$$\Phi_m = A e^{im\phi} = A \cos m\phi + iA \sin m\phi \quad (4.1-43)$$

式中 A 是常数, ϕ 是水平角坐标, 自 0 到 2π 为一周即 $\phi + 2\pi = \phi$, 所以 $\Phi_m(\phi + 2\pi) = \Phi_m(\phi)$, 否则 Φ_m 就不是 ϕ 的单值函数. 代入 (4.1-43) 式, 得

$$A \cos m\phi + iA \sin m\phi = A \cos m(\phi + 2\pi) + iA \sin m(\phi + 2\pi) \quad (4.1-44)$$

上式只有当 m 是整数, 即

$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$$

时才能满足. 这一整数叫做磁量子数, 它的意义将在第五章讨论.

常数 A 由归一化条件求取(我们令 Φ, Θ, R , 都各自归一化, 它们的乘积 ψ 当然也归一化)

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m^* \Phi_m d\phi = \int_0^{2\pi} A^2 d\phi = 2\pi A^2 = 1$$

$$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

$$\therefore \boxed{\Phi_m = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}} \quad (4.1-45)$$

当 m 的绝对值相同时, 可以有

$$\left. \begin{aligned} \Phi_{|m|} &= A e^{i|m|\phi} = A \cos |m|\phi + iA \sin |m|\phi \\ \text{和} \quad \Phi_{-|m|} &= A e^{-i|m|\phi} = A \cos |m|\phi - iA \sin |m|\phi \end{aligned} \right\} (4.1-46)$$

两个解。因为 (4.1-43) 是线性微分方程, 线性微分方程如有若干个独立解时, 它们的线性组合 $\Phi_{|m|} + \Phi_{-|m|}$ 和 $\Phi_{|m|} - \Phi_{-|m|}$ 也是这一方程的解, 所以

$$\left. \begin{aligned} \Phi_1 &= \Phi_{|m|} + \Phi_{-|m|} = 2A \cos |m|\phi = B \cos |m|\phi \\ \Phi_2 &= \Phi_{|m|} - \Phi_{-|m|} = 2iA \sin |m|\phi = B' \sin |m|\phi \end{aligned} \right\} (4.1-47)$$

也为 (4.1-43) 式之解。常数 B 和 B' 由归一化条件求取

$$\int_0^{2\pi} \Phi_1^* \Phi_1 d\phi = B^2 \int_0^{2\pi} \cos^2 |m|\phi d\phi = B^2 \pi = 1$$

$$\therefore B = \frac{1}{\sqrt{\pi}}$$

同样, 可得

$$B' = \frac{1}{\sqrt{\pi}}$$

$$\therefore \boxed{\begin{aligned} \Phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos |m|\phi \\ \Phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin |m|\phi \end{aligned}} \quad (4.1-48)$$

表 4.1-1 列出前几个 Φ 函数。

表 4.1-1 $\Phi_m(\phi)$ 函数

磁量子数	指数型	三角函数型
$m = 0$	$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
$m = \pm 1$	$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi}$	$\Phi_{11} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos\phi$
	$\Phi_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi}$	$\Phi_{11'} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin\phi$
$m = \pm 2$	$\Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{2i\phi}$	$\Phi_{22} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos 2\phi$
	$\Phi_{-2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-2i\phi}$	$\Phi_{22'} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin 2\phi$

9. Θ 方程之解

用 Θ 乘 (4.1-40) 式两边并移项, 得

$$\frac{1}{\sin\theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \Theta + \beta\Theta = 0 \quad (4.1-49)$$

为了便于求解 Θ 方程, 我们引入一个新的变量

$$z = \cos\theta$$

这个变量的定义域是 -1 到 $+1$ 的全部实数。与此同时用函数 $P(z)$ 来代替 $\Theta(\theta)$, 即

$$P(z) = \Theta(\theta)$$

因 $\sin^2\theta = 1 - z^2$, 又

$$\frac{d\Theta}{d\theta} = \frac{dP}{dz} \frac{dz}{d\theta} = -\frac{dP}{dz} \sin\theta$$

则 (4.1-49) 式变为

$$\frac{d}{dz} \left\{ (1 - z^2) \frac{dP(z)}{dz} \right\} + \left\{ \beta - \frac{m^2}{1 - z^2} \right\} P(z) = 0 \quad (4.1-50)$$

方程 (4.1-50) 在 $z = \pm 1$ 时有奇点, 但这两个奇点都是正则奇点 (见 §3.4-3) 因此要先求这两个点上的指标方程, 先讨论 $z = +1$ 时的情况, 令 $x = 1 - z$, $R(x) = P(z)$, 则 (4.1-50) 式变为

$$\frac{d}{dx} \left\{ x(2-x) \frac{dR}{dx} \right\} + \left\{ \beta - \frac{m^2}{x(2-x)} \right\} R = 0$$

则正则奇点就移到 $x = 0$, 令

$$R = x^s \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k$$

则可从指标方程, 得

$$s = |m|/2$$

当 $z = -1$ 时, 令 $y = 1 + z$, $Q(y) = P(z)$, 则 (4.1-50) 式变为

$$\frac{d}{dy} \left\{ y(2-y) \frac{dQ}{dy} \right\} + \left\{ \beta - \frac{m^2}{y(2-y)} \right\} Q = 0$$

则正则奇点就移到 $y = 0$, 令

$$Q = y^s \sum_{k=0}^{\infty} a_k y^k$$

从指标方程同样得 $s = |m|/2$, 因此可令

$$\begin{aligned} P(z) &= x^{|m|/2} y^{|m|/2} G(z) = [(1-z)(1+z)]^{|m|/2} G(z) \\ &= (1-z^2)^{|m|/2} G(z) \end{aligned} \quad (4.1-51)$$

将上式代入 (4.1-50), 则 $G(z)$ 所满足的微分方程为

$$(1-z^2)G'' - 2(|m|+1)zG' + \{\beta - |m|(|m|+1)\}G = 0 \quad (4.1-52)$$

现在用幂级数法求解这一微分方程. 令

$$\left. \begin{aligned} G &= \sum_{k=0}^{\infty} a_k z^k \\ G' &= \sum_{k=0}^{\infty} a_k k z^{k-1} \\ G'' &= \sum_{k=0}^{\infty} a_k k(k-1) z^{k-2} \end{aligned} \right\} \quad (4.1-53)$$

将它们代入 (4.1-52) 式, 得

$$\begin{aligned} &1 \cdot 2a_2 + 2 \cdot 3a_3z + 3 \cdot 4a_4z^2 + 4 \cdot 5a_5z^3 + \dots \\ &- 1 \cdot 2a_2z^2 - 2 \cdot 3a_3z^3 - 3 \cdot 4a_4z^4 - 4 \cdot 5a_5z^5 - \dots \end{aligned}$$

$$-2(|m|+1)\{a_1z+2a_2z^2+3a_3z^3+4a_4z^4+\cdots\} \\ +\{\beta-|m|(|m|+1)\{a_0+a_1z+a_2z^2+a_3z^3+\cdots\}=0$$

这个方程是 z 的恒等式, 因此 z 的各次幂的系数必须为零, 亦即

$$\begin{aligned} 1 \cdot 2a_2 + \{\quad\}a_0 &= 0 \\ 2 \cdot 3a_3 + [\{\quad\} - 2(|m|+1)]a_1 &= 0 \\ 3 \cdot 4a_4 + [\{\quad\} - 2 \cdot 2(|m|+1) - 1 \cdot 2]a_2 &= 0 \\ 4 \cdot 5a_5 + [\{\quad\} - 2 \cdot 3(|m|+1) - 2 \cdot 3]a_3 &= 0 \end{aligned}$$

以上各式中 $\{\}$ 表示 $\{\beta - |m|(|m|+1)\}$, 一般说来, z^k 的系数为

$$(k+1)(k+2)a_{k+2} + [\{\beta - |m|(|m|+1)\} \\ - 2k(|m|+1) - k(k-1)]a_k = 0$$

这就得到 a_{k+2} 与 a_k 之间的递推公式

$$a_{k+2} = \frac{(k+|m|)(k+|m|+1) - \beta}{(k+1)(k+2)} a_k \quad (4.1-54)$$

当

$$\beta = (k' + |m|)(k' + |m| + 1) \quad (4.1-55)$$

时, $a_{k'+2} = 0$, 级数(4.1-53)式到 $z^{k'}$ 项就中断而成为多项式, 这样 G 就给出一个可接受的波函数. 如 β 不满足(4.1-55)式, 则 G 为无穷级数, 它在 $z = \pm 1$ 时是发散的, 因而不能给出合格的波函数.

引入一个新的量子数

$$l \equiv k' + |m| \quad (4.1-56)$$

则

$$l = |m|, |m|+1, |m|+2, \cdots \quad (4.1-57)$$

因 $|m|$ 可取 $0, 1, 2, 3, \cdots$, 所以 l 可取 $0, 1, 2, 3, \cdots$. 而

$$\beta = l(l+1) \quad (4.1-58)$$

$$G(z) = \sum_{k=0}^{l-|m|} a_k z^k \quad (4.1-59)$$

这样(4.1-51)式给出的函数 $P(z)$ 是以量子数 l 和 $|m|$ 为特征的, 我们把它记为

$$P(z) = P_l^{m_l}(z) = (1 - z^2)^{|m_l|/2} G(z)$$

$P_l^{m_l}(z)$ 称为连带 Legendre 函数, l 称为角量子数. 把 $\beta = l(l+1)$ 代入 (4.1-50) 式, 得

$$\frac{d}{dz} \left\{ (1 - z^2) \frac{dP(z)}{dz} \right\} + \left\{ l(l+1) - \frac{m^2}{1 - z^2} \right\} P(z) = 0 \quad (4.1-60)$$

(4.1-60) 称为连带 Legendre 微分方程.

10. R 方程之解

将 $\beta = l(l+1)$ 代入 (3.1-41) 式, 移项后, 得到

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \left\{ -\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{r} \right) \right\} R = 0 \quad (4.1-61)$$

我们首先讨论 E 为负 (当电子与原子相隔无限远时的能量作为零), 即总能量还不足以使原子电离的情况, 令

$$\left. \begin{aligned} \alpha^2 &= -\frac{2\mu E}{\hbar^2} \\ \lambda &= \frac{\mu Z e^2}{\hbar^2 \alpha} \end{aligned} \right\} \quad (4.1-62)$$

引入新的变量

$$\rho = 2\alpha r \quad (4.1-63)$$

$$S(\rho) = R(r) \quad (4.1-64)$$

则 (4.1-61) 式变为

$$\frac{1}{\rho^2} \frac{d}{d\rho} \left(\rho^2 \frac{dS}{d\rho} \right) + \left\{ -\frac{1}{4} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} + \frac{\lambda}{\rho} \right\} S = 0 \quad (0 \leq \rho \leq \infty) \quad (4.1-65)$$

象谐振子的处理中那样, 我们先来讨论渐近方程, 当 ρ 大时, 上式就趋近于

$$\frac{d^2 S}{d\rho^2} = \frac{1}{4} S$$

它的解为

$$S = \exp\left(\frac{\rho}{2}\right) \text{ 和 } S = \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right)$$

其中只有 $S = \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right)$ 满足平方可积条件, 可以作为波函数. 假定原方程 (4.1-65) 的解为

$$S(\rho) = \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) F(\rho) \quad (4.1-66)$$

代入 (4.1-65) 得 F 所满足的微分方程为

$$F'' + \left(\frac{2}{\rho} - 1\right)F' + \left\{\frac{\lambda}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} - \frac{1}{\rho}\right\}F = 0 \quad (4.1-67)$$

F 和 F' 的系数在原点 (即 $\rho = 0$ 时) 具有奇点, 但这一点是正则奇点, 所以我们可再作如下的替代:

$$F(\rho) = \rho^s L(\rho) \quad (4.1-68)$$

式中 $L(\rho)$ 是 ρ 的幂级数, 它是从不等于零的常数项开始的, 即

$$L(\rho) = \sum_{k=0}^{\infty} a_k \rho^k \quad (a_0 \neq 0) \quad (4.1-69)$$

因为

$$F'(\rho) = s\rho^{s-1}L + \rho^s L'$$

和

$$F''(\rho) = s(s-1)\rho^{s-2}L + 2s\rho^{s-1}L' + \rho^s L''$$

所以方程 (4.1-67) 变成

$$\begin{aligned} &\rho^{s+2}L'' + 2s\rho^{s+1}L' + s(s-1)\rho^s L + 2\rho^{s+1}L' + 2s\rho^s L - \rho^{s+2}L' \\ &- s\rho^{s+1}L + (\lambda-1)\rho^{s+1}L - l(l+1)\rho^s L = 0 \end{aligned} \quad (4.1-70)$$

因为 L 是从项 a_0 开始的, 所以 ρ^s 的系数为

$$\{s(s-1) + 2s - l(l+1)\}a_0$$

而且, 因为 $a_0 \neq 0$, 所以花括号中的式子必须等于零才能使方程 (4.1-70) 为 ρ 的恒等式. 这样就得 s 的指标方程为

$$s(s+1) - l(l+1) = 0$$

或

$$s = +l \text{ 和 } s = -(l+1) \quad (4.1-71)$$

在指标方程的两个解中, 从 $s = -(l+1)$ 的解不能得出可

接受的波函数。因此,我们把 $F(\rho)$ 写成

$$F(\rho) = \rho^l L(\rho)$$

在方程 (4.1-70) 中, 用 l 代替 s , 并将整个式子除以 ρ^{l+1} , 就可得方程

$$\rho L'' + \{2(l+1) - \rho\}L' + (\lambda - l - 1)L = 0 \quad (4.1-72)$$

把 (4.1-69) 式的 L 级数代入上式, 令 ρ^k 的系数为零, 即

$$(\lambda - l - 1 - k)a_k + \{2(k+1)(l+1) + k(k+1)\}a_{k+1} = 0 \quad (4.1-73)$$

要使 L 级数不是无穷级数而是多项式, 在 $\rho^{k'}$ 项以后被截断的条件是

$$\lambda - l - 1 - k' = 0$$

或

$$\lambda = l + k' + 1$$

令

$$n = l + k' + 1$$

则

$$\lambda = n = l + k' + 1 \quad (4.1-74)$$

n 称为主量子数, 它采取的数值是 $l+1, l+2, l+3, \dots$. 因 l 可取 $0, 1, 2, 3, \dots$, 所以 n 可取 $1, 2, 3, 4, \dots$.

综上所述, R 方程之解为

$$R(r) = \exp\left(-\frac{\rho}{2}\right)\rho^l L(\rho) \quad (\rho = 2\alpha r) \quad (4.1-75)$$

$$L(\rho) = \sum_{k=0}^{n-l-1} a_k \rho^k \quad (4.1-76)$$

关于函数 $L(\rho)$ 的性质将在 §4.4 中详细讨论.

11. 能级

把量子化条件 (4.1-74) 代入 (4.1-62) 式, 得

$$\lambda = n = \frac{\mu Z e^2}{\hbar^2 \alpha}$$

或

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{\mu Z e^2}{\hbar^2 n} \\ E &= -\frac{\alpha^2 \hbar^2}{2\mu} = -\frac{\mu^2 Z^2 e^4 \hbar^2}{\hbar^4 n^2 2\mu} \\ &= -\frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2 n^2} = -R \frac{Z^2}{n^2}\end{aligned}\quad (4.1-77)$$

式中

$$R = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} = \text{Rydberg 常数} = 13.6 \text{ eV} \quad (4.1-78)$$

所以氢原子的能量仅与主量子数有关。

对 $E > 0$ 的 Schrödinger 方程作同样的处理,就可得出对于所有 E 的能值,都有可接受的解,即 $E > 0$ 的能谱是连续的而不是分立的。

§ 4.2 Legendre 多项式

Legendre 多项式是量子力学中常用的特殊函数之一,它有好几个不同的但又完全一致的定义,它是 Legendre 微分方程的一个特解。现在分述如下:

1. 微分式定义

设 l 为整数, c 为常数,令

$$y = c(1 - x^2)^l \quad (4.2-1)$$

则

$$y' = \frac{dy}{dx} = cl(1 - x^2)^{l-1}(-2x) = \frac{-2lxy}{(1 - x^2)}$$

所以

$$(1 - x^2)y' + 2lxy = 0 \quad (4.2-2)$$

对 x 微分 (4.2-2) 式 $(l+1)$ 次,得

$$(1 - x^2)y^{(l+2)} - 2xy^{(l+1)} + l(l+1)y^{(l)} = 0 \quad (4.2-3)$$

定义

$$P_l(x) = y^{(l)} = \frac{d^l}{dx^l} c(1 - x^2)^l = c \frac{d^l}{dx^l} (1 - x^2)^l \quad (4.2-4)$$

为了使 $P_l(1) = 1$, 我们选取常数

$$c = \frac{(-1)^l}{2^l l!}$$

代入 (4.2-4) 式, 得

$$P_l(x) = \frac{(-1)^l}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (1-x^2)^l = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2-1)^l \quad (4.2-5)$$

(4.2-5) 式称为 Legendre 多项式的微分式定义, 也叫做 Rodrigues 公式。注意变量 x 的定义域是 -1 到 $+1$ 的全部实数(见 § 4.1-9)。

把 (4.2-5) 式代入 (4.2-3) 式, 得

$$(1-x^2)P_l'' - 2xP_l' + l(l+1)P_l = 0 \quad (4.2-6)$$

(4.2-6) 式称为 Legendre 微分方程, 即 Legendre 多项式必须满足的微分方程。(4.2-6) 式也可写为

$$\frac{d}{dx} [(1-x^2)P_l'] + l(l+1)P_l = 0 \quad (4.2-7)$$

比较 (4.2-7) 和 (4.1-60) 两式, 可见 Legendre 微分方程是连带 Legendre 微分方程当 $m = 0$ 时的特例。

2. 幂级数定义

Legendre 微分方程 (4.2-6) 可用幂级数法求解。令

$$P_l = \sum_{k=0}^{\infty} a_k x^k \quad (4.2-8)$$

对上式取微商, 就可得到 P_l' 和 P_l'' 的类似级数, 将它们代入 (4.2-6) 式, 因 x 的各幂次的系数必须为零, 从 x^k 的系数为零, 即得到递推公式

$$a_{k+2} = \frac{-(l-k)(l+k+1)}{(k+1)(k+2)} a_k \quad (4.2-9)$$

只要开始两个系数 a_0 和 a_1 指定后, 其它各项的系数就可由 (4.2-9)

式向上递推而得。当递推到 $k = l$ 时, $a_{k+2} = 0$, 故 (4.2-8) 为多项式而不是无穷级数, 即

$$P_l = \sum_{k=0}^l a_k x^k \quad (4.2-10)$$

a_0 和 a_1 是二阶微分方程的两个积分常数, 可以任意选定。当 $l =$ 偶数时, 我们令 $a_1 = 0$, 于是奇次项都等于零, 而由 (4.2-9) 式, 得

$$\begin{aligned} a_2 &= -\frac{l(l+1)}{2!} a_0 \\ a_4 &= -\frac{(l-2)(l+3)}{3 \times 4} a_2 = \frac{(l-2)l(l+1)(l+3)}{4!} a_0 \\ a_6 &= -\frac{(l-4)(l-2)l(l+1)(l+3)(l+5)}{6!} a_0 \\ &\dots \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} P_l &= a_0 \left\{ 1 - \frac{l(l+1)}{2!} x^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{(l-2)l(l+1)(l+3)}{4!} x^4 - \dots \right\} \quad (4.2-11) \end{aligned}$$

当 $l =$ 奇数时, 令 $a_0 = 0$, 于是偶次项都等于零, 而由 (4.2-9) 式, 得

$$\begin{aligned} P_l &= a_1 \left\{ x - \frac{(l-1)(l+2)}{3!} x^3 \right. \\ &\quad \left. + \frac{(l-1)(l-3)(l+2)(l+4)}{5!} x^5 - \dots \right\} \quad (4.2-12) \end{aligned}$$

如选择常数 a_0 和 a_1 使 $P_l(1) = 1$, 则 (3.2-11) 和 (3.2-12) 两式可以合并写为

$$\begin{aligned} P_l(x) &= \frac{(2l)!}{2^l(l!)^2} \left\{ x^l - \frac{l(l-1)}{2(2l-1)} x^{l-2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{l(l-1)(l-2)(l-3)}{2 \cdot 4(2l-1)(2l-3)} x^{l-4} - \dots \right\} \end{aligned}$$

即

$$P_l(x) = \sum_{k=0}^{\left[\frac{l}{2}\right]} (-1)^k \frac{(2l-2k)!}{2^k k! (l-k)! (l-2k)!} x^{l-2k} \quad (4.2-13)$$

$\left[\frac{l}{2}\right]$ 表示 $\frac{l}{2}$ 的整数部分, 即

$$\left[\frac{l}{2}\right] = \frac{l}{2} \quad (l \text{ 为偶数})$$

$$\left[\frac{l}{2}\right] = \frac{l-1}{2} \quad (l \text{ 为奇数})$$

(4.2-13) 式是 $P_l(x)$ 的幂级数定义, 变量 x 的定义域是从 -1 到 $+1$ 的全部实数.

表 4.2-1 列出由 (4.2-13) 或 (4.2-5) 式计算的前几个 Legendre 多项式

表 4.2-1 前几个 Legendre 多项式 $P_l(x)$

$P_0(x) = 1$	$P_1(x) = x$
$P_2(x) = \frac{1}{2}(3x^2 - 1)$	$P_3(x) = \frac{1}{2}(5x^3 - 3x)$
$P_4(x) = \frac{1}{8}(35x^4 - 30x^2 + 3)$	$P_5(x) = \frac{1}{8}(63x^5 - 70x^3 + 15x)$

3. 母函数展开式定义和递推公式

Legendre 多项式 $P_l(x)$ 可用一个母函数 $T(t, x)$ 来定义

$$T(t, x) \equiv \sum_{l=0}^{\infty} P_l(x) t^l \equiv (1 - 2tx + t^2)^{-\frac{1}{2}} \quad (4.2-14)$$

将母函数对 t 和对 x 求偏导数, 可得多项式与其导数之间的关系.

$$\begin{aligned} \frac{\partial T}{\partial t} &\equiv \sum_{l=0}^{\infty} l P_l(x) t^{l-1} \equiv -\frac{1}{2} (-2x + 2t) (1 - 2tx + t^2)^{-\frac{3}{2}} \\ &= (x - t) (1 - 2tx + t^2)^{-\frac{3}{2}} \end{aligned}$$

两端乘以 $(1 - 2tx + t^2)$ 并利用 (4.2-14) 式, 得

$$(1 - 2tx + t^2) \sum_{l=0}^{\infty} l p_l t^{l-1} \equiv (x - t) \sum_{l=0}^{\infty} P_l t^l$$

比较两方 t^l 的系数, 得

$$(l+1)P_{l+1} - 2xlP_l + (l-1)P_{l-1} = xP_l - P_{l-1}$$

即递推公式

$$(l+1)P_{l+1} - (2l+1)xP_l + lP_{l-1} = 0 \quad (4.2-15)$$

或

$$\boxed{(2l+1)xP_l = (l+1)P_{l+1} + lP_{l-1}} \quad (4.2-15')$$

对 x 求偏导数, 可得

$$\frac{\partial T}{\partial x} \equiv \sum_l P'_l t^l \equiv t(1 - 2xt + t^2)^{-\frac{1}{2}}$$

或

$$(1 - 2xt + t^2) \sum_l P'_l t^l \equiv t \sum_l P_l t^l$$

比较两方 t^{l+1} 的系数, 得

$$P'_{l+1} - 2xP'_l + P'_{l-1} = P_l \quad (4.2-16)$$

对 (4.2-15) 式求导数, 得

$$(l+1)P'_{l+1} - (2l+1)P_l - (2l+1)xP'_l + lP'_{l-1} = 0 \quad (4.2-17)$$

将 (4.2-16) 式代入 (4.2-17) 式, 消去 P'_{l+1} , 得

$$\boxed{xP'_l = P'_{l-1} + lP_l} \quad (4.2-18)$$

将 (4.2-16) 式代入 (4.2-17) 式, 消去 P'_{l-1} , 得

$$\boxed{xP'_l = P'_{l+1} - (l+1)P_l} \quad (4.2-19)$$

在 (4.2-18) 和 (4.2-19) 两式中消去 xP'_l , 得

$$\boxed{(2l+1)P_l = P'_{l+1} - P'_{l-1}} \quad (4.2-19')$$

把 (4.2-19) 式中的下标 l 改为 $l-1$, 得

$$P'_l - xP'_{l-1} - lP_{l-1} = 0 \quad (4.2-20)$$

x 乘 (4.2-18) 式

$$x^2P'_l - xP'_{l-1} - x l P_l = 0 \quad (4.2-21)$$

(4.2-20) 式减去 (4.2-21) 式, 得

$$(1-x^2)P_l' + x l P_l - l P_{l-1} = 0 \quad (4.2-22)$$

对 (4.2-22) 式求导数后, 它就变成

$$\frac{d}{dx} \{(1-x^2)P_l'\} + l P_l + l x P_l' - l P_{l-1}' = 0$$

上式中的 $l(xP_l' - P_{l-1}')$ 可用 (4.2-18) 式换成 $l^2 P_l$, 于是得

$$\boxed{\frac{d}{dx} \{(1-x^2)P_l'\} + l(l+1)P_l = 0} \quad (4.2-23)$$

这就是 Legendre 微分方程 [(4.2-7) 式].

4. 母函数的展开

现在我们用二项式定理直接展开 (4.2-14) 式

$$\begin{aligned} T(t, x) &\equiv (1 - 2tx + t^2)^{-\frac{1}{2}} = [1 - t(2x - t)]^{-\frac{1}{2}} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2n)!}{n! 2^n} \cdot \frac{1}{2^n n!} t^n (2x - t)^n \end{aligned} \quad (4.2-24)$$

因子 $\frac{(2n)!}{n! 2^n}$ 是前 n 个奇数的乘积, 再用二项式定理展开 $(2x - t)^n$

$$(2x - t)^n = \sum_{k=0}^n (-1)^k \frac{n! 2^{n-k}}{(n-k)! k!} t^k x^{n-k} \quad (4.2-25)$$

将 (4.2-25) 式代入 (4.2-24) 式, 得

$$\begin{aligned} T(t, x) &\equiv (1 - 2tx + t^2)^{-\frac{1}{2}} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k=0}^n (-1)^k \frac{(2n)!}{2^{n+k} n! k! (n-k)!} t^{n+k} x^{n-k} \end{aligned} \quad (4.2-26)$$

为了与 P_l 的定义 [(4.2-14) 式]

$$T(t, x) \equiv (1 - 2tx + t^2)^{-\frac{1}{2}} \equiv \sum_{l=0}^{\infty} P_l(x) t^l \quad (4.2-14)$$

相比较, 令 $n+k=l$, 则 (4.2-26) 式变为

$$T(l, x) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{[\frac{l}{2}]} (-1)^k \frac{(2l-2k)!}{2^l k! (l-k)! (l-2k)!} x^{l-2k} \quad (4.2-27)$$

比较 (4.2-27) 与 (4.2-14) 两式, 得

$$P_l(x) = \sum_{k=0}^{[\frac{l}{2}]} (-1)^k \frac{(2l-2k)!}{2^l k! (l-k)! (l-2k)!} x^{l-2k} \quad (4.2-28)$$

这就是 P_l 的幂级数定义 (4.2-13) 式。所以母函数展开式和幂级数定义是完全一致的。下面证明它们和微分式定义也是完全一致的。

用二项式定理展开下式:

$$(x^2 - 1)^l = \sum_{k=0}^l (-1)^k \frac{l!}{(l-k)! k!} x^{2l-2k} \quad (4.2-29)$$

对 l 微分 (4.2-29) 式 l 次

$$\frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l = \sum_{k=0}^{[\frac{l}{2}]} (-1)^k \frac{l!}{(l-k)! k!} \frac{(2l-2k)!}{(l-2k)!} x^{l-2k} \quad (4.2-30)$$

比较 (4.2-28) 和 (4.2-30) 式, 得

$$P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l \quad (4.2-31)$$

这就是微分式定义 (4.2-5) 式。

5. 正交性

不同 Legendre 多项式 $P_l(x)$ 和 $P_m(x)$ 在 $-1 < x < +1$ 区间上正交, 即

$$\left[\int_{-1}^{+1} P_l(x) P_m(x) dx = 0 \right] \quad (l \neq m) \quad (4.2-32)$$

现在证明如下:

由 P_l 满足的微分方程 [(4.2-7) 式]

$$-\frac{d}{dx} \{ (1-x^2)P'_l \} + l(l+1)P_l = 0 \quad (4.2-33)$$

同样

$$-\frac{d}{dx} \{ (1-x^2)P'_m \} + m(m+1)P_m = 0 \quad (4.2-34)$$

以 P_m 乘 (4.2-33) 式, 得

$$P_m \frac{d}{dx} \{ (1-x^2)P'_l \} + l(l+1)P_l P_m = 0$$

即

$$-\frac{d}{dx} \{ (1-x^2)P'_l P_m \} - (1-x^2)P'_l P'_m + l(l+1)P_l P_m = 0 \quad (4.2-35)$$

以 P_l 乘 (4.2-34) 式, 得

$$\frac{d}{dx} \{ (1-x^2)P_l P'_m \} - (1-x^2)P'_l P'_m + m(m+1)P_l P_m = 0 \quad (4.2-36)$$

(4.2-35) 式减 (4.2-36) 式, 得

$$\frac{d}{dx} \{ (1-x^2)(P'_l P_m - P_l P'_m) \} = \{ m(m+1) - l(l+1) \} P_l P_m \quad (4.2-37)$$

对 x 积分上式, 得

$$\begin{aligned} & \{ m(m+1) - l(l+1) \} \int_{-1}^{+1} P_l P_m dx \\ &= (1-x^2)(P'_l P_m - P_l P'_m) \Big|_{-1}^{+1} = 0 \end{aligned}$$

所以, 如 $l \neq m$, 则

$$\int_{-1}^{+1} P_l P_m dx = 0 \quad (4.2-38)$$

证毕.

6. 归一化

现在计算归一化积分

$$I = \int_{-1}^{+1} [P_l(x)]^2 dx = \int_{-1}^{+1} P_l^2 dx \quad (4.2-39)$$

用 $l-1$ 来代递推公式 (4.2-15) 中的 l , 得

$$P_l = \frac{1}{l} \{ (2l-1)xP_{l-1} - (l-1)P_{l-2} \} \quad (4.2-40)$$

利用上式和刚才证明过的正交性质 [(4.2-38) 式], 我们得

$$I = \int_{-1}^{+1} P_l^2 dx = \frac{2l-1}{l} \int_{-1}^{+1} P_{l-1} \cdot x \cdot P_l dx \quad (4.2-41)$$

再利用递推公式 (4.2-15), 得

$$xP_l = \frac{1}{2l+1} \{ (l+1)P_{l+1} + lP_{l-1} \} \quad (4.2-42)$$

再用一次正交性, 我们得

$$I = \int_{-1}^{+1} P_l^2 dx = \frac{2l-1}{2l+1} \int_{-1}^{+1} P_{l-1}^2 dx$$

重复这个过程, 得

$$\begin{aligned} I &= \int_{-1}^{+1} P_l^2 dx = \frac{(2l-1)(2l-3)(2l-5)\cdots 3\cdot 1}{(2l+1)(2l-1)(2l-3)\cdots 5\cdot 3} \int_{-1}^{+1} P_0^2 dx \\ &= \frac{1}{2l+1} \int_{-1}^{+1} P_0^2 dx \end{aligned}$$

按定义 (4.2-14), $P_0(x)$ 是 $(1-2tx+t^2)^{-\frac{1}{2}}$ 按 t 的幂次展开时 t_0 项的系数, 所以

$$P_0(x) = 1$$

因此

$$I = \int_{-1}^{+1} P_l^2 dx = \frac{1}{2l+1} \int_{-1}^{+1} dx = \frac{2}{2l+1} \quad (4.2-43)$$

所以归一化系数为

$$\boxed{N = \frac{1}{\sqrt{I}} = \sqrt{\frac{2l+1}{2}}} \quad (4.2-44)$$

即归一化的 Legendre 函数为 $\sqrt{\frac{2l+1}{2}} P_l(x)$

§ 4.3 连带 Legendre 函数

1. 微分式定义

我们可用 l 阶 Legendre 多项式来定义 l 次 $|m|$ 阶的连带

Legendre 函数 (associated Legendre functions 或译缔合 Legendre 函数或联属 Legendre 函数), 变量 x 的定义域为 $-1 \leq x \leq 1$.

$$\boxed{P_l^{|m|}(x) = (1-x^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_l(x)} \\ = \frac{(1-x^2)^{|m|/2}}{2^l l!} \frac{d^{l+|m|}}{dx^{l+|m|}} (x^2-1)^l \quad (4.3-1)}$$

当 $m=0$ 时

$$P_l^0(x) = P_l(x)$$

因 $P_l(x)$ 是 x 的 l 阶多项式, 所以当 $|m| > l$ 时, $P_l^{|m|}(x) = 0$.

对 Legendre 微分方程 [(4.2-23) 式] 取 $|m|$ 次导数, 即得 $\frac{d^{|m|} P_l(x)}{dx^{|m|}}$ 所满足的微分方程

$$(1-x^2) \frac{d^{|m|+2} P_l(x)}{dx^{|m|+2}} - 2(|m|+1)x \frac{d^{|m|+1} P_l(x)}{dx^{|m|+1}} \\ + \{l(l+1) - |m|(|m|+1)\} \frac{d^{|m|} P_l(x)}{dx^{|m|}} = 0 \quad (4.3-2)$$

应用 (4.3-1), 可把上式化为

$$(1-x^2) \frac{d^2 P_l^{|m|}(x)}{dx^2} - 2x \frac{d P_l^{|m|}(x)}{dx} \\ + \left\{ l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right\} P_l^{|m|}(x) = 0 \quad (4.3-3)$$

$$\boxed{\frac{d}{dx} \left\{ (1-x^2) \frac{d P_l^{|m|}(x)}{dx} \right\} + \left\{ l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right\} P_l^{|m|}(x) = 0} \quad (4.3-4)$$

这就是连带 Legendre 微分方程 [(4.1-60) 式].

2. 递推公式

对 x 微分 [(4.2-19') 式]

$$(2l+1)P_l = P'_{l+1} - P'_{l-1}$$

$|m|$ 次, 得

$$(2l+1)\frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}}P_l = \frac{d^{|m|+1}}{dx^{|m|+1}}P_{l+1} - \frac{d^{|m|+1}}{dx^{|m|+1}}P_{l-1} \quad (4.3-5)$$

以 $(1-x^2)^{\frac{|m|+1}{2}}$ 乘 (4.3-5) 式两边, 并用 (4.3-1) 式定义的 $P_l^{[m]}$ 代入, 得

$$(2l+1)(1-x^2)^{\frac{1}{2}}P_l^{[m]} = P_{l+1}^{[m]+1} - P_{l-1}^{[m]+1} \quad (4.3-6)$$

对 x 微分 [(4.2-19) 式]

$$xP'_l = P'_{l+1} - (l+1)P_l$$

$|m|-1$ 次, 得

$$\begin{aligned} x \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}}P_l + (m-1) \frac{d^{|m|-1}}{dx^{|m|-1}}P_l \\ = \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}}P_{l+1} - (l+1) \frac{d^{|m|-1}}{dx^{|m|-1}}P_l \end{aligned}$$

或

$$x \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}}P_l = \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}}P_{l+1} - (l+|m|) \frac{d^{|m|-1}}{dx^{|m|-1}}P_l$$

以 $(2l+1)(1-x^2)^{|m|/2}$ 乘上式两边, 并用 (4.3-1) 式定义的 $P_l^{[m]}$ 代入, 得

$$(2l+1)xP_l^{[m]} = (2l+1)P_{l+1}^{[m]} - (2l+1)(l+|m|)(1-x^2)^{\frac{1}{2}}P_l^{[m]-1} \quad (4.3-7)$$

将 (4.3-6) 式中的 $|m|$ 改为 $|m|-1$, 然后代入 (4.3-7) 式, 得

$$(2l+1)xP_l^{[m]} = (2l+1)P_{l+1}^{[m]} - (l+|m|)\{P_{l+1}^{[m]} - P_{l-1}^{[m]}\}$$

即

$$(2l+1)xP_l^{[m]} = (l-|m|+1)P_{l+1}^{[m]} + (l+|m|)P_{l-1}^{[m]} \quad (4.3-8)$$

$P_l^{[m]}$ 的递推公式还可写为

$$\begin{aligned} (2l+1)(1-x^2)^{\frac{1}{2}}P_l^{[m]} = -(l-|m|+1)(l-|m|+2)P_{l+1}^{[m]-1} \\ + (l+|m|)(l+|m|-1)P_{l-1}^{[m]-1} \end{aligned} \quad (4.3-9)$$

此式的证明将留作习题 4.

令 $x = \cos\theta$, 则 $(1-x^2)^{\frac{1}{2}} = \sin\theta$, 于是 (4.3-6), (4.3-8) 和

(4.3-9) 式可以写为

$$\sin \theta P_l^{(m)}(\cos \theta) = \frac{1}{2l+1} \{P_{l+1}^{(m)+1}(\cos \theta) - P_{l-1}^{(m)+1}(\cos \theta)\} \quad (4.3-10)$$

$$\cos \theta P_l^{(m)}(\cos \theta) = \frac{1}{2l+1} \{(l-|m|+1)P_{l+1}^{(m)}(\cos \theta) + (l+|m|)P_{l-1}^{(m)}(\cos \theta)\} \quad (4.3-11)$$

$$\sin \theta P_l^{(m)}(\cos \theta) = \frac{1}{2l+1} \{- (l-|m|+1)(l-|m|+2)P_{l+1}^{(m)-1}(\cos \theta) + (l+|m|) \times (l+|m|-1)P_{l-1}^{(m)-1}(\cos \theta)\} \quad (4.3-12)$$

这些递推公式在计算包含 $P_l^{(m)}$ 的积分时是很有用的。

3. 正交性

从 $P_l^{(m)}$ 所满足的微分方程 (4.3-4) 出发, 则

$$\frac{d}{dx} \left\{ (1-x^2) \frac{dP_l^{(m)}}{dx} \right\} + \left\{ l(l+1) - \frac{m^2}{1-x^2} \right\} P_l^{(m)} = 0$$

用 $P_{l'}^{(m)}$ 乘 (4.3-4) 式, 减去用 $P_l^{(m)}$ 乘 $P_{l'}^{(m)}$ 所满足的微分方程, 得

$$\begin{aligned} & P_{l'}^{(m)} \frac{d}{dx} \left\{ (1-x^2) \frac{dP_l^{(m)}}{dx} \right\} - P_l^{(m)} \frac{d}{dx} \left\{ (1-x^2) \frac{dP_{l'}^{(m)}}{dx} \right\} \\ &= \frac{d}{dx} \left\{ (1-x^2) \left[P_{l'}^{(m)} \frac{dP_l^{(m)}}{dx} - P_l^{(m)} \frac{dP_{l'}^{(m)}}{dx} \right] \right\} \\ &= \{l'(l'+1) - l(l+1)\} P_{l'}^{(m)} P_l^{(m)} \end{aligned}$$

如果我们将上式取从 -1 到 +1 的积分, 那么

$$\begin{aligned} & \{l'(l'+1) - l(l+1)\} \int_{-1}^{+1} P_{l'}^{(m)} P_l^{(m)} dx \\ &= \left[(1-x^2) \left\{ P_{l'}^{(m)} \frac{dP_l^{(m)}}{dx} - P_l^{(m)} \frac{dP_{l'}^{(m)}}{dx} \right\} \right]_{-1}^{+1} = 0 \end{aligned}$$

所以

$$\int_{-1}^{+1} P_{l'}^{(m)} P_l^{(m)} dx = 0 \quad (l \neq l') \quad (4.3-13)$$

4. 归一化

$$\begin{aligned}
 I &= \int_{-1}^{+1} [P_l^{(m)}]^2 dx = \int_{-1}^{+1} (1-x^2)^{|m|} \frac{d^{|m|} P_l}{dx^{|m|}} \frac{d^{|m|} P_l}{dx^{|m|}} dx \\
 &= \left[(1-x^2)^{|m|} \frac{d^{|m|} P_l}{dx^{|m|}} \frac{d^{|m|-1} P_l}{dx^{|m|-1}} \right]_{-1}^{+1} \\
 &\quad - \int_{-1}^{+1} \frac{d^{|m|-1} P_l}{dx^{|m|-1}} \frac{d}{dx} \left\{ (1-x^2)^{|m|} \frac{d^{|m|} P_l}{dx^{|m|}} \right\} dx
 \end{aligned} \tag{4.3-14}$$

由 Legendre 微分方程 [(4.2-6) 式]

$$(1-x^2)P_l'' - 2xP_l' + l(l+1)P_l = 0$$

对 x 微分上式 $|m|-1$ 次, 然后乘以 $(1-x^2)^{|m|-1}$, 得

$$\begin{aligned}
 (1-x^2)^{|m|} \frac{d^{|m|+1}}{dx^{|m|+1}} - 2|m|x(1-x^2)^{|m|-1} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_l \\
 + (l+|m|)(l-|m|+1)(1-x^2)^{|m|-1} \frac{d^{|m|-1}}{dx^{|m|-1}} P_l = 0 \\
 \frac{d}{dx} \left\{ (1-x^2)^{|m|} \frac{d^{|m|} P_l}{dx^{|m|}} \right\} \\
 = -(l+|m|)(l-|m|+1)(1-x^2)^{|m|-1} \frac{d^{|m|-1}}{dx^{|m|-1}} P_l
 \end{aligned}$$

代入 (4.3-14) 式, 得

$$\begin{aligned}
 I &= \int_{-1}^{+1} [P_l^{(m)}(x)]^2 dx \\
 &= (l+|m|)(l-|m|+1) \int_{-1}^{+1} (1-x^2)^{|m|-1} \left[\frac{d^{|m|-1}}{dx^{|m|-1}} P_l \right]^2 dx \\
 &= (l+|m|)(l-|m|+1) \int_{-1}^{+1} [P_l^{(m-1)}(x)]^2 dx \tag{4.3-15}
 \end{aligned}$$

重复上述过程, 最后得到

$$I = \int_{-1}^{+1} [P_l^{(m)}(x)]^2 dx = \frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!} \int_{-1}^{+1} [P_l(x)]^2 dx \tag{4.3-16}$$

将 (4.2-43) 式代入上式, 得

$$I = \int_{-1}^{+1} [P_l^{(m)}(x)]^2 dx = \frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!} \frac{2}{2l+1} = 1$$

所以归一化系数为

$$N = \frac{1}{\sqrt{I}} = \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} \quad (4.3-17)$$

即归一化的连带 Legendre 多项式为

$$\begin{aligned} \Theta_{l|m|} &= \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(x) \\ &= \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} (1-x^2)^{|m|/2} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} P_l(x) \end{aligned} \quad (4.3-18)$$

§4.4 Laguerre 多项式和连带 Laguerre 函数

1. 母函数展开式定义

变量 ρ 在 $0 \leq \rho < \infty$ 之间变化的 Laguerre 多项式 $L_r(\rho)$ 可借助母函数来定义, 即

$$U(\rho, u) \equiv \sum_{r=0}^{\infty} \frac{L_r(\rho)}{r!} u^r \equiv (1-u)^{-1} \exp\left(-\frac{\rho u}{1-u}\right) \quad (4.4-1)$$

对 u 取偏导数

$$\begin{aligned} \sum_r \frac{L_r(\rho)}{(r-1)!} u^{r-1} &= (1-u)^{-1} \exp\left(-\frac{\rho u}{1-u}\right) \\ &\times \left[-\frac{\rho}{1-u} - \frac{\rho u}{(1-u)^2} + \frac{1}{1-u} \right] \end{aligned}$$

或

$$(1-2u+u^2) \sum_r \frac{L_r(\rho)}{(r-1)!} u^{r-1} = (1-u-\rho) \sum_r \frac{L_r(\rho)}{r!} u^r \quad (4.4-2)$$

由此得递推公式

$$L_{r+1}(\rho) + (\rho - 1 - 2r)L_r(\rho) + r^2 L_{r-1}(\rho) = 0 \quad (4.4-3)$$

对 ρ 取 (4.4-1) 式两边的导数, 得

$$\sum_r \frac{L'_r(\rho)}{r!} u^r = -\frac{u}{1-u} \sum_r \frac{L_r(\rho)}{r!} u^r$$

或

$$L'_r(\rho) - rL'_{r-1}(\rho) + rL_{r-1}(\rho) = 0 \quad (4.4-4)$$

对 ρ 取导数并移项

$$L'_r(\rho) = r\{L'_{r-1}(\rho) - L'_{r-1}(\rho)\}$$

把 r 换作 $r+1$, 得

$$L''_{r+1}(\rho) = (r+1)\{L'_r(\rho) - L'_r(\rho)\} \quad (4.4-5)$$

把 (4.4-4) 式中的 r 换作 $(r+1)$

$$L'_{r+1}(\rho) = (r+1)\{L'_r(\rho) - L_r(\rho)\} \quad (4.4-6)$$

同理可得 $L'_{r+2}(\rho)$ 和 $L''_{r+2}(\rho)$ 的类似方程。在 (4.4-3) 中把 r 换作 $r+1$, 并对 ρ 取二次导数

$$\begin{aligned} L''_{r+2}(\rho) + (\rho - 3 - 2r)L''_{r+1}(\rho) + (r+1)^2 L'_r(\rho) \\ + 2L'_{r+1}(\rho) = 0 \end{aligned} \quad (4.4-7)$$

利用 (4.4-5), (4.4-6) 及类似的 L'_{r+2} 和 L''_{r+2} 方程, 可把 (4.4-7) 式化为只含 $L_r(\rho)$ 及其导数的方程。

$$\boxed{\rho L''_r(\rho) + (1-\rho)L'_r(\rho) + rL_r(\rho) = 0} \quad (4.4-8)$$

这就是 Laguerre 微分方程

2. 微分式定义

$$L_r(\rho) = e^\rho \frac{d^r}{d\rho^r} \rho^r e^{-\rho} \quad (4.4-9)$$

由 (4.4-1) 式可以证明 (4.4-9) 式[习题 5]。

3. 级数定义

用级数解法求解 Laguerre 微分方程, 令 $a_0 = (-1)^r r!$, 可得

$$L_r(\rho) = r! \left\{ 1 + \sum_{k=1}^r (-1)^k \frac{r!}{(r-k)!(k!)^2} \rho^k \right\} \quad (4.4-10)$$

4. 积分性质

Laguerre 多项式并不互相正交, 但函数 $\exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) L_r(\rho)$ 与

$\exp\left(-\frac{\rho}{2}\right) L_r(\rho)$, 当 $t \neq r$ 时, 是互相正交的, 现在证明如下:

考虑下列积分:

$$\int_0^{\infty} e^{-\rho} \rho^t L_r(\rho) d\rho = \int_0^{\infty} \rho^t \frac{d^r}{d\rho^r} (\rho^r e^{-\rho}) d\rho \quad (4.4-11)$$

分部积分上式 t 次

$$\int_0^{\infty} e^{-\rho} \rho^t L_r(\rho) d\rho = (-1)^t t! \int_0^{\infty} \frac{d^{r-t}}{d\rho^{r-t}} (\rho^r e^{-\rho}) d\rho$$

如 $t < r$, 则

$$\int_0^{\infty} e^{-\rho} \rho^t L_r(\rho) d\rho = (-1)^t t! \left[\frac{d^{r-t-1}}{d\rho^{r-t-1}} (\rho^r e^{-\rho}) \right]_0 = 0$$

如 $t = r$, 则

$$\int_0^{\infty} e^{-\rho} \rho^r L_r(\rho) d\rho = (-1)^r r! \int_0^{\infty} \rho^r e^{-\rho} d\rho = (-1)^r (r!)^2$$

因为 $L_t(\rho)$ 是 ρ 的 t 阶多项式, 所以

$$\int_0^{\infty} e^{-\rho} L_t(\rho) L_r(\rho) d\rho = 0 \quad (t < r)$$

因 t 与 r 可以互换

$$\boxed{\int_0^{\infty} e^{-\rho} L_t(\rho) L_r(\rho) d\rho = 0 \quad (t \neq r)} \quad (4.4-12)$$

当 $t = r$ 时, $L_r(\rho)$ 的最高次幂是 $(-1)^r \rho^r$, 所以

$$\boxed{\int_0^{\infty} e^{-\rho} [L_r(\rho)]^2 d\rho = (-1)^r \int_0^{\infty} e^{-\rho} \rho^r L_r(\rho) d\rho = (r!)^2} \quad (4.4-13)$$

所以 Laguerre 函数 $\frac{1}{r!} e^{-\rho/2} L_r(\rho)$ 组成一个正交归一集合 (orthonormal set).

5. 连带 Laguerre 多项式和连带 Laguerre 函数

第 r 次 Laguerre 多项式的第 s 阶导数, 称为 $r-s$ 次 s 阶的连带 Laguerre 多项式

$$L_r'(\rho) \equiv \frac{d'}{d\rho^s} L_r(\rho) \quad (4.4-14)$$

对 (4.4-8) 式取导数, 可得 $L_r'(\rho)$ 所满足的微分方程为

$$\rho L_r''(\rho) + (s+1-\rho)L_r'(\rho) + (r-s)L_r'(\rho) = 0 \quad (4.4-15)$$

如果我们用 $n+l$ 代替 r , 用 $2l+1$ 代替 s , 则方程 (4.4-15) 变成

$$\begin{aligned} \rho L_{n+l}^{2l+1}''(\rho) + \{2(l+1)-\rho\}L_{n+l}^{2l+1}'(\rho) \\ + (n-l-1)L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = 0 \end{aligned} \quad (4.4-16)$$

比较 (4.4-16) 与 (4.1-72) 两式可见, 在令 $L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = L$ 以及参数 λ 用其本征值 n [(4.1-74) 式] 代替后, 就完全一样了。因而氢原子的 R 方程之解为 [(4.1-75) 式]

$$R_{nl}(r) = N \exp(-\rho/2) \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho), \rho = 2\alpha r \quad (4.4-17)$$

这些函数称为连带 Laguerre 函数, N 为待定的归一化系数。

6. 连带 Laguerre 多项式的母函数展开式定义

从 (4.4-1) 式容易证明, s 阶的连带 Laguerre 多项式的母函数为

$$U_s(\rho, u) \equiv \sum_{r=s}^{\infty} \frac{L_r^s(\rho)}{r!} u^r \equiv (-1)^s (1-u)^{-(s+1)} \exp\left(-\frac{\rho u}{1-u}\right) u^s \quad (4.4-18)$$

7. 连带 Laguerre 多项式的级数定义

$$L_{n+l}^{2l+1}(\rho) = \sum_{k=0}^{n-l-1} (-1)^{k+1} \frac{\{(n+l)!\}^2}{(n-l-1-k)!(2l+1+k)!k!} \rho^k \quad (4.4-19)$$

8. 连带 Laguerre 函数的积分性质

求连带 Laguerre 函数的积分, 最好从母函数出发。为此, 除已有 (4.4-18) 式外, 再令

$$V_s(\rho, v) \equiv \sum_{t=s}^{\infty} \frac{L_t^s(\rho)}{t!} v^t \equiv (-1)^s (1-v)^{-(s+1)} \exp\left(-\frac{\rho v}{1-v}\right) v^s$$

(4.4-20)

取(4.4-18)和(4.4-20)两式的乘积,并引入因子 $e^{-\rho}\rho^{s+1}$,然后再取积分得

$$\begin{aligned}
 & \int_0^\infty e^{-\rho}\rho^{s+1}U_s(\rho,u)V_s(\rho,v)d\rho \\
 &= \sum_{r,s} \frac{u^r v^s}{r!s!} \int_0^\infty e^{-\rho}\rho^{s+1}L_r^s(\rho)L_s^s(\rho)d\rho \\
 &= \frac{(uv)^s}{(1-u)^{s+1}(1-v)^{s+1}} \int_0^\infty \rho^{s+1} \exp\left\{-\rho\left(1+\frac{u}{1-u}+\frac{v}{1-v}\right)\right\}d\rho \\
 &= \frac{(s+1)!(uv)^s(1-u)(1-v)}{(1-uv)^{s+2}} \\
 &= (s+1)!(1-u-v+uv) \sum_{k=0}^\infty \frac{(s+k+1)!}{k!(s+1)!} (uv)^{s+k}
 \end{aligned} \tag{4.4-21}$$

在上式中我们已用二项定理将 $(1-uv)^{-(s+2)}$ 展开了,此外还用了下列定积分值

$$\begin{aligned}
 & \int_0^\infty \rho^{s+1} \exp(-a\rho)d\rho = \frac{(s+1)!}{a^{s+2}} \\
 & a = \left(1 + \frac{u}{1-u} + \frac{v}{1-v}\right) = \frac{1-uv}{(1-u)(1-v)}
 \end{aligned} \tag{4.4-22}$$

我们要找的积分是展开式中乘上 $(r!)^2$ 的 $(uv)^r$ 的系数,它等于

$$\begin{aligned}
 & (r!)^2(s+1)! \left\{ \frac{(r+1)!}{(r-s)!(s+1)!} + \frac{r!}{(r-s-1)!(s+1)!} \right\} \\
 &= \frac{(r!)^3(2r-s+1)}{(r-s)!} \\
 &= \int_0^\infty e^{-\rho}\rho^{s+1} [L_r^s(\rho)]^2 d\rho
 \end{aligned} \tag{4.4-23}$$

令 $r = n + l, s = 2l + 1$ 代入(4.4-23)式,得

$$\int_0^\infty e^{-\rho}\rho^{2l} [L_{n+l}^{2l+1}(\rho)]^2 \rho^2 d\rho = \frac{2n[(n+l)!]^3}{(n-l-1)!} \tag{4.4-24}$$

所以,氢原子的波函数的归一化径向函数为

$$R_{nl}(r) = -\sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} e^{-\rho/2} \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \quad (4.4-25)$$

其中

$$\rho = 2\alpha r = \frac{2\mu Z e^2}{n\hbar^2} r = \frac{2Z}{na_0} r \quad (4.4-26)$$

§ 4.5 类氢原子的波函数

1. 类氢原子的波函数

以上分别求得 Φ , Θ 和 R 后, 现在可以合并起来得到类氢原子的定态的波函数

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\phi) \quad (4.5-1)$$

其中

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\phi) \quad (4.5-2)$$

$$\Theta_{lm}(\theta) = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} P_{l}^{|m|}(\cos\theta) \quad (4.5-3)$$

(这里, 按照 Condon-Shortley 位相规约, 引进相因子 $(-1)^{\frac{m+|m|}{2}}$)
和

$$R_{nl}(r) = -\sqrt{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3}} \exp(-\rho/2) \rho^l L_{n+l}^{2l+1}(\rho) \quad (4.5-4)$$

式中

$$\rho = \frac{2Z}{na_0} r \quad (4.5-5)$$

和

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} = 0.529 \text{ \AA} \quad (4.5-6)$$

在旧量子论中 a_0 被解释为氢原子中最小轨道的半径, 称为 Bohr 半径。

这里写出的波函数是正交归一的, 即

$$\int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \psi_{nlm}^* \psi_{n'l'm'} r^2 \sin\theta d\phi d\theta dr = \delta_{nn'} \delta_{ll'} \delta_{mm'} \quad (4.5-7)$$

此外 R , Θ , Φ 函数也是正交归一的, 即

$$\left. \begin{aligned} \int_0^{2\pi} \Phi_m^* \Phi_{m'} d\phi &= \delta_{mm'} \\ \int_0^\pi \Theta_{lm} \Theta_{l'm'} \sin \theta d\theta &= \delta_{ll'} \\ \int_0^\infty R_{nl} R_{n'l} r^2 dr &= \delta_{nn'} \end{aligned} \right\} \quad (4.5-8)$$

量子数 n, l, m , 应采取下列数值:

$$\left. \begin{aligned} n &= 1, 2, 3, 4, \dots \\ l &= 0, 1, 2, 3, \dots, n-1 \\ m &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \end{aligned} \right\} \quad (4.5-9)$$

通常我们用符号 s, p, d, f, g, h, \dots 来依次代表 $l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$, 所以 $n = 2, l = 0$ 的状态可以写为 ϕ_{2s} ; $n = 3, l = 2$ 的状态可以写为 ϕ_{3d} , 余类推.

波函数的角度部分 $\Phi_m(\phi)$ 与 $\Theta_{lm}(\theta)$ 的乘积以 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 表示之, 即

$$\begin{aligned} Y_{lm}(\theta, \phi) &= \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\phi) \\ &= (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta) \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\phi) \\ &= NP_l^{|m|}(\cos \theta) \exp(im\phi) \end{aligned} \quad (4.5-10)$$

上式中把归一化系数合并为 N , 即

$$N = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{4\pi(l+|m|)!}} \quad (4.5-11)$$

Y_{lm} 称为归一化球面谐函数 (normalized spherical harmonics).

在量子化学中波函数的角度部分经常用实球函数的形式, 有时也用直角坐标 x, y, z 表示,

$$\left. \begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned} \right\} \quad (4.5-12)$$

例如

$$Y_{2,\pm 1} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \cos \phi = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xz}{r^2}$$

表 4.5-1, 4.5-2 和 4.5-3 列出前几个 Φ_m , Θ_{lm} 和 Y_{lm} 函数.

表 4.5-1 函数 $\Phi_m(\phi)$

$\Phi_0(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$	或	$\Phi_0'(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
$\Phi_1(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi}$	或	$\Phi_{1\cos}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos \phi$
$\Phi_{-1}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi}$	或	$\Phi_{1\sin}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin \phi$
$\Phi_2(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i2\phi}$	或	$\Phi_{2\cos}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos 2\phi$
$\Phi_{-2}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i2\phi}$	或	$\Phi_{2\sin}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \sin 2\phi$

表 4.5-2 连带 Legendre 函数 $\Theta_{lm}(\theta)$ $l = 0, s$ 轨道

$$\Theta_{00}(\theta) = \frac{\sqrt{2}}{2}$$

 $l = 1, p$ 轨道

$$\Theta_{10}(\theta) = \frac{\sqrt{6}}{2} \cos \theta$$

$$\Theta_{1\pm 1}(\theta) = \mp \frac{\sqrt{3}}{2} \sin \theta$$

 $l = 2, d$ 轨道

$$\Theta_{20}(\theta) = \frac{\sqrt{10}}{4} (3 \cos^2 \theta - 1)$$

$$\Theta_{2\pm 1}(\theta) = \mp \frac{\sqrt{15}}{2} \sin \theta \cos \theta$$

$$\Theta_{2\pm 2}(\theta) = \frac{\sqrt{15}}{4} \sin^2 \theta$$

 $l = 3, f$ 轨道

$$\Theta_{30}(\theta) = \frac{3\sqrt{14}}{4} \left(\frac{5}{3} \cos^3 \theta - \cos \theta \right)$$

$$\Theta_{3\pm 1}(\theta) = \mp \frac{\sqrt{42}}{8} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1)$$

$$\Theta_{3\pm 2}(\theta) = \frac{\sqrt{105}}{4} \sin^2 \theta \cos \theta$$

$$\Theta_{3\pm 3}(\theta) = \mp \frac{\sqrt{70}}{8} \sin^3 \theta$$

表 4.5-3 波函数的角度部分 Y_{lm}

$$Y_{00} = s = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{10} = p_z = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{z}{r}$$

$$Y_{1,\pm 1} = \begin{cases} p_x = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{x}{r} \\ p_y = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \frac{y}{r} \end{cases}$$

$$Y_{20} = d_{z^2} = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3 \cos^2 \theta - 1) = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} \frac{1}{r^2} (3z^2 - r^2)$$

$$Y_{2,\pm 1} = \begin{cases} d_{xz} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \cos \phi = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xz}{r^2} \\ d_{yz} = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \sin \theta \cos \theta \sin \phi = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{yz}{r^2} \end{cases}$$

$$Y_{2,\pm 2} = \begin{cases} d_{xy} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \sin 2\phi = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{xy}{r^2} \\ d_{x^2-y^2} = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \sin^2 \theta \cos 2\phi = \sqrt{\frac{15}{16\pi}} \frac{x^2 - y^2}{r^2} \end{cases}$$

$$Y_{30} = f_{z^3} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{7}{\pi}} (5 \cos^3 \theta - 3 \cos \theta) = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{7}{\pi}} \frac{z}{r^3} (5z^2 - 3r^2)$$

$$Y_{3,\pm 1} = \begin{cases} f_{xz^2} = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{42}{\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) \cos \phi = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{42}{\pi}} \frac{x(5x^2 - r^2)}{r^3} \\ f_{yz^2} = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{42}{\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) \sin \phi = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{42}{\pi}} \frac{y(5x^2 - r^2)}{r^3} \end{cases}$$

$$Y_{3,\pm 2} = \begin{cases} f_{x(x^2-y^2)} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta \cos 2\phi = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{\pi}} \frac{x(x^2 - y^2)}{r^3} \\ f_{xy^2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta \sin 2\phi = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{105}{\pi}} \frac{zxy}{r^3} \end{cases}$$

$$Y_{3,\pm 3} = \begin{cases} f_{x(x^2-3y^2)} = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{70}{\pi}} \sin^3 \theta \cos 3\phi = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{70}{\pi}} \frac{x}{r^3} (x^2 - 3y^2) \\ f_{y(3x^2-y^2)} = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{70}{\pi}} \sin 3\theta \sin 3\phi = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{70}{\pi}} \frac{y}{r^3} (3x^2 - y^2) \end{cases}$$

表 4.5-4 类氢原子的径向波函数 $R_{nl}(r)$

$n = 1, K \text{ 层}$	$\rho = 2Zr/na_0$
$l = 0, 1s, R_{10}(r) = (Z/a_0)^{3/2} \cdot 2e^{-\rho/2}$	
$n = 2, L \text{ 层}$	
$l = 0, 2s, R_{20}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{2\sqrt{2}} (2 - \rho)e^{-\rho/2}$	
$l = 1, 2p, R_{21}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{2\sqrt{6}} \rho e^{-\rho/2}$	
$n = 3, M \text{ 层}$	
$l = 0, 3s, R_{30}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{9\sqrt{3}} (6 - 6\rho + \rho^2)e^{-\rho/3}$	
$l = 1, 3p, R_{31}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{9\sqrt{6}} (4 - \rho)\rho e^{-\rho/3}$	
$l = 2, 3d, R_{32}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{9\sqrt{30}} \rho^2 e^{-\rho/3}$	
$n = 4, N \text{ 层}$	
$l = 0, 4s, R_{40}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{96} (24 - 36\rho + 12\rho^2 - \rho^3)e^{-\rho/4}$	
$l = 1, 4p, R_{41}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{32\sqrt{15}} (20 - 10\rho + \rho^2)\rho e^{-\rho/4}$	
$l = 2, 4d, R_{42}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{96\sqrt{5}} (6 - \rho)\rho^2 e^{-\rho/4}$	
$l = 3, 4f, R_{43}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{96\sqrt{35}} \rho^3 e^{-\rho/4}$	
$n = 5, O \text{ 层}$	
$l = 0, 5s, R_{50}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{300\sqrt{5}} (120 - 240\rho + 120\rho^2 - 20\rho^3 + \rho^4)e^{-\rho/5}$	
$l = 1, 5p, R_{51}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{150\sqrt{30}} (120 - 90\rho + 18\rho^2 - \rho^3)\rho e^{-\rho/5}$	
$l = 2, 5d, R_{52}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{150\sqrt{70}} (42 - 14\rho + \rho^2)\rho^2 e^{-\rho/5}$	
$l = 3, 5f, R_{53}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{300\sqrt{70}} (8 - \rho)\rho^3 e^{-\rho/5}$	
$l = 4, 5g, R_{54}(r) = \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{900\sqrt{70}} \rho^4 e^{-\rho/5}$	
$n = 6, P \text{ 层}$	

表 4.5-4 (续)

$$\begin{aligned}
l=0, 6s, R_{60}(r) &= \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{2160\sqrt{6}} (720 - 1800\rho + 1200\rho^2 \\
&\quad - 300\rho^3 + 30\rho^4 - \rho^5)e^{-\rho/2} \\
l=1, 6p, R_{61}(r) &= \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{432\sqrt{210}} (840 - 840\rho + 252\rho^2 \\
&\quad - 28\rho^3 + \rho^4)\rho e^{-\rho/2} \\
l=2, 6d, R_{62}(r) &= \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{864\sqrt{105}} (336 - 168\rho + 24\rho^2 \\
&\quad - \rho^3)\rho^2 e^{-\rho/2} \\
l=3, 6f, R_{63}(r) &= \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{2592\sqrt{35}} (72 - 18\rho + \rho^2)\rho^3 e^{-\rho/2} \\
l=4, 6g, R_{64}(r) &= \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{12960\sqrt{7}} (10 - \rho)\rho^4 e^{-\rho/2} \\
l=5, 6h, R_{65}(r) &= \frac{(Z/a_0)^{3/2}}{12960\sqrt{77}} \rho^5 e^{-\rho/2}
\end{aligned}$$

表 4.5-5 类氢原子的波函数 $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ $\sigma = \frac{n}{2} \rho = Zr/a_0$

$$\begin{aligned}
n=1, l=0, m=0, \psi_{100} &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\sigma} \\
n=2, l=0, m=0, \psi_{200} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2 - \sigma)e^{-\sigma/2} \\
n=2, l=1, m=0, \psi_{210} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \cos \theta \\
n=2, l=1, m=\pm 1, \psi_{21\pm 1} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \sin \theta \cos \phi \\
&\quad \psi_{21\mp 1} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma e^{-\sigma/2} \sin \theta \sin \phi \\
n=3, l=0, m=0, \psi_{300} &= \frac{1}{81\sqrt{3\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (27 - 18\sigma + 2\sigma^2)e^{-\sigma/3} \\
n=3, l=1, m=0, \psi_{310} &= \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6 - \sigma)\sigma e^{-\sigma/3} \cos \theta \\
n=3, l=1, m=\pm 1, \psi_{31\pm 1} &= \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6 - \sigma)\sigma e^{-\sigma/3} \sin \theta \cos \phi
\end{aligned}$$

表 4.5-5 (续)

$\psi_{3p_y} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6-\sigma)\sigma e^{-\sigma/3} \sin\theta \sin\phi$
$n=3, l=2, m=0, \psi_{3d_{x^2}} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} (3\cos^2\theta - 1)$
$n=3, l=2, m=\pm 1, \psi_{3d_{xz}} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin\theta \cos\theta \cos\phi$
$\psi_{3d_{yz}} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin\theta \cos\theta \sin\phi$
$n=3, l=2, m=\pm 2, \psi_{3d_{x^2-y^2}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin^2\theta \cos 2\phi$
$\psi_{3d_{xy}} = \frac{1}{81\sqrt{2\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \sigma^2 e^{-\sigma/3} \sin^2\theta \sin 2\phi$

2. 氢原子的基态

类氢原子处于基态的性质,由波函数

$$\psi_{100} = \psi_{1s} = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} \exp(-Zr/a_0) \quad (4.5-13)$$

决定。波函数的物理解释要求

$$\psi^* \psi = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} \exp(-2Zr/a_0) \quad (4.5-14)$$

表示电子出现的几率密度。因为这个表示式与 θ 及 ϕ 无关,所以处于基态的氢原子是球状对称的,电子出现在体积元

$$d\tau = r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi$$

中的几率是

$$\psi^* \psi d\tau = \frac{Z^3}{\pi a_0^3} \exp(-2Zr/a_0) r^2 dr \sin\theta d\theta d\phi$$

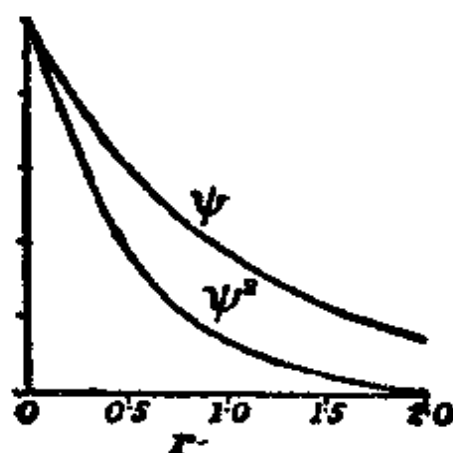
对 θ 和 ϕ 取积分,我们得表示式

$$D(r)dr = \frac{4Z^3}{a_0^3} r^2 \exp(-2r/a_0) dr = 4\pi r^2 \psi^* \psi dr$$

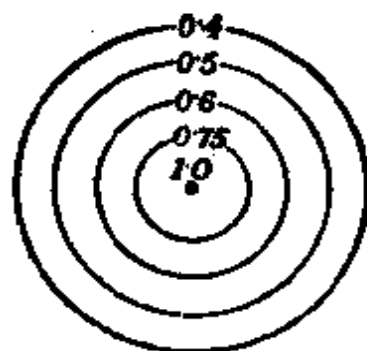
$$D(r) = 4\pi r^2 \psi^* \psi = r^2 R^2$$

$D(r)dr$ 表示电子处在离原子核 r 到 $r + dr$ 之间的几率， D 称为径向分布函数。

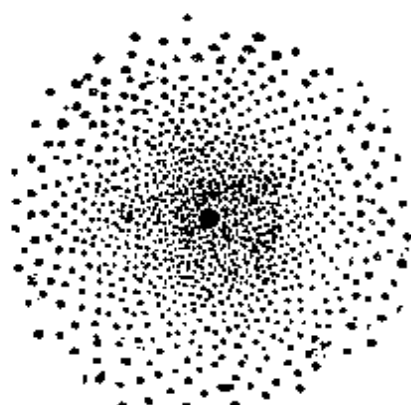
图 4.5-1 画出表示电子几率分布的几种方法，例如：(1) 状态函数 ψ 与 r 的对画图[图 4.5-1(a)]，(2) 几率密度 ψ^2 与 r 对画图[图 4.5-1(a)]，(3) 等密度面图，在等密度面上各点的 ψ^2 都相等，对于氢原子的基态来说，等密度面是一系列同心的球面，如图 4.5-1(b) 所示，图中每一球面上的数字表示几率密度的相对大小(最大的几率密度作为1)，(4) 用小黑点表示电子的几率分布，如图 4.5-1(c) 所示，小黑点多的地方表示几率密度大。这种小黑点的分布通常叫做“电子云”，因此电子的几率密度也叫做“电子云密



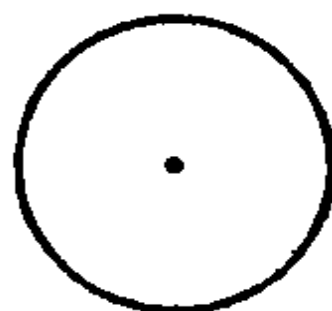
(a) ψ 和 ψ^2 与 r 的对画图



(b) 等密度面图



(c) 电子云



(d) 界面图

图 4.5-1 表示电子几率分布的几种方法

度”，(5) 电子云的界面图，电子云的一面是一等密度面，发现电子在此界面以外的几率很小(例如 10%)，在界面以内的几率则很大(例如 90%)，通常认为在界面以外发现电子的几率可以忽略不计[图 4.5-1 (d)]，如果 ψ 已知，又假定发现电子在界面内的几率是 90%，则界面半径 R 可由下列方程求得

$$\int_0^R 4\pi r^2 \psi^2 dr = 0.9$$

(6) D 与 r 的对画图(图 4.5-2)。

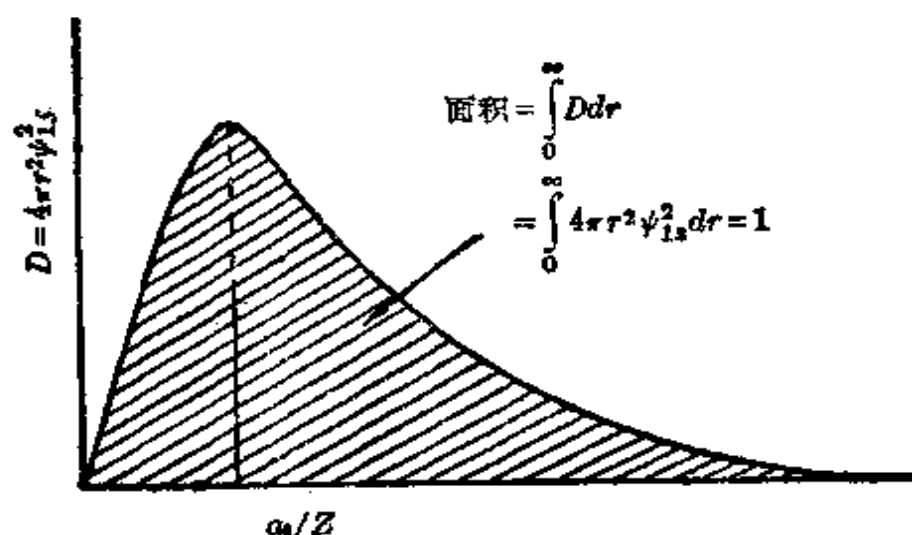


图 4.5-2 $1s$ 电子云的径向分布图

3. 径向分布

氢原子的各种波函数的径向分布有几种表示方法：(1) ψ 的径向部分 R 对 r 作图如图 4.5-3。(2) R^2 对 r 作图。(3) 径向分布函数 $D = r^2 R^2$ 对 r 作图如图 4.5-4。这种图称为电子云的径向分布图。图中曲线最高点的位置是 D 最大的球壳。曲线高峰的数目等于 $n - l$ 。在两个高峰之间函数有一个零点，以零点的 r 为半径可作一球面，在此球面上电子云密度等于零，称为节面。节面的数目等于 $n - l - 1$ ，例如， $3s$ 有 $3 - 0 - 1 = 2$ 个节面， $3p$ 有 $3 - 1 - 1 = 1$ 个节面。

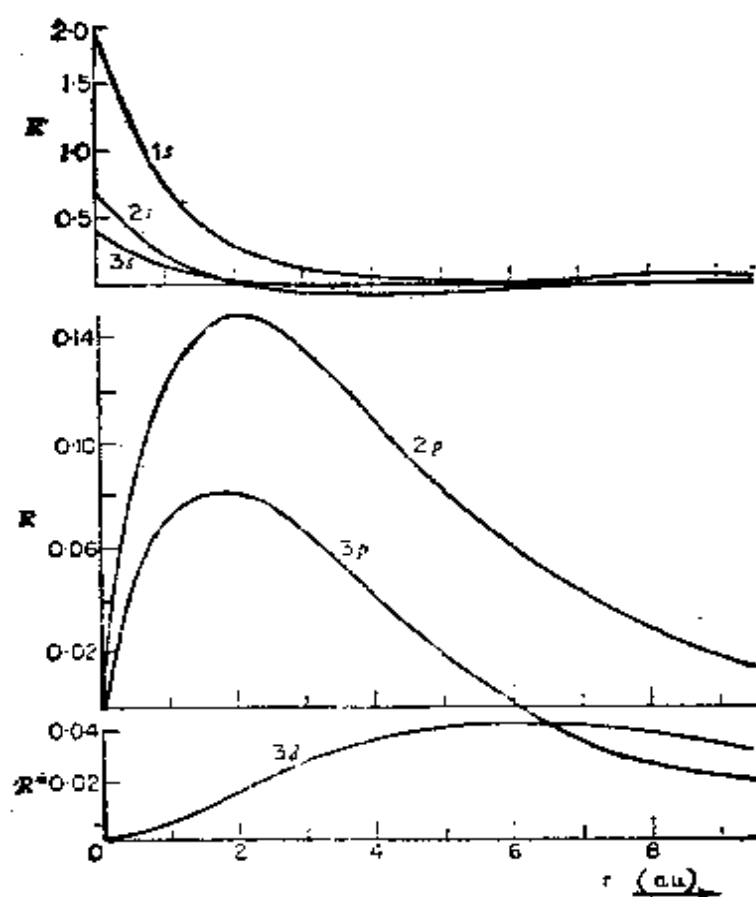


图 4.5-3 氢原子波函数的径向部分

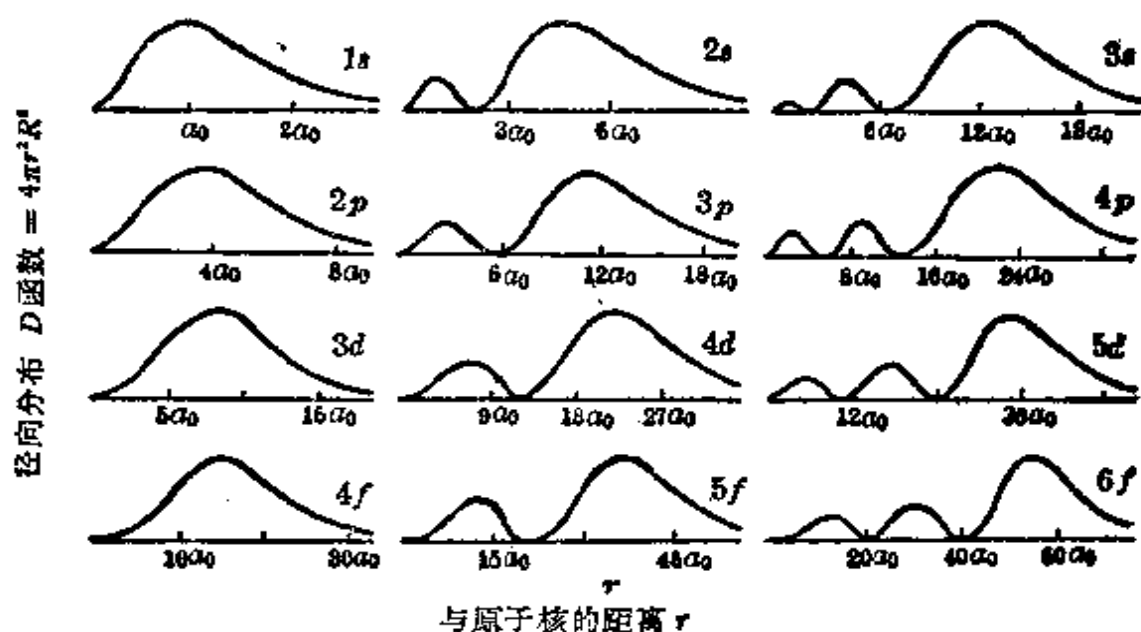


图 4.5-4 电子云的径向分布图

4. 角度分布

在波函数 $\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ 中 $R(r)$ 是径向部分, $\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ 是角度部分, 以 Y 表示之, 即

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$$

描写角度分布可用立体极坐标图。先定一原点与 z 轴, 从原点引一直线, 方向为 (θ, ϕ) , 长度为 $[Y(\theta, \phi)]^2$ 。所有直线的端点在空间形成一曲面, 从曲面的形状可以看出 Y^2 随角度而变化的情形。

图 (4.5-5) 画出 $s, p_x, p_y, p_z, d_{xz}, d_{x^2-y^2}$ 状态的角度分布图

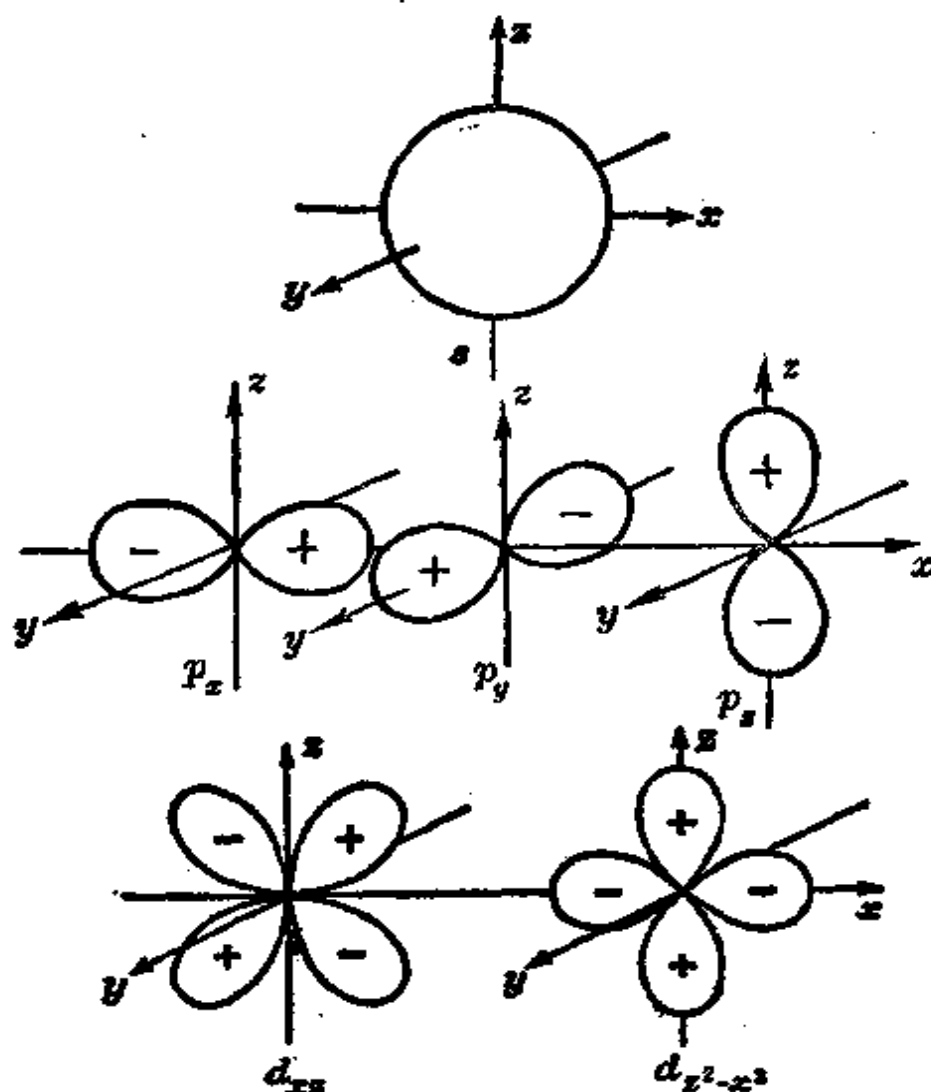


图 4.5-5 电子云的角度分布的球极坐标图

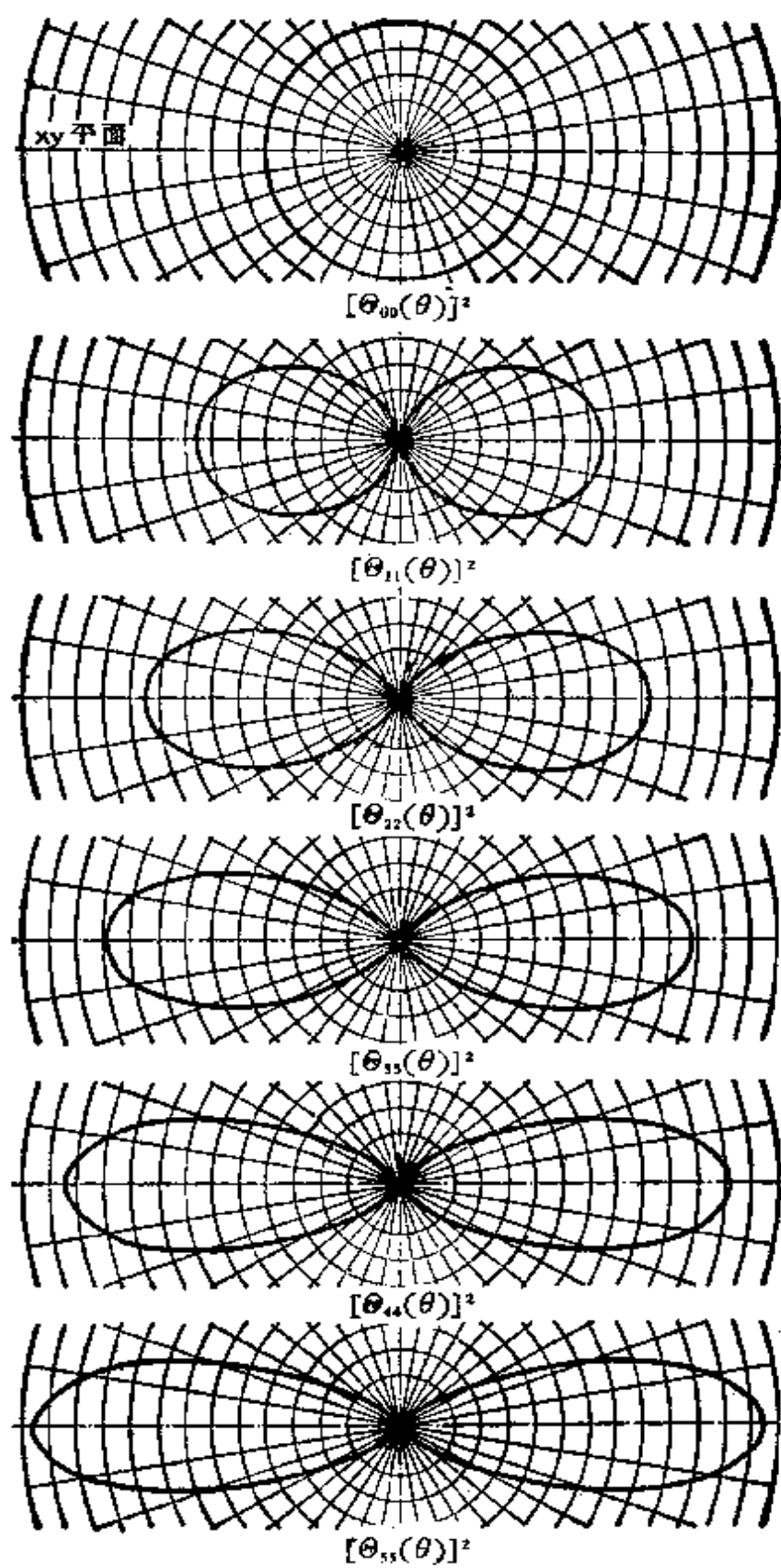


图 4.5-6

图中 \pm 号表示 Y 的符号。这种在 Y^2 的极坐标图上表示 Y 的符号的方法以后常要用到。 s 状态的角度分布是球形对称的,在每个球壳内几率密度完全相等。 p_z 状态的角度分布图是在 xy 平面上下两个冬瓜形, xy 平面是它的节面, p_x 、 p_y 和 p_z 相似只是对称轴不同而已。 d_{xz} 的角度分布有四个极大值,在方向

$$\begin{cases} \theta = 45^\circ \\ \phi = 0^\circ \end{cases} \quad \begin{cases} \theta = 45^\circ \\ \phi = 180^\circ \end{cases} \quad \begin{cases} \theta = 135^\circ \\ \phi = 0^\circ \end{cases} \quad \begin{cases} \theta = 135^\circ \\ \phi = 180^\circ \end{cases}$$

处,它有两个节面,即 xy 平面和 yz 平面。一般而言,角度分布的节面数等于角量子数 l 。所以主量子数为 n ,角量子数为 l 的状态共有 $n-1$ 个节面,其中 l 个是平面,其余是球面。

图 4.5-6 绘出 Θ_{00}^2 , Θ_{11}^2 , Θ_{22}^2 , Θ_{33}^2 , Θ_{44}^2 和 Θ_{55}^2 的平面极坐标图,其中向径 ρ 的长度等于 Θ_{lm}^2 。图 4.5-7 绘出 f 态($l=3$, $m=0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$)的 Θ_{lm}^2 对 θ 的极坐标图。图 4.5-8 是七个 f 电子云的立体极坐标图的模型的照片。

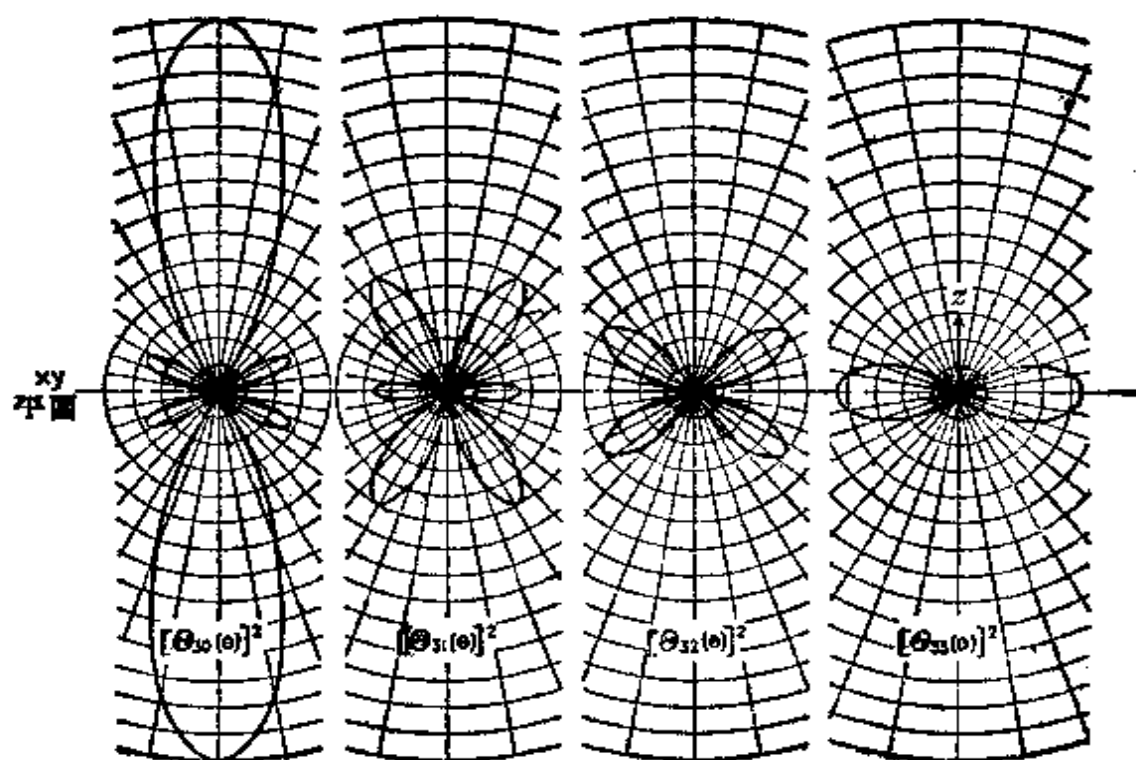


图 4.5-7

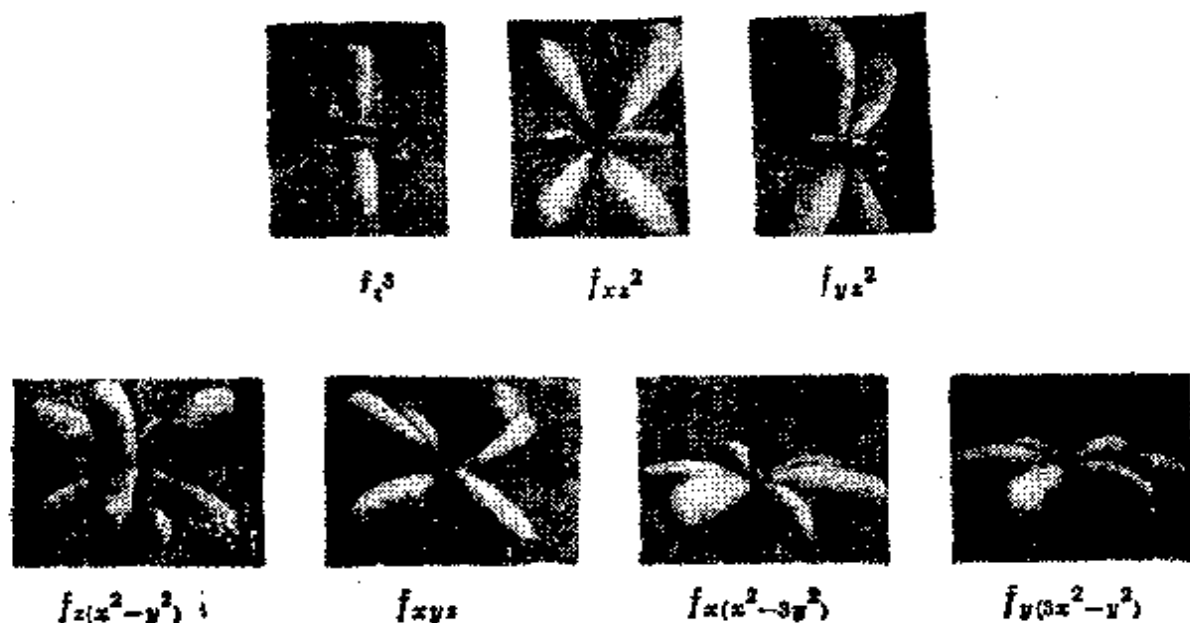


图 4.5-8 f 电子云的空间分布图

5. 电子云的空间分布

电子云的空间分布可用等密度面的方法表示。现在举 $2p_z$ 电子云为例, 详细说明等密度面的作法。由表 4.5-5 知氢原子的 $2p_z$ 状态函数为

$$\begin{aligned}\phi_{2p_z} &= \frac{1}{4\sqrt{2\pi a_0^3}} \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \cos\theta \\ &= c \left(\frac{r}{a_0}\right) e^{-r/2a_0} \cos\theta\end{aligned}\quad (4.5-15)$$

相应的几率密度 ρ 等于

$$\rho(r, \theta) = \phi_{2p_z}^2 = c^2 \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/a_0} \cos^2\theta \quad (4.5-16)$$

如 r 相等, 则当 $\theta = 0^\circ$ 时, ρ 为最大, 以 ρ_0 表示之, 即

$$\rho(r, \theta = 0^\circ) = \rho_0 = c^2 \left(\frac{r}{a_0}\right)^2 e^{-r/a_0} \quad (4.5-17)$$

当 θ 等于其它数值时, ρ 的变化如表 4.5-6 所示,

表4.5-6 几率密度 ρ 随 θ 的变化

θ	$\cos \theta$	$\rho(r, \theta)$
$0^\circ, 180^\circ$	± 1	$\rho = \rho_0$
$30^\circ, 150^\circ$	$\pm \sqrt{3}/2$	$\rho = 3\rho_0/4$
$45^\circ, 135^\circ$	$\pm \sqrt{2}/2$	$\rho = \rho_0/2$
$60^\circ, 120^\circ$	$\pm 1/2$	$\rho = \rho_0/4$
90°	0	$\rho = 0$

现在讨论 ρ_0 随 r 的变化。微分 (4.5-17) 式

$$\frac{d\rho_0}{dr} = \left(\frac{c}{a_0}\right)^2 \frac{d}{dr} (r^2 e^{-r/a_0}) = 0$$

或

$$r^2 e^{-r/a_0} \left(-\frac{1}{a_0} + \frac{2}{r}\right) = 0$$

或

$$r = 2a_0$$

所以, 当 $r = 2a_0$ 时, ρ_0 值为极大, 以 ρ_m 表示之

$$\rho_m = \rho_0(r = 2a_0) = 4c^2 e^{-2} \quad (4.5-18)$$

当 r 等于其他数值时, ρ_0 的变化可由 (4.5-17) 式计算, 结果列下表 4.5-7。

表 4.5-7 ρ_0 随 r 的变化

r	ρ_0	ρ_0/ρ_m
0	0	0
$0.5a_0$	$0.25c^2 e^{-0.5}$	$(1/16)e^{1.5} = 0.2801$
a_0	$c^2 e^{-1}$	$(1/4)e = 0.6796$
$1.5a_0$	$2.25c^2 e^{-1.5}$	$(2.25/4)e^{0.5} = 0.9274$
$2.0a_0$	$4c^2 e^{-2}$	1.000
$2.5a_0$	$6.25c^2 e^{-2.5}$	$(6.25/4)e^{-0.5} = 0.9477$
$3a_0$	$9c^2 e^{-3}$	$(9/4)e^{-1} = 0.8277$
$4a_0$	$16c^2 e^{-4}$	$4e^{-2} = 0.5413$
$5a_0$	$25c^2 e^{-5}$	$(25/4)e^{-3} = 0.3112$
$6a_0$	$36c^2 e^{-6}$	$9e^{-4} = 0.1648$
$7a_0$	$49c^2 e^{-7}$	$(49/4)e^{-5} = 0.0825$
$8a_0$	$64c^2 e^{-8}$	$16e^{-6} = 0.0397$

利用表 4.5-6 和表 4.5-7 可以绘出在不同 θ 角的几率密度 ρ 对 r 的曲线如图 4.5-9.

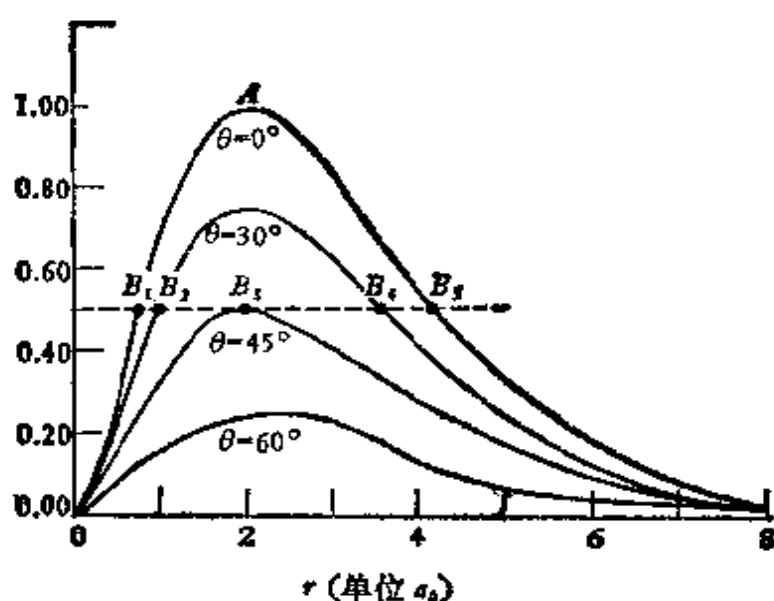


图 4.5-9 $2p_z$ 电子云在不同角度的几率密度随 r 变化的曲线

有了上述准备工作后,现在可以作等密度面了. 图 4.5-10 为 $x-z$ 平面, 图中作出 $r = 2a_0, 4a_0, 6a_0, 8a_0$ 等圆, 又作出 $\theta = 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 120^\circ, 135^\circ, 150^\circ$ 等直线. 以 $\theta = 30^\circ$ 的极坐标线绕 z 轴旋转一周, 即得 $\theta = 30^\circ$ 的圆锥面, 余类推. 这样就可由极坐标表示空间各点的位置. 例如 A 点表示 $r = 2a_0, \theta = 0^\circ$, 由图 4.5-9 读得 $\rho = \rho_m$. 在图 4.5-9 中作

$$\rho = 0.50\rho_m \quad (\text{即 } \rho/\rho_m = 0.50)$$

的横线. 此线与 ρ 曲线交于 B_1 至 B_5 各点, 其坐标可由图中读出如下:

$$\begin{aligned} B_1 \begin{cases} \theta = 0^\circ \\ r = 0.75a_0 \end{cases} & B_2 \begin{cases} \theta = 30^\circ \\ r = 0.98a_0 \end{cases} & B_3 \begin{cases} \theta = 45^\circ \\ r = 2a_0 \end{cases} \\ B_4 \begin{cases} \theta = 30^\circ \\ r = 3.55a_0 \end{cases} & B_5 \begin{cases} \theta = 0^\circ \\ r = 4.20a_0 \end{cases} \end{aligned}$$

根据这些坐标可在图 4.5-10 中绘出 B_1-B_5 各点, 连接这些点即得 $\rho = 0.50\rho_m$ 的等密度线 $B_1-B_2-B_3-B_4-B_5$, 将此线绕 z 轴旋转一周, 即得等密度面(因 ρ 与 ϕ 无关, 故可绕 z 轴旋转). 用同样

方法可作 $\rho = 0.1\rho_m$ 等密度线以及其它等密度线。在 $\theta = 90^\circ$ 的平面(即 $x-y$ 平面)上, $\rho = 0$, 特称节面。 $2p_x$ 和 $2p_y$ 的电子云的等密度面与图 4.5-10 完全相似, 只要把 z 轴换成相应的 x 轴或 y 轴即可。

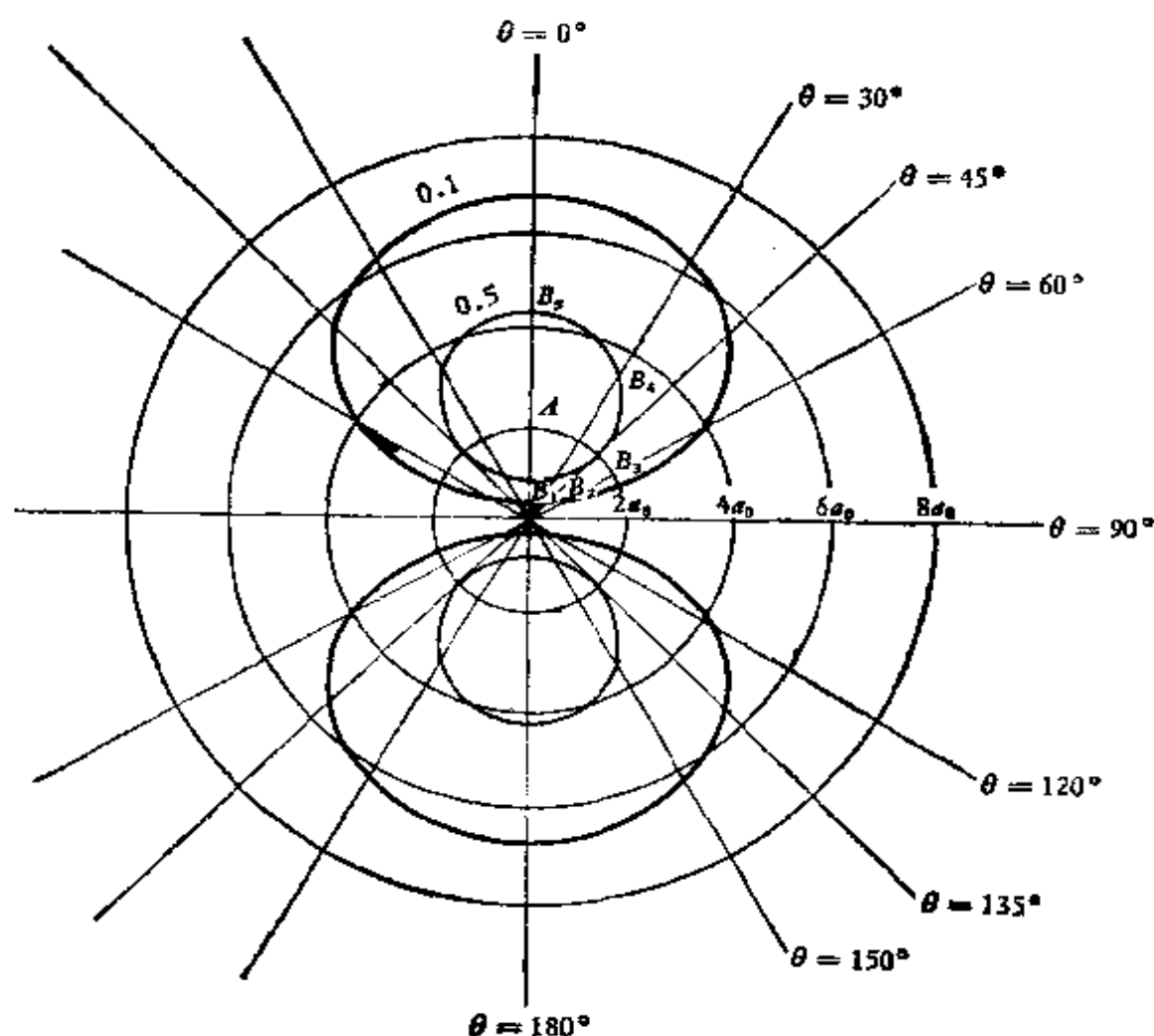
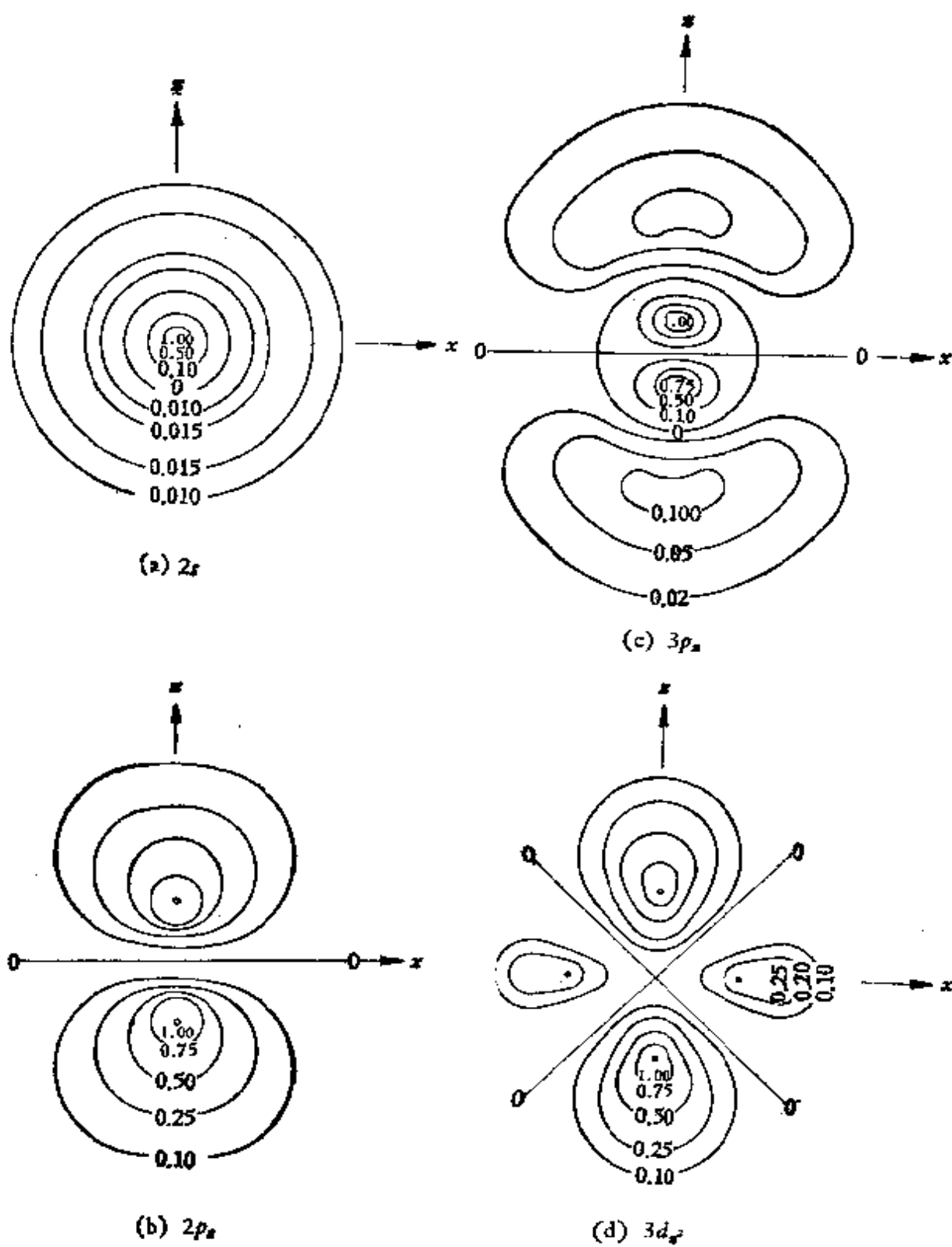


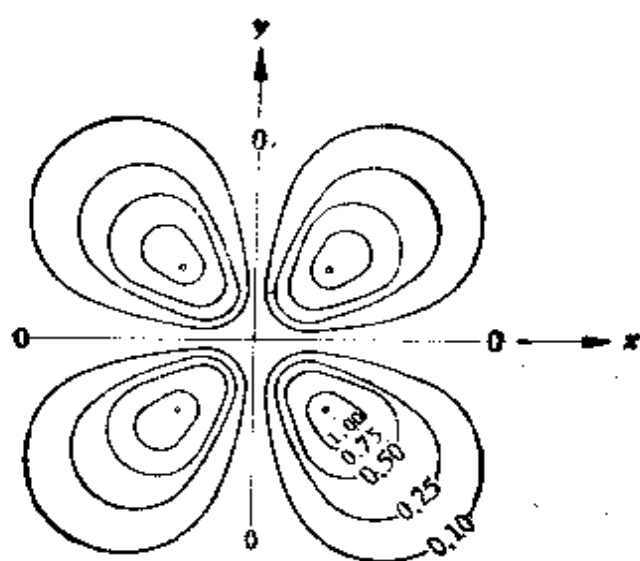
图 4.5-10 $2p_y$ 电子云的空间分布的等密度线

用上述方法可以绘出氢原子的其它状态的电子云的等密度线如图 4.5-11 和 4.5-12, 参看文献[6].

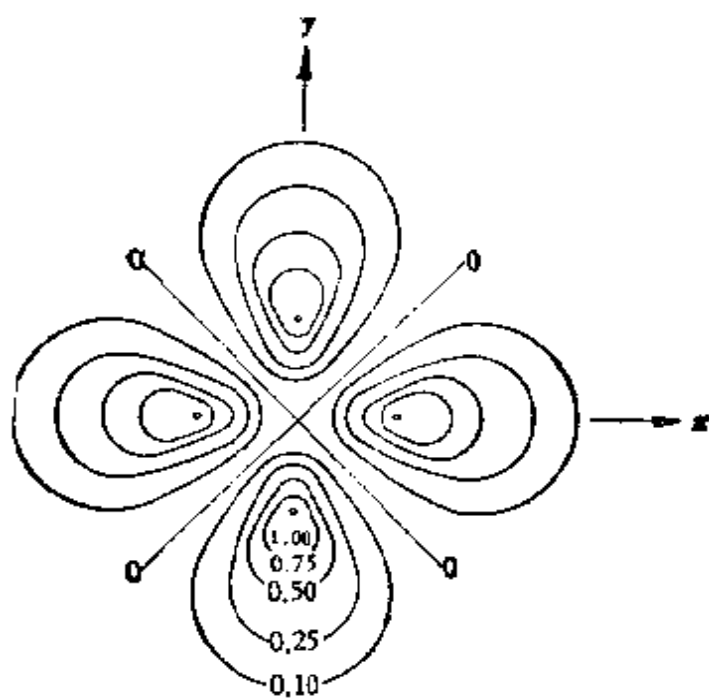
用等密度线的方法描述电子云相当于在地质图中用等高线的方法描述山峰的高低。但山峰的起伏也可用立体图表示, 电子云密度同样也可用立体图来表示。图 4.5-13 是由电子计算机计算并绘制的氢原子的电子云密度的立体示意图^[7]。图中带有栅格的菱形平面是 $x-y$ 平面, 它表示通过氢原子核的一个截面, 垂直于此



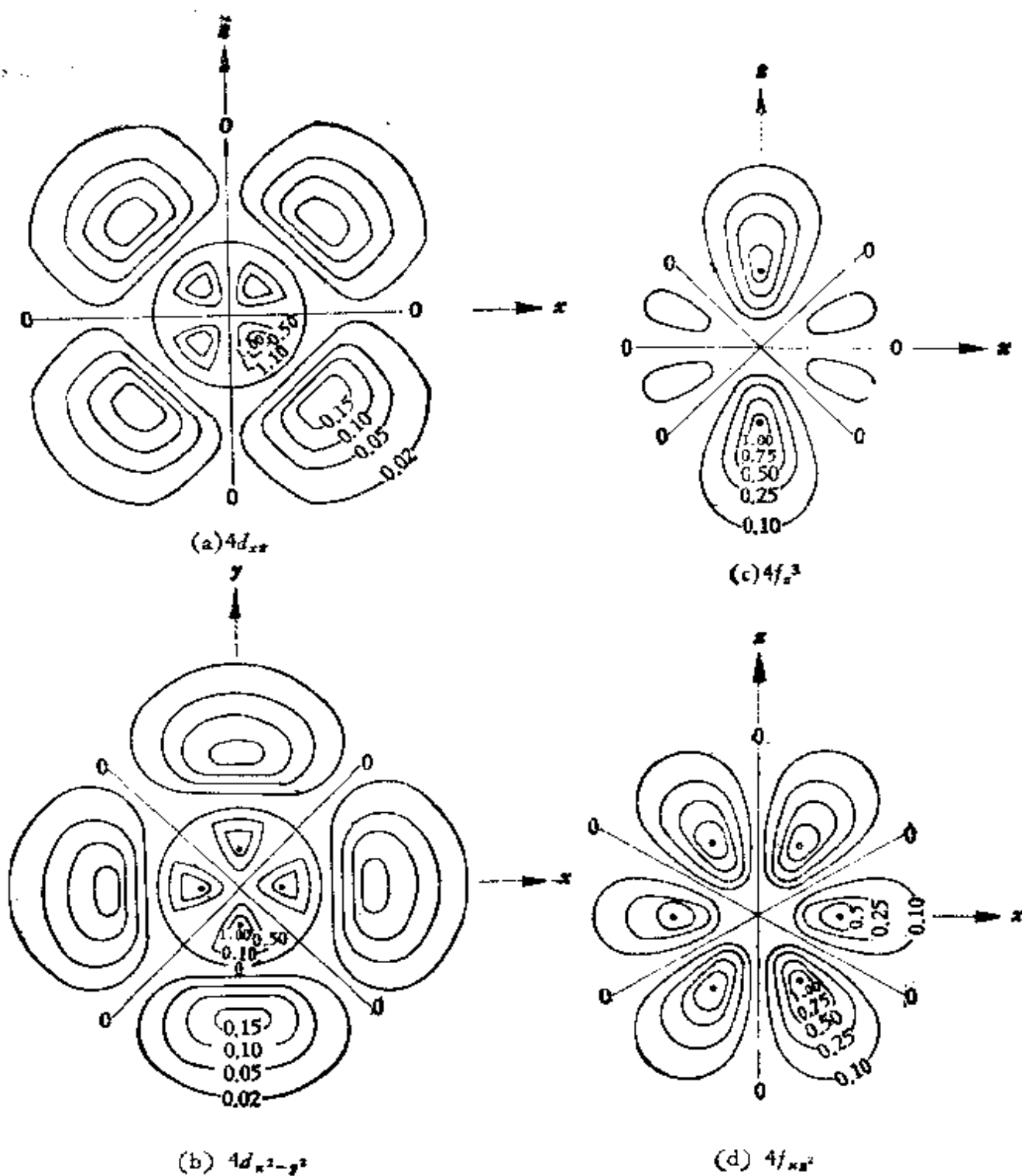
图



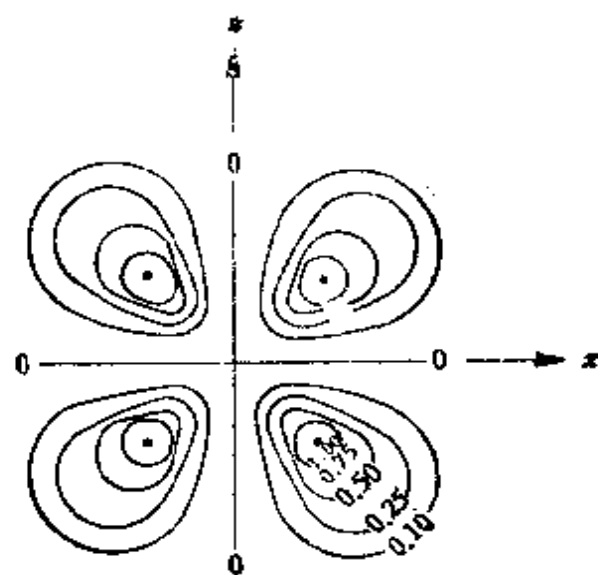
(e) $3d_{xy}$



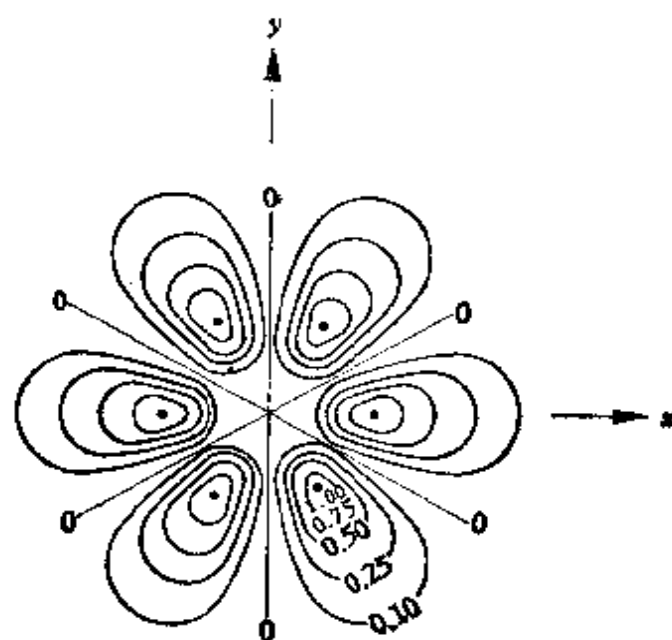
(f) $3d_{x^2-y^2}$



图



(e) $4/(x(x^2-y^2))$



(f) $4/(x(x^2-y^2))$

截面的 z 轴表示此截面上每一点的电子云密度 $\rho = \psi^2$ ，图中还给出 x, y, z 轴的标尺。下面举例说明图中数据的计算方法。

由表 4.5-5 可以查得类氢原子的各种波函数 ψ 。对于氢原子， $Z = 1$ ，它的 s 电子云的密度 ρ 在 $r = 0$ 时最大，即

$$\begin{aligned}\rho_{1s}|_{r=0} &= \psi_{1s}^2|_{r=0} = \frac{1}{\pi} (1/a_0)^3 e^{-2r/a_0}|_{r=0} \\ &= \frac{1}{\pi} (1/a_0)^3 = \frac{1}{\pi} (1/0.529)^3 = 2.148 \text{e}/\text{\AA}^3\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\rho_{2s}|_{r=0} &= \psi_{2s}^2|_{r=0} = \frac{1}{32\pi} (1/a_0)^3 (2 - r/a_0)^2 e^{-2r/a_0}|_{r=0} \\ &= \frac{1}{32\pi} (1/a_0)^3 (2)^2 = 0.2685 \text{e}/\text{\AA}^3\end{aligned}$$

$$\rho_{3s}|_{r=0} = \psi_{3s}^2|_{r=0} = \frac{1}{(81)^{3/2}\pi} (1/a_0)^3 (27)^2 = 0.0796 \text{e}/\text{\AA}^3$$

它们都比图上的标尺大得多，在图上画不下，所以把尖端截去，如图 4.5-13 所示。2s 电子云除 $r = 0$ 的最高峰外，还有一个半径为

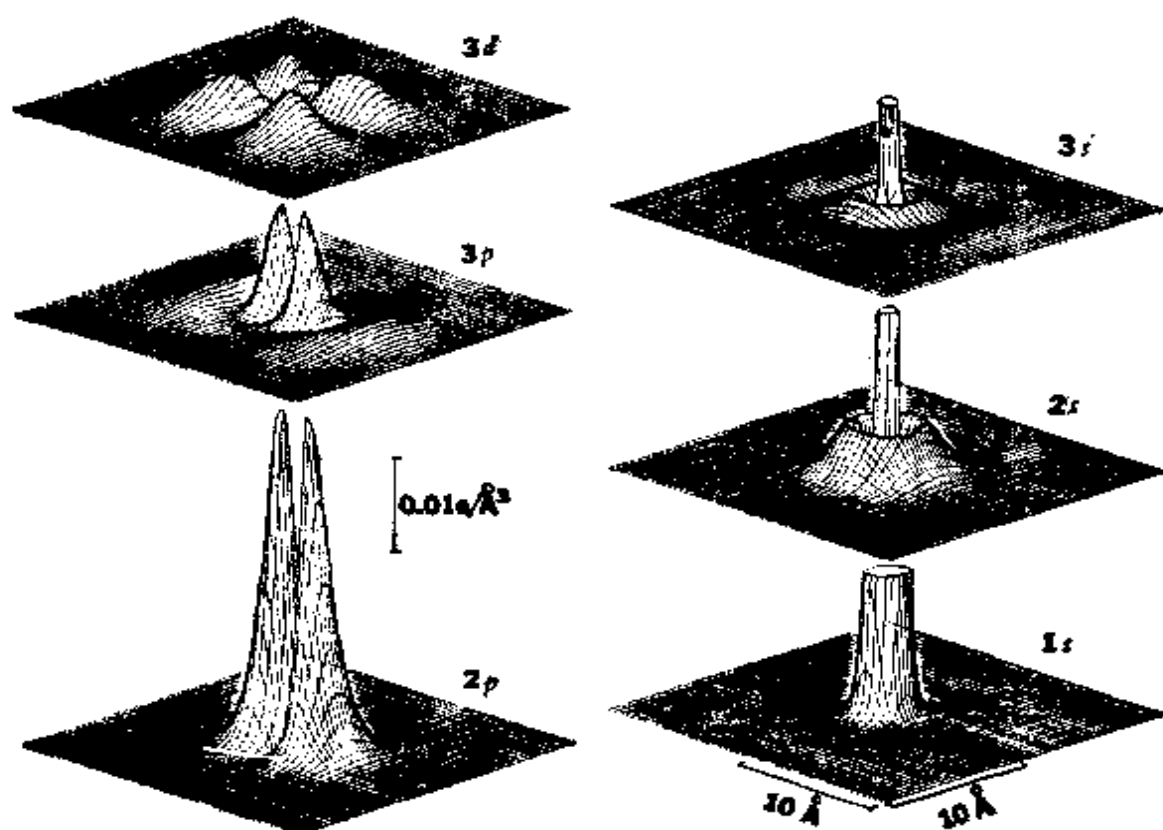


图 4.5-13 氢原子电子云密度立体示意图[引自文献(7)]

$r = 4a_0 = 2.116 \text{ \AA}$ 的环形高峰, $3s$ 则有两个高峰如图所示。其余 p, d 等状态的电子云密度在 $r = 0$ 时为零, 但另有两个 (p 状态) 或四个 (d 状态) 高峰如图所示。

6. 波函数的等值线图和立体表示图

用类似上节所述方法可以作出波函数 ψ 的等值线图和 ψ 的立体图。例如, 图 4.5-14 是 ψ_{2s} 的立体图, 图 4.5-15 的上面是 ψ_{2p_x} 的立体图, 它的下面是 ψ_{2p_x} 的等值线图, 图中画出

$$\psi_{2p_x} = 0.000, 0.002, 0.004, 0.006, 0.008$$

五条等值线。图 4.5-16 是 $\psi_{3d_{xz}}$ 的立体图和等值线图。图 4.5-17 是 $\psi_{4f_{xyz}}$ 的立体图和等值线图。以上各图都是由电子计算机进行计算和绘制的, 详见参考文献[8]。

以上我们采用了各种方式来表示电子云分布的情况, 希望有助于基础课中关于电子云一节的教学。

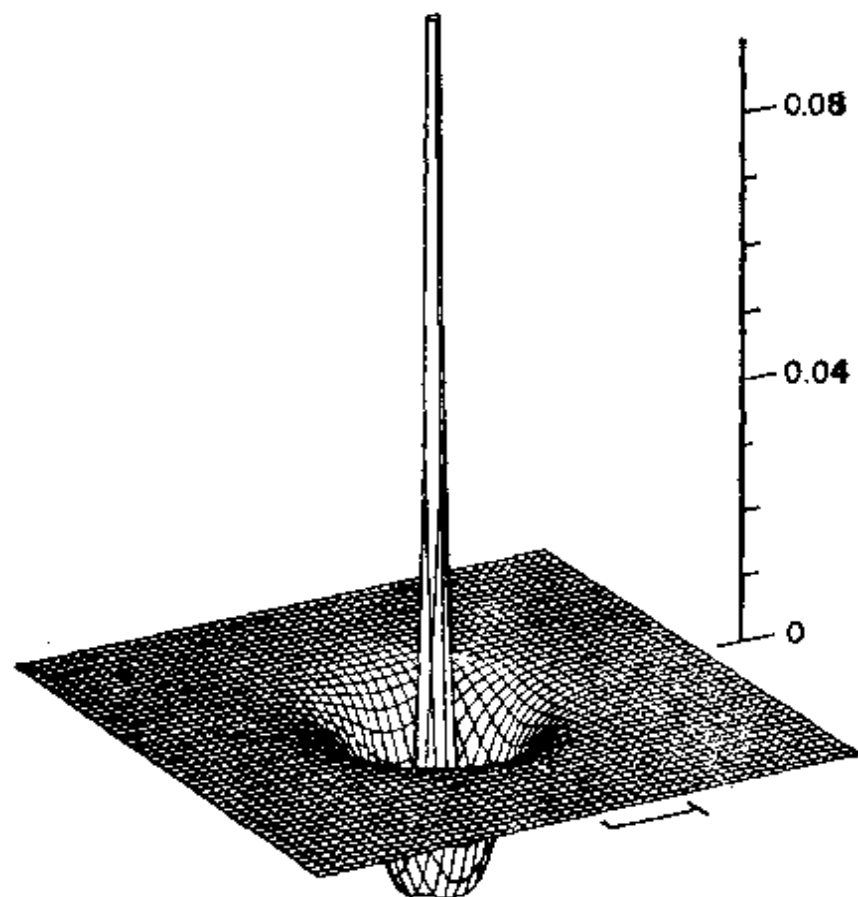


图 4.5-14 ψ_{2s} 轨道的立体图[引自文献 (8)]

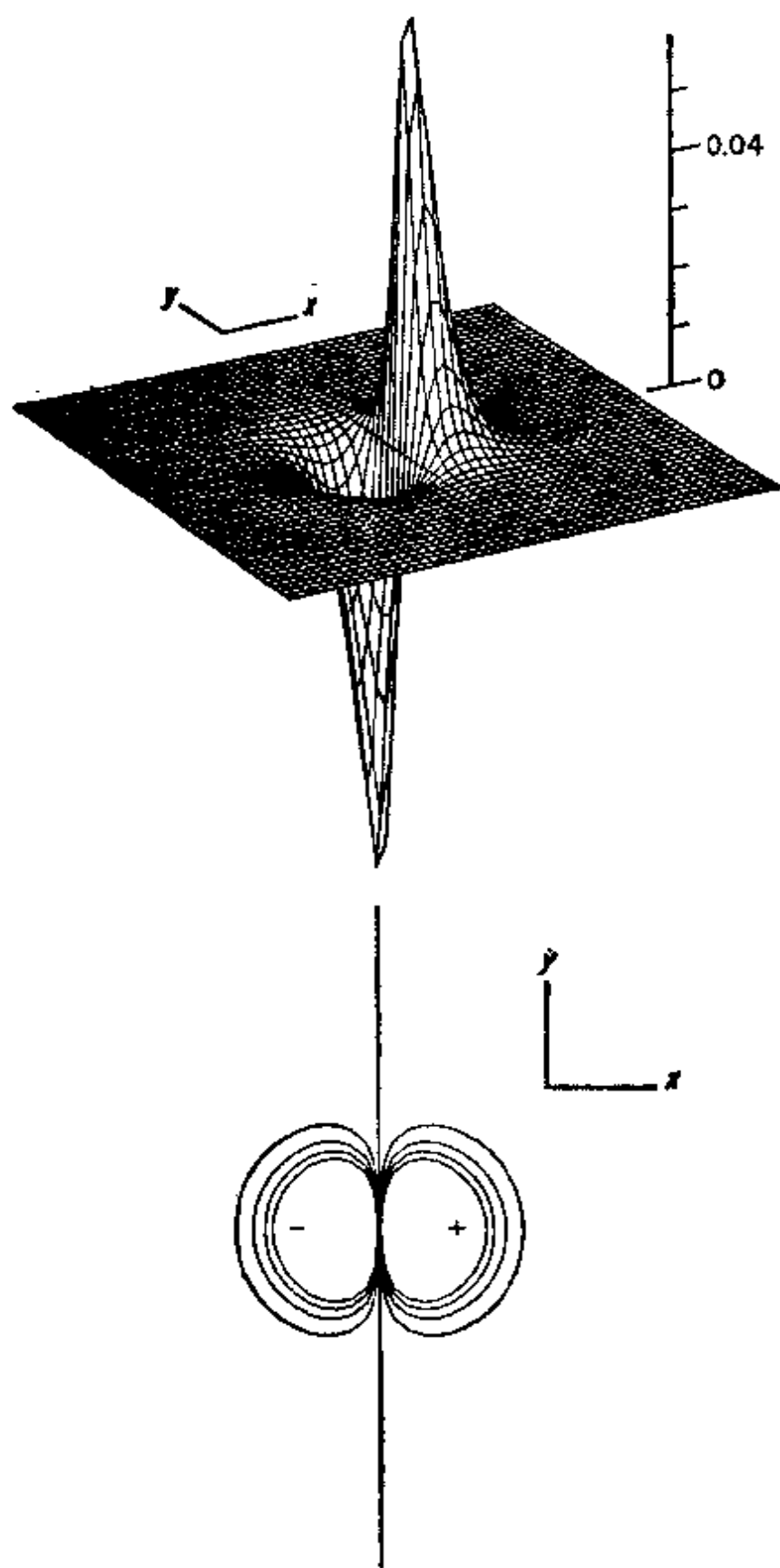


图 4.5-15 ψ_{2p_x} 轨道的立体图 [引自文献 (8)]

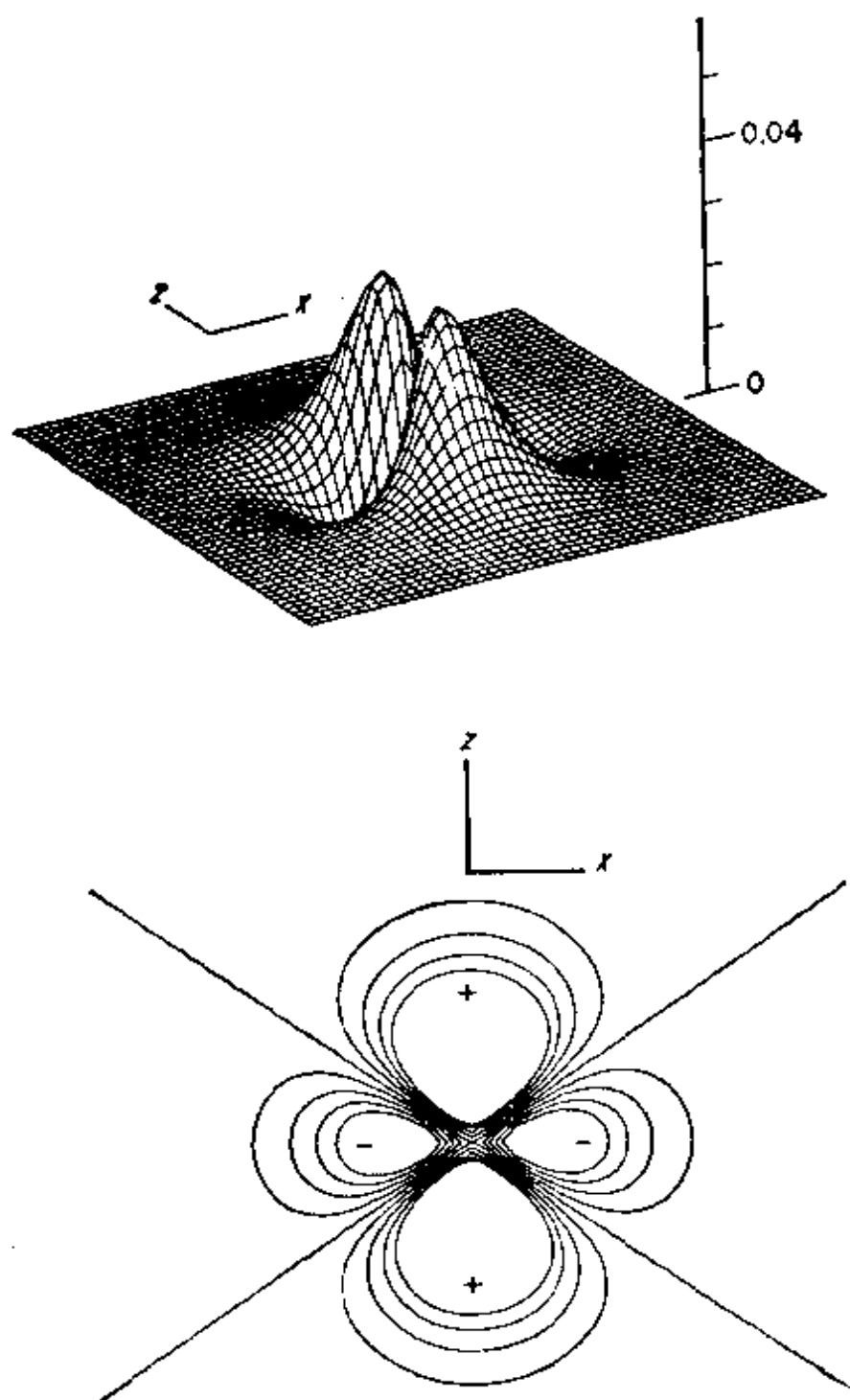


图 4.5-16 $\psi_{3d_{x^2}}$ 轨道的立体图[引自文献 (8)]

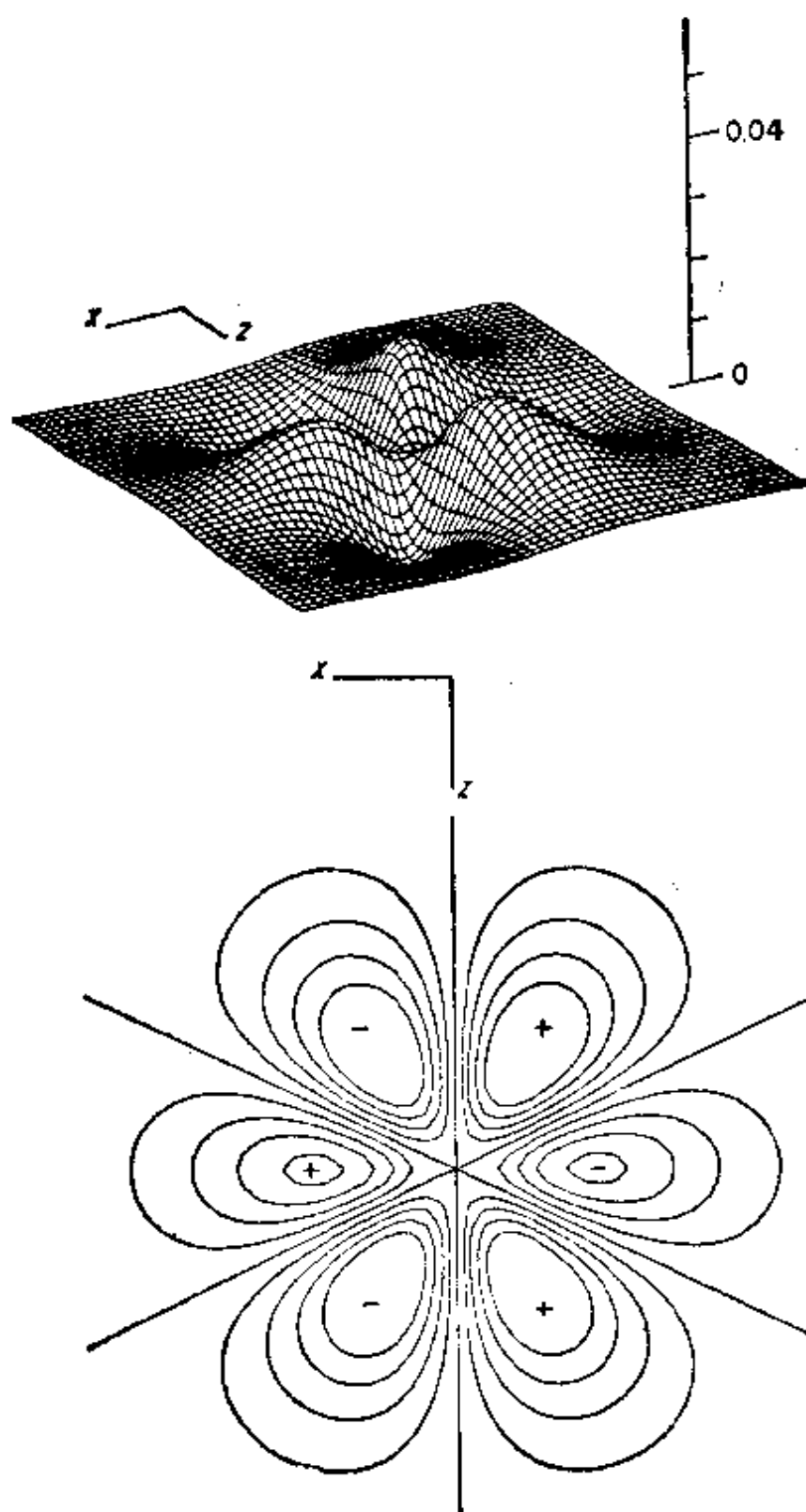


图 4.5-17 $\psi_{4f_{xyz}}$ 轨道的立体图 [引自文献 (8)]

参 考 文 献

- [1] L. 泡令, E. B. 威耳孙著, 陈洪生译, 《量子力学导论》, 第五章, 科学出版社, 1964.
- [2] 郭敦仁编, 《数学物理方法》, 第十六章, 人民教育出版社, 1978.
- [3] C. J. H. Schutte, "The Wave Mechanics of Atoms, Molecules and Ions", Edward Arnold, 1968.
- [4] I. N. Levine, "Quantum Chemistry", Chap. 6, Allyn and Bacon, 1975.
- [5] A. Unsöld, *Ann. der Physik*, **82**, 355 (1927).
- [6] 孙聚昌, 姚惟璧, 《电子云分布 (III)——空间分布图》, 全国第一次物质结构会议论文集, 1964.
- [7] J. R. Van Wazer and I. Absar, "Electron Densities in Molecules and Molecular Orbitals", Academic Press, 1975.
- [8] Andrew Streitwieser, Jr. and P. H. Owens, "Orbital and Electron Density Diagrams", The MacMillan Co., 1973.

习 题

1. Laplace 算符在直角坐标中的表示式为

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

通过下列变换, 换成球坐标系

$$x = r \sin \theta \cos \phi$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi$$

$$z = r \cos \theta$$

试证在球坐标系

$$\begin{aligned} \nabla^2 = & \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \\ & + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \end{aligned}$$

2. 写出动量径向分量 p_r 的算符. 计算氢原子在基态时的动量径向分量的平均值 \bar{p}_r .

3. 证明 Legendre 多项式的微分式定义

$$\begin{cases} P_0(x) = 1 \\ P_l(x) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{dx^l} (x^2 - 1)^l \quad (l = 1, 2, 3, \dots) \\ P_l(1) = 1 \end{cases}$$

和母函数展开式定义

$$\sum_{l=0}^{\infty} P_l(x) x^l \equiv (1 - 2x + x^2)^{-1/2}$$

是完全一致的。

4. 证明 $P_l^{(m)}$ 的下列递推公式:

$$(2l+1)(1-x^2)^{1/2}P_l^{(m)} = -(l-|m|+1)(l-|m|+2)P_{l+1}^{(m-1)} \\ + (l+|m|)(l+|m|-1)P_{l-1}^{(m-1)}$$

5. 由 Laguerre 多项式的定义 (4.4-1) 式, 证明它的微分式定义 (4.4-9) 式。

6. 已知类氢原子的波函数由 (4.5-1) 至 (4.5-6) 式表示, 试证明电子离原子核的平均距离 \bar{r} 可由下列公式计算:

$$\bar{r} = \frac{n^2 a_0}{Z} \left[1 + \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{l(l+1)}{n^2} \right\} \right]$$

计算类氢原子处于 $\psi_{1s}, \psi_{2s}, \psi_{2p}, \psi_{3p}, \psi_{3d}$ 时的 \bar{r} 。

7. 设 r 为类氢原子离核的距离, 证明

$$(1) \quad \bar{r^2} = \frac{a_0^2 n^4}{Z^2} \left[1 + \frac{3}{2} \left\{ 1 - \frac{l(l+1)}{n^2} - \frac{1}{3} \right\} \right]$$

$$(2) \quad \left(\frac{1}{r} \right) = \frac{Z}{a_0 n^2}$$

$$(3) \quad \left(\frac{1}{r^2} \right) = \frac{Z^2}{a_0^2 n^3 \left(l + \frac{1}{2} \right)}$$

$$(4) \quad \left(\frac{1}{r^3} \right) = \frac{Z^3}{a_0^3 n^3 l \left(l + \frac{1}{2} \right) (l+1)}$$

8. 计算类氢原子的电子在原子核势场中的平均势能 \bar{V}_{nlm} 和平均动能 \bar{T}_{nlm} 和均方根速度 $\sqrt{\bar{v}^2}$ 。

9. 定量绘出四种 f 状态 ($l=3, m=0, 1, 2, 3$) 的函数 $[\Theta_{lm}(\theta)]^2$ 的极坐标图。

10. 试证明 Unsöld 定理: 对于给定的 l 值, 所有 m 值的几率分布函数之和是一个常数, 即

$$\sum_{m=-l}^l \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m^*(\phi) \Theta_{lm}(\theta) \Phi(\phi) = \text{常数}$$

11. 仿照 § 4.5 办法, 定量绘出 $3p_z$ 电子云的空间分布的等密度面。

第五章 角动量和自旋

§ 5.1 角动量算符

1. 经典力学中的角动量

在经典力学中,质点的角动量 \mathbf{M} 定义为向径 \mathbf{r} 与线性动量 \mathbf{p} 的矢积,即

$$\begin{aligned}\mathbf{M} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} &= \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix} \\ &= \mathbf{i}(yp_z - zp_y) + \mathbf{j}(zp_x - xp_z) + \mathbf{k}(xp_y - yp_x) \\ &= \mathbf{i}M_x + \mathbf{j}M_y + \mathbf{k}M_z \end{aligned} \quad (5.1-1)$$

所以 \mathbf{M} 的三个分量 M_x, M_y, M_z 等于

$$\left. \begin{aligned} M_x &= yp_z - zp_y \\ M_y &= zp_x - xp_z \\ M_z &= xp_y - yp_x \end{aligned} \right\} \quad (5.1-2)$$

$$M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2 \quad (5.1-3)$$

2. 角动量算符

按照量子力学基本假设 II (表 2.4-1), 把物理量的经典力学表示式换成相应的算符,如下列各式所示:

$$\hat{M}_x = \hat{y}\hat{p}_z - \hat{z}\hat{p}_y = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad (5.1-4a)$$

$$\hat{M}_y = \hat{z}\hat{p}_x - \hat{x}\hat{p}_z = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (5.1-4b)$$

$$\hat{M}_z = \hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \quad (5.1-4c)$$

$$\hat{M}^2 = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2 \quad (5.1-5)$$

在球坐标系中,则

$$\left. \begin{aligned} \hat{M}_x &= i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ \hat{M}_y &= -i\hbar \left(\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ \hat{M}_z &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} \end{aligned} \right\} \quad (5.1-6)$$

$$\hat{M}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (5.1-7)$$

现在以 \hat{M}_x 为例证明如下: 因

$$\left. \begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned} \right\} \quad (5.1-8)$$

$$\left. \begin{aligned} r^2 &= x^2 + y^2 + z^2 \\ \cos \theta &= \frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \\ \tan \phi &= \frac{y}{x} \end{aligned} \right\} \quad (5.1-9)$$

从以上各式,可以求得下列偏导数:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial r}{\partial z} &= \cos \theta & \frac{\partial r}{\partial y} &= \sin \theta \sin \phi \\ \frac{\partial \theta}{\partial z} &= -\frac{\sin \theta}{r} & \frac{\partial \theta}{\partial y} &= \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} \\ \frac{\partial \phi}{\partial z} &= 0 & \frac{\partial \phi}{\partial y} &= \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \end{aligned} \right\} \quad (5.1-10)$$

所以

$$\begin{aligned} \hat{M}_x &= -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\ &= -i\hbar \left[r \sin \theta \sin \phi \left(\frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -r \cos \theta \left(\frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \Big] \\
& = -i\hbar \left[(r \sin \theta \sin \phi \cos \theta - r \cos \theta \sin \theta \sin \phi) \frac{\partial}{\partial r} \right. \\
& \quad \left. + (-\sin^2 \theta \sin \phi - \cos^2 \theta \sin \phi) \frac{\partial}{\partial \theta} + (-\cot \theta \cos \phi) \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \\
& = -i\hbar \left[-\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right] \\
& = i\hbar \left[\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right]
\end{aligned}$$

其余各式的证明将留作习题。

3. 对易规则

角动量算符之间存在下列对易规则 (commutation rules):

$$\hat{M}_x \hat{M}_y - \hat{M}_y \hat{M}_x = i\hbar \hat{M}_z \quad (5.1-11a)$$

$$\hat{M}_y \hat{M}_z - \hat{M}_z \hat{M}_y = i\hbar \hat{M}_x \quad (5.1-11b)$$

$$\hat{M}_z \hat{M}_x - \hat{M}_x \hat{M}_z = i\hbar \hat{M}_y \quad (5.1-11c)$$

$$\hat{M}^2 \hat{M}_x - \hat{M}_x \hat{M}^2 = 0 \quad (5.1-12)$$

或者用量子 Poisson 括号(参见 § 2.6-2)来表示

$$[\hat{M}_x, \hat{M}_y] \equiv \frac{1}{i\hbar} (\hat{M}_x \hat{M}_y - \hat{M}_y \hat{M}_x) = \hat{M}_z \quad (5.1-13a)$$

$$[\hat{M}_y, \hat{M}_z] \equiv \frac{1}{i\hbar} (\hat{M}_y \hat{M}_z - \hat{M}_z \hat{M}_y) = \hat{M}_x \quad (5.1-13b)$$

$$[\hat{M}_z, \hat{M}_x] \equiv \frac{1}{i\hbar} (\hat{M}_z \hat{M}_x - \hat{M}_x \hat{M}_z) = \hat{M}_y \quad (5.1-13c)$$

$$[\hat{M}^2, \hat{M}_x] = [\hat{M}^2, \hat{M}_y] = [\hat{M}^2, \hat{M}_z] = 0 \quad (5.1-14)$$

现在以 (5.1-11a) 式为例证明如下。由 (5.1-4) 式, 则

$$\begin{aligned}
\hat{M}_x \hat{M}_y &= -\hbar^2 \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\
&= -\hbar^2 \left(y \frac{\partial}{\partial x} + yz \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} - xy \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right.
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -z^2 \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} + xz \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \Big) \\
\hat{\mathbf{M}}_y \hat{\mathbf{M}}_x &= -\hbar^2 \left(z \frac{\partial}{\partial x} + x \frac{\partial}{\partial z} \right) \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\
&= -\hbar^2 \left(yz \frac{\partial^2}{\partial x \partial z} - z^2 \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} \right. \\
&\quad \left. - xy \frac{\partial^2}{\partial z^2} + x \frac{\partial}{\partial y} + xz \frac{\partial^2}{\partial y \partial z} \right) \\
\therefore \hat{\mathbf{M}}_x \hat{\mathbf{M}}_y - \hat{\mathbf{M}}_y \hat{\mathbf{M}}_x &= -\hbar^2 \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right) = i\hbar \hat{\mathbf{M}}_z \quad (\text{证毕})
\end{aligned}$$

令 $\hat{\mathbf{P}}_c$ 为循环交换算符 (cyclic permutation operator), 它的作用是把 x 换作 y , y 换作 z , z 换作 x , 即

$$\hat{\mathbf{P}}_c x = y, \hat{\mathbf{P}}_c y = z, \hat{\mathbf{P}}_c z = x \quad (5.1-15)$$

现在令 $\hat{\mathbf{P}}_c$ 作用于 (5.1-11a) 式的两边, 即得

$$\hat{\mathbf{M}}_y \hat{\mathbf{M}}_z - \hat{\mathbf{M}}_z \hat{\mathbf{M}}_y = i\hbar \hat{\mathbf{M}}_x$$

再作用一次, 即得

$$\hat{\mathbf{M}}_z \hat{\mathbf{M}}_x - \hat{\mathbf{M}}_x \hat{\mathbf{M}}_z = i\hbar \hat{\mathbf{M}}_y$$

为了证明 (5.1-14) 式, 可利用 Poisson 括号的恒等式 (§2.6-2)

$$\begin{aligned}
[\hat{\mathbf{M}}^2, \hat{\mathbf{M}}_x] &= [\hat{\mathbf{M}}_x^2 + \hat{\mathbf{M}}_y^2 + \hat{\mathbf{M}}_z^2, \hat{\mathbf{M}}_x] \\
&= [\hat{\mathbf{M}}_x^2, \hat{\mathbf{M}}_x] + [\hat{\mathbf{M}}_y^2, \hat{\mathbf{M}}_x] + [\hat{\mathbf{M}}_z^2, \hat{\mathbf{M}}_x] \\
&= [\hat{\mathbf{M}}_y^2, \hat{\mathbf{M}}_x] + [\hat{\mathbf{M}}_z^2, \hat{\mathbf{M}}_x] \\
&= [\hat{\mathbf{M}}_y, \hat{\mathbf{M}}_x] \hat{\mathbf{M}}_y + \hat{\mathbf{M}}_y [\hat{\mathbf{M}}_y, \hat{\mathbf{M}}_x] \\
&\quad + [\hat{\mathbf{M}}_z, \hat{\mathbf{M}}_x] \hat{\mathbf{M}}_z + \hat{\mathbf{M}}_z [\hat{\mathbf{M}}_z, \hat{\mathbf{M}}_x] \\
&= \hat{\mathbf{M}}_x \hat{\mathbf{M}}_y + \hat{\mathbf{M}}_y \hat{\mathbf{M}}_x - \hat{\mathbf{M}}_y \hat{\mathbf{M}}_x - \hat{\mathbf{M}}_x \hat{\mathbf{M}}_y \\
&= 0
\end{aligned}$$

因为

$$\hat{\mathbf{P}}_c \hat{\mathbf{M}}^2 = \hat{\mathbf{P}}_c (\hat{\mathbf{M}}_x^2 + \hat{\mathbf{M}}_y^2 + \hat{\mathbf{M}}_z^2) \hat{\mathbf{P}}_c^{-1} = \hat{\mathbf{M}}_y^2 + \hat{\mathbf{M}}_z^2 + \hat{\mathbf{M}}_x^2 = \hat{\mathbf{M}}^2$$

$$\therefore \hat{\mathbf{P}}_c [\hat{\mathbf{M}}^2, \hat{\mathbf{M}}_x] \hat{\mathbf{P}}_c^{-1} = [\hat{\mathbf{M}}^2, \hat{\mathbf{M}}_y] = 0$$

$$\hat{\mathbf{P}}_c [\hat{\mathbf{M}}^2, \hat{\mathbf{M}}_y] \hat{\mathbf{P}}_c^{-1} = [\hat{\mathbf{M}}^2, \hat{\mathbf{M}}_z] = 0 \quad (\text{证毕})$$

4. Hamilton 算符与角动量算符的对易规则

在量子力学中最重要的 Hamilton 算符 \hat{H} 和角动量平方的算符 \hat{M}^2 是可以对易的,即

$$[\hat{H}, \hat{M}^2] = 0 \quad (5.1-16)$$

现在对单质点体系证明如下, 对于多电子原子, (5.1-16) 式也成立, 证明见 § 5.3-3,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V$$

对于单质点体系, 例如类氢原子 $V = -\frac{Ze^2}{r}$, 它和角度自变量 θ 及 ϕ 无关, 而 (5.1-7) 式表示的 \hat{M}^2 只是 θ 和 ϕ 的函数, 所以 V 和 \hat{M}^2 可以对易, 现在只要证明 ∇^2 和 \hat{M}^2 可以对易, 那么 (5.1-16) 式就成立了, 由 (4.1-32) 式, 得

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \quad (5.1-17)$$

比较 (5.1-7) 和 (5.1-17) 两式, 可得

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{1}{r^2 \hbar^2} \hat{M}^2 \quad (5.1-18)$$

上式右边第一项不包含 θ 及 ϕ , 所以与 \hat{M}^2 可以对易, 第二项包含 \hat{M}^2 , 与 \hat{M}^2 当然可以对易, 所以

$$[\nabla^2, \hat{M}^2] = 0 \quad (5.1-19)$$

所以

$$[\hat{H}, \hat{M}^2] = 0$$

由 (5.1-14) 式, $[\hat{M}^2, \hat{M}_x] = [\hat{M}^2, \hat{M}_y] = [\hat{M}^2, \hat{M}_z] = 0$

代入 (5.1-18) 式, 得

$$[\nabla^2, \hat{M}_x] = [\nabla^2, \hat{M}_y] = [\nabla^2, \hat{M}_z] = 0$$

于是 $[\hat{H}, \hat{M}_x] = [\hat{H}, \hat{M}_y] = [\hat{H}, \hat{M}_z] = 0 \quad (5.1-20)$

5. 三个算符具有相同本征函数的条件

三个算符 \hat{A} , \hat{B} , \hat{C} 具有相同本征函数, 因而可以同时具有确定值的条件是

$$[\hat{A}, \hat{B}] = [\hat{B}, \hat{C}] = [\hat{C}, \hat{A}] = 0 \quad (5.1-21)$$

\hat{H} , \hat{M}^2 , \hat{M}_z 满足这一条件, 它们可以同时具有确定值. \hat{H} , \hat{M}^2 , \hat{M}_z 也满足这一条件, 它们也可以同时具有确定值. 但 \hat{H} , \hat{M}_x , \hat{M}_y 不满足这一条件 (因 $[\hat{M}_x, \hat{M}_y] \neq 0$), 这三者不可能同时具有确定值.

6. 角动量的本征函数

因 \hat{H} , \hat{M}^2 , \hat{M}_z 可以两两互相对易, 它们可以有相同的本征状态. 例如, 对于类氢体系, 我们有

$$\hat{H}\psi_{nlm} = E_n\psi_{nlm} \quad (5.1-22)$$

$$\hat{M}^2\psi_{nlm} = k_l\psi_{nlm} \quad (5.1-23)$$

$$\hat{M}_z\psi_{nlm} = k_m\psi_{nlm} \quad (5.1-24)$$

由 (4.5-1) 式, 得

$$\begin{aligned} \psi_{nlm} &= \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \\ &= R(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (5.1-25)$$

在上式中我们把角度函数 Θ 与 Φ 的乘积写为 Y_{lm} . 代入 (5.1-23) 和 (5.1-24) 两式, 并以 $R(r)$ 除等式的两边, 得

$$\hat{M}^2Y_{lm} = k_lY_{lm} \quad (5.1-26)$$

$$\hat{M}_zY_{lm} = k_mY_{lm} \quad (5.1-27)$$

由 (4.5-2) 和 (4.5-3) 式, 得

$$\begin{aligned} Y_{lm} &= \Theta\Phi = (-1)^{\frac{m+|m|}{2}} \sqrt{\frac{(2l+1)(l-|m|)!}{2(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos\theta) \\ &\quad \times \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im\phi) \\ &= NP_l^{|m|} \exp(im\phi) \end{aligned} \quad (5.1-28)$$

上式中把归一化系数合并写为 N , Y_{lm} 称为归一化球面谐函数

(normalized surface spherical harmonics), 代入(5.1-27)式,得

$$\begin{aligned}\hat{M}_z Y_{lm} &= -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi} Y_{lm} = -i\hbar N P_l^{(m)} \frac{d}{d\phi} \exp(im\phi) \\ &= m\hbar Y_{lm}\end{aligned}\quad (5.1-29)$$

$$\therefore k_m = m\hbar \quad (5.1-30)$$

代入(5.1-26)式,得

$$\begin{aligned}\hat{M}^2 Y_{lm} &= -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y_{lm} \\ &= -\hbar^2 N \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{dP_l^{(m)}}{d\theta} - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} P_l^{(m)} \right] \exp(im\phi)\end{aligned}\quad (5.1-31)$$

而由(4.1-49)及(4.1-58)两式,得

$$\begin{aligned}\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \sin \theta \frac{dP_l^{(m)}}{d\theta} - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} P_l^{(m)} &= -\beta P_l^{(m)} \\ &= -l(l+1)P_l^{(m)}\end{aligned}\quad (5.1-32)$$

代入(5.1-31)式,简化后得

$$\hat{M}^2 Y_{lm} = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm} \quad (5.1-33)$$

即

$$k_l = l(l+1)\hbar^2 \quad (l=0, 1, 2, \dots, n-1) \quad (5.1-34)$$

因此处于本征态 ψ_{nlm} 或 Y_{lm} 的类氢原子, 它的角动量的平方 M^2 具有确定值 $l(l+1)\hbar^2$, 即矢量 \mathbf{M} 的长度等于

$$\|\mathbf{M}\| = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (5.1-35)$$

角动量沿 z 轴的分量也有确定值, 即

$$M_z = m\hbar \quad (m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l) \quad (5.1-36)$$

但因 $\hat{\mathbf{M}}$ 和 \hat{H} 不能对易, 所以矢量 \mathbf{M} 没有确定值, 即 \mathbf{M} 的长度虽然确定, 但它的方向不确定. 这一点也可以从测不准关系来分析, 因为

$$M_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

所以

$$\begin{aligned}
 [\hat{\phi}, \hat{M}_z] &= \frac{1}{i\hbar} (\hat{\phi} \hat{M}_z - \hat{M}_z \hat{\phi}) \\
 &= -\left(\phi \frac{\partial}{\partial \phi} - 1 - \phi \frac{\partial}{\partial \phi}\right) = 1 \quad (5.1-37)
 \end{aligned}$$

根据一般的 Heisenberg 测不准关系式 [(2.5-15) 式], 可得

$$(\overline{\Delta\phi})^2 (\overline{\Delta M_z})^2 \geq \frac{1}{4} \hbar^2$$

或

$$\Delta\phi \Delta M_z \geq \frac{1}{2} \hbar \quad (5.1-38)$$

上式中

$$\Delta\phi = \sqrt{(\overline{\Delta\phi})^2}, \quad \Delta M_z = \sqrt{(\overline{\Delta M_z})^2}$$

现在 M_z 具有确定值, $\Delta M_z = 0$, 所以 ϕ 完全不确定.

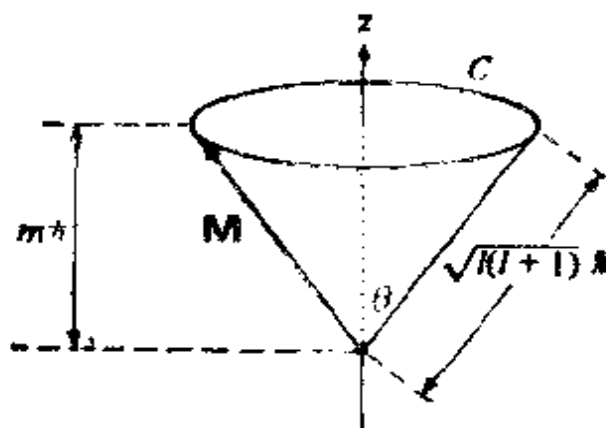


图 5.1-1 \mathbf{M} 的取向

图 5.1-1 表示矢量 \mathbf{M} 可取从原点 0 到圆周 C 上任一点的方向, 即 ϕ 从 0 到 2π , 而 M_z 始终等于 $m\hbar$, \mathbf{M} 与 M_z 的夹角 θ 的余弦也始终等于

$$\cos \theta = \frac{m}{\sqrt{l(l+1)}} \quad (5.1-39)$$

表 5.1-1 列出角动量的本征函数与本征值.

表 5.1-1 角动量的本征函数与本征值

状态	l	$\ M\ $	m	M_z	Y_{lm}
s	0	0	0	0	$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
p	1	$\sqrt{2}\hbar$	0	0	$Y_{1,0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$
			± 1	$\pm \hbar$	$Y_{1,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin \theta \exp(\pm i\phi)$
d	2	$\sqrt{6}\hbar$	0	0	$Y_{2,0} = \sqrt{\frac{5}{4\pi}} \left(\frac{3}{2} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \right)$
			± 1	$\pm \hbar$	$Y_{2,\pm 1} = \mp \sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin \theta \cos \theta \exp(\pm i\phi)$
			± 2	$\pm 2\hbar$	$Y_{2,\pm 2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{15}{2\pi}} \sin^2 \theta \exp(\pm 2i\phi)$
f	3	$\sqrt{12}\hbar$	0	0	$Y_{3,0} = \sqrt{\frac{7}{4\pi}} \left(\frac{5}{2} \cos^3 \theta - \frac{3}{2} \cos \theta \right)$
			± 1	$\pm \hbar$	$Y_{3,\pm 1} = \mp \frac{1}{4} \sqrt{\frac{21}{4\pi}} \sin \theta (5 \cos^2 \theta - 1) \exp(\pm i\phi)$
			± 2	$\pm 2\hbar$	$Y_{3,\pm 2} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{105}{2\pi}} \sin^2 \theta \cos \theta \exp(\pm 2i\phi)$
			± 3	$\pm 3\hbar$	$Y_{3,\pm 3} = \mp \frac{1}{4} \sqrt{\frac{35}{4\pi}} \sin^3 \theta \exp(\pm 3i\phi)$

§ 5.2 阶梯算符法求角动量的本征值

1. 角动量算符的对易规则

上面我们利用角动量算符与 Hamilton 算符可以对易的性质，求得了角动量 M^2 和 M_z 的本征函数及本征值。所得结论只适用于原子的轨道运动的角动量。在这一节中我们从角动量服从下列对易规则出发，来求它们的本征值。

$$[\hat{M}_x, \hat{M}_y] = \hat{M}_z, [\hat{M}_y, \hat{M}_z] = \hat{M}_x, [\hat{M}_z, \hat{M}_x] = \hat{M}_y \quad (5.2-1)$$

$$[\hat{M}^2, \hat{M}_x] = [\hat{M}^2, \hat{M}_y] = [\hat{M}^2, \hat{M}_z] = 0 \quad (5.2-2)$$

$$\hat{M}^2 = \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + \hat{M}_z^2 \quad (5.2-3)$$

因 \hat{M}^2 与 \hat{M}_z 可以对易，我们可以求对于 \hat{M}^2 , \hat{M}_z 同时为本征

函数的某个函数 Y (以后称为“同时本征函数”), 本征值分别为 c 与 b , 即

$$\hat{M}^2 Y = c Y \quad (5.2-4)$$

$$\hat{M}_z Y = b Y \quad (5.2-5)$$

下面我们用阶梯算符法求本征值 c 与 b , 所得结论不但适用于轨道角动量, 而且也适用于自旋角动量.

2. 阶梯算符的性质

定义两个算符

$$\left. \begin{aligned} \hat{M}_+ &\equiv \hat{M}_x + i\hat{M}_y \\ \hat{M}_- &\equiv \hat{M}_x - i\hat{M}_y \end{aligned} \right\} \quad (5.2-6)$$

\hat{M}_+ 称为递升算符 (step-up or raising operator), \hat{M}_- 称为递降算符 (step-down or lowering operator). 它们都称为阶梯算符 (step or ladder operators). 阶梯算符具有下列性质:

$$\left. \begin{aligned} [\hat{M}_+, \hat{M}^2] &= [\hat{M}_x, \hat{M}^2] + i[\hat{M}_y, \hat{M}^2] = 0 \\ [\hat{M}_-, \hat{M}^2] &= [\hat{M}_x, \hat{M}^2] - i[\hat{M}_y, \hat{M}^2] = 0 \\ [\hat{M}_+, \hat{M}_z] &= [\hat{M}_x, \hat{M}_z] + i[\hat{M}_y, \hat{M}_z] \\ &= -\hat{M}_y + i\hat{M}_x = i(\hat{M}_x + i\hat{M}_y) = i\hat{M}_+ \end{aligned} \right\} \quad (5.2-7)$$

把量子 Poisson 括号的定义 [(2.6-8) 式] 代入 (5.2-8) 式, 得

$$[\hat{M}_+, \hat{M}_z] = \frac{1}{i\hbar} (\hat{M}_+ \hat{M}_z - \hat{M}_z \hat{M}_+) = i\hat{M}_+$$

即

同样可证

又

$$\left. \begin{aligned} \hat{M}_+ \hat{M}_z &= \hat{M}_z \hat{M}_+ - \hbar \hat{M}_+ = (\hat{M}_z - \hbar) \hat{M}_+ \\ \hat{M}_- \hat{M}_z &= \hat{M}_z \hat{M}_- + \hbar \hat{M}_- = (\hat{M}_z + \hbar) \hat{M}_- \end{aligned} \right\} \quad (5.2-9)$$

$$\left. \begin{aligned} \hat{M}_+ \hat{M}_- &= (\hat{M}_x + i\hat{M}_y)(\hat{M}_x - i\hat{M}_y) \\ &= \hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2 + i(\hat{M}_y \hat{M}_x - \hat{M}_x \hat{M}_y) \\ &= \hat{M}^2 - \hat{M}_z^2 + \hbar \hat{M}_z \\ \hat{M}_- \hat{M}_+ &= \hat{M}^2 - \hat{M}_z^2 - \hbar \hat{M}_z \end{aligned} \right\} \quad (5.2-10)$$

3. 阶梯算符的作用

现在考虑 \hat{M}_+ 作用于 (5.2-5) 式的结果

$$\hat{M}_+ \hat{M}_z Y = \hat{M}_+ b Y = b \hat{M}_+ Y$$

利用 (5.2-9) 式, 得

$$(\hat{M}_z \hat{M}_+ - \hbar \hat{M}_+) Y = b \hat{M}_+ Y$$

或

$$\hat{M}_z (\hat{M}_+ Y) = (b + \hbar) \hat{M}_+ Y \quad (5.2-11)$$

所以递升算符 \hat{M}_+ 作用于 Y , 得到一个新函数

$$Y' = \hat{M}_+ Y$$

Y' 也是 \hat{M}_z 的本征函数, 但本征值比 Y 的本征值 b 增加了一个 \hbar . 这就是把 \hat{M}_+ 叫做递升算符的理由.

如再令 \hat{M}_+ 作用于 (5.2-11) 式的两边, 得

$$\hat{M}_+ \hat{M}_z (\hat{M}_+ Y) = \hat{M}_+ (b + \hbar) \hat{M}_+ Y = (b + \hbar) \hat{M}_+^2 Y$$

再利用 (5.2-9) 式, 得

$$(\hat{M}_z \hat{M}_+ - \hbar \hat{M}_+) (\hat{M}_+ Y) = (b + \hbar) \hat{M}_+^2 Y$$

$$\therefore \hat{M}_z (\hat{M}_+^2 Y) = (b + 2\hbar) (\hat{M}_+^2 Y) \quad (5.2-12)$$

如 \hat{M}_+ 作用 k 次, 则

$$\hat{M}_z (\hat{M}_+^k Y) = (b + k\hbar) (\hat{M}_+^k Y) \quad (k = 0, 1, 2, \dots) \quad (5.2-13)$$

同样可证

$$\hat{M}_z (\hat{M}_- Y) = (b - \hbar) (\hat{M}_- Y) \quad (5.2-14)$$

$$\hat{M}_z (\hat{M}_-^k Y) = (b - k\hbar) (\hat{M}_-^k Y) \quad (5.2-15)$$

由此可见, $\hat{M}_\pm^k Y$ 是 \hat{M}_z 的本征函数, 其本征值为 $b \pm k\hbar$. 现在要证明 $\hat{M}_\pm^k Y$ 也是 \hat{M}^2 的本征函数, 且其本征值不变, 即仍为 c . 因为

$$[\hat{M}^2, \hat{M}_\pm] = [\hat{M}^2, \hat{M}_x] \pm i [\hat{M}^2, \hat{M}_y] = 0 \pm 0 = 0$$

$$[\hat{M}^2, \hat{M}_\pm^k] = [\hat{M}^2, \hat{M}_\pm] \hat{M}_\pm^{k-1} + \hat{M}_\pm [\hat{M}^2, \hat{M}_\pm^k] = 0 + 0 = 0$$

用归纳法, 得到

$$[\hat{M}^2, \hat{M}_{\pm}^k] = 0 \text{ 或 } \hat{M}^2 \hat{M}_{\pm}^k = \hat{M}_{\pm}^k \hat{M}^2 \quad (5.2-16)$$

令 \hat{M}_{\pm}^k 作用于 (5.2-4) 式的两边, 得

$$\hat{M}_{\pm}^k \hat{M}^2 Y = \hat{M}_{\pm}^k c Y = c (\hat{M}_{\pm}^k Y)$$

利用 (5.2-16) 式, 得

$$\hat{M}^2 (\hat{M}_{\pm}^k Y) = c (\hat{M}_{\pm}^k Y) \quad (5.2-17)$$

(证毕)

4. 角动量的本征值

综上所述,

$$\hat{M}_z Y = b Y \quad (5.2-18)$$

$$\hat{M}_x Y_k = b_k Y_k \quad (5.2-19)$$

此处

$$Y_k = \hat{M}_{\pm}^k Y \quad (5.2-20)$$

$$b_k = b \pm k\hbar \quad (5.2-21)$$

令 \hat{M}_z 作用于 (5.2-19) 式的两边, 得

$$\hat{M}_z^2 Y_k = b_k^2 Y_k \quad (5.2-22)$$

(5.2-17) 减去 (5.2-22) 式, 得

$$(\hat{M}^2 - \hat{M}_z^2) Y_k = (c - b_k^2) Y_k$$

即

$$(\hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2) Y_k = (c - b_k^2) Y_k \quad (5.2-23)$$

算符 $\hat{M}_x^2 + \hat{M}_y^2$ 相应于正值的物理量, 故其本征值必须大于零, 即

$$c - b_k^2 \geq 0$$

$$\sqrt{c} \geq |b_k|$$

$$\sqrt{c} \geq b_k \geq -\sqrt{c}$$

$$(k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (5.2-24)$$

当 k 变化时, c 是常数, 所以 b_k 值有上限 \sqrt{c} 和下限 $-\sqrt{c}$, 令 b_{\max} 和 b_{\min} 表示 b_k 的极大和极小值, 相应的本征函数为 Y_{\max} 和 Y_{\min} , 即

$$\hat{M}_z Y_{\max} = b_{\max} Y_{\max} \quad (5.2-25)$$

$$\hat{M}_z Y_{\min} = b_{\min} Y_{\min} \quad (5.2-26)$$

令 \hat{M}_+ 作用于 (5.2-25) 式, 得

$$\begin{aligned} \hat{M}_+ \hat{M}_z Y_{\max} &= b_{\max} \hat{M}_+ Y_{\max} \\ \hat{M}_z (\hat{M}_+ Y_{\max}) &= (b_{\max} + \hbar) (\hat{M}_+ Y_{\max}) \end{aligned} \quad (5.2-27)$$

(5.2-27) 式和 b_{\max} 为 b_k 的极大值是相矛盾的, 因此, $\hat{M}_+ Y_{\max}$ 必须等于零, 即

$$\hat{M}_+ Y_{\max} = 0 \quad (5.2-28)$$

令 \hat{M}_- 作用于 (5.2-28) 式, 得

$$\hat{M}_- \hat{M}_+ Y_{\max} = 0 \quad (5.2-29)$$

利用 (5.2-10) 式, 得

$$\begin{aligned} (\hat{M}^2 - \hat{M}_z^2 - \hbar \hat{M}_z) Y_{\max} &= 0 \\ (c - b_{\max}^2 - \hbar b_{\max}) Y_{\max} &= 0 \\ c - b_{\max}^2 - \hbar b_{\max} &= 0 \\ c &= b_{\max}^2 + \hbar b_{\max} \end{aligned} \quad (5.2-30)$$

用相似的推理可证

$$\begin{aligned} \hat{M}_- Y_{\min} &= 0 \\ c &= b_{\min}^2 - \hbar b_{\min} \end{aligned} \quad (5.2-31)$$

在 (5.2-30) 与 (5.2-31) 两式中消去 c , 就得到 b_{\max} 与 b_{\min} 之间必须满足的方程

$$b_{\max}^2 + \hbar b_{\max} + (\hbar b_{\min} - b_{\min}^2) = 0 \quad (5.2-32)$$

对上式分解因子, 得

$$\begin{aligned} (b_{\max} + b_{\min})(b_{\max} - b_{\min} + \hbar) &= 0 \\ \therefore \quad b_{\max} &= -b_{\min} \\ b_{\max} &= b_{\min} - \hbar \end{aligned} \quad (5.2-33)$$

第二根表示 b_{\max} 比 b_{\min} 还要小, 这是不合理的, 所以第二根必须弃去, (5.2-33) 式成立. 又因 b_{\max} 与 b_{\min} 的差值一定是 \hbar 的整数倍, 即

$$b_{\max} - b_{\min} = n\hbar \quad (n = 0, 1, 2, \cdots) \quad (5.2-34)$$

把 (5.2-33) 式代入 (5.2-34) 式, 得

$$b_{\max} = \frac{1}{2} n\hbar \quad (5.2-35)$$

令 $j = \frac{1}{2}n$, 则

$$b_{\max} = j\hbar \quad \left(j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \cdots\right) \quad (5.2-36)$$

而

$$b_{\min} = -j\hbar \quad (5.2-37)$$

b 值则从 $b_{\min} = -j\hbar$ 起, 以 \hbar 为间距逐级增加到 $b_{\max} = j\hbar$. 令

$$b = m_j\hbar \quad (m_j = -j, -j+1, \cdots, j-1, j)$$

则

$$\hat{M}_z Y = bY = m_j\hbar Y \quad (5.2-38)$$

把 (5.2-36) 式代入 (5.2-30) 式, 得

$$c = j(j+1)\hbar^2 \quad \left(j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \cdots\right)$$

则

$$\hat{M}^2 Y = cY = j(j+1)\hbar^2 Y \quad (5.2-39)$$

在上面的讨论中我们仅仅用角动量算符的对易规则, 就推导出本征值 b 和 c , 并且得到 \mathbf{M}_z 可采取 \hbar 的半整数倍的结果, 这对讨论自旋角动量是非常有用的.

阶梯算符法也可用于求解别的本征值问题, 参见本章习题 5—9.

§ 5.3 多质点体系的角动量算符

1. 经典力学中多质点体系的角动量

在经典力学中一组质点, 关于某一点的总角动量 \mathbf{M}_l 等于每一质点的角动量 \mathbf{M}_n 的矢量和, 即

$$\mathbf{M}_l = \sum_n \mathbf{M}_n \quad (5.3-1)$$

\mathbf{M}_l 和 \mathbf{M}_n 可由它们的直角坐标分量表示如下:

$$\mathbf{M}_n = iM_{zn} + jM_{yn} + kM_{xn} \quad (5.3-2a)$$

$$\mathbf{M}_l = iM_{xl} + jM_{yl} + kM_{zl} \quad (5.3-2b)$$

由 (5.3-1) 式, 得

$$M_{xl} = \sum_n M_{xn}, \quad M_{yl} = \sum_n M_{yn}, \quad M_{zl} = \sum_n M_{zn} \quad (5.3-3)$$

$$\mathbf{M}_l \cdot \mathbf{M}_l = M_l^2 = M_{xl}^2 + M_{yl}^2 + M_{zl}^2 \quad (5.3-4)$$

2. 总角动量算符及其对易规则

$$\hat{\mathbf{M}}_{xl} = i\hbar \sum_n \frac{\partial}{\partial \phi_n} \quad (5.3-5)$$

$$\hat{\mathbf{M}}_{xl}\hat{\mathbf{M}}_{yl} - \hat{\mathbf{M}}_{yl}\hat{\mathbf{M}}_{xl} = i\hbar\hat{\mathbf{M}}_{zl} \quad (5.3-6a)$$

$$\hat{\mathbf{M}}_{yl}\hat{\mathbf{M}}_{zl} - \hat{\mathbf{M}}_{zl}\hat{\mathbf{M}}_{yl} = i\hbar\hat{\mathbf{M}}_{xl} \quad (5.3-6b)$$

$$\hat{\mathbf{M}}_{xl}\hat{\mathbf{M}}_{zl} - \hat{\mathbf{M}}_{zl}\hat{\mathbf{M}}_{xl} = i\hbar\hat{\mathbf{M}}_{yl} \quad (5.3-6c)$$

$$[\hat{\mathbf{M}}_l^2, \hat{\mathbf{M}}_{xl}] = [\hat{\mathbf{M}}_l^2, \hat{\mathbf{M}}_{yl}] = [\hat{\mathbf{M}}_l^2, \hat{\mathbf{M}}_{zl}] = 0 \quad (5.3-7)$$

3. 多电子原子的 Hamilton 算符的对易规则

如果不考虑轨道自旋相互作用, 则多电子原子的 Hamilton 算符可以表示如下(采用原子单位, 见 § 6.1-1)

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_m \nabla_m^2 - \sum_{r_m} \frac{Z}{r_m} + \sum_{m>n} \sum_{r_{mn}} \frac{1}{r_{mn}} \quad (5.3-8)$$

上式右边第一项表示原子中所有电子的动能, 第二项表示电子与原子核之间的势能, 第三项表示电子与电子之间的势能。下面我们将证明

$$[\hat{H}, \hat{\mathbf{M}}_{xl}] = 0 \quad (5.3-9)$$

因为 Laplace 算符 ∇_m^2 中不包含 ϕ_m , 只包含 $\frac{\partial^2}{\partial \phi_m^2}$, 后者和 $\hat{\mathbf{M}}_{xl}$ 中的 $\frac{\partial}{\partial \phi_m}$ 是可以对易的, 即

$$\frac{\partial}{\partial \phi_m} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi_m^2} \right) = \frac{\partial^2}{\partial \phi_m^2} \left(\frac{\partial}{\partial \phi_m} \right) = \frac{\partial^3}{\partial \phi_m^3}$$

所以在(5.3-8)式中只要考虑 $\frac{1}{r_{mn}}$ 和 $\frac{1}{r_m}$ 可否与 $\hat{\mathbf{M}}_{xi}$ 对易, 就能决定 $\hat{\mathbf{H}}$ 与 $\hat{\mathbf{M}}_{xi}$ 可否对易, 其中 r_m 又是 r_{mn} 的特例, 即 n 为原点时, r_{mn} 简化为 r_m . 由图 5.3-1 可见 r_{mn} 是 ϕ_m 和 ϕ_n 的差值 $\Delta = \phi_m - \phi_n$ 的函数, 所以

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{M}}_{xi} \frac{1}{r_{mn}} &= \left(-i\hbar \sum \frac{\partial}{\partial \phi_m} \right) \frac{1}{r_{mn}} \\ &= \frac{1}{r_{mn}} \left(-i\hbar \sum \frac{\partial}{\partial \phi_m} \right) - i\hbar \left[\frac{\partial \left(\frac{1}{r_{mn}} \right)}{\partial \phi_m} + \frac{\partial \left(\frac{1}{r_{mn}} \right)}{\partial \phi_n} \right] \\ &= \frac{1}{r_{mn}} \hat{\mathbf{M}}_{xi} - i\hbar \left[\frac{\partial \left(\frac{1}{r_{mn}} \right)}{\partial \phi_m} + \frac{\partial \left(\frac{1}{r_{mn}} \right)}{\partial \phi_n} \right]\end{aligned}$$

因为

$$r_{mn} = f(\Delta), \quad \Delta = \phi_m - \phi_n$$

所以

$$\frac{\partial \left(\frac{1}{r_{mn}} \right)}{\partial \phi_m} + \frac{\partial \left(\frac{1}{r_{mn}} \right)}{\partial \phi_n} = \frac{d \left(\frac{1}{r_{mn}} \right)}{d\Delta} \left(\frac{\partial \Delta}{\partial \phi_m} + \frac{\partial \Delta}{\partial \phi_n} \right) = 0$$

$$\therefore \hat{\mathbf{M}}_{xi} \frac{1}{r_{mn}} = \frac{1}{r_{mn}} \hat{\mathbf{M}}_{xi} \quad (5.3-10)$$

即 $\hat{\mathbf{M}}_{xi}$ 与 $\left(\frac{1}{r_{mn}} \right)$ 可以对易, 从而证明(5.3-9)式成立. 由(2.6-13)式, 得

$$[\hat{\mathbf{H}}, \hat{\mathbf{M}}_{xi}] = [\hat{\mathbf{H}}, \hat{\mathbf{M}}_{xi}] \hat{\mathbf{M}}_{xi} + \hat{\mathbf{M}}_{xi} [\hat{\mathbf{H}}, \hat{\mathbf{M}}_{xi}] = 0 + 0 = 0 \quad (5.3-11)$$

因为 $\hat{\mathbf{H}}$ 在循环交换算符 $\hat{\mathbf{P}}_c$ [(5.1-10) 式] 作用下, 其值不变, 即

$$\hat{\mathbf{P}}_c \hat{\mathbf{H}} \hat{\mathbf{P}}_c^{-1} = \hat{\mathbf{H}} \quad (5.3-12)$$

令 $\hat{\mathbf{P}}_c$ 作用于(5.3-9)式, 得

$$\hat{\mathbf{P}}_c [\hat{\mathbf{H}}, \hat{\mathbf{M}}_{xi}] \hat{\mathbf{P}}_c^{-1} = [\hat{\mathbf{H}}, \hat{\mathbf{M}}_{xi}] = 0 \quad (5.3-13)$$

$$\hat{\mathbf{P}}_c [\hat{\mathbf{H}}, \hat{\mathbf{M}}_{yi}] \hat{\mathbf{P}}_c^{-1} = [\hat{\mathbf{H}}, \hat{\mathbf{M}}_{yi}] = 0 \quad (5.3-14)$$

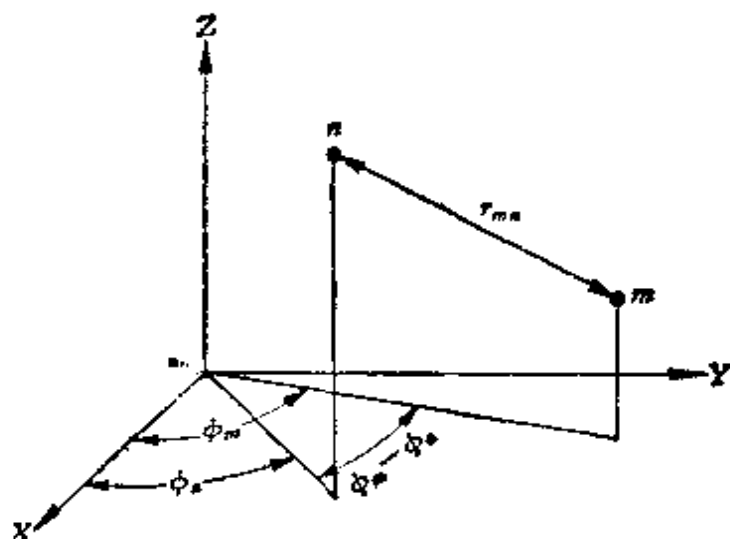


图 5.3-1 r_{mn} 与 $(\phi_m - \phi_n)$ 的关系

令 \hat{P}_e 作用于 (5.3-11) 式, 得

$$\hat{P}_e[\hat{H}, \hat{M}_{x_i}^2]\hat{P}_e^{-1} = [\hat{H}, \hat{M}_{x_i}^2] = 0 \quad (5.3-15)$$

$$\hat{P}_e[\hat{H}, \hat{M}_{y_i}^2]\hat{P}_e^{-1} = [\hat{H}, \hat{M}_{y_i}^2] = 0 \quad (5.3-16)$$

(5.3-11), (5.3-15), (5.3-16) 三式相加, 得

$$[\hat{H}, \hat{M}_i^2] = 0 \quad (5.3-17)$$

所以多电子原子的总能量、总角动量的平方和沿某一轴的分量可以同时有确定值, 这一结论只有在轨道自旋相互作用 (spin-orbital interaction) 可以忽略不计的情况下才是正确的。

§ 5.4 电子自旋

1. 电子自旋

化学工作者熟知黄色的钠原子光谱线 NaD 是由双重线 ($\lambda 5890, \lambda 5896$) 组成的, 为了解释 NaD 线的精细结构 (fine structure), Uhlenbeck 和 Goudsmit 在 1925 年提出电子除了绕核运动的轨道角动量外, 还有内禀角动量 (intrinsic angular momentum), 这种内禀角动量也叫做自旋角动量 (spin angular momentum) 或简称自旋。1928 年 Dirac 提出相对论量子力学, 在他的理论处理中, 自然得出电子具有自旋的结论。关于相对论量子力学暂不讨论。

为了满意解释原子光谱的精细结构, Zeeman 效应, Stern-Gerlach 实验等大量实验事实, 在非相对论的量子力学中必须提出关于电子自旋的假设, 作为在第二章中讨论的量子力学其本假设的补充, 自旋假设可以归结为三条, 现在分别叙述。

2. 假设 I——自旋角动量算符的对易规则

假设自旋角动量算符都是 Hermite 算符, 它们的对易规则与轨道角动量算符的对易规则相同, 即

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_x^2 + \hat{S}_y^2 + \hat{S}_z^2 \quad (5.4-1)$$

$$\left. \begin{aligned} [\hat{S}_x, \hat{S}_y] &= \hat{S}_z \\ [\hat{S}_y, \hat{S}_z] &= \hat{S}_x \\ [\hat{S}_z, \hat{S}_x] &= \hat{S}_y \end{aligned} \right\} \quad (5.4-2)$$

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_x] = [\hat{S}^2, \hat{S}_y] = [\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0 \quad (5.4-3)$$

在多电子体系中, 仿照 (5.3-3) 和 (5.3-4) 式, 总电子自旋 \hat{S}^2 等于

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_{x1}^2 + \hat{S}_{y1}^2 + \hat{S}_{z1}^2 \quad (5.4-4)$$

$$\left. \begin{aligned} \hat{S}_{x1} &= \sum_i \hat{S}_{xi} \\ \hat{S}_{y1} &= \sum_i \hat{S}_{yi} \\ \hat{S}_{z1} &= \sum_i \hat{S}_{zi} \end{aligned} \right\} \quad (5.4-5)$$

总电子自旋也有相同的对易规则

$$[\hat{S}^2, \hat{S}_{x1}] = [\hat{S}^2, \hat{S}_{y1}] = [\hat{S}^2, \hat{S}_{z1}] = 0 \quad (5.4-6)$$

$$\left. \begin{aligned} [\hat{S}_{x1}, \hat{S}_{y1}] &= \hat{S}_{z1} \\ [\hat{S}_{y1}, \hat{S}_{z1}] &= \hat{S}_{x1} \\ [\hat{S}_{z1}, \hat{S}_{x1}] &= \hat{S}_{y1} \end{aligned} \right\} \quad (5.4-7)$$

在 § 5.2 中讨论的阶梯算符法的出发点是对易规则, 现在假设自旋角动量算符的对易规则和 (5.2-1) 至 (5.2-3) 式完全相同, 所以 § 5.2 中的全部结论完全适用于自旋角动量, 只要把符号作些改动即可, 例如, 对应于 (5.2-39) 和 (5.2-38) 式, 我们有

$$\hat{S}^2 Y = S(S+1)\hbar^2 Y \quad (S = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots) \quad (5.4-8)$$

$$\hat{S}_z Y = M_S \hbar Y \quad (M_S = -S, -S+1, \dots, S-1, S) \quad (5.4-9)$$

上式中 S 为多电子体系的总自旋量子数, M_S 为 S 沿 z 轴的分量.

3. 假设 II——单电子自旋算符的本征态和本征值

对于单电子, \hat{S}^2 和 \hat{S}_z 的本征态只有两个, 以 α 和 β 表示之, 即

$$\left. \begin{aligned} \hat{S}^2 \alpha &= s(s+1)\hbar^2 \alpha = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 \alpha, \quad s = \frac{1}{2} \\ \hat{S}^2 \beta &= s(s+1)\hbar^2 \beta = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) \hbar^2 \beta, \quad s = \frac{1}{2} \end{aligned} \right\} \quad (5.4-10)$$

$$\left. \begin{aligned} \hat{S}_z \alpha &= m_s \hbar \alpha = \frac{1}{2} \hbar \alpha, \quad m_s = \frac{1}{2} \\ \hat{S}_z \beta &= m_s \hbar \beta = -\frac{1}{2} \hbar \beta, \quad m_s = -\frac{1}{2} \end{aligned} \right\} \quad (5.4-11)$$

上式中 s 或 m_s 都叫做单电子的自旋量子数. $m_s = \frac{1}{2}$ 的 α 态叫做

上自旋态 (spin-up state), $m_s = -\frac{1}{2}$ 的 β 态叫做下自旋态 (spin-down state), 图 5.4-1 示出单电子自旋矢量对 z 轴的两种取向.

以前我们讨论的本征态或本征函数都是空间坐标的函数, 例

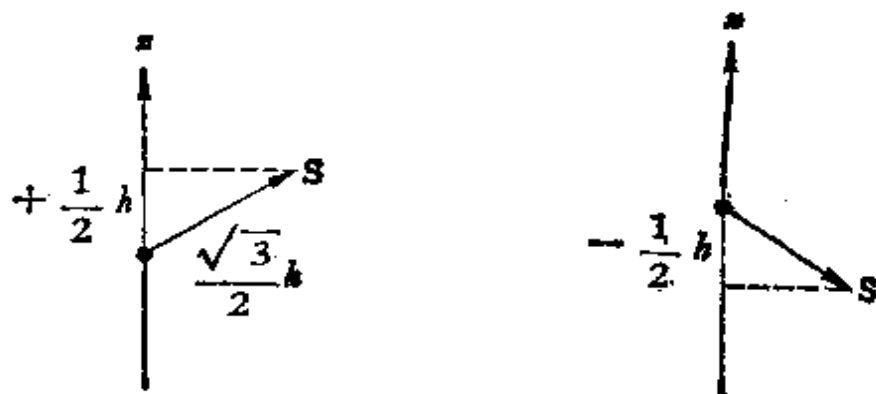


图 5.4-1 电子自旋的两种取向

如, $\phi = \phi(x, y, z)$, $Y = Y(\theta, \phi)$. 现在要问: 自旋本征态 α 和 β 是什么坐标的函数呢? 有时候我们说它们是自旋坐标 (spin coordinate) ω 的函数, 记为

$$\alpha = \alpha(\omega), \quad \beta = \beta(\omega)$$

但 ω 究竟是什么并不清楚, 所以通常我们说 α 和 β 是量子数 m_s 的函数, 即

$$\alpha = \alpha(m_s), \quad \beta = \beta(m_s)$$

在量子力学中, 我们要求本征函数是归一化的, 例如

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} |\phi(x, y, z)|^2 dx dy dz = 1 \quad (5.4-12)$$

自旋本征态的归一化条件可以写为

$$\begin{aligned} \sum_{m_s=-1/2}^{1/2} |\alpha(m_s)|^2 &= 1 \\ \sum_{m_s=-1/2}^{1/2} |\beta(m_s)|^2 &= 1 \end{aligned} \quad (5.4-13)$$

这是因为变数 m_s 只能采取两个分立值 $-\frac{1}{2}$ 和 $\frac{1}{2}$, 所以通常的积分符号被加和符号所代替.

因为 α 和 β 是 Hermite 算符 \hat{S}_x 的属于不同本征值的两个本征态, 所以 α 和 β 相互正交 (见 § 2.3-7), 于是

$$\sum_{m_s=-1/2}^{1/2} \alpha^*(m_s) \beta(m_s) = 0 \quad (5.4-14)$$

为了满足 (5.4-13) 和 (5.4-14) 这两个正交归一条件, 必须令

$$\alpha(m_s) = \delta_{m_s, 1/2}, \quad \beta(m_s) = \delta_{m_s, -1/2} \quad (5.4-15)$$

即

$$\left. \begin{aligned} \alpha(1/2) &= 1, & \beta(1/2) &= 0 \\ \alpha(-1/2) &= 0, & \beta(-1/2) &= 1 \end{aligned} \right\} \quad (5.4-16)$$

4. 电子自旋的阶梯算符

仿照 (5.2-6) 式, 令

$$\hat{S}_+ = \hat{S}_x + i\hat{S}_y, \quad \hat{S}_- = \hat{S}_x - i\hat{S}_y \quad (5.4-17)$$

于是,由(5.2-10)式

$$\left. \begin{aligned} \hat{S}_+ \hat{S}_- &= \hat{S}^2 - \hat{S}_z^2 + \hbar \hat{S}_z \\ \hat{S}_- \hat{S}_+ &= \hat{S}^2 - \hat{S}_z^2 - \hbar \hat{S}_z \end{aligned} \right\} \quad (5.4-18)$$

因 \hat{S}_+ 是递升算符, 它作用到 β 上将使本征值由 $-\frac{1}{2}\hbar$ 升到 $+\frac{1}{2}\hbar$, 而具有本征值 $+\frac{1}{2}\hbar$ 的本征函数将是 $c\alpha$, 此处 c 是待定常数, 即

$$\hat{S}_+\beta = c\alpha \quad (5.4-19)$$

为了确定 c , 我们利用(5.4-13)式, 得

$$\begin{aligned} 1 &= \sum_{m_s} \alpha^*(m_s) \alpha(m_s) = \sum \left(\frac{\hat{S}_+\beta}{c} \right)^* \left(\frac{\hat{S}_+\beta}{c} \right) \\ |c|^2 &= \sum (\hat{S}_+\beta)^* (\hat{S}_+\beta) = \sum (\hat{S}_+\beta)^* (\hat{S}_x + i\hat{S}_y)\beta \\ &= \sum (\hat{S}_+\beta)^* \hat{S}_x \beta + i \sum (\hat{S}_+\beta)^* \hat{S}_y \beta \end{aligned} \quad (5.4-20)$$

现在我们利用 \hat{S}_x 和 \hat{S}_y 的 Hermite 对称性. 当算符 \hat{A} 作用到连续变量 x 的函数时, Hermite 对称性为

$$\int f^*(x) \hat{A} g(x) dx = \int g(x) [\hat{A} f(x)]^* dx$$

作用到分立变量 m_s 的算符 \hat{S}_x 的 Hermite 对称性为

$$\sum_{m_s} f^*(m_s) \hat{S}_x g(m_s) = \sum_{m_s} g(m_s) [\hat{S}_x f(m_s)]^* \quad (5.4-21)$$

令 $f = \hat{S}_+\beta$, $g = \beta$, 则(5.4-20)式可写为

$$c^*c = \sum \beta [\hat{S}_x \hat{S}_+\beta]^* + i \sum \beta [\hat{S}_y \hat{S}_+\beta]^*$$

取上式的共轭复数, 则

$$\begin{aligned} cc^* &= \sum \beta^* \hat{S}_x \hat{S}_+\beta - i \sum \beta^* \hat{S}_y \hat{S}_+\beta \\ |c|^2 &= \sum \beta^* (\hat{S}_x - i\hat{S}_y) \hat{S}_+\beta = \sum \beta^* \hat{S}_- \hat{S}_+\beta \\ |c|^2 &= \sum \beta^* (\hat{S}^2 - \hat{S}_z^2 - \hbar \hat{S}_z) \beta \\ |c|^2 &= \sum \beta^* \left(\frac{3}{4} \hbar^2 - \frac{\hbar^2}{4} + \frac{1}{2} \hbar^2 \right) \beta \\ &= \hbar^2 \sum \beta^* \beta = \hbar^2 \end{aligned}$$

$$\therefore |c| = \hbar$$

令 c 的位相 (phase) 为零, 则 $c = \hbar$, 故由(5.4-19)式, 得

$$\hat{S}_+\beta = \hbar\alpha \quad (5.4-22)$$

同样可证

$$\hat{S}_-\alpha = \hbar\beta \quad (5.4-23)$$

因为 α 是 m_z 的极大值的本征态, 所以

$$\hat{S}_+\alpha = 0 \quad (5.4-24)$$

同样因 β 是 m_z 的极小值的本征态, 所以

$$\hat{S}_-\beta = 0 \quad (5.4-25)$$

由以上四式, 得

$$(\hat{S}_+ + \hat{S}_-)\beta = \hbar\alpha \quad (5.4-26)$$

$$(\hat{S}_+ - \hat{S}_-)\beta = \hbar\alpha \quad (5.4-27)$$

把 (5.4-17) 式代入 (5.4-26) 和 (5.4-27) 式, 得

$$\hat{S}_x\beta = \frac{1}{2}\hbar\alpha, \quad \hat{S}_y\beta = -\frac{1}{2}i\hbar\alpha \quad (5.4-28)$$

同样可证

$$\hat{S}_x\alpha = \frac{1}{2}\hbar\beta, \quad \hat{S}_y\alpha = \frac{1}{2}i\hbar\beta \quad (5.4-29)$$

5. 自旋算符的矩阵表示

采用 \hat{S}_z 表示, 即以 \hat{S}_z 的本征态 α 与 β 为基矢, 则由 (5.4-10), (5.4-11), (5.4-28) 和 (5.4-29) 四式, 可以计算自旋算符的矩阵元, 结果如下:

$$(S_x)_{11} = \langle\alpha|\hat{S}_x|\alpha\rangle = 0, \quad (S_x)_{12} = \langle\alpha|\hat{S}_x|\beta\rangle = \frac{1}{2}\hbar$$

$$(S_x)_{21} = \langle\beta|\hat{S}_x|\alpha\rangle = \frac{1}{2}\hbar, \quad (S_x)_{22} = \langle\beta|\hat{S}_x|\beta\rangle = 0$$

$$\therefore \quad \hat{S}_x = \frac{1}{2}\hbar \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (5.4-30)$$

$$(S_y)_{11} = \langle\alpha|\hat{S}_y|\alpha\rangle = 0, \quad (S_y)_{12} = \langle\alpha|\hat{S}_y|\beta\rangle = -i\left(\frac{1}{2}\hbar\right)$$

$$(S_y)_{21} = \langle\beta|\hat{S}_y|\alpha\rangle = i\left(\frac{1}{2}\hbar\right), \quad (S_y)_{22} = \langle\beta|\hat{S}_y|\beta\rangle = 0$$

$$\therefore \hat{S}_y = \frac{1}{2} \hbar \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \quad (5.4-31)$$

同样可得

$$\hat{S}_x = \frac{\hbar}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (5.4-32)$$

$$\hat{S}^2 = \frac{3}{4} \hbar^2 \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (5.4-33)$$

又根据 \hat{S}_\pm 的定义和矩阵加法, 则由 (5.4-30) 和 (5.4-31) 两式可得

$$\begin{aligned} \hat{S}_+ &= \hbar \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \\ \hat{S}_- &= \hbar \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (5.4-34)$$

读者可知验证上述矩阵表示符合算符的对易规则。

文献中有引用 Pauli 算符 $\hat{\sigma}$ 者, 它的定义是

$$\hat{\sigma} = (\hbar/2)^{-1} \hat{S} \quad (5.4-35)$$

$\hat{\sigma}$ 是一个无量纲的算符, $\hat{\sigma}^2$ 和 $\hat{\sigma}$ 的分量的矩阵表示为

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}^2 &= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} & \hat{\sigma}_x &= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \\ \hat{\sigma}_x &= \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} & \hat{\sigma}_y &= \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (5.4-36)$$

6. 假设 III——自由电子的 g 因子

由电子的轨道运动角动量产生的磁矩为

$$\begin{aligned} |\mu| &= (\text{轨道角动量}) \left(\frac{e}{2m_e c} \right) \\ &= \sqrt{l(l+1)} \hbar \left(\frac{e}{2m_e c} \right) \\ &= \sqrt{l(l+1)} \mu_B \end{aligned} \quad (5.4-37)$$

上式中

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e c} \quad (5.4-38)$$

称为 Bohr 磁子，它是磁矩的天然单位。但是由电子自旋角动量产生的磁矩为

$$\begin{aligned} |\mu| &= g_e (\text{自旋角动量}) \left(\frac{e}{2m_e c} \right) \\ &= g_e \sqrt{s(s+1)} \hbar \left(\frac{e}{2m_e c} \right) \\ &= g_e \sqrt{s(s+1)} \mu_B \end{aligned} \quad (5.4-39)$$

(5.4-39) 与 (5.4-38) 式比较，两者相差一个系数 g_e ， g_e 叫做自由电子的 Landé 因子。在 Dirac 相对论量子力学中可以自然推导出 $g_e = 2$ ，但在非相对论量子力学中只能作为一个假设引入。

由电子自旋产生的磁矩，其方向和自旋角动量矢量的方向相反，它只能有两个分量

$$\begin{aligned} \mu_z &= g \left(\pm \frac{1}{2} \hbar \right) \frac{e}{2m_e c} \\ &= \frac{g}{2} \frac{e\hbar}{2m_e c} = \frac{g}{2} \mu_B \cong \mu_B \end{aligned} \quad (5.4-40)$$

实验上可以通过精确测定 μ_z 和 μ_B 的比值来定 g 值

$$g/2 = \mu_z / \mu_B = 1.001159657$$

或

$$g = 2.0023193$$

参 考 文 献

- [1] I. N. Levine, "Quantum Chemistry", Chap. 5 and 10, Allyn and Bacon, 1975.
- [2] W. Kauzmann, "Quantum Chemistry", Chap. 8, Academic Press, 1957.
- [3] J. C. Slater, "Quantum Theory of Atomic Structure", Vol. I and II, McGraw-Hill, 1960.
- [4] A. R. Edmonds, "Angular Momentum in Quantum Mechanics", Princeton University Press, 1957.
- [5] E. U. Condon and G. H. Shortley, "The Theory of Atomic Spectra", Cambridge University Press, 1935.

习 题

1. 试证 (5.1-4b), (5.1-4c) 和 (5.1-5) 式.
2. 验证 (5.1-20) 式.
3. 利用 (5.1-28) 式求 $Y_{2,\pm 2}$, 和 $Y_{3,0}$, 并与表 5.1-1 核对.
4. 试证 (5.2-1) 式的三个对易规则可合并写为

$$\hat{\mathbf{M}} \times \hat{\mathbf{M}} = i\hbar \hat{\mathbf{M}}$$

5. 试证

$$(1) \quad \hat{\mathbf{M}}_+ \equiv \hat{\mathbf{M}}_x + i\hat{\mathbf{M}}_y = \hbar \exp(i\phi) \left[\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right]$$

$$(2) \quad \hat{\mathbf{M}}_- \equiv \hat{\mathbf{M}}_x - i\hat{\mathbf{M}}_y = \hbar \exp(-i\phi) \left[-\frac{\partial}{\partial \theta} + i \cot \theta \frac{\partial}{\partial \phi} \right]$$

$$(3) \quad \hat{\mathbf{M}}_+ \exp(im\phi) = -m\hbar \cot \theta \exp[i(m+1)\phi]$$

$$(4) \quad \hat{\mathbf{M}}_- \exp(im\phi) = -m\hbar \cot \theta \exp[i(m-1)\phi]$$

6. 用递降算符 $\hat{\mathbf{M}}_-$ 对函数 $Y_{1,1}$ 作用三次, 验证所得函数依次为 $Y_{1,0}$, $Y_{1,-1}$, 及 0.
7. 试证 $\hat{\mathbf{M}}_x$, $\hat{\mathbf{M}}_y$, $\hat{\mathbf{M}}_z$ 为 Hermite 算符.
8. 利用一般的 Heisenberg 不等式 [(2.5-15) 式] 和角动量的对易规则 [(5.1-11a) 式], 试证

$$(\overline{\Delta M_x})^2 (\overline{\Delta M_y})^2 \geq \frac{1}{4} m^2 \hbar^2$$

9. 一维谐振子的 Hamilton 算符为

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = \frac{\hat{p}_x^2}{2m} + 2\pi^2\nu^2 m \hat{x}^2$$

为了处理这一本征值问题

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

可引入两个算符如下:

$$\hat{A}_+ \equiv \frac{1}{\sqrt{2m}} (\hat{p}_x + 2\pi i\nu m \hat{x})$$

$$\hat{A}_- \equiv \frac{1}{\sqrt{2m}} (\hat{p}_x - 2\pi i\nu m \hat{x})$$

试证

$$\hat{A}_+ \hat{A}_- = \hat{H} - \frac{1}{2} h\nu, \quad \hat{A}_- \hat{A}_+ = \hat{H} + \frac{1}{2} h\nu$$

$$\begin{aligned}\hat{H}\hat{A}_+ - \hat{A}_+\hat{H} &= \hbar\nu\hat{A}_+ \\ \hat{H}\hat{A}_- - \hat{A}_-\hat{H} &= -\hbar\nu\hat{A}_-\end{aligned}$$

试证 \hat{A}_+ 和 \hat{A}_- 是 ψ 的递升和递降算符, 能量本征值的间隔为 $\hbar\nu$. 本题中动能和势能都是正值, 所以能量本征值也必须是正值, 因此一定存在相应于最低能量 E_{\min} 的本征态 ψ_{\min} . 令 \hat{A}_- 作用于 ψ_{\min} 得零, 然后再令 \hat{A}_+ 作用, 从而求得

$$E_{\min} = \frac{1}{2} \hbar\nu$$

而

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\nu \quad (n = 0, 1, 2, \dots)$$

10. 利用 (5.3-1) 式证明 (5.3-6) 式, 利用 (5.3-2) 式证明 (5.3-7) 式.
11. 试证明除了角动量全等于零的 s 态以外, M_x, M_y, M_z 不能同时具有确定值.
12. 试证

$$(1) \quad (\hat{M}_x + i\hat{M}_y)Y_{l,m} = \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \hbar Y_{l,m+1}$$

$$(2) \quad (\hat{M}_x - i\hat{M}_y)Y_{l,m} = \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \hbar Y_{l,m-1}$$

$$(3) \quad \hat{M}_x Y_{l,m} = \frac{1}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \hbar Y_{l,m+1} \\ + \frac{1}{2} \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \hbar Y_{l,m-1}$$

$$(4) \quad \hat{M}_y Y_{l,m} = \frac{1}{2i} \sqrt{l(l+1) - m(m+1)} \hbar Y_{l,m+1} \\ - \frac{1}{2i} \sqrt{l(l+1) - m(m-1)} \hbar Y_{l,m-1}$$

13. 用自旋算符的矩阵表示 [(5.4-36) 式] 来验证 (5.4-1), (5.4-2), (5.4-3), (5.4-18) 等式成立.
14. 试证 α 和 β 是算符 \hat{S}_z 的本征态.

第六章 变分法和微扰理论

§ 6.1 多电子体系的 Schrödinger 方程

1. 原子单位

由 (4.1-4) 和 (4.1-5) 式知类氢体系的 Schrödinger 方程为

$$\mathbf{H}\phi_T = E\phi_T \quad (6.1-1)$$

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{T}} + \hat{\mathbf{V}} = -\frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{m_1} \nabla_1^2 + \frac{1}{m_2} \nabla_2^2 \right) - \frac{Ze^2}{r} \quad (6.1-2)$$

式中各物理量如采用 c. g. s. 单位制, 则为

$$\left. \begin{aligned} m_2 = m_e = \text{电子的静质量} &= 9.1095 \times 10^{-28} \text{g} \\ m_1 = \text{原子核质量} \end{aligned} \right\} \quad (6.1-3)$$

$$e = \text{电子电荷} = 4.8032 \times 10^{-10} \text{esu} \quad (6.1-4)$$

$$\hbar = 1.05459 \times 10^{-27} \text{erg} \cdot \text{sec} \quad (6.1-5)$$

$$\begin{aligned} a_0 = \text{Bohr 半径} &= \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = \frac{(1.05459 \times 10^{-27})^2}{(9.1095 \times 10^{-28})(4.8032 \times 10^{-10})^2} \\ &= 0.52918 \times 10^{-8} \text{cm} = 0.52918 \text{\AA} \end{aligned} \quad (6.1-6)$$

$$R = -E_1 = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2} = \left(\frac{m_1}{m_1 + m_e} \right) \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} = \text{Rydberg 常数} \quad (6.1-7)$$

$$\begin{aligned} R_\infty &= \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} = \frac{(9.1095 \times 10^{-28})(4.8032 \times 10^{-10})^4}{2(1.05459 \times 10^{-27})^2} \\ &= 2.1797 \times 10^{-11} \text{erg} = \frac{2.1797 \times 10^{-11}}{1.6022 \times 10^{-12}} \\ &= 13.605 \text{ eV} = \text{核质量} \infty \text{ 时的 Rydberg 常数} \end{aligned} \quad (6.1-8)$$

因为在讨论原子分子结构的 Schrödinger 方程中经常出现电子质量, 电子电荷和 Bohr 半径等常数, 为简化起见, 我们规定一种新的度量单位制, 叫做原子单位制 (atomic unit system, 缩写为 a.u.), 在原子单位制中, 我们规定

$$\left. \begin{aligned} 1 \text{ a. u. 的质量} &= m_e = \text{电子静质量} \\ 1 \text{ a. u. 的电荷} &= e = \text{电子电荷} \\ 1 \text{ a. u. 的长度} &= a_0 = \text{Bohr 半径} \end{aligned} \right\} \quad (6.1-9)$$

采用原子单位后,许多常数可以写成十分简便的形式,例如由 Bohr 半径的定义

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_e e^2}$$

得

$$\hbar = \sqrt{a_0 m_e e^2} = \sqrt{1 \times 1 \times (1)^2} = 1 \text{ a. u.} \quad (6.1-10)$$

而 Planck 常数则等于

$$h = 2\pi\hbar = 2\pi \text{ a. u.} \quad (6.1-11)$$

在原子单位中,电荷为一个原子单位的两个质点,相隔一个原子单位的距离时,势能 e^2/a_0 定义为一个原子单位的能量。这个能量单位叫做 Hartree,即

$$\begin{aligned} \frac{e^2}{a_0} &= \frac{1^2}{1} = 1 \text{ a. u. 的能量} = 1 \text{ Hartree} \\ &= 4.3594 \times 10^{-11} \text{ erg} = 27.21070 \text{ eV} \\ &= 627.51 \text{ kcal/mol} = 2625.51 \text{ kJ/mol} \\ &= 219474.6 \text{ cm}^{-1} \end{aligned} \quad (6.1-12)$$

由 (6.1-8) 式,得

$$\begin{aligned} R_\infty &= \frac{m_e e^4}{2\hbar^2} = \frac{1 \times 1^4}{2 \times 1^2} = \frac{1}{2} \text{ a. u.} = \frac{1}{2} \text{ Hartree} \\ &= 13.60535 \text{ eV} \end{aligned} \quad (6.1-13)$$

采用原子单位制后, (6.1-2) 式可以写为

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{M} \nabla_1^2 + \nabla_2^2 \right) - \frac{Z}{r} = 0 \quad (6.1-14)$$

上式中 M 是以电子质量单位表示的原子核质量,即

1) 化学文献中,一个原子质量单位 (atomic mass unit, 缩写 a.m.u.) 是指 ^{12}C 的质量的 $1/12$, 它等于电子静质量的 1822.83 倍,即
 $1 \text{ a.m.u.} = 1822.83 m_e$

$$M = m_1/m_e \quad (6.1-15)$$

量子化学文献中也有定义 R_∞ 作为一个原子单位的能量 (例如, J. C. Slater 就采用这一习惯), 其余原子单位则与 (6.1-9) 式同, 在这一原子单位制中, (6.1-2) 式变为

$$\hat{H} = -\left(\frac{1}{M} \nabla_1^2 + \nabla_2^2\right) - \frac{2Z}{r} = 0 \quad (6.1-16)$$

为区别起见 (6.1-14) 式和 (6.1-16) 式分别称为第一种和第二种原子单位制, 不加说明时, 通常指第一种.

2. 多电子分子的 Schrödinger 方程

在非相对论量子力学中, 多电子分子的 Schrödinger 方程为

$$\hat{H}_T \phi_T = E_T \phi_T \quad (6.1-17)$$

$$\phi_T = \phi_T(r, R) \quad (6.1-18)$$

上式中 r 表示 n 个电子的坐标, R 表示 N 个原子核的坐标. 总 Hamilton 算符 \hat{H}_T 由核动能算符 \hat{T}_N , 电子动能算符 \hat{T}_e 和势能算符 $\hat{V}(r, R)$ 组成, 即

$$\hat{H}_T = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}(r, R) \quad (6.1-19)$$

如果采用第一种原子单位制, 则

$$\hat{T}_N = \sum_a \frac{\hat{P}_a^2}{2M_a} = -\frac{1}{2} \sum_a \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 \quad (6.1-20)$$

$$\hat{T}_e = \sum_i \frac{\hat{P}_i^2}{2} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 \quad (6.1-21)$$

$$\begin{aligned} V(r, R) &= \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} \\ &= \sum_{a < \beta} \frac{Z_a Z_\beta}{R_{a\beta}} - \sum_{a,i} \frac{Z_a}{r_{ai}} + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (6.1-22)$$

3. Born-Oppenheimer 原理

由于在平常的分子振动中, 原子核的运动要比电子的运动慢得多, 因此可以近似地假设核的运动并不影响分子的电子状态. 这一近似假设称为 Born-Oppenheimer 原理, 因此分子的总状态函

数 ϕ_T 可以近似地分离为核状态函数 $\phi(R)$ 与电子状态函数 $\phi(r, R)^{1)}$ 之乘积, 即

$$\phi_T(r, R) = \phi(R)\phi(r, R) \quad (6.1-23)$$

其中 $\phi(r, R)$ 满足电子 Schrödinger 方程 (electronic Schrödinger equation)

$$\hat{H}_e\phi(r, R) = E_e(R)\phi(r, R) \quad (6.1-24)$$

$$\hat{H}_e \equiv \hat{H}_T - \hat{T}_N = \hat{T}_e + \hat{V}(r, R) \quad (6.1-25)$$

而 $\phi(R)$ 满足

$$[\hat{T}_N + E_e(R)]\phi(R) = E_T\phi(R) \quad (6.1-26)$$

(6.1-23) 至 (6.1-26) 各式常常叫做 Born-Oppenheimer 近似, 其中 (6.1-24) 式特称固定核近似 (fixed nuclei approximation).

从 (6.1-23) 式到 (6.1-24) 和 (6.1-26) 式还忽略了一些次要项, 现在推导如下: 把 (6.1-23) 式代入 (6.1-1) 式, 得

$$\hat{H}_T\phi_T = \hat{H}_T\phi(R)\phi(r, R) = (\hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V})\phi\phi = E_T\phi\phi \quad (6.1-27)$$

其中

$$\begin{aligned} \hat{T}_N\phi\phi &= -\frac{1}{2} \sum_a \frac{1}{M_a} \nabla_a^2 \phi\phi \\ &= -\frac{1}{2} \sum_a \frac{1}{M_a} (\phi \nabla_a^2 \phi + \phi \nabla_a^2 \phi + 2 \nabla_a \phi \cdot \nabla_a \phi) \end{aligned} \quad (6.1-28)$$

$$(\hat{T}_e + \hat{V})\phi\phi = \phi(\hat{T}_e + \hat{V})\phi \quad (6.1-29)$$

根据 Born-Oppenheimer 原理, $\nabla_a \phi$ 和 $\nabla_a^2 \phi$ 是很小的, 因此 (6.1-28) 式右边第二、三项可以忽略不计, 于是

$$\hat{T}_N\phi\phi \cong -\frac{1}{2} \sum_a \frac{1}{M_a} \phi \nabla_a^2 \phi = \phi \hat{T}_N\phi \quad (6.1-30)$$

把 (6.1-29) 和 (6.1-30) 式代入 (6.1-27) 式, 得

$$\phi \hat{T}_N\phi + \phi(\hat{T}_e + \hat{V})\phi = E_T\phi\phi$$

1) 在电子状态函数 $\phi(r, R)$ 中, 电子坐标 r 是变量, 而原子核坐标 R 是以参量的角色出现的. 在 $\phi_T(r, R)$ 中 r 与 R 都是变量.

以 ϕ 除上式的两边并移项,得

$$\frac{(\hat{\mathbf{T}}_e + \hat{\mathbf{V}})\phi}{\phi} = E_T - \frac{\hat{\mathbf{T}}_N\phi}{\phi} = E_i(R) \quad (6.1-31)$$

上式中 $E_i(R)$ 是所有原子核间的距离 R 固定时, 算符 $\hat{\mathbf{H}}_i \equiv \hat{\mathbf{T}}_e + \hat{\mathbf{V}}$ 的本征值. 由 (6.1-31) 式, 得

$$\hat{\mathbf{H}}_i\phi(r, R) = (\hat{\mathbf{T}}_e + \hat{\mathbf{V}})\phi(r, R) = E_i(R)\phi(r, R)$$

和

$$[\hat{\mathbf{T}}_N + E_i(R)]\phi(R) = E_T\phi(R)$$

这就是 (6.1-24) 和 (6.1-26) 式.

有时我们把 (6.1-28) 式中忽略的两项作为微扰项来处理, 参看文献[2].

当两个电子能级的间隔比振动能级的间隔大得多时, Born-Oppenheimer 近似在能量计算中引进的相对误差非常小, 估计等于

$$\left(\frac{m_e}{M}\right) \left(\frac{\text{振动能级的间隔}}{\text{电子能级的间隔}}\right) \cong 10^{-7}$$

但如有两个或两个以上能级简并或近似简并, 则 (6.1-23) 式不成立, 而应代之以^[3]

$$\phi_T(r, R) = \sum_n \phi_n(R) \phi_n(r, R) \quad (6.1-32)$$

4. 多电子体系的 Schrödinger 方程举例

由 (6.1-24), (6.1-25) 和 (6.1-22) 式, 得

$$\hat{\mathbf{H}}_i\phi = (\hat{\mathbf{T}}_e + \hat{\mathbf{V}})\phi = (\hat{\mathbf{T}}_e + \hat{\mathbf{V}}_{Ne} + \hat{\mathbf{V}}_{ee} + \mathbf{V}_{NN})\phi = E_i\phi \quad (6.1-33)$$

或

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{H}}\phi &\equiv (\hat{\mathbf{H}}_i - \hat{\mathbf{V}}_{NN})\phi = (\hat{\mathbf{T}}_e + \hat{\mathbf{V}}_{Ne} + \hat{\mathbf{V}}_{ee})\phi \\ &= (E_i - V_{NN})\phi = E\phi, \quad E = E_i - V_{NN} \end{aligned} \quad (6.1-34)$$

以上两式是我们讨论分子的电子结构时最常用的 Schrödinger 方程. 现在举几个具体例子说明 $\hat{\mathbf{H}}_i$ 或 $\hat{\mathbf{H}}$ 的表示式. 至于方程 (6.1-26) 将在以后研究分子的振动、转动和势能面时再讨论.

(1) 氢原子和类氢离子

$$\hat{H}\psi = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right) \psi = E\psi \quad (6.1-35)$$

(2) 氢分子离子

$$\hat{H}_i\psi = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R_{ab}} \right) \psi = E_i\psi \quad (6.1-36)$$

$$\hat{H}\psi = \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} \right) \psi = E\psi \quad (6.1-37)$$

(3) 氢分子

$$\begin{aligned} \hat{H}_i\psi &= \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R_{ab}} \right) \psi \\ &= E_i\psi \end{aligned} \quad (6.1-38)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi &= \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} + \frac{1}{r_{12}} \right) \psi \\ &= E\psi \end{aligned} \quad (6.1-39)$$

(4) LiH 分子

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi &= \left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^4 \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^4 \left(\frac{3}{r_{ai}} + \frac{1}{r_{bi}} \right) + \left(\frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{r_{14}} + \frac{1}{r_{23}} + \frac{1}{r_{24}} + \frac{1}{r_{34}} \right] \psi = E\psi \end{aligned} \quad (6.1-40)$$

5. 多电子体系的 Schrödinger 方程的近似解法

用 Schrödinger 方程求能量的本征函数和本征值, 只有在最简单的少数几个体系, 例如, 势阱中的粒子, 简谐振子, 氢原子和类氢离子, 氢分子离子, 刚性转动子等, 才是精确可解的。对于复杂一些的体系, 例如, 含有两个及两个以上电子的原子和分子就必须用近似法来求解。近似法中最常用的是变分法和微扰理论。在本章中将介绍这两种方法的原理, 并举例说明其应用。

§ 6.2 变 分 法

1. 最低能量原理

设体系的 Hamilton 算符为 \hat{H} , 它的本征函数为 ψ_i , 即

$$\hat{H}\phi_i = E_i\phi_i \quad (6.2-1)$$

$\{\phi_i\} \equiv \phi_0, \phi_1, \phi_2, \dots, \phi_i, \phi_{i+1}, \dots$ 组成一个正交归一完全集, 其能量依次增加, 即

$$E_0 \leq E_1 \leq E_2 \cdots \leq E_i \leq E_{i+1} \cdots \quad (6.2-2)$$

$$\int \phi_i^* \phi_j d\tau = \delta_{ij} \quad (6.2-3)$$

又设 ϕ 为满足这一体系的边界条件 (boundary conditions) 的任何“品优函数”[参见 § 2.4-3], 则

$$W \equiv \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \geq E_0 \quad (6.2-4)$$

上式称为最低能量原理: 用任何近似状态函数 ϕ 计算的能量的平均值 W 一定大于或等于真正的基态本征状态 ϕ_0 的本征值 E_0 。

证明: 用完全集 $\{\phi_i\}$ 展开 ϕ , 即

$$\phi = \sum_i c_i \phi_i \quad (6.2-5)$$

考虑下列积分

$$\Delta \equiv \int \phi^* (\hat{H} - E_0) \phi d\tau = \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau - E_0 \int \phi^* \phi d\tau \quad (6.2-6)$$

把 (6.2-5) 式代入 (6.2-6) 式, 并利用 (6.2-1) 和 (6.2-3) 式, 得

$$\begin{aligned} \Delta &= \int \sum_i c_i^* \phi_i^* (\hat{H} - E_0) \sum_j c_j \phi_j d\tau \\ &= \sum_i \sum_j c_i^* c_j (E_i - E_0) \int \phi_i^* \phi_j d\tau \\ &= \sum_i \sum_j c_i^* c_j (E_i - E_0) \delta_{ij} \\ &= \sum_i c_i^* c_i (E_i - E_0) \end{aligned} \quad (6.2-7)$$

因 $c_i^* c_i \geq 0$, $E_i - E_0 \geq 0$, 所以

$$\Delta \geq 0 \quad (6.2-8)$$

代入 (6.2-6) 式, 得

$$W \equiv \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \geq E_0 \quad (\text{证毕})$$

2. 变分法

用变分法 (variational method) 来求体系的近似基态状态函数 ϕ 及近似基态能量 W 是利用上述最低能量原理。我们选择 ϕ 时使它包含若干可以调节的参数 $\lambda_1, \lambda_2, \dots$, 那么由 (6.2-4) 式求得的 W 将是这些参数的函数, 即

$$W = W(\lambda_1, \lambda_2, \dots)$$

求 W 对 $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ 的偏导数, 并使之等于零, 即

$$\frac{\partial W}{\partial \lambda_1} = \frac{\partial W}{\partial \lambda_2} = \dots = 0 \quad (6.2-9)$$

则可求得当 W 等于最低值 W_0 时, $\lambda_1, \lambda_2, \dots$ 应采取哪些数值。因 W 是 E_0 的上限, 所以最低的 W_0 最接近 E_0 , 这样得到的最低值 W_0 可以作为基态能量 E_0 的近似值, 而相应的 ϕ_0 则为近似的基态波函数。一般而言, ϕ 函数的选择越适宜 (即越接近真实波函数) 它所包含的可调参数越多, 则 $W_0 - E_0$ 越小, ϕ 通常称为尝试变分函数 (trial variation function)。

分子电子 Hamilton 算符 \hat{H} , 或 \hat{H} 包含有核坐标的参数 R , 所以用上法求得的是 R 的函数。我们选择一系列 R 值, 求得相应的 W_0 , 作出 W_0 对 R 的曲线 (通常称为势能曲线), 在曲线上找到 W_0 的最低值, 才是分子的近似基态能量 E_0 , 下面举例说明变分法的应用。

3. 氢原子和类氢离子的变分处理 (一)

氢原子或类氢离子的 \hat{H} 为

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} \right) + \left(-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2} \right) + \frac{1}{r_{12}} \\ &= \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{1}{r_{12}} \end{aligned} \quad (6.2-10)$$

令尝试变分函数 ϕ 为归一化的类氢离子波函数的乘积。

$$\phi = \phi_1 \phi_2 = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} \exp(-Zr_1) \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} \exp(-Zr_2) \quad (6.2-11)$$

上式中 ϕ_1 和 ϕ_2 为类氢离子的基态的精确波函数,即

$$\begin{aligned} \hat{H}_1 \phi_1 &= \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} \right) \phi_1 = E_1 \phi_1, \quad E_1 = -\frac{Z^2}{2} \\ \hat{H}_2 \phi_2 &= \left(-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2} \right) \phi_2 = E_2 \phi_2, \quad E_2 = -\frac{Z^2}{2} \end{aligned} \quad (6.2-12)$$

于是 (6.2-4) 式所示的变分积分等于 (因 $\int \phi^* \phi d\tau = 1$)

$$\begin{aligned} W &\equiv \int \phi^* H \phi d\tau = \int \phi^* \hat{H}_1 \phi d\tau + \int \phi^* \hat{H}_2 \phi d\tau + \int \phi^* \frac{1}{r_{12}} \phi d\tau \\ &= E_1 + E_2 + \int \phi^* \frac{1}{r_{12}} \phi d\tau \end{aligned} \quad (6.2-13)$$

上式中 E_1, E_2 已由 (6.2-12) 式给出,在第九章中将给出积分

$$\int \phi^* \frac{1}{r_{12}} \phi d\tau = \frac{5}{8} Z \quad (6.2-14)$$

于是

$$W = -\frac{Z^2}{2} - \frac{Z^2}{2} + \frac{5}{8} Z = -Z^2 + \frac{5}{8} Z \quad (6.2-15)$$

对于氢原子, $Z = 2$, 所以

$$\begin{aligned} W &= -Z^2 + \frac{5}{8} Z = -4 + \frac{5}{4} = -2.75 \text{ hartrees} \\ &= -2.75 \times 27.2 \text{ eV} = -74.8 \text{ eV} \end{aligned}$$

而氢原子的基态能量 E_0 的实验值则为它的第一和第二电离能之和的负值,即

$$E_0 = -(I_1 + I_2) = -(24.581 + 54.405) = -78.986 \text{ eV}$$

由此可见, $W > E_0$, 在这个具体例子中得到验证。以 W 作为氢原子的基态能量 E_0 的计算值,其相对误差为

$$\frac{78.986 - 74.8}{78.986} \times 100\% = 5.3\%$$

在本例中 ϕ 不包含可调参数,所以结果误差较大。

4. 氦原子和类氦离子的变分处理(二)

为了减少用变分法估算基态能量的误差, 我们令尝试变分函数 ϕ 中包含一个或几个可以调节的参数. 例如把 (6.2-11) 式中的 Z 改为可调节的参数 λ , 于是

$$\phi = \frac{\lambda^3}{\pi} \exp[-\lambda(r_1 + r_2)] \quad (6.2-16)$$

代入 (6.2-13) 式中, 我们得到

$$\int \phi^* \hat{H}_1 \phi d\tau = \int \phi^* \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} \right) \phi d\tau = \frac{1}{2} \lambda^2 - Z\lambda \quad (6.2-17)$$

$$\int \phi^* \hat{H}_2 \phi d\tau = \int \phi^* \left(-\frac{1}{2} \Delta_2^2 - \frac{Z}{r_2} \right) \phi d\tau = \frac{1}{2} \lambda^2 - Z\lambda \quad (6.2-18)$$

$$\int \phi^* \frac{1}{r_{12}} \phi d\tau = \frac{5}{8} \lambda \quad (6.2-19)$$

以上三式的证明见第九章, 于是

$$W = \lambda^2 - 2Z\lambda + \frac{5}{8} \lambda \quad (6.2-20)$$

为了使 W 最低, 令

$$\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial \lambda} &= 2\lambda - 2Z + \frac{5}{8} = 0 \\ \therefore \lambda &= Z - \frac{5}{16} \end{aligned} \quad (6.2-21)$$

代入 (6.2-20) 式, 得

$$W = -\left(Z - \frac{5}{16}\right)^2 = -Z^2 + \frac{5}{8} Z - \left(\frac{5}{16}\right)^2 \quad (6.2-22)$$

(6.2-22) 式与 (6.2-15) 式比较, 可见 W 降低了 $\left(\frac{5}{16}\right)^2$, 对于氦原子, $Z = 2$, 代入 (6.2-22) 式, 得

$$\begin{aligned} W &= -2.75 - 0.0977 = -2.848 \text{ hartrees} \\ &= -2.848 \times 27.2 = -77.5 \text{ eV} \end{aligned}$$

与实验值的相对误差为

$$\frac{78.986 - 77.5}{78.986} \times 100\% = 1.88\%$$

如果令尝试变分函数包含两个参数,例如

$$\phi = N \exp[-\lambda(r_1 + r_2)](1 + cr_{12}) \quad (6.2-23)$$

上式中 λ 与 c 为待定参数, N 为归一化系数,它是 λ 和 c 的函数,由此可以求得 $W = -78.65 \text{ eV}$, 如果令 ϕ 等于

$$\phi = N \exp[-\lambda(r_1 + r_2)] \quad (14 \text{ 项多项式}) \quad (6.2-24)$$

通过 14 个参数的调节可使 $W = -78.984 \text{ eV}$, 与实验值相差仅 0.002 eV .

5. 激发态的变分原理

一般而言,用变分法求激发态的近似能量和近似波函数是比较困难的,如果尝试变分函数 ϕ 与较低的本征态 ϕ_i 都正交,即

$$\int \phi^* \phi_i d\tau = 0 \quad (i = 0, 1, 2, \dots, n-1) \quad (6.2-25)$$

那么

$$W_n \equiv \frac{\int \phi^* H \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \geq E_n \quad (6.2-26)$$

上式的证明将留作习题 6.

因为正确的 ϕ_i 不知道,所以 (6.2-25) 式无法直接利用. 如用近似的 ϕ_i 来代替 ϕ_i , 则 (6.2-26) 式不一定可靠. 但在某些特例中,即使不知道 ϕ_i 的具体形式,也能找到满足 (6.2-25) 式的 ϕ , 例如,在中心势场中运动的电子,它的 $\phi_i = R_i(r)Y_{l,m}(\theta, \phi)$, 其中 $R_i(r)$ 可能不知道,但其角度状态函数就是球面谐函数 $Y_{l,m}$, 所以在 ϕ 中只要包含 $Y_{l',m}$, 并使 $l' \neq l$, 那么 ϕ 与 ϕ_i 就正交. 此外,在线性变分法中,不但能找到基态的近似能量和波函数,而且能找到各激发态的近似能量与波函数.

6. 线性变分法

如 ϕ 采用若干独立函数 ϕ_i 的线性组合

$$\phi = \sum_i c_i \phi_i \quad (6.2-27)$$

式中 c_i 为待定实参数, 这样的变分法叫做线性变分法 (linear variation method). 由 (6.2-4) 式, 得

$$\begin{aligned} W &= \frac{\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} = \frac{\int \sum_i c_i \phi_i^* \hat{H} \sum_j c_j \phi_j d\tau}{\int \sum_i \sum_j c_i c_j \phi_i^* \phi_j d\tau} \\ &= \frac{\sum_i \sum_j c_i c_j H_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij}} \end{aligned} \quad (6.2-28)$$

上式中

$$S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j d\tau \equiv \langle i | j \rangle = S_{ji} \quad (6.2-29)$$

$$H_{ij} = \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau \equiv \langle i | \hat{H} | j \rangle = H_{ji} \quad (6.2-30)$$

上面的最后等式是由于 \hat{H} 是 Hermite 算符. 由 (6.2-28) 式, 得

$$W \sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij} = \sum_i \sum_j c_i c_j H_{ij}$$

对 c_k 求上式的偏导数

$$\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial c_k} \sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij} + W \frac{\partial}{\partial c_k} \sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij} \\ = \frac{\partial}{\partial c_k} \sum_i \sum_j c_i c_j H_{ij} \quad (k = 1, 2, \dots, n) \end{aligned} \quad (6.2-31)$$

要使 W 最小, 必须使

$$\frac{\partial W}{\partial c_k} = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, n) \quad (6.2-32)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial c_k} \sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij} &= \sum_i c_i S_{ik} + \sum_j c_j S_{kj} \\ &= \sum_i c_i S_{ik} + \sum_i c_i S_{ki} \\ &= 2 \sum_i c_i S_{ik} \end{aligned} \quad (6.2-33)$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial c_k} \sum_i \sum_j c_i c_j H_{ij} &= \sum_i c_i H_{ik} + \sum_j c_j H_{kj} \\
&= \sum_i c_i H_{ik} + \sum_i c_i H_{ki} \\
&= 2 \sum_i c_i H_{ik} \quad (6.2-34)
\end{aligned}$$

将 (6.2-32) 至 (6.2-34) 式代入 (6.2-31) 式, 得

$$W \sum_i c_i S_{ik} = \sum_i c_i H_{ik}$$

或

$$\sum_i (H_{ik} - W S_{ik}) c_i = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (6.2-35)$$

这是含有 n 个独立变量 c_1, c_2, \dots, c_n 的齐次线性联立方程组. 如果要使这个方程组有非零解, 则本征行列式必须为零, 即

$$|H_{ik} - W S_{ik}| \equiv \begin{vmatrix} H_{11} - S_{11}W & H_{12} - S_{12}W & \cdots & H_{1n} - S_{1n}W \\ H_{21} - S_{21}W & H_{22} - S_{22}W & \cdots & H_{2n} - S_{2n}W \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{n1} - S_{n1}W & H_{n2} - S_{n2}W & \cdots & H_{nn} - S_{nn}W \end{vmatrix} = 0 \quad (6.2-36)$$

(6.2-36) 式就是 § 1.6-1 中讲过的本征方程. 本征方程也有称为久期方程 (secular equation) 的, 这是因为天文学中用微扰理论讨论行星的久期运动时出现与此相似的方程而得名, 久期方程现在可用标准的程序在计算机上迅速求解.

由于矩阵 H_{ik} 和 S_{ik} 是 Hermite 对称的, 所以 (6.2-36) 式的 n 个根都是实根. n 个实根中的最小者 W_0 是 E_0 的上限. 将 W_0 代入方程 (6.2-35), 并且把这些方程的解 c_2, c_3, \dots, c_n 用 c_1 (这可以作为归一化因子) 来表示, 则可得出对应于 W_0 的近似波函数 ϕ_0 .

方程 (6.2-36) 的其它根 W_1, W_2, \dots, W_{n-1} 分别为正确激发态的本征能级 E_1, E_2, \dots, E_{n-1} 的上限. 这一重要结论称为 MacDonald 定理, 证明请参看文献[4]. 相应于 W_1, W_2, \dots, W_{n-1} 的变分函数 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_{n-1}$ 都是互相正交并和 ϕ_0 正交, 它们可以

作为各激发态的近似波函数。

线性变分法在实用上是非常有用的，这可在 § 6.3，以及在以后的章节中所讨论的例子得到说明。

7. 变分法的推广

上面讨论的变分法只能得到能量本征值的上限，下面介绍能够同时得到能量本征值的上下限的变分法。令 ϕ 为任意归一化的尝试变分函数， W 为能量算符 \hat{H} 在 ϕ 状态的平均值，即

$$W = \bar{E} \equiv \int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \quad (6.2-37)$$

又令 \bar{E}^2 为能量平方算符 \hat{H}^2 的平均值，即

$$\bar{E}^2 = \int \phi^* \hat{H}^2 \phi d\tau = \int (H\phi)^* (H\phi) d\tau \quad (6.2-38)$$

上式中我们利用了 \hat{H} 的 Hermite 对称性。令

$$\Delta \equiv \bar{E}^2 - W^2 \quad (6.2-39)$$

则可证明体系的某个真正的本征能级 E_k 将满足下列关系：

$$W + \sqrt{\Delta} \geq E_k \geq W - \sqrt{\Delta} \quad (6.2-40)$$

证明：把 ϕ 按 \hat{H} 的本征函数完全集合 $\{\phi_i\}$ 展开

$$\phi = \sum_i c_i \phi_i \quad (6.2-41)$$

代入 (6.2-37) 和 (6.2-38) 式，得

$$W = \sum_i c_i^* c_i E_i \quad (6.2-42)$$

$$\bar{E}^2 = \sum_i c_i^* c_i E_i^2 \quad (6.2-43)$$

上式中 E_i 为相应于 ϕ_i 的本征值，即 $\hat{H}\phi_i = E_i\phi_i$ ，又因 ϕ 是归一化的，所以

$$\sum_i c_i^* c_i = 1 \quad (6.2-44)$$

由此得到

$$\begin{aligned}
\Delta &= \bar{E}^2 - W^2 = \bar{E}^2 - 2W^2 + W^2 \\
&= \sum_i c_i^* c_i E_i^2 - 2W \sum_i c_i^* c_i E_i + W^2 \sum_i c_i^* c_i \\
&= \sum_i c_i^* c_i (E_i - W)^2 \quad (6.2-45)
\end{aligned}$$

在体系的本征能谱 $\{E_i\}$ 中, 总有一个本征值 E_k 最接近于 W , 于是

$$(E_k - W)^2 \leq (E_i - W)^2 \quad (6.2-46)$$

E_i 为体系的任意一个本征值. 把 (6.2-46) 式代入 (6.2-45) 式, 得

$$\begin{aligned}
\Delta &\geq \sum_i c_i^* c_i (E_k - W)^2 = (E_k - W)^2 \sum_i c_i^* c_i \\
&= (E_k - W)^2 \quad (6.2-47)
\end{aligned}$$

于是有两种可能的情形.

$$(1) E_k \geq W \quad \text{和} \quad (2) E_k \leq W \quad (6.2-48)$$

在第一种情形下, 我们有

$$\sqrt{\Delta} \geq E_k - W, \quad \text{即} \quad W + \sqrt{\Delta} \geq E_k \geq W \quad (6.2-49)$$

而在第二种情形下, 则有

$$\sqrt{\Delta} \geq W - E_k, \quad \text{即} \quad W \geq E_k \geq W - \sqrt{\Delta} \quad (6.2-50)$$

把以上两式联合起来, 就得到 (6.2-40) 式. (证毕)

这个方法在实际应用中要比简单的变分法困难得多, 原因是积分 D 的计算比较困难. 但借助于变分函数中的参量, 使 Δ 为极小的方法, 可以得到函数 ϕ 尽可能接近正确的本征函数 ϕ_k .

诸者欲进一步了解此法时, 可查阅文献[5-7].

§ 6.3 定态微扰理论

1. 非简并能级的一级微扰理论

微扰理论是量子力学中第二重要的近似方法. 假如体系的波动方程(即 Schrödinger 方程)

$$\mathbf{H}\psi_k = E_k\psi_k \quad (6.3-1)$$

不能精确求解。但如在体系的不显含时间的 Hamilton 算符 $\hat{\mathbf{H}}$ 中忽略某些次要的项就得到 $\hat{\mathbf{H}}^0$, 而 $\hat{\mathbf{H}}^0$ 的波动方程则是精确可解的, 即

$$\hat{\mathbf{H}}^0\psi_k^0 = E_k^0\psi_k^0 \quad (6.3-2)$$

我们把 (6.3-2) 式叫做无微扰体系 (unperturbed system) 的波动方程, 而把 (6.3-1) 式叫做微扰体系 (perturbed system) 的波动方程。我们假定微扰体系的 $\hat{\mathbf{H}}$ 可按某个参量 λ 的幂级数展开

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}^0 + \lambda\hat{\mathbf{H}}' + \lambda^2\hat{\mathbf{H}}'' + \dots \quad (6.3-3)$$

上式中右边的第一项 $\hat{\mathbf{H}}^0$ 是最主要的, 其余各项

$$\lambda\hat{\mathbf{H}}' + \lambda^2\hat{\mathbf{H}}'' + \dots \quad (6.3-4)$$

是次要的项, 称为微扰项 (perturbation)。我们可以用外电场中的氢原子的 Stark 效应作为例子来说明这一点, 对于这个问题,

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}^0 + \varepsilon(er \cos \theta)$$

场强 ε 可以作为展开 $\hat{\mathbf{H}}$ 的合适参量 λ , 当 $\varepsilon = 0$ 时, $\hat{\mathbf{H}}$ 就等于无微扰的普通氢原子的 $\hat{\mathbf{H}}^0$ 。当 $\varepsilon \neq 0$ 时, $\varepsilon(er \cos \theta)$ 就是微扰项。

无微扰方程 (6.3-2) 的解为

$$\{\psi_k^0\} = \psi_0^0, \psi_1^0, \psi_2^0, \dots, \psi_l^0, \dots \quad (6.3-5)$$

这些解称为无微扰的波函数, 它们是正交归一的, 并组成一个完全集合

$$\int \psi_i^{0*} \psi_j^0 d\tau = \delta_{ij} \quad (6.3-6)$$

与 $\{\psi_k^0\}$ 相应的本征能谱为

$$\{E_k^0\} = E_0^0, E_1^0, E_2^0, \dots, E_l^0, \dots \quad (6.3-7)$$

现在我们来研究微扰的影响。根据假定, 微扰是很小的, 因而微扰体系的能值和波函数将接近于无微扰体系的能值和波函数, 因此我们可以将微扰体系的波函数 ψ_k 和能值 E_k 按 λ 展开, 且确信这些展开是收敛的, 即

$$\psi_k = \psi_k^0 + \lambda\psi_k' + \lambda^2\psi_k'' + \dots \quad (6.3-8)$$

$$E_k = E_k^0 + \lambda E_k' + \lambda^2 E_k'' + \dots \quad (6.3-9)$$

现在我们把 (6.3-3), (6.3-8), (6.3-9) 各式代入 (6.3-1) 式,

经过合并 λ 相同的幂的系数后,得

$$\begin{aligned} & (\mathbf{H}^0\phi_k^0 - E_k^0\phi_k^0) + (\hat{\mathbf{H}}^0\phi_k' + \hat{\mathbf{H}}'\phi_k^0 - E_k^0\phi_k' - E_k'\phi_k^0)\lambda \\ & + (\hat{\mathbf{H}}^0\phi_k'' + \hat{\mathbf{H}}'\phi_k' + \hat{\mathbf{H}}''\phi_k^0 - E_k^0\phi_k'' - E_k'\phi_k' - E_k''\phi_k^0)\lambda^2 \\ & + \dots = 0 \end{aligned} \quad (6.3-10)$$

如果这个级数是一致收敛的,那么为了使这个级数对于所有 λ 值都等于零,各个 λ 幂的系数就必须等于零,所以

$$(\hat{\mathbf{H}}^0 - E_k^0)\phi_k^0 = 0 \quad (6.3-11)$$

$$(\hat{\mathbf{H}}^0 - E_k^0)\phi_k' + (\hat{\mathbf{H}}' - E_k')\phi_k^0 = 0 \quad (6.3-12)$$

$$(\hat{\mathbf{H}}^0 - E_k^0)\phi_k'' + (\hat{\mathbf{H}}' - E_k')\phi_k' + (\hat{\mathbf{H}}'' - E_k'')\phi_k^0 = 0 \quad (6.3-13)$$

根据假定 (6.3-11) 式是可解的。现在用级数展开法来解其余两式。

令

$$\phi_k' = \sum_i a_i \phi_i^0 \quad (6.3-14)$$

式中

$$a_i = \int \phi_i^0 \phi_k' d\tau \quad (6.3-15)$$

则

$$\mathbf{H}^0\phi_k' = \sum_i a_i \hat{\mathbf{H}}^0\phi_i^0 = \sum_i a_i E_i^0\phi_i^0 \quad (6.3-16)$$

把 (6.3-14), (6.3-16) 式代入 (6.3-12) 式,得

$$\sum_i a_i (E_i^0 - E_k^0)\phi_i^0 = (E_k' - \hat{\mathbf{H}}')\phi_k^0 \quad (6.3-17)$$

将上式两边乘以 ϕ_k^{0*} , 并对构型空间取积分,得

$$\int \phi_k^{0*} \sum_i a_i (E_i^0 - E_k^0)\phi_i^0 d\tau = \int \phi_k^{0*} (E_k' - \hat{\mathbf{H}}')\phi_k^0 d\tau \quad (6.3-18)$$

即

$$\sum_i a_i (E_i^0 - E_k^0) \int \phi_k^{0*} \phi_i^0 d\tau = E_k' - \int \phi_k^{0*} \hat{\mathbf{H}}' \phi_k^0 d\tau$$

即

$$0 = E_k' - \int \phi_k^{0*} \hat{\mathbf{H}}' \phi_k^0 d\tau$$

所以

$$E'_k = \int \phi_k^{0*} \hat{H}' \phi_k^0 d\tau \quad (6.3-19)$$

这就解决了 E'_k 的问题，也就解决了对能量的一级修正问题。由 (6.3-9) 式，对能量的一级修正是

$$\lambda E'_k = \int \phi_k^{0*} \lambda \hat{H}' \phi_k^0 d\tau \quad (6.3-20)$$

在计算到一级修正的微扰理论中，通常把参量写在一级微扰算符和一级能量修正的符号里面，即把 (6.3-3)，(6.3-8)，(6.3-9) 和 (6.3-20) 式写成

$$\left. \begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}^0 + \hat{H}' \\ \phi_k &= \phi_k^0 + \phi'_k \\ E_k &= E_k^0 + E'_k \end{aligned} \right\} \quad (6.3-21)$$

$$E'_k = \int \phi_k^{0*} \hat{H}' \phi_k^0 d\tau \equiv H'_{kk} \quad (6.3-22)$$

这个微扰能的表示式说明：体系的非简并态的微扰能恰好就是微扰算符 \hat{H}' 对体系的相应无微扰态的平均值。

我们还可以算出波函数的修正 ϕ'_k 。将 (6.3-17) 式的两边乘以 ϕ_j^{0*} ，然后再取积分，得

$$\int \phi_j^{0*} \sum_i a_i (E_i^0 - E_k^0) \phi_i^0 d\tau = \int \phi_j^{0*} (E'_k - \hat{H}') \phi_k^0 d\tau$$

即

$$a_j (E_j^0 - E_k^0) = - \int \phi_j^{0*} \hat{H}' \phi_k^0 d\tau \quad (j \neq k)$$

所以

$$a_j = - \frac{\int \phi_j^{0*} \hat{H}' \phi_k^0 d\tau}{E_j^0 - E_k^0} \quad (j \neq k) \quad (6.3-23)$$

(6.3-23) 式并未给出 a_k 的值；它必须如此选择，使得总波函数 ϕ 归一化。如果我们只考虑一级微扰（略去 λ^2 及以后各项），那么它就等于零，令

$$H'_{jk} \equiv \int \phi_j^{0*} \hat{H}' \phi_k^0 d\tau \quad (6.3-24)$$

则体系的一级波函数为

$$\phi_k = \phi_k^0 + \phi_k' = \phi_k^0 - \sum_{j=0}^{\infty} \frac{H'_{jk}}{E_j^0 - E_k^0} \phi_j^0 \quad (6.3-25)$$

其中求和号上的撇号是指略去了 $j = k$ 的项, 体系的一级能量则为

$$E_k = E_k^0 + H'_{kk} \quad (6.3-26)$$

2. 基态氦原子或类氦离子

氦原子或类氦离子的 \hat{H} 为(以原子单位表示)

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} \right) + \left(-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2} \right) + \frac{1}{r_{12}} \\ &= \hat{H}^0 + \hat{H}' \end{aligned} \quad (6.3-27)$$

其中

$$\hat{H}^0 = \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} \right) + \left(-\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{Z}{r_2} \right) = \hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0 \quad (6.3-28)$$

$$\hat{H}' = \frac{1}{r_{12}} \quad (6.3-29)$$

当略去 \hat{H}' 后, 无微扰的波动方程

$$\hat{H}^0 \psi^0 = (\hat{H}_1^0 + \hat{H}_2^0) \psi^0 = E^0 \psi^0 \quad (6.3-30)$$

是精确可解的. 令

$$\psi^0 = \psi^0(r_1, \theta_1, \phi_1, r_2, \theta_2, \phi_2) = \psi_1^0(r_1, \theta_1, \phi_1) \psi_2^0(r_2, \theta_2, \phi_2) \quad (6.3-31)$$

代入(6.30)式后可分解为两个方程

$$\hat{H}_1^0 \psi_1^0 = E_1^0 \psi_1^0, \quad \hat{H}_2^0 \psi_2^0 = E_2^0 \psi_2^0 \quad (6.3-32)$$

这两个方程就是类氢原子的波动方程, 它们的基态波函数和能值分别为(以原子单位表示)

$$\left. \begin{aligned} \psi_1^0 &= \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} \exp(-Zr_1), \quad E_1^0 = -\frac{1}{2} Z^2 \\ \psi_2^0 &= \sqrt{\frac{Z^3}{\pi}} \exp(-Zr_2), \quad E_2^0 = -\frac{1}{2} Z^2 \end{aligned} \right\} \quad (6.3-33)$$

所以

$$\left. \begin{aligned} \psi^0 &= \psi_1^0 \psi_2^0 = \frac{Z^3}{\pi} \exp[-Z(r_1 + r_2)] \\ E^0 &= E_1^0 + E_2^0 = -Z^2 \end{aligned} \right\} \quad (6.3-34)$$

由 (6.3-22) 式得基态的一级微扰能为

$$\begin{aligned} E' &= H' = \int \psi^{0*} \mathbf{H}' \psi^0 d\tau = \int \psi^{0*} \frac{1}{r_{12}} \psi^0 d\tau \\ &= \left(\frac{Z^3}{\pi}\right)^2 \iint \exp[-2Z(r_1 + r_2)] \frac{1}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \quad (6.3-35) \end{aligned}$$

在第九章中给出上式积分等于 $\frac{5}{8} Z$, 即

$$E' = \frac{5}{8} Z \quad (6.3-36)$$

所以

$$E = E^0 + E' = -Z^2 + \frac{5}{8} Z \quad (6.3-37)$$

3. 简并能级的一级微扰理论

(关于简并能级的波函数的正交化问题请参看 § 2.3-8)

在一级微扰理论中, 令微扰体系的波动方程为

$$\hat{\mathbf{H}}\psi = (\hat{\mathbf{H}}^0 + \lambda\hat{\mathbf{H}}')\psi = E\psi \quad (6.3-38)$$

无微扰体系的波动方程为

$$\hat{\mathbf{H}}^0\psi^0 = E^0\psi^0 \quad (6.3-39)$$

(6.3-39) 式的解是非简并的情形已在 § 6.3-1 中详细讨论. 现在讨论 (6.3-39) 式的解是 m 重简并的情形. 令 $\psi_1^0, \psi_2^0, \dots, \psi_m^0$ 为 (6.3-39) 式的简并解, 它们有相同的本征能值, 即

$$E_1^0 = E_2^0 = \dots = E_m^0 \quad (6.3-40)$$

此时微扰体系的波函数与能值可展开为

$$\psi = \sum_{i=1}^m c_i \psi_i^0 + \lambda \psi' + \lambda^2 \psi'' + \dots \quad (6.3-41)$$

$$E = E_1^0 + \lambda E' + \lambda^2 E'' + \dots \quad (6.3-42)$$

把 (6.3-41) 和 (6.3-42) 式代入 (6.3-38) 式并令各个 λ 幂的系数

等于零,得

$$(\hat{\mathbf{H}}^0 - E_1^0) \sum_{j=1}^m c_j \phi_j^0 = 0 \quad (6.3-43)$$

$$(\mathbf{H}^0 - E_1^0) \phi' + \sum_{j=1}^m c_j (\hat{\mathbf{H}}' - E') \phi_j^0 = 0 \quad (6.3-44)$$

仿照 (6.3-14), 令 ϕ' 对完全集合 $\{\phi_j^0\}$ 展开, 得

$$\phi' = \sum_{j=1}^{\infty} a_j \phi_j^0 \quad (6.3-45)$$

(6.3-45) 式中的加和号 $\sum_{j=1}^{\infty}$ 不但包括 $j=1$ 至 $j=m$ 的简并能级, 也包括 $j=m+1, m+2, \dots$ 其它能级.

在 (6.3-44) 式中, \mathbf{H}' 作用于 ϕ_j^0 , 得到一个新的函数 $\mathbf{H}'\phi_j^0$, 令此函数展开为

$$\mathbf{H}'\phi_j^0 = \sum_{k=1}^{\infty} a'_{kj} \phi_k^0 \quad (6.3-46)$$

以 ϕ_k^{0*} 乘 (6.3-46) 式的两边并积分, 得

$$a'_{kj} = \int \phi_k^{0*} \hat{\mathbf{H}}' \phi_j^0 d\tau \equiv H'_{kj} \quad (6.3-47)$$

所以

$$\hat{\mathbf{H}}' \phi_j^0 = \sum_k H'_{kj} \phi_k^0 \quad (6.3-48)$$

将 (6.3-45) 和 (6.3-48) 式代入 (6.3-44) 式, 得

$$\sum_{j=1}^{\infty} (E_j^0 - E_1^0) a_j \phi_j^0 = \sum_{j=1}^m E' c_j \phi_j^0 - \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^{\infty} c_j H'_{jk} \phi_k^0 \quad (6.3-49)$$

在上式右边最后一项中, 我们把指标 j 和 k 互换一下, 即

$$\sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^{\infty} c_j H'_{jk} \phi_k^0 = \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{j=1}^m c_k H'_{kj} \phi_j^0 \quad (6.3-50)$$

将 (6.3-50) 式代入 (6.3-49) 式, 得

$$\sum_{j=1}^{\infty} (E_j^0 - E_1^0) a_j \phi_j^0 = \sum_{j=1}^m E' c_j \phi_j^0 - \sum_{j=1}^{\infty} \left(\sum_{k=1}^m c_k H'_{kj} \right) \phi_j^0 \quad (6.3-51)$$

当 $j \geq m$ 时, 令 (6.3-51) 式的两边的 ϕ_j^0 的系数相等, 得

$$(E_j^0 - E_1^0) a_j = E' c_j - \sum_{k=1}^m H'_{jk} c_k \quad (6.3-52)$$

当 $j \leq m$ 时, $E_j^0 = E_1^0$, 所以

$$\sum_{k=1}^m H'_{jk} c_k - E' c_j = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, m) \quad (6.3-53)$$

(6.3-53) 式表示包含系数 $\{c_j\} = \{c_k\} = c_1, c_2, \dots, c_m$ 的 m 个联立方程, 即

$$\left. \begin{aligned} (H'_{11} - E') c_1 + H'_{12} c_2 + \dots + H'_{1m} c_m &= 0 \\ H'_{21} c_1 + (H'_{22} - E') c_2 + \dots + H'_{2m} c_m &= 0 \\ &\dots \\ H'_{m1} c_1 + (H'_{m2} - E') c_2 + \dots + H'_{mm} c_m &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (6.3-54)$$

如果要使这个方程组有非零解, 必须满足下列久期方程:

$$\begin{vmatrix} H'_{11} - E' & H'_{12} & \dots & H'_{1m} \\ H'_{21} & H'_{22} - E' & \dots & H'_{2m} \\ & \dots & \dots & \dots \\ H'_{m1} & H'_{m2} & \dots & H'_{mm} - E' \end{vmatrix} = 0 \quad (6.3-55)$$

解 (6.3-55) 式, 可得 E' 的 m 个根

$$E' = E'_1, E'_2, \dots, E'_m \quad (6.3-56)$$

代入 (6.3-42) 式, 得

$$E_j = E_1^0 + \lambda E'_j + \lambda^2 E''_j + \dots \quad (6.3-57)$$

由此可见, 原来简并的能级 E_1^0 , 经微扰修正后就不再简并了. 将

(6.3-56) 式中的每一能值 E'_j 代入 (6.3-54) 式, 可求得比值 $\frac{c_2}{c_1}$,

$\frac{c_3}{c_1}, \dots, \frac{c_m}{c_1}$, 再加归一化条件

$$\sum_{j=1}^m c_j^* c_j = 1$$

就能求得全部系数 $\{c_i\}$, 从而得到微扰体系的波函数 ψ , 即 (6.3-41) 式右边的第一项 $\sum_{j=0}^m c_j \psi_j^0$. 为了得到第二项 ψ' , 需要求得 (6.3-45) 式中的系数 $\{a_j\}$. 当 $j > m$ 时, 令 (6.3-51) 式的两边的 ψ_j^0 的系数相等, 得

$$(E_j^0 - E_1^0)a_j = - \sum_{k=1}^m c_k H'_{jk}$$

所以

$$a_j = \frac{\sum_{k=1}^m c_k H'_{jk}}{E_1^0 - E_j^0} \quad (6.3-58)$$

为了使 ψ 归一化, 必须令 $a_j = 0 (j \leq m)$. 因此微扰体系的波函数为

$$\psi = \sum_{j=1}^m c_j \psi_j^0 + \lambda \sum_{j=m}^{\infty} \frac{\sum_{k=1}^m c_k H'_{jk}}{E_1^0 - E_j^0} \psi_j^0 + \dots \quad (6.3-59)$$

4. 微扰法在氢原子中的应用

作为说明微扰理论对简并体系的应用, 我们考虑一个受到只是 x 的函数的微扰作用的氢原子, 它的 \hat{H} 为

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}', \quad \hat{H}' = f(x) \quad (6.3-60)$$

上式中 \hat{H}^0 为氢原子的无微扰的 Hamilton 算符, 氢原子的 $1s$ 态是未简并的, 所以

$$\begin{aligned} E_{1s} &= E_{1s}^0 + E'_{1s} \\ E'_{1s} &= \int \psi_{1s}^0 \hat{H}' \psi_{1s}^0 d\tau = \int (\psi_{1s}^0)^2 f(x) d\tau \end{aligned} \quad (6.3-61)$$

但是对于第二个能级, 我们就必须采用处理简并体系的方法, 因为对应于

$$E_{2s}^0 = E_{2p}^0 = -\frac{1}{2} \left(\frac{1}{2^2} \right) = -\frac{1}{8} \text{ hartree} \quad (6.3-62)$$

有四个波函数

$$\begin{aligned}
\phi_1^0 &= \phi_{2z}^0 = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} (r-2) \exp(-r/2) \\
\phi_2^0 &= \phi_{2px}^0 = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} r \exp(-r/2) \sin \theta \cos \phi \\
\phi_3^0 &= \phi_{2py}^0 = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} r \exp(-r/2) \sin \theta \sin \phi \\
\phi_4^0 &= \phi_{2pz}^0 = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} r \exp(-r/2) \cos \theta
\end{aligned} \quad (6.3-63)$$

用微扰法处理简并体系的第一步是按照 (6.3-47) 式计算矩阵元

$$H'_{jk} = \int \phi_j^{0*} \hat{H}' \phi_k^0 d\tau = \int \phi_j^{0*} \phi_k^0 f(x) d\tau \quad (6.3-64)$$

从 (6.3-63) 式所示波函数的对称性, 不管 $f(x)$ 的具体形式不难看出 H'_{jk} 中有许多等于零, 例如

$$\begin{aligned}
H'_{14} &= H'_{41} = H'_{13} = H'_{31} = H'_{23} = H'_{32} = H'_{24} = H'_{42} \\
&= H'_{34} = H'_{43} = 0
\end{aligned}$$

其中只有 H'_{11} , H'_{22} , H'_{33} , H'_{44} , $H'_{12} = H'_{21}$ 不等于零, 所以代入 (6.3-55) 式, 得久期方程

$$\begin{vmatrix}
H'_{11} - E' & H'_{12} & 0 & 0 \\
H'_{12} & H'_{22} - E' & 0 & 0 \\
0 & 0 & H'_{33} - E' & 0 \\
0 & 0 & 0 & H'_{44} - E'
\end{vmatrix} = 0 \quad (6.3-65)$$

方程 (6.3-65) 之解就是这一微扰体系的一级能量修正值, 它们等于

$$\begin{aligned}
E' &= H'_{33}, \quad E' = H'_{44} \\
E' &= \frac{H'_{11} + H'_{22}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{H'_{11} - H'_{22}}{2}\right)^2 + (H'_{12})^2} \quad (6.3-66)
\end{aligned}$$

这一体系的零级波函数就是 ϕ_{2py}^0 , ϕ_{2pz}^0 以及两个线性组合 $\alpha\phi_{2x}^0 + \beta\phi_{2px}^0$ 和 $\beta\phi_{2x}^0 - \alpha\phi_{2px}^0$. 其中常数 α 和 β 这样决定: 把 (6.3-66) 式中的二次方程的根代入 (6.3-54) 式中, 就可解出 α/β 的比值, 归一化条件给出必须的附加方程.

5. 二级微扰理论

在 ψ_k 和 E_k 的级数表示式 [(6.3-8) 和 (6.3-9) 式] 中, 如果我们计算到 $\psi'_k, \psi''_k; E'_k, E''_k$ 而忽略比 λ^2 更高次的各项, 这就叫做二级微扰理论. E''_k 可由 (6.3-13) 式计算, 结果是

$$E''_k = \sum_l' \frac{H'_{kl}H'_{lk}}{E_k^0 - E_l^0} + H''_{kk} \quad (6.3-67)$$

其中

$$H'_{kl} = \int \psi_k^{0*} \hat{H}' \psi_l^0 d\tau \quad (6.3-68)$$

$$H''_{kk} = \int \psi_k^{0*} \hat{H}'' \psi_k^0 d\tau \quad (6.3-69)$$

Σ 上的撇号表示略去 $l = k$ 的项, 以上公式的证明从略.

§ 6.4 含时微扰理论与量子跃迁

在本节以前的各章节我们主要讨论力学量的本征态和本征值问题, 即体系的定态问题. 在本节中我们将要讨论态随时间的变化, 特别是包含时间的微扰理论. 这一理论使我们能够由无微扰的定态波函数近似地计算有微扰时的波函数, 从而计算原子或分子由一个量子态跃迁到另一个量子态的几率, 为以后讨论光谱选律打好基础.

1. 含时微扰理论

按照量子力学的基本假设 IV (§ 2.4-6), 态随时间的变化服从含时间的 Schrödinger 方程 (本节用 c. g. s. 单位)

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (6.4-1)$$

上式中

$$\Psi = \Psi(x, t) \quad (6.4-2)$$

式中 x 代表 n 质点体系的 $3n$ 个空间坐标和 n 个自旋坐标. (6.4-1)

式中的 Hamilton 算符 \hat{H} 可以分成与时间无关的部分 \hat{H}^0 及包含

时间的微扰部分 $\hat{H}'(t)$ 之和

$$\hat{H}(t) = \hat{H}^0 + \hat{H}'(t) \quad (6.4-3)$$

其中 \hat{H}^0 是原子或分子体系本身的 Hamilton 算符, $\hat{H}'(t)$ 代表电磁辐射或其它外界微扰势场与原子或分子的相互作用能的算符.

我们假定在初始时刻 ($t = 0$), 电磁辐射或其它外界微扰作用都不存在, 此时 $\hat{H} = \hat{H}^0$, 它的本征值与本征函数为已知, 即

$$\hat{H}^0 \Psi_k^0(x, t) = E_k^0 \Psi_k^0 \quad (6.4-4)$$

$$\Psi_k^0(x, t) = \phi_k^0(x) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_k^0 t\right) \quad (6.4-5)$$

以上两式就是 § 2.5 中的 (2.5-1) 和 (2.5-2) 式. 把 (6.4-5) 式代入 (6.4-4) 式, 得

$$\hat{H}^0 \phi_k^0 = E_k^0 \phi_k^0 \quad (6.4-6)$$

本征函数 Ψ_k^0 或 ϕ_k^0 的集合是一组正交归一完全集合

$$\langle \Psi_m^0 | \Psi_k^0 \rangle = \langle \phi_m^0 | \phi_k^0 \rangle = \delta_{mk} \quad (6.4-7)$$

在 $0 < t < t_1$ 的时间间隔内, 我们让原子或分子体系受电磁辐射的作用, 于是

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'$$

而体系的状态由波函数 $\Psi(x, t)$ 描述, 它满足 Schrödinger 方程 (6.4-1) 式. 为了求得 $\Psi(x, t)$, 我们把它按正交归一完全集 $\{\Psi_k^0\}$ 展开

$$\Psi(x, t) = \sum_k c_k(t) \Psi_k^0 \quad (6.4-8)$$

因为 $\{\Psi_k^0\}$ 是已知的, 如果我们能够找到 $c_k(t)$, 我们也就找到了 $\Psi(x, t)$. 为了求得 $c_k(t)$, 我们把 (6.4-8) 式代入 (6.4-1) 式, 得

$$\begin{aligned} i\hbar \sum_k \Psi_k^0 \frac{dc_k}{dt} + i\hbar \sum_k c_k \frac{\partial \Psi_k^0}{\partial t} \\ = \sum_k c_k \hat{H}^0 \Psi_k^0 + \sum_k c_k \hat{H}' \Psi_k^0 \end{aligned} \quad (6.4-9)$$

因 Ψ_k^0 满足 Schrödinger 方程

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_k^0}{\partial t} = \hat{H}^0 \Psi_k^0 \quad (6.4-10)$$

所以 (6.4-9) 式中左边第二项与右边第一项可以消去, 于是得

$$i\hbar \sum_k \Psi_k^0 \frac{dc_k}{dt} = \sum_k c_k \hat{H}' \Psi_k^0 \quad (6.4-11)$$

以 Ψ_m^{0*} 左乘上式两边, 然后对整个空间积分, 可得

$$i\hbar \sum_k \frac{dc_k}{dt} \int \Psi_m^{0*} \Psi_k^0 d\tau = \sum_k c_k \int \Psi_m^{0*} \hat{H}' \Psi_k^0 d\tau$$

将 (6.4-7) 式代入上式后, 得

$$i\hbar \frac{dc_m}{dt} = \sum_k c_k \int \Psi_m^{0*} \hat{H}' \Psi_k^0 d\tau \quad (6.4-12)$$

把 (6.4-5) 式代入上式后, 得

$$i\hbar \frac{dc_m}{dt} = \sum_k c_k \exp \left[\frac{i}{\hbar} (E_m^0 - E_k^0) t \right] \int \Psi_m^{0*} \hat{H}' \Psi_k^0 d\tau \quad (6.4-13)$$

令

$$H'_{mk} \equiv \int \Psi_m^{0*} \hat{H}' \Psi_k^0 d\tau \quad (6.4-14)$$

$$\omega_{mk} \equiv (E_m^0 - E_k^0)/\hbar \quad (6.4-15)$$

H'_{mk} 为微扰项 \hat{H}' 的矩阵元, ω_{mk} 为粒子从 E_m^0 能级跃迁到 E_k^0 能级的 Bohr 频率, 于是 (6.4-13) 式可以写为

$$i\hbar \frac{dc_m}{dt} = \sum_k c_k H'_{mk} \exp(i\omega_{mk}t) \quad (6.4-16)$$

推导至 (6.4-16) 式, 并没有引进近似假设. 事实上 (6.4-16) 式和 Schrödinger 方程是等效的, 它可写成矩阵的形式

$$i\hbar \frac{d\mathbf{c}}{dt} = \mathbf{G}\mathbf{c} \quad (6.4-17)$$

式中 \mathbf{c} 是列矢, 表示以 Ψ_k^0 为基函数的波函数, c_m 就是 \mathbf{c} 的元素, \mathbf{G} 是一个方阵, 它的元素是

$$H'_{mk} \exp(i\omega_{mk}t)$$

为了求解方程 (6.4-16), 我们仿照定态微扰理论中所用的方法, 引进一个参量 λ (在最后结果中使 $\lambda = 1$), 以 $\lambda \hat{H}'$ 代替 \hat{H}' , 并将 c_m 展开成 λ 的幂级数

$$c_m = c_m^{(0)} + \lambda c_m^{(1)} + \lambda^2 c_m^{(2)} + \dots \quad (6.4-18)$$

将(6.4-18)式代入(6.4-16)式,得

$$\begin{aligned} i\hbar \left\{ \frac{dc_m^{(0)}}{dt} + \lambda \frac{dc_m^{(1)}}{dt} + \lambda^2 \frac{dc_m^{(2)}}{dt} + \dots \right\} \\ = \sum_k (c_k^{(0)} + \lambda c_k^{(1)} + \lambda^2 c_k^{(2)} + \dots) \lambda H'_{mk} \exp(i\omega_{mk}t) \end{aligned} \quad (6.4-19)$$

由于上式是恒等式,两边 λ 的同次幂应相等.因此可得一系列方程

$$\frac{dc_m^{(0)}}{dt} = 0 \quad (6.4-20)$$

$$i\hbar \frac{dc_m^{(1)}}{dt} = \sum_k H'_{mk} c_k^{(0)} \exp(i\omega_{mk}t) \quad (6.4-21)$$

$$i\hbar \frac{dc_m^{(l+1)}}{dt} = \sum_k H'_{mk} c_k^{(l)} \exp(i\omega_{mk}t) \quad (l=0, 1, 2, \dots) \quad (6.4-22)$$

解这组方程,可以得到 c_m 的各级近似解,从而得到波函数 Ψ 的近似解.实际上,在大多数的情况下,求到第一级近似已经足够了.

由(6.4-20)式可以看出零级近似系数 $c_m^{(0)}$ 不随时间而改变,它由不存在微扰时体系所处的初始状态所决定.现在我们假设当 $t=0$ 时,体系处于定态 Ψ_n^0 ,即

$$\Psi(x, 0) = \Psi_n^0(x, 0) = \phi_n^0(x) \quad (6.4-23)$$

比较(6.4-23)式与 $\Psi(x, t)$ 的展开式(6.4-8),我们得到下列初始条件:

$$\begin{aligned} c_n^{(0)} &= 1 \\ c_k^{(0)} &= 0 \quad (k \neq n) \end{aligned} \quad (6.4-24)$$

将(6.4-24)式代入(6.4-21)式,得

$$\frac{dc_m^{(1)}}{dt} = \frac{1}{i\hbar} H'_{mn} \exp(i\omega_{mn}t) \quad (6.4-25)$$

如果电磁辐射在 $t=0$ 至 $t=t_1$ 的时间间隔内照射原子或分子体系,则可在该间隔内取(6.4-25)式的定积分

$$c_m^{(1)}(t_1) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t_1} H'_{mn} \exp(i\omega_{mn}t) dt \quad (6.4-26)$$

把(6.4-26)式代入(6.4-18)式,因 $c_m^{(0)} = 0 (m \neq n)$,忽略 λ^2 及更高次项,并使 $\lambda = 1$,我们得到

$$c_m(t_1) = \frac{1}{i\hbar} \int_0^{t_1} H'_{mn} \exp(i\omega_{mn}t) dt \quad (6.4-27)$$

当 $t > t_1$,电磁辐射停止照射,于是

$$\hat{H}'(t) = 0, \quad \frac{dc_m}{dt} = 0, \quad t > t_1$$

所以体系在 $t > t_1$ 以后的波函数为

$$\begin{aligned} \Psi(x, t) &= \sum_m c_m(t_1) \phi_m^0 \\ &= \sum_m c_m(t_1) \phi_m^0 \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_m^0 t\right) \end{aligned} \quad (6.4-28)$$

上式中的 $c_m(t_1)$ 可由(6.4-27)式计算. 当 $t > t_1$ 时, $c_m(t_1)$ 是常数,不再随时间而改变. (6.4-28)式表示,在 $t=0$ 时处于 \hat{H}^0 的某一本征态 ϕ_n^0 的体系,在微扰作用 \hat{H}' 的影响下,体系不能保持在原来的本征态 ϕ_n^0 ,而将变成 \hat{H}^0 的各种本征态 $\phi_m^0 (m=1, 2, 3, \dots)$ 的叠加.

如果我们在时刻 $t=0$ 测量体系的能量,我们得到确定值 E_n^0 ,但如在 $t \geq t_1$ 时测量体系的能量,将得到一系列可能的数值 $E_1^0, E_2^0, \dots, E_m^0, \dots$,其中得到 E_m^0 值的几率为

$$|c_m(t_1)|^2$$

体系从原来状态 ϕ_n^0 跃迁到了 ϕ_m^0 . 跃迁几率为

$$P_{nm} = |c_m(t_1)|^2 \quad (6.4-29)$$

而跃迁速度,即单位时间内的跃迁几率则为

$$\frac{P_{nm}}{t_1} = \frac{1}{t_1} |c_m(t_1)|^2 \quad (6.4-30)$$

上面讨论了求一级时间微扰近似波函数和跃迁几率的基本公式. 下面介绍在电磁波照射下, \hat{H}' 的具体表示式,从而推导出跃迁几率的具体公式.

2. 光的吸收与发射

在光的照射下,原子或分子可能吸收光而从较低能级跃迁到

较高能级,或从较高能级跃迁到较低能级而放出光。这种现象分别称为光的吸收与受激发射 (stimulated emission)。实验还发现,如果原子本来处于激发能级,即使没有外界光的照射,也能跃迁到较低能级而放出光来,这称为自发发射 (spontaneous emission)。对原子吸收或放出的光进行光谱分析,可获得关于原子能级及有关性质的知识。光谱分析中有两个重要的观测量——谱线频率及谱线强度。前者取决于初态和终态的能量差,后者则与跃迁几率成比例。以下将用微扰理论一级近似方法来计算在光的作用下原子的跃迁几率,并讨论有关的谱线强度及选择定则等问题。

在下面的讨论中,我们用量子力学处理原子体系,而光波仍用经典理论中的电磁波描写。这种半经典的处理方法只能解释光的吸收与受激发射,而不能说明自发发射。更完善的理论要把辐射场也量子化,那样的理论叫做量子场论 (quantum field theory) 或量子电动力学 (quantum electrodynamics), 在这里不作讨论。

假设入射光为平面偏振单色光,以光的传播方向为 z 轴,偏振平面为 xz 平面,则其电场强度矢量 \mathbf{E} 和磁感应强度矢量 \mathbf{B} 为

$$\mathbf{E} = \mathbf{i} \mathcal{E}_x = \mathbf{i} \mathcal{E}_x^0 \cos \left(2\pi\nu t - \frac{2\pi z}{\lambda} \right) \quad (6.4-31)$$

$$\mathbf{B} = \mathbf{j} B_y = \mathbf{j} B_y^0 \cos \left(2\pi\nu t - \frac{2\pi z}{\lambda} \right) \quad (6.4-32)$$

\mathcal{E}_x^0 及 B_y^0 是 \mathbf{E} 和 \mathbf{B} 的振幅, ν 是频率, λ 是波长。应用电磁波的 Maxwell 方程,可知 \mathcal{E}_x^0 和 B_y^0 在数值上是相等的 (采用 Gauss 制单位)。

一个带有电荷 q , 以速度 \mathbf{v} 运动的质点与电磁场的作用力等于

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_1 + \mathbf{F}_2 = q\mathbf{E} + \frac{q}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B} \quad (6.4-33)$$

磁场作用力 \mathbf{F}_2 与电场作用力 \mathbf{F}_1 之比为

$$\mathbf{F}_2/\mathbf{F}_1 = \left| \frac{q}{c} \mathbf{v} \times \mathbf{B} \right| / |q\mathbf{E}| = v/c \quad (6.4-34)$$

对于氢原子的 $1s$ 电子,我们求得 (习题 12)

$$\sqrt{v^2}/c = \frac{1}{137} \quad (6.4-35)$$

对于其他原子的价电子， v/c 比值的量级也与此相仿，因此 $\mathbf{F}_2 \ll \mathbf{F}_1$ ， \mathbf{F}_2 可以忽略不计，即

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_1 = q\mathbf{E} \quad (6.4-36)$$

对于包含 n 个荷电质点的体系，设第 i 个质点所带电荷为 q_i ，它的 x 坐标为 x_i ，它们与电场的相互作用势能，即微扰能 \hat{H}' 等于

$$\hat{H}'(t) = - \sum_i q_i x_i \mathcal{E}_x = -\hat{\mathbf{X}} \mathcal{E}_x \quad (6.4-37)$$

上式中

$$\hat{\mathbf{X}} = \sum_i q_i x_i \quad (6.4-38)$$

是体系的偶极矩 (dipole moment) 的 x 分量的算符。把 (6.4-31) 式代入 (6.4-37) 式，得

$$\hat{H}'(t) = -\hat{\mathbf{X}} \mathcal{E}_x^0 \cos(2\pi\nu t - 2\pi z_i/\lambda) \quad (6.4-39)$$

对于原子或分子的电子能级的跃迁，吸收或放出的电磁波通常在紫外区，所以波长的量级为

$$\lambda \cong 10^3 \text{ \AA}$$

对于分子振动和转动能级的跃迁，波长将更长(在近红外，远红外和微波区)。另一方面，原子或分子大小的量级则为 1 \AA 。因为我们只考虑在原子或分子范围内运动的电子，所以

$$2\pi z_i/\lambda \ll 1$$

即在原子或分子范围内，辐射场强度的变化可以忽略不计，于是 (6.4-39) 式可以简化为

$$\hat{H}'(t) = -\hat{\mathbf{X}} \mathcal{E}_x^0 \cos 2\pi\nu t = -\hat{\mathbf{X}} \mathcal{E}_x^0 \cos \omega t \quad (6.4-40)$$

上式中

$$\omega = 2\pi\nu \quad (6.4-41)$$

为角频率。因

$$\cos \omega t = \frac{1}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (6.4-42)$$

代入 (6.4-40) 式 得

$$\hat{H}'(t) = -\hat{\mathbf{X}} \mathcal{E}_x^0 \frac{1}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \quad (6.4-43)$$

把(6.4-43)式代入(6.4-14)式,得

$$\begin{aligned} H'_{mn} &\equiv \int \psi_m^{0*} \hat{H}' \psi_n^0 d\tau \equiv \langle m | \hat{H}' | n \rangle \\ &= -\frac{1}{2} \mathcal{E}_x^0 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \langle m | \hat{\mathbf{X}} | n \rangle \\ &= -\frac{1}{2} \mathcal{E}_x^0 (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) X_{mn} \end{aligned} \quad (6.4-44)$$

上式中

$$X_{mn} \equiv \langle m | \hat{\mathbf{X}} | n \rangle = \langle \psi_m^0 | \sum_i q_i x_i | \psi_n^0 \rangle \quad (6.4-45)$$

X_{mn} 称为在状态 m 与 n 之间的跃迁电偶极矩 (transition electric dipole moment) 的 x 分量。得到了 H'_{mn} 的表示式后,就可代入(6.4-27)式来计算 $c_m(t_1)$

$$\begin{aligned} c_m(t_1) &= -\frac{\mathcal{E}_x^0}{2i\hbar} X_{mn} \int_0^{t_1} [e^{i(\omega_{mn}+\omega)t} + e^{-i(\omega_{mn}-\omega)t}] dt \\ &= \frac{i\mathcal{E}_x^0}{2\hbar} X_{mn} \left[\frac{e^{i(\omega_{mn}+\omega)t_1} - 1}{i(\omega_{mn} + \omega)} + \frac{e^{i(\omega_{mn}-\omega)t_1} - 1}{i(\omega_{mn} - \omega)} \right] \end{aligned} \quad (6.4-46)$$

现在我们来分析(6.4-46)式,看在什么情况下可以得到较大的 $c_m(t_1)$ 值。因为从 ψ_n^0 状态跃迁到 ψ_m^0 状态的几率等于 $|c_m(t_1)|^2$,所以 $c_m(t_1)$ 大也就是跃迁几率大。

第一种情况是

$$\omega = \omega_{mn} \quad (6.4-47)$$

这将使(6.4-46)式中的第二项的分母等于零,从而使 $c_m(t_1)$ 得到比较大的数值,但不至于趋向无穷大,因为

$$\lim_{a \rightarrow 0} \frac{e^{ia} - 1}{a} = i$$

利用(6.4-15)和(6.4-41)两式,我们可以把(6.4-47)式所表示的条件改写为

$$E_m^0 - E_n^0 = h\nu \quad (6.4-48)$$

这个条件就是大家熟悉的 Bohr 频率条件, 即体系吸收一个光子, 从较低的 ψ_n^0 态跃迁到较高的 ψ_m^0 态, 光子的能量恰好等于终态和初态的能量差. 这样的跃迁, 就叫做光的吸收.

在近似满足 (6.4-47) 式的条件下, (6.4-46) 式的第一项可以忽略不计, 于是

$$\begin{aligned} c_m(t_1) &= \frac{\mathcal{E}_x^0}{2\hbar} X_{mn} \left\{ \frac{e^{i(\omega_{mn}-\omega)t_1} - 1}{\omega_{mn} - \omega} \right\} \\ &= \frac{\mathcal{E}_x^0}{2\hbar} X_{mn} \left\{ \frac{2ie^{i(\omega_{mn}-\omega)t_1/2} \sin \frac{1}{2}(\omega_{mn} - \omega)t_1}{\omega_{mn} - \omega} \right\} \quad (6.4-49) \end{aligned}$$

在推导上式的第二等式中, 我们利用了下述关系式:

$$\begin{aligned} e^{i\theta} - 1 &= e^{i\theta/2} [e^{i\theta/2} - e^{-i\theta/2}] \\ &= 2ie^{i\theta/2} \sin \frac{1}{2}\theta \quad (6.4-50) \end{aligned}$$

现在由 (6.4-29) 式计算跃迁几率

$$\begin{aligned} P_{nm} &= |c_m(t_1)|^2 = c_m^*(t_1)c_m(t_1) \\ &= \frac{(\mathcal{E}_x^0)^2}{\hbar^2} X_{mn}^2 \sin^2 \left[\frac{1}{2}(\omega_{mn} - \omega)t_1 \right] (\omega_{mn} - \omega)^{-2} \quad (6.4-51) \end{aligned}$$

上式中 \mathcal{E}_x^0 是电场强度 \mathcal{E}_x 的振幅, 现在要把它化为辐射的能量密度 U_x (单位 erg cm^{-3}). 由 (2.1-5) 式, 得

$$U_x = \overline{\mathcal{E}_x^2} / 4\pi \quad (6.4-52)$$

因为

$$\overline{\mathcal{E}_x^2} = (\mathcal{E}_x^0)^2 / 2 \quad (6.4-53)$$

所以

$$U_x = (\mathcal{E}_x^0)^2 / 8\pi$$

或

$$(\mathcal{E}_x^0)^2 = 8\pi U_x \quad (6.4-54)$$

把 (6.4-54) 式代入 (6.4-51) 式, 得

$$\begin{aligned} P_{nm} &= \frac{8\pi U_x}{\hbar^2} X_{mn}^2 \sin^2 \left[\frac{1}{2}(\omega_{mn} - \omega)t_1 \right] (\omega_{mn} - \omega)^{-2} \\ &\quad (6.4-55) \end{aligned}$$

在上面的讨论中,我们一开头[(6.4-31)式]就假定入射光是平面偏振单色光。所以(6.4-55)式只适用于平面偏振单色光,如果辐射不是平面偏振光而是各向同性的(isotropic),则跃迁偶极矩除了 x 分量 X_{mn} 外,还要考虑 y 和 z 分量 Y_{mn} , Z_{mn} 的贡献。因辐射是各向同性的,所以

$$U_x = U_y = U_z = U/3 \quad (6.4-56)$$

式中 U 是总的辐射能量密度,即

$$U = U_x + U_y + U_z$$

所以对于各向同性的单色光,(6.4-55)式应改为

$$P_{nm} = \frac{8\pi U}{3\hbar^2} R_{mn}^2 \sin \left[\frac{1}{2} (\omega_{mn} - \omega) t_1 \right] (\omega_{mn} - \omega)^{-2} \quad (6.4-57)$$

上式中

$$R_{mn}^2 = X_{mn}^2 + Y_{mn}^2 + Z_{mn}^2 \quad (6.4-58)$$

$$R_{mn} = \langle m | \hat{\mathbf{R}} | n \rangle = \langle \phi_m^0 | \sum q_i \hat{\mathbf{r}}_i | \phi_n^0 \rangle \quad (6.4-59)$$

上式中 q_i 通常为电子电荷 $-e$,可把它从积分符号中拿出来,得

$$R_{mn} = -e \left\langle \phi_m^0 \left| \sum_i \hat{\mathbf{r}}_i \right| \phi_n^0 \right\rangle = -e Q_{mn} \quad (6.4-60)$$

式中

$$Q_{mn} = \left\langle \phi_m^0 \left| \sum_i \hat{\mathbf{r}}_i \right| \phi_n^0 \right\rangle \quad (6.4-61)$$

R_{mn} 称为态 ϕ_m^0 与 ϕ_n^0 之间的跃迁电偶极矩。

如果入射光不是单色光,而是包含各种频率的连续谱,则需取 U 对 ν 的导数

$$\rho(\nu) = \frac{dU}{d\nu} \quad (6.4-62)$$

$\rho(\nu)$ 称为单位频宽的辐射能量密度,它的单位是 $\text{erg} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{sec}$,而

$$dU = \rho(\nu) d\nu \quad (6.4-63)$$

则为频率在 ν 与 $\nu + d\nu$ 之间的辐射能量密度,而

$$U = \int_0^\infty \rho(\nu) d\nu \quad (6.4-64)$$

则为包含各种频率的辐射能量密度,因此(6.4-57)式的 U 应由

(6.4-64) 式来代替, 并把与 ν 有关的项放在积分符号之内. 因为

$$\omega = 2\pi\nu, \quad \omega_{mn} = 2\pi\nu_{mn} = \frac{2\pi}{h}(E_m^0 - E_n^0)$$

$$\frac{1}{2}(\omega_{mn} - \omega)t_1 = (E_m^0 - E_n^0 - h\nu)\pi t_1/h$$

$$(\omega_{mn} - \omega)^2 = \frac{1}{h^2}(E_m^0 - E_n^0 - h\nu)^2$$

把以上各式代入 (6.4-57) 式中, 得

$$P_{nm} = \frac{8\pi}{3} R_{mn}^2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2[(E_m^0 - E_n^0 - h\nu)\pi t_1/h]}{(E_m^0 - E_n^0 - h\nu)^2} \rho(\nu) d\nu \quad (6.4-65)$$

如前所述, (6.4-65) 式中的被积函数只有当

$$\nu \cong \nu_{mn} = \omega_{mn}/2\pi = (E_m^0 - E_n^0)/h$$

时才是重要的, ν 远离 ν_{mn} 时被积函数可以忽略不计. 因此 (6.4-65) 式的积分下限可以改为 $-\infty$ 而不致影响计算结果 (因 ν 从 0 到 $-\infty$ 被积函数可以忽略不计). 同样 $\rho(\nu)$ 虽是 ν 的函数, 但只有当 $\rho(\nu) = \rho(\nu_{mn})$ 时, 被积函数才是重要的, 因而可用 $\rho(\nu_{mn})$ 代替 $\rho(\nu)$, 并把它从积分符号中拿出来, 再利用下列积分

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 x}{x^2} dx = \pi$$

于是 (6.4-65) 式可以简化为

$$P_{nm} = \frac{8\pi^3 t_1}{3h^2} R_{mn}^2 \rho(\nu_{mn}) \quad (6.4-66)$$

(6.4-66) 式表示一个原子 (或分子) 在受到 t_1 秒的电磁辐射照射后, 从 ϕ_n^0 态跃迁到 ϕ_m^0 态的几率, 而跃迁速度, 即单位时间的跃迁几率则为

$$\frac{P_{nm}}{t_1} = \frac{8\pi^3}{3h^2} R_{mn}^2 \rho(\nu_{mn}) \quad (6.4-67)$$

(6.4-67) 式适用于非简并态. 如果终态能级是简并的, 即有 g_m 个状态 $\phi_m^0, \phi_{m'}^0, \phi_{m''}^0, \dots$ 都属于 E_m^0 能级, 且假定

$$R_{mn} = R_{m'n} = R_{m''n} = \dots$$

则在单位时间内原子 (或分子) 从能级 E_n^0 跃迁到 E_m^0 的几率为

$$\begin{aligned}
P_{nm}/t_1 &= \frac{8\pi^3}{3h^2} g_m R_{mn}^2 \rho(\nu_{mn}) \\
&= \frac{8\pi^3 e^2}{3h^2} g_m Q_{mn}^2 \rho(\nu_{mn}) \\
&= \frac{8\pi^3 e^2}{3h^2} g_m D_{mn} \rho(\nu_{mn}) \quad (6.4-68)
\end{aligned}$$

上式中

$$D_{mn} = Q_{mn}^2 = \left\langle \phi_m^0 \left| \sum_i \hat{\mathbf{r}}_i \right| \phi_n^0 \right\rangle^2 \quad (6.4-69)$$

D_{mn} 称为偶极强度 (dipole strength), 它的单位是 cm^2 .

由 (6.4-68) 式可见 P_{nm}/t_1 与外加电磁辐射的 ρ 成正比, 令比例常数为 $B_{n \rightarrow m}$, 即

$$P_{nm}/t_1 = B_{n \rightarrow m} \rho(\nu_{mn}) \quad (6.4-70)$$

比较 (6.4-68) 和 (6.4-70) 两式, 得

$$\begin{aligned}
B_{n \rightarrow m} &= \frac{8\pi^3 e^2}{3h^2} g_m D_{mn} = \frac{8\pi^3}{3h^2} g_m R_{mn}^2 \\
&= 4.35 \times 10^{35} g_m D_{mn} \quad (6.4-71)
\end{aligned}$$

$B_{n \rightarrow m}$ 称为 Einstein 吸收跃迁几率系数 (Einstein transition probability coefficient for absorption), 简称 Einstein 吸收系数.

鉴于文献中关于能量密度对频率的导数有三种不同的表示法, 即

$$\begin{aligned}
\rho(\nu) &= \frac{dU}{d\nu} \\
\rho(\omega) &= \frac{dU}{d\omega} \\
\rho(\tilde{\nu}) &= \frac{dU}{d\tilde{\nu}} \quad (6.4-72)
\end{aligned}$$

所以 Einstein 吸收系数也有三种不同的定义

$$P_{nm}/t_1 = B_{n \rightarrow m} \rho(\nu) = B_{nm} \rho(\omega) = B'_{nm} \rho(\tilde{\nu}) \quad (6.4-73)$$

因为

$$d\nu = \frac{1}{2\pi} d\omega = c d\tilde{\nu}$$

代入 (6.4-72) 式, 得

$$\rho(\nu) = 2\pi\rho(\omega) = \frac{1}{c} \rho(\tilde{\nu}) \quad (6.4-74)$$

代入 (6.4-73) 式, 得

$$B_{n \rightarrow m} = \frac{1}{2\pi} B_{nm} = c B'_{nm} \quad (6.4-75)$$

代入 (6.4-71) 式, 得

$$B_{nm} = 2\pi B_{n \rightarrow m} = \frac{16\pi^4 e^2}{3h^2} g_m D_{mn} \quad (6.4-76)$$

$$B'_{nm} = \frac{1}{c} B_{n \rightarrow m} = \frac{8\pi^3 e^2}{3h^2 c} g_m D_{mn} \quad (6.4-77)$$

在本书中主要采用 $B_{n \rightarrow m}$. 在 (6.4-70) 式中, P_{nm}/t_1 的单位为 sec^{-1} , $\rho(\nu)$ 的单位为 $\text{erg cm}^3 \text{sec}$, 所以 $B_{n \rightarrow m}$ 的单位是 $\text{erg}^{-1} \text{cm}^3 \text{sec}^{-2} = \text{cm}^2 \text{g}^{-1}$.

现在回到 (6.4-46) 式, 除了第一种情况

$$\omega = \omega_{mn}$$

可以使 $c_m(t_1)$ 得到较大的数值外, 还有第二种情况

$$\omega = -\omega_{mn} \quad (6.4-78)$$

即

$$\begin{aligned} h\nu &= \frac{h\omega}{2\pi} = -\frac{h}{2\pi} \omega_{mn} = -(E_m^0 - E_n^0) \\ &= E_n^0 - E_m^0 \end{aligned} \quad (6.4-79)$$

这将使 (6.4-46) 式中的第一项很大而第二项可以忽略不计. 往下演算求得跃迁速度的结果与 (6.4-68) 式相同, 所不同的是终态的能级 E_m^0 小于始态的能级 E_n^0 , 即体系不是吸收而是放出光子. 这种在电磁辐射照射下, 体系从较高能级跃迁到较低能级而放出光子的现象, 叫做受激辐射 (stimulated emission). 如果我们用 E_m^0 表示较高能级, E_n^0 表示较低能级, 则受激辐射的始态为 ϕ_m^0 而终态为 ϕ_n^0 , 相应的 Einstein 跃迁几率系数用 $B_{m \rightarrow n}$ 表示, 则

$$\begin{aligned} B_{m \rightarrow n} &= \frac{8\pi^3 e^2}{3h^2} g_n D_{mn} = \frac{8\pi^3}{3h^2} g_n R_{mn}^2 \\ &= 4.35 \times 10^{15} g_n D_{mn} = \frac{g_n}{g_m} B_{n \rightarrow m} \end{aligned} \quad (6.4-80)$$

$B_{m \rightarrow n}$ 称为 Einstein 受激辐射系数。它的意义是，一个处于激发能级 E_m^0 的原子或分子，在单位时间内受到辐射密度为 $\rho(\nu_{mn})$ 的电磁波的照射后，从 E_m^0 跃迁到较低能级 E_n^0 而放出光子的几率为

$$B_{m \rightarrow n} \rho(\nu_{mn})$$

Einstein 还定义自发辐射系数 (transition probability coefficient for spontaneous emission) $A_{m \rightarrow n}$ 。它的意义是：一个处于激发态能级 E_m^0 的原子或分子在单位时间内自发从 E_m^0 跃迁到较低能级 E_n^0 而放出光子的几率是 $A_{m \rightarrow n}$ 。 $A_{m \rightarrow n}$ 与外界辐射场是否存在无关。它不能从上述半经验的微扰理论导出。因为按照这一理论，既然微扰项 \hat{H}' 等于零，体系将保持在本征态

$$\Psi_m^0 = \phi_m^0 \exp\left(-\frac{i}{\hbar} E_m^0 t\right)$$

上式表示只有指数部分随时间而改变，但其本征值即能量 E_m^0 是不变的，即不会跃迁到较低能级 E_n^0 。这一结论是和实验违背的，只有量子电动力学才能得到与实验一致的结果，它得出

$$\begin{aligned} A_{m \rightarrow n} &= 8\pi\hbar\tilde{\nu}_{mn}^3 B_{m \rightarrow n} = \frac{64\pi^4\tilde{\nu}_{mn}^3 e^2}{3\hbar} g_n D_{mn} \\ &= 7.24 \times 10^{10} \tilde{\nu}_{mn}^3 g_n D_{mn} \end{aligned} \quad (6.4-81)$$

为了避免引用量子电动力学而又希望推导出 (6.4-81) 式，我们在这里简单介绍一下 Einstein 在旧量子论的基础上于 1917 年建立的光的发射和吸收理论。

Einstein 首先引进了 $A_{m \rightarrow n}$ 、 $B_{m \rightarrow n}$ 和 $B_{n \rightarrow m}$ 三个系数，并利用热力学体系的平衡条件建立了它们之间的关系。在电磁辐射照射下，一个原子或分子在单位时间内从较高能级 E_m^0 跃迁到较低能级 E_n^0 的几率为

$$A_{m \rightarrow n} + B_{m \rightarrow n} \rho(\nu_{mn})$$

而从 E_n^0 跃迁到 E_m^0 的几率则等于

$$B_{n \rightarrow m} \rho(\nu_{mn})$$

假设处于 E_m^0 能级和 E_n^0 能级的原子 (或分子) 的数目分别为

N_m 和 N_n . 当这些原子(或分子)与电磁辐射在绝对温度 T 下达到平衡状态时,必须满足下列条件

$$N_n B_{n \rightarrow m} \rho(\nu_{mn}) = N_m A_{m \rightarrow n} + N_m B_{m \rightarrow n} \rho(\nu_{mn})$$

即

$$N_m/N_n = B_{n \rightarrow m} \rho(\nu_{mn}) / [A_{m \rightarrow n} + B_{m \rightarrow n} \rho(\nu_{mn})] \quad (6.4-82)$$

由 Boltzmann 分布律,得

$$\begin{aligned} N_m/N_n &= \frac{g_m}{g_n} \exp[-(E_m^0 - E_n^0)/kT] \\ &= \frac{g_m}{g_n} \exp(-h\nu_{mn}/kT) \end{aligned} \quad (6.4-83)$$

联合以上两式可以解得

$$\rho(\nu_{mn}) = \frac{A_{m \rightarrow n}}{B_{n \rightarrow m} \frac{g_m}{g_n} \exp(h\nu_{mn}/kT) - B_{m \rightarrow n}} \quad (6.4-84)$$

另一方面,按照 Planck 的黑体辐射定律

$$\rho(\nu_{mn}) = 8\pi h \tilde{\nu}_{mn}^3 [\exp(h\nu_{mn}/kT) - 1]^{-1} \quad (6.4-85)$$

联合以上两式,得

$$\begin{aligned} 8\pi h \tilde{\nu}_{mn}^3 B_{n \rightarrow m} \frac{g_m}{g_n} \exp(h\nu_{mn}/kT) - 8\pi h \tilde{\nu}_{mn}^3 B_{m \rightarrow n} \\ = A_{m \rightarrow n} \exp(h\nu_{mn}/kT) - A_{m \rightarrow n} \end{aligned} \quad (6.4-86)$$

(6.4-86) 式为恒等式,在任何温度 T 都成立,所以等式两边包含温度的指数项与不包含温度的常数项必须分别相等,即

$$\begin{aligned} A_{m \rightarrow n} &= 8\pi h \tilde{\nu}_{mn}^3 B_{n \rightarrow m} \frac{g_m}{g_n} \\ A_{m \rightarrow n} &= 8\pi h \tilde{\nu}_{mn}^3 B_{m \rightarrow n} \end{aligned} \quad (6.4-87)$$

所以

$$B_{m \rightarrow n} = \frac{g_m}{g_n} B_{n \rightarrow m} \quad (6.4-88)$$

(6.4-87) 式就是由量子电动力学严格推出的(6.4-81)式,而(6.4-88)就是半经典辐射理论中已经得到的(6.4-80)式.

3. 激发态的平均寿命

在没有电磁波辐照的情况下,假设体系有 N_m^0 个原子(或分

子)处于激发能级 E_m^0 , 又假定可以跃迁的较低能级只有一个, 即 E_n^0 , 则由 $A_{m \rightarrow n}$ 的定义, 我们得到

$$\frac{dN_m}{dt} = -A_{m \rightarrow n} N_m \quad (6.4-89)$$

式中 N_m 为体系在时刻 t 处于 E_m^0 能级的原子(或分子)数, 积分上式, 得

$$N_m = N_m^0 \exp(-A_{m \rightarrow n} t) \quad (6.4-90)$$

以上两式与放射性的衰变规律相同, (6.4-89) 式表明有

$$-dN_m = A_{m \rightarrow n} N_m dt$$

个原子(或分子)是在时刻 t 与 $t + dt$ 内衰变的, 所以这 $(-dN_m)$ 个原子的寿命就是 t , 而开始时体系所有的 N_m^0 个原子的平均寿命则为

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{\int_0^\infty t dN_m}{N_m^0} = \frac{1}{N_m^0} \int_0^\infty t A_{m \rightarrow n} N_m dt \\ &= \int_0^\infty A_{m \rightarrow n} t \exp(-A_{m \rightarrow n} t) dt = \frac{1}{A_{m \rightarrow n}} \end{aligned} \quad (6.4-91)$$

所以激发态的平均寿命为 $A_{m \rightarrow n}$ 的倒数, 由 (6.4-90) 式可见, 当

$$t = \tau = \frac{1}{A_{m \rightarrow n}}$$

时

$$N_m = N_m^0 / e$$

即激发态的原子数在 $t = \tau$ 时减少到 $t = 0$ 时的 e 分之一。

如果从 E_m^0 可以跃迁的较低能级有好几个, 则

$$\frac{dN_m}{dt} = -\left(\sum_n A_{m \rightarrow n}\right) N_m \quad (6.4-92)$$

$$\tau = 1 / \sum_n A_{m \rightarrow n} \quad (6.4-93)$$

4. 光谱选律

根据上面的讨论, 跃迁几率系数 $A_{m \rightarrow n}$, $B_{m \rightarrow n}$ 和 $B_{n \rightarrow m}$ 都和 R_{mn}^2 成正比, 只要跃迁电偶极矩 R_{mn} 等于零, 状态 ψ_m^0 与 ψ_n^0 之间的跃

迁几率就要等于零.但在实验上,对于 R_{mn} 等于零的体系,在状态 ϕ_m^0 与 ϕ_n^0 之间有时也能观察到较弱的光谱线,即跃迁几率不等于零.这是因为在推导 $B_{n \rightarrow m}$ 公式的过程中,我们采用了许多近似假设.例如在(6.4-37)式中我们忽略了磁场与原子(或分子)的相互作用.如果考虑这一相互作用,则在 \hat{H}' 中应增添包含 $(-\mathbf{B} \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}})$ 的项,此处 $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ 是磁偶极矩算符,它等于

$$\hat{\boldsymbol{\mu}} = \frac{e}{2m_e c} \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} \quad (6.4-94)$$

另一个近似假设是在(6.4-40)式中引入的,它忽略了电场强度在原子(或分子)范围内的变化.如果考虑这种变化,则在 $c_m(t_1)$ 的表示式中将增添与跃迁电四极矩

$$\langle m | e \hat{\mathbf{r}} \hat{\mathbf{r}} | n \rangle$$

有关的项.这样,如果同时考虑电偶极、磁偶极和电四极跃迁,则(6.4-71)和(6.4-81)式应改写为

$$B_{n \rightarrow m} = \frac{8\pi^3}{3\hbar^2} \left\{ g_m |\langle m | e \hat{\mathbf{r}} | n \rangle|^2 + \left| \left\langle m \left| \frac{e}{2m_e c} \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} \right| n \right\rangle \right|^2 + \frac{3}{10} \pi^3 \tilde{\nu}_{mn}^3 |\langle m | e \hat{\mathbf{r}} \hat{\mathbf{r}} | n \rangle|^2 \right\} \quad (6.4-95)$$

$$\begin{aligned} A_{m \rightarrow n} &= 8\pi\hbar\tilde{\nu}_{mn}^3 B_{m \rightarrow n} \\ &= \frac{64\pi^4 \tilde{\nu}_{mn}^3}{3\hbar} g_n \left\{ |\langle m | e \hat{\mathbf{r}} | n \rangle|^2 + \left| \left\langle m \left| \frac{e}{2m_e c} \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} \right| n \right\rangle \right|^2 + \frac{3}{10} \pi^3 \tilde{\nu}_{mn}^3 |\langle m | e \hat{\mathbf{r}} \hat{\mathbf{r}} | n \rangle|^2 \right\} \end{aligned} \quad (6.4-96)$$

以上两式中花括号内的第一项即跃迁电偶矩矩阵元,第二项即跃迁磁偶极矩矩阵元,第三项即跃迁电四极矩矩阵元.这三项的相对数量级的大小可以估计如下:

$$\begin{aligned} |\langle m | e \hat{\mathbf{r}} | n \rangle|^2 &\sim (ea_0)^2 \sim 6.5 \times 10^{-36} \text{ c. g. s.} \\ \left| \left\langle m \left| \frac{e}{2m_e c} \hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}} \right| n \right\rangle \right|^2 &\sim \left(\frac{e\hbar}{2m_e c} \right)^2 \sim 8.7 \times 10^{-41} \text{ c. g. s.} \\ \frac{3}{10} \pi^3 \tilde{\nu}_{mn}^3 |\langle m | e \hat{\mathbf{r}} \hat{\mathbf{r}} | n \rangle|^2 &\sim 6.8 \times 10^{-43} \text{ c. g. s.} \end{aligned}$$

$$(\bar{\nu}_{mn} = 20000 \text{ cm}^{-1}, \text{即 } \lambda = 5000 \text{ \AA})$$

上式中 $\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}}$ 为角动量, 它的量级为 \hbar , 电四极矩矩阵元的量级为 $\langle m | e \hat{\mathbf{r}} \hat{\mathbf{r}} | n \rangle \sim e a_0^2$. 由此可见, 磁偶极跃迁的几率要比电偶极小五个数量级, 电四极跃迁的几率, 当 $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ 左右时, 要比电偶极跃迁小七个数量级.

凡是 $R_{mn} = \langle m | e \hat{\mathbf{r}} | n \rangle \neq 0$ 的跃迁叫做电偶极跃迁 (electric dipole transitions). 在原子或分子光谱的跃迁中, 使 $R_{mn} \neq 0$ 的条件, 称为电偶极跃迁的光谱选律 (selection rules).

例如, 对于一维势阱中的荷电粒子, 我们有

$$X_{mn} = \langle \phi_m^0 | qx | \phi_n^0 \rangle = q \int_0^L \left(\frac{2}{L} \right) x \sin \left(\frac{m\pi x}{L} \right) \sin \left(\frac{n\pi x}{L} \right) dx \quad (6.4-97)$$

对上述积分数值, 可以证明 (第三章习题 3-6)

$$\begin{aligned} X_{mn} &= 0, \quad m - n = \text{偶数} \\ X_{mn} &\neq 0, \quad m - n = \text{奇数} \end{aligned} \quad (6.4-98)$$

所以一维势阱中荷电粒子的选律是: 当而且只有当量子数的改变值为奇数时, 电偶极跃迁才是允许的.

又如对于荷电质点的线性谐振子, (3.5-60) 和 (3.5-61) 式证明

$$\begin{aligned} X_{nm} &= X_{m+1, m} = \sqrt{\frac{m+1}{2\beta}} \\ X_{nm} &= X_{m-1, m} = \sqrt{\frac{m}{2\beta}} \\ X_{nm} &= 0, \quad n \neq m \pm 1 \end{aligned} \quad (6.4-99)$$

所以线性谐振子的选律是: 只有当振动量子数的改变等于 ± 1 时, 电偶极跃迁才是允许的.

最后讨论氢原子光谱的选律. 氢原子的包括自旋的波函数由 4 个量子数所规定, 令始态为

$$\begin{aligned} |k\rangle &\equiv |nlmm_s\rangle \equiv \psi_{nlm}(r, \theta, \phi) \sigma(m_s) \\ &= R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\phi) \sigma(m_s) \end{aligned} \quad (6.4-100)$$

终态为

$$\begin{aligned} |k'\rangle &\equiv |n'l'm'_s\rangle \equiv \psi_{n'l'm'}(r, \theta, \phi)\sigma(m'_s) \\ &= R_{n'l'}(r)\Theta_{l'm'}(\theta)\Phi_{m'}(\phi)\sigma(m'_s) \end{aligned} \quad (6.4-101)$$

在 $|k\rangle$ 与 $|k'\rangle$ 状态间的跃迁电偶极矩的三个分量等于

$$\begin{aligned} X_{kk'} &= -e\langle k|x|k'\rangle \\ Y_{kk'} &= -e\langle k|y|k'\rangle \\ Z_{kk'} &= -e\langle k|z|k'\rangle \end{aligned} \quad (6.4-102)$$

首先考虑 m_s 的选律, 因为

$$\langle \sigma(m_s) | \sigma(m'_s) \rangle = \delta_{m_s m'_s}$$

所以只有当 $m_s = m'_s$ 即 $\Delta m_s = 0$ 时跃迁电偶极矩才有可能不等于零. 其次考虑 m 的选律, 因为

$$z = r \cos \theta$$

不包含 ϕ , 所以在 $Z_{kk'}$ 积分中含有

$$\langle \Phi_m(\phi) | \Phi_{m'}(\phi) \rangle = \int_0^{2\pi} \exp[i(m - m')\phi] = 2\pi\delta_{mm'}$$

因此只有 $m = m'$ 即 $\Delta m = 0$ 时, $Z_{kk'}$ 才有可能不等于零. 为了求出 $X_{kk'}$ 和 $Y_{kk'}$ 不同时为零的条件, 我们引进两个新的变量

$$\begin{aligned} W &\equiv x + iy = r \sin \theta e^{i\phi} \\ W' &\equiv x - iy = r \sin \theta e^{-i\phi} \end{aligned} \quad (6.4-103)$$

显然矩阵元 $X_{kk'}$ 和 $Y_{kk'}$ 不同时为零的条件和矩阵元

$$W_{kk'} = \langle k|W|k'\rangle \quad W'_{kk'} = \langle k|W'|k'\rangle$$

不同时为零的条件相同. 在 $W_{kk'}$ 积分中含有

$$\begin{aligned} \langle \Phi_m(\phi) | e^{i\phi} | \Phi_{m'}(\phi) \rangle &= \int_0^{2\pi} \exp[i(m - m' + 1)\phi] \\ &= 2\pi\delta_{m-1, m'} \end{aligned}$$

所以只有当 $m' = m - 1$, 即 $\Delta m = -1$ 时, $W_{kk'}$ 才有可能不等于零. 同样可证只有当 $m' = m + 1$, 即 $\Delta m = +1$ 时, $W'_{kk'}$ 才有可能不等于零. 综上所述, m 的选律是

$$\Delta m = 0, \pm 1 \quad (6.4-104)$$

Δm 只有满足 $0, +1, -1$ 三个数值中的任何一个时, 跃迁电偶极矩才有可能不等于零. Δm 如等于其它数值, 跃迁电偶极矩就全等

于零,那样的跃迁就是禁阻的.

现在讨论 l 的选律. 在 $Z_{kk'}$ 积分中含有

$$\int_0^\pi P_l^{(m)} P_{l'}^{(m')} \cos \theta \sin \theta d\theta \quad (6.4-105)$$

在 $X_{kk'}$ 和 $Y_{kk'}$ 积分中含有

$$\int_0^\pi P_l^{(m)} P_{l'}^{(m')} \sin^2 \theta d\theta \quad (6.4-106)$$

利用 (4.3-10) 和 (4.3-11) 两式,得

$$\sin \theta P_l^{(m)} = \frac{1}{2l+1} \{P_{l+1}^{(m)+1} - P_{l-1}^{(m)+1}\}$$

$$\cos \theta P_l^{(m)} = \frac{1}{2l+1} [(l - |m| + 1)P_{l+1}^{(m)} + (l + |m|)P_{l-1}^{(m)}]$$

同时,注意到连带 Legendre 函数的正交性

$$\int_0^\pi P_l^{(m)} P_{l'}^{(m')} \sin \theta d\theta = 0 \quad (l \neq l')$$

我们就可得到 l 的选律是

$$\Delta l = \pm 1 \quad (6.4-107)$$

最后讨论 n 的选律,因为在 z, x, y 的球坐标表示式中都含有 r ,所以在矩阵元 $Z_{kk'}, X_{kk'}, Y_{kk'}$ 中都含有下列积分

$$\langle R_{n,l}(r) | r | R_{n',l'}(r) \rangle = \int_0^\infty R_{n,l}(r) R_{n',l'}(r) r^3 dr \neq 0 \quad (6.4-108)$$

不管 Δn 等于何值,这一积分都不等于零,所以对于 Δn 的改变不受任何限制.

综上所述,氢原子的选律(适用于各向同性的电磁辐射)是

$$\left. \begin{aligned} \Delta n &= 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \\ \Delta l &= \pm 1 \\ \Delta m &= 0, \pm 1 \\ \Delta m_s &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (6.4-109)$$

只有在以上各式的条件同时得到满足时,氢原子的电偶极跃迁才是可能的,其中有任何一条不满足,电偶极跃迁就是禁阻的.

以上选律的推导并未涉及径向波函数 $R_{n,l}$ 的具体形式,所以

它们不仅适用于氢和类氢离子，而且也适用于其它中心势场的单电子波函数，例如对钠原子的价电子也能适用。

多电子原子的状态可由量子数 S, L, J, M_J 表示，原子光谱的电偶极跃迁选律为

$$\left. \begin{aligned} \Delta S &= 0 \\ \Delta L &= 0, \pm 1 \\ \Delta J &= 0, \pm 1; 0 \nleftrightarrow 0 \\ \Delta M_J &= 0, \pm 1; 0 \nleftrightarrow 0 (\Delta J = 0 \text{ 时}) \end{aligned} \right\} \quad (6.4-109a)$$

证明可参看文献[9]的 224 页。

由于光谱选律的限制，原子的较高能级中可能有亚稳态 (metastable states) 存在，例如氢原子的 $1s2s\ ^3S_1$ 态是最低的三重态，比它能量低的只有一个状态，即单重基态 $1s^2\ ^1S_0$ 。从三重态 ($S=1$) 跃迁到单重态 ($S=0$)，是禁阻的，因为选律要求 $\Delta S=0$ 。但如前所述，在选律的推导过程中，引进了不少近似假设，忽略了许多次要的相互作用。如果我们考虑自旋和轨道运动的相互作用，那末 $\Delta S \neq 0$ 的跃迁也可发生，但跃迁几率要小好多个量级，所以氢原子的三重态 $1s2s\ ^3S_1$ 的平均寿命 [(6.4-77) 式] 长达 8000 sec。凡是从平均寿命在 10^{-3}sec 以上的三重亚稳态跃迁到单重基态而放出光子的过程叫做磷光 (phosphorescence)，而 $\Delta S=0$ 的较快的跃迁 (高能级的平均寿命在 10^{-10}sec 量级) 则称为荧光 (fluorescence)。处于高能态的原子或分子也可通过非辐射跃迁 (nonradiative transitions) 回到低能级，例如转化为平动动能，或使化学键断裂，或通过碰撞使别的原子或分子激发等。非辐射跃迁是不受光谱选律的约束的。

5. 偶极强度与吸收系数的关系

为了验证由辐射理论计算的偶极强度 D_{mn} 是否可靠，我们现在来推导 D_{mn} 与光吸收定律中可由实验测定的吸收系数 k_ν 以及克分子消光系数 ϵ_ν 之间的关系。

令 I_ν 为频率在 ν 与 $\nu + d\nu$ 之间的人射光的强度，即在单位

时间内通过单位截面 (1cm^2) 的频率在 ν 与 $\nu + d\nu$ 之间的入射光的能量, 它等于光速 c 乘 $\rho(\nu)d\nu$, 即

$$I_\nu = c\rho(\nu)d\nu \quad (110)$$

Lambert 总结了大量吸收光谱的实验证明, 强度为 I_ν 的入射光, 透过薄层样品后, 光强的减弱 ($-dI_\nu$) 与 I_ν 及薄层的厚度 dl 的乘积成正比, 令比例常数为 k_ν , 则

$$-dI_\nu = k_\nu I_\nu dl \quad (6.4-111)$$

对上式积分, 得

$$I_\nu = I_\nu^0 e^{-k_\nu l} \quad (6.4-112)$$

(6.4-111) 式和 (6.4-112) 式称为 Lambert 定律. 对 (6.4-112) 式取对数, 得

$$k_\nu = \frac{2.303 \log I_\nu^0 / I_\nu}{l} \quad (6.4-113)$$

k_ν 称为吸收系数 (absorption coefficient), 它的单位是 cm^{-1} . 例如氧气在 $\lambda = 1450 \text{\AA}$ 有一吸收峰, 它的

$$k_\nu = 490 \text{cm}^{-1} \text{ (标准状态 } 0^\circ\text{C 及 } 1 \text{ atm.)}$$

现在讨论 ($-dI_\nu$) 与 $B_{n \rightarrow m}$ 的关系. 令 N_n 为单位体积 (1cc) 内的样品物质处于始态能级 E_n^0 的原子(或分子)数, 则当频率在 ν 与 $\nu + d\nu$ 的入射光通过单位截面 (1cm^2) 和厚度为 $dl \text{ cm}$ 的样品时, 共有 $N_n dl$ 个原子(或分子)与辐射相作用, 其中每一原子(或分子)吸收一个光子并跃迁到 E_m^0 能级的几率是

$$\left(\frac{dB_{n \rightarrow m}}{d\nu} \right) \rho(\nu)d\nu = \rho(\nu)dB_{n \rightarrow m}$$

所以吸收的光子数为

$$(N_n dl) \rho(\nu) dB_{n \rightarrow m}$$

而每一光子的能量为 $h\nu$, 所以

$$-dI_\nu = (N_n h\nu dl) \rho(\nu) dB_{n \rightarrow m} \quad (6.4-114)$$

把 (6.4-114) 和 (6.4-110) 两式代入 (6.4-111) 式, 得

$$(N_n h\nu dl) \rho(\nu) dB_{n \rightarrow m} = k_\nu c \rho(\nu) d\nu dl$$

或

$$dB_{n \rightarrow m} = \frac{c k_\nu d\nu}{N_n h\nu} \quad (6.4-115)$$

积分上式,得

$$\begin{aligned} B_{n \rightarrow m} &= (c/N_n h) \int_0^{\infty} k_{\nu} d\nu/\nu \\ &= \frac{c}{N_n h} \int_0^{\infty} k_{\nu} d\tilde{\nu}/\tilde{\nu} \end{aligned} \quad (6.4-116)$$

对于气体样品,因 k_{ν} 是校正到标准状态的,所以

$$N_n = \frac{6.023 \times 10^{23}}{22.41 \times 1000} = 2.69 \times 10^{19} \text{ 分子/cm}^3 \quad (6.4-117)$$

用上式及其它常数代入 (6.4-116) 式,得

$$B_{n \rightarrow m} = 1.68 \times 10^{17} \int_0^{\infty} k_{\nu} d\tilde{\nu}/\tilde{\nu} \quad (6.4-118)$$

上式积分中被积函数只有在 $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{mn}$ 时才是重要的,因此可以近似地把 $\tilde{\nu}_{mn}$ 从积分符号中取出来,即

$$\begin{aligned} B_{n \rightarrow m} &= \frac{c}{N_n h \tilde{\nu}_{mn}} \int_0^{\infty} k_{\nu} d\tilde{\nu} \\ &= 1.68 \times 10^{17} \frac{1}{\tilde{\nu}_{mn}} \int_0^{\infty} k_{\nu} d\tilde{\nu} \end{aligned} \quad (6.4-119)$$

吸收曲线的形状通常可用 Gauss 函数来拟合,即

$$k_{\nu} = A \exp[-b(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{mn})^2] \quad (6.4-120)$$

当 $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{mn}$ 时,

$$k_{\nu} = A = k_{\max}$$

当 $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{mn} \pm \frac{1}{2} \Delta\tilde{\nu}$ 时,

$$k_{\nu} = \frac{1}{2} k_{\max} = k_{\max} \exp\left[-\frac{1}{4} b(\Delta\tilde{\nu})^2\right]$$

所以

$$b = 4\ln 2/(\Delta\tilde{\nu})^2$$

于是 (6.4-119) 式中的积分近似地等于

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} k_{\nu} d\tilde{\nu} &= \sqrt{\frac{\pi}{4\ln 2}} k_{\max} \cdot \Delta\tilde{\nu} \\ &= 1.0645 k_{\max} \cdot \Delta\tilde{\nu} \end{aligned} \quad (6.4-121)$$

上式中 $\Delta\tilde{\nu}$ 是吸收峰的半宽度,即 $k_{\nu} = \frac{1}{2} k_{\max}$ 时的两个 $\tilde{\nu}$ 值之间

的距离。把 (6.4-121) 式代入 (6.4-119) 式, 得

$$B_{n \rightarrow m} = 1.79 \times 10^{17} \frac{1}{\tilde{\nu}_{mn}} k_{\max} \cdot \Delta \tilde{\nu} \quad (6.4-122)$$

这是根据气体样品的实验吸收曲线来计算 Einstein 吸收系数的公式, 所得结果可与 (6.4-71) 式的理论计算结果相比较。

(6.4-112) 式也可写为以 10 为底的指数型

$$I_{\nu} = I_{\nu}^0 10^{-A_{\nu} l}$$

对上式取对数并与 (6.4-113) 式比较, 得

$$A_{\nu} = \frac{\log I_{\nu}^0 / I_{\nu}}{l} = \frac{k_{\nu}}{2.303} \quad (6.4-123)$$

A_{ν} 称为消光系数 (extinction coefficient)

如样品为溶液, Beer 发现消光系数与溶液的克分子溶度 C 成正比, 令比例常数为 ϵ_{ν} , 则

$$A_{\nu} = \epsilon_{\nu} C \quad (6.4-124)$$

$$k_{\nu} = 2.303 \epsilon_{\nu} C \quad (6.4-125)$$

ϵ_{ν} 称为克分子消光系数 (molar extinction coefficient)。将 (6.4-124) 式代入 (6.4-112) 式, 得

$$I_{\nu} = I_{\nu}^0 10^{-\epsilon_{\nu} C l} \quad (6.4-126)$$

(6.4-126) 称为 Beer-Lambert 定律。

为了把气体和溶液的表达式结合起来, 我们取标准状态下气体的克分子浓度为

$$C = \frac{1}{22.41} \text{ mol} \cdot \text{liter}^{-1}$$

代入 (6.4-125) 式, 得

$$k_{\nu} = \frac{2.303}{22.41} \epsilon_{\nu} = 0.1028 \epsilon_{\nu} \quad (6.4-127)$$

把 (6.4-127) 式代入 (6.4-119) 和 (6.4-122) 式, 得

$$\begin{aligned} B_{n \rightarrow m} &= \frac{c}{N_a h \tilde{\nu}_{mn}} \times 0.1028 \int_0^{\infty} \epsilon_{\nu} d\tilde{\nu} \\ &= 1.72 \times 10^{16} \frac{1}{\tilde{\nu}_{mn}} \int_0^{\infty} \epsilon_{\nu} d\tilde{\nu} \end{aligned}$$

$$= 1.84 \times 10^{16} \frac{1}{\tilde{\nu}_{mn}} \cdot \varepsilon_{\max} \cdot \Delta \tilde{\nu} \quad (6.4-128)$$

把(6.4-119)式和(6.4-127)式直接代入(6.4-71)式,得

$$\begin{aligned} g_m D_{mn} &= \frac{3h^2}{8\pi^3 e^2} B_{\pi \rightarrow m} \\ &= \frac{3hc}{8\pi^3 N_n e^2 \tilde{\nu}_{mn}} \int_0^\infty k_\nu d\tilde{\nu} \\ &= 3.87 \times 10^{-19} \frac{1}{\tilde{\nu}_{mn}} \int_0^\infty k_\nu d\tilde{\nu} \\ &= 3.98 \times 10^{-20} \frac{1}{\tilde{\nu}_{mn}} \int_0^\infty \varepsilon_\nu d\tilde{\nu} \end{aligned} \quad (6.4-129)$$

或利用(6.4-121)式的近似公式,得

$$\begin{aligned} g_m D_{mn} &= 4.12 \times 10^{-19} \frac{1}{\tilde{\nu}_{mn}} \cdot k_{\max} \Delta \tilde{\nu} \\ &= 4.24 \times 10^{-20} \frac{1}{\tilde{\nu}_{mn}} \varepsilon_{\max} \Delta \tilde{\nu} \end{aligned} \quad (6.4-130)$$

以上两式提供了由吸收光谱数据计算偶极强度的公式,以便和(6.4-69)式的理论计算值相比较.

6. 振子强度

在经典辐射理论中认为辐射是由荷电质点的振动引起的,因而引进振子强度 (oscillator strength) f 的概念,根据这一理论,入射光通过单位截面 (1cm^2) 和单位距离 ($l = 1\text{cm}$) 的样品后,光的吸收强度(intensity of absorption) (单位 $\text{erg} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}$) I_{abs} 等于

$$I_{\text{abs}} = N_n \pi f \frac{e^2}{m_e} \rho(\nu_{nm}) \quad (6.4-131)$$

式中 m_e 为电子质量, 原子或分子中被认为有电子以频率 ν_{nm} 在振动着,如有相同频率的电磁波照射它,电子可以吸收电磁波而受激发. 对于三维谐振子, $f = 1$; 对于一维谐振子, $f = 1/3$. 如果原子或分子中有多于一个电子在振动,则称为耦合振子 (coupled oscillators), 此时 f 表示每一原子或分子的有效振子数. 现在看

来,经典辐射理论是不正确的,但振子强度的概念在文献中还常常遇到,并根据量子辐射理论赋予它新的定义。在量子辐射理论中,

$$I_{\text{abs}} = N_n B_{n \rightarrow m} \rho(\nu_{nm}) h \nu_{nm} \quad (6.4-132)$$

联合以上两式,得

$$f = f_{nm} = \frac{h \nu_{nm} m_e}{\pi e^2} B_{n \rightarrow m} \quad (6.4-133)$$

(6.4-133) 式就作为量子辐射理论中 f_{nm} 的定义。把 (6.4-116) 式代入 (6.4-133) 式,得

$$\begin{aligned} f_{nm} &= \frac{c m_e}{N_n \pi e^2} \int_0^\infty k_\nu d\nu \\ &= \frac{c^2 m_e}{N_n \pi e^2} \int_0^\infty k_\nu d\tilde{\nu} \\ &= 4.20 \times 10^{-8} \int_0^\infty k_\nu d\tilde{\nu} \end{aligned} \quad (6.4-134)$$

上式中我们用了 (6.4-117) 式表示的 N_n 值。对于溶液, 将 (6.4-127) 式代入, 得

$$f_{nm} = 4.32 \times 10^{-9} \int_0^\infty \epsilon_\nu d\tilde{\nu} \quad (6.4-135)$$

把 (6.4-71) 式代入 (6.4-133) 式, 得

$$\begin{aligned} f_{nm} &= \frac{8\pi^2 m_e \nu_{nm}}{3h} g_m D_{nm} \\ &= \frac{8\pi^2 m_e c \tilde{\nu}_{nm}}{3h} g_m D_{nm} \\ &= 1.08 \times 10^{11} \tilde{\nu}_{nm} g_m D_{nm} \end{aligned} \quad (6.4-136)$$

注意 D_{nm} 和 D_{mn} 是相等的, (6.4-135) 式计算的是 f_{nm} 的实验值, (6.4-136) 计算的是理论值, 两者可以比较。

例题 1 某化合物的紫外吸收光谱在

$$\tilde{\nu} = 40000 \text{ cm}^{-1} (\lambda = 2500 \text{ \AA})$$

处有一吸收峰, 其克分子消光系数为

$$\epsilon_{\text{max}} = 100000$$

半宽度为

$$\Delta\tilde{\nu} = 5000 \text{ cm}^{-1}$$

试计算 f_{nm} , $g_m D_{mn}$, $B_{n \rightarrow m}$, $A_{m \rightarrow n}$ 和 τ .

解: 由 (6.4-127) 式和 (6.4-121) 式, 得

$$\begin{aligned} \int_0^\infty \epsilon_\nu d\tilde{\nu} &= 1.0645 \epsilon_{\max} \Delta\tilde{\nu} \\ &= 1.0645 \times 10^5 \times 5000 \\ &= 5.32 \times 10^8 \text{ liter} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \end{aligned}$$

由 (6.4-129) 式, 得

$$\begin{aligned} g_m D_{mn} &= 3.98 \times 10^{-20} \frac{1}{\tilde{\nu}_{mn}} \int_0^\infty \epsilon_\nu d\tilde{\nu} \\ &= 3.98 \times 10^{-20} \frac{5.32 \times 10^8}{40000} \\ &= 5.29 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \\ &= 5.29 \text{ \AA}^2 \end{aligned}$$

由 (6.4-135) 式, 得

$$\begin{aligned} f_{nm} &= 4.32 \times 10^{-9} \int_0^\infty \epsilon_\nu d\tilde{\nu} \\ &= 4.32 \times 10^{-9} \times 5.32 \times 10^8 \\ &= 2.30 \end{aligned}$$

由 (6.4-71), (6.4-81) 和 (6.4-91) 式, 得

$$\begin{aligned} B_{n \rightarrow m} &= 4.35 \times 10^{35} D_{mn} \\ &= 4.35 \times 10^{35} \times 5.29 \times 10^{-16} \\ &= 2.30 \times 10^{20} \text{ cm} \cdot \text{gm}^{-1} \cdot \text{molecule}^{-1} \\ A_{m \rightarrow n} &= 7.24 \times 10^{16} \tilde{\nu}_{mn}^3 D_{mn} \\ &= 7.24 \times 10^{16} (40000)^3 \times 5.29 \times 10^{-16} \\ &= 2.45 \times 10^9 \text{ sec}^{-1} \cdot \text{molecule}^{-1} \\ \tau &= 1/A_{m \rightarrow n} = 4.1 \times 10^{-10} \text{ sec} \end{aligned}$$

参 考 文 献

- [1] I. N. Levine, "Quantum Chemistry", Chap. 8 and 9, Allyn and Bacon, 1975.
- [2] H. C. Longuet-Higgins, "Advances in Spectroscopy", Vol. II, Edited by H. W. Thompson, p. 429, Interscience, 1961.

- [3] M. Born, 黄昆 (K. Huang), "Dynamic Theory of Crystal Lattice", pp. 406 - 407, Oxford University Press, 1954.
- [4] J. K. L. MacDonald, *Phys. Rev.*, **43**, 830 (1933).
- [5] D. H. Weinstein, *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **20**, 529 (1934).
- [6] J. K. L. MacDonald, *Phys. Rev.*, **46**, 828 (1934).
- [7] F. Weinhold, "Advances in Quantum Chemistry", Vol. 6, Edited by P. O. Löwdin, p. 299, Academic Press, 1972.
- [8] I. N. Levine, "Molecular Spectroscopy", Wiley and Interscience, 1974.
- [9] H. A. Bethe and R. W. Jackiw, "Intermediate Quantum Mechanics", Second Edition, Benjamin, 1968.

习 题

1. 线性谐振子的 Schrödinger 方程为

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2$$

请用变分法求它的近似能量和近似波函数。

提示: 选择

$$\phi = \exp(-\lambda x^2)$$

为尝试变分函数, 式中 λ 为待定变分参数。尝试函数的选择, 首先要满足下列条件: 当 $x \rightarrow \pm \infty$ 时, $\phi = 0$ 。

2. 采用下列 Gauss 函数作为尝试变分函数:

$$\phi = \exp[-\lambda r^2/a_0^2]$$

试用变分法求氢原子的基态的近似能级和近似波函数并与精确解比较, 式中 λ 为待定变分参数, a_0 为 Bohr 半径。

3. 处于宽度为 L 的一维势阱中的粒子, 若有一微扰势能

$$V'(x) = \begin{cases} -b & 0 \leq x \leq L/2 \\ +b & L/2 \leq x \leq L \end{cases}$$

求能量的一级微扰修正值 E'_1 和一级波函数 ψ_1 。

4. 设非线性谐振子的 Schrödinger 方程为

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 + \beta x^4$$

其中 βx^4 为微扰项, 试求能量的一级微扰修正值。

5. 按照 Hückel 的简单分子轨道理论的假设求解下列分子或离子的各能级

和相应的波函数:

(1)丁二烯 (2)苯 (3)丙烯阴离子

6. 考虑各向同性介质在外电场作用下的极化现象。当没有外电场作用时, 介质中的离子在其平衡位置附近作小振动, 这样的小振动可以近似看作简谐运动。现在沿 x 方向加上一均匀外电场 \mathcal{E} , 对于带电 q 的离子, 其 Hamilton 算符为

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2 - q\mathcal{E}x$$

因为外电场沿 x 方向, 对 y, z 方向的振动不发生影响, 故略去不加讨论。取

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2$$

$$\hat{H}' = -q\mathcal{E}x$$

试求一级近似能量 E_k 和一级近似波函数 ψ_k , 试求微粒坐标的平均值

$$\bar{x} = \langle \psi_k | x | \psi_k \rangle$$

7. 用强度为 1 watt/cm^2 的偏振 Na-D 光线 ($\lambda = 5900 \text{ \AA}$) 照射某一样品, 问: (a) 辐射的能量密度 U 等于多少? (b) 辐射的电场强度的振幅等于多少? (c) 辐射的磁感应强度的振幅等于多少? (d) 每秒钟通过 1 cm^2 截面的光子有多少?
8. 试推导三维势阱中荷电粒子在各向同性辐射照射下的电偶极跃迁的选律。
9. 试推导三维谐振子在各向同性辐射的照射下的电偶极跃迁的选律
10. 利用第三章习题 9 的结果推导一维谐振子的电四极跃迁选律。
11. 在 (6.4.46) 式中, 令 ω_{mn} 为 Na-D 线 ($\lambda = 5900 \text{ \AA}$) 的角频率, 照射时间 $t_i = 1 \text{ sec}$, 试求 $\omega = \omega_{mn}$, $\omega = 1.001\omega_{mn}$ 时跃迁几率的比值

$$\frac{P_{mn}(\omega = 1.001\omega_{mn})}{P_{mn}(\omega = \omega_{mn})}$$

从而说明当 ω 偏离 ω_{mn} 时的跃迁几率是非常小的。

12. 利用维里定理 (§ 2.7-4) 计算氢原子和类氢离子的各状态的平均动能 \bar{T} 和均方根速度与光速的比值 $\sqrt{\bar{v}^2}/c$, 并与第四章习题 6 的结果核对。
13. 计算类氢离子的 $2p$ 状态到 $1s$ 状态的自发辐射系数 $A_{2p_x \rightarrow 1s}, A_{2p_y \rightarrow 1s},$

$A_{1s, 2p \rightarrow 1s}$ 和 $2p$ 状态的平均寿命 τ 。证明氦离子 He^+ 的 $2P$ 状态的平均寿命只有氢原子的十六分之一。

14. 某化合物的可见吸收光谱在 $\tilde{\nu} = 20000 \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda = 5000 \text{ \AA}$) 处有一吸收峰, 其克分子消光系数为 $\epsilon_{\text{max}} = 10$, 半宽度 $\Delta\tilde{\nu} = 100 \text{ cm}^{-1}$ 。假设始态和终态都是非简并的, 试计算 D_{mn} , f_{mn} , $B_{n \rightarrow m}$, $B_{m \rightarrow n}$, $A_{m \rightarrow n}$ 和 τ 。

第七章 群论基础知识

§ 7.1 群的定义和实例

群论是代数学的一个分支,已有一百多年的历史.量子力学理论差不多从一开始就应用了群论的研究成果.现在群论在物理学和化学中已成为一种不可缺少的数学工具.代数学上的群论研究的是有限或无限集合中定义的特定代数运算的性质.在物理学和化学中,群论的应用则是与对称性紧密联系起来的.具体地说,我们用群论来帮助弄清楚,由于研究对象中存在这样或那样的对称性,体系将必然具有些什么性质.体系存在的直接看得出来的对称性是现象,由此它必然会具有的性质是本质,沟通这一现象和本质的桥梁就是群论.对于多电子体系(原子、分子、晶体),求出 Schrödinger 方程的具体解很困难;即使用数值方法求出它的解,得到能级的分布情况,波函数的具体数值等,也还没有把一些本质的问题揭示出来.例如能级的分布情况,哪些是由体系势能函数的具体形式决定的,哪些只由体系的对称性质决定,并不清楚,如果体系的对称性保持不变,只是势能函数的具体形式改变了,波函数将如何改变等规律性的结论也得不出来.而利用群论这一数学工具,只要知道所研究的体系具有哪些对称性质,可以不进行与体系的其它具体细节有关的计算,就能得出关于它的性质的许多结论,而且这些结论只与体系的对称性质有关,与体系的其它特殊性无关,因此具有普遍的意义.从群论原理导出量子力学中的许多守恒定律和光谱选律,就是这样的例子.当要对体系的性质进行定量计算时,利用群论也可以使计算工作量大为减少.

1. 群的定义

设有一组元素的集合 $G\{a, b, c, \cdots\}$, 其中定义有称之为“乘

法”的代数运算,给出由任意两个元素按一定次序结合(相乘)得到确定的一个元素(乘积)的规则,如果以下条件得到满足:

(1) 具有封闭性,任意两个元素的乘积都是集合中的一个元素.例如,若 a 和 b 是集合中的元素,则 (ab) 和 (ba) 也是集合中的元素.但 (ab) 可能不等于 (ba) ,即乘法不一定满足交换律.

(2) 乘法满足结合律,例如

$$(ab)c = a(bc) \quad (7.1-1)$$

(3) 可以进行逆运算,也就是说,如果集合中存在元素 a 和 b ,那么,一定还存在唯一确定的元素 x 和 y ,使得

$$ax = b, \quad ya = b \quad (7.1-2)$$

就说这一组元素的集合 G 构成群.

第(3)个条件有时也被表述为:

(3)' 存在一个单位元素 e ,它与任何元素 h 相乘都得到该元素本身

$$eh = he = h \quad (7.1-3)$$

(3)'' 对于任一元素 a ,必然还存在它的逆元素,记作 a^{-1} ,满足条件

$$a^{-1}a = aa^{-1} = e \quad (7.1-4)$$

容易证明,条件(3)和(3)'加(3)''是等效的,可以从(3)推出(3)'和(3)''来,令(7.1-2)式中的 $a = b = h$,由条件(3)知道,存在唯一的元素 e'_h ,使得

$$he'_h = h \quad (7.1-5)$$

e'_h 就是元素 h 的右单位元素,而且它也是其它任意元素的右单位元素,因为设有另一元素 b ,则必有元素 y 满足

$$yh = b \quad (7.1-6)$$

将(7.1-5)两边同时左乘 y ,利用(7.1-6)式和乘法的结合律,即得

$$be'_h = b$$

同样可以证明,存在左单位元素 e''_h ,满足

$$e''_h h = h \quad (7.1-7)$$

但 e'_h 和 e''_h 必相等, 因为 $e''_h e'_h = e''_h = e'_h$, 这就证明了条件 (3)' 成立, 单位元素的存在和唯一性.

令 (7.1-2) 式中 $b = e$, 则对于任意元素 a , 根据条件 (3), 总可以找到唯一确定的元素 a' 和 a'' , 使得 $aa' = e$, $a''a = e$. a' 一定等于 a'' , 因为

$$\begin{aligned} a''aa' &= (a''a)a' = ea' = a' \\ a''aa' &= a''(aa') = a''e = a'' \\ a' &= a'' \end{aligned}$$

记 $a' = a'' = a^{-1}$, 就有

$$aa^{-1} = a^{-1}a = e \quad (7.1-8)$$

这就证明了逆元素的存在和唯一性, 即条件 (3)'',

反过来说, 如果集合满足条件 (3)' 和 (3)'', 则对任意元素 a 和 b , 总可以找到元素 x 和 y , 使得 $xa = b$, $ay = b$. 实际上, 用 a 的逆元素 a^{-1} 分别右乘和左乘上两式, 就可求出

$$x = ba^{-1} \quad y = a^{-1}b \quad (7.1-9)$$

而且 x 和 y 都是唯一的, 若有 $x_1a = b$, $x_2a = b$, 则用 a^{-1} 右乘上两式, 即得 $x_1 = ba^{-1} = x_2$, 这就证明了条件 (3) 也是成立的.

2. 群的几个例子

下面举出几个群的例子

(1) 全体整数的集合对于数的加法构成群, 因为整数对加法满足群的定义. 1) 有封闭性, 任意两个整数相加还是整数; 2) 数的加法服从结合律; 3) 可以进行逆运算, 数的加法的逆运算就是减法, 整数减整数还是整数. 这个群叫做整数加法群. 类似地可以论证: 三维空间中全体矢量的集合对于矢量的加法构成群, 称为矢量群.

(2) 四个操练动作: 立正(\uparrow), 向右转(\odot), 向左转(\ominus), 向后转(\downarrow), 如果定义两个动作的“乘法”为进行一个动作之后接着进行另一个动作, 就构成群, 因为这样定义了乘法运算的集合满足

群的定义：1) 有封闭性，相继进行任意两个动作，其结果与进行其中的某一个动作等效，比如，向左转之后再向后转就等于向右转， $\downarrow(\downarrow) = \uparrow$ ；2) 乘法服从结合律，比如， $\downarrow\downarrow\downarrow = (\downarrow\downarrow)\downarrow = \downarrow(\downarrow\downarrow) = \uparrow$ ；3) 可以进行逆动作，向左转的逆动作就是向右转等等。

(3) 全体 n 阶非奇异方阵的集合对于矩阵的乘法构成群。因为：1) 任意两个 n 阶方阵按矩阵的乘法相乘，得到的仍是 n 阶方阵；2) 矩阵的乘法服从结合律；3) 存在单位 n 阶方阵；4) 非奇异方阵的逆矩阵存在。

容易看出，行列式绝对值等于 1 的 n 阶方阵集合也构成群，而行列式的值等于 +1 的 n 阶方阵集合则构成特殊么模群。

(4) 线性变换群

在 n 维空间中进行线性变换 \mathcal{A} ，将点 $X(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 按以下关系映射到点 $X'(x'_1, x'_2, \dots, x'_n)$ 上去

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

所有变换矩阵 $\mathbf{A} = |a_{ji}|$ 不是奇异矩阵的线性变换构成群—— n 维空间线性变换群。因为：1) 相继进行两次线性变换还是一个线性变换，其变换矩阵等于两次变换的矩阵的乘积；2) 容易验证，线性变换的“乘法”服从结合律；3) 只要变换矩阵不是奇异矩阵，其逆矩阵存在并且是唯一的，所以逆线性变换总是可以进行的。

实际上线性变换可以用它的变换矩阵表示出来，线性变换群也就通过由它的变换矩阵构成的矩阵群表示出来。

(5) 三维空间中的旋转群和全正交群

三维空间中所有旋转轴相交于一点的旋转的集合构成群，称为旋转群，有时也叫做完全旋转群。根据是：1) 任意进行两次旋转，其结果可以通过一个旋转达到 (Euler 定理，证明见下)；2) 可以证明，旋转服从结合律。设空间中有一组点 $(1, 2, \dots, n)$ ，旋

转 A 把它们分别转到 (a_1, a_2, \dots, a_n) 的位置, 旋转 B 又把它们转到 (b_1, b_2, \dots, b_n) 的位置, 旋转 C 再把它们转到 (c_1, c_2, \dots, c_n) 的位置. 若先进行旋转 (BA) , 就把点从 $(1, 2, \dots, n)$ 转到 (b_1, b_2, \dots, b_n) , 再进行旋转 C , 就转到 (c_1, c_2, \dots, c_n) . 若先进行旋转 A , 就把点从 $(1, 2, \dots, n)$ 旋转到 (a_1, a_2, \dots, a_n) , 而旋转 (CB) 把点从 (a_1, a_2, \dots, a_n) 转到 (c_1, c_2, \dots, c_n) , 所以 $(CB)A$ 也把这一组点从 $(1, 2, \dots, n)$ 旋转到 (c_1, c_2, \dots, c_n) , 因此 $C(BA) = (CB)A$; 3) 可以进行逆旋转. 绕固定轴的所有旋转的集合也构成群, 叫做回转群, 以区别于完全旋转群.

把径矢 \mathbf{r} 变为 $-\mathbf{r}$ 的操作称为反演操作, 原点称为反演中心. 旋转和反演可以结合为旋转反演操作. 旋转群中添加以旋转轴交点为反演中心的所有旋转反演操作的集合, 就构成全正交群.

(6) 对称操作群

不改变物体中任意两点之间的距离而能使物体完全复原的操作, 叫做对称操作. 有些物体只有恒等对称操作(等于不动), 有些物体则可能有两个以上的对称操作, 不同形状的物体, 其对称操作自然可能不同. 对一个物体的所有对称操作的集合构成群. 理由是: 1) 相继进行两次对称操作, 结果一定还是一种对称操作, 既然相继的两次对称操作分别都不改变物体中任意两点的距离而使物体完全复原, 其总的后果也是这样, 所以也一定是一个对称操作; 2) 容易证明, 相继进行对称操作是符合结合律的; 3) 显然可以进行逆对称操作. 这种群叫做对称操作群.

很多分子都具有不同程度的对称性, 可以进行各种不同的对称操作, 因此对称操作群对于理论化学, 其关系最为直接和密切.

(7) 置换群(对称群)

设有 n 个物体按一定顺序排列起来. 置换就是将物体的位置调换. 比如将第 1 个位置上的物体换到第 3 个位置, 第 2 个位置上的物体换到第 5 个位置, \dots , 第 i 个位置上的物体换到第 j 个位置, \dots , 第 n 个位置上的物体换到第 m 个位置, 数学上用以下符号来表示:

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & \cdots & i & \cdots & n \\ 3 & 5 & \cdots & j & \cdots & m \end{pmatrix}$$

上面一行数字不一定按自然顺序排列,例如,上式等效于

$$\begin{pmatrix} i & \cdots & n & \cdots & 1 & 2 \\ j & \cdots & m & \cdots & 3 & 5 \end{pmatrix}$$

因为两者说明同样的置换关系. 这样的置换共有 $n!$ 个, 因为 n 个物体的排列数共有 $n!$ 种, 而经过任何一次置换都是将一种排列变为另一种排列, 所以共有 $n!$ 种可能的置换.

进行一次置换之后再进行一次置换, 结果也还是一种置换, 叫做两个置换的乘积. 例如

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

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

(按习惯先进行右边的置换再进行左边的置换). 从这个例子就可以知道, 置换的乘法不满足交换律.

置换可以写成“循环”的形式, 例如

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

可以写成 $(1\ 3\ 4)(5\ 6)(2)$. 循环符号 $(1\ 3\ 4)$ 表示 $1 \rightarrow 3, 3 \rightarrow 4, 4 \rightarrow 1$ 这样一种循环置换, 简称循环. 循环中包含的符号数目叫做循环的长度. 循环中哪个符号开头没有关系, 但符号次序不能颠倒, 例如 $(1\ 3\ 4) = (4\ 1\ 3) = (3\ 4\ 1) \neq (1\ 4\ 3)$. 显然任何置换都可以写成循环的乘积, 乘积中没有相同符号的循环称为独立循环; 独立循环的位置可以随意调换, 习惯上由长到短排列; 单符号循环常省略不写. 长度为 l 的循环的 l 次幂一定是恒等置换. 两个符号的循环特称为对换. 容易证明, 任何 n 个符号的循环都可以表成 $(n-1)$ 个对换的乘积, 例如

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

但要注意,乘积中两个对换如果含有相同的符号,位置不能互易,

n 个物体的 $n!$ 个置换构成群,叫做置换群,也叫做对称群,记作 S_n . 因为: 1) 任意两个置换相乘还是一个置换; 2) 容易验证,置换的乘法服从结合律; 3) 对于任何置换,可以进行逆置换,

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 & \cdots & n \\ i_1 & i_2 & \cdots & i_n \end{pmatrix}$$

的逆置换就是

$$\begin{pmatrix} i_1 & i_2 & \cdots & i_n \\ 1 & 2 & \cdots & n \end{pmatrix}$$

而置换与其逆置换的乘积显然是恒等置换.

如果把一个置换表示成对换的连乘积时对换的数目为偶(奇)数,就说这一置换是偶(奇)置换. 可以证明, n 个物体的偶置换的集合构成群,称为交错群,它有 $\frac{n!}{2}$ 个元素. 但奇置换的集合不能构成群,因为两个奇置换的乘积是一个偶置换.

置换群在多粒子体系的量子理论中有重要应用.

下面结合以上例子,对群的定义作一些补充说明.

(1) 构成群的对象是很广泛的,群的“元素”可以是各种各样的数学对象或物理动作. 例如,它可以是某种数,整数(例 1)、实数、复数、矩阵(例 3),可以是某种数学运算,线性变换(例 4)、置换(例 7),也可以是某种物理动作,旋转(例 5)、对称操作(例 6)等等. 它们虽然性质很不相同,但服从共同的代数运算规则,从数学的角度来看是一样的,可以用一个抽象的概念“元素”代替.

群中包含的元素数目叫做群的阶,例如,例 2 是四阶群. 群元素数目的多少没有限制,可以少到一个,例如,整数 1 对于数的乘法构成群——一阶群. -1 和 $+1$ 对于数的乘法也构成群. 元素的数目有限的群叫做有限群. 群元素的数目也可以是无限制的,例如,例 1 的整数加法群,这种群叫做无限群. 群元素可以是分立的、可数的,例如,例 1 的整数加法群,例 7 的置换群等,也可以是连续变化的,例如,三维空间中的旋转群,旋转轴的取向和旋转的角度都是可以连续变化的.

(2) “乘法”规定群中各元素之间的关系，可以是普通数或矩阵的乘法，也可以是数的加法，可以指相继的两次变换，也可以指相继的两个物理动作，还可以是某种相继的对应关系，总之，是明确规定的一种元素结合规则。强调“按一定次序”，表明乘法不一定符合交换律。例如，数的加法服从交换律，矩阵的乘法则不服从交换律。绕同一个轴的两次旋转，次序是可交换的，绕不同轴的两次旋转则一般是不可交换的。元素的乘法服从交换律的群叫做互换群，或称 Abel 群。一般的“乘法”都服从结合律，但也可以举出不服从结合律的例子，例如，三维空间中矢量的矢积就是。乘法服从结合律，就保证任意多个群元素的连乘积 $abcd\cdots$ 不加括号也有明确的含义

$$abcd\cdots = (ab)(cd)\cdots = a(bc)d\cdots$$

(3) 在判断一个集合能否构成群时，要注意它是否能进行逆运算。例如，全体整数的集合对加法构成群，但全体非负整数的集合对加法不能构成群，因为逆运算不能全都进行（会出现负整数）。全体 n 阶非奇异方阵的集合对矩阵的乘法构成群，但全体 n 阶方阵的集合对矩阵的乘法不能构成群，因为其中的奇异方阵不能求逆。

容易看出，几个元素连乘积的逆元素等于相应元素的逆元素按相反次序的连乘积。以 $(abcd)$ 为例，设

$$(abcd)^{-1}(abcd) = e$$

得 $(abcd)^{-1}abcd = e$ 。依次右乘 d^{-1} , c^{-1} , b^{-1} , a^{-1} ，根据逆元素与单位元素的定义，即得

$$(abcd)^{-1} = d^{-1}c^{-1}b^{-1}a^{-1}$$

3. 乘法表和重排定理

容易看出，“乘法”关系对于定义一个群的重要性。同一个集合，乘法的定义不同，就形成不同的群，或者对于一种乘法能构成群，对另一种乘法则不行。例如，全体有理数的集合，对加法构成群，但对乘法不构成群，因为对零不能进行逆运算。除零以外的全

体有理数的集合对乘法构成群,但对加法不能构成群.四个元素的集合,根据乘法关系的定义不同,可以构成两个群.设有四个元素 e, a, b, c ; e 是单位元素. 若定义乘法关系为 $a^2 = b, ab = c, ac = e$, 得到四阶群 C_4 ; 若定义乘法关系为 $a^2 = b^2 = c^2 = e, ab = c$, 就是另一个四阶群 (V 群).

对于有限群,常常把乘法关系以表格的形式列出来,叫做群的“乘法表”,或称为 Cayley 表,对于进行群的运算很方便. n 阶群的乘法表是 n 行 n 列的正方形表,各行和各列都分别用群的一个元素标记. 注意到,乘法不一定满足交换律,我们规定,在由 a_i 标记的行与 a_j 标记的列的交点位置上放置的是乘积元素 $a_i a_j$. 显然只有 Abel 群的乘法表对主对角线是对称的. 例如,由乘法关系 $a^2 = b, ab = c, ac = e$ 定义的四阶群 C_4 的乘法表是

C_4	e	a	b	c
e	e	a	b	c
a	a	b	c	e
b	b	c	e	a
c	c	e	a	b

而由乘法关系 $a^2 = b^2 = c^2 = e, ab = c$ 定义的另一个四阶群 (V 群)的乘法表为

V	e	a	b	c
e	e	a	b	c
a	a	e	c	b
b	b	c	e	a
c	c	b	a	e

这两个群的乘法表对于主对角线都是对称的,可见是 Abel 群. 又如,六阶群 G_6 , 若群元素的乘法定义为

$$a, a^2, a^3 = e$$

$$b, b^2 = e$$

$$ab, (ab)^2 = e$$

$$a^2b, (a^2b)^2 = e$$

则它的乘法表为

G_6	e	a	a^2	b	ab	a^2b
e	e	a	a^2	b	ab	a^2b
a	a	a^2	e	ab	a^2b	b
a^2	a^2	e	a	a^2b	b	ab
b	b	a^2b	ab	e	a^2	a
ab	ab	b	a^2b	a	e	a^2
a^2b	a^2b	ab	b	a^2	a	e

我们还可以作出置换群 S_3 的乘法表如下:

S_3	e	(123)	(132)	(12)	(13)	(23)
e	e	(123)	(132)	(12)	(13)	(23)
(123)	(123)	(132)	e	(13)	(23)	(12)
(132)	(132)	e	(123)	(23)	(12)	(13)
(12)	(12)	(23)	(13)	e	(132)	(123)
(13)	(13)	(12)	(23)	(123)	e	(132)
(23)	(23)	(13)	(12)	(132)	(123)	e

从乘法表可以看出,这两个六阶群都不是互换群.

所以,我们在说某一集合能构成群时,总是指明对于什么乘法关系来说的.

群的定义中,条件(1)说明群中任意两个元素的乘积,一定还

是群中的一个唯一确定的元素，条件(3)说明，群中任意一个元素，总可以由指定的一个元素通过左乘或右乘以一个唯一确定的元素得到，由此即可导出群的重排定理，设用 $G\{g_1, g_2, \dots\}$ 表示群 G 的所有元素的集合， g_i 为群 G 中的任一元素，则

$$g_i G = G$$

也就是群中任意一个元素遍乘群中所有的元素，还得到该群的所有元素，只不过改变元素的排列顺序而已，因为既然群元素 g_i 乘以任意一个群元素，得出的乘积还必然包括在群 G 内[条件(1)]，就不会多出一个新元素来，而群 G 中任意一个元素，必然会由 g_i 乘以某个确定的元素得到[条件(3)]，也就不会漏掉一个，其结果只能是改变群元素的排列顺序，对于有限群来说，从乘法表上来看，就是乘法表中任一行或任一列，都不会出现两个相同的元素。

4. 同构和同态

上面已经说过，构成群的对象虽然千差万别，但具有共同的特征——服从相同的代数运算规则，群论是研究这一共同特征的，因此，由非常不同的对象构成的群，从群论的角度去看却可能是完全等价的，或者有密切的关系，群的同构与同态就是说明由不同的对象构成的群之间的这种关系。

如果在两个群 G 和 G' 之间能建立起一一对应关系，使得若 $g_i \longleftrightarrow g'_i, g_j \longleftrightarrow g'_j, g_k \longleftrightarrow g'_k$ ，在 G 中有 $g_i g_j = g_k$ ，则在 G' 中必有 $g'_i g'_j = g'_k$ ，反之亦然，就说群 G 和 G' 同构，记作 $G \approx G'$ ，显然，如果两个有限群是同构的，则不但意味着它们的元素数目相同，还有相同的乘法表，例如四阶群 C_4 群和 V 群并非同构，但可以看出， C_4 群与例 2 中的四阶群同构，也与由 $\{i, -1, -i, 1\}$ 对于数的乘法构成的群同构，六阶群 G_6 和置换群 S_3 也是同构的，从群论观点看，所有同构的群都是一样的。

如果群 G 的一组元素 $\{g_i\}$ 对应于群 G' 的一个元素 $g'_p, \{g_i\} \rightarrow g'_i, \{g_j\} \rightarrow g'_j, \{g_k\} \rightarrow g'_k$ ，在 G 中有 $g_i g_j = g_k$ ，则 G' 中有 $g'_i g'_j =$

g'_k , 就说群 G' 是群 G 的一个同态映像, 或简单地说 G' 与 G 同态. 把 g'_i 叫做 $\{g_i\}$ 在 G' 中的映像, 或者说, 把 $\{g_i\}$ 映入 g'_i , 而把 $\{g_i\}$ 叫做 g'_i 在 G 中的原像. 如果 $\{g_i\}$ 只有一个元素, G 和 G' 就同构了, 所以同构可视为同态的一种特例. 根据定义可知, 对于有限群, 如果把群 G 的乘法表中的元素都换成和它对应的群 G' 的元素, 就得到扩充了的 G' 的乘法表. 例如, 由 $\{1, -1\}$ 对于数的乘法构成的群 G' 是由 $\{1, i, -1, -i\}$ 对于数的乘法构成的群 G 的一个同态映像. G 的乘法表为

G	1	-1	i	$-i$
1	1	-1	i	$-i$
-1	-1	1	$-i$	i
i	i	$-i$	-1	1
$-i$	$-i$	i	1	-1

令 G 中的 $(1, -1)$ 和 $(i, -i)$ 分别与 G' 中的 $1, -1$ 对应, 上面的乘法表就变为

G'	1	1	-1	-1
1	1	1	-1	-1
1	1	1	-1	-1
-1	-1	-1	1	1
-1	-1	-1	1	1

可见, 每个由虚线隔开的小方块属于 G' 的一个元素.

显然, 一阶群是所有群的同态映像.

§ 7.2 子群、生成元和直积

1. 子群

如果群 $G = \{g_1, g_2, \dots\}$ 中的一部分元素的子集合对于群 G

的乘法也构成群 G' , 则称群 G' 为群 G 的子群. 单位元素和群 G 本身, 被称为非真子群, 其余子群则称为真子群.

为了确定 G 中的子集合是否构成真子群, 只需检查子集合是否满足条件: (1) 任意两个元素的乘积也在这一子集合内, (2) 任意元素的逆元素也在这一子集合内. 因为结合律是自然满足了的. 对于有限群条件 (2) 可以由条件 (1) 导出. 需要注意的是群 G' 的乘法要与群 G 的乘法相同, G' 才算是 G 的子群. 所有有理数的集合对加法构成群 (有理数加法群), 而除零以外的有理数集合对乘法构成有理数乘法群, 后者的元素虽然都包括在前者之内, 但并不是它的子群. 显然, 子群关系是可以传递的, 如果 G' 是 G 的子群, G'' 是 G' 的子群, \dots , 则 G'' 也是 G 的子群. 可以写出子群链 $G \supset G' \supset G'' \cdots \supset e$. 例如, 从四阶群 V 群的乘法表可以看出, $V_a\{e, a\}$, $V_b\{e, b\}$, $V_c\{e, c\}$ 都是它的子群

$$V\{e, a, b, c\} \supset V_a\{e, a\} \supset e$$

$$V\{e, a, b, c\} \supset V_b\{e, b\} \supset e$$

$$V\{e, a, b, c\} \supset V_c\{e, c\} \supset e$$

而另一个四阶群 C_4 群的真子群是 $C_2\{e, b\}$

$$C_4\{e, a, b, c\} \supset C_2\{e, b\} \supset e$$

又如, 由 n 个物体的置换构成的置换群 S_n 是 $n!$ 阶群. 其中使某一个物体 i 不动的置换的集合构成 $(n-1)!$ 阶群 S_{n-1} . 显然 S_{n-1} 是 S_n 的子群, 因为 S_{n-1} 与 S_n 乘法关系相同. S_{n-1} 本身是一个群, 而它的所有元素包括在 S_n 之中. 同理可知 S_{n-2} 是 S_{n-1} 的子群. 于是, 可得置换群的一个子群链为

$$S_n \supset S_{n-1} \supset S_{n-2} \cdots \supset S_1 = e$$

关于 S_n 的子群, 有一个重要的定理.

Cayley 定理: 任何一个 n 阶有限群都与置换群 S_n 的一个子群同构. 证明如下:

设群 G 中的元素为 $\{a_1, a_2, \dots, a_n\}$, 取其中任一元素 a_i 遍乘各元素, 得 $\{a_i a_1, a_i a_2, \dots, a_i a_n\}$, 根据重排定理, 还得到群 G

的 n 个元素, 只不过排列顺序不同. 这相当于一个置换

$$\begin{pmatrix} a_1 & a_2 & \cdots & a_n \\ a_i a_1 & a_i a_2 & \cdots & a_i a_n \end{pmatrix} = P_{a_i}$$

同样, 如果改用另一个元素 a_j , 则可得另一个置换

$$\begin{pmatrix} a_1 & a_2 & \cdots & a_n \\ a_j a_1 & a_j a_2 & \cdots & a_j a_n \end{pmatrix} = P_{a_j}$$

除非 $a_i = a_j$, 否则 $P_{a_i} \neq P_{a_j}$. 因此, a_i 和 P_{a_i} , a_j 和 $P_{a_j} \cdots$ 之间有一一对应关系. 若令 $a_i = e$, 则得

$$P_e = \begin{pmatrix} a_1 & a_2 & \cdots & a_n \\ e a_1 & e a_2 & \cdots & e a_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 & a_2 & \cdots & a_n \\ a_1 & a_2 & \cdots & a_n \end{pmatrix}$$

而若 $a_i = a_j^{-1}$, 则

$$\begin{aligned} P_{a_i} &= \begin{pmatrix} a_1 & a_2 & \cdots & a_n \\ a_i a_1 & a_i a_2 & \cdots & a_i a_n \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} a_1 & a_2 & \cdots & a_n \\ a_j^{-1} a_1 & a_j^{-1} a_2 & \cdots & a_j^{-1} a_n \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} a_1 a_j & a_2 a_j & \cdots & a_n a_j \\ a_1 & a_2 & \cdots & a_n \end{pmatrix} = P_{a_j^{-1}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_{a_i} P_{a_j} &= \begin{pmatrix} a_1 & a_2 & \cdots & a_n \\ a_i a_1 & a_i a_2 & \cdots & a_i a_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 & a_2 & \cdots & a_n \\ a_j a_1 & a_j a_2 & \cdots & a_j a_n \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} a_1 a_j & a_2 a_j & \cdots & a_n a_j \\ a_i(a_j a_1) & a_i(a_j a_2) & \cdots & a_i(a_j a_n) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 & a_2 & \cdots & a_n \\ a_j a_1 & a_j a_2 & \cdots & a_j a_n \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} a_1 & a_2 & \cdots & a_n \\ a_i a_j a_1 & a_i a_j a_2 & \cdots & a_i a_j a_n \end{pmatrix} = P_{a_i a_j} \end{aligned}$$

$P_{a_i} P_{a_j}$ 与 $a_i a_j$ 对应. 所以 $\{P_{a_i}, P_{a_j}, \cdots\}$ 构成 S_n 的一个子群, 而根据定义, 群 G 与 S_n 的一个子群 $\{\cdots P_{a_i}, P_{a_j}, \cdots\}$ 同构.

这种与 n 阶有限群同构的 S_n 的子群有一些特点, 除恒等置换以外, 其它置换重排了所有物体. 用独立循环把置换表示出来, 就是除了恒等置换以外没有单符号循环. 这些置换一定是由等长度

的独立循环组成的,如果一个循环长度为 l_1 ,另一个为 l_2 , $l_1 \ncong l_2$,则这一置换的 l_2 次幂将使一部分物体不动,另一部分物体重排,这是不可能的,子群中不同的置换一定将同一物体换到不同的位置.如果置换 $P_{a_i} \cong P_{a_j}$,而将某一物体变到同一位置,则 $P_{a_j}P_{a_i}^{-1}$ 将使该物体不动,而 $P_{a_i}P_{a_j}^{-1} \cong P_e$,所以是不可能的.

Cayley 定理表明置换群的重要性,因为它穷尽了所有有限群.从这里可以得出结论,不同构的有限群的数目是有限的,因为有限置换群的子群的数目是有限的,任何一个有限群一定和这些子群中的一个同构,不同构的有限群的数目就不可能超过这些子群的数目,从而是有限的.可以利用置换群 S_n 找出 n 阶有限群所有可能的结构,即可能存在的不同乘法关系或乘法表.可以证明,不同构的四阶群只有两种, C_4 群和 V 群.根据 Cayley 定理,任一四阶群必定与 S_4 的一个子群同构.构成这些子群的置换是由相同长度的独立循环组成的,显然只能是四个单循环,或两个对换,或一个四循环.四个单循环就是恒等置换,光有它不能构成四阶群.如果一个子群中包含有一个四循环置换,例如 (1234) ,则连续取它的自乘幂就得到 S_4 的一个子群 $\{(1234), (13)(24), (1432), e\}$,它与 C_4 群同构.如果子群不包含四循环置换,则除恒等置换外,每个置换都是由两个二循环组成的,这只有三种可能的组合 $(12)(34)$, $(13)(24)$, $(14)(23)$,它们的平方都等于恒等置换 e ,而任意两个相乘都等于第三个,所以这一子群与 V 群同构.已经没有别的可能性了,因此四阶群只有这两种结构.

2. 生成元

设从群 $G\{e, a, b, \dots\}$ 中的一个元素 a 出发,取其各次乘幂 a, a^2, a^3, \dots ,根据群的定义,这些乘幂都是群 G 的元素.如果 $a^i (i=1, 2, 3, \dots)$ 全不相同,则称 a 为无穷级的元素.显然这只在无限群中才可能出现.如果有一个最小的整数 m ,使得 $a^m = e$,则说元素 a 是 m 级的.如果由群 G 中的某个元素 a 的乘幂可以得到群 G 的全部元素,则称群 G 为循环群,把 a 叫做该循环

群的生成元. 例如, 四阶群 $C_4\{e, a, b, c\}$, $a, a^2 = b, a^3 = c, a^4 = e$, 是循环群, 其生成元为 a .

关于循环群, 容易看出: (1) 所有循环群都是互换群; (2) 如果 a 是 m 级元素, 有整数 $l, l > m$, 使得 $a^l = e$, 则 l 必能被 m 整除; (3) 如果有数 r 和 $s, r > s, a^r = a^s$, 则 $(r - s)$ 必能被 m 整除. 例如, C_4 群, $a^7 = ea^3 = a^3, (7 - 3)$ 能被 4 整除; (4) 如果 m 与 l 互素, 则 a^l 也可取作生成元. 例如, C_4 群, a^3 也可取作生成元, $a^3 = c, (a^3)^2 = a^2 = b, (a^3)^3 = a, (a^3)^4 = e$; (5) 循环群的子群也一定是循环群. 应当指出, 循环群也可以是无限群, 例如, 整数加法群, 它的生成元为 1, 是无穷级的.

如果群 G 的元素不能被某一元素 a 的乘幂所穷尽, 那么, 总可以找到群元素的一个集合 M , 群 G 中的任何元素都可以至少用一种方式表示成集合 M 中元素的乘幂的乘积的形式, 就说集合 M 是群 G 的生成元系. 如果集合 M 的任何子集合都不是群 G 的生成元系, 则 M 称为不可约生成元系. 群 G 的所有元素的集合, 自然是它的一个生成元系, 不过这是一个可约生成元系, 因为至少还可以把单位元素除外. 有时生成元系可以有多种选择方式. 例如 V 群, 其不可约生成元系是 $\{a, b\}$ 或 $\{a, c\}$ 或 $\{b, c\}$. 由生成元系得到群 G 的全部元素的基本关系式叫做生成关系. 例如, 若 V 群的生成元系取为 $\{a, b\}$, 则生成关系为 $a^2 = b^2 = e, (ab)^2 = e$.

既然群 G 中的其它元素都可以看成是由它的生成元系 M 派生出来的, 生成元系 M 的性质就确定了群 G 的性质. 只要给出生成元系和生成关系, 整个群就确定了, 两个群如果有相同的生成元系和生成关系, 彼此必定是同构的. 例如, G_6 群的生成元系是 $\{a, b\}$, 生成关系是 $a^3 = b^2 = e, (ab)^2 = e$. S_3 群的生成元系若取为

$$a = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix}, b = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix}$$

则有同样的生成关系, 所以 G_6 群与 S_3 群同构.

3. 直积

如果下列条件能满足,则说群 G 是它的子群 H_1, H_2, \dots, H_n 的直积:

(1) 从不同子群 H_k, H_l 中取出的任意两个元素可对易,

(2) 若 h_1 是 H_1 中的一个元素, h_2 是 H_2 中的一个元素 \dots , 则每个 G 中的元素 g_i 都能以唯一的方式表示成

$$g_i = h_1 h_2 \dots h_n$$

通常用符号表示为

$$G = H_1 \otimes H_2 \otimes \dots \otimes H_n$$

把子群 H_1, H_2, \dots 叫做群 G 的直因子.

例如,六阶循环群 C_6 可分解为子群 $C_2\{e, a^3\}$ 和 $C_3\{e, a^2, a^4\}$ 的直积. 因为两子群的元素可对易, 它们的元素分别乘起来, 就以唯一的方式得到 C_6 的六个元素 $\{e, a, a^2, a^3, a^4, a^5\}$. 这个例子反映的事实可以推广, 若 p, q 等为素数, 则 p^m 阶循环群不能分解为它的真子群的直积, 而 $p^m q^n$ 阶循环群可以分解为它的真子群的直积, 直因子的阶分别为 p^m, q^n (m, n 等为正整数).

若给定两个群 $A\{a_i\}, B\{b_j\}$, 要作出它们的直积 $G = A \otimes B$ 很容易: 作出所有由两个群的元素组合成的乘积, $a_i b_j = b_j a_i$ ($i = 1, 2, \dots; j = 1, 2, \dots$), 就是直积群 G 的全部元素, 而直积群的乘法定义为

$$(a_i b_j)(a_k b_l) = a_i a_k b_j b_l = a_i a_k b_l b_j$$

例如四阶群(V 群)是两个二阶循环群 $\{e, a\}, \{e, b\}$ 的直积, $V = \{e, a\} \otimes \{e, b\} = \{e, a, b, ab = ba\}$.

容易看出直积群有以下性质:

(1) 各个直因子的交(即共同的元素)只有单位元素.

(2) 若群 G 可分解为 H_1, H_2, \dots 的直积, 而 H_1, H_2, \dots 又可以分解为直积 $H_{11} \otimes H_{12} \otimes \dots, H_{21} \otimes H_{22} \otimes \dots$, 则群 G 也是 $H_{11}, H_{12}, \dots, H_{21}, H_{22}, \dots$ 子群的直积.

(3) 直积群 G 一部分直因子的乘积仍是它的直因子.

下面我们会看到，直积群的性质很容易由它的直因子的性质导出。因此只要有可能，总是把一个群分解成较简单的群的直积。

§ 7.3 陪集、共轭元素和类

1. 陪集

设群 $G = \{g_1, g_2, \dots, g_n\}$ 中有子群 $G' = \{g'_1, g'_2, \dots, g'_r\}$ ，若取 G 中任一元素 g_i 从左边遍乘 G' 的每个元素，得到集合 $H_i = g_i G' = \{g_i g'_1, g_i g'_2, \dots, g_i g'_r\}$ ，称为子群 G' 的左陪集。若 g_i 是 G' 中的一个元素，根据重排定理，将得到 G' 本身， $g'_i G' = G'$ 。若 g_i 不包含在 G' 中，则左陪集 $g_i G'$ 中将不包含 G' 的任何元素，否则，若 $g_i g'_k$ 是 G' 中的一个元素 g'_m ，则由 $g_i g'_k = g'_m$ 得 $g_i = g'_m g'_k^{-1} \in G'$ ， g_i 也是 G' 中的元素，与原来的假设矛盾。既然子群 G' 中各个元素都不相同， $g_i G'$ 中各个元素也不相同，它的数目等于子群 G' 的阶。若元素 g_j 既不在 G' 中也不在 $g_i G'$ 中，则左陪集 $g_j G'$ 将不包括 G' 和 $g_i G'$ 的任何元素，因为，假定有一个 $g_j g'_m = g_i g'_n$ ，则 $g_j^{-1} g_j = g'_n g'_m^{-1} = g'_p$ ， $g_j = g_i g'_p$ 包含在左陪集 $g_i G'$ 中，这与假设矛盾。因此，任意作出子群 G' 的两个左陪集，则它们或者彼此完全重合（即包含有同样的元素），或者彼此完全不相交（即完全没有共同元素），用同一左陪集中的任何元素作出的陪集都是相同的。还可以知道，除子群 G' 本身以外，其它陪集不能构成子群，因为其中不可能包含单位元素。群 G 一定可以按其子群 G' 分解为若干个完整的左陪集，叫做群 G 按其子群 G' 的左侧分解。因为假如还有元素不包括在子群 G' 及已作出的左陪集之中，那么就可以用该元素与 G' 再作出一个左陪集。最后一定会把群 G 的元素恰好分尽，否则，剩下不够一个左陪集的元素，取其中的一个与 G' 作出的左陪集将包括有其他左陪集中的元素，而这已经证明是不可能的。

将 g_i, g_j 等右乘 G' 中的元素，就得到 G' 的右陪集，实现群 G 对子群 G' 的右侧分解。以上对于左陪集的讨论当然完全适用于右陪集。左陪集的数目一定等于右陪集的数目。事实上左陪集

$g_i G'$ 中元素的逆元素与右陪集 $G' g_i^{-1}$ 重合

$$(g_i G')^{-1} = G'^{-1} g_i^{-1} = G' g_i^{-1}$$

这个关系式在左陪集与右陪集之间建立了相互单值对应。

根据乘法表,容易将群 G 按它的某个子群 G' 分解为若干个陪集。例如 G_6 群,其中包含有子群 $B = \{e, b\}$, 它的两个左陪集是 $aB = \{a, ab\}$, $a^2B = \{a^2, a^2b\}$, 它的两个右陪集是 $Ba = \{a, a^2b\}$, $Ba^2 = \{a^2, ab\}$. G_6 的另一个子群是 $A = \{e, a, a^2\}$, 它的左陪集和右陪集重合

$$bA = Ab = \{b, ab, a^2b\}$$

2. Lagrange 定理

如果子群 G' 中含有 l 个元素, 则每个陪集中都有 l 个元素, 如果有 n 个陪集, 则群 G 的元素的数目一定是 nl . 由此即得到 Lagrange 定理, 有限群的阶一定能被它的子群的阶所整除. 它的商数就是陪集的个数, 又称为子群的指数。

若 n 阶有限群 G 中的某个元素 a 的级为 r , 则 $\{e, a, a^2, \dots, a^{r-1}\}$ 构成一个 r 阶循环子群. 根据以上定理可知, r 一定能整除群 G 的阶数 n , 商数是这个子群的指数. 如果群 G 的阶数 n 为一素数, 则除单位元素之外, 它的任何一个元素的级必为 n . 这就证明了阶数为素数的群必定是循环群, 而且不可能有真子群。

利用 Lagrange 定理可以找出有限群的可能结构. 例如四阶群, 它的元素的级必为 2 或 4. 若有四级元素, 就得到四阶循环群 $\{e, a, a^2, a^3\}$, 这就是 C_4 群. 若只有二级元素, 其一为 a , 则 $a^2 = e$, 另一为 b , 则 $b^2 = e$. 按定义 $c = ab$ 也是一个元素, 而且是二级的, $(ab)^2 = e$, 由此就得到 V 群. 四阶群就不可能有别的结构了。

再举六阶群为例. 它的元素的级必为 2, 3 或 6. 若有一个元素级为 6, 就得到一个六阶循环群, 其中当然也包括有二级和三级元素, $\{e, a, a^2, \dots, a^5\}$, $a^6 = e$, $(a^2)^3 = e$, $(a^3)^2 = e$. 设群中无六级元素, 有一个元素是三级的, 例如是 a , 就有 $a, a^2, a^3 = e$. 若再有另一个不同的三级元素 c , 就有 c, c^2 , 还必须有 ac, ac^2, a^2c ,

a^2c^2 , 而且彼此不能相同, 元素数目就超过六个了, 这是不可能的. 所以其它元素只能是二级的. 设其中一个为 b , $b^2 = e$, 于是得出六个元素 $\{e, a, a^2, b, ab, a^2b\}$, ab 和 a^2b 也只能是二级元素 $(ab)^2 = e$, $(a^2b)^2 = e$, 由此求得 $ba = a^2b$ 和 $ba^2 = ab$, 就可以作出这个群的乘法表了. 从生成元和生成关系可以看出, 这个群就是 G_6 群. 如果有六阶群不包含六级和三级元素, 那就只可能有二级元素. 设其一为 a , 另一为 b , 则只有元素 $\{e, a, b, ab = ba\}$ 不够六个. 若再有另一个二级元素 d , 则至少有 $\{e, a, b, d, ab, ad, bd\}$ 七个不相同的元素, 也不对. 于是得出结论: 不同构的六阶群只有两种.

3. 共轭元素和类

设 a, b, g 都是群 G 的元素, $gag^{-1} = b$, 就说 b 是 a 借助于 g 的共轭变换, 或简单地说 b 是 a 的共轭变换. 例如, G_6 群中

$$(a^2)b(a^2)^{-1} = a^2ba = ab$$

所以 ab 是 b 借助于 a^2 的共轭变换. 共轭变换是相互的, 即若 b 是 a 的共轭变换, 则 a 也是 b 的共轭变换, 因为, 若 $b = gag^{-1}$, 则

$$a = g^{-1}bg = (g^{-1})b(g^{-1})^{-1}$$

所以只需简单地说 a 与 b 共轭. 共轭关系还是可以传递的, 即若 a 与 b 共轭, b 与 c 共轭, 则 a 与 c 也共轭. 事实上, 若

$$b = g_1ag_1^{-1}, \quad c = g_2bg_2^{-1},$$

则

$$c = g_2bg_2^{-1} = g_2g_1ag_1^{-1}g_2^{-1} = (g_2g_1)a(g_2g_1)^{-1}$$

例如, G_6 群中, b 的另一个共轭元素是

$$aba^{-1} = aba^2 = a^2b$$

而 ab 和 a^2b 也共轭

$$b(ab)b^{-1} = ba = a^2b$$

显然元素 a 和它自身共轭

$$eae^{-1} = a$$

所有相互共轭的元素的集合称为一个共轭元素类, 一个类中包含的元素数目称为它的阶. 单位元素自成一类, 因为对于群中

任意元素, $geg^{-1} = e$. 互换群的每个元素也归成一类

$$gag^{-1} = gg^{-1}a = a$$

同类元素有相同的级, 因为若 $a' = e$, 则

$$b^r = (gag^{-1})^r = gag^{-1}gag^{-1} \cdots = ga'g^{-1} = e$$

共轭元素类的逆元素也组成一个共轭元素类. 若 $gag^{-1} = b$, 则

$$b^{-1} = (gag^{-1})^{-1} = ga^{-1}g^{-1}$$

如果共轭元素类和它的逆共轭元素类重合, 就称为自逆共轭类. 共轭元素类中每个元素的 s 次乘幂也组成一个共轭元素类, 若 $gag^{-1} = b$, 则

$$ga'g^{-1} = ga \underbrace{\cdots ag^{-1}}_{s \uparrow} = ga \underbrace{gag^{-1}gag^{-1} \cdots gag^{-1}}_{s \uparrow} = b^s$$

两个不同的共轭元素类不会有共同的元素, 那是显然的. 两个共轭元素类 K_1 和 K_2 的乘积, 一定包含群中若干个完整的共轭元素类. 因为, 若 $a_1 \in K_1, a_2 \in K_2, a_1a_2 \in K_1K_2$, 则

$$ga_1a_2g^{-1} = (ga_1g^{-1})(ga_2g^{-1}) \in K_1K_2$$

若 K_1 为群 G_1 中的一个类, K'_1 为群 G'_1 中的一个类, 则 K_1 和 K'_1 的直积集合 $K_1 \otimes K'_1$ 为直积群 $G_1 \otimes G'_1$ 中的一个类, 因为, 若 $a_1 \in K_1, g_1a_1g_1^{-1} = b_1, a'_1 \in K'_1, g'_1a'_1g'^{-1}_1 = b'_1, a_1a'_1 \in K_1 \otimes K'_1$, 则

$$(g_1g'_1)a_1a'_1(g_1g'_1)^{-1} = (g_1a_1g_1^{-1})(g'_1a'_1g'^{-1}_1) = b_1b'_1 \in K_1 \otimes K'_1$$

反之, 若 $a_1a'_1$ 与 $b_1b'_1$ 属于同一类 $K_1 \otimes K'_1$, 那么总可以找到直积群 $G_1 \otimes G'_1$ 中的一个元素 $g_1g'_1$, 使得

$$(g_1g'_1)(a_1a'_1)(g_1g'_1)^{-1} = (g_1a_1g_1^{-1})(g'_1a'_1g'^{-1}_1) = b_1b'_1$$

由此可知, 在直因子 G_1 和 G'_1 中, $a_1, b_1 \in K_1, a'_1, b'_1 \in K'_1$.

对于有限群, 根据群的乘法表就可以把群元素分为各共轭元素类, 任取群的一个元素 a , 令 a 借助于全部群元素进行共轭变换, 就可以得到与 a 同类的全部共轭元素了. 例如, 我们可以找出六阶群 G_6 的各共轭元素类如下:

$\{e\}$ 自成一类.

$$a, a^2a(a^2)^{-1} = a, bab^{-1} = bab = a^2b^2 = a^2, (ab)a(ab)^{-1} =$$

$ababa^2 = a^2$, $(a^2b)a(a^2b)^{-1} = a^2bab a = a^2$, 所以 $\{a, a^2\}$ 是一类.

$b, aba^{-1} = aba^2 = a^2b$, $(a^2)b(a^2)^{-1} = a^2ba = ab$, $(ab)b(ab)^{-1} = aba^2 = a^2b$, $(a^2b)b(a^2b)^{-1} = a^2ba = ab$, 所以 $\{b, ab, a^2b\}$ 是一类.

在这个例子中, 三个类包含的元素数目分别为 1, 2, 3, 都可以整除群的阶数 6, 这不是偶然的, 可以证明以下定理: 有限群 G 中各个共轭元素类的阶都可以整除群 G 的阶.

证明如下. 设某共轭元素类中有一个元素为 m , 则与 m 对易的元素集合构成子群 G' . 因为, 若 $am = ma$, $bm = mb$, 则 $(ab)m = m(ab)$, 又 $ma^{-1} = a^{-1}m$, $em = me$, 所以 $\{e, a, b, \dots\}$ 构成子群 G' . 如果有元素 x 将 m 变到 h , 则左陪集 xG' 中的每个元素都将 m 变到 h , 即若 $xmx^{-1} = h$, 则

$$(xa)m(xa)^{-1} = xama^{-1}x^{-1} = xmx^{-1} = h$$

反之, 任何将 m 变换到 h 的元素一定在左陪集 xG' 中, 因为, 若 y 使 m 变到 h , 即 $ymy^{-1} = h$, 则

$$(x^{-1}y)m(x^{-1}y)^{-1} = x^{-1}ymy^{-1}x = x^{-1}hx = m$$

$$(x^{-1}y)m = m(x^{-1}y)$$

即 $x^{-1}y$ 与 m 可互易, 应包含在子群 G' 中, 设等于 g'_i , 则 $y = xg'_i \in xG'$. 这就证明了 G' 的一个陪集的元素将 m 变为同一个元素 h , 而将 m 变为同一个元素 h 的任何元素必属于同一个陪集. 于是一个共轭类中包含的元素数目就等于由与其中某一个元素可对易的元素集合所构成的子群 G' 的陪集数, 也就是子群 G' 的指数. 根据 Lagrange 定理, 子群的指数可以整除群的阶, 所以共轭元素类的阶也可以整除群的阶.

4. 置换群的类

若置换群 S_n 中有两个置换 τ_1 和 τ_2 , 如果能在 S_n 中找到一个置换 σ , 使得 $\sigma\tau_1\sigma^{-1} = \tau_2$, 则 τ_1 和 τ_2 属于同一个共轭类. 设

$$\sigma = \begin{pmatrix} 1 & \cdots & n \\ i_1 & \cdots & i_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_1 & \cdots & j_n \\ j_{i_1} & \cdots & j_{i_n} \end{pmatrix}$$

则

$$\sigma^{-1} = \begin{pmatrix} i_1 & \cdots & i_n \\ 1 & \cdots & n \end{pmatrix}$$

若

$$\tau_1 = \begin{pmatrix} 1 & \cdots & n \\ j_1 & \cdots & j_n \end{pmatrix}$$

则

$$\begin{aligned} \sigma\tau_1\sigma^{-1} &= \begin{pmatrix} j_1 & \cdots & j_n \\ j_{i_1} & \cdots & j_{i_n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & \cdots & n \\ j_1 & \cdots & j_n \end{pmatrix} \begin{pmatrix} i_1 & \cdots & i_n \\ 1 & \cdots & n \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} i_1 & \cdots & i_n \\ j_{i_1} & \cdots & j_{i_n} \end{pmatrix} = \tau_2 \end{aligned}$$

所以用 σ 对 τ_1 作共轭变换, 相当于把 τ_1 中的所有符号按 σ 进行置换. 如果把 τ_1 写成独立的循环, 则用 σ 对 τ_1 进行共轭变换, 就是把每个循环中的符号按 σ 进行置换, 显然这只改变各循环中的符号而不会改变循环的结构, 即 τ_1 和 τ_2 包含有的独立循环的数目和长度都相同. 反过来看, 如果两个置换 τ_1 和 τ_2 有相同的循环结构, 只要把 τ_1 中的符号取作 σ 置换的上行, τ_2 中与 τ_1 对应的符号取作 σ 置换的下行, 则有 $\sigma\tau_1\sigma^{-1} = \tau_2$, τ_1 与 τ_2 属于同一类. 由此得出一个重要的结论: 两个置换属于同一类的充分和必要条件是它们具有相同的循环结构. 例如, S_3 的元素有六个 $e = (1)(2)(3)$, (23) , (13) , (12) , (123) , (132) . 马上可以知道分为三类. 可以看出, 同一类置换的奇偶性相同, 因为, 若把所有循环都写成对换的乘积, 同类置换包含的对换个数一定相同, 所以奇偶性也相同. τ_1 和 τ_1^{-1} 具有相同的循环结构, 所以属于同一类. 注意, 这个结论对其它有限群一般是不成立的.

由此可知要找出置换群 S_n 可能存在的类的数目很容易. 事实上, 若包含一个符号的循环有 ν_1 个, 包含两个符号的循环有 ν_2 个, \cdots , 包含 l 个符号的循环有 ν_l 个, 则因符号的总数为 n , 显然有 $1\nu_1 + 2\nu_2 + \cdots + l\nu_l = n$. 满足这一式子的一个数组 $\{\nu_l\}$ (ν_l 只

能为正整数或零), 决定一种循环结构, 确定一个类, 有多少组能满足上式的 $\{\nu_i\}$, 就有多少类. 这样 S_n 的分类问题就解决了. 例如, 对于 S_3 群, $n=3$, 满足上式的 $\{\nu_i\}$ 有三组: (1) $\nu_1=0, \nu_2=0, \nu_3=1$, (2) $\nu_1=1, \nu_2=1, \nu_3=0$, (3) $\nu_1=3, \nu_2=\nu_3=0$. 由此即知道 S_3 分成三类. 我们把满足以上条件的一个数组 $\{\nu_i\}$ 记为 $(1^{\nu_1}, 2^{\nu_2}, \dots, l^{\nu_l})$, 用以标志一种循环结构和置换群的一个类, 其中循环长度按递增的顺序排列, ν_i 等于零的项不写, ν_i 等于 1 的项指数不写.

设某一类置换的循环结构为 $(1^{\nu_1}, 2^{\nu_2}, \dots, r^{\nu_r}, \dots, l^{\nu_l})$, 它包含有多少个置换呢? 设想把长度为 r 的循环用一组连在一起的 r 个方框来代表. 把代表各个循环的各组方框按循环结构排列起来, 当然总共有 n 个方框. 把 n 个符号填入这 n 个方框中, 就得到一个置换的循环表示式. 有多少个不同的循环表示式, 这一类中就有多少个置换. n 个符号的排列共有 $n!$ 种方法, 但其中有很多是代表相同的循环表示式的. 例如, 长度为 r 的循环, 有 r 种等效写法, ν_r 个长度为 r 的循环共有 r^{ν_r} 种等效写法. ν_r 个长度为 r 的独立循环还可以随便交换位置, 代表同一置换. 所以从 ν_r 个 r 长度的循环看, 有 $r^{\nu_r} \nu_r!$ 种符号排列方式是代表同一循环表示式的. 但 $r=1, 2, \dots, l$, 因此以这种循环结构标志的类中包含的置换数目为

$$S_{(n)} = \frac{n!}{l^{\nu_l} \nu_l! \cdots r^{\nu_r} \nu_r! \cdots 2^{\nu_2} \nu_2! \nu_1!}$$

这正好反映了每类中包含元素的数目一定能整除群的阶这一事实.

§ 7.4 共轭子群、正规子群和商群

1. 共轭子群

如果 G' 是 G 的一个子群, g 是 G 中任意一个元素, 则 $gG'g^{-1} = G''$ 也是一个子群. 因为, 若

$$gg_1'g^{-1} = g_1'' \in G'', \quad gg_2'g^{-1} = g_2'' \in G''$$

则

$$g_1'' g_2'' = g g_1' g^{-1} g g_2' g^{-1} = g(g_1' g_2') g^{-1} \in G''$$

$$g e g^{-1} = e \in G''$$

$$(g g_1' g^{-1})^{-1} = g_1''^{-1} = g g_1'^{-1} g^{-1} \in G''$$

把 G'' 称为 G' 的共轭子群. G' 与 G'' 同构, 因为, 若 $g g_1' g^{-1} = g g_2' g^{-1}$, 则 $g_1' = g_2'$, 即 $g g_1' g^{-1}$ 与 g_1' 之间有一一对应关系, 且若 $g_1' g_2' = g_3'$, 则 $g g_1' g^{-1} g g_2' g^{-1} = g g_1' g_2' g^{-1} = g g_3' g^{-1}$.

可以证明, 若 K 是群 G 的一个共轭元素类, 则由与 K 中各元素对易的元素集合构成的各个子群是互相共轭的 (其中有些可能彼此重合), 其全体构成一个共轭子群类. 证明如下: 设 $k_1, k_2 \in K$, $g k_1 g^{-1} = k_2$, 与 k_1, k_2 可对易的元素集合构成子群 N_1 和 N_2 . 若 $x_1 \in N_1$, 即 $x_1 k_1 = k_1 x_1$, 则

$$\begin{aligned} (g x_1 g^{-1}) k_2 &= g x_1 g^{-1} g k_1 g^{-1} = g x_1 k_1 g^{-1} \\ &= g k_1 x_1 g^{-1} = g k_1 g^{-1} g x_1 g^{-1} = k_2 (g x_1 g^{-1}) \end{aligned}$$

即

$$g x_1 g^{-1} \in N_2$$

同样, 若

$$x_2 \in N_2, \quad x_2 k_2 = k_2 x_2$$

则

$$\begin{aligned} (g^{-1} x_2 g) k_1 &= g^{-1} x_2 g g^{-1} k_2 g = g^{-1} k_2 g g^{-1} x_2 g \\ &= k_1 (g^{-1} x_2 g) \end{aligned}$$

即

$$g^{-1} x_2 g \in N_1$$

所以 N_1 与 N_2 互相共轭. 反之, 若有子群 N_3 和 N_1 共轭, 即 $N_3 = g N_1 g^{-1}$, 则 $x_3 = g x_1 g^{-1} \in N_3$ 必与 K 中某一元素对易

$$x_3 (g k_1 g^{-1}) = g x_1 g^{-1} g k_1 g^{-1} = g k_1 x_1 g^{-1} = (g k_1 g^{-1}) x_3$$

即 N_3 是由与 $(g k_1 g^{-1})$ 对易元素的集合构成的子群.

共轭的子群有相同的指数. 共轭子群类中子群的个数等于由与这些子群可以对易的元素构成的子群的指数. 例如置换群 S_4 中与子群 $G_1 \{e, (12)(34)\}$ 共轭的子群为

$$G_2 \{e, (13)(24)\} \quad G_3 \{e, (14)(23)\}$$

因为只有同样独立循环结构的置换才属于同一共轭类, 而与 G_1 可

对易的元素为 $\{e, (12), (34), (12)(34), (13)(24), (14)(23), (1324), (1423)\}$, 它们构成一个子群, 其指数为 3.

2. 正规子群(自轭子群)

如果群 G 的子群 G' 与它的所有共轭子群重合, 则 G' 为自轭子群, 亦称正规子群或不变子群, 即

$$gG'g^{-1} = G'$$

g 为群 G 中的任意元素. 例如, S_4 中的一个自轭子群为 $\{e, (12)(34), (13)(24), (14)(23)\}$.

正规子群总是由若干个完整的共轭元素类组成的, 也就是说, 或者完全不包括某一类中的元素, 或者把该类元素完全包括进去. 可以证明, 以共轭元素类为生成元系得到的子群为正规子群. 共轭子群类中所有子群的交构成正规子群, 因为当用群中任意元素 g 去变换共轭子群类时, 共轭子群类不变, 由它们的共同元素构成的子群对于 g 变换也不变, 所以是正规子群.

以上关于正规子群的定义式可改写为

$$gG' = G'g$$

由此得到正规子群的另一个定义: 若子群 G' 对于群 G 中任意元素 g 的左陪集与右陪集重合, 则 G' 为 G 的正规子群. 可见 G' 是 G 的正规子群的充分必要条件是, 子群 G' 与群 G 中任意元素可对易, 亦即对于群 G 中的任意元素 g 和 G' 中的任意元素 g' , gg' 和 $g'g$ 满足关系式

$$gg' = g'_1g$$

$$g'g = gg'_2$$

其中 g'_1 和 g'_2 为 G' 中的元素. 注意, 并不要求 $gg' = g'g$, 即不求子群 G' 中的任意元素与群 G 的任意元素可对易.

指数为 2 的子群一定是正规子群, 因其左陪集与右陪集相重合. 例如, S_n 群中由偶置换构成的交错群 A_n 是它的一个正规子群. 六阶群 G_6 中的子群 $A = \{e, a, a^2\}$ 也一定是正规子群. 群 G 中几个正规子群的交显然也是正规子群. 若 G' 是 G 的正规子群, 而

F 为 G 中一个完全包含 G' 的子群, 则 G' 也是 F 的正规子群, 因为 G' 对 F 中任意元素的左陪集与右陪集重合 (F 的元素包含在 G 中, 而 G 的任意元素对 G' 都有这一性质). 但是由 G' 是 G 的正规子群, G'' 是 G' 的正规子群, 不能推论出 G'' 是 G 的正规子群, 即正规子群关系是不能传递的, 因为 G'' 虽然对于元素 $g' \in G'$ 的共轭变换不变, 但对于 G 中的任意元素 g 则不一定, 因为可能有些 g 并不包含在 G' 中. 容易证明, 直积群的直因子都是它的正规子群, 因为属于不同直因子的元素可对易而属于同一直因子的元素的乘积还在该直因子之内.

3. 商群和同态定理

设元素的集合可以划分为若干个互不相交的子集合, 如果一个子集合的任意元素与另一个子集合的任意元素相乘, 乘积在同一子集合中, 就说这一划分是一个正则分解. 容易证明, 群 G 按其正规子群 G' 的分解是一种正则分解, 因为, 若 G' 有两个陪集, aG' 和 bG' , 由这两个陪集中分别取出任一个元素相乘, 其乘积一定属于陪集 abG' , $aG'bG' = abG'G' = abG'$ (根据重排定理, $G'G' = G'$). 反过来可以证明, 若对群 G 作一正则分解, 则在這一正则分解中, 包含单位元素的子集合是正规子群, 其余子集合则是它的陪集. 设集合 A 包含单位元素, 先证明 A 构成子群. $a_1, a_2 \in A$, a_1, a_2 与单位元素 e 在同一集合, 所以 a_1a_2 与 $ee = e$ 在同一集合, 即 $a_1a_2 \in A$. $aa^{-1} = e$ 包含在 A 中, a 与 e 在同一集合, 故 $ea^{-1} = a^{-1}$ 应与 $aa^{-1} = e$ 在同一集合, 即 $a^{-1} \in A$, 于是集合 A 满足子群的定义. 若 g 是群 G 中的任意元素, 则 $gag^{-1} = a'$ 应与 $geg^{-1} = e$ 在同一集合, 即 A 中元素的共轭变换也在 A 内. 所以 A 是正规子群. 再来证明其它集合是 A 的陪集. 设有集合 B , 取其中任意元素 b , $be = b$, $ba = b'$, b 和 b' 应包含在同一集合, $b' \in B$, B 包含了 A 的整个左陪集 bA . 反之, 取 B 中任意元素 c , c 必在左陪集 bA 内, 因 c 与 b 在同一集合, 故 $b^{-1}c = a'$ 与 $b^{-1}b = e$ 在同一集合, 即 $b^{-1}c \in A$, 故 $c \in bA$. 所以集合 B 就是 A 的一个陪集. 同样可

以证明其它集合也是 A 的陪集.

如果把对群 G 作正则分解得到的集合当作元素, 那么这些集合的集合构成群. 因为设这一正则分解中包含单位元素的集合为 A , 它是 G 的一个正规子群. 其它集合是它的陪集 $B = bA$, $C = cA, \dots$. 那么, $BC = bAcA = bcAA = bcA$, 也是这些集合中之一. A 是单位元素 $AB = BA = AbA = bAA = bA = B$. $B^{-1} = Ab^{-1} = b^{-1}A$ 是 B 的逆元素 $B^{-1}B = BB^{-1} = b^{-1}AbA = Ab^{-1}bA = A$, 符合群的定义. 这样的群叫做群 G 对其正规子群 A 的商群, 记作

$$\bar{G} = \frac{G}{A}$$

若有 n 阶循环群 C_n , $n = st$, 生成元为 a , 则以 a' 为生成元的子群 C_t 阶数为 t , 是一个正规子群. C_n 对 C_t 的商群 $\bar{C}_n = \frac{C_n}{C_t}$ 是一个 s 阶循环群, 例如, 四阶循环群 $C_4 \{e, a, a^2, a^3\}$ 中, $C_2 \{e, a^2\}$ 是二阶循环子群, C_4 对它的商群是

$$\bar{C}_4 = \frac{C_4}{C_2} = \{(e, a^2), (a, a^3)\}$$

直积群 $G = G_1 \otimes G_2$ 对于其一个直因子的商群与它的另一个直因子同构 $\bar{G} = \frac{G}{G_1} \approx G_2$. 例如, 四阶 V 群 $\{e, a, b, ab\}$ 是 $A \{e, a\}$, $B \{e, b\}$ 的直积 $V = A \otimes B$, V 对 A 的商群与 B 同构

$$\bar{V} = \frac{V}{A} = \{(e, a), (b, ab)\} \approx B$$

关于商群, 有一个重要的同态定理: 若群 G 能同态映射到群 G' , 则总可以找到一个对群 G 的正则分解, 使得其商群 \bar{G} 与 G' 同构. 也就是说 G 的同态映像 G' 总与 G 的某个商群对应, 而 G 的商群总是 G 的一个同态映像. 证明如下.

在同态映射 $G \rightarrow G'$ 时, G 中的 e 一定映射到 G' 中的 e' 上, 因为, 若 $ae = a$, 则 $a'e' = a'$, e' 是 e 的映像, 在 G' 中是单位元素. 除 e 以外, G 中还可能其它元素也映射到 G' 的 e' 上, 设为

a_1, a_2, \dots, a_h , 这 h 个元素必形成一个子群, 因为, 若 $a_1 \rightarrow e'$, $a_2 \rightarrow e'$, 则 $a_1 a_2 \rightarrow e' e' = e'$, 也映入 e' , 而若 $a \rightarrow e'$, $aa^{-1} = e$ 也映入 e' , 必然 a^{-1} 也映入 e' (因为只有 $e' e' = e'$). 这个子群还是正规子群, 因为, 若 a 映入 e' , 则对任意元素 g , gag^{-1} 也映入 e' , $gag^{-1} \rightarrow g' e' g'^{-1} = e'$. 设这一正规子群的一个陪集为 $B = \{ba_1, ba_2, \dots, ba_h\}$, 陪集中的每一个元素一定都映入 G' 的同一个元素 $ba_i \rightarrow b' e' = b'$. 反之, 映入 G' 中同一个元素 b' 在 G 中的原像必属于 A 的同一个陪集. 设 b 和 c 都映入 b' , $b \rightarrow b'$, $c \rightarrow b'$, $b \approx c$, 令 $c = bx$, 则由 $c \rightarrow b'$, $bx \rightarrow b' x'$, 得 $b' = b' x'$, 故 $x' = e'$, $x \in A$, 即 $c \in bA$.

这样, 我们就证明了同态映射一定将 G 中的正规子群映入 G' 的单位元素 e' , 把 G 中对正规子群的一个陪集映入 G' 的同一个元素, G 中的陪集与 G' 中的元素之间有一一对应关系. 显然, G 中陪集的乘法关系对应 G' 中元素的乘法关系. 所以, G' 与 G 对其一个正规子群的商群同构.

可以举出许多例子说明同态定理. 例如, $-1, +1$ 对于数的乘法构成群, $\{1, -1\}$, 它是 $n!$ 阶置换群 S_n 的一个同态映像, 其中所有偶置换都映入 $+1$, 所有奇置换都映入 -1 . 交错群 A_n 是 S_n 的一个正规子群, S_n 对它的商群是由全体偶置换集合与全体奇置换集合构成的二阶群, 这个群与群 $\{1, -1\}$ 同构.

§ 7.5 对称操作群

以上讨论了抽象群论的一些简单内容, 着眼点是关于群的代数运算的一些基本规律, 不管群元素代表什么. 下面我们较详细地讨论一类具体的群——对称操作群, 这是化学中最常遇到的群, 通过对它的详细分析, 可以把上面说过的群的一般性质具体化.

1. 对称操作

对称性的概念大家都很熟识. 直观地, 我们觉得一个物体很对称, 是指它的外形比较规则. 精确地说, 所谓物体有某种对称

性,就是指能对物体进行某种操作,这种操作使物体各点在空间的位置变动了,但任何一点都占有操作以前物体某点的位置,而且任意两点间的距离保持不变(物体完全复原).这种操作叫做对该物体的对称操作,又叫做对称变换.例如,纸面上放一个正方形纸片,如果绕垂直通过它中心的轴旋转 90° ,正方形纸片上各点的位置变动了,但它原来每点占据的位置都还有点占据着,而且任意两点之间的距离都保持不变,所以这是对正方形纸片的一个对称操作.

所有对称操作实际上都可由三种基本类型的操作组合而成:

- (1) 绕着某一个轴旋转一定的角度(旋转);
- (2) 对某一个平面取镜像(反映);
- (3) 沿某一个方向移动一定距离(平移).

三者之中,前两种操作至少保持物体中有一点不动,叫做点操作;第三种则使物体的任何一点都移动了,叫做空间操作.显然,空间对称操作只有对无限延伸的物体才能进行.

上述三种操作,都是对于一定的几何元素来进行的,即旋转是绕某一个轴(直线)进行的,反映是对某个平面进行的,平移是沿某一矢量进行的,等等.这种对称操作据以进行的几何元素称为物体的对称元素(注意不要和群元素混淆).

如果绕通过物体的一根直线旋转 $\frac{2\pi}{n}$,能使物体复原,则说这根直线是物体的一个 n 重(旋转)轴,记作 C_n . n 最大的 C_n 轴称为主轴.旋转 $i \left(\frac{2\pi}{n} \right)$ 的对称操作记作 C_n^i 或 $C \left(\mathbf{r}, i \frac{2\pi}{n} \right)$,其中 \mathbf{r} 标志旋转轴的取向.

如果有一个通过物体的平面,物体对这一平面的镜像与其自身重合,则说这个平面是物体的一个对称面(或镜面),记作 σ ,对这一平面的反映操作也记作 σ .

使物体任意一点都回到它原来位置的对称操作叫做恒等操作,记作 E .实际上恒等操作等效于没有进行操作.

2. 操作的乘积

下面我们只讨论有限物体的对称性,不考虑空间对称操作.两种基本类型的点操作组合起来,能有哪些对称操作呢?容易看出,如果两个点操作的对称元素不至少相交于一点,它们组合起来就会出现一种空间对称操作.为了排除这种可能性,我们下面只讨论所有对称元素都至少相交于一点的情况.

(1) 两个旋转的乘积

我们把操作的乘积定义为它的相继进行.绕同一个轴作两次旋转,其结果等效于绕该轴的一次旋转,转过的角度为两次旋转角度之代数和,这是显然的.绕不同轴相继进行的两次旋转,如果旋转轴相交于一点 O ,则其结果等效于一个旋转,它的旋转轴也通过 O 点.这叫做 Euler 定理,可证明如下:

以交点 O 为球心作球面,两个旋转轴在球面上的交点为 B, A ,如图 7.5-1 所示.设物体先绕 OB 轴顺时针旋转 $C(B, \beta)$,再绕

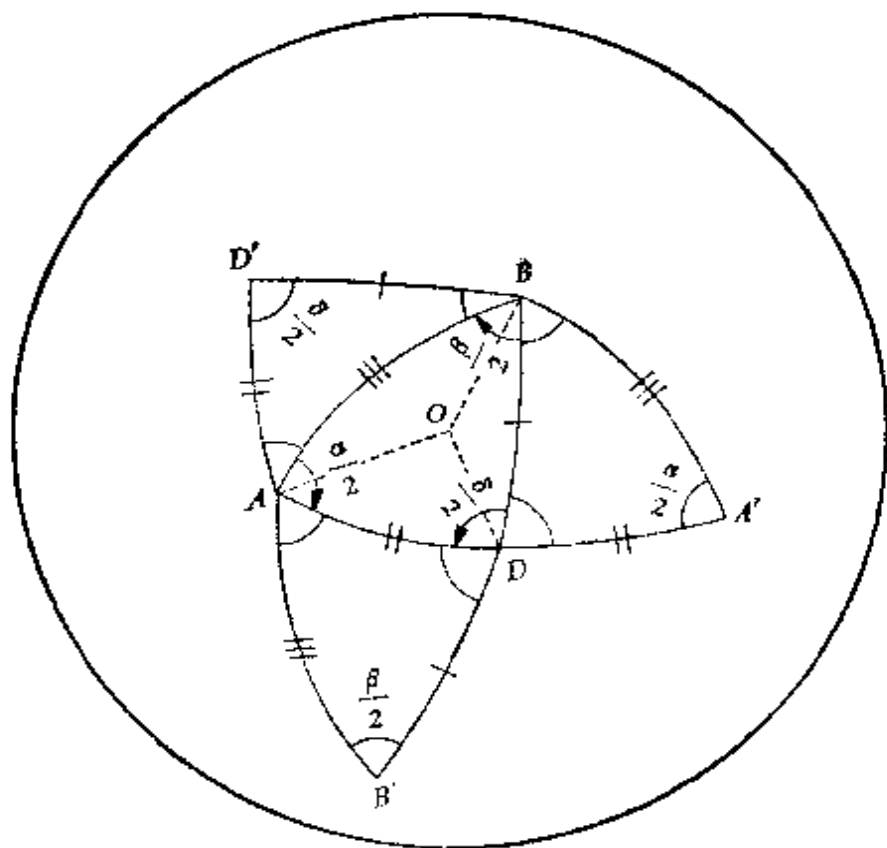


图 7.5-1 两个绕不同轴旋转的乘积

OA 轴顺时针旋转 $C(A, \alpha)$, 只要能找到旋转 $C(D, \delta)$, 从旋转效果看

$$C(D, \delta) = C(A, \alpha)C(B, \beta)$$

(规定把先进行的对称操作写在右边), 且旋转轴 D 也通过 O 点, Euler 定理就得到证明了. 实际上, D 轴和旋转角 δ 可决定如下. 通过 OAB 三点作平面, 设与球面相交的圆弧为 \widehat{AB} , 绕 OB 轴将 \widehat{AB} 弧逆时针转过角 $\beta/2$, 得弧 \widehat{BD} , 绕 OA 轴将 \widehat{AB} 弧顺时针转过角 $\alpha/2$, 得弧 \widehat{AD} , 此两弧交于 D 点, 其夹角为 $\delta/2$, 则绕 OD 轴逆时针转过角 δ , 就是所求的旋转 $C(D, \delta)$. 因为假如在球面三角形 $\triangle ABD$ 的外侧分别作三个与 $\triangle ABD$ 全等的球面三角形 $\triangle ABD'$, $\triangle A'BD$, $\triangle AB'D$ (如图所示), 则旋转 $C(B, \beta)$ 使 $\triangle A'BD$ 与 $\triangle ABD'$ 重合, 再旋转 $C(A, \alpha)$ 就使它与 $\triangle AB'D$ 重合, 其总的效果等于旋转 $C(D, \delta)$, 它也使 $\triangle A'BD$ 与 $\triangle AB'D$ 重合. OD 轴通过交点是显然的.

利用图 7.5-1 还可以论证, 一般 $C(A, \alpha)C(B, \beta) \neq C(B, \beta)C(A, \alpha)$, 即一般绕不同轴的两次旋转操作是不能互易的.

(2) 反映的乘积

相继两次对同一平面取镜像等于没有进行操作, 即 $\sigma^2 = E$. 相继两次对相交成 θ 角的两个平面 σ_A, σ_B 进行反映, 其乘积是绕两平面交线的 2θ 角旋转, 这从图 7.5-2 可以看出. 矢量 \mathbf{AB} 对平面 σ_A 的镜像是 $\mathbf{A'B'}$, 后者对 σ_B 的镜像是 $\mathbf{A''B''}$, 两次反映把 \mathbf{AB} 移至 $\mathbf{A''B''}$, 这相当于绕通过 O 点垂直纸面(即 σ_A 和 σ_B 平面的交线)的轴旋转 $(2\alpha + 2\beta)$ 角. 但 $\alpha + \beta = \theta$, 所以是旋转 2θ 角, $\sigma_B\sigma_A = C(O, 2\theta)$. 可以看出, 除非 $\theta = \frac{\pi}{2}$ 或 π , 否则 $\sigma_A\sigma_B \neq \sigma_B\sigma_A$. 两者相当于旋转过相同的角度, 但旋转的方向相反.

(3) 旋转和反映的组合

如果旋转轴和镜面 σ_A 互相垂直, 旋转 $\left(\frac{2\pi}{n}\right)$ 之后接着进行一次

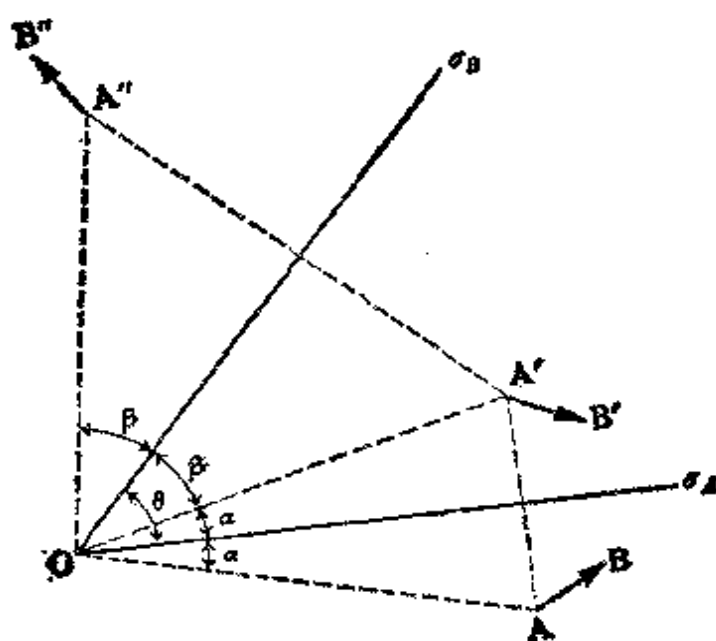


图 7.5-2 两个对称面的交线是一个旋转轴(通过O点并垂直纸面)

反映 σ_h 能使物体复原, 这种复合对称操作就叫做旋转反映, 记作 S_n , 有时也叫做像转或非真轴旋转, 因为这是不能实现的旋转. 相应地这种旋转轴叫做 n 重像转轴或 n 重非真轴, 也记作 S_n . C_n 和 σ_h 可以对易(注意, C_n 和 σ_h 单独不一定是物体的对称操作), 所以

$$S_n = C_n \sigma_h = \sigma_h C_n \quad (7.5-1)$$

S_n^i 表示连续 i 次进行像转 S_n . 因为 $\sigma_h \sigma_h = E$, 所以 i 为偶数时, 则

$$S_n^i = C_n^i$$

二重像转 $S_2 = C_2 \sigma_h = \sigma_h C_2$ 就是反演, 记作 I . 旋转轴与镜面的交点就是反演中心或对称中心, 也记作 I , 是反演操作的对称元素. 反演操作把物体上的任一点 A 沿它与反演中心 I 的连线移到反演中心另一边的一点 A' 上, $AI = IA'$. 如果把坐标系的原点定在反演中心上, 反演操作就是把物体任一点的坐标都改变符号. 显然 σ_h, C_2, I 三者不是互相独立的, 有其中的两个必有第三个

$$S_2 = I = C_2 \sigma_h$$

$$C_2 = I \sigma_h = \sigma_h I$$

$$\sigma_h = IC_2 = C_2I$$

还有

$$I^2 = E$$

包含奇数次反映的操作称为第二类操作,相对地,把不包含反映的操作叫做第一类操作。由上述可知,第一类操作相乘,总得第一类操作,偶数个第二类操作相乘,也得第一类操作,而奇数个第二类操作相乘则得第二类操作。容易验证,旋转之后接着进行一次对不垂直于旋转轴的镜面的反映,或经过一个反映之后再进行一次绕与该镜面不垂直的旋转轴的旋转(一般而言,在这种情况下旋转与反映不能对易),效果相当于某一个像转操作。

综上所述,由两种基本点操作可能组合出来的点对称操作有四种,相应地有四种对称元素列表如下:

对 称 操 作	旋 转	反 映	反 演	像 转
对 称 元 素	旋 转 轴	对 称 面	对 称 中 心	像 转 轴

3. 对称操作群

对一个物体的对称操作的完全集合对于上面定义的乘法构成群,因为它满足群的定义。

(1) 若操作 A 和操作 B 是物体的对称操作,它们的乘积 AB 或 BA 也是一个使物体复原的对称操作;

(2) 乘法满足结合律: 设物体中一点 P 经操作 C 移到 P' ,再经操作 B 移到 P'' ,再经操作 A 移到 P''' ,则操作 BC 将点 P 移到 P'' ,操作 AB 将点 P' 移到 P''' 。先将 P 经操作 C 移到 P' ,再经操作 AB 移到 P''' 和先将 P 经操作 BC 移到 P'' ,再经操作 A 移到 P''' ,效果一样

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

(3) 恒等操作显然是存在的;

(4) 任何对称操作都存在唯一的逆操作,就是把该对称操作倒转来进行。

全正交群的子群称为点群。显然由点对称操作构成的群是一种点群。只包含第一类对称操作的属于第一类点群，包含有第二类对称操作的属第二类点群。若按所含旋转轴系的情况来分类，可以分为：

(1) 单轴群 只有一个 n 重旋转轴或像转轴。无轴群 ($n=1$ ，只能进行 2π 旋转) 和回转群 ($n=\infty$ ，可作无穷小角度旋转，即可作任意角度旋转) 可看作它的两种极限情况。只能进行旋转操作的叫做 C_n 群，只能进行像转操作的是 S_n 群。若除旋转轴之外，还有一个垂直于旋转轴的对称面的就是 C_{nh} 群，还有通过旋转轴的对称面的是 C_{nv} 群。

(2) 双面群 除一个 n 重旋转轴 C_n 以外还有 n 个垂直于 C_n 轴的二重轴 C_2' 。只能进行旋转操作的称为 D_n 群，若除此以外还有一个垂直于 C_n 轴的对称面，就是 D_{nh} 群，如果有若干个通过 C_n 轴并平分相邻两个 C_2' 轴夹角的对称面，就是 D_{nd} 群。

(3) 立方体群 有两个以上高于二重的旋转轴。这是由正凸多面体的对称操作的不同集合构成的群，计有正四面体群(只包括旋转操作叫做 T 群，还有垂直于一个二重轴，同时也通过另外两个二重轴的对称面叫做 T_h 群，还有通过一个二重轴同时平分另外两个二重轴夹角的对称面叫做 T_d 群)，正八面体群(只包括旋转操作叫做 O 群，还包括对称中心的是 O_h 群) 和正二十面体群(只包括旋转操作叫做 I 群，还包括对称中心的是 I_h 群)。

4. 共轭对称元素系，共轭对称操作类和两个操作可对易的条件

上面已经讨论过群元素的分类，在对称操作群中，对称操作也分成共轭类。

如果对称操作群中存在操作使它的对称元素 ε_x 和 ε_y 换位，就说 ε_x 和 ε_y 是共轭对称元素，互相共轭的对称元素的集合组成共轭对称元素系。一个物体可能有若干个共轭对称元素系。

如果对于对称操作 X 和 Y ，存在群中的对称操作 Z ，使得 $Y = ZXZ^{-1}$ 就说 Y 和 X 是共轭对称操作，互相共轭的对称操作的

集合构成一个共轭对称操作类。

我们具体看看共轭对称操作之间有什么联系。我们知道,把坐标系在空间固定、旋转物体和把物体在空间中固定,按相反的方向旋转坐标系,就物体与坐标系的关系来说,效果是一样的。在关系式 $Y = ZXZ^{-1}$ 中,若我们把 Z 理解为旋转坐标系, X 和 Y 为旋转物体,那么上式就表示通过操作 Z^{-1} 将新坐标系转回到旧坐标系中进行操作 X ,然后通过操作 Z 把旧坐标系变换为新坐标系,其后果等于在新坐标系中进行操作 Y 。比如,设 X 代表物体绕 X 轴旋转 $\frac{\pi}{2}$, Y 代表绕 Y 轴旋转 $\frac{\pi}{2}$, Z 代表绕 Z 轴旋转 $\frac{\pi}{2}$, ZXZ^{-1} 就表示先将坐标系绕 Z 轴旋转 $\frac{\pi}{2}$ (相当于物体旋转 $-\frac{\pi}{2}$), 固定在物体上的坐标系的 Y 轴就落在经 Z^{-1} 旋转后的坐标系的 X 轴上,在这个坐标系中使物体绕 X 轴旋转 $\frac{\pi}{2}$ (实际上物体是绕固定在它上面的坐标系的 Y 轴旋转), 然后使坐标系绕 Z 轴旋转 $-\frac{\pi}{2}$, 回到原处,其效果当然等于不动坐标系,物体直接绕 Y 轴旋转 $\frac{\pi}{2}$, 即

$ZXZ^{-1} = Y$ 。所以 X 和 Y 是相同的对称操作,只不过在两个不同取向的坐标系中进行,而群中有对称操作将这两个坐标系换位置。或者说 X 和 Y 是相同的对称操作,只不过据以进行的对称元素取向不同,而操作 Z 能将它们换位置。因此,判别 X 和 Y 是否共轭操作的直观方法是: (1) 看它们是否相同的操作(例如,都是旋转一定角度或者都是反映); (2) 看它们据以进行的对称元素是否共轭的。点群的共轭对称元素和共轭对称操作可总结如下:

(1) 恒等操作,显然自成一类,因为这种对称操作只有一个。反演也自成一类,因为反演中心只可能有一个。

(2) 通过旋转轴的一组对称面,如果存在群中的一个对称操作,使它们换位置,对这组对称面的反映操作就属于同一类,否则就不是。例如 C_{3v} 群中,三个通过 C_3 轴的对称面 $\sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \sigma_v^{(3)}$

是共轭对称元素。对这三个平面进行的反映操作属于同一共轭类，因为通过绕 C_3 轴的旋转，可以将三者彼此换位置。反之 C_{2v} 中的两个对称操作 $\sigma_v^{(1)}$, $\sigma_v^{(2)}$ 不属于同一类，因为 C_{2v} 中没有一个对称操作能使对称元素 $\sigma_v^{(1)}$ 和 $\sigma_v^{(2)}$ 换位置。实际上，在 C_{nv} 群中，当 n 为奇数时，所有对称面都属于同一类，而当 n 为偶数时，对称面则分属两类。

(3) 一组二重轴，如果有对称操作能使它们换位置，相应的 C_2' 旋转就属于同一类。例如， D_3 群中的三个垂直于 C_3 轴的 C_2' 旋转属于同一类，而 D_2 群中的三个 C_2' 旋转分属三类。但 D_{2d} 中的三个 C_2' 旋转则分为两类： $C_2^{(x)}$ 是一类， $C_2^{(y)}$, $C_2^{(z)}$ 是一类，因为通过 $C_2^{(z)}$ 轴并平分 $C_2^{(x)}$ 和 $C_2^{(y)}$ 的夹角的对称面，使 $C_2^{(x)}$ 和 $C_2^{(y)}$ 互换位置。

(4) C_n 轴的 n 个旋转操作为 $C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}$ ，如果把 C_n 轴的方向倒转，它的 n 个旋转操作对于原来的 C_n 轴来说就是 $C_n^{n-1}, \dots, C_n^2, C_n$ 。所以，如果有群中的对称操作使 C_n 轴的方向倒转（这样的 C_n 轴称为双向旋转轴），则 C_n^{n-1} 和 C_n, \dots, C_n^{n-i} 和 C_n^i 属于同一类，也就是说操作和逆操作属于同一类。例如 D_n 群中的 C_n 轴是双向轴， C_n^i 和 C_n^{n-i} 属于同一类。在 C_{nh} 中，垂直镜面改变旋转角度 ϕ 为 $-\phi$ ，这相当于把旋转轴方向倒转， C_n^i 和 C_n^{n-i} 也属同一类。但 C_{nh} 的旋转轴是单向轴（水平镜面反映改变旋转轴方向的同时也改变了旋转轴与旋转角的关系，等于没有把旋转轴倒转），每种旋转自成一类。只有一个像转轴的 S_n 群，每个像转自成一类，但在其它群中，如果有操作把 S_n 轴倒转， S_n 也是双向轴， S_n^i 和 S_n^{n-i} 成一类。

从关于共轭变换的讨论，容易知道分子对称群中两个操作可对易的条件。如果 X 和 Y 可对易，即

$$XY = YX$$

则

$$XYX^{-1} = Y$$

$$YXY^{-1} = X$$

也就是说, 如果 X 和 Y 可以对易, X 通过 Y 的共轭变换得到它自身, 同样, Y 通过 X 的共轭变换也得到自身. 也就是对称元素 ε_X 在 Y 的作用下是不变的, ε_Y 在 X 的作用下也不变. 由此可知, 如果 X 和 Y 使彼此的对称元素完全复原, 则它们是可对易的. 具体可指出以下规则:

(1) 两个绕同一旋转轴的旋转是可对易的. 两个绕不同轴的旋转一般是不可对易的, 但两个互相垂直的 C_2 转动是例外.

(2) 两个互相垂直的镜面反映是可对易的, 否则, 是不可对易的.

(3) 旋转和垂直于旋转轴的反映是可对易的. 若旋转轴与镜面不垂直相交, 则一般是不可对易的, 但 C_2 和通过 C_2 轴的反映是例外.

(4) 反演与任何操作都可以对易.

5. 生成元、子群和直积

由群的基本性质可知, 若从一个对称元素的一个操作 P 出发, 取它的各次乘幂 $P, P^2, \dots, P^n = E$, 可以得到一个对称操作循环子群, 操作 P 就是它的生成元. 例如, C_n 群有一个 n 重旋转轴和若干个通过旋转轴的对称面. 从 C_n 操作出发, 取 $\{C_n, C_n^2, \dots, C_n^n = E\}$, 就得到循环子群; 同样, 从一个反映操作出发, 可构成一个子群 $\{E, \sigma_v\}$. 如果 n 能被某一整数 m 整除, $n = mt$, 则 $\{E, C_n^m, C_n^{2m}, \dots, C_n^{(t-1)m}\}$ 也是一个子群. 例如, C_6 群中, $\{E, C_3, C_3^2, \dots, C_3^5\}$ 是一个子群, $\{E, C_6^2 = C_3, C_6^4 = C_3^2\}$ 和 $\{E, C_6^3 = C_2\}$ 也是一个子群.

如果只有一个对称元素, 以它的一个基元对称操作为生成元, 就可以得到整个点群, 自然这是循环群, 例如, C_n 群, 它的生成元是 C_n 操作.

但是一个物体可能有好几个对称元素, 分为若干共轭对称元素系, 当对物体进行对称操作时, 共轭对称元素互换位置. 两个独立的对称元素组合起来, 可能得出第三个对称元素, 例如, 根据两

个旋转乘积的 Euler 定理可知,如果存在两个互相垂直的二重轴,则必定有垂直于它们的第三个二重轴;如果存在一个与四重轴交角为 $\frac{\pi}{4}$ 的二重轴,则它们的周围一定还存在三重轴.又如,如果

垂直于 n 重旋转轴有若干个二重轴,相邻两个二重轴之间有一个平分它们的夹角并通过 n 重轴的对称面,则必有 n 个这样的对称面,而且 n 重轴也一定是 $2n$ 重象转轴.反之,有一些对称元素的组合是不会出现的.例如,一开始就说过,两个对称元素必须至少相交于一点,其对称操作的组合才会是点对称操作.又如,如果物体只有一个 $n(n > 2)$ 重轴 C_n ,则不可能存在既不通过 C_n 轴又不垂直 C_n 轴的对称面.因此,一个物体中存在的对称元素的种类、数目和取向,不是完全独立的,而是相互制约的,对称元素本身也是对称分布的,只有某些特定的组合才是可能的.在对称操作群中,我们总可以找到最少数目的一组对称元素,由它们的组合就可以得出全部对称元素,这组对称元素叫做生成对称元素.例如, D_3 群有一个三重轴 C_3 和三个垂直于 C_3 轴的二重轴 $C_2^{(i)}(i=1,2,3)$,但只要 C_3 和一个二重轴就能生成全部四个对称轴,所以 C_3 轴和一个 $C_2^{(i)}$ 轴是 D_3 群的生成对称元素.又如 C_{nv} 群中全部对称元素可以由一个 C_n 轴和一个通过 C_n 轴的对称面得出,所以这两者就是 C_{nv} 群的生成对称元素.显然,生成对称元素的基元对称操作的集合为不可约生成元系,由它可以得出整个群的对称操作.

既然一个对称元素的一个基元对称操作是一个循环子群的生成元,有多少个对称元素,就至少有多少个子群.对称元素不是任意的组合,子群之间也就有确定的关系.由各共轭对称元素的对称操作构成的子群是共轭子群,它们的集合构成共轭子群类.以共轭对称元素系的基元对称操作为生成元的子群是正规子群.比如, D_3 群中, $\{E, C_2^{(1)}\}$, $\{E, C_2^{(2)}\}$, $\{E, C_2^{(3)}\}$ 是三个相互共轭的子群,构成一个共轭子群类, $\{E, C_3, C_3^2\}$ 是一个正规子群.由共轭对称操作类 $\{C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}\}$ 产生的是整个 D_3 群,是正规子群(非真子群).显然一个共轭子群类如果构成子群,一定是正规子群.

如果群 G 中同时存在第一类和第二类操作, 那么, 第一类对称操作的全体集合构成子群 G' , 因为任意两个第一类操作的乘积还是第一类操作. 子群 G' 对于群 G 中任意元素 S 都有 $SG'S^{-1} = G'$, 是正规子群. 这个子群的陪集是由第二类操作构成的, 显然只有一个这样的陪集, 因为设 $S^{(2)}$ 代表第二类操作, $S_0^{(2)}$ 是指定的一个第二类操作, 则总有 $S^{(2)} = S_0^{(2)}S^{(1)}$ ($S^{(1)}$ 代表某个第一类操作), 从而 $S^{(2)}G' = S_0^{(2)}S^{(1)}G' = S_0^{(2)}G'$. 所以群 G 中第一类和第二类操作各占一半, G' 的指数为 2, 商群 $\bar{G} = \frac{G}{G'}$ 是二阶的.

如果群 G 的对称元素可以分成两组, 它们的对称操作分别构成子群 G' 和 G'' , G' 和 G'' 的对称操作彼此可对易, 则群 G 可看成子群 G' 和 G'' 的直积, $G = G' \otimes G''$, 它的生成元就是这两个子群生成元的集合. 它的共轭操作类是两个子群的共轭操作类的直积. 比如, D_{nh} 群有两组对称元素 $\{C_n, C_2'\}$, $\{\sigma_h\}$; 它们分别生成子群 D_n 和 C_{1h} , 这两个子群的对称操作可以对易, 所以 $D_{nh} = D_n \otimes C_{1h}$. D_{nh} 群的生成元系是 C_n , C_2' 和 σ_h . D_n 子群中一个类和 C_{1h} 子群中一个类的直积构成 D_{nh} 群的一个类, 因此 D_{nh} 群中类的数目比 D_n 群多一倍 (C_{1h} 群的操作分两类).

§ 7.6 分子所属对称群的确定

分子对称群就是由分子的对称操作构成的点群. 如果分子 M 的对称操作构成点群 G , 就说分子 M 属于点群 G . 在这一节里, 我们要弄清楚实际上存在哪些分子对称群和如何确定一个分子所属的对称群. 如上所述, 一个分子具有的对称元素和可能进行的对称操作是受到群论原理制约的, 因此, 可能存在的分子对称群的类型是很有限的. 下面具体的分析说明, 实际上能够存在的只有上面举出过的三种类型.

1. 单轴群

C_n : 若分子只有一个 n 重旋转轴, 它就属于 C_n 群, 群元素为

$\{E, C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}\}$. 这是 n 阶循环群, 每个元素自成一类, 共有 n 类. 属于这一点群的分子可举出 H_2O_2 [图 7.6-1(a)], $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CH}_2$ [图 7.6-1(b)], H_2S_2 , $\text{CH}_3\text{O}-\text{OCH}_3$, (C_2) ; $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$, (C_3) 等.

当 $n=1$ 时, 实际上没有对称轴, 但形式上也记成 C_1 群, 例如 CHFCIBr , $\text{Br}_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{Br}$ 等.

在 C_n 的基础上若再有对称面, 在保证不增加新的旋转轴(因为已假定只有一个旋转轴)的条件下, 只有三种可能: 一是产生像转轴 S_{2n} , $S_{2n}^2 = C_n$, 二是垂直 C_n 轴, 三是通过 C_n 轴.

S_n : 分子只有一个像转轴 S_n , 就属于 S_n 群, 它也是循环群. 若 n 为偶数, $n=2m$, 则有 n 个元素, 分为 n 类 $\{E, S_{2m}, S_{2m}^2 = C_m, S_{2m}^3, \dots, S_{2m}^{2m-1}\}$. 属于 S_n 群的分子较少, 可举 1, 3, 5, 7-四甲基环辛四烯 [图 7.6-1(e)], $\text{C}(\text{SCH}_3)_4$, (S_4) , 折皱的苯 [图 7.6-1(f)], $[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ (在 $\text{K}_4[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]$ 晶体中), (S_6) 等.

当 $n=2$ 时, $S_2 = I$, 这个群记作 $C_i \{E, I\}$. 例如, $\text{BrClHC}-\text{CHClBr}$ [图 7.6-1(d)], $\text{HOOC}-\text{COOH}$, I_8 , 二聚甲酸, 草酸二甲酯, 反式丁二酸, $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ (在 $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]$ 晶体中) 等属于 C_i 点群.

n 为奇数时, S_n 群就是 C_{nh} 群.

C_{nh} : 若分子有一个 n 重旋转轴和一个垂直于旋转轴的镜面(水平镜面), 就得到 C_{nh} 群. 这是一个互换群, 子群 C_n 和 C_{1h} 的元素彼此可对易, 所以 C_{nh} 可看成是 C_n 和 C_{1h} 的直积, $C_{nh} = C_n \otimes C_{1h}$, 有 $2n$ 个对称操作, 分为 $2n$ 类 $\{E, C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}, \sigma_h, \sigma_h C_n, \sigma_h C_n^2, \dots, \sigma_h C_n^{n-1}\}$. 属于这种点群的分子可举 1, 4-二氯-2, 5-二溴代苯 [图 7.6-1(k)], 反式-1, 2-二溴乙烯, 反式丁二烯, (C_{2h}) ; $\text{C}(\text{NH}_2)_3^+$ [图 7.6-1(l), C_{3h}].

当 $n=1$ 时, 就是只有一个对称面, 记作 $C_{1h} = C_s \{E, \sigma_h\}$, 例如 NBrO , HNO_2 , HOCl , HN_3 , CHClF_2 等.

当 n 为偶数时, 出现反演操作: $C_n^{n/2} \sigma_h = I$, 有对称中心.

C_{nv} : 若分子有一个 n 重旋转轴和通过 C_n 轴的镜面, 就得到

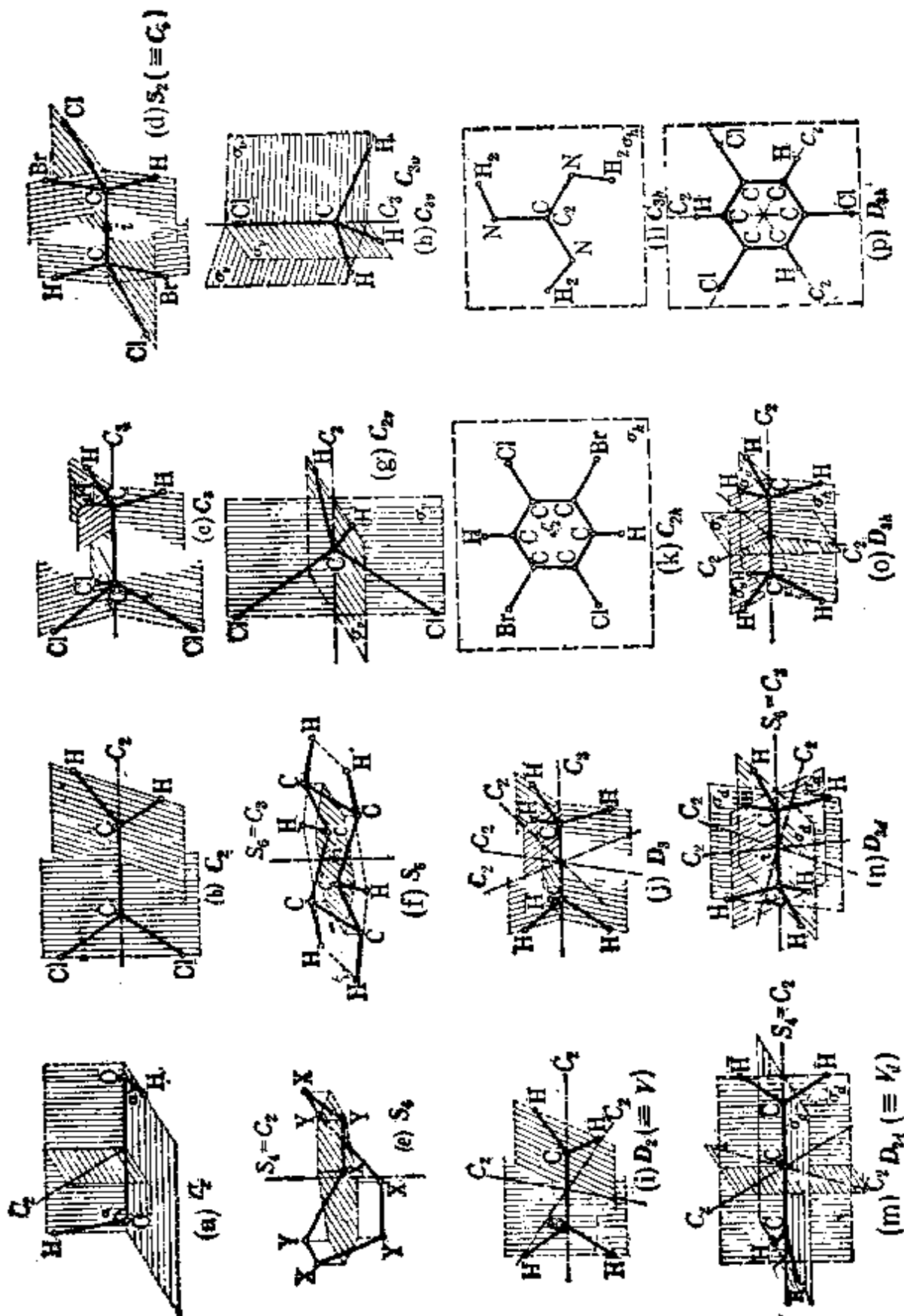


图 7.6-1 某些单轴群和双面群分子的对称元素图
点线(---)标出对称轴, 长虚线(——)标出对称面(短虚线(----)围成的平面只是为了增强立体感), 图(e)中, X代表 CH_3 , Y代表H

C_{nv} 群. 由于 n 重旋转轴的存在, 有一个对称面必然要带来其它 $(n-1)$ 个对称面, 两个平面的交角为 $\frac{1}{2} \cdot \frac{2\pi}{n}$. 当 n 为奇数时, 这是显然的. 当 n 为偶数时, 乍看似乎只有 $\frac{n}{2}$ 个对称面 σ_v , 相邻两个镜面的交角为 $\frac{2\pi}{n}$. 但实际上当存在 C_n 和 σ_v 时, 还必定存在另外一组 $\left(\frac{n}{2}\right)$ 个镜面 σ'_v , $\sigma_v C_n = \sigma'_v$. 这从图 7.6-2 可以看出, 进行操作 C_n 使 $A \rightarrow B$, 再经过 $\sigma_v^{(2)}$ 反映 $B \rightarrow A'$, 而 A 和 A' 对于 σ'_v 互为镜像, 即 $\sigma_v^{(2)} C_n = \sigma'_v$. 反过来看, 上面已经证明过, 存在交角为 $\frac{1}{2} \cdot \frac{2\pi}{n}$

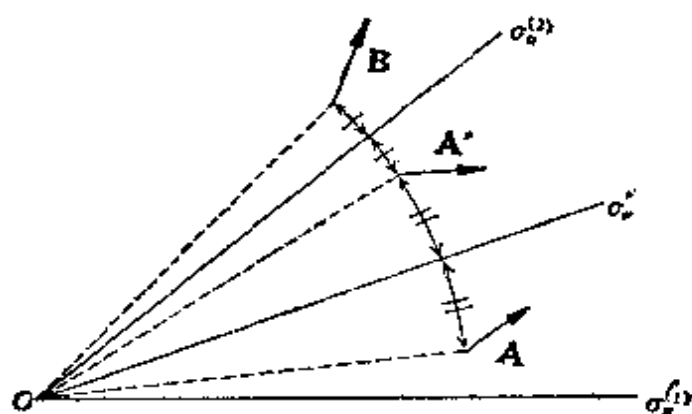


图 7.6-2 $\sigma_v^{(2)} C_n = \sigma_v^{(1)'} (C_n \text{ 轴垂直纸面})$

的两个对称面必然带来 $\frac{2\pi}{n}$ 的旋转, 也就是两个平面的交线为 C_n 轴. 所以 C_{nv} 群的对称操作为 $\{E, C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}, \sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)}, \dots, \sigma_v^{(n-1)}\}$, 共有 $2n$ 个操作. C_n 是双向轴, C_n^i 和 C_n^{n-i} 属于同一类. 因此, 当 n 为奇数时, $2n$ 个元素分为 $\frac{n+3}{2}$ 类 (所有 σ_v 属于同一类), 当 n 为偶数时, 分为 $\left(\frac{n+6}{2}\right)$ 类 (σ_v 和 σ'_v 分属于两类). 属于这类点群的分子有如 CH_2Cl_2 [图 7.6-1(g)], H_2O , Cl_2O , O_3 , HCHO , 船式构象环己烷 (C_{2v}), CH_3Cl [图 7.6-1(h)], BrF_3 , PF_3 , PF_3S , NH_3 , CHCl_3 , 1, 1, 1-三氯乙烷 (C_{3v}) 等.

$C_\infty, C_{\infty v}$: 这是 C_n 和 C_{nv} 当 $n \rightarrow \infty$ 时的情况。异核双原子分子或其它没有对称中心的线型分子属于 C_{∞} 点群。例如 CO, HCl, HCN 等。

以上就把只有一个旋转轴的情况包括无遗了。

2. 双面群

D_n : 如果分子除一个主旋转轴 $C_n (n \geq 2)$ 之外还有另外 n 个垂直于 C_n 轴的二重旋转轴, 就属于双面群 D_n 。二重旋转轴必须垂直于主旋转轴, 否则就不只有一个高于二重的旋转轴。当主旋转轴 C_n 的 $n > 3$ 时, 这是显然的, 因为二重轴把主旋转轴移到另外的位置, 该处原来也必须有一个高重旋转轴。即使主旋转轴是二重的, 也是如此。设另一个二重轴和主旋转轴交角为 θ ($\theta \neq \frac{\pi}{2}$), 则必定再有一个与主旋转轴相交为 2θ 的旋转轴。由这个二重轴又带出另一个, ..., 如图 7.6-3 所示。最后若共有 n 个二重轴, 必

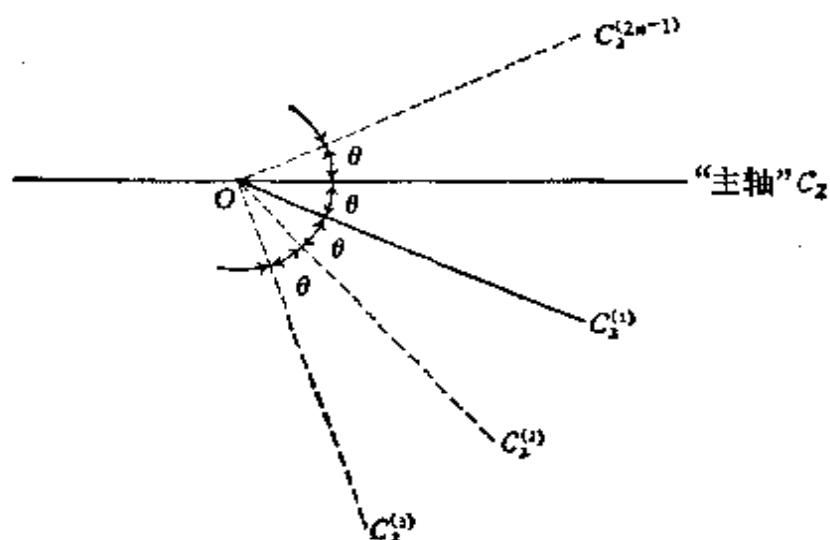


图 7.6-3 不互相垂直的二重轴产生高重旋转轴

须满足 $2n\theta = 2\pi$ 的要求, 所以垂直于这些二重轴必然有一个 n 重轴。这说明原来选二重轴为主轴不对。垂直于 C_n 轴若有一个二重轴, 必然带来另外 $n-1$ 个二重轴, 相邻两个二重轴的夹角为 $\frac{1}{2} \cdot \frac{2\pi}{n}$ 。当 n 为奇数时, 这是显然的。当 n 为偶数时, 直接看得出

有 $\frac{n}{2}$ 个二重轴，而根据旋转乘积的 Euler 定理， C_n 轴和这 $\frac{n}{2}$ 个二重轴相乘产生另外一组 $\frac{n}{2}$ 个二重轴，两组二重轴互为分角线。图 7.6-4 举 D_4 的情况为例。

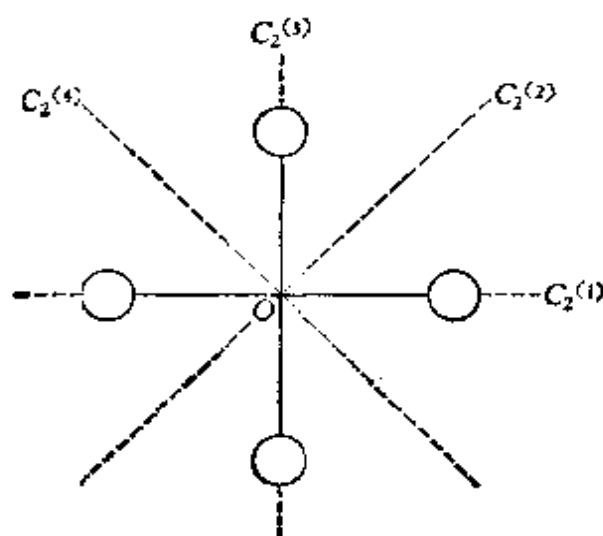


图 7.6-4 由 C_4 和 C_2 轴产生 C_2' 轴 (C_4 轴垂直纸面)

所以 D_n 群有 $2n$ 个操作 $\{E, C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}, C_2^{(1)}, \dots, C_2^{(n)}\}$ 。 C_n 为双向轴，当 n 为奇数时，所有 $C_2^{(i)}$ 操作属于同一类， $2n$ 个操作分为 $\frac{n+3}{2}$ 类；当 n 为偶数时， $C_2^{(i)}$ 操作分为两类， $2n$ 个操作分为 $\frac{n+6}{2}$ 类。 D_n 和 C_{nv} 同构。属于这一点群的分子可举例如，扭曲的乙烯 [图 7.6-1 (i), D_2]、非平衡构型的乙烷 [图 7.6-1 (j), D_3]、反式 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$ (在 $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ 晶体中，不算 H, D_4) 等。

D_{nh} : 除了一个 C_n 轴和 n 个二重轴 $C_2^{(i)}$ 之外还有一个垂直于 C_n 轴的水平镜面 σ_h 。 σ_h 和 $C_n^i, C_2^{(j)}$ 都可以对易， D_{nh} 可看成 D_n 和 C_s 的直积 $D_{nh} = D_n \otimes C_s$ 。所以 D_{nh} 群共有 $4n$ 个元素 $\{E, C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}, C_2^{(1)}, \dots, C_2^{(n)}, \sigma_h, \sigma_h C_n, \sigma_h C_n^2, \dots, \sigma_h C_n^{n-1}, \sigma_h C_2^{(1)} = \sigma_v^{(1)}, \sigma_h C_2^{(2)} = \sigma_v^{(2)}, \dots, \sigma_h C_2^{(n)} = \sigma_v^{(n)}\}$ ，当 n 为奇数时分为 $n+3$ 类，当 n 为偶数时分为 $n+6$ 类。因为 $\sigma_v \sigma_h = C_2'$ ， $\sigma_h C_2' = \sigma_v$ ，所以 D_{nh} 群也包含有 n 个通过 C_n 轴的镜面。当 n 为

偶数时存在反演 $I = \sigma_h C_n^{n/2} = \sigma_h C_2$, 有对称中心. 属于这一类的分子有四氯乙烯、乙烯、萘、蒽 (D_{2h})、叠盖式乙烷 [图 7.6-1 (o)]、对称三氯代苯 [图 7.6-1 (p)]、 PF_5 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} (D_{3h})、 $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ (自由离子)、 PdCl_4^{2-} (在 K_2PdCl_4 晶体中) (D_{4h})、叠盖式二茂铁 (D_{5h})、苯 (D_{6h}) 等.

D_{nd} : D_n 群中加上通过 C_n 轴的对称面时, 这样的对称面有 n 个, 有两种放置方式. 若这 n 个对称面通过二重轴, 如上所述就属于 D_{nh} 群. 若这种对称面通过相邻两个二重轴的分角线, 就是 D_{nd} , 有 $4n$ 个操作 $\{E, C_n, C_n^2, \dots, C_n^{n-1}; C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, \dots, C_2^{(n)}; \sigma_d^{(1)}, \sigma_d^{(2)}, \dots, \sigma_d^{(n)}; S_{2n}, S_{2n}^3, \dots, S_{2n}^{2n-1}\}$, 其中 S_{2n}^{2i-1} 是由 $\sigma_d^{(i)}$ 和 $C_n^{(i)}$ 组合得来的 $\sigma_d^{(i)} C_n^{(i)} = S_{2n}^{(2i-1)}$. 如果 n 为奇数, $S_{2n}^n = C_2 \sigma_h = I$, 存在反演, 有对称中心. 子群 $C_2 \{E, I\}$ 和 D_n 群中的各操作可以对易, D_{nd} 是 D_n 和 C_2 的直积 $D_{nd} = D_n \otimes C_2$, 它包含 $(n+3)$ 类. 当 n 为偶数时, 所有 $C_2^{(i)}$ 属于同一类; $\sigma_d^{(i)}$ 属于同一类, 因为它们可以分别通过 σ_d 和 C_2 的作用而换位置. C_n 为双向轴, C_n^i ($i = 1, 2, \dots, n-1$) 分为 $\frac{n}{2}$ 类. $S_{2n}^{(2i-1)}$ ($i = 1, 2, \dots, n$) 也分为 $\frac{n}{2}$ 类, 加上恒等操作一类, 共有 $(n+3)$ 类. 属于 D_{nd} 的分子很多, 例如丙二烯 [图 7.6-1 (m)]、环丁烷、螺戊烷 $[(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2)_2]$ (D_{2d})、交错式乙烷 [图 7.6-1 (n)]、六氯乙烷、 Si_2Cl_6 (D_{3d})、交错式 OsF_8 、交错式 S_2F_{10} (D_{4d})、交错式二茂铁 (D_{5d}) 等.

$D_\infty, D_{\infty h}$: 这是 D_n 和 D_{nh} 当 $n \rightarrow \infty$ 时的极限情况. 同核双原子分子以及有对称中心的线型分子都属于这一类, 例如 N_2 , O_2 , CO_2 , C_2H_2 等.

以上就包括了不多于一个 C_n 轴 ($n \geq 3$) 时所有可能的对称元素的组合情况.

3. 立方体群

当有多个 $n \geq 3$ 的 C_n 轴时, 可能实现哪些对称元素的组合呢? 假定有 n 个高重旋转轴, 选取其中两个交角最小者, 例如, 分

别是 C_n 和 C_m 轴。以这两个轴的交点为球心作球面，分别与这两个旋转轴相交于 A, B 两点。若绕 OA 轴作 $C_n^i (i = 1, 2, \dots, n-1)$ 旋转，则 OB 轴被移置 n 个方向，设它们与球面的交点为 $B, B^{(1)}, B^{(2)}, \dots, B^{(n-1)}$ 。同样，如果绕 OB 轴作 $C_m^j (j = 1, 2, \dots, m-1)$ 旋转，则 OA 轴被移置 m 个方向，设它们与球面的交点为 $A, A^{(1)}, \dots, A^{(m-1)}$ 。若再用某一个 $OA^{(i)}$ 为轴作 C_n^i 旋转，则这个 $OA^{(i)}$ 轴周围必然又均匀围着 n 个 OB 轴。同样，每个 OB 轴周围也必然均匀围绕着 m 个 OA 轴。如果用通过球心的平面在球面上切出的圆弧把相邻近的 B 点连接起来，就可以得到球面正凸 n 边形，其中心是 OA 轴。球面必然被若干个这种正凸 n 边形所布满，否则将有一些 OB 轴不能通过绕 OA 轴作 C_n^i 旋转变换位置，破坏假设的前提。于是，若把所有互相邻近的 B 点都用直线连接起来，我们将得到一个内接于球面的由正凸 n 边形围成的正凸多面体。它的顶角将是由 m 个面围成的，因为通过每个正 n 边形的中心有一个 OA 轴，而围绕着一个 OB 轴的最邻近的 OA 轴有 m 支。显然正凸多面体的各个面、各条棱、各个顶点分别相互等价。图 7.6-5 表示 $n = 5, m = 3$ 的情况。

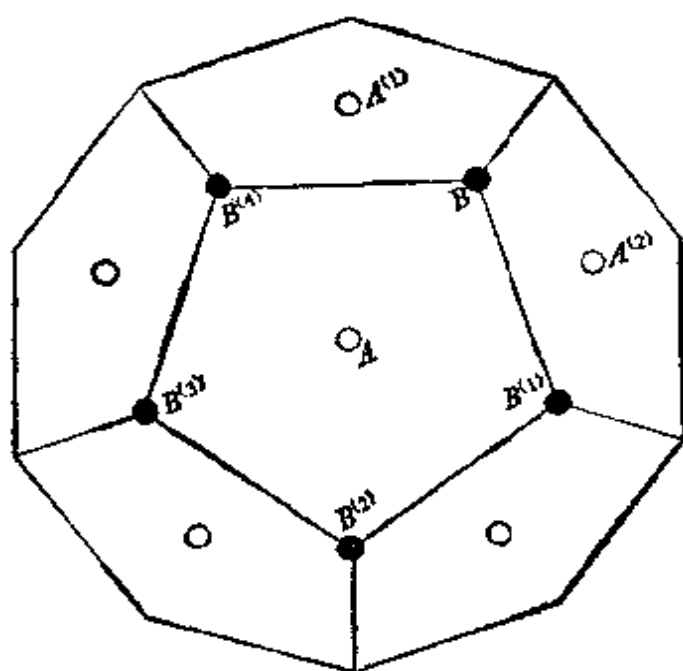


图 7.6-5 有多个三重轴和五重轴的情况

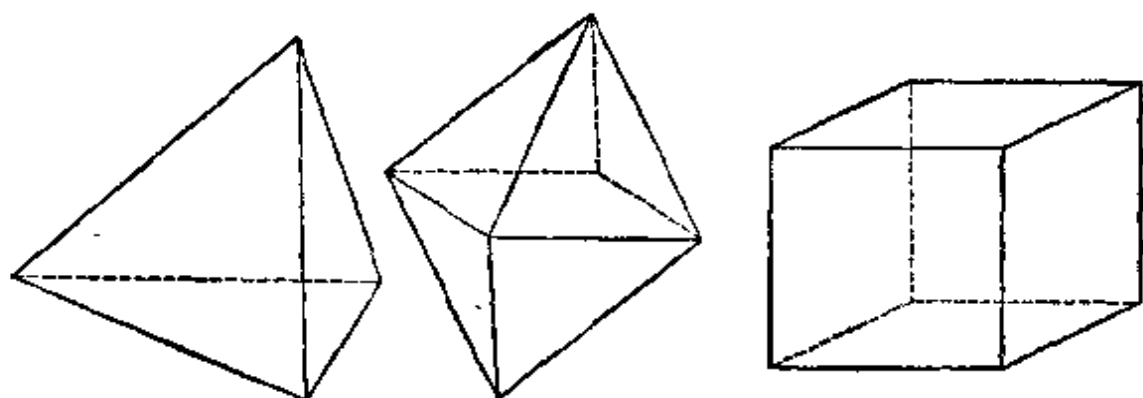
n 和 m 要满足一定条件才能构成正凸多面体。围成正凸多面体一个顶角的 m 个正 n 边形的顶角之和为

$$s = m \cdot \frac{(n-2)\pi}{n} = \frac{m(n-2)}{n} \pi$$

要围成凸顶角，必须 $s < 2\pi$ ，能满足这种条件的 m 和 n 的组合，只有以下五种：

n	m	正多面体的形状
3	3	正四面体
3	4	正八面体
3	5	正(三角)二十面体
4	3	立方体
5	3	正(五角)十二面体

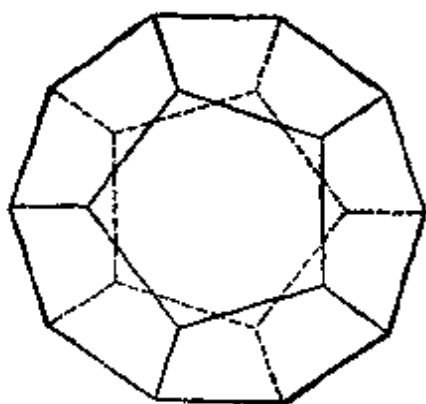
这五种正多面体的图形见图 7.6-6。



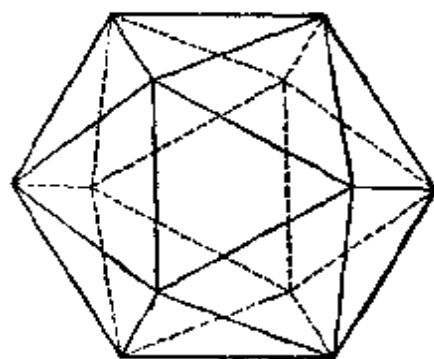
(1) 正四面体

(2) 正八面体

(3) 立方体



(4) 正十二面体



(5) 正二十面体

图 7.6-6 五种正多面体

这样我们就证明了具有两个以上高重旋转轴的分子，其共轭旋转轴系必与某一个正凸多面体的相同，而能够存在的满足对称性条件的正凸多面体只有这五种，下面分别加以讨论。

(1) 正四面体群

T : 检查正四面体 [图 7.6-7 (b)] 可以找出它的共轭旋转轴系，计有：四个通过它的一个顶点和相对着的平面中心的三重轴，三个互相正交的(通过不相邻的两条棱中点的)二重轴。所以它有十二个第一类操作 $\{E, 4C_3, 4C_3^2, 3C_2\}$ ，这些对称操作构成 T 群。三重轴是单向轴，但各三重轴和二重轴可以通过对称操作各自换位，所以它们的相同对称操作属于同一类，共分四类。新戊烷 $C(CH_3)_4$ 分子中，甲基不处于最高的对称位置(旋转角 ϕ)时，即属于 T 群 [图 7.6-7 (a)]。

在 T 群中引入对称面时，为了保证不产生新的旋转轴，它只能垂直于一个二重轴(同时也就通过另外两个二重轴)，或者通过一个二重轴同时平分另外两个二重轴的夹角。

T_h : 当对称面垂直于一个二重轴时，对称面一定有三个。 $C_2\sigma_h = S_2 = I$ ，有对称中心。反演操作与任何操作可对易，所以 T_h 可视为 T 和 C_i 的直积

$$T_h = T \otimes C_i$$

由此得知它的对称操作共有 24 个，分 8 类： $\{E, 4C_3, 4C_3^2, 3C_2, I, 4IC_3 = 4S_6, 4IC_3^2 = 4S_6^5, 3IC_2 = 3\sigma_h\}$ 可举 $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ 离子(在 $K_3[Co(NO_2)_6]$ 晶体中)作为 T_h 群的例子。

T_d : 当对称面 σ_d 通过一个二重轴并平分另外两个二重轴的夹角时，得到 T_d 群 [图 7.6-7 (b)]， σ_d 有六个。由于平分两个二重轴的夹角并通过另一个二重轴的对称面的存在，这后一个二重轴转化为四重像转轴，显然有三个，是双向轴。 σ_d 通过 C_3 ，也使 C_3 变成双向轴，所以 T_d 群的 24 个对称操作分为五类 $\{E, 3C_2, 8C_3, 6S_4, 6\sigma_d\}$ 。 T_d 群完全反映了一个正四面体的对称性，它与置换群 S_4 同构。属于 T_d 点群的分子很多，如 CH_4 ， CCl_4 ， NH_4^+ ， MnO_4^- ， $TiCl_4$ ， $SnBr_4$ ， SiF_4 ， P_4O_6 ， P_4O_{10} 等。当 CH_3 基处于最高对称位置时，

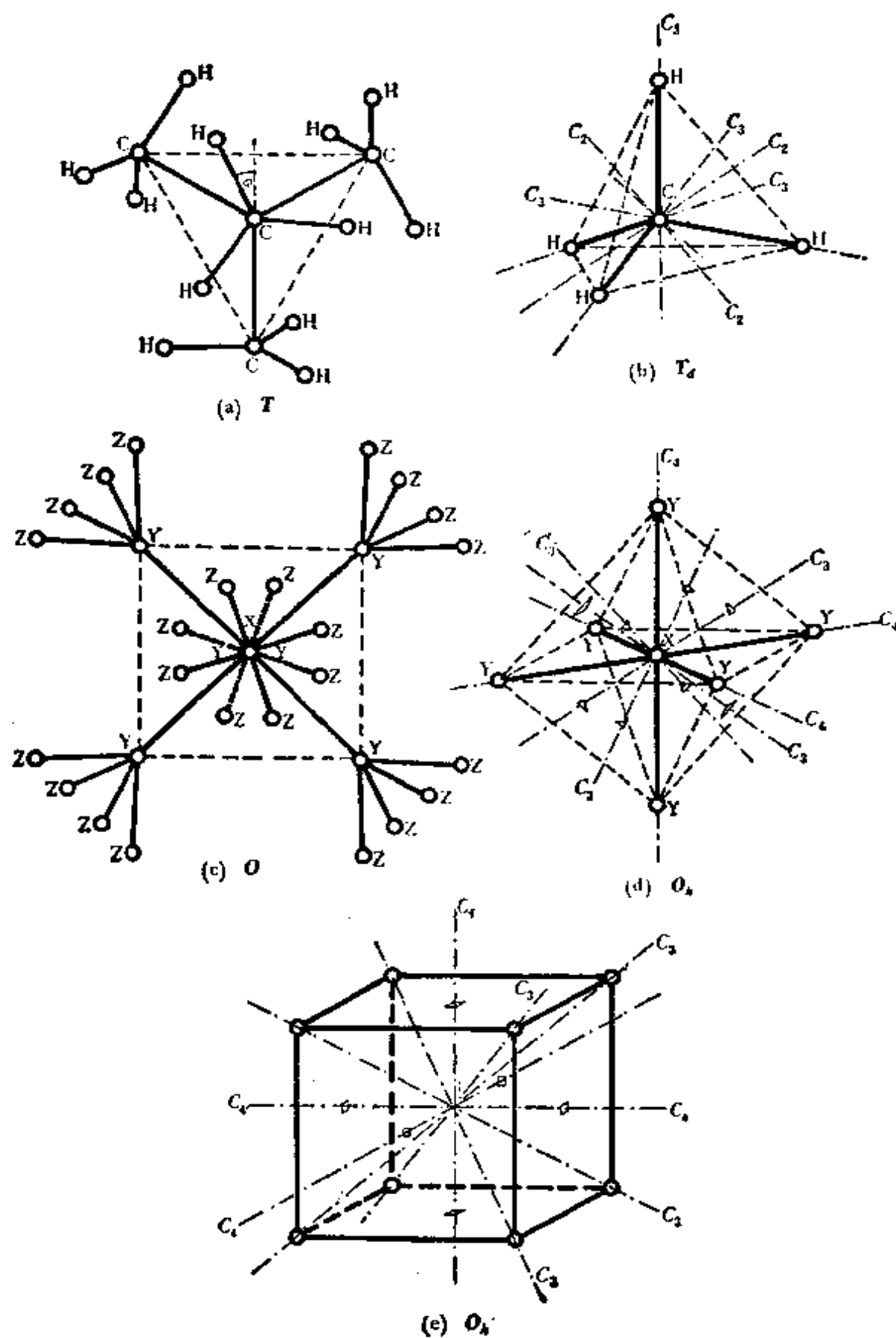


图 7.6-7 立方体群的对称元素图
(a) 和 (c) 是正对着多面体的一个顶点看过去的图形

$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ 等分子也属于 T_d 点群。

(2) 正八面体群

O : 从图 7.6-7(d) 可见, 正八面体的共轭旋转轴系计有三个四重轴(分别通过相对的两个顶点), 六个二重轴(分别通过相对的两边的中点), 四个三重轴(分别通过相对的两个面的中心)。由这些对称元素的对称操作构成的群称为 O 群, 共有 24 个对称操作。它的旋转轴都是双向轴, 所以对称操作分为五类 $\{E, 6C_4, 3C_4^2 = 3C_2, 6C_2', 8C_3\}$ 。 O 群与 T_d 群同构。 $\text{X}(\text{YZ}_4)_6$ 型分子, 当 YZ_4 属于 C_{4v} 点群, 分别位于正八面体的六个顶点上, 而不处于最高对称位置时, 即属于 O 群[图 7.6-7(c)]。

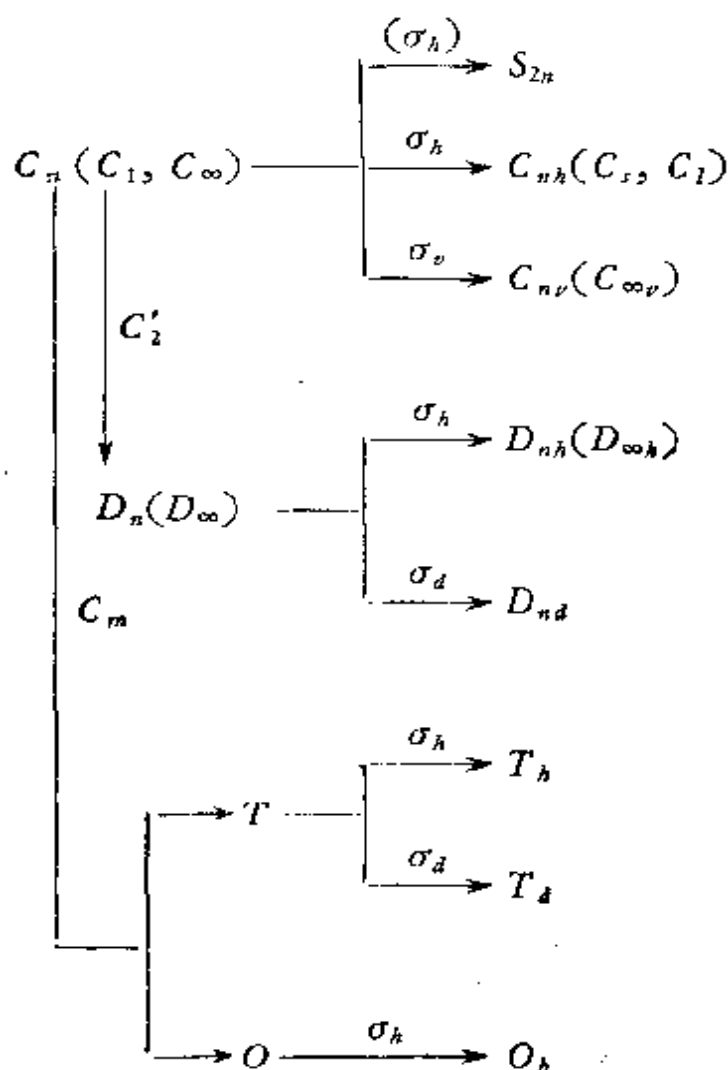
O_h : 在 O 群中加对称面, 只可能有一种方式, 就是垂直于一个四重轴(同时也就通过另外两个四重轴)。这样的对称面有三个。正如在 D_{nh} 群中一样, σ_h 的存在就保证了 σ_v 的存在。 O_h 群有对称中心, $I = C_2\sigma_h$, 所以 O_h 群可看成是 O 群和 C_i 群的直积, $O_h = O \otimes C_i$, 它有 48 个对称操作, 分为 10 类 $\{E, 6C_4, 3C_2, 6C_2', 8C_3, I, 6IC_4 = 6S_4, 3IC_2 = 3\sigma_h, 6IC_2' = 6\sigma_v, 8IC_3 = 8S_6\}$ 。 O_h 群完全反映了一个正八面体的对称性。属于这个点群的分子有 SF_6 , UF_6 , WF_6 , $\text{Mo}(\text{CO})_6$, 立方式 OsF_8 , 等。络离子中具有 O_h 对称性的很多, 如 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, AlF_6^{3-} , ZrF_6^{2-} , PtCl_6^{2-} 等。

正立方体与正八面体有相同的对称操作[图 7.6-7(e)], 属于同一点群。实际上立方体的六个平面的中心, 正好是一个正八面体的六个顶点, 而正八面体的八个平面的中心, 正好是一个立方体的八个顶点。

(3) 正二十面体群

I 和 I_h : 正二十面体和正十二面体具有完全相同的对称操作(正二十面体的二十个平面的中心对应于正十二面体的二十个顶点, 反之, 正十二面体的十二个平面的中心对应于正二十面体的十二个顶点)。它们的第一类对称操作构成 I 群。在 I 群中加入对称面, 只有一种方式, 得到 I_h 群。属于 I 群或 I_h 群的分子或晶体, 实际工作中很少遇到, 故不予讨论。

这样，我们就穷尽了所有符合对称性要求的对称元素的组合方式。总结起来，能够存在的分子对称群可系统排列如下。



实际存在的分子对称群中，旋转轴 C_n 的重数 n 只取几种数值。除 $n = \infty$ 的特例之外，单轴群和双面群中 n 只取值 1, 2, 3, 4, 5, 6; 7 和 8 就很少碰到了。当有多个高重旋转轴时， n 只取值 2, 3 或 4。

4. 分子对称群的生成元和生成关系

表 7.6-1 列出各类分子对称群的生成元和生成关系。生成元系也可以作其它选择，比如 T_d 的生成元也可选为 $\{C_2, C_3, \sigma_d\}$ ，而 D_{nd} 的生成元可选为 $\{S_{2n}, C'_2\}$ 。生成关系是根据对称操作的

乘法规则确定的。反过来,知道生成元和生成关系,就可以作出群的乘法表。从生成元和生成关系检查群的同态或同构关系是比较方便的。例如从表 7.6-1 看, C_{nv} 和 D_n , O 和 T_d 的同构关系很明显。

表 7.6-1 点群的生成元和生成关系

群	生成元	生 成 关 系
C_n	C_n	$C_n^n = E$
S_{2n}	S_{2n}	$S_{2n}^{2n} = E$
C_{nh}	C_n, σ_h	$C_n^n = \sigma_h^2 = E, C_n \sigma_h = \sigma_h C_n (=S_n)$
C_{nv}	C_n, σ_v	$C_n^n = \sigma_v^2 = E, (C_n \sigma_v)^2 = E (= \sigma_v'^2)$
D_n	C_n, C_2'	$C_n^n = C_2'^2 = E, (C_n C_2')^2 = E (=C_2'^2)$
D_{nh}	C_n, C_2', σ_h	$C_n^n = C_2'^2 = \sigma_h^2 = E, (C_n C_2')^2 = E, C_n \sigma_h = \sigma_h C_n (=S_n)$ $(C_2' \sigma_h)^2 = E (= \sigma_h^2)$
D_{nd}	C_n, C_2', σ_d	$C_n^n = C_2'^2 = \sigma_d^2 = E, (C_n C_2')^2 = E, (\sigma_d C_n)^2 = E (= \sigma_d'^2)$ $(\sigma_d C_2')^{2n} = E (=S_{2n}^n)$
T	C_2, C_3	$C_2^2 = C_3^3 = E, (C_2 C_3)^3 = E (=C_3^3)$
T_h	C_2, C_3, I	$C_2^2 = C_3^3 = I^2 = E, (C_2 C_3)^3 = E, C_2 I = I C_2 (= \sigma_h),$ $C_3 I = I C_3 (= \bar{S}_6)$
T_d	C_3, S_4	$C_3^3 = S_4^4 = E, (C_3 \bar{S}_4)^3 = E (= \sigma_d^3)$
O	C_3, C_4	$C_3^3 = C_4^4 = E, (C_3 C_4)^2 = E (=C_2'^2)$
O_h	C_3, C_4, I	$C_3^3 = C_4^4 = I^2 = E, (C_3 C_4)^2 = E, C_4 I = I C_4 (= \bar{S}_4)$ $C_3 I = I C_3 (= \bar{S}_6)$

5. 晶体学点群

晶体从微观看具有三维空间点阵结构,它的对称性用空间群描述。从宏观的角度看,晶体是有限的物体,只能具有点群对称性。宏观晶体的点群对称性反映出微观点阵的方向对称性,因此,晶体所属点群的种类受到进一步的限制。根据晶体的对称性定律,它的旋转轴或像转轴只能是 $n = 1, 2, 3, 4, 6$ 重的。加进这一条件,就只有 32 种点群是可能的,通常称为 32 个晶体学点群。可以把它们归纳为 7 个晶系,每个晶系包含的几种点群具有共同的对称元素,称为该晶系的特征对称元素。除特征对称元素以外,包含其它对称元素越多,对称性越高,把对称性最高的点群称为该晶系

的全点群,其它点群则称为偏点群。现将 7 个晶系 32 个晶体学点群列举于表 7.6-2 (对称性由低到高排列,每个晶系的最后一个点群为该晶系的全点群。括号内为该点群拥有的对称操作数目)。

表 7.6-2 32 个晶体学点群

晶 系	特征对称元素	包 括 的 点 群
三斜晶系	C_1	$C_1(1), C_i(2)$
单斜晶系	C_2 或 σ	$C_2(2), C_s(2), C_{2h}(4)$
正交晶系	二个互相垂直的 σ 或 三个互相垂直的 C_2	$C_{2v}(4), D_2(4), D_{2h}(8)$
三方晶系	C_3	$C_3(3), S_6(6), C_{3v}(6), D_3(6), D_{3d}(12)$
四方晶系	C_4 或 S_4	$C_4(4), S_4(4), C_{4h}(8), C_{4v}(8), D_4(8),$ $D_{2d}(8), D_{4h}(16)$
六方晶系	C_6 或 S_6	$C_6(6), C_{3h}(6), C_{3v}(12), C_{6v}(12), D_6(12),$ $D_{3h}(12), D_{6h}(24)$
立方晶系	四个按立方体的对 角线取向的 C_3	$T(12), T_h(24), T_d(24), O(24), O_h(48)$

6. 分子所属对称群的确定

要利用分子的对称性质,首先要确定给定分子所属的对称群。确定的方法是找出分子的全部对称元素,根据对称元素来确定它所属的点群。常见的错误就是把某些对称元素漏掉了,把分子误划入对称性较低的点群中。按以下步骤系统地找,错误的可能性少一些。

(1) 先看分子是否属于 $D_{\infty h}$, $C_{\infty v}$, O , T , 这四个群的形状特殊,容易看出来。如果属于这四个群之一,再看是否存在 σ_h 或 σ_v 。

(2) 若不属于这一类型,再找分子的最高重旋转轴,如果不存在二重及二重以上的旋转轴,再看是否有对称面或对称中心,以确定是否属于 C_s 或 C_i 。

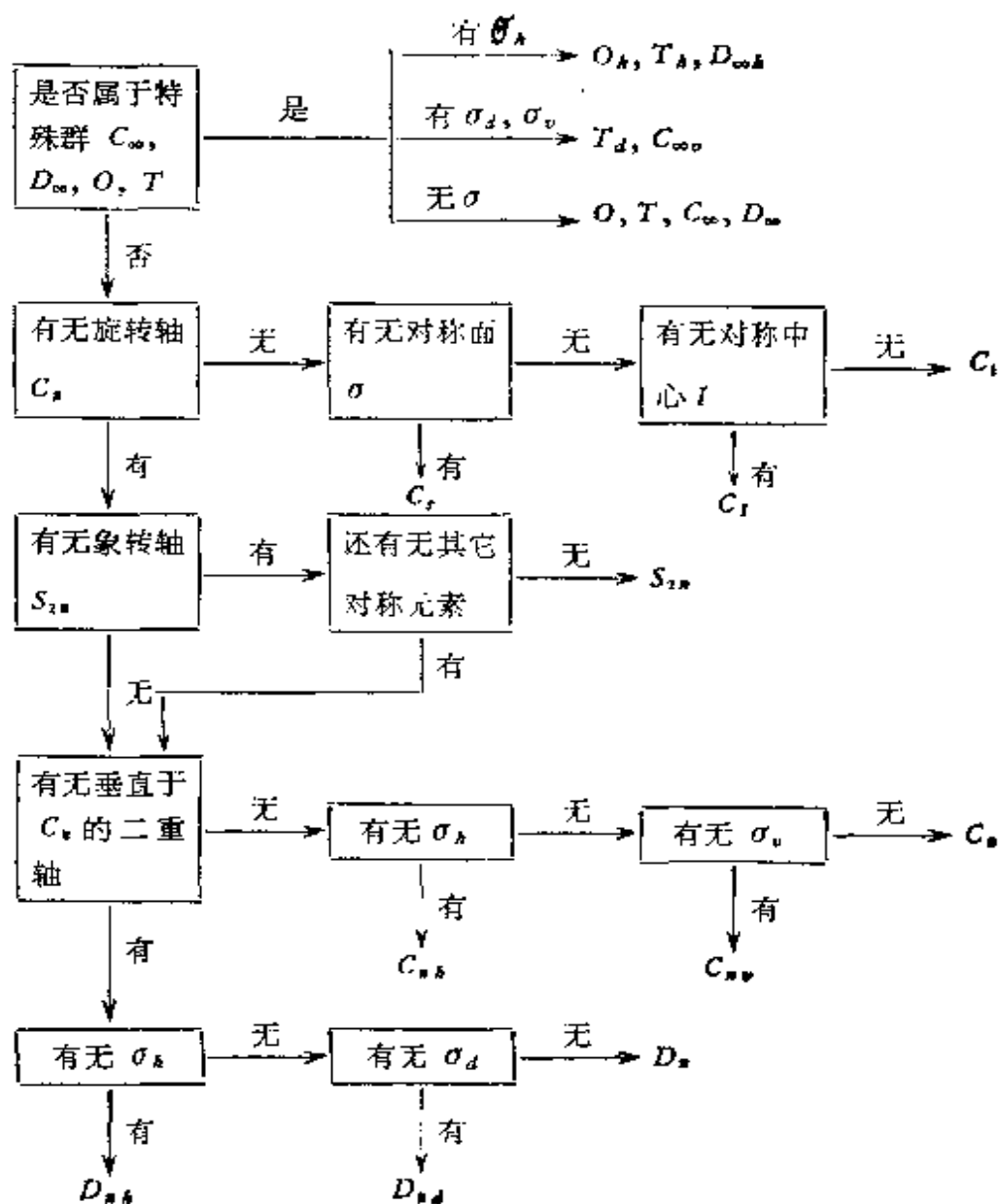
(3) 如果有一个 n 重旋转轴,看是否可形成 S_{2n} ? 如果是,并且除 S_{2n} 的各个操作以外没有其它对称操作了,就属于 S_{2n} 群。否则

就应属于更高对称性的点群。

(4) 如果有一个 n 重旋转轴, 但不是 $2n$ 重像转轴, 则看是否还有垂直于这个 C_n 轴的二重轴。如果没有, 就属于 C_n 群。再看 σ_h 或 σ_v 之有无, 确定是否为 C_{nh} 或 C_{nv} 。

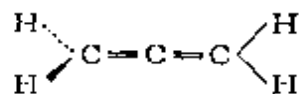
(5) 如果除一个 n 重旋转轴之外还有 n 个垂直于 C_n 轴的二重旋转轴, 就属于 D_n 群。再看 σ_h 或 σ_d 之有无确定是否为 D_{nh} 或 D_{nd} 。

以上步骤可以归纳为一个确定分子所属对称点群的程序图。



举三个例子如下:

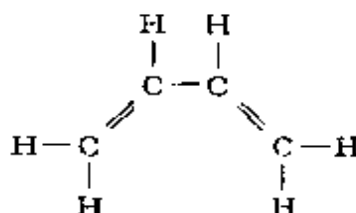
(1) 丙二烯



- 1) 它不属于特殊群.
- 2) 有一个二重旋转轴 C_2 (沿 $C=C=C$ 轴线).
- 3) 两个 CH_2 平面互相垂直, 因此有 S_4 , 但垂直于 S_4 轴还有两个二重轴, 不能定为 S_4 群, 而属于双面群.
- 4) 有两个通过 S_4 轴的互相垂直的对称面 σ_d , 分别通过两个 CH_2 平面, 平分两个二重轴的夹角.

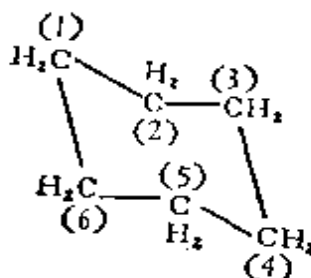
所以丙二烯属 D_{2d} 群.

(2) 顺式丁二烯



- 1) 它不属于特殊群.
- 2) 只有一个二重轴, 没有 S_4 轴.
- 3) 有两个对称面通过 C_2 轴 (分别通过与垂直 $C=C-C=C$ 平面). 所以属于 C_{2v} 点群.

(3) 椅式构型环己烷



- 1) 不属于特殊群.
- 2) 第 (1), (3), (5) 和第 (2), (4), (6) 碳原子决定两个互相平行的平面. 这两组碳原子分别形成两个正三角形, 两者互相错开. 所以垂直于这两个平面, 通过三角形的中心有一个三重旋转轴和六重像转轴.

3) 还有三个二重轴, 分别通过 $C_{(1)}-C_{(2)}$ 和 $C_{(4)}-C_{(5)}$, $C_{(2)}-C_{(3)}$ 和 $C_{(5)}-C_{(6)}$, $C_{(3)}-C_{(4)}$ 和 $C_{(6)}-C_{(1)}$ 键轴的中点, 所以不能属于 S_6 群, 而是属于双面群 D_{3d} (S_6 和三个 C_2' 的存在就保证了三个 σ_d 的存在)。

在量子化学微扰理论中常常利用对称性降低的方法来简化计算。这时要知道当属于较高对称性点群的分子, 由于受外界条件的影响, 其原子的位置有小的畸变时对称性降低的情况。只要注意到分子中位置有变动的原子破坏了原来点群中的哪些对称元素, 把它从原来点群的对称元素中扣除, 就可以知道分子所属点群的变化情况。例如 $FeCl_6^{3-}$ 离子, 自由 $FeCl_6^{3-}$ 离子是正八面体构型, 属于 O_h 群。如果两个相对着的氯的位置作不同程度的伸缩, 就把 C_3 和 C_2' , 部分的 C_4 和 σ_h 破坏了, 变成 C_{4v} 。如果伸缩的程度相同, 就只破坏 C_3 和部分 C_4 , 得到 D_{4h} 。如果两个相对着的由三个氯原子构成的平面被互相压近了一些, 就破坏了 C_4 , 部分 C_3 , C_2' 和 σ_h , 得到 D_{3d} 。通过对比, 不难找出原来的群操作与新的群操作之间的对应关系。

参 考 文 献

- [1] M. Hamermesh, "Group Theory and its Application to Physical Problems" Addison-Wesley, 1962.
- [2] 唐有祺, "对称性原理(一), 对称图象的群论原理", 科学出版社, 1977.
- [3] F. A. 科顿著, 刘春万、游效曾、赖任江译, "群论在化学中的应用", 科学出版社, 1975.
- [4] Г. Я. 留巴爾斯基著, 中科院数学研究所数学物理组、代数组译, "群论及其在物理学中的应用", 科学出版社, 1958.
- [5] E. P. Wigner, "Group Theory and its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra", Academic Press, 1959.
- [6] R. McWeeny, "Symmetry", Pergamon Press, 1963.

习 题

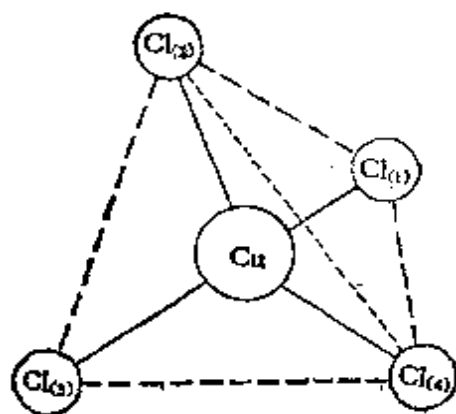
1. 讨论以下集合是否构成群:

- (1) 除零以外的全体偶数集合对于数的乘法;
- (2) 1 的任何次根的全体复数集合对于乘法;

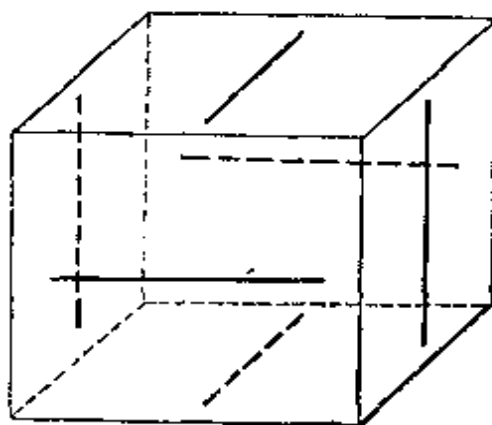
- (3) 绝对值等于 1 的全体复数集合对于乘法;
- (4) n 阶酉阵的全体集合对于矩阵乘法;
- (5) $m \times n$ 矩阵的集合对于矩阵加法 ($m \neq n$);
- (6) 三维空间中全体矢量的集合对于矢量加法;
- (7) 三维空间中全体矢量的集合对于矢量的矢乘.
2. 设 N 是群 G 的阶, a 是 G 中任意元素, 证明 $a^N = e$.
3. 证明: 最低阶的非互换群是六阶群.
4. 证明: 偶数阶循环群一定有一个二阶同态像.
5. 证明: 对称元素不相交的两个点对称操作的乘积是空间对称操作.
6. 证明: 群 G 的两个元素 a, b 属于同一个子群 G' 的右陪集的充分必要条件是 $ab^{-1} \in G'$ 或 $ba^{-1} \in G'$.
7. 论证: 任何只包含第一类对称操作的点群都是完全旋转群的子群.
8. 找出置换群 S_6 中与六阶循环群同构的子群和与六阶非循环群同构的子群.
9. 置换群 S_4 中的元素分作几类? 各类中包含几个置换?
10. 八阶群 K 的生成元是 (a, b) , 生成关系是 $a^4 = b^4 = e, a^2 = b^2, aba = b$. 作出它的乘法表, 证明它与以置换 $(1234)(5678), (1537)(2846)$ 为生成元得出的置换子群同构.
11. 利用 Lagrange 定理, 找出九阶和十阶群所有可能的结构.
12. 给定群 G 的一个子群, 如何找出与它共轭的子群? 如何找出包含它的正规子群? 为什么共轭子群类不一定构成子群? 如果它构成子群就一定是正规子群? 举置换群 S_4 为例加以说明.
13. 作出置换群 S_4 的乘法表, 找出它的全部子群、共轭元素类、共轭子群类、正规子群和它的陪集以及商群.
14. 根据 D_4 群的生成元和生成关系, 作出它的乘法表, 找出共轭子群类和正规子群.
15. 根据 T_d 群的生成元和生成关系, 证明它与置换群 S_4 同构.
16. 找出 O_h, D_{3d} 群的全部子群并指出哪些子群相互共轭, 哪些子群自轭.
17. 一个分子具有旋光性能的条件是它不能与自身的镜像重合(例如人的左手或右手). 试证明: 分子具有旋光性的必要条件是它所属的点群中不包含第二类操作. 根据酒石酸和乳糖的分子结构判断, 它们有无旋光性能?
18. 从下列点群中补充或减少指定的对称元素将得到什么点群? (1) C_2 加

I , (2) C_3 加 S_6 , (3) C_{3v} 加 σ_h , (4) C_{3v} 加 I , (5) S_4 加 I , (6) D_{3d} 减 S_6 , (7) S_6 减 I , (8) T_d 加 I .

19. 假定 CuCl_4^{2-} 原来属 T_d 点群。四个 Cl 原子的标号见 20 题图 (a)。当出现以下情况时, 它所属的点群如何变化: (1) $\text{Cu}-\text{Cl}_{(1)}$ 键长缩短, (2) 键长 $\text{Cu}-\text{Cl}_{(1)}$ 和键长 $\text{Cu}-\text{Cl}_{(2)}$ 缩短同样的长度, (3) 键长 $\text{Cu}-\text{Cl}_{(1)}$ 和 $\text{Cu}-\text{Cl}_{(2)}$ 缩短不同长度, (4) $\text{Cl}_{(1)}-\text{Cl}_{(2)}$ 距离缩短, (5) $\text{Cl}_{(1)}-\text{Cl}_{(2)}$ 和 $\text{Cl}_{(3)}-\text{Cl}_{(4)}$ 间距离缩短相同长度。
20. 一个正立方体, 如果把互相错开的顶角都锯掉同样的一个小正三棱锥体, 得到的多面体属哪个点群? 如果在它的每个面上如图(b)所示刻上沟槽, 它将属于哪个点群? 如果这些沟槽都以表面的外向法线为轴旋转 θ 角 ($0 < \theta < \pi/4$), 将得到哪个点群? 如果 $\theta = 45^\circ$ 呢?

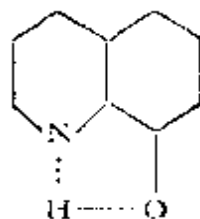


(a) CuCl_4^{2-}

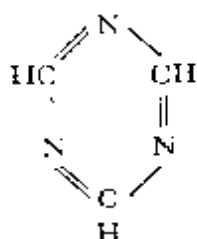


(b) 立方体

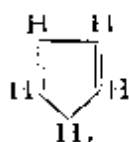
21. 画出 $\text{MA}_2\text{B}_2\text{C}_2$ 型八面体络合物的所有几何异构体构型, 并指出各种构型所属点群。如果将两个 A 原子换成一个对称的双螯配位体, 情况将如何变化?
22. 确定以下分子所属点群
- (1) 1, 3-二氯代丙二烯 $\text{HClC}=\text{C}=\text{CClH}$
 - (2) 乙二醇 $\text{HOH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{OH}$
 - (3) 8-羟基喹啉



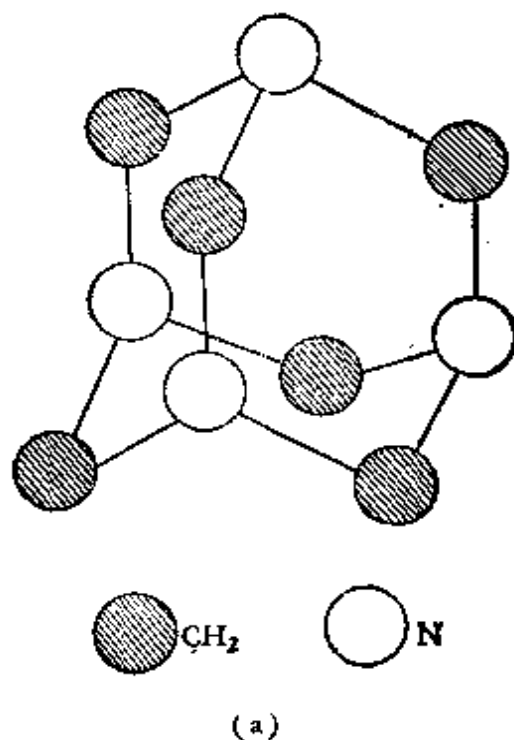
- (4) 胼 $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$
 (5) 对称三氮杂苯



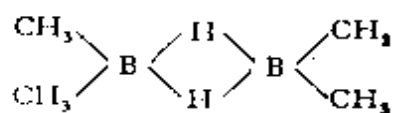
- (6) 对称三氯代苯
 (7) 六氯代苯(相邻的 $\text{C}-\text{Cl}$ 键上下交错地偏离苯环平面 12°)
 (8) 环戊二烯



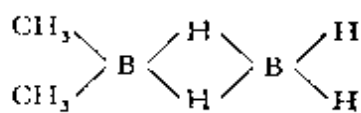
- (9) 环丁烷 C_4H_8
 (10) 六氯乙烷 C_2Cl_6
 (11) $\text{W}_2\text{Cl}_9^{3-}$ (共用一个表面的两个正八面体)
 (12) 六次甲基四胺[图(a)]



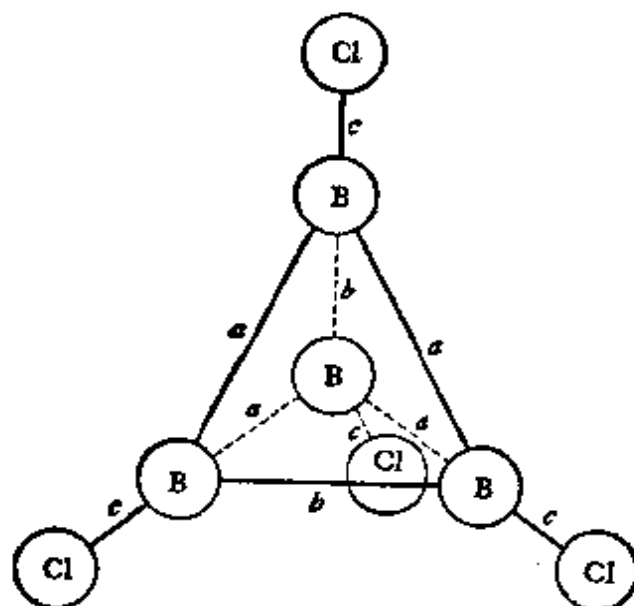
(13) 四甲基二硼烷



(14) 1,1-二甲基二硼烷

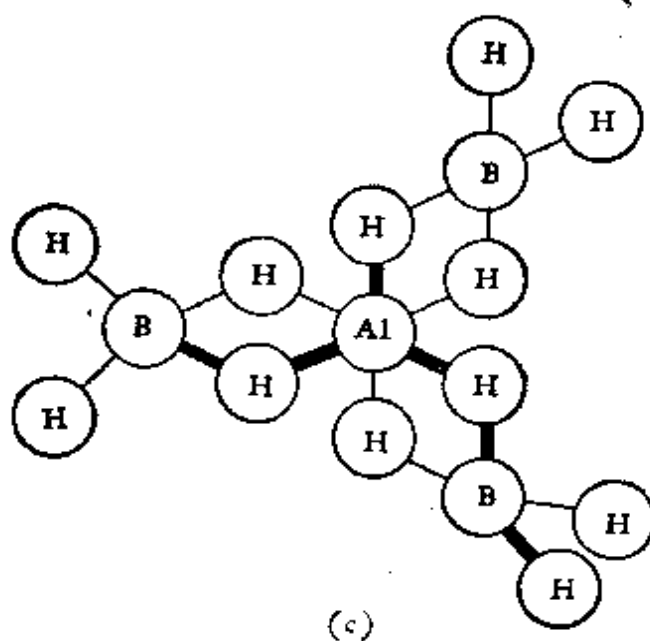


(15) B_4Cl_4 [图 (b)]



(b) 标着相同字母的键等长,下同

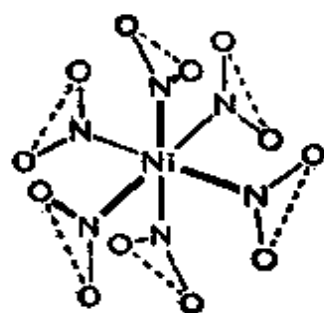
(16) $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ [图 (c)]



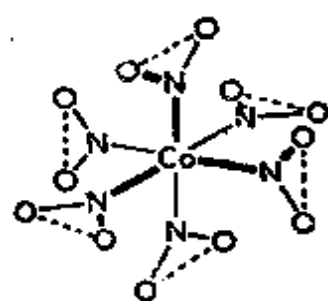
(17) $[\text{Ni}(\text{NO}_2)_6]^{4-}$ [图 (d)]

(18) $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ [图 (e)]

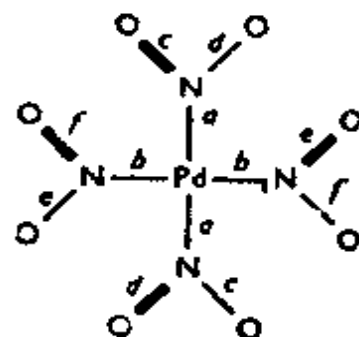
(19) $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ [图 (f)]



(d)



(e)



(f)

第八章 群表示理论

上面讨论了分子对称群，从群论的观点研究分子的几何对称性。但是对于物理和化学的问题来说，更重要的是如何通过群论把分子的几何对称性与分子的其他物理和化学性质(光谱项、振子强度、光谱选律以及化学反应性能等)联系起来。建立这一联系的桥梁是作为群论一个分支的群表示理论。所以群表示理论对于群论在物理和化学上的应用起着关键的作用。在这一章中，我们讨论有限群的表示理论。讨论以对称操作群为例进行，但得到的关于群表示的一般性结论对有限群普遍适用。

§ 8.1 对称操作的矩阵表示

1. 基矢变换和坐标变换

我们已经直观地讨论过对称操作群，研究在对称操作下物体各点位置变化的情况。在解析几何中，图形可以用代数方程表示，如果对称操作也用数学式子表示，讨论各对称操作之间的关系就方便多了。更重要的是，在量子力学中，分子的物理和化学性质都是通过数学式子表达出来的(物理量是算符的期望值)，要把分子的几何对称性与分子的其他性质联系起来，一定要将对称操作用数学式子表示出来。

进行对称操作，就是把物体各点的位置按一定规律变动。如果给物体选定一个坐标系，就是物体各点的坐标按一定规律变换。但坐标系取向改变，物体各点的坐标也要变化，因此对称操作也可以看成保持物体不动而改变坐标系。我们首先来弄清楚，当坐标系取向改变时，空间固定点 P 的坐标如何变化。

设有两个原来互相重合的坐标系 $OXYZ$ 和 $OX'Y'Z'$ (采用右手直角坐标系)，它们的基矢分别用 $(\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k})$ 和 $(\mathbf{i}', \mathbf{j}', \mathbf{k}')$ 表示。

若物体上点 P 在 $OXYZ$ 坐标系中的坐标为 (x, y, z) , 则矢径 \overline{OP} 为

$$\overline{OP} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k} = [\mathbf{i} \ \mathbf{j} \ \mathbf{k}] \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} = \mathbf{e}\mathbf{r} \quad (8.1-1)$$

式中

$$\mathbf{e} = [\mathbf{i} \ \mathbf{j} \ \mathbf{k}], \quad \mathbf{r} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

(习惯上把基矢写成行矩阵, 把坐标写成列矩阵). 令物体不动, 坐标系 $OX'Y'Z'$ 经变换 R 到达新的位置. 设点 P 在 $OX'Y'Z'$ 坐标系中的坐标为 (x', y', z') , 则在这一坐标系中矢径 \overline{OP} 为

$$\overline{OP} = x'\mathbf{i}' + y'\mathbf{j}' + z'\mathbf{k}' = [\mathbf{i}' \ \mathbf{j}' \ \mathbf{k}'] \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \mathbf{e}'\mathbf{r}' \quad (8.1-2)$$

如果基矢 $(\mathbf{i}', \mathbf{j}', \mathbf{k}')$ 在 $OXYZ$ 坐标系中的分量用矩阵 $\mathbf{D}(R)$ 表示, 即

$$\mathbf{e}' = \mathbf{e}\mathbf{D}(R) \quad (8.1-3)$$

则

$$\overline{OP} = \mathbf{e}'\mathbf{r}' = \mathbf{e}\mathbf{D}(R)\mathbf{r}' = \mathbf{e}\mathbf{r} \quad (8.1-4)$$

故

$$\mathbf{r}' = [\mathbf{D}(R)]^{-1}\mathbf{r} \quad (8.1-5)$$

(8.1-3) 式描述基矢变换的情况, (8.1-5) 式表明此时固定点坐标的变化情况. (8.1-3) 式中出现的是 $\mathbf{D}(R)$ 而 (8.1-5) 式中出现的是 $[\mathbf{D}(R)]^{-1}$, 所以说基矢与固定点的坐标是逆变的.

若令物体随 $OX'Y'Z'$ 坐标系一起作变换 R , 物体上的 P 点移到空间另一点 P' 上. 自然 P' 点在 $OX'Y'Z'$ 坐标系中的坐标还是 (x, y, z) . 设 P' 点在 $OXYZ$ 坐标系中的坐标为 (x', y', z') , 则矢径

$$\overline{OP'} = \mathbf{e}'\mathbf{r} = \mathbf{e}\mathbf{r}' \quad (8.1-6)$$

因

$$\mathbf{e}' = \mathbf{e}\mathbf{D}(R) \quad (8.1-3)$$

故

$$\overline{\mathbf{OP}'} = \mathbf{e}\mathbf{D}(R)\mathbf{r} = \mathbf{e}\mathbf{r}' \quad (8.1-7)$$

$$\mathbf{r}' = \mathbf{D}(R)\mathbf{r} \quad (8.1-8)$$

(8.1-8) 式说明, 当物体作变换 R 时, 它的一点 P 的坐标变化情况. 比较 (8.1-5) 和 (8.1-8) 可以看出, 将物体固定变动基矢与将基矢固定使物体作相反方向的变动时, 物体上各点坐标变换的情况是一样的. 矩阵 $\mathbf{D}(R)$ 完全反映了变换 R 作用的后果, 所以把 $\mathbf{D}(R)$ 称为变换 R 的矩阵表示. 把变换 R 看做算符 $\hat{\mathbf{R}}$, 可将 $\mathbf{D}(R)$ 的定义式写成

$$\hat{\mathbf{R}}\mathbf{e} = \mathbf{e}\mathbf{D}(R) \quad (8.1-9)$$

或

$$\hat{\mathbf{R}}\mathbf{r} = \mathbf{D}(R)\mathbf{r} \quad (8.1-10)$$

当旋转基矢时用定义式 (8.1-9) 而旋转物体时用定义式 (8.1-10).

看看表示点对称操作的矩阵 $\mathbf{D}(R)$ 有什么性质. 点对称操作保持任何两点间的距离不变. 设有任意两点 $Q(x, y, z)$ 和 $Q'(x', y', z')$. 矢量 $\overline{\mathbf{OQ}} - \overline{\mathbf{OQ}'}$ 的长度在 R 的作用下保持不变, 那么径矢 $\overline{\mathbf{OQ}}$ 和 $\overline{\mathbf{OQ}'}$ 在 R 作用下, 不但长度不变, 夹角也不变, 所以数量积也不变, 由

$$\overline{\mathbf{OQ}} \cdot \overline{\mathbf{OQ}'} = \hat{\mathbf{R}}(\overline{\mathbf{OQ}}) \cdot \hat{\mathbf{R}}(\overline{\mathbf{OQ}'})$$

得

$$[x \ y \ z] \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = [xyz] \mathbf{D}^T(R) \mathbf{D}(R) \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} \quad (8.1-11)$$

故

$$\mathbf{D}^T(R) \mathbf{D}(R) = \mathbf{D}(E) \quad (8.1-12)$$

$$[\mathbf{D}(R)]^{-1} = \mathbf{D}^T(R) \quad (8.1-13)$$

在 Euclid 空间中保持标积不变的变换称为正交变换, $\mathbf{D}(R)$ 是正交矩阵. 由 (8.1-12) 还可以得到

$$|\mathbf{D}^T(R) \mathbf{D}(R)| = 1$$

$$|\mathbf{D}(R)|^2 = 1$$

$$|\mathbf{D}(R)| = \pm 1 \quad (8.1-14)$$

容易论证, +1 对应于第一类点对称操作, 而 -1 对应于第二类点对称操作, 由此证明, 点对称操作只有这两种类型。

举一个具体的例子。如图 8.1-1 所示, 设坐标系 $OXYZ$ 绕 Z 轴逆时针方向转过 θ 角时基矢变成 $(\mathbf{i}', \mathbf{j}', \mathbf{k}')$, 根据 $(\mathbf{i}', \mathbf{j}', \mathbf{k}')$ 在 $(\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k})$ 上的投影关系, 可得

$$[\mathbf{i}' \mathbf{j}' \mathbf{k}'] = [\mathbf{i} \mathbf{j} \mathbf{k}] \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (8.1-15)$$

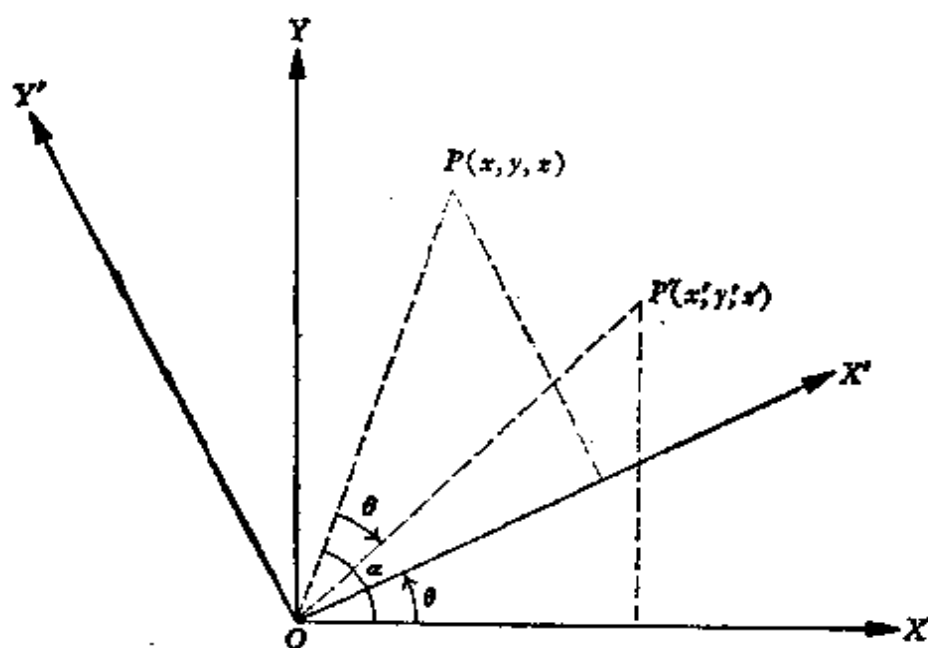


图 8.1-1 旋转物体与旋转坐标系的关系 (Z, Z' 轴垂直纸面)

设有一点 P , 在 $OXYZ$ 坐标系中的坐标为 (x, y, z) , 在 $OX'Y'Z'$ 坐标系中的坐标为 (x', y', z') , 由图 8.1-1 可见

$$x = \overline{OP} \cos \alpha \quad y = \overline{OP} \sin \alpha$$

$$x' = \overline{OP} \cos(\alpha - \theta) = x \cos \theta + y \sin \theta$$

$$y' = \overline{OP} \sin(\alpha - \theta) = -x \sin \theta + y \cos \theta \quad (8.1-16)$$

写成矩阵的形式就是

$$\begin{aligned}
 \begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \\
 &= \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}
 \end{aligned}
 \tag{8.1-17}$$

而如果径矢 \overline{OP} 顺时针方向转过 θ 角到达 $\overline{OP'}$, P' 点坐标为 (x', y', z') , 则由图 8.1-1 同样可得

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \theta & \sin \theta & 0 \\ -\sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}
 \tag{8.1-18}$$

与 (8.1-17) 式相同, 即旋转坐标系与反方向旋转物体, 坐标变换的情况一样。一般直观讨论对称操作时旋转物体较方便, 而把对称操作看成坐标变换时旋转坐标系更方便一些。下面如果不作特别说明, 那么旋转就指的是旋转物体。

2. 物体绕任意轴的旋转, Euler 角

我们来找出物体绕任意轴旋转时坐标变换的矩阵。设物体中确定一个坐标系 $OX'Y'Z'$, 基矢为 $(\mathbf{i}', \mathbf{j}', \mathbf{k}')$ 。另一个坐标系 $OXYZ$, 基矢为 $(\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k})$, 开始时两个坐标系重合, 旋转之后, $(\mathbf{i}', \mathbf{j}', \mathbf{k}')$ 在 $OXYZ$ 坐标系中的方向余弦是 $(\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z)$, (μ_x, μ_y, μ_z) , (ν_x, ν_y, ν_z) , 则旋转的矩阵表示式为

$$\hat{R}[\mathbf{i} \mathbf{j} \mathbf{k}] = [\mathbf{i}' \mathbf{j}' \mathbf{k}'] = [\mathbf{i} \mathbf{j} \mathbf{k}] \begin{bmatrix} \lambda_x & \mu_x & \nu_x \\ \lambda_y & \mu_y & \nu_y \\ \lambda_z & \mu_z & \nu_z \end{bmatrix}
 \tag{8.1-19}$$

但旋转矩阵是正交矩阵, 九个矩阵元中只有三个是独立的, 亦即只要三个参数就足以描述一个物体绕任意轴的旋转。选择哪三个参数有任意性, 比如, 可以用两个确定旋转轴的取向, 用另一个表示旋转的角度, 但更常用的办法是把绕任意轴的旋转看成三个按一

定方式旋转的乘积，分别以 α, β, γ 标示各个旋转的角度，称为 Euler 角。具体旋转方式如下。设坐标系 $OX'Y'Z'$ 的基矢 $(\mathbf{i}', \mathbf{j}', \mathbf{k}')$ 经旋转后变为 $(\mathbf{i}'', \mathbf{j}'', \mathbf{k}'')$ ， \mathbf{k}'' 在 $OXYZ$ 坐标系中的球极坐标垂直角和水平角为 (β, α) 。把 $OX'Y'Z'$ 坐标系的旋转过程设想为三步。先绕 \mathbf{k}' 旋转 α ，此时 $\mathbf{i}' \rightarrow \mathbf{i}'''$ ， $\mathbf{j}' \rightarrow \mathbf{j}'''$ ， $\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}'$ ；再绕 \mathbf{j}''' 旋转 β ，使 $\mathbf{i}''' \rightarrow \mathbf{i}''''$ ， $\mathbf{j}''' \rightarrow \mathbf{j}''$ ， $\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}''$ ；最后绕 \mathbf{k}'' 旋转 γ ，使 $\mathbf{i}'''' \rightarrow \mathbf{i}''$ ，此时自然 $\mathbf{j}'''' \rightarrow \mathbf{j}''$ ，总的结果就是 $\mathbf{i}' \rightarrow \mathbf{i}''$ ， $\mathbf{j}' \rightarrow \mathbf{j}''$ ， $\mathbf{k}' \rightarrow \mathbf{k}''$ ，见图 8.1-2。绕 \mathbf{k}' 旋转 α 的矩阵为

$$\begin{bmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

绕 \mathbf{j}''' 旋转 β 的矩阵为

$$\begin{bmatrix} \cos \beta & 0 & \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{bmatrix}$$

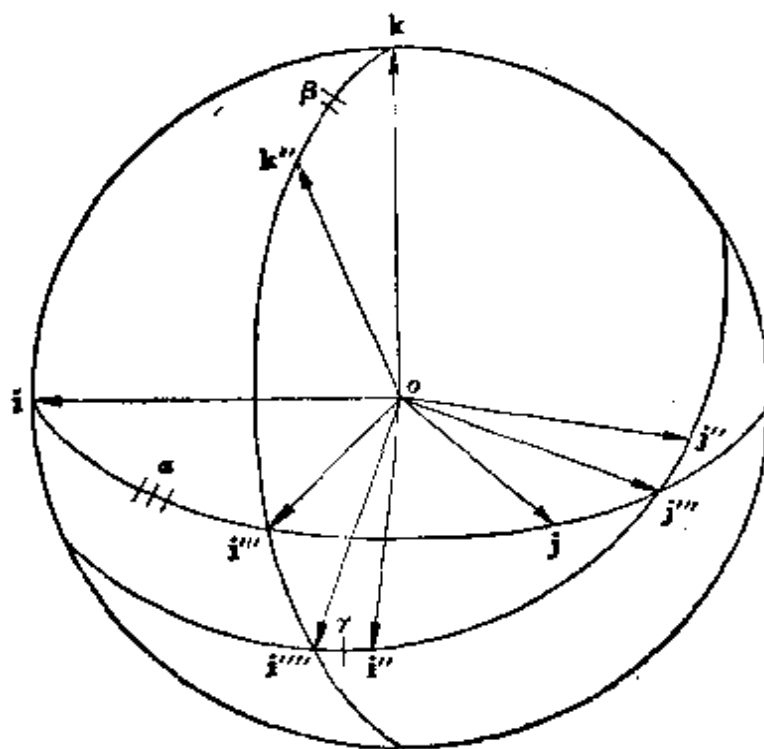


图 8.1-2 Euler 角

绕 \mathbf{k}'' 旋转 γ 的矩阵为

$$\begin{bmatrix} \cos \gamma & -\sin \gamma & 0 \\ \sin \gamma & \cos \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

所以物体绕任意轴旋转的矩阵表示式为

$$\begin{aligned} [\mathbf{i}'' \mathbf{j}'' \mathbf{k}''] &= [\mathbf{i} \mathbf{j} \mathbf{k}] \begin{bmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \\ &\times \begin{bmatrix} \cos \beta & 0 & \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \gamma & -\sin \gamma & 0 \\ \sin \gamma & \cos \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (8.1-20) \end{aligned}$$

而根据 (8.1-8) 式, 物体上任一点 $P(x, y, z)$ 旋转后在 $OXYZ$ 坐标系中的坐标 (x'', y'', z'') 为

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} x'' \\ y'' \\ z'' \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \beta & 0 & \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{bmatrix} \\ &\times \begin{bmatrix} \cos \gamma & -\sin \gamma & 0 \\ \sin \gamma & \cos \gamma & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (8.1-21) \end{aligned}$$

比如, 绕通过坐标原点与 $(1, 1, 1)$ 点的直线旋转 $\frac{2\pi}{3}$, 则 $\mathbf{i}'' = \mathbf{j}$,

$\mathbf{j}'' = \mathbf{k}$, $\mathbf{k}'' = \mathbf{i}$, 这一旋转的 Euler 角为 $\alpha = 0, \beta = \frac{\pi}{2}, \gamma = \frac{\pi}{2}$.

反之, 若将这组 Euler 角代入 (8.1-20) 式, 则得

$$\begin{aligned} [\mathbf{i}'' \mathbf{j}'' \mathbf{k}''] &= [\mathbf{i} \mathbf{j} \mathbf{k}] \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \\ &= [\mathbf{i} \mathbf{j} \mathbf{k}] \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (8.1-22) \end{aligned}$$

而物体上任一点旋转后的坐标 (x', y', z') 与旋转前的坐标 $(x, y,$

z) 的关系为

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (8.1-23)$$

所以, 当物体绕任意轴旋转时, 只要确定 Euler 角, 就可以知道基矢或坐标的变换关系。

3. 对称操作的矩阵表示

根据以上的讨论, 就容易把各种点对称操作的矩阵表示式写出来。既然点对称操作都可以由旋转和反映组合出来, 只要找出这两种操作的矩阵表示式, 其它对称操作的就容易知道。我们用上附标指明对称元素的取向, 比如 $C_n^{(x)}$, $C_n^{(xy)}$, $C_n^{(xyz)}$ 分别表示 C_n 轴为 X 轴, 通过原点和 $(1, 1, 0)$ 点的直线, 通过原点和 $(1, 1, 1)$ 点的直线; $\sigma^{(x)}$, $\sigma^{(xy)}$ 分别表示镜面的法线沿 X 轴, 沿通过原点和 $(1, 1, 0)$ 点的直线等等。

当物体绕 Z 轴逆时针方向旋转 θ 角时, 其中任一点的坐标 (x, y, z) 变为 (x', y', z') , 两者的变换关系式为

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (8.1-24)$$

根据 (8.1-10) 式, 旋转 $C(Z, \theta)$ 用矩阵

$$\mathbf{D}[C(Z, \theta)] = \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (8.1-25)$$

表示。比如 $C_4^{(z)}$ 的表示矩阵为

$$\mathbf{D}[C_4^{(z)}] = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (8.1-25')$$

同样可得, 绕 X 轴和 Y 轴旋转 θ 角的矩阵表示为

$$\mathbf{D}[C(X, \theta)] = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & -\sin \theta \\ 0 & \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \quad (8.1-26)$$

$$\mathbf{D}[C(Y, \theta)] = \begin{bmatrix} \cos \theta & 0 & \sin \theta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \theta & 0 & \cos \theta \end{bmatrix} \quad (8.1-27)$$

比如 $C_2^{(x)}$ 和 $C_2^{(y)}$ 的矩阵表示为

$$\mathbf{D}(C_2^{(x)}) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (8.1-26')$$

$$\mathbf{D}(C_2^{(y)}) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (8.1-27')$$

而根据 (8.1-22) 式可知

$$\mathbf{D}(C_3^{(xyz)}) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (8.1-28)$$

表示反映操作的矩阵容易知道, 比如

$$\mathbf{D}(\sigma^{(x)}) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{D}(\sigma^{(xy)}) = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (8.1-29)$$

容易证明, 旋转和反映操作的乘积的矩阵表示就是两个操作的表示矩阵的乘积. 例如

$$\mathbf{D}(S_n^{(z)}) = \begin{bmatrix} \cos \frac{2\pi}{n} & -\sin \frac{2\pi}{n} & 0 \\ \sin \frac{2\pi}{n} & \cos \frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} \cos \frac{2\pi}{n} & -\sin \frac{2\pi}{n} & 0 \\ \sin \frac{2\pi}{n} & \cos \frac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (8.1-30)$$

$$\mathbf{D}(S_4^{(s)}) = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (8.1-30')$$

$$\mathbf{D}(I) = \mathbf{D}(S_2) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (8.1-31)$$

我们知道，全部点群的生成元不外乎 $C_n, S_n, C_2, C_3, C_4, S_4, \sigma, I$ 等几种，上面已经把它们矩阵表示都找出来了，其它点对称操作的矩阵表示即可由适当的矩阵相乘得到。

4. 函数的变换

(1) 变换函数的定义

以上是在对称操作下空间点坐标变换的矩阵表示。在对称操作下，三维空间中定义的函数如何变换？三维空间中定义一个函数，相当于规定一个场。场是客观地存在于空间中的，在空间各点有确定的值，不随坐标系的变换而变化。但表示场的函数形式是随坐标系的变换而改变的。比如函数 $F(\mathbf{p}) = ax^2 + by^2 + cz^2$ (x, y, z 是 P 点的坐标)，如果使坐标系绕 Z 轴旋转 $\frac{\pi}{2}$ ， P 点在新坐标系中的坐标为 (x', y', z')

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

则函数形式变为

$$F'(\mathbf{p}') = ay'^2 + bx'^2 + cz'^2$$

一般说来, $F(\mathbf{p})$ 和 $F'(\mathbf{p}')$ 的形式不同(上例中若 $a \neq b$, 函数形式就改变了). 我们定义当坐标作变换 $\mathbf{p}' = \hat{\mathbf{R}}\mathbf{p}$ 时函数的变换为

$$\hat{\mathbf{R}}[F(\mathbf{p})] = F'(\mathbf{p}') = F(\hat{\mathbf{R}}^{-1}\mathbf{p}') \quad (8.1-32)$$

式中第二个等号表示函数 $F'(\mathbf{p}')$ 是将函数 $F(\mathbf{p})$ 的变量 \mathbf{p} 用 \mathbf{p}' 表达出来得到的, 一般不希望改变函数变量的记号, 所以再用 x, y, z 代替 x', y', z' , 于是有 $\hat{\mathbf{R}}[F(\mathbf{p})] = F(\hat{\mathbf{R}}^{-1}\mathbf{p})$.

自然算符 $\hat{\mathbf{R}}$ 对函数的作用也可以理解为变换场(旋转函数): 如果变换 $\hat{\mathbf{R}}$ 使 P 点 $\rightarrow P'$ 点, $\hat{\mathbf{R}}$ 作用在函数 F 上就是把函数 F 原来在 P 点的值移到 P' 点上, 记变换后的函数为 $F' = \hat{\mathbf{R}}F$, 则 F' 在 P' 点的值就是 F 在 P 点的值, 亦即若

$$\mathbf{p}' = \hat{\mathbf{R}}\mathbf{p} \quad (8.1-33)$$

则

$$F'(\mathbf{p}') = \hat{\mathbf{R}}F(\mathbf{p}') = \hat{\mathbf{R}}F(\hat{\mathbf{R}}\mathbf{p}) = F(\mathbf{p})$$

所以

$$\hat{\mathbf{R}}F(\mathbf{p}) = F(\hat{\mathbf{R}}^{-1}\mathbf{p}) \quad (8.1-34)$$

(8.1-34) 式与 (8.1-32) 式一致. 这个式子表明, 对 $F(\mathbf{p})$ 进行变换 $\hat{\mathbf{R}}$, 具体的运算就是把函数的变量 \mathbf{p} 用 $\hat{\mathbf{R}}^{-1}\mathbf{p}$ 代替. 所以不论理解为变换坐标系或变换函数, 只要变换方向相反, 结果一样.

(2) 算符的变换

以 Hamilton 算符为例

$$\hat{\mathbf{H}}(\mathbf{p})\psi(\mathbf{p}) = \varepsilon\psi(\mathbf{p}) \quad (8.1-35)$$

若进行操作 $\hat{\mathbf{R}}$, 将点 P 变到 P'

$$\mathbf{p}' = \hat{\mathbf{R}}\mathbf{p} \quad (8.1-36)$$

则

$$\hat{\mathbf{R}}[\hat{\mathbf{H}}(\mathbf{p})\psi(\mathbf{p})] = \hat{\mathbf{R}}[\varepsilon\psi(\mathbf{p})] \quad (8.1-37)$$

按定义得到

$$\hat{\mathbf{H}}(\hat{\mathbf{R}}^{-1}\mathbf{p})\psi(\hat{\mathbf{R}}^{-1}\mathbf{p}) = \varepsilon\psi(\hat{\mathbf{R}}^{-1}\mathbf{p}) \quad (8.1-38)$$

或写成

$$\hat{\mathbf{H}}'\psi' = \varepsilon\psi' \quad (8.1-38')$$

这是在变换后的坐标系中的 Schrödinger 方程.

(8.1-37) 式也可写成

$$(\hat{\mathbf{R}}\hat{\mathbf{H}}(\mathbf{p})\hat{\mathbf{R}}^{-1})(\hat{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{p})) = \varepsilon(\hat{\mathbf{R}}\psi(\mathbf{p})) \quad (8.1-39)$$

$$(\hat{\mathbf{R}}\hat{\mathbf{H}}(\mathbf{p})\hat{\mathbf{R}}^{-1})\phi' = \hat{\mathbf{H}}'\phi' = \varepsilon\phi' \quad (8.1-39')$$

故

$$\hat{\mathbf{H}}' = \hat{\mathbf{R}}\hat{\mathbf{H}}\hat{\mathbf{R}}^{-1} \quad (8.1-40)$$

一般说来, $\hat{\mathbf{H}}(\mathbf{p})$ 和 $\hat{\mathbf{H}}'(\mathbf{p})$ 的数学形式不同, 如果相同, 即

$$\hat{\mathbf{R}}\hat{\mathbf{H}}\hat{\mathbf{R}}^{-1} = \hat{\mathbf{H}}' = \hat{\mathbf{H}} \quad (8.1-41)$$

则

$$\hat{\mathbf{R}}\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}\hat{\mathbf{R}} \quad (8.1-42)$$

就说 Hamilton 量对于变换 $\hat{\mathbf{R}}$ 是不变的, 或者说 $\hat{\mathbf{H}}$ 与 $\hat{\mathbf{R}}$ 对易.

以 n 电子原子的 Schrödinger 方程为例. Hamilton 算符为

$$\hat{\mathbf{H}} = -\frac{1}{2} \sum \nabla_i^2 - \sum_i \frac{n}{r_i} + \sum_{i < j} \sum \frac{1}{r_{ij}} = \hat{\mathbf{H}}(x_i, y_i, z_i)$$

其中

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$$

$$r_{ij}^2 = (x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2 \quad (8.1-43)$$

设对 $\hat{\mathbf{H}}$ 函数进行旋转 $\hat{\mathbf{R}}(z, \alpha)$, 即

$$\begin{bmatrix} x'_i \\ y'_i \\ z'_i \end{bmatrix} = \hat{\mathbf{R}}(z, \alpha) \begin{bmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{bmatrix}$$

$$\hat{\mathbf{R}}(z, \alpha) \hat{\mathbf{H}} \hat{\mathbf{R}}^{-1}(z, \alpha) = \hat{\mathbf{H}}[\hat{\mathbf{R}}^{-1}(z, \alpha)(x_i, y_i, z_i)]$$

将 x_i, y_i, z_i 分别以

$$\begin{bmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha & 0 \\ -\sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{bmatrix}$$

来代替, 因

$$\hat{\mathbf{R}}(z, \alpha) r_i^2 \hat{\mathbf{R}}^{-1}(z, \alpha) = (x_i \cos \alpha + y_i \sin \alpha)^2 + (-x_i \sin \alpha + y_i \cos \alpha)^2 + z_i^2 = r_i^2$$

$$\hat{\mathbf{R}}(z, \alpha) r_{ij}^2 \hat{\mathbf{R}}^{-1}(z, \alpha) = r_{ij}^2$$

$$\hat{\mathbf{R}}(z, \alpha) \nabla_i^2 \hat{\mathbf{R}}^{-1}(z, \alpha) = \nabla_i^2$$

所以

$$\hat{\mathbf{R}}(z, \alpha) \hat{\mathbf{H}}(x_i, y_i, z_i) \hat{\mathbf{R}}^{-1}(z, \alpha) = \hat{\mathbf{H}}(x_i, y_i, z_i) \quad (8.1-44)$$

亦即原子的 Hamilton 算符对于绕 z 轴的旋转不变。同样可以证明, \hat{H} 对绕任意轴的旋转或对任意镜面进行的反映都是不变的。

又如, 含有 n 个电子的三原子分子 (图 8.1-3) 的 Hamilton 量为 (Z 是各个原子的核电荷)

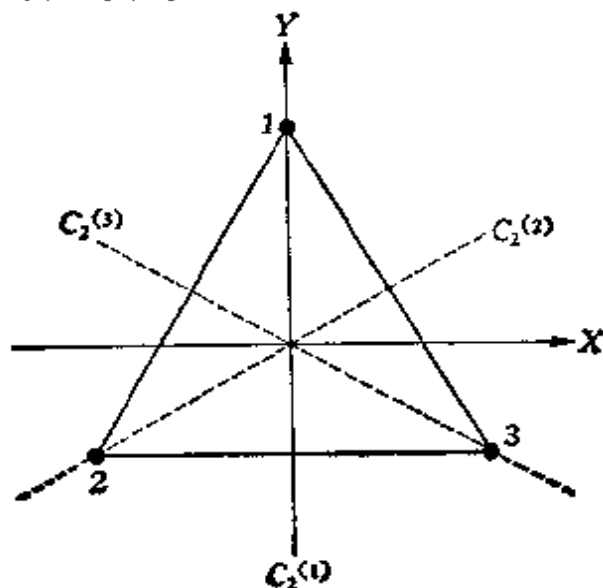


图 8.1-3 属于 D_{3h} 点群的三原子分子 (C_3 轴垂直纸面)

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \left[\frac{Z}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_1|} + \frac{Z}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_2|} \right. \\ & \left. + \frac{Z}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_3|} \right] + \sum_i^n \sum_j^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{i>j}^3 \sum_{i>j}^3 \frac{Z^2}{R_{ij}} \end{aligned} \quad (8.1-45)$$

式中 $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3$ 为原子核的位置矢量。若使分子绕 z 轴作任意角度的旋转 $\hat{R}(z, \alpha)$, Hamilton 量不能保持不变, 但如果是对称操作, 例如绕 z 轴旋转 $\frac{2\pi}{3}$, 则因 $\hat{R}\left(z, \frac{2\pi}{3}\right)|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_1|\hat{R}^{-1}\left(z, \frac{2\pi}{3}\right) = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_2|$, $\hat{R}\left(z, \frac{2\pi}{3}\right)|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_2|\hat{R}^{-1}\left(z, \frac{2\pi}{3}\right) = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_3|$, $\hat{R}\left(z, \frac{2\pi}{3}\right)|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_3|\hat{R}^{-1}\left(z, \frac{2\pi}{3}\right) = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_1|$, 其它几项上面已经证明对旋转是

不变的,所以

$$\hat{R}\left(z, \frac{2\pi}{3}\right) \hat{H} \hat{R}^{-1}\left(z, \frac{2\pi}{3}\right) = \hat{C}_3 \hat{H} \hat{C}_3^{-1} = \hat{H} \quad (8.1-46)$$

这个分子属 D_{3h} 点群,容易验证,对于 D_{3h} 的每个操作,Hamilton 量都是不变的,不属于 D_{3h} 的操作,就不能保持 Hamilton 量不变,所以,从量子力学的角度去看分子的对称性,可以说对一个分子的对称操作,就是使该分子的 Hamilton 算符不变的坐标变换,相当于一个保持 Hamilton 量不变的线性算符的作用,显然这种坐标变换或线性算符的全体集合构成群,因为,如果算符 \hat{F} 保持 \hat{H} 不变, \hat{S} 也保持 \hat{H} 不变,则 $\hat{F}\hat{S}$ 显然还保持 \hat{H} 不变,恒等算符和逆算符是存在的. 使 Hamilton 量不变的算符群称为 Schrödinger 方程群,由上面的讨论可知,分子所属对称群和它的一个子群同构.

(3) 波函数的变换

按定义,波函数在对称操作下的变换为

$$\hat{R}\psi(\mathbf{r}) = \psi(\hat{R}^{-1}\mathbf{r}) \quad (8.1-47)$$

比如,考虑 d_{xy} 轨道在 D_3 群的几个对称操作下的变换. 由于 r 是旋转不变的,只须考虑与方向有关部分就行了,即取 $\psi = xy$. 当坐标系按图 8.1-3 确定后, D_3 的几个对称操作的矩阵表示为

$$\mathbf{D}(E) = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \mathbf{D}(C_3) = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{D}(C_3^2) = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad \mathbf{D}(C_2^{(1)}) = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{D}(C_2^{(2)}) &= \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \\
\mathbf{D}(C_2^{(3)}) &= \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (8.1-48)
\end{aligned}$$

因此

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{E}}\phi &= \phi = xy \\
\hat{\mathbf{C}}_3\phi &= \left(-\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y\right)\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y\right) \\
&= \frac{\sqrt{3}}{4}(x^2 - y^2) - \frac{2}{4}xy \\
\hat{\mathbf{C}}_3^2\phi &= \left(-\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y\right)\left(\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y\right) \\
&= -\frac{\sqrt{3}}{4}(x^2 - y^2) - \frac{2}{4}xy \\
\hat{\mathbf{C}}_2^{(1)}\phi &= (-x)y = -xy \\
\hat{\mathbf{C}}_2^{(2)}\phi &= \left(\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y\right)\left(\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y\right) \\
&= \frac{\sqrt{3}}{4}(x^2 - y^2) + \frac{2}{4}xy \\
\mathbf{C}_2^{(3)}\phi &= \left(\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y\right)\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y\right) \\
&= -\frac{\sqrt{3}}{4}(x^2 - y^2) + \frac{2}{4}xy \quad (8.1-49)
\end{aligned}$$

但是,在量子力学中把一个波函数看作是函数空间中的一个矢量. 如何把真实三维空间中的对称操作与函数空间中的变换联系起来呢? 这就要弄清楚,在对称操作变换空间点的坐标时,函数空间中的函数是如何变换的,也就是要找出对称操作在函数空间中的对应线性算符及其矩阵表示. 比如,考虑以 $(x^2, y^2, 2xy)$ 为基函数的函数空间,容易算出, x^2 和 y^2 在 D_3 的各个对称操作作用下的变换关系

$$\begin{aligned}\hat{E}x^2 &= x^2 \\ \hat{C}_3x^2 &= \left(-\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y\right)^2 \\ &= \frac{1}{4}x^2 + \frac{3}{4}y^2 - \frac{\sqrt{3}}{4}(2xy) \\ \hat{C}_3^2x^2 &= \left(-\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y\right)^2 \\ &= \frac{1}{4}x^2 + \frac{3}{4}y^2 + \frac{\sqrt{3}}{4}(2xy) \\ \hat{C}_2^{(1)}x^2 &= x^2 \\ \hat{C}_2^{(2)}x^2 &= \left(\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y\right)^2 \\ &= \frac{1}{4}x^2 + \frac{3}{4}y^2 + \frac{\sqrt{3}}{4}(2xy) \\ \hat{C}_2^{(3)}x^2 &= \left(\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y\right)^2 \\ &= \frac{1}{4}x^2 + \frac{3}{4}y^2 - \frac{\sqrt{3}}{4}(2xy) \\ \hat{E}y^2 &= y^2 \\ \hat{C}_3y^2 &= \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y\right)^2 \\ &= \frac{3}{4}x^2 + \frac{1}{4}y^2 + \frac{\sqrt{3}}{4}(2xy)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{C}_3^2 y^2 &= \left(\frac{\sqrt{3}}{2} x - \frac{1}{2} y \right)^2 \\
&= \frac{3}{4} x^2 + \frac{1}{4} y^2 - \frac{\sqrt{3}}{4} (2xy) \\
\hat{\mathbf{C}}_2^{(1)} y^2 &= y^2 \\
\hat{\mathbf{C}}_2^{(2)} y^2 &= \left(\frac{\sqrt{3}}{2} x - \frac{1}{2} y \right)^2 \\
&= \frac{3}{4} x^2 + \frac{1}{4} y^2 - \frac{\sqrt{3}}{4} (2xy) \\
\hat{\mathbf{C}}_2^{(3)} y^2 &= \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} x - \frac{1}{2} y \right)^2 \\
&= \frac{3}{4} x^2 + \frac{1}{4} y^2 + \frac{\sqrt{3}}{4} (2xy) \quad (8.1-50)
\end{aligned}$$

由此得到 D_3 群的各个对称操作在函数空间 $(x^2, y^2, 2xy)$ 中的矩阵表示式为

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{E}}[x^2, y^2, 2xy] &= [x^2, y^2, 2xy] \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \\
\mathbf{C}_3[x^2, y^2, 2xy] &= [x^2, y^2, 2xy] \begin{bmatrix} \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{2}{4} \end{bmatrix} \\
\hat{\mathbf{C}}_3^2[x^2, y^2, 2xy] &= [x^2, y^2, 2xy] \begin{bmatrix} \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{2}{4} \end{bmatrix}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{C}}_2^{(1)}[x^2, y^2, 2xy] &= [x^2, y^2, 2xy] \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \\
\hat{\mathbf{C}}_2^{(2)}[x^2, y^2, 2xy] &= [x^2, y^2, 2xy] \begin{bmatrix} \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{2}{4} \end{bmatrix} \\
\hat{\mathbf{C}}_2^{(3)}[x^2, y^2, 2xy] &= [x^2, y^2, 2xy] \begin{bmatrix} \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{3}{4} & \frac{1}{4} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{4} & -\frac{\sqrt{3}}{4} & \frac{2}{4} \end{bmatrix}
\end{aligned}
\tag{8.1-51}$$

仿此,可以得到在 $(x^2 + y^2)$ 函数空间中的矩阵表示为

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{E}}[x^2 + y^2] &= [x^2 + y^2][1] \\
\hat{\mathbf{C}}_3[x^2 + y^2] &= [x^2 + y^2][1] \\
\hat{\mathbf{C}}_3^2[x^2 + y^2] &= [x^2 + y^2][1] \\
\mathbf{C}_2^{(1)}[x^2 + y^2] &= [x^2 + y^2][1] \\
\hat{\mathbf{C}}_2^{(2)}[x^2 + y^2] &= [x^2 + y^2][1] \\
\mathbf{C}_2^{(3)}[x^2 + y^2] &= [x^2 + y^2][1]
\end{aligned}
\tag{8.1-52}$$

如果函数空间的基函数为 $[x^2 - y^2, 2xy]$, 则 D_3 群的各个操作的矩阵表示为

$$\hat{\mathbf{E}}[x^2 - y^2, 2xy] = [x^2 - y^2, 2xy] \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\hat{\mathbf{C}}_3[x^2 - y^2, 2xy] = [x^2 - y^2, 2xy] \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$\hat{\mathbf{C}}_3^2[x^2 - y^2, 2xy] = [x^2 - y^2, 2xy] \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$\hat{\mathbf{C}}_2^{(D)}[x^2 - y^2, 2xy] = [x^2 - y^2, 2xy] \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$C_2^{(2)}[x^2 - y^2, 2xy] = [x^2 - y^2, 2xy] \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$C_2^{(3)}[x^2 - y^2, 2xy] = [x^2 - y^2, 2xy] \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

(8.1-53)

设有任意函数 ϕ , 在 D_3 群各对称操作的作用下可以得到六个新的函数 $\hat{\mathbf{E}}\phi$, $\hat{\mathbf{C}}_3\phi$, $\hat{\mathbf{C}}_3^2\phi$, $\hat{\mathbf{C}}_2^{(1)}\phi$, $\hat{\mathbf{C}}_2^{(2)}\phi$, $\hat{\mathbf{C}}_2^{(3)}\phi$, 假定它们是线性独立的, 在这六个函数张成的函数空间中, D_3 各对称操作的矩阵表示式为 (把行矩阵 $[\hat{\mathbf{E}}\phi, \hat{\mathbf{C}}_3\phi, \hat{\mathbf{C}}_3^2\phi, \hat{\mathbf{C}}_2^{(1)}\phi, \hat{\mathbf{C}}_2^{(2)}\phi, \hat{\mathbf{C}}_2^{(3)}\phi]$ 记作 $[X]$)

$$\hat{\mathbf{E}}[X] = [X] \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{C}_3[X] = [X] \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{C}_3^2[X] = [X] \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{C}_3^{(1)}[X] = [X] \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\hat{\mathbf{C}}_3^{(2)}[X] = [X] \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{C}_3^{(2)}[X] = [X] \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

(8.1-54)

事实上,因为 ϕ 是任意函数,所以这些表示矩阵与 ϕ 并无关系,它反映了各个对称操作间的乘法关系.

所以群的对称操作在函数空间中的变换关系也可以用矩阵表示出来. 这些表示矩阵随函数空间之不同而异,有时各个对称操作的表示矩阵都不相同[例如(8.1-53)式],有时则可能有几个对称操作对应于同一个矩阵[比如(8.1-52)式]. 把在函数空间 $[\Phi] = [\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n]$ 中对应于操作 T 的算符记作 \hat{T} ,其表示矩阵记作 $\mathbf{D}(T)$,则在对称操作的作用下基函数的变换关系式为

$$\mathbf{T}[\Phi] = [\Phi]\mathbf{D}(T)$$

或者

$$\mathbf{T}\phi_i = \sum_j \phi_j D_{ji}(T) \quad (8.1-55)$$

§ 8.2 群的表示

1. 群表示的定义

如上所述,群 G 的对称操作 A 对应于一个线性算符 \mathbf{A} ,在基函数确定以后,可以用算符的相应矩阵 $\mathbf{D}(A)$ 表示出来,这些矩阵与对称操作满足相同的乘法关系,即若 $AB=C$,则 $\mathbf{D}(A)\mathbf{D}(B) = \mathbf{D}(C)$,所以它们构成矩阵群 $D(G)$, $D(G)$ 是 G 的一个同态映像(因为可能有几个对称操作对应于同一个矩阵).

我们把这一事实抽象化,得出群的表示的定义: 设 n 维空间 L 中算符 $\{\mathbf{D}(R), \mathbf{D}(S), \dots\}$ 构成群 $\mathbf{D}(G)$,如果 $\mathbf{D}(G)$ 是群 G 的一个同态映像,即若 R 和 S 是群 G 的元素, $\mathbf{D}(RS) = \mathbf{D}(R)\mathbf{D}(S)$, $\mathbf{D}(R^{-1}) = [\mathbf{D}(R)]^{-1}$, $\mathbf{D}(E) = \hat{\mathbf{E}}$,则说群 $\mathbf{D}(G)$ 是群 G 在空间 L 中的一个 n 维算符表示. 由线性算符构成的表示称为线性表示(下面不特别说明时都是指线性表示). 如果在 n 维空间 L 中选定一套基函数,则表示 $\hat{\mathbf{D}}(G)$ 中的线性算符可以用 $n \times n$ 矩阵表示出来. 这些矩阵也构成群,它是群 G 的一个矩阵表示. 显然这些矩阵都是非奇异的,存在逆矩阵,并且

$$D_{ij}^{(\mu)}(E) = \delta_{ij}, \quad D_{ij}^{(\mu)}(RS) = \sum_k D_{ik}^{(\mu)}(R)D_{kj}^{(\mu)}(S)$$

由于算符与其表示矩阵有对应关系,可以不必严格区分,统称为群的表示。下面我们用 $D^{(\mu)}(G)$ 代表群 G 的第 μ 个表示,而用 $\mathbf{D}^{(\mu)}(R)$ 代表群 G 第 μ 个表示中对应于元素 R 的矩阵。由实矩阵构成的表示称为实表示,由复矩阵构成的表示称为复表示,取共轭就得到复共轭表示。由酉矩阵构成的表示称酉表示。表示矩阵与一组基函数联系,所以把这些基函数称为表示的基(函数),或这些函数属于该表示,或者说按该表示变换。一般都选用正交基。

在特殊情况下,矩阵群 $D(G)$ 与群 G 同构, $D(G)$ 就是群 G 的一个如实表示。一般说来, $D(G)$ 是 G 的同态映像,不是如实表示。根据同态定理,群 G 的任何一个同态映像都和它的一个商群同构,所以群 G 的任何表示都一定是它的一个商群的如实表示。群 G 的一个陪集映入商群的一个元素中,所以只要找到群 G 的商群的一个如实表示,也就知道群 G 的一个表示,其中群 G 一个陪集的每个元素都对应于同一矩阵。商群的单位元素在群 G 中的原像是它的一个正规子群。任何群都有一个与其本身重合的正规子群,所以也一定有一个一阶的商群。与这个商群同构的表示叫做恒等表示,群 G 的全部元素都映入一个单位矩阵 $\mathbf{D}(E)$ 中。

以上面的 D_3 点群为例。表示三维空间对称操作的六个矩阵 [(8.1-48) 式] 就是 D_3 群的一个三维矩阵表示,称为矢量表示,因为它的矩阵描述三维空间中的矢量在对称操作下的变换情况。六个一维单位矩阵是 D_3 群的一个恒等表示,基函数是 $(x^2 + y^2)$ 。六个 2×2 矩阵 [(8.1-53) 式] 是 D_3 的一个二维表示,基函数为 $\{x^2 - y^2, 2xy\}$ 。六个 3×3 矩阵 [(8.1-51) 式] 是它的一个三维表示。基函数为 $\{x^2, y^2, 2xy\}$, 后两者是如实表示。 6×6 矩阵 [(8.1-54) 式] 构成的群也是 D_3 的一个表示,这个表示的特点是,决定矩阵形式的只是 D_3 的乘法表。因为 ϕ 是任意函数,我们可以把它去掉,而把群 D_3 的六个元素看作这个六维表示的基。以群的元素本身作为基的表示称为正规表示。

群表示论要讨论的问题就是找出群的所有表示并研究它们的性质, 但一个群的表示有无限多个, 要想法缩小问题的范围。为此需要引入群表示的等价性与可约性概念。

2. 等价表示和特征标

变换表示的基函数, 令 $\phi' = \hat{C}\phi = \phi C$, C 为非奇异矩阵, 则表示矩阵也要变化, 即

$$\begin{aligned}\hat{R}\phi' &= \hat{R}\phi C = \phi D(R)C = \phi CC^{-1}D(R)C \\ &= \phi' D'(R) \\ D'(R) &= C^{-1}D(R)C\end{aligned}\quad (8.2-1)$$

$D'(R)$ 也是群 G 的一个表示, 因为

$$D'(R) = C^{-1}D(R)C, \quad D'(S) = C^{-1}D(S)C \quad (8.2-2)$$

则

$$\begin{aligned}D'(R)D'(S) &= C^{-1}D(R)CC^{-1}D(S)C \\ &= C^{-1}D(R)D(S)C \\ &= C^{-1}D(RS)C \\ &= D'(RS)\end{aligned}\quad (8.2-3)$$

把 $D(G)$ 和 $D'(G)$ 称为等价表示。显然, 和一个表示等价的表示有无限多个。所有等价于一个表示的诸表示相互等价, 因此可以把群 G 的表示分解为相互等价的表示类。所有等价表示本质上是相同的, 尽管矩阵的形式不同, 因为可以认为它们反映出同一函数空间中相同算符的作用, 只不过是基函数的选择不同。因此, 只需要研究不等价的表示。

互相等价的表示有什么共同特征呢? 我们知道, 矩阵的迹对于相似变换不变

$$\begin{aligned}\sum_i (C^{-1}D(R)C)_{ii} &= \sum_{ikl} C_{ik}^{-1}D_{kl}(R)C_{li} \\ &= \sum_{ikl} C_{li}C_{ik}^{-1}D_{kl}(R) = \sum_{ik} \delta_{ik}D_{kl}(R) \\ &= \sum_l D_{ll}(R)\end{aligned}\quad (8.2-4)$$

即等价表示的各对应矩阵有相同的迹。我们把

$$\sum_i D_{ii}(R) = \chi(R)$$

叫做表示 $D(G)$ 中元素 R 的特征标。显然，同一共轭类元素的特征标相同。特征标不随基函数的选择而变化，可以用对应于群 G 各共轭元素类的特征标组来标志表示。

可以证明，有限群的表示都等价于一个酉表示。设有表示 $D(G)$ ，能否通过变换 \mathbf{T} ，使得变换后的表示 $\bar{\mathbf{D}}(R) = \mathbf{T}^{-1}\mathbf{D}(R)\mathbf{T}$ 是酉表示？只要找出 \mathbf{T} 来，这个命题就得到证明了。作矩阵

$$\mathbf{M} = \sum_R \mathbf{D}^H(R)\mathbf{D}(R) \quad (8.2-5)$$

对 R 的求和遍及群 G ， \mathbf{M} 具有以下性质：

$$\begin{aligned} \mathbf{D}^H(R)\mathbf{M}\mathbf{D}(R) &= \sum_S \mathbf{D}^H(R)\mathbf{D}^H(S)\mathbf{D}(S)\mathbf{D}(R) \\ &= \sum_S \mathbf{D}^H(SR)\mathbf{D}(SR) = \mathbf{M} \end{aligned} \quad (8.2-6)$$

\mathbf{M} 是 Hermite 矩阵

$$\mathbf{M}^H = \sum_R [\mathbf{D}^H(R)\mathbf{D}(R)]^H = \sum_R \mathbf{D}^H(R)\mathbf{D}(R) = \mathbf{M} \quad (8.2-7)$$

并且是正定的，因为对于任意的矢量 $\mathbf{r}(\mathbf{r} \neq 0)$ ，则

$$\begin{aligned} \mathbf{r}^H \mathbf{M} \mathbf{r} &= \sum_R \mathbf{r}^H \mathbf{D}^H(R)\mathbf{D}(R)\mathbf{r} \\ &= \sum_R [\mathbf{D}(R)\mathbf{r}]^H [\mathbf{D}(R)\mathbf{r}] > 0 \end{aligned} \quad (8.2-8)$$

因为平方模之和总大于零，于是 \mathbf{M} 可以开平方，令

$$\mathbf{M} = \mathbf{L}^H \mathbf{L} \quad (8.2-9)$$

$$\bar{\mathbf{D}}(R) = \mathbf{L}\mathbf{D}(R)\mathbf{L}^{-1} \quad (8.2-10)$$

则

$$\begin{aligned} \bar{\mathbf{D}}^H(R)\bar{\mathbf{D}}(R) &= (\mathbf{L}^H)^{-1}\mathbf{D}^H(R)\mathbf{L}^H\mathbf{L}\mathbf{D}(R)\mathbf{L}^{-1} \\ &= (\mathbf{L}^H)^{-1}\mathbf{D}^H(R)\mathbf{M}\mathbf{D}(R)\mathbf{L}^{-1} \\ &= (\mathbf{L}^H)^{-1}\mathbf{M}\mathbf{L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= (\mathbf{L}^H)^{-1} \mathbf{L}^H \mathbf{L} \mathbf{L}^{-1} \\
&= \mathbf{D}(E)
\end{aligned} \tag{8.2-11}$$

\mathbf{L} 是非奇异矩阵, 令 $\mathbf{L} = \mathbf{T}^{-1}$ 就可以了.

还可以证明, 任意两个等价的酉表示一定可以通过酉变换联系起来: 如果 $\bar{\mathbf{D}}(R) = \mathbf{T}^{-1} \mathbf{D}(R) \mathbf{T}$ (\mathbf{T} 不一定是酉矩阵), 总可以找到酉矩阵 \mathbf{U} , 使得 $\bar{\mathbf{D}}(R) = \mathbf{U}^H \mathbf{D}(R) \mathbf{U}$. 为此只需要证明能找到矩阵 \mathbf{N} , 使得 $\mathbf{N}^{-1} \mathbf{D}(R) \mathbf{N} = \mathbf{D}(R)$, 并且 $\mathbf{N} \mathbf{T}$ 是酉矩阵就行了, 此时

$$\begin{aligned}
\bar{\mathbf{D}}(R) &= \mathbf{T}^{-1} \mathbf{D}(R) \mathbf{T} = \mathbf{T}^{-1} \mathbf{N}^{-1} \mathbf{D}(R) \mathbf{N} \mathbf{T} \\
&= \mathbf{U}^H \mathbf{D}(R) \mathbf{U}
\end{aligned} \tag{8.2-12}$$

容易看出, $\mathbf{T} \mathbf{T}^H$ 与 $\mathbf{D}(R)$ 可对易, 因

$$\mathbf{T} \bar{\mathbf{D}}(R) = \mathbf{D}(R) \mathbf{T} \tag{8.2-13}$$

两边转置并取复数共轭, 得

$$\bar{\mathbf{D}}^H(R) \mathbf{T}^H = \mathbf{T}^H \mathbf{D}^H(R) \tag{8.2-14}$$

但 $\bar{\mathbf{D}}^H(R)$ 和 $\mathbf{D}(R)$ 是酉矩阵, 故

$$\bar{\mathbf{D}}(R^{-1}) \mathbf{T}^H = \mathbf{T}^H \mathbf{D}(R^{-1}) \tag{8.2-15}$$

R 可以代表群中任意元素, 用 R 代替 R^{-1} , 上式仍成立

$$\bar{\mathbf{D}}(R) \mathbf{T}^H = \mathbf{T}^H \mathbf{D}(R) \tag{8.2-16}$$

即

$$\begin{aligned}
\mathbf{T}^{-1} \mathbf{D}(R) \mathbf{T} \mathbf{T}^H &= \mathbf{T}^H \mathbf{D}(R) \\
\mathbf{D}(R) \mathbf{T} \mathbf{T}^H &= \mathbf{T} \mathbf{T}^H \mathbf{D}(R)
\end{aligned} \tag{8.2-17}$$

$\mathbf{T} \mathbf{T}^H$ 虽与 $\mathbf{D}(R)$ 对易, 但还不是要求的 \mathbf{N} , 因为要使 $\mathbf{N} \mathbf{T}$ 是酉矩阵, 就要

$$\mathbf{T}^H \mathbf{N}^H \mathbf{N} \mathbf{T} = \mathbf{D}(E) \tag{8.2-18}$$

$$\mathbf{N}^H \mathbf{N} = (\mathbf{T} \mathbf{T}^H)^{-1} \tag{8.2-19}$$

$\mathbf{T} \mathbf{T}^H$ 是 Hermite 矩阵, 而且是正定的, 所以可以通过酉变换 \mathbf{V} , 使 $\mathbf{T} \mathbf{T}^H$ 变为对角矩阵 \mathbf{B} , 且 \mathbf{B} 的每个矩阵元都是正数, 可以开平方,

$$\mathbf{V}^{-1} \mathbf{T} \mathbf{T}^H \mathbf{V} = \mathbf{B} \quad \mathbf{T} \mathbf{T}^H = \mathbf{V} \mathbf{B} \mathbf{V}^{-1} \tag{8.2-20}$$

令

$$\mathbf{N} = \mathbf{V} \mathbf{B}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{V}^{-1} \tag{8.2-21}$$

\mathbf{N} 就是所求的矩阵了. 因为

$$\begin{aligned}\mathbf{D}(R)\mathbf{V}\mathbf{B}\mathbf{V}^{-1} &= \mathbf{V}\mathbf{B}\mathbf{V}^{-1}\mathbf{D}(R) \\ \mathbf{V}^{-1}\mathbf{D}(R)\mathbf{V}\mathbf{B} &= \mathbf{B}\mathbf{V}^{-1}\mathbf{D}(R)\mathbf{V}\end{aligned}\quad (8.2-22)$$

\mathbf{B} 与 $\mathbf{V}^{-1}\mathbf{D}(R)\mathbf{V}$ 可对易, 因此, 如果 \mathbf{B} 的对角元 $B_{ii} \neq B_{jj}$, 则 $\mathbf{V}^{-1}\mathbf{D}(R)\mathbf{V}$ 中的元素 $(\mathbf{V}^{-1}\mathbf{D}(R)\mathbf{V})_{ij}$ 以及 $(\mathbf{V}^{-1}\mathbf{D}(R)\mathbf{V})_{ji}$ 一定等于零. 所以矩阵 $(\mathbf{V}^{-1}\mathbf{D}(R)\mathbf{V})$ 与 $\mathbf{B}^{-\frac{1}{2}}$ 也可以对易, 因为 $\mathbf{B}^{-\frac{1}{2}}$ 中不等的对角元对应于 \mathbf{B} 中不等的对角元. 于是

$$\mathbf{V}^{-1}\mathbf{D}(R)\mathbf{V}\mathbf{B}^{-\frac{1}{2}} = \mathbf{B}^{-\frac{1}{2}}\mathbf{V}^{-1}\mathbf{D}(R)\mathbf{V} \quad (8.2-23)$$

$$\mathbf{D}(R)\mathbf{V}\mathbf{B}^{-\frac{1}{2}}\mathbf{V}^{-1} = \mathbf{V}\mathbf{B}^{-\frac{1}{2}}\mathbf{V}^{-1}\mathbf{D}(R) \quad (8.2-24)$$

$$\mathbf{D}(R)\mathbf{N} = \mathbf{N}\mathbf{D}(R) \quad (8.2-25)$$

$$\begin{aligned}(\mathbf{N}\mathbf{T})^H(\mathbf{N}\mathbf{T}) &= (\mathbf{V}\mathbf{B}^{-\frac{1}{2}}\mathbf{V}^{-1}\mathbf{T})^H(\mathbf{V}\mathbf{B}^{-\frac{1}{2}}\mathbf{V}^{-1}\mathbf{T}) \\ &= \mathbf{T}^H\mathbf{V}\mathbf{B}^{-\frac{1}{2}}\mathbf{V}^H\mathbf{V}\mathbf{B}^{-\frac{1}{2}}\mathbf{V}^{-1}\mathbf{T} \\ &= \mathbf{T}^H\mathbf{V}\mathbf{B}^{-1}\mathbf{V}^{-1}\mathbf{T} \\ &= \mathbf{T}^H(\mathbf{T}\mathbf{T}^H)^{-1}\mathbf{T} \\ &= \mathbf{T}^H(\mathbf{T}^H)^{-1}\mathbf{T}^{-1}\mathbf{T} \\ &= \mathbf{D}(E)\end{aligned}\quad (8.2-26)$$

这样一来, 我们就把研究有限群的表示问题进一步缩小为只研究不等价的酉表示以及它们的酉变换问题.

3. 可约表示和不可约表示, 不变子空间

如果表示 $\mathbf{D}'(G)$ 有一个等价表示 $\mathbf{D}(G)$, 它的每一个矩阵都是具有相同分块结构的准对角矩阵

$$\begin{bmatrix} \mathbf{D}^{(1)}(R) & & 0 \\ & \mathbf{D}^{(2)}(R) & \\ 0 & & \ddots \\ & & & \mathbf{D}^{(k)}(R) \end{bmatrix} \quad (8.2-27)$$

其中 $\mathbf{D}^{(1)}(R)$ 是 $n_1 \times n_1$ 矩阵, $\mathbf{D}^{(2)}(R)$ 是 $n_2 \times n_2$ 矩阵, \dots , 就说表示 $\mathbf{D}'(G)$ 是完全可约的. 每个 $\mathbf{D}^{(i)}(R)$ 矩阵也构成群 G 的一个表示, 因为若 $\mathbf{D}(R)$ 和 $\mathbf{D}(S)$ 都具有这种分块形式, 根据分块矩阵的运算规则, 可知 $\mathbf{D}(RS)$ 也有同一分块形式

$$\begin{aligned}
\mathbf{D}(RS) &= \widehat{\mathbf{D}}(R)\mathbf{D}(S) \\
&= \begin{bmatrix} \mathbf{D}^{(1)}(R)\mathbf{D}^{(1)}(S) & & 0 \\ & \mathbf{D}^{(2)}(R)\mathbf{D}^{(2)}(S) & \\ 0 & & \ddots & \mathbf{D}^{(k)}(R)\mathbf{D}^{(k)}(S) \end{bmatrix} \\
&= \begin{bmatrix} \mathbf{D}^{(1)}(RS) & & 0 \\ & \mathbf{D}^{(2)}(RS) & \\ 0 & & \ddots & \mathbf{D}^{(k)}(RS) \end{bmatrix} \quad (8.2-28)
\end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned}
\mathbf{D}^{(1)}(RS) &= \mathbf{D}^{(1)}(R)\mathbf{D}^{(1)}(S) \\
\mathbf{D}^{(2)}(RS) &= \mathbf{D}^{(2)}(R)\mathbf{D}^{(2)}(S) \\
&\dots \quad (8.2-29)
\end{aligned}$$

即各个矩阵块都是群 G 的表示。

如果表示 $D''(G)$ 没有任何一个等价表示具有以上性质, 就说 $D''(G)$ 是不可约的。如果(8.2-27)式中的每个矩阵块都是不可约的, 就说表示 $D(G)$ 是已约化的。这样, 可约表示可以分解为若干个不可约表示的直和

$$D(G) = D^{(1)}(G) \oplus D^{(2)}(G) \oplus \dots \oplus D^{(k)}(G)$$

如果 $D^{(i)}(G)$ 中有一些是等价的, 则可以认为是相同的, 因为等价表示总可以通过相似变换变为相同的表示。把相同的 $D^{(i)}(G)$ 合记在一起, 可以写成

$$D(G) = \sum_i n_i D^{(i)}(G) \quad (8.2-30)$$

我们说表示 $D(G)$ 中包含有 n_i 个不可约表示 $D^{(i)}(G)$, 或者说 $D^{(i)}(G)$ 在 $D(G)$ 中出现 n_i 次。根据上面的讨论可知, 任何有限群的表示都可以约化为若干个不可约表示的直和。

表示 $D(G)$ 可以完全约化, 意味着由它的基张成的函数空间可以分解为若干个对群 G 的变换不变的子空间的直和。设

$$\mathbf{D}(R) = \begin{bmatrix} \mathbf{D}^{(1)}(R) & 0 \\ 0 & \mathbf{D}^{(2)}(R) \end{bmatrix}$$

$\mathbf{D}(R)$, $\mathbf{D}^{(1)}(R)$ 和 $\mathbf{D}^{(2)}(R)$ 的基函数分别为 $\Phi_n = [\phi_1, \phi_2, \dots,$

$\phi_m, \phi_{m+1}, \dots, \phi_n], \Phi_m = [\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_m]$ 和 $\Phi_{n-m} = [\phi_{m+1}, \dots, \phi_n]$,

则

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{R}}[\Phi_m, 0] &= [\Phi_m, 0] \begin{bmatrix} \mathbf{D}^{(1)}(R) & 0 \\ 0 & \mathbf{D}^{(2)}(R) \end{bmatrix} \\ &= [\Phi_m \mathbf{D}^{(1)}(R), 0] \\ \hat{\mathbf{R}}[0, \Phi_{n-m}] &= [0, \Phi_{n-m}] \begin{bmatrix} \mathbf{D}^{(1)}(R) & 0 \\ 0 & \mathbf{D}^{(2)}(R) \end{bmatrix} \\ &= [0, \Phi_{n-m} \mathbf{D}^{(2)}(R)]\end{aligned}$$

即 $\hat{\mathbf{R}}$ 不会把子空间 Φ_m 和 Φ_{n-m} 中的函数移出各自所属的子空间, 所以 Φ_m 和 Φ_{n-m} 是对群 G 的变换不变的子空间, Φ_n 分解为子空间 Φ_m 和 Φ_{n-m} 的直和

$$\Phi_n = \Phi_m \oplus \Phi_{n-m}$$

以上面的 D_3 群为例, 以 $[x^2, y^2, 2xy]$ 为基函数的三维表示 [(8.1-51) 式] 如果把基函数变换为 $[x^2 + y^2, x^2 - y^2, 2xy]$, 则六个表示矩阵变为完全约化的形式

$$\hat{\mathbf{E}}[x^2 + y^2, x^2 - y^2, 2xy] = [x^2 + y^2, x^2 - y^2, 2xy] \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\hat{\mathbf{C}}_3[x^2 + y^2, x^2 - y^2, 2xy]$$

$$= [x^2 + y^2, x^2 - y^2, 2xy] \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$\hat{\mathbf{C}}_3^2[x^2 + y^2, x^2 - y^2, 2xy]$$

$$= [x^2 + y^2, x^2 - y^2, 2xy] \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$\hat{\mathbf{C}}_2^{(1)}[x^2 + y^2, x^2 - y^2, 2xy]$$

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

$$\hat{\mathbf{C}}_2^{(2)}[x^2 + y^2, x^2 - y^2, 2xy]$$

$$= [x^2 + y^2, x^2 - y^2, 2xy] \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$\hat{\mathbf{C}}_2^{(3)}[x^2 + y^2, x^2 - y^2, 2xy]$$

$$= [x^2 + y^2, x^2 - y^2, 2xy] \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

(8.2-31)

因此, $x^2 + y^2$ 是一个不变子空间, 是一个恒等表示的基, 而 $[x^2 - y^2, 2xy]$ 构成另一个子空间, 是一个二维表示的基, 三维空间分解为一个一维空间和一个二维空间的直和, 三维表示也分解为一个一维表示和一个二维表示. 所以, 从表示空间的角度去看, 一个 n 维表示是可约的, 就是可以找到一个 m ($m < n$) 维子空间, 它对于群 G 的所有变换都不变.

引入不可约表示之后, 对有限群表示的研究就可以更缩小为对它的等价不可约表示的研究.

自然要提出问题: 如何判断一个表示是否可约化的? 可约表示的约化是否唯一的? 一个群的不等价不可约表示的数目有多少个? 下面来解答这些问题.

4. Schur 引理

设群 G 的两个不可约表示 $D(G)$ 和 $D'(G)$, 维数分别为 n 和

m . 有 $n \times m$ 矩阵 \mathbf{A} , 对于表示 $D(G)$ 和 $D'(G)$ 的每个矩阵满足关系式

$$\mathbf{D}(R)\mathbf{A} = \mathbf{A}\mathbf{D}'(R)$$

(1) 如果 $n \neq m$, 即 $D(G)$ 和 $D'(G)$ 是不同维数的表示, 则 $\mathbf{A} = 0$

(2) 如果 $n = m$, $D(G)$ 和 $D'(G)$ 不是等价表示, 则 $\mathbf{A} = 0$; $D(G)$ 和 $D'(G)$ 是等价表示, 则 $\mathbf{A} = 0$ 或 \mathbf{A} 为非奇异矩阵 $\det|\mathbf{A}| \neq 0$

(3) 如果 $D(G) = D'(G)$, 即为同一个表示, 则 $\mathbf{A} = 0$ 或者 \mathbf{A} 为纯量矩阵.

Schur 引理是群表示理论中的基本引理, 证明如下:

(1) 设函数组 $\{\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n\}$ 为群 G 一个表示 $D(G)$ 的一组基

$$\hat{\mathbf{R}}\phi_\mu = \sum_{\nu=1}^n \phi_\nu D_{\nu\mu}(R) \quad (8.2-32)$$

R 为群 G 的任意元素, 如果表示 $D(G)$ 是可约的, 按照定义, 可以由 ϕ_ν 的线性组合构成一个不恒等于零的函数组 $\{\psi_l\} (l = 1, 2, \dots, m, m < n)$ 作为属于群 G 的表示空间 $\{\Phi_\nu\}$ 的一个不变子空间的基, 即

$$\psi_l = \sum_{\rho=1}^n \phi_\rho a_{\rho l} \quad (8.2-33)$$

$$\hat{\mathbf{R}}\psi_l = \sum_{k=1}^m \psi_k D'_{kl}(R) \quad (8.2-34)$$

由

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{R}}\psi_l &= \sum_{\rho=1}^n \hat{\mathbf{R}}\phi_\rho a_{\rho l} = \sum_{\sigma,\rho} \phi_\sigma D_{\sigma\rho}(R) a_{\rho l} \\ &= \sum_{k=1}^m \phi_k D'_{kl}(R) = \sum_{\sigma,k} \phi_\sigma a_{\sigma k} D'_{kl}(R) \end{aligned} \quad (8.2-35)$$

得

$$\sum_{\rho} D_{\sigma\rho}(R) a_{\rho l} = \sum_k a_{\sigma k} D'_{kl}(R)$$

即

$$\mathbf{D}(R)\mathbf{A} = \mathbf{A}\mathbf{D}'(R) \quad (8.2-36)$$

因为 ϕ_{σ} 是线性独立的. 由此可知, 如果 $D(G)$ 是可约表示, 就可以找到一个非零矩阵 \mathbf{A} , 使得对于群 G 中的任何元素 R 都成立 $\mathbf{D}(R)\mathbf{A} = \mathbf{A}\mathbf{D}'(R)$, $D'(G)$ 是维数比 $D(G)$ 低的一个表示.

反之, 设存在非零矩阵 \mathbf{A} , 使得 $\mathbf{D}(R)\mathbf{A} = \mathbf{A}\mathbf{D}'(R)$, 其中 $D'(G)$ 为 m 维表示, $m < n$, 亦即

$$\sum_{\rho=1}^n D_{\sigma\rho}(R) a_{\rho l} = \sum_{k=1}^m a_{\sigma k} D'_{kl}(R) \quad (8.2-37)$$

对于 $l = 1, 2, \dots, m$. 两边乘以 ϕ_{σ} 并对 σ 求和, 得

$$\sum_{\rho, \sigma} \phi_{\sigma} D_{\sigma\rho}(R) a_{\rho l} = \sum_{\sigma, k} \phi_{\sigma} a_{\sigma k} D'_{kl}(R) \quad (8.2-38)$$

即

$$\hat{\mathbf{R}} \left[\sum_{\rho} \phi_{\rho} a_{\rho l} \right] = \sum_k \left[\sum_{\sigma} \phi_{\sigma} a_{\sigma k} \right] D'_{kl}(R) \quad (8.2-39)$$

可见 $\phi_l = \sum_{\rho} \phi_{\rho} a_{\rho l}$ ($l = 1, 2, \dots, m$) 是 $D'(G)$ 表示的一组基, 张成维数 $< n$ 的一个不变子空间, 这就说明 $D(G)$ 是可约的.

因此, 如果 $D(G)$ 是 n 维表示, $D'(G)$ 是 m 维表示, $n > m$, \mathbf{A} 为非零 $n \times m$ 矩阵, 则 $\mathbf{D}(R)\mathbf{A} = \mathbf{A}\mathbf{D}'(R)$ 成立的充分必要条件是 $D(G)$ 是可约表示. 那么, 如果 $D(G)$ 是不可约的, 只有 \mathbf{A} 为零矩阵. 如果 $n < m$, 以上论证对于 $\mathbf{D}'(G)$ 是成立的. 所以, 不论 $n > m$, 或 $n < m$ 如果 $D(G)$ 和 $D'(G)$ 为两个不同维数的不可约表示, 成立 $\mathbf{D}(R)\mathbf{A} = \mathbf{A}\mathbf{D}'(R)$, 只有 $\mathbf{A} = 0$ 才可能.

(2) $n = m$, 若 $D(G)$ 和 $D'(G)$ 是等价表示, 按定义就有非奇异矩阵 \mathbf{A} , $\mathbf{A}^{-1}\mathbf{D}(R)\mathbf{A} = \mathbf{D}'(R)$, 即 $\mathbf{D}(R)\mathbf{A} = \mathbf{A}\mathbf{D}'(R)$; $\mathbf{A} = 0$ 时, 这一等式自然也是成立的, 但不可能 $\mathbf{A} \neq 0$, $\det|\mathbf{A}| = 0$. 设 $D(G)$ 和 $D'(G)$ 不是等价表示, 由 $\mathbf{D}(R)\mathbf{A} = \mathbf{A}\mathbf{D}'(R)$, 得

$$\sum_{\rho=1}^n D_{\sigma\rho}(R) a_{\rho l} = \sum_{k=1}^n a_{\sigma k} D'_{kl}(R) \quad (l=1, 2, \dots, n) \quad (8.2-40)$$

$$\sum_{\rho, \sigma} \phi_{\sigma} D_{\sigma\rho}(R) a_{\rho l} = \sum_{k, \sigma} \phi_{\sigma} a_{\sigma k} D'_{kl}(R) \quad (8.2-41)$$

$$\hat{\mathbf{R}}\left(\sum_{\rho} \phi_{\rho} a_{\rho l}\right) = \sum_k \left(\sum_{\sigma} \phi_{\sigma} a_{\sigma k}\right) D'_{kl}(R) \quad (8.2-42)$$

令

$$\psi_l = \sum_{\rho} \phi_{\rho} a_{\rho l}$$

如果 ψ_l 不是线性独立的, 就表示可以找到小于 n 维的子空间, 对于群 G 的变换不变, 亦即 $\mathbf{D}(R)$ 是可约的, 这与假设相矛盾. 如果 ψ_l 是线性独立的, 就表示可以找到非奇异矩阵 \mathbf{A} , 因而 $D(G)$ 与 $D'(G)$ 就是等价的, 这也与假设相矛盾, 因此, 只可能是 $\mathbf{A} = 0$.

(3) 当 $\mathbf{D}(R) = \mathbf{D}'(R)$ 时, 为使 $\mathbf{D}(R)\mathbf{A} = \mathbf{A}\mathbf{D}'(R)$ 成立, $\mathbf{A} = 0$, 显然是可以的. 设 $\mathbf{A} \neq 0$, 则 $\det|\mathbf{A}| \neq 0$. 考虑方程

$$\mathbf{A}\mathbf{X} = \lambda\mathbf{X} \quad (8.2-43)$$

\mathbf{X} 是 \mathbf{A} 的本征矢量, 不等于零, λ 是相应的本征值. 由

$$\mathbf{D}(R)\mathbf{A}\mathbf{X} = \mathbf{A}\mathbf{D}(R)\mathbf{X} = \lambda\mathbf{D}(R)\mathbf{X} \quad (8.2-44)$$

得知, $\mathbf{D}(R)\mathbf{X}$ 也是 \mathbf{A} 的属于本征值 λ 的本征矢量. 亦即属于给定本征值 λ 的本征矢量构成的子空间对于群 G 的任意变换是不变的. 如果这一子空间不与整个空间重合, 就说明 $\mathbf{D}(R)$ 是可约的, 因为能找到较小的对于 $\mathbf{D}(R)$ 为不变的子空间. 但 $\mathbf{D}(R)$ 是不可约的, 所以这一子空间只能与整个空间重合. 这就是说对于任意的 \mathbf{X} , (8.2-43) 式都成立, 本征值只能有一个, 而 \mathbf{A} 必须为纯量矩阵

$$\mathbf{A} = \lambda\mathbf{E} \quad (8.2-45)$$

5. 正交关系

若 $D^{(\nu)}(G)$ 为群 G 的第 ν 个 n_{ν} 维不可约酉表示, 群 G 的阶为 g , 则

$$(1) \sum_R D_{il}^{(\nu)}(R) D_{jm}^{*(\mu)}(R) = \frac{g}{n_g} \delta_{\mu\nu} \delta_{li} \delta_{jm} \quad (8.2-46)$$

对 R 的求和遍及群 G 的全部元素.

$$(2) \sum_R \chi^{(\nu)}(R) \chi^{*(\mu)}(R) = g \delta_{\mu\nu} \quad (8.2-47)$$

$$\sum_i \chi_i^{(\nu)} \chi_i^{*(\mu)} g_i = g \delta_{\mu\nu} \quad (8.2-48)$$

其中 g_i 为群 G 中第 i 类元素的数目, 对 i 的求和遍及群 G 的所有不同的类.

$$(3) \sum_\nu \chi_i^{(\nu)} \chi_j^{*(\nu)} g_i = g \delta_{ij} \quad (8.2-49)$$

对 ν 的求和遍及群 G 的所有不同的不可约表示.

证明:

(1) 设 $D^{(\nu)}(G)$ 为第 ν 个 n_ν 维不可约表示. 任取一个矩阵 \mathbf{X} , 造出矩阵 \mathbf{A}

$$\mathbf{A} = \sum_S \mathbf{D}^{(\nu)}(S) \mathbf{X} \mathbf{D}^{(\mu)}(S^{-1})$$

则

$$\begin{aligned} \mathbf{D}^{(\nu)}(R) \mathbf{A} &= \sum_S \mathbf{D}^{(\nu)}(R) \mathbf{D}^{(\nu)}(S) \mathbf{X} \mathbf{D}^{(\mu)}(S^{-1}) \\ &= \sum_S \mathbf{D}^{(\nu)}(R) \mathbf{D}^{(\nu)}(S) \mathbf{X} \mathbf{D}^{(\mu)}(S^{-1}) \mathbf{D}^{(\mu)}(R^{-1}) \mathbf{D}^{(\mu)}(R) \\ &= \sum_S \mathbf{D}^{(\nu)}(RS) \mathbf{X} \mathbf{D}^{(\mu)}[(RS)^{-1}] \mathbf{D}^{(\mu)}(R) \\ &= \sum_{S'} \mathbf{D}^{(\nu)}(S') \mathbf{X} \mathbf{D}^{(\mu)}(S'^{-1}) \mathbf{D}^{(\mu)}(R) \\ &= \mathbf{A} \mathbf{D}^{(\mu)}(R) \end{aligned} \quad (8.2-50)$$

因为对 S' 的求和也遍及群 G 的所有元素. 根据 Schur 引理 (3), 若 $\mu = \nu$, 则 $\mathbf{A} = \lambda \mathbf{E}$. 常数 λ 当然与 \mathbf{X} 及 ν 有关. 我们选取一个特别的 \mathbf{X} , 除 $X_{lm} = 1$ 以外, 其余矩阵元皆为零. 设对这样选取的 \mathbf{X} 得出的常数为 λ_{lm} . 于是

$$\begin{aligned}
 A_{ij} &= \sum_{slm} D_{il}^{(v)}(S) X_{lm} D_{mj}^{(v)}(S^{-1}) \\
 &= \sum_s D_{il}^{(v)}(S) D_{mj}^{(v)}(S^{-1}) = \lambda_{lm} \delta_{ij} \quad (8.2-51)
 \end{aligned}$$

取 $i = j$, 并对 i 求和

$$\sum_i \sum_s D_{il}^{(v)}(S) D_{mi}^{(v)}(S^{-1}) = \sum_i \lambda_{lm} = n_v \lambda_{lm} \quad (8.2-52)$$

但

$$\begin{aligned}
 \sum_i \sum_s D_{il}^{(v)}(S) D_{mi}^{(v)}(S^{-1}) &= \sum_s \sum_i D_{mi}^{(v)}(S^{-1}) D_{il}^{(v)}(S) \\
 &= \sum_s D_{ml}^{(v)}(E) = \sum_s \delta_{ml} = g \delta_{ml} \quad (8.2-53)
 \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned}
 n_v \lambda_{lm} &= g \delta_{ml} \\
 \lambda_{lm} &= \frac{g}{n_v} \delta_{ml} \quad (8.2-54)
 \end{aligned}$$

代入 (8.2-51) 式, 得

$$\sum_s D_{il}^{(v)}(S) D_{mj}^{(v)}(S^{-1}) = \frac{g}{n_v} \delta_{ij} \delta_{lm} \quad (8.2-55)$$

而根据 Schur 引理 (1), 当 $\mu \neq \nu$, $D^{(v)}(G)$ 和 $D^{(\mu)}(G)$ 的维数不同 (分别为 n_v 和 n_μ), 或者虽然维数相同, 但不是等价表示时, $\mathbf{A} = 0$, 仿上步骤即得

$$\sum_s D_{il}^{(v)}(S) D_{mj}^{(\mu)}(S^{-1}) = 0 \quad (v \neq \mu) \quad (8.2-56)$$

当 $D(G)$ 为酉表示时, $\mathbf{D}(S^{-1}) = [\mathbf{D}(S)]^{-1} = \mathbf{D}^H(S)$, $D_{mj}^{(\mu)}(S^{-1}) = D_{jm}^{*(\mu)}(S)$. 将 (8.2-55) 和 (8.2-56) 式合并, 就是

$$\sum_R D_{il}^{(v)}(R) D_{jm}^{*(\mu)}(R) = \frac{g}{n_v} \delta_{\mu\nu} \delta_{ij} \delta_{lm} \quad (8.2-46)$$

(2) 上式中令 $i = l$, $j = m$, 并对 i, j 求和, 得

$$\sum_{i,j} \sum_R D_{ii}^{(v)}(R) D_{jj}^{*(\mu)}(R) = \frac{g}{n_v} \delta_{\mu\nu} \sum_{ij} \delta_{ij} \delta_{ii}$$

$$\sum_{\mathbf{R}} \left[\sum_i D_{ij}^{(\nu)}(\mathbf{R}) \right] \left[\sum_j D_{ji}^{*(\mu)}(\mathbf{R}) \right] = \frac{g}{n_\nu} \delta_{\mu\nu} \sum_{ij} \delta_{ij} \quad (8.2-57)$$

$$\sum_{\mathbf{R}} \chi^{(\nu)}(\mathbf{R}) \chi^{*(\mu)}(\mathbf{R}) = g \delta_{\mu\nu} \quad (8.2-47)$$

同类元素的特征标相同, 设第 i 类元素有 g_i 个, 则上式又可写为

$$\sum_i \chi_i^{(\nu)} \chi_i^{*(\mu)} g_i = g \delta_{\mu\nu} \quad (8.2-48)$$

其中求和是对各类进行的。

利用上式就解决了判断表示是否可约化及分解的唯一性问题, 还得出了具体的分解方法。设表示 $D(G)$ 可以分解

$$\mathbf{D}(\mathbf{R}) = \sum_{\nu} a_{\nu} \mathbf{D}^{(\nu)}(\mathbf{R}) \quad (8.2-58)$$

a_{ν} 为 $D^{(\nu)}(G)$ 在 $D(G)$ 中出现的次数 (等价表示认为是相同的)。对上式求矩阵之迹, 得

$$\chi_i = \sum_{\nu} a_{\nu} \chi_i^{(\nu)} \quad (8.2-59)$$

用 $\chi_i^{*(\mu)} g_i$ 乘两边并对 i 类求和

$$\begin{aligned} \sum_i \chi_i \chi_i^{*(\mu)} g_i &= \sum_{\nu} \sum_i a_{\nu} \chi_i^{(\nu)} \chi_i^{*(\mu)} g_i \\ &= \sum_{\nu} a_{\nu} g \delta_{\mu\nu} \end{aligned} \quad (8.2-60)$$

故

$$a_{\mu} = \frac{1}{g} \sum_i \chi_i \chi_i^{*(\mu)} g_i \quad (8.2-61)$$

如果 $\mathbf{D}(\mathbf{R})$ 是不可约的, $\mathbf{D}(\mathbf{R}) = \mathbf{D}^{(\mu)}(\mathbf{R})$, $\chi_i = \chi_i^{(\mu)}$, 则除 $a_{\mu} = 1$ 之外, 其它 a_{ν} 都为零, 上式可以写成

$$\sum_i \chi_i \chi_i^{*} g_i = g \quad (8.2-62)$$

也就是说, 如果

$$\sum_i |\chi_i|^2 g_i = g,$$

则表示 $D(G)$ 就是不可约的。

如果原来的表示 $D(G)$ 是可约的, 则代入不同的 μ , 由 (8.2-61)

式即可求得各 a_μ , 从而就知道, $D(G)$ 可以分解为哪些不可约表示了. 给定了一组特征标, 各 a_ν 就是唯一确定的, 所以可约表示的分解是唯一的(当然只确定到等价不可约表示). 容易论证, 特征标相同是两个表示等价的充分必要条件.

考虑正规表示. 从 D_3 点群的例子中容易知道

$$\chi(R) = \begin{cases} 0 & R \neq E \\ g & R = E \end{cases} \quad (8.2-63)$$

因为只有单位元素 E 具有性质 $ER = R$. 设把正规表示分解为不等价的不可约表示之和

$$\chi_i = \sum_\nu a_\nu \chi_i^{(\nu)} \quad (8.2-64)$$

对于单位元素, 则

$$\begin{aligned} \chi_i &= \chi(E) = g \\ \chi_i^{(\nu)} &= \chi^{(\nu)}(E) = n_\nu \end{aligned}$$

所以

$$g = \sum_\nu a_\nu n_\nu \quad (8.2-65)$$

而由 (8.2-61) 式, 得

$$a_\nu = \frac{1}{g} \sum_i \chi_i \chi_i^{*(\nu)} g_i = \frac{1}{g} g n_\nu = n_\nu \quad (8.2-66)$$

所以正规表示中含有第 ν 个不可约表示的次数恰好是它的维数. 代入 (8.2-65) 式, 得

$$g = \sum_\nu n_\nu^2 \quad (8.2-67)$$

上式对于有限群是普遍成立的, 因为总可以构成正规表示. 可赋予它一定的几何意义. 由下式

$$\sum_R D_{il}^{(\nu)}(R) D_{jm}^{*(\nu)}(R) = \frac{g}{n_\nu} \delta_{ij} \delta_{lm} \delta_{\nu\nu} \quad (8.2-46)$$

表明, 第 ν 个表示的各个矩阵的对应矩阵元可看成 g 维空间中的一个矢量的一组分量, 这样的矢量有 $\sum_\nu n_\nu^2$ 个, 它们是彼此正交的, 长度为 $\sqrt{\frac{g}{n_\nu}}$. (8.2-67) 式表明, g 维空间中可以构成 g 个正

交矢量。

(3) 对于正规表示, 由 (8.2-64) 式, 得

$$\chi_i = \sum_{\nu} n_{\nu} \chi_i^{(\nu)} = \sum_{\nu} \chi^{(\nu)}(E) \chi_i^{(\nu)} = \sum_{\nu} \chi_1^{(\nu)} \chi_i^{(\nu)} \quad (8.2-68)$$

因为在第 ν 个表示中, 单位元素的特征标等于表示的维数。而由 (8.2-63) 式得知, $i = 1$ 时, $\chi_i = g$, $i \neq 1$ 时, $\chi_i = 0$, 所以

$$\sum_{\nu} \chi_1^{(\nu)} \chi_i^{(\nu)} = g \delta_{i1} \quad (8.2-69)$$

这是 (8.2-49) 式的一个特例。作矩阵

$$\mathbf{D}^{(\nu)}(K_i) = \sum_{R \in K_i} \mathbf{D}^{(\nu)}(R) \quad (8.2-70)$$

K_i 表示第 i 类元素的全体集合, $R \in K_i$ 表示对 R 求和遍及 K_i 。根据共轭元素类的定义, 对于 ν 表示的任意矩阵 $\mathbf{D}^{(\nu)}(S)$, 都有

$$\begin{aligned} \mathbf{D}^{(\nu)}(S) \mathbf{D}^{(\nu)}(K_i) \mathbf{D}^{(\nu)}(S^{-1}) &= \sum_{R \in K_i} \mathbf{D}^{(\nu)}(S) \mathbf{D}^{(\nu)}(R) \mathbf{D}^{(\nu)}(S^{-1}) \\ &= \sum_{R' \in K_i} \mathbf{D}^{(\nu)}(R') = \mathbf{D}^{(\nu)}(K_i) \end{aligned} \quad (8.2-71)$$

故

$$\mathbf{D}^{(\nu)}(S) \mathbf{D}^{(\nu)}(K_i) = \mathbf{D}^{(\nu)}(K_i) \mathbf{D}^{(\nu)}(S) \quad (8.2-72)$$

根据 Schur 引理 (3), 则

$$\mathbf{D}^{(\nu)}(K_i) = \lambda_i^{(\nu)} \mathbf{E} \quad (8.2-73)$$

取对角和, 得

$$\begin{aligned} g_i \chi_i^{(\nu)} &= \lambda_i^{(\nu)} n_{\nu} = \lambda_i^{(\nu)} \chi_1^{(\nu)} \\ \lambda_i^{(\nu)} &= \frac{g_i \chi_i^{(\nu)}}{\chi_1^{(\nu)}} \end{aligned} \quad (8.2-74)$$

两个共轭元素类的乘积一定包含若干个完整的共轭元素类, 所以

$$\mathbf{D}^{(\nu)}(K_i) \mathbf{D}^{(\nu)}(K_j) = \sum_l C_{ijl} \mathbf{D}^{(\nu)}(K_l) \quad (8.2-75)$$

C_{ijl} 只与共轭元素类有关, 而与表示 ν 无关。代入 (8.2-73) 式并利用 (8.2-74) 式, 得

$$\lambda_i^{(\nu)} \lambda_j^{(\nu)} = \sum_l C_{ijl} \lambda_l^{(\nu)} \quad (8.2-76)$$

$$\frac{g_i \chi_i^{(\nu)}}{\chi_i^{(\nu)}} \frac{g_j \chi_j^{(\nu)}}{\chi_j^{(\nu)}} = \sum_l C_{ijl} \frac{g_l \chi_l^{(\nu)}}{\chi_l^{(\nu)}} \quad (8.2-77)$$

亦即

$$g_i g_j \chi_i^{(\nu)} \chi_j^{(\nu)} = \sum_l C_{ijl} g_l \chi_l^{(\nu)} \chi_l^{(\nu)} \quad (8.2-78)$$

对 ν 求和, 得

$$\begin{aligned} g_i g_j \sum_{\nu} \chi_i^{(\nu)} \chi_j^{(\nu)} &= \sum_l C_{ijl} g_l \left(\sum_{\nu} \chi_l^{(\nu)} \chi_l^{(\nu)} \right) \\ &= \sum_l C_{ijl} g_l g \delta_{ll} \\ &= C_{ijl} g_l g = C_{ijl} g \end{aligned} \quad (8.2-79)$$

共轭元素类的逆元素也形成一个共轭元素类, 这两个共轭元素类中元素的数目相等. 因此, 如果 K_i 和 K_j 是互逆共轭元素类, 则其乘积中必含有 g_i 个单位元素, 否则必不含单位元素. 因此 $K_i K_j$ 中含单位元素的数目 C_{ijl} 为

$$C_{ijl} = \begin{cases} 0 & K_i, K_j \text{ 不是互逆共轭类} \\ g_i & K_i, K_j \text{ 是互逆共轭类} \end{cases} \quad (8.2-80)$$

于是 (8.2-79) 式变为

$$g_i g_j \sum_{\nu} \chi_i^{(\nu)} \chi_j^{(\nu)} = \begin{cases} 0 & K_i, K_j \text{ 不是互逆共轭类} \\ g_i g_j & K_i, K_j \text{ 是互逆共轭类} \end{cases} \quad (8.2-81)$$

对于酉表示, $\chi_j = \chi_i^*$ (当 K_i 和 K_j 是互逆共轭类时), 上式可以写成

$$\sum_{\nu} \chi_i^{(\nu)} \chi_j^{*(\nu)} g_i = g \delta_{ij} \quad (8.2-49)$$

设群 G 有 k 类, 不等价的不可约表示有 r 个, 由 (8.2-49) 式可知, 以 $\chi_i^{(\nu)}$ ($\nu = 1, 2, \dots, r$) 为分量的 r 维空间中的矢量有 k 个, 这 k 个矢量互相正交, 因此 $k \leq r$. 而由 (8.2-48) 式

$$\sum_i \chi_i^{(\nu)} \chi_i^{(\mu)} g_i = g \delta_{\mu\nu} \quad (8.2-48)$$

可知, 以 $\chi_i^{(\nu)}$ ($i = 1, 2, \dots, k$) 为分量的 k 维空间中的矢量有 r 个, 它们互相正交, 因此 $r \leq k$. 综合以上结果, 就得到

$$k = r \quad (8.2-82)$$

也就是说，一个群的不等价的不可约表示的数目等于它的类的数目。

特征标的正交关系是群论应用中的中心关系式。为了便于形象地记忆，可列出表 8.2-1。

表 8.2-1 特征标矢量

共轭类 不可约表示						
	K_1	K_2	\dots	K_i	\dots	K_k
$D^{(1)}$	$\sqrt{g_1}\chi_1^{(1)}$	$\sqrt{g_2}\chi_2^{(1)}$	\dots	$\sqrt{g_i}\chi_i^{(1)}$	\dots	$\sqrt{g_k}\chi_k^{(1)}$
$D^{(2)}$	$\sqrt{g_1}\chi_1^{(2)}$	$\sqrt{g_2}\chi_2^{(2)}$	\dots	$\sqrt{g_i}\chi_i^{(2)}$	\dots	$\sqrt{g_k}\chi_k^{(2)}$
\vdots	\vdots	\vdots		\vdots		\vdots
$D^{(j)}$	$\sqrt{g_1}\chi_1^{(j)}$	$\sqrt{g_2}\chi_2^{(j)}$	\dots	$\sqrt{g_i}\chi_i^{(j)}$	\dots	$\sqrt{g_k}\chi_k^{(j)}$
\vdots	\vdots	\vdots		\vdots		\vdots
$D^{(k)}$	$\sqrt{g_1}\chi_1^{(k)}$	$\sqrt{g_2}\chi_2^{(k)}$	\dots	$\sqrt{g_i}\chi_i^{(k)}$	\dots	$\sqrt{g_k}\chi_k^{(k)}$

这个表中的任何一行或一列都可以看成一个矢量的分量，这些矢量的长度都是 \sqrt{g} ，行矢量与行矢量或列矢量与列矢量之间是互相正交的。

6. 正交关系示例

为了加深对正交关系的具体印象，我们以上面找出的 D_3 群的表示为例，运用一下正交关系。表 8.2-2 列出 D_3 群的表示矩阵和特征标，其中 A_1 和 E 表示是我们上面找出过的，检验一下是否满足正交关系。对于 A_1 表示，则

$$\sum_R D^{(A_1)}(R) D^{*(A_1)}(R) = \sum_R (1 \times 1) = 6 = g$$

对于 E 表示，任意找一个矩阵元，比如 $D_{11}^{(E)}(R)$ ，或特征标，则为

$$\begin{aligned} & \sum_R D_{11}^{(E)}(R) D_{11}^{*(E)}(R) \\ &= \left[1^2 + \left(-\frac{1}{2}\right)^2 + \left(-\frac{1}{2}\right)^2 + 1^2 + \left(-\frac{1}{2}\right)^2 + \left(-\frac{1}{2}\right)^2 \right] \end{aligned}$$

表 8.2-2 D_3 群的表示矩阵和特征标

对称操作	E	C_2	C_3	$C_2^{(1)}$	$C_3^{(1)}$	$C_2^{(2)}$
表示矩阵	1	1	1	1	1	1
	1	1	1	-1	-1	-1
	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$
特征标	1	1	1	1	1	1
	1	1	1	-1	-1	-1
	2	-1	-1	0	0	0

$$= 3 = \frac{g}{n_E}$$

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

$$\sum_i \chi_i^{(E)} \chi_i^{*(E)} g_i = [2^2 \times 1 + (-1)^2 \times 2 + 0 \times 3] = 6 = g$$

对于 E 表示的不同矩阵元, 比如, $D_{11}^{(E)}(R)$ 与 $D_{12}^{(E)}(R)$, 则为

$$\begin{aligned} \sum_R D_{11}^{(E)}(R) D_{12}^{*(E)}(R) &= 1 \times 0 + \left(-\frac{1}{2}\right) \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right) \\ &+ \left(-\frac{1}{2}\right) \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}\right) + 1 \times 0 + \left(-\frac{1}{2}\right) \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right) \\ &+ \left(-\frac{1}{2}\right) \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}\right) = 0 \end{aligned}$$

对于 A_1 表示与 E 表示的任一矩阵元, 比如 $D_{11}^{(E)}(R)$, 则为

$$\begin{aligned} \sum_R D^{(A_1)}(R) D_{12}^{*(E)}(R) &= 1 \times 0 + 1 \times \frac{\sqrt{3}}{2} \\ &+ 1 \times \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}\right) + 1 \times 0 + 1 \times \frac{\sqrt{3}}{2} \\ &+ 1 \times \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}\right) = 0 \end{aligned}$$

对于 A_1 与 E 表示的特征标, 则

$$\begin{aligned} \sum_i \chi_i^{(A_1)} \chi_i^{*(E)} g_i &= 1 \times 2 \times 1 + 1 \times (-1) \times 2 \\ &+ 1 \times 0 \times 3 = 0 \end{aligned}$$

所以它们确实满足不可约表示的正交关系, 表明它们是不可约表示. D_3 还有哪些不等价不可约表示呢? 显然只能再有一个, 因为 D_3 的对称操作分三类, 只能有三个不等价的不可约表示. 设这一表示为 A_2 , 维数为 n_{A_2} , 根据 (8.2-67) 式, 得

$$\begin{aligned} 1^2 + 2^2 + n_{A_2}^2 &= 6 \\ n_{A_2} &= 1 \end{aligned}$$

所以 A_2 表示只能是一维的. 利用正交关系容易把 A_2 找出来. 例如, 对于 C_3 , 由 $\chi^{(2)}(C_3)$ 与 $\chi^{(2)}(E)$ 的正交关系 ($\chi^{(A_2)}(E) = 1$), 得

$$1 \times 1 + 1 \times \chi^{(A_2)}(C_3) + 2 \times (-1) = 0$$

得

$$\chi^{(A_2)}(C_3) = 1$$

而对于 C_2 , 同样可得

法是使用投影算符。

所谓函数组 $\phi_i^{(\nu)} (i = 1, 2, \dots, n)$ 是群 G 的第 ν 个不可约表示 $D^{(\nu)}(G)$ 的基, 就是存在关系式

$$\hat{\mathbf{R}}\phi_i^{(\nu)} = \sum_j \phi_j^{(\nu)} D_{ji}^{(\nu)}(R) \quad (8.2-83)$$

其中 $\phi_i^{(\nu)}$ 是不可约表示 $D^{(\nu)}(G)$ 的第 i 行基。定义算符

$$\hat{\mathbf{P}}_{ii}^{(\nu)} = \frac{n_\nu}{g} \sum_R D_{ii}^{*(\nu)}(R) \hat{\mathbf{R}} \quad (8.2-84)$$

则 $\hat{\mathbf{P}}_{ii}^{(\nu)}$ 作用在任意函数 ϕ 上, 得到 $\phi_i = \hat{\mathbf{P}}_{ii}^{(\nu)}\phi$, 如果不恒等于零, 一定是 $D^{(\nu)}(G)$ 表示的第 i 行基, 因为

$$\begin{aligned} \sum_j \phi_j^{(\nu)} D_{ji}^{(\nu)}(S) &= \sum_j (\hat{\mathbf{P}}_{ii}^{(\nu)}\phi) D_{ji}^{(\nu)}(S) \\ &= \frac{n_\nu}{g} \sum_R \sum_j D_{ji}^{*(\nu)}(R) D_{ji}^{(\nu)}(S) \hat{\mathbf{R}}\phi \\ &= \frac{n_\nu}{g} \sum_R \sum_j D_{ji}^{*(\nu)}(R) D_{ji}^{*(\nu)}(S^{-1}) \hat{\mathbf{R}}\phi \\ &= \frac{n_\nu}{g} \hat{\mathbf{S}} \sum_R \sum_j D_{ji}^{*(\nu)}(S^{-1}) D_{ji}^{*(\nu)}(R) \hat{\mathbf{S}}^{-1} \hat{\mathbf{R}}\phi \\ &= \frac{n_\nu}{g} \hat{\mathbf{S}} \sum_R D_{ii}^{*(\nu)}(S^{-1}R) (\hat{\mathbf{S}}^{-1} \hat{\mathbf{R}})\phi \\ &= \hat{\mathbf{S}} (\hat{\mathbf{P}}_{ii}^{(\nu)}\phi) = \hat{\mathbf{S}}\phi_i^{(\nu)} \end{aligned} \quad (8.2-85)$$

如果 $\phi = \phi_j^{(\nu)}$, 即 ϕ 是不可约表示 $D^{(\nu)}(G)$ 中的第 j 行基, 则

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{P}}_{ii}^{(\nu)}\phi_j^{(\nu)} &= \frac{n_\nu}{g} \sum_R D_{ii}^{*(\nu)}(R) \hat{\mathbf{R}}\phi_j^{(\nu)} \\ &= \frac{n_\nu}{g} \sum_{R, k} D_{ii}^{*(\nu)}(R) D_{kj}^{(\nu)}(R) \phi_k^{(\nu)} \\ &= \delta_{ik} \delta_{ij} \phi_k^{(\nu)} \end{aligned} \quad (8.2-86)$$

即 $\hat{\mathbf{P}}_{ii}^{(\nu)}$ 把第 j 行基 $\phi_j^{(\nu)}$ 转换为第 i 行基 $\phi_i^{(\nu)}$, 而把其它行的基消除掉。如果我们知道了表示 $D^{(\nu)}(G)$ 中的一个基, 就可以用 $\hat{\mathbf{P}}_{ii}^{(\nu)}$ 算符把其余 $(n_\nu - 1)$ 个基找出来。 $\hat{\mathbf{P}}_{ii}^{(\nu)}$ 是一种位移算符, 显然, $\hat{\mathbf{P}}_{ii}^{(\nu)} \hat{\mathbf{P}}_{kl}^{(\mu)} = \delta_{\mu\nu} \delta_{ik} \hat{\mathbf{P}}_{ll}^{(\mu)}$ 。

考虑算符

$$\hat{P}_i^{(\nu)} = \hat{P}_{ii}^{(\nu)} \quad (8.2-87)$$

$$\begin{aligned} \hat{P}_i^{(\nu)} \phi_i^{(\mu)} &= \frac{n_\nu}{g} \sum_R D_{ii}^{*(\nu)}(R) \hat{R} \phi_i^{(\mu)} \\ &= \frac{n_\nu}{g} \sum_R D_{ii}^{*(\nu)}(R) D_{ii}^{(\mu)}(R) \phi_i^{(\mu)} \\ &= \phi_i^{(\mu)} \delta_{\mu\nu} \delta_{ii} \end{aligned} \quad (8.2-88)$$

因此算符 $\hat{P}_i^{(\nu)}$ 如遇 $\phi_i^{(\nu)}$ 就全保留下来,遇上其它基函数就消除掉。容易证明,一个函数总可以表示为群 G 的不可约表示基的线性组合

$$\psi = \sum_\nu \sum_\alpha \sum_i a_i^{(\nu,\alpha)} \phi_i^{(\nu,\alpha)} \quad (8.2-89)$$

式中 $\phi_i^{(\nu,\alpha)}$ 是第 α 个 $D^{(\nu)}(G)$ 表示的第 i 行基(表示 $D^{(\nu)}(G)$ 可能出现多次)。把 $\hat{P}_i^{(\nu)}$ 作用在 ψ 上,就把 ψ 中的 $\phi_i^{(\nu)}$ 成分抽取出来而把其它成分消除掉。 $\hat{P}_i^{(\nu)}$ 作用在 ψ 上得出 $\phi_i^{(\nu)}$,就象几何学中把一个矢量投影到某一个坐标轴中一样,所以把 $\hat{P}_i^{(\nu)}$ 叫做投影算符。使用投影算符,可以从任意函数出发,造出按指定不可约表示矩阵变换的基函数

$$\hat{P}_i^{(\nu)} \psi = \sum_\alpha a_i^{(\nu,\alpha)} \phi_i^{(\nu,\alpha)} = \frac{n_\nu}{g} \sum_R D_{ii}^{*(\nu)}(R) \hat{R} \psi \quad (8.2-90)$$

这样得出的基函数不一定是归一的,但由不同投影算符得出来的基函数互相正交。

例如,我们要从 $(x + yi)^2$ 中投影出 D_3 群 E 表示的两个基来。利用表 8.2-2 和 (8.1-49) 和 (8.1-50) 式,得

$$\begin{aligned} \hat{P}_1^{(E)}(x + yi)^2 &= \frac{1}{3} \left(\hat{E} - \frac{1}{2} \hat{C}_3 - \frac{1}{2} \hat{C}_3^2 + \hat{C}_2^{(2)} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2} \hat{C}_2^{(3)} - \frac{1}{2} \hat{C}_2^{(3)} \right) (x + yi)^2 = (x^2 - y^2) \\ P_{21}^{(E)}(x + yi)^2 &= \frac{1}{\sqrt{3}} \left(-\frac{1}{2} \hat{C}_3 + \frac{1}{2} \hat{C}_3^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} \hat{C}_2^{(2)} - \frac{1}{2} \hat{C}_2^{(3)} \right) (x + yi)^2 = 2xy \end{aligned}$$

而如果把 $\hat{P}^{(A_2)}$ 作用在 $(x + yi)^2$ 上,得

$$\begin{aligned}\hat{P}^{(A_2)}(x + yi)^2 &= \frac{1}{3} (\hat{E} + \hat{C}_3 + \hat{C}_3^2 - \hat{C}_2^{(1)} - \hat{C}_3^{(2)} \\ &\quad - \hat{C}_2^{(3)})(x + yi)^2 = 0\end{aligned}$$

说明 $(x + yi)^2$ 中不包含有 A_2 表示的基函数成分.

容易证明, $\hat{P}_i^{(\nu)}$ 具有等幂性,不同的 $\hat{P}_i^{(\nu)}$ 是互相排斥的

$$\begin{aligned}\hat{P}_i^{(\nu)2} &= \hat{P}_i^{(\nu)} \\ \hat{P}_i^{(\nu)}\hat{P}_j^{(\mu)} &= 0 \quad (\text{除非 } \mu = \nu, i = j)\end{aligned}\quad (8.2-91)$$

而 $\hat{P}_i^{(\nu)}$ 的全体构成完全集合

$$\sum_{\nu} \sum_i \hat{P}_i^{(\nu)} = \hat{E} \quad (8.2-92)$$

(8.2-91) 式表明 $\hat{P}_i^{(\nu)}$ 消除掉 ψ 中除 $\phi_i^{(\nu)}$ 以外之所有成分, 而 (8.2-92) 式表明, 如果把 ψ 的所有成分都投影出来再相加, 还得到 ψ 本身. $\hat{P}_i^{(\nu)}$ 的全体把 ψ 的所有成分都投影出来.

下面讨论实现表示空间的完全分解和表示的完全约化问题. 设表示 $D(G)$ 的基函数 $\{\phi_i\}$ 构成表示空间 L , 如何分出所有的不可约子空间并使任何两个子空间都相互正交? 因为同一个不可约表示可能出现多次, 用不同的投影算符作用在各个 ϕ_i 上得出来的函数并不能满足要求, 由 (8.2-89) 式可以看出, 它们可能是几个同一种不可约表示的同行基的线性组合, 属于同一种不可约表示的几个子空间还没有分开. 为解决这一问题, 可按以下步骤处理.

(1) 由表示 $D(G)$ 的特征标确定 n_{μ} 维不可约表示 $D^{(\mu)}(G)$ 在 $D(G)$ 中出现的次数 r .

(2) 用投影算符 $\hat{P}_i^{(\mu)}$ 找出 r 个线性独立的基函数. 用它们任意造出 r 个正交基 $\phi_1^{(\mu,1)}, \dots, \phi_1^{(\mu,k)}, \dots, \phi_1^{(\mu,r)}$.

(3) 用算符 $\hat{P}_i^{(\mu)} (i = 1, 2, \dots, n_{\mu})$ 作用在各个 $\phi_1^{(\mu,k)}$ 上, 就得到不可约表示 $D^{(\mu)}(G)$ 的第 k 组基函数 (构成第 k 个不可约子空间). 显然这样求得的表示 $D^{(\mu)}(G)$ 的各个不同子空间互相正交.

(4) 让 μ 遍历群 G 的所有不可约表示, 重复以上三个步骤, 总

合起来,就达到了对空间 L 的完全分解。

每一个不可约表示基函数都是 $\{\psi_i\}$ 的线性组合,将一个基函数的组合系数作一列,就得到一个酉矩阵,用它对 $D(G)$ 进行变换,就得到 $D(G)$ 的完全约化形式,其中不可约矩阵块正是用以构成投影算符的表示矩阵。

用 $\hat{P}_i^{(\nu)}$ 有不便之处,因为要知道表示的矩阵元,而常常只知道特征标。把 (8.2-90) 式对 i 求和

$$\sum_i a_i^{(\nu)} \phi_i^{(\nu)} = \left(\sum_i \hat{P}_i^{(\nu)} \right) \phi = \frac{n_\nu}{g} \sum_R \chi^{*(\nu)}(R) \hat{R} \phi \quad (8.2-93)$$

令

$$\phi^{(\nu)} = \sum_i a_i^{(\nu)} \phi_i^{(\nu)}$$

显然它是 $D^{(\nu)}(G)$ 表示空间中的一个函数。算符

$$\left(\sum_i \hat{P}_i^{(\nu)} \right) = \hat{P}^{(\nu)} = \frac{n_\nu}{g} \sum_R \chi^{*(\nu)}(R) \hat{R} \quad (8.2-94)$$

把任意函数投影到 $D^{(\nu)}(G)$ 表示空间中来,所以也把 $\hat{P}^{(\nu)}$ 叫做投影算符。比如,利用 D_3 群的 E 表示的特征标和 (8.1-49) 及 (8.1-50) 式,得

$$\begin{aligned} \hat{P}^{(E)}(x + yi)^2 &= \frac{1}{3} (2\hat{E} - \hat{C}_3 - \hat{C}_3^2)(x + yi)^2 \\ &= x^2 - y^2 + 2xyi \end{aligned}$$

可见 $\hat{P}^{(E)}$ 把 $(x + yi)^2$ 在 E 表示空间中的成分投影出来了。

用 $\hat{P}^{(\nu)}$ 算符不能直接得到 $D^{(\nu)}(G)$ 表示的一组基函数,不过可以由得到的一个基函数出发,用其它辅助方法把其余的基函数找出来。

8. 直积群的表示

设群 G 是 G_1 和 G_2 的直积, $G = G_1 \otimes G_2$, 群 G_1 有一个 n_ν 维表示,基函数为 $\{\phi_1^{(\nu)}, \phi_2^{(\nu)}, \dots, \phi_{n_\nu}^{(\nu)}\}$, 群 G_2 有一个 n_μ 维表示,基函数为 $\{\phi_1^{(\mu)}, \phi_2^{(\mu)}, \dots, \phi_{n_\mu}^{(\mu)}\}$, 则 $n_\nu n_\mu$ 个函数 $\phi_i^{(\nu)} \phi_j^{(\mu)}$ 是群 G

的一个 $n_\nu n_\mu$ 维表示的基。用下标 1 和 2 分别标记 G_1 和 G_2 , 有

$$\hat{\mathbf{R}}_1 \phi_i^{(\nu)} = \sum_k \phi_k^{(\nu)} D_{1ki}^{(\nu)}(R_1) \quad (8.2-95)$$

$$\hat{\mathbf{R}}_2 \phi_j^{(\mu)} = \sum_l \phi_l^{(\mu)} D_{2lj}^{(\mu)}(R_2) \quad (8.2-96)$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{R}}_1 \hat{\mathbf{R}}_2 \phi_i^{(\nu)} \phi_j^{(\mu)} &= \hat{\mathbf{R}}_1 \phi_i^{(\nu)} \hat{\mathbf{R}}_2 \phi_j^{(\mu)} \\ &= \sum_{kl} \phi_k^{(\nu)} \phi_l^{(\mu)} D_{1ki}^{(\nu)}(R_1) D_{2lj}^{(\mu)}(R_2) \end{aligned} \quad (8.2-97)$$

所以 $\phi_i^{(\nu)} \phi_j^{(\mu)}$ 是直积群 G 的表示的一组基, 相应的表示矩阵元为

$$D_{kl,ij}^{(\nu \times \mu)}(R_1 R_2) = D_{1ki}^{(\nu)}(R_1) D_{2lj}^{(\mu)}(R_2) \quad (8.2-98)$$

用矩阵的形式写为

$$\mathbf{D}^{(\nu \times \mu)}(R_1 R_2) = \mathbf{D}_1^{(\nu)}(R_1) \otimes \mathbf{D}_2^{(\mu)}(R_2) \quad (8.2-99)$$

\otimes 表示两个矩阵的“直积”。两个矩阵 \mathbf{A} 和 \mathbf{B} 的直积, 是一个矩阵 \mathbf{C} , \mathbf{A} 的一个矩阵元乘 \mathbf{B} 的一个矩阵元就得到 \mathbf{C} 的一个矩阵元 $C_{ij,kl} = a_{ik} b_{jl}$, 可以把它写成分块矩阵, 每块是一个矩阵的一个矩阵元乘另一个矩阵。例如, 设

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix} \quad \mathbf{B} = \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{bmatrix}$$

则

$$\begin{aligned} \mathbf{C} = \mathbf{A} \otimes \mathbf{B} &= \begin{bmatrix} a_{11}\mathbf{B} & a_{12}\mathbf{B} \\ a_{21}\mathbf{B} & a_{22}\mathbf{B} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} a_{11}b_{11} & a_{11}b_{12} & a_{11}b_{13} & a_{12}b_{11} & a_{12}b_{12} & a_{12}b_{13} \\ a_{11}b_{21} & a_{11}b_{22} & a_{11}b_{23} & a_{12}b_{21} & a_{12}b_{22} & a_{12}b_{23} \\ a_{11}b_{31} & a_{11}b_{32} & a_{11}b_{33} & a_{12}b_{31} & a_{12}b_{32} & a_{12}b_{33} \\ \hline a_{21}b_{11} & a_{21}b_{12} & a_{21}b_{13} & a_{22}b_{11} & a_{22}b_{12} & a_{22}b_{13} \\ a_{21}b_{21} & a_{21}b_{22} & a_{21}b_{23} & a_{22}b_{21} & a_{22}b_{22} & a_{22}b_{23} \\ a_{21}b_{31} & a_{21}b_{32} & a_{21}b_{33} & a_{22}b_{31} & a_{22}b_{32} & a_{22}b_{33} \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (8.2-100)$$

直积矩阵的矩阵元, 一般按字典顺序排列, 亦即如果把 ij , kl 看成一个四位数, 则排在矩阵的右下方的数值总比排在左上方的大。例

如, $11, 11 < 11, 22 < 13, 22 \dots$, 也可以把它的矩阵元重新编号, 如果 **A** 矩阵是 $n_a \times n_a$ 的, 它的一般矩阵元记作 a_{ik} , **B** 矩阵是 $n_b \times n_b$ 的, 它的一般矩阵元记作 b_{jl} , 则 $\mathbf{C} = \mathbf{A} \otimes \mathbf{B}$ 的一般矩阵元可记作 $C_{f(ij), f(k, l)}$, 其中

$$\begin{aligned} f(ij) &= (i-1)n_b + j \\ (i &= 1, 2, \dots, n_a, j = 1, 2, \dots, n_b) \end{aligned} \quad (8.2-101)$$

$f(ij)$ 的值取 $1, 2, \dots, n_a n_b$. 直积表示的基就按 $f(ij)$ 编号. 根据 $f(ij)$ 的表达式 (8.2-101), 可以知道复合矩阵元 $a_{ik} b_{jl}$ 在直积矩阵中的位置. 比如, 上例中 $(a_{21} b_{22}) = (ab)_{52}$, 在直积矩阵的第五行第二列上.

平常并不需要写出整个直积表示矩阵, 只要知道它的特征标. (8.2-98) 式中令 $k = i, l = j$, 并对 i, j 求和, 得

$$\begin{aligned} \sum_{f(ij)} D_{f(ij)}^{(\nu \times \mu)}(R_1 R_2) &= \sum_i D_{1i}^{(\nu)}(R_1) \sum_j D_{2j}^{(\mu)}(R_2) \\ \chi^{(\nu \times \mu)}(R_1 R_2) &= \chi_1^{(\nu)}(R_1) \chi_2^{(\mu)}(R_2) \end{aligned} \quad (8.2-102)$$

亦即直积群的表示的特征标等于其直因子群的表示特征标的乘积. 容易看出, 若直因子群的表示是不可约的, 则相应的直积群的表示也是不可约的. 直积群的类的数目等于其直因子群的类的数目之积, 它的不可约表示的数目也等于它的直因子群不可约表示的数目之积, 直积群的不可约表示完全由它的直因子群的不可约表示决定.

例如, 找出 D_{3d} 群的特征标. 我们知道, $D_{3d} = D_3 \otimes C_2$. D_3 群的全部不等价不可约表示的特征标已经找出来了 (表 8.2-2). C_2 群的特征标容易知道, 它有两个元素 $\{E, I\}$, 分两类, 所以一定有两个不可约表示, 其一为恒等表示 $\chi^{(\lambda_E)}(E) = 1, \chi^{(\lambda_E)}(I) = 1$, 根据正交关系, 另一个一定是 $\chi^{(\lambda_O)}(E) = 1, \chi^{(\lambda_O)}(I) = -1$. 根据上面的讨论, 就可以得到 D_{3d} 的全部不等价不可约表示的特征标 (见表 8.2-3).

表 8.2-3 D_{3d} 群的特征标

D_{3d}	E	$2C_3$	$3C_2$	I	$2S_6$	$3\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	-1	1	1	-1
E_g	2	-1	0	2	-1	0
A_{1u}	1	1	1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	1	-1	-1	-1	1
E_u	2	-1	0	-2	1	0

表 8.2-3 的分块结构是很清楚的。

9. 实表示和复表示

在讨论时间反演问题时需要知道一个不可约表示和它的复共轭表示的关系。可能出现三种情况，根据情况的不同把表示分为三类。

(1) 实表示，表示的矩阵元都是实数或者通过酉变换可以将它们都变成实数，即

$$D_{ii}(R) = D_{ii}^*(R) \quad (8.2-103)$$

也就是表示 $D(G)$ 和它的复共轭表示 $D^*(G)$ 相同。

(2) 不能通过酉变换变成实表示， $D(G)$ 和它的复共轭表示 $D^*(G)$ 不相同，但彼此等价，

$$U^{-1}D^*(R)U = D(R) \quad (8.2-104)$$

其中 U 是酉矩阵。

(3) 表示 $D(G)$ 和它的复共轭表示 $D^*(G)$ 不等价。

第一、二类表示的特征标都是实数，因为实表示的特征标自然是实数，而由等价表示的特征标相等可知，对于第二类表示，则

$$\text{tr}[D^*(R)] = \chi^*(R) = \text{tr}[D(R)] = \chi(R) \quad (8.2-105)$$

$\chi(R) = \chi^*(R)$ ，特征标也是实数。因此不能光看特征标是实数就判断为实表示。

如何判别一个表示属于哪一类呢? 可以利用以下判据, 设表示 $D^{(\mu)}(G)$ 的特征标为 $\chi^{(\mu)}(G)$, 作

$$c^{(\mu)} = \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(\mu)}(R^2)$$

(对 R 求和遍及群 G 全部元素), 则

$$c^{(\mu)} = +1 \quad D^{(\mu)}(G) \text{ 为第一类表示}$$

$$c^{(\mu)} = -1 \quad D^{(\mu)}(G) \text{ 为第二类表示}$$

$$c^{(\mu)} = 0 \quad D^{(\mu)}(G) \text{ 为第三类表示}$$

证明如下. 如果 $D^{(\mu)}(G)$ 是实表示,

$$\mathbf{D}^{(\mu)}(R) = \mathbf{D}^{*(\mu)}(R) \quad (8.2-106)$$

则

$$\begin{aligned} \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(\mu)}(R^2) &= \frac{1}{g} \sum_{Ri} D_{ii}^{(\mu)}(R^2) \\ &= \frac{1}{g} \sum_{R,i,k} D_{ik}^{(\mu)}(R) D_{ki}^{(\mu)}(R) \\ &= \frac{1}{g} \sum_{R,i,k} D_{ik}^{*(\mu)}(R) D_{ki}^{(\mu)}(R) \\ &= \frac{1}{n_\mu} \sum_{ik} \delta_{ik} \delta_{ik} = 1 \end{aligned} \quad (8.2-107)$$

证明判据1)是必要条件. 还可以证明它也是充分条件. 设 $D^{(\mu)}(G)$ 的特征标是实的, 它可能是第一或第二类表示, 所以 $D^{(\mu)}(G)$ 和 $D^{*(\mu)}(G)$ 等价

$$\mathbf{D}^{(\mu)}(R) = \mathbf{A}^{-1} \mathbf{D}^{*(\mu)}(R) \mathbf{A} \quad (8.2-108)$$

$D^{(\mu)}(G)$ 是酉表示, 可以认为 \mathbf{A} 是酉矩阵

$$\mathbf{A}^{-1} = \mathbf{A}^H \quad (8.2-109)$$

式 (8.2-108) 两边取复共轭, 得

$$\mathbf{D}^{*(\mu)}(R) = \mathbf{A}^{*-1} \mathbf{D}^{(\mu)}(R) \mathbf{A}^* \quad (8.2-110)$$

代入 (8.2-108) 式, 得

$$\mathbf{D}^{(\mu)}(R) = \mathbf{A}^{-1} \mathbf{A}^{*-1} \mathbf{D}^{(\mu)}(R) \mathbf{A}^* \mathbf{A} \quad (8.2-111)$$

故

$$\mathbf{A}^* \mathbf{A} \mathbf{D}^{(\mu)}(R) = \mathbf{D}^{(\mu)}(R) \mathbf{A}^* \mathbf{A} \quad (8.2-112)$$

$\mathbf{A}^* \mathbf{A}$ 与 $\mathbf{D}^{(\mu)}(R)$ 对易, 根据 Schur 引理必为纯量矩阵

$$\mathbf{A}^* \mathbf{A} = \lambda \mathbf{E} \quad (8.2-113)$$

或

$$\mathbf{A}^* = \lambda \mathbf{A}^{-1} = \lambda \mathbf{A}^H = \lambda (\mathbf{A}^*)^T = \lambda (\lambda \mathbf{A}^H)^T = \lambda^2 \mathbf{A}^* \quad (8.2-114)$$

故

$$\lambda = \pm 1 \quad (8.2-115)$$

$$\mathbf{A}^* = \pm \mathbf{A}^H = \pm \mathbf{A}^{-1}, \quad A_{ik} = \pm A_{ki} \quad (8.2-116)$$

于是

$$\begin{aligned} \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(\mu)}(R^2) &= \frac{1}{g} \sum_{R, i, k} D_{ik}^{(\mu)}(R) D_{ki}^{(\mu)}(R) \\ &= \frac{1}{g} \sum_{R, i, k} (A^{-1})_{i\alpha} D_{\alpha\beta}^{*(\mu)}(R) A_{\beta k} D_{ki}^{(\mu)}(R) \\ &= \sum_{i, k} (A^{-1})_{i\alpha} A_{\beta k} \cdot \frac{1}{g} \sum_R D_{\alpha\beta}^{*(\mu)}(R) D_{ki}^{(\mu)}(R) \\ &= \sum_{i, k} (A^{-1})_{i\alpha} A_{\beta k} \cdot \frac{1}{n_\nu} \delta_{\alpha k} \delta_{\beta i} \\ &= \frac{1}{n_\nu} \sum_{ik} (A^{-1})_{ik} A_{ik} = \pm \frac{1}{n_\nu} \sum_{ik} (A^{-1})_{ik} A_{ki} \\ &= \pm 1 \end{aligned} \quad (8.2-117)$$

如果上式取正号, 就是 $\mathbf{A}^* = \mathbf{A}^H = (\mathbf{A}^*)^T = \mathbf{A}^{-1}$, \mathbf{A} 是对称酉矩阵. 于是可以找到对称酉矩阵 \mathbf{B} , 满足 $\mathbf{B}^2 = \mathbf{A}$. 由 $\mathbf{B}^H \mathbf{B} = \mathbf{E}$, $\mathbf{B}^T = \mathbf{B}$, 得

$$\mathbf{B}^H = \mathbf{B}^{-1}, \quad \mathbf{B}^* = \mathbf{B}^{-1}, \quad \mathbf{B} = \mathbf{B}^{*-1} \quad (8.2-118)$$

用 \mathbf{B} 将 $\mathbf{D}^{(\mu)}(R)$ 变换为 $\bar{\mathbf{D}}^{(\mu)}(R)$, $\bar{\mathbf{D}}^{(\mu)}(R) = \mathbf{B} \mathbf{D}^{(\mu)}(R) \mathbf{B}^{-1}$, 则

$$\begin{aligned} \bar{\mathbf{D}}^{*(\mu)}(R) &= \mathbf{B}^* \mathbf{D}^{*(\mu)}(R) \mathbf{B}^{*-1} = \mathbf{B}^{-1} \mathbf{D}^{*(\mu)}(R) \mathbf{B} \\ &= \mathbf{B}^{-1} \mathbf{A}^{*-1} \mathbf{D}^{(\mu)}(R) \mathbf{A}^* \mathbf{B} \\ &= \mathbf{B}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{D}^{(\mu)}(R) \mathbf{A}^{-1} \mathbf{B} \\ &= \mathbf{B} \mathbf{D}^{(\mu)}(R) \mathbf{B}^{-1} = \bar{\mathbf{D}}^{(\mu)}(R) \end{aligned} \quad (8.2-119)$$

所以 $D^{(\mu)}(G)$ 是实表示, 也就是说 $D^{(\mu)}(G)$ 可以变成实表示. 由此证明判据 1) 也是 $D^{(\mu)}(G)$ 为实表示的充分条件.

如果 $D^{(\mu)}(G)$ 的特征标是实的, 但不是实表示, 那就是第二类

表示,只可能 $\mathbf{A}^* = -\mathbf{A}^{-1}$, 则

$$\frac{1}{g} \sum_R \chi^{(\mu)}(R^2) = -1 \quad (8.2-120)$$

证明了判据 2)。至于判据 3) 是显然的,如果 $D^{*(\mu)}(G)$ 与 $D^{(\mu)}(G)$ 不等价,根据正交关系

$$\begin{aligned} \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(\mu)}(R^2) &= \frac{1}{g} \sum_{R,i,k} D_{ik}^{(\mu)}(R) D_{ki}^{(\mu)}(R) \\ &= \frac{1}{g} \sum_{R,i,k} D_{ik}^{*(\nu)}(R) D_{ki}^{(\mu)}(R) = 0 \quad (\nu \neq \mu) \end{aligned} \quad (8.2-121)$$

以 D_{3d} 群的 E_g 和 A_{2u} 为例

$$\begin{aligned} \chi^{(E_g)} &= \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(E_g)}(R^2) = \frac{1}{12} (2 - 2 + 6 + 2 \\ &\quad - 2 + 6) = 1 \\ \chi^{(A_{2u})} &= \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(A_{2u})}(R^2) = \frac{1}{12} (1 + 2 + 3 + 1 \\ &\quad + 2 + 3) = 1 \end{aligned}$$

所以都是第一类表示。实际上普通分子对称群只有第一和第三类表示。当考虑旋轨偶合时,对于奇数电子体系,就会出现第二类表示。

§ 8.3 表示的直积及其分解

1. 表示的直积

在量子力学中我们常常要处理几个函数的乘积。比如,电子的完全状态波函数是空间轨道波函数和自旋波函数的乘积,多电子体系的波函数是单电子波函数乘积的线性组合,计算矩阵元时被积函数是几个函数的乘积等等。如果第一个函数属于 $D^{(1)}(G)$,第二个函数属于 $D^{(2)}(G)$,那么在考虑这两个函数的乘积的变换性质时,就要牵涉到 $D^{(1)}(G)$ 和 $D^{(2)}(G)$ 表示的直积。

设 n_ν 维空间中的一组函数 $\{\phi_1^{(\nu)}, \phi_2^{(\nu)}, \dots, \phi_{n_\nu}^{(\nu)}\}$ 按群 G 的 n_ν 维不可约表示 $D^{(\nu)}(G)$ 变换

$$\hat{\mathbf{R}}\phi_i^{(\nu)} = \sum_k \phi_k^{(\nu)} D_{ki}^{(\nu)}(R) \quad (8.3-1)$$

另一组独立的(和上一组不同的)函数 $\{\phi_1^{(\mu)}, \phi_2^{(\mu)}, \dots, \phi_{n_\mu}^{(\mu)}\}$ 按群 G 的 n_μ 维不可约表示 $D^{(\mu)}(G)$ 变换

$$\hat{\mathbf{R}}\phi_j^{(\mu)} = \sum_l \phi_l^{(\mu)} D_{lj}^{(\mu)}(R) \quad (8.3-2)$$

把两个方程相乘,得

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{R}}\phi_i^{(\nu)} \hat{\mathbf{R}}\phi_j^{(\mu)} &= \hat{\mathbf{R}}(\phi_i^{(\nu)} \phi_j^{(\mu)}) \\ &= \sum_{kl} \phi_k^{(\nu)} \phi_l^{(\mu)} D_{ki}^{(\nu)}(R) D_{lj}^{(\mu)}(R) \end{aligned} \quad (8.3-3)$$

我们把 $(\phi_i^{(\nu)} \phi_j^{(\mu)})$ 看成一个基函数,按表示 $D^{(\nu \times \mu)}(G)$ 变换

$$\hat{\mathbf{R}}(\phi_i^{(\nu)} \phi_j^{(\mu)}) = \sum_{kl} \phi_k^{(\nu)} \phi_l^{(\mu)} D_{kl,ij}^{(\nu \times \mu)}(R) \quad (8.3-4)$$

比较 (8.3-3) 和 (8.3-4) 式,得

$$D_{kl,ij}^{(\nu \times \mu)}(R) = D_{ki}^{(\nu)}(R) D_{lj}^{(\mu)}(R) \quad (8.3-5)$$

写成矩阵的形式

$$\mathbf{D}^{(\nu \times \mu)}(R) = \mathbf{D}^{(\nu)}(R) \otimes \mathbf{D}^{(\mu)}(R) \quad (8.3-6)$$

$D^{(\nu \times \mu)}(G)$ 是群 G 的一个表示,因为

$$\begin{aligned} D_{kl,ij}^{(\nu \times \mu)}(RS) &= D_{ki}^{(\nu)}(RS) D_{lj}^{(\mu)}(RS) \\ &= \sum_a D_{ka}^{(\nu)}(R) D_{ai}^{(\nu)}(S) \cdot \sum_\beta D_{l\beta}^{(\mu)}(R) D_{\beta j}^{(\mu)}(S) \\ &= \sum_{a\beta} D_{ka}^{(\nu)}(R) D_{l\beta}^{(\mu)}(R) \cdot D_{ai}^{(\nu)}(S) D_{\beta j}^{(\mu)}(S) \\ &= \sum_{a\beta} D_{kl,a\beta}^{(\nu \times \mu)}(R) D_{a\beta,ij}^{(\nu \times \mu)}(S) \end{aligned} \quad (8.3-7)$$

亦即

$$\mathbf{D}^{(\nu \times \mu)}(RS) = \mathbf{D}^{(\nu \times \mu)}(R) \mathbf{D}^{(\nu \times \mu)}(S) \quad (8.3-8)$$

表示 $D^{(\nu \times \mu)}(G)$ 称为表示 $D^{(\nu)}(G)$ 和 $D^{(\mu)}(G)$ 的直积或 Kronecker 乘积

$$D^{(\nu \times \mu)}(G) = D^{(\nu)}(G) \otimes D^{(\mu)}(G) \quad (8.3-9)$$

(8.3-5) 式中令 $k=i, l=j$, 并对 i, j 求和,得

$$\chi^{(\nu \times \mu)}(R) = \chi^{(\nu)}(R) \chi^{(\mu)}(R) \quad (8.3-10)$$

亦即两个表示的直积的特征标等于这两个表示的特征标之积。

2. 对称积和反对称积

设群 G 的一个 n_ν 维不可约表示 $D^{(\nu)}(G)$, $n_\nu > 1$ 有两组独立的基函数 $\{\phi_1^{(\nu)}, \phi_2^{(\nu)}, \dots, \phi_{n_\nu}^{(\nu)}\}$, $\{\phi_1^{(\nu)}, \phi_2^{(\nu)}, \dots, \phi_{n_\nu}^{(\nu)}\}$. 如上所述这两组基函数的乘积 $\{\phi_i^{(\nu)}\phi_j^{(\nu)}\}$ 是直积表示 $D^{(\nu)} \otimes D^{(\nu)}$ 的一组基函数. 如果把这些基函数组成对称函数和反对称函数, 那么它们就分别按不同的直积表示变换. 设

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{R}}(\phi_i^{(\nu)}\phi_j^{(\nu)}) &= \sum_{k,l} D_{ki}^{(\nu)}(R)D_{lj}^{(\nu)}(R)\phi_k^{(\nu)}\phi_l^{(\nu)} \\ \hat{\mathbf{R}}(\phi_j^{(\nu)}\phi_i^{(\nu)}) &= \sum_{k,l} D_{kj}^{(\nu)}(R)D_{li}^{(\nu)}(R)\phi_k^{(\nu)}\phi_l^{(\nu)}\end{aligned}\quad (8.3-11)$$

则

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{R}}(\phi_i^{(\nu)}\phi_j^{(\nu)} + \phi_j^{(\nu)}\phi_i^{(\nu)}) &= \sum_{k,l} [D_{ki}^{(\nu)}(R)D_{lj}^{(\nu)}(R) + D_{kj}^{(\nu)}(R)D_{li}^{(\nu)}(R)]\phi_k^{(\nu)}\phi_l^{(\nu)} \\ &= \sum_{k,l} \frac{1}{2} [D_{ki}^{(\nu)}(R)D_{lj}^{(\nu)}(R) + D_{kj}^{(\nu)}(R)D_{li}^{(\nu)}(R)] \\ &\quad \times [\phi_k^{(\nu)}\phi_l^{(\nu)} + \phi_l^{(\nu)}\phi_k^{(\nu)}]\end{aligned}\quad (8.3-12)$$

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{R}}(\phi_i^{(\nu)}\phi_j^{(\nu)} - \phi_j^{(\nu)}\phi_i^{(\nu)}) &= \sum_{k,l} [D_{ki}^{(\nu)}(R)D_{lj}^{(\nu)}(R) - D_{kj}^{(\nu)}(R)D_{li}^{(\nu)}(R)]\phi_k^{(\nu)}\phi_l^{(\nu)} \\ &= \sum_{k,l} \frac{1}{2} [D_{ki}^{(\nu)}(R)D_{lj}^{(\nu)}(R) - D_{kj}^{(\nu)}(R)D_{li}^{(\nu)}(R)] \\ &\quad \times [\phi_k^{(\nu)}\phi_l^{(\nu)} - \phi_l^{(\nu)}\phi_k^{(\nu)}]\end{aligned}\quad (8.3-13)$$

令

$$\begin{aligned}[D^{(\nu)}(R) \otimes D^{(\nu)}(R)]_{kl,ij} &= \frac{1}{2} [D_{ki}^{(\nu)}(R)D_{lj}^{(\nu)}(R) + D_{kj}^{(\nu)}(R)D_{li}^{(\nu)}(R)]\end{aligned}\quad (8.3-14)$$

$$\begin{aligned}\{D^{(\nu)}(R) \otimes D^{(\nu)}(R)\}_{kl,ij} &= \frac{1}{2} [D_{ki}^{(\nu)}(R)D_{lj}^{(\nu)}(R) - D_{kj}^{(\nu)}(R)D_{li}^{(\nu)}(R)]\end{aligned}\quad (8.3-15)$$

我们把 $[D^{(\nu)}(G) \otimes D^{(\nu)}(G)]$ 和 $\{D^{(\nu)}(G) \otimes D^{(\nu)}(G)\}$ 分别称为 $D^{(\nu)}(G) \otimes D^{(\nu)}(G)$ 的对称积和反对称积. 一个不可约表示和它自

身的直积总可以分解为一个对称积和一个反对称积, 其维数分别为 $\frac{1}{2} n_\nu(n_\nu + 1)$ 和 $\frac{1}{2} n_\nu(n_\nu - 1)$. 容易求得对称积和反对称积的特征标分别为

$$\chi^{(\nu \times \nu)}(R)_{\text{对称}} = \frac{1}{2} [(\chi^{(\nu)}(R))^2 + \chi^{(\nu)}(R^2)] \quad (8.3-16)$$

$$\chi^{(\nu \times \nu)}(R)_{\text{反对称}} = \frac{1}{2} [(\chi^{(\nu)}(R))^2 - \chi^{(\nu)}(R^2)] \quad (8.3-17)$$

如果 $\{\phi_i\}$ 和 $\{\phi_j\}$ 是同一组函数, 反对称积就等于零.

3. 直积表示的分解

两个不可约表示的直积, 一般都是可约表示. 利用正交关系可以确定它能分解为哪些不可约表示的直和

$$D^{(\nu)}(G) \otimes D^{(\mu)}(G) = \sum_{\sigma} a_{\sigma} D^{(\sigma)}(G) \quad (8.3-18)$$

这一展开式也叫做 Clebsch-Gordan 级数, 系数 a_{σ} 是表示 $D^{(\sigma)}(G)$ 在直积表示中出现的次数, 当然总是零或正整数, 由特征标的正交关系, 得

$$a_{\sigma} = \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(\nu \times \mu)}(R) \chi^{*(\sigma)}(R) \quad (8.3-19)$$

但 $\chi^{(\nu \times \mu)}(R) = \chi^{(\nu)}(R) \chi^{(\mu)}(R)$, 所以

$$a_{\sigma} = \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(\nu)}(R) \chi^{(\mu)}(R) \chi^{*(\sigma)}(R) \quad (8.3-20)$$

利用这一关系式即可确定某一个不可约表示在直积表示中出现的次数. 比如, 对于 D_{3d} 群, 可以求得

$$\begin{aligned} E_g \otimes A_{2g} &= E_g \\ E_u \otimes E_g &= E_u \oplus A_{1u} \oplus A_{2u} \\ E_u \otimes E_u &= E_g \oplus A_{1g} \oplus A_{2g} \end{aligned}$$

等等. 常常需要知道的是恒等表示在其中出现的次数. 恒等表示的特征标全为 1, 故 $D^{(\nu)}(G) \otimes D^{*(\mu)}(G)$ 中恒等表示出现的次数为

$$a_1 = \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(\nu)}(R) \chi^{*(\mu)}(R) = \delta_{\nu\mu} \quad (8.3-21)$$

由此可见,当且仅当 $D^{(\nu)}(G)$ 和 $D^{*(\mu)}(G)$ 互为共轭表示时,恒等表示才出现且只出现一次. 例如,上例中只有 $E_u \otimes E_u$ 中包含一个恒等表示 A_{1g} . 容易证明,第一类表示的对称积中包含一个恒等表示,第二类表示的反对称积中包含一个恒等表示,而第三类表示则不论对称积或反对称积中都不包含恒等表示. 这些论断在确定光谱选律时有用处.

4. Clebsch-Gordan 系数

在应用群论于实际问题时,常常不但需要将直积表示分解为不可约表示之和,而且还要将乘积基函数组合为各个不可约表示的基函数. 由单粒子的本征函数构成多粒子体系的本征函数就涉及这样一个问题. 设 n_ν 维不可约表示 $D^{(\nu)}(G)$ 的基为 $\phi_i^{(\nu)} (i=1, 2, \dots, n_\nu)$, n_μ 维不可约表示 $D^{(\mu)}(G)$ 的基为 $\phi_j^{(\mu)} (j=1, 2, \dots, n_\mu)$. 现在要用乘积函数 $\phi_i^{(\nu)} \phi_j^{(\mu)}$ 的线性组合来造出 n_λ 个函数 $\Psi_s^{(\lambda)} (s=1, 2, \dots, n_\lambda)$, 它是不可约表示 $D^{(\lambda)}(G)$ 的基函数. 当然只有当 $D^{(\lambda)}(G)$ 包含在直积 $D^{(\nu)}(G) \otimes D^{(\mu)}(G)$ 中时,这样的函数才存在. 如果 $D^{(\lambda)}(G)$ 在直积中出现 a_λ 次,则能造出 a_λ 组这样的函数,为了区别它们,可以再加一个指标 $T_\lambda (T_\lambda=1, 2, \dots, a_\lambda)$.

$$\Psi_s^{(\lambda, T_\lambda)} = \sum_{ij} \phi_i^{(\nu)} \phi_j^{(\mu)} \langle \nu i, \mu j | \lambda T_\lambda s \rangle \quad (8.3-22)$$

其中 $\langle \nu i, \mu j | \lambda T_\lambda s \rangle$ 称为 Clebsch-Gordan 系数(简称 CG 系数),又称为偶合系数,它表示当用乘积函数组成新的不可约表示基时的组合系数. 利用投影算符可以把 CG 系数找出来. 下面讨论一下 CG 系数的性质.

线性独立的 $\Psi_s^{(\lambda, T_\lambda)}$ 的数目必须等于乘积函数 $\phi_i^{(\nu)} \phi_j^{(\mu)}$ 的数目,即

$$\sum_\lambda a_\lambda n_\lambda = n_\nu n_\mu$$

因此, $\langle \nu i, \mu j | \lambda T_\lambda s \rangle$ 全体构成 $n_\nu n_\mu \times n_\nu n_\mu$ 方阵. 我们也可以把

$\phi_i^{(v)}\phi_j^{(\mu)}$ 用 $\Psi_s^{(\lambda, T\lambda)}$ 的线性组合来表示

$$\phi_i^{(v)}\phi_j^{(\mu)} = \sum_{\lambda, T\lambda, s} \Psi_s^{(\lambda, T\lambda)} \langle \lambda T\lambda s | \nu i, \mu j \rangle \quad (8.3-23)$$

将 (8.3-22) 式代入 (8.3-23) 式, 注意 $\phi_i^{(v)}\phi_j^{(\mu)}$ 是线性独立的, 就得到

$$\sum_{\lambda, T\lambda, s} \langle \nu i', \mu j' | \lambda T\lambda s \rangle \langle \lambda T\lambda s | \nu i, \mu j \rangle = \delta_{ii'} \delta_{jj'} \quad (8.3-24)$$

同样可得

$$\begin{aligned} \sum_{i, j} \langle \lambda' T' \lambda' s' | \nu i, \mu j \rangle \langle \nu i, \mu j | \lambda T\lambda s \rangle \\ = \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{T\lambda' T\lambda} \delta_{ss'} \end{aligned} \quad (8.3-25)$$

对于酉表示来说, 这是进行酉变换, 可约表示 $D^{(\nu \times \mu)}(G)$ 经过酉变换成为若干个不可约表示的直和, 同时可约表示的基就变成若干组不可约表示的基. 由系数 $\langle \nu i, \mu j | \lambda T\lambda s \rangle$ 组成的 $n_\nu n_\mu$ 阶方阵就是酉变换的矩阵. 由酉阵的性质可知

$$\sum_{i, j} \langle \nu i, \mu j | \lambda' T' \lambda' s' \rangle^* \langle \nu i, \mu j | \lambda T\lambda s \rangle = \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{T\lambda' T\lambda} \delta_{ss'} \quad (8.3-26)$$

$$\sum_{\lambda T\lambda s} \langle \nu i', \mu j' | \lambda T\lambda s \rangle \langle \nu i, \mu j | \lambda T\lambda s \rangle^* = \delta_{ii'} \delta_{jj'} \quad (8.3-27)$$

这就是 Clebsch-Gordan 系数的正交关系. 显然有

$$\phi_i^{(v)}\phi_j^{(\mu)} = \sum_{\lambda T\lambda s} \Psi_s^{(\lambda, T\lambda)} \langle \nu i, \mu j | \lambda T\lambda s \rangle^* \quad (8.3-28)$$

在群 G 的元素 R 的作用下, $\Psi_s^{(\lambda, T\lambda)}$ 的变换关系为

$$\begin{aligned} \hat{R} \Psi_s^{(\lambda, T\lambda)} &= \sum_{s'} \phi_{s'}^{(\lambda, T\lambda)} D_{s's}^{(\lambda, T\lambda)}(R) \\ &= \sum_{s' i j} \phi_i^{(v)} \phi_j^{(\mu)} \langle \nu i, \mu j | \lambda T\lambda s' \rangle D_{s's}^{(\lambda, T\lambda)}(R) \\ \hat{R} \Psi_s^{(\lambda, T\lambda)} &= \sum_{kl} \hat{R} [\phi_k^{(v)} \phi_l^{(\mu)} \langle \nu k, \mu l | \lambda T\lambda s \rangle] \\ &= \sum_{kl i j} \phi_i^{(v)} \phi_j^{(\mu)} D_{ik}^{(v)}(R) D_{jl}^{(\mu)}(R) \langle \nu k, \mu l | \lambda T\lambda s \rangle \end{aligned} \quad (8.3-29)$$

但 $\phi_i^{(\nu)}\phi_j^{(\mu)}$ 是线性独立的, 故

$$\begin{aligned} \sum_{kl} D_{ik}^{(\nu)}(R) D_{jl}^{(\mu)}(R) \langle \nu k, \mu l | \lambda T_{\lambda s} \rangle \\ = \sum_{i'j'} \langle \nu i, \mu j | \lambda T_{\lambda s'} \rangle D_{i'j'}^{(\lambda T_{\lambda})}(R) \end{aligned} \quad (8.3-30)$$

利用 CG 系数的正交关系, 即得

$$\begin{aligned} \sum_{iikl} \langle \nu i, \mu j | \lambda' T_{\lambda' s'} \rangle^* D_{ik}^{(\nu)}(R) D_{jl}^{(\mu)}(R) \langle \nu k, \mu l | \lambda T_{\lambda s} \rangle \\ = D_{i'j'}^{(\lambda T_{\lambda})}(R) \delta_{\lambda\lambda'} \delta_{T_{\lambda} T_{\lambda'}} \delta_{ss'} \end{aligned} \quad (8.3-31)$$

由此即可求得 $D_{i'j'}^{(\lambda T_{\lambda})}(R)$, 实际上这是直积表示矩阵的酉变换. 上式也可反过来写

$$\begin{aligned} D_{ik}^{(\nu)}(R) D_{jl}^{(\mu)}(R) \delta_{kk'} \delta_{ll'} \\ = \sum_{\lambda T_{\lambda} s'} \langle \nu i, \mu j | \lambda T_{\lambda s'} \rangle D_{i'j'}^{(\lambda T_{\lambda})}(R) \langle \nu k', \mu l' | \lambda T_{\lambda s} \rangle^* \end{aligned} \quad (8.3-32)$$

CG 系数及其正交关系式在群论的应用中很重要.

§ 8.4 某些群的不可约表示

我们利用不可约表示的性质, 具体找出某些群的不可约表示或特征标. 显然, 只要找出群的生成元系的不可约表示矩阵就行了, 与其它元素对应的矩阵可表为生成元系矩阵的乘积. 根据分块矩阵的乘法规则可知, 生成元系表示矩阵的约化性质决定整个表示的约化性质, 对生成元系不变的子空间也就是整个群的不变子空间. 比如由点群的生成元矩阵可以看出, 如果没有 $C_3^{(xyz)}$ 操作(单轴群和双面群), 矢量表示必定可以约化为较低维的表示.

1. 循环群

循环群每个元素自成一类, 不可约表示的数目等于类的数目, 根据正交关系

$$\sum_{\nu} \chi^{(\nu)}(E) \chi^{*(\nu)}(E) = g$$

可知它只能有一维表示, 一维矩阵就是普通的一个数. 如果循环群是 n 阶的, 生成元为 R , $R^n = E$, 则 $\chi(R^n) = \chi^n(R) = \chi(E) = 1$, 从而

$$\chi(R) = (1)^{\frac{1}{n}} = e^{i2\pi m/n} \quad (m = 0, 1, \dots, n-1) \quad (8.4-1)$$

所以 1 的 n 个 n 次根就是 R 的 n 个不可约表示矩阵, R^2, R^3, \dots, R^{n-1} 的不可约表示矩阵就是 $\chi^2(R), \chi^3(R), \dots, \chi^{n-1}(R)$. 这些结果见表 8.4-1, 表中的 ε 等于 $\exp(i2\pi/n)$.

表 8.4-1 循环群的表示

群元素 不可约表示	$R^n = E$	R	R^2	\dots	R^i	\dots	R^{n-1}
$D^{(0)}$	1	1	1	\dots	1	\dots	1
$D^{(1)}$	1	ε	ε^2	\dots	ε^i	\dots	$\varepsilon^{(n-1)}$
$D^{(2)}$	1	ε^2	ε^4	\dots	ε^{2i}	\dots	$\varepsilon^{2(n-1)}$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots		\vdots		\vdots
$D^{(i)}$	1	ε^i	ε^{2i}	\dots	ε^{i^2}	\dots	$\varepsilon^{i(n-1)}$
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots		\vdots		\vdots
$D^{(n-1)}$	1	$\varepsilon^{(n-1)}$	$\varepsilon^{2(n-1)}$	\dots	$\varepsilon^{i(n-1)}$	\dots	$\varepsilon^{(n-1)^2}$

容易验证满足正交关系. 比如, 对于 $D^{(2)}$, 则

$$\begin{aligned} \sum_s \chi^{D^{(2)}}(s) \chi^{*D^{(2)}}(s) &= \varepsilon^n \varepsilon^{-n} + \varepsilon^2 \varepsilon^{-2} + \varepsilon^4 \varepsilon^{-4} \\ &+ \dots + \varepsilon^{(n-1)} \varepsilon^{-(n-1)} = n \end{aligned}$$

对于 $D^{(1)}$ 和 $D^{(2)}$, 则

$$\begin{aligned} \sum_s \chi^{D^{(1)}}(s) \chi^{*D^{(2)}}(s) &= \varepsilon^n \varepsilon^{-n} + \varepsilon \varepsilon^{-2} + \varepsilon^2 \varepsilon^{-4} \\ &+ \dots + \varepsilon^i \varepsilon^{-2i} + \dots + \varepsilon^{(n-1)} \varepsilon^{-(2n-1)} \\ &\Rightarrow 1 + \varepsilon^{-1} + \varepsilon^{-2} + \dots + \varepsilon^{-i} + \dots + \varepsilon^{-(n-1)} \\ &= \frac{1 - \varepsilon^{-1} \varepsilon^{-(n-1)}}{1 - \varepsilon^{-1}} = 0 \end{aligned}$$

所有二阶群都同构, 并为循环群, 特征标表自然就知道了.

2. 互换群

互换群显然也只要一维表示, 可分解为循环群直积的有限阶互换群的表示容易得到, 比如, G_4 群 (V 群) 是两个二阶群的直积, 它的表示就是两个二阶群表示的直积. C_{2h} 和 D_2 群都和 V 群同构, 具有相同的不可约表示. 结果见表 8.4-2 (括号内的符号分别用于 C_{2h} 和 D_2 群).

表 8.4-2 四阶非循环群的表示

群元素 不可约表示	E	$A(C_2, C_2^{(2)})$	$B(\sigma_h, C_2^{(2)})$	$AB(I, C_2^{(2)})$
$D^{(1)}(A_g, A)$	1	1	1	1
$D^{(2)}(A_u, B_1)$	1	1	-1	-1
$D^{(3)}(B_g, B_2)$	1	-1	-1	1
$D^{(4)}(B_u, B_3)$	1	-1	1	-1

3. 点群

(1) C_n, S_n, C_{nv}, C_{nh}

C_n 群: C_n 是循环群, 它的表示如上所述即可写出. 只需补充说明一点, C_n 群中互为共轭的表示, 若从 C_n 对称操作群来看, 应该是独立的一维表示. 但在实际问题中, Hamilton 量常常有时间反演对称性, 时间反演使这两个表示的基互换, 从物理的角度看, 象一个二维不可约表示一样. 因此在列出 C_n 群的不可约表示时, 常将互相共轭的表示写在一起, 加上括号并标以二维表示的记号. 比如, 把 C_3 群的不可约表示列于表 8.4-3.

C_n 群不可约表示的基可取为 $e^{im\phi}$, $m = 0, 1, 2, \dots, n-1$.

S_n 群: S_n 也是 n 阶循环群, 不可约表示的构成和 C_n 群一样, 不过有时排列和标记的方法有些不同.

C_{nv} 群: C_{nv} 有 $2n$ 个元素, 当 n 为奇数时, 分为 $\frac{n+3}{2}$ 类,

表 8.4-3 C_3 群的不可约表示 ($\varepsilon = \exp(i2\pi/3)$)

对称操作 不可约表示	E	C_3	C_3^2
A	1	1	1
E	$\begin{Bmatrix} 1 \\ 1 \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon^2 \\ \varepsilon \end{Bmatrix}$	$\begin{Bmatrix} \varepsilon \\ \varepsilon^2 \end{Bmatrix}$

所以有 $\frac{n+3}{2}$ 个不可约表示。根据正交关系应有两个一维表示和 $\frac{n-1}{2}$ 个二维表示,即

$$1^2 + 1^2 + \frac{n-1}{2} \cdot 2^2 = 2n \quad (8.4-2)$$

两个一维表示中有一个是恒等表示,另一个是旋转操作对应于 $+1$, 反映操作对应于 -1 。因为 C_{nv} 中 C_n 是一个正规子群,反映操作是它的陪集,商群是二阶群,其如实表示为 $\{1, -1\}$, 相应地就有 C_{nv} 群的一个一维表示。至于二维表示,可以从 C_n 的“二维”表示得到,垂直镜面使相互共轭的基联系,从而变成了二维表示。平常用实表示比较方便,用三角函数代替虚指数函数。把基函数换成 $\{\cos p\varphi, \sin p\varphi\}$ ($p = 1, 2, \dots, \frac{n-1}{2}$), 则得 C_n 的表示矩阵为

$$\mathbf{D}^{(p)}(C_n) = \begin{bmatrix} \cos \frac{2p\pi}{n} & -\sin \frac{2p\pi}{n} \\ \sin \frac{2p\pi}{n} & \cos \frac{2p\pi}{n} \end{bmatrix} \quad (8.4-3)$$

C_n^l 的表示矩阵为

$$\mathbf{D}^{(p)}(C_n^l) = \begin{bmatrix} \cos \frac{2pl\pi}{n} & -\sin \frac{2pl\pi}{n} \\ \sin \frac{2pl\pi}{n} & \cos \frac{2pl\pi}{n} \end{bmatrix} \quad (8.4-4)$$

σ_v 的表示矩阵相应地变为

$$D(\sigma_v^{(x)}) = \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad D(\sigma_v^{(y)}) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (8.4-5)$$

由此可得到 C_{nv} 的特征标, 结果列于表 8.4-4.

表 8.4-4 C_{nv} 群的特征标

对称操作 不可约表示	E	$2C_n$	$2C_n^2$...	$2C_n^{\frac{n-1}{2}}$	$n\sigma_v$
A_1	1	1	1	...	1	1
A_2	1	1	1	...	1	-1
E_p	2	$2 \cos \frac{2p\pi}{n}$	$2 \cos \frac{4p\pi}{n}$...	$2 \cos \frac{(n-1)p\pi}{n}$	0

当 n 为偶数时, 它分为 $\left(\frac{n}{2} + 3\right)$ 类, 根据正交关系, 应有 $\left(\frac{n}{2} + 3\right)$ 个不等价的不可约表示, 其中一维的有四个, 二维的有 $\left(\frac{n}{2} - 1\right)$ 个, 即

$$4 \times 1^2 + \frac{n-2}{2} \times 2^2 = 2n \quad (8.4-6)$$

四个一维表示中有一个是恒等表示. 由正规子群 C_n 的商群得到另一个一维表示 A_2 , 旋转对应 +1, 反映对应 -1. $\{C_n^i\}$ ($i = 1, \dots, \frac{n}{2}$) 是 C_n 的一个子群 (记作 $C_{\frac{n}{2}}$), 它分别和两组 σ_v 结合得到两个指数为 2 的正规子群, 这两个正规子群的元素对应于 +1, 其陪集元素对应于 -1, 就得到另外两个一维表示 B_1, B_2 . 至于二维表示, 和 n 为奇数时的情况一样.

C_{nh} 群: C_{nh} 是 C_n 和 C_s 的直积, 由直积群的表示定理即可求得 C_{nh} 群的表示和特征标.

(2) D_n, D_{nh}, D_{nd}

D_n 群: 和 C_{nv} 群同构, 只需将 C_{nv} 的 σ_v 换成 D_n 的 C_2' , 就得到 D_n 群的不可约表示了.

D_{nh} 群: 是 D_n 和 C_s 的直积, 其表示即易求得.

D_{nd} 群: 当 n 为奇数时, D_{nd} 是 D_n 和 C_i 的直积. 当 n 为偶数时, 它的 $4n$ 个元素分为 $(n+3)$ 类, 有 $(n+3)$ 个不可约表示, 根据正交关系, 应有四个一维表示和 $(n-1)$ 个二维表示. 即

$$(n-1) \times 2^2 + 4 \times 1^2 = 4n \quad (8.4-7)$$

D_{nd} 有 n 个真轴 C_n^i , n 个非真轴 S_{2n}^i , n 个二重轴 C_2^i 和 n 个垂直镜面. C_n^i 和 C_2^i 结合是一个正规子群 (D_n), C_n^i 和 σ_v 结合是正规子群 (C_{nv}), C_n^i 和 S_{2n}^i 结合也是一个正规子群 (S_{2n}). 这三个正规子群的指数都是 2, 由它们的二阶商群的如实表示就可以得到 D_{nd} 的三个一维表示, 剩下的一个就是恒等表示了. 二维表示则按 D_n 群一样处理.

(3) T , T_d , T_h , O , O_h

T 群: 有 12 个元素, 分四类, 正交关系要求

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 + n_4^2 = 12 \quad (8.4-8)$$

唯一的解是 $n_1 = n_2 = n_3 = 1$, $n_4 = 3$, 即三个一维表示和一个三维表示. T 群包括三个 C_2 和四个 C_3 , 四个 C_3^2 , 可以看作是 D_2 群添加四个 C_3 轴得到的. D_2 群是一个正规子群, $4C_3$ 和 $4C_3^2$ 是两个陪集, 所以商群是一个三阶循环群, 可以令 D_2 对应于 1, C_3 对应于 $\varepsilon = \exp(i2\pi/3)$, C_3^2 对应于 ε^2 或者 D_2 对应于 1, C_3 对应 ε^2 , C_3^2 对应 ε , 由此就得到除恒等表示以外的两个一维表示. 至于三维表示, 可举出它的矢量表示为例. 由生成元 $C_2^{(z)}$ 和 $C_3^{(xyz)}$ 的矩阵表示式即可求得其它对称操作的矩阵表示. 比如

$$\begin{aligned} \mathbf{D}(C_2^{(z)}) &= \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} & \mathbf{D}(C_3^{(xyz)}) &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \\ \mathbf{D}(C_2^{(x)}) &= \mathbf{D}(C_3^{(xyz)} C_2^{(z)} C_3^{(xyz)-1}) & & (8.4-9) \\ &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

$$= \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

T_h 群: $T_h = T \otimes C_i$, 其表示易于求得.

T_d 和 O 群: 这两个群同构, 24 个元素分五类, 有五个不可约表示, 其中两个一维的, 一个二维的, 两个三维的. T_d 群中有正规子群 T , 由对它的二阶商群的如实表示得到 T_d 的一个一维表示 A_2 , 另一个就是恒等表示 A_1 . 二维表示 E 由 T 的两个一维表示经 σ_d 混合得到. 用 d_x, d_y 作基, 也可得出一个二维表示 (生成元取为 $S_4^{(x)}$, $C_3^{(xyz)}$), 比如

$$\mathbf{D}(S_4^{(x)}) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad \mathbf{D}(C_3^{(xyz)}) = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix} \quad (8.4-10)$$

$$\mathbf{D}(C_2^{(x)}) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \mathbf{D}(\sigma_d^{(xyz)}) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

至于三维表示, 其中一个为矢量表示 T_2 , 可由生成元 $S_4^{(x)}$ 和 $C_3^{(xyz)}$ 的矩阵表示式求得; 另一个是 $T_1 = A_2 \otimes T_2$, 可以证明, T_1 是不可约表示.

O 群的表示矩阵与 T_d 群的有对应关系, 只要让 O 群的 $C_4^{(x)}$ 对应于 T_d 群的 $S_4^{(x)-1}$ 就行. 注意 O 群中的矢量表示是 T_1 而不是 T_2 .

O_h 群: 是 O 群和 C_i 群的直积.

附录中列出常见点群的不可约表示特征标表并对部分不可约表示注明简单的基函数. 一般不把不可约表示矩阵列表, 因为它随基的选择而不同, 没有普遍意义, 而特征标是不随基的选择而变化的, 是不可约表示更本质的标志. 同类元素的特征标相同, 所以特征标表中每类元素只列出一个操作做代表, 它的前面加数字说明该类包括的操作数. 关于不可约表示的记号说明如下. 文献上有两种标记方法, 一种统一用符号 T_i , 下标 i 区别不同的不可约

表示。这种表示的优点是记号简单,便于进行理论讨论,但记号本身不反映不可约表示的特征,不便于应用。更常用的是 Mulliken 首先使用的一种记法。用 A, B 标记一维不可约表示,对于主对称轴的旋转 C_n 是对称的,则用 A , 否则用 B 。用 E, T (或 F), U (或 G), W (或 H) 分别标记二、三、四、五维不可约表示。如果有对称中心,则用 “ g ” 或 “ u ” 标记对反演是对称的或反对称的。如果有水平镜面 σ_h , 则用一撇和二撇表示对于水平镜面的反映为对称的或反对称的。若同时有对称中心和水平镜面时,优先用前者。用这些标记还不足以区分全部表示时,再加上下标 $1, 2, \dots$ 。对于一维表示 A 和 B , 下标 1 和 2 分别标记对垂直于主轴的二重轴是对称的或反对称的。如果没有二重轴,就标记对垂直镜面的反映为对称的或反对称的。对于二维表示,下标 $1, 2$ 等标记对主对称轴的基元操作 C_n 的表示矩阵中 ρ 的数值[参看 (8.4-3) 式]。对于三维表示 T , 下标 1 和 2 分别标记对四重轴 (C_4 或 S_4) 的特征标为 $+1$ 或 -1 。

4. 回转群

绕同一轴旋转的全体集合构成的回转群是连续循环群,不可约表示都是一维的,设 $\chi(\phi)$ 为一个不可约表示,则按定义有

$$\chi(\phi_1)\chi(\phi_2) = \chi(\phi_1 + \phi_2) \quad (8.4-11)$$

$$\chi(0) = \chi(2\pi) \quad (8.4-12)$$

这一方程的解是

$$\chi(\phi) = e^{im\phi} \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \infty) \quad (8.4-13)$$

这就是回转群不可约表示的表达式。

对于化学问题来说,属于 C_∞ 的线型分子必须同时还有 ∞ 个垂直镜面 σ_v 存在,即应为 $C_{\infty v}$ 群。如果线型分子还有垂直于 C_∞ 轴的二重轴,则应为 $D_{\infty h}$ 群, σ_h 自然就存在。 $C_{\infty v}$ 群有两个一维表示,除恒等表示外, C_∞ 是 $C_{\infty v}$ 的一个正规子群,相应地有一个二阶商群,所以还有一个一维表示 A_2 , 旋转对应于 $+1$, 反映对应于 -1 。原来 C_∞ 中的每一对共轭表示,通过 σ_v 混合为二维表示,

其特征标为 $2 \cos m\phi$; 对应于镜面反映的表示矩阵, 特征标则为零, 因为 C_∞ 的每对共轭表示的基由镜面反映换位置. 这样就得到了 $C_{\infty v}$ 的全部不可约表示的特征标. D_∞ 和 $C_{\infty v}$ 同构, $D_{\infty h}$ 可看作 D_∞ 和 C_i 的直积, 容易得到 D_∞ 和 $D_{\infty h}$ 的特征标. $C_{\infty v}$ 和 $D_{\infty h}$ 群不可约表示的标记, 有人仍用 Mulliken 记号, 但光谱学上更常用的是 $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ (分别对应于 $m = 0, 1, 2, \dots$) 等符号, 用上标 “+” “-” 标记对镜面或二重轴为对称或反对称, 用下标 u, g 标记对于反演为对称或反对称. 例如 Σ_g^+ 表示, $m = 0, \chi(\sigma_v) = -1, \chi(I) = +1$.

5. 旋转群

完全旋转群的表示比较复杂一些, 此处不拟详述. 但旋转群的表示的特征标很简单. 我们知道同类元素的特征标相同. 旋转群中绕不同轴但角度相同的旋转属于同一类, 因为群中存在旋转使任意二根至少相交于一点的旋转轴换位置. 因此旋转群的特征标只是旋转角的函数. 仿照对回转群的推理可知, 绕 Z 轴旋转角 ϕ 时, 以 l 阶球面谐函数为基的 $(2l + 1)$ 维不可约表示的矩阵为

$$D^{(l)}[C(Z, \phi)] = \begin{bmatrix} e^{il\phi} & & & 0 \\ & e^{i(l-1)\phi} & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & e^{-i(l-1)\phi} \\ & & & & e^{-il\phi} \end{bmatrix}$$

(注意这里和回转群不同, 不能分解为 $(2l + 1)$ 个一维表示, 因为存在其它旋转轴的旋转, 使这 $(2l + 1)$ 个基函数互相混合). 由此得到旋转群的 $(2l + 1)$ 维表示的特征标为

$$\begin{aligned} \chi^{(l)}(\phi) &= \text{tr}\{D^{(l)}[C(Z, \phi)]\} = \sum_{m=-l}^l e^{im\phi} \\ &= \frac{\sin\left(l + \frac{1}{2}\right)\phi}{\sin \frac{\phi}{2}} \end{aligned} \quad (8.4-14)$$

旋转群的 $(2l+1)$ 维表示中的 l , 恰好就是原子轨道中的角量子数, 所以旋转群和量子力学中的原子问题有密切的关系。

6. 双值表示

(8.4-14) 式给出旋转群在 l 阶球谐函数空间中表示的特征标, 其中 l 总是整数, 满足 $\chi(\phi) = \chi(\phi + 2\pi)$ 的要求, 这是未考虑旋轨偶合时的情况。考虑旋轨偶合, 情况就不同了。电子数目为偶数时, l 还是整数, 而电子数目为奇数时, 总角量子数必为半奇整数, 我们就遇到了 l 为半奇整数的波函数张成的表示空间。假定在这种表示空间中旋转操作的特征标仍按 (8.4-14) 式计算。设

$$l = \frac{2r+1}{2} \quad (r = 0, 1, \dots), \text{ 则}$$

$$\begin{aligned} \chi^{(l)}(2\pi + \phi) &= \frac{\sin(r+1)(2\pi + \phi)}{\sin \frac{2\pi + \phi}{2}} \\ &= \frac{\sin(r+1)\phi}{-\sin \frac{\phi}{2}} \\ &= \frac{\sin\left(l + \frac{1}{2}\right)\phi}{-\sin \frac{\phi}{2}} = -\chi^{(l)}(\phi) \end{aligned}$$

(8.4-15)

除非 $\phi = \pi$, 否则 $\chi^{(l)}(2\pi + \phi) \neq \chi^{(l)}(\phi)$, 但 $\chi^{(l)}(4\pi + \phi) = \chi^{(l)}(\phi)$, 即旋转周期不是 2π 而是 4π 。这样, 对应于三维空间的一个旋转操作, 一个表示有两个不同的特征标值, 就是有两个不同的表示矩阵。对于群 G 中的任意两个元素 R_1, R_2 , 若 $R_1 \rightarrow \pm \mathbf{D}(R_1)$, $R_2 \rightarrow \pm \mathbf{D}(R_2)$, $R_1 R_2 \rightarrow \pm \mathbf{D}(R_1 R_2)$, 则 $\mathbf{D}(R_1)\mathbf{D}(R_2) = \pm \mathbf{D}(R_1 R_2)$, 就是说矩阵群 $D(G)$ 是群 G 的双值表示。但严格说来, 这不算一个表示, 因为不符合表示的定义, 有关群表示的定理也就不能应用。

为了克服这一非单值性的困难,我们把空间“扩充”一倍,设想空间有阴阳两面,在阳面转一圈(2π),不是回到原处,而是转到阴面上去,再转一圈(4π),才回到阳面的原处,就象一点顺着 Möbius 环运动一样(图 8.4-1). 旋转 2π ,对于真实三维空间来说仍是一个对称操作(下面用 R 表示它),但要旋转 4π 才是恒等操作. 设群 G 的对称操作 S 共有 n 个,用 R 遍乘群 G 的每个操作 S (包括第二类操作)就得到另外 n 个操作 $RS \Rightarrow SR$. 这样,对称操作的数目就



图 8.4-1 Möbius 环
实箭头在阳面,虚箭头在阴面,
转过 4π 才能复原

增加一倍. 扩充了的群 G 称为双值群,记作 G^* . G^* 群类的数目也比 G 群多,因为一般说来, S 和 RS 特征标不相等 $\chi(S) = -\chi(RS)$, 不属于同一类. 但在特殊情况下, $\chi(S) = \chi(RS) = 0$, S 和 RS 可能属于同一类,所以类的数目可能增加不到一倍.

双值群元素的分类和一般群一样,若群中存在元素 U ,使得 $U(RS)U^{-1} = S'$, 则 RS 和 S' 属于同一类. 具体地说,如果旋转轴是双向轴,则 C_m^n 和 $RC^{(n-m)}$ 属于同一类,它们的特征标相等

$$\chi^{(l)}\left(\frac{2m\pi}{n}\right) = \chi^{(l)}\left(2\pi + \frac{2(n-m)\pi}{n}\right)$$

知道类的数目,就知道不等价不可约表示的数目了.

群 G 的双值表示对于双值群 G^* 来说就是单值表示了,可以应用群表示论的有关定理. 如何找出第一类点群 G 的双值群 G^* 的不可约表示呢? 注意 RE 与群 G^* 中任何元素对易,根据 Schur 引理,在任何不可约表示中,它的表示矩阵一定是 λE 的形式. 但 $(RE)^2 = E$, $(\lambda E)^2 = \lambda^2 E = E$, 所以 $\lambda = \pm 1$, $D(RS) = D(RES) = D(RE)D(S) = \lambda D(S) = \pm D(S)$, $\chi(RS) = \pm \chi(S)$. 取 $\lambda = +1$, 就是令 RS 与 S 有相同的矩阵,就得到 G^* 的一部分表示. 在 G^* 比 G 多出来的表示中, $\chi(S)$ 与 $\chi(RS)$ 的符号一定相反. 一维表示是容易找到的,高维表示矩阵的找寻后面再讨论,可

以利用正交关系求出一部分特征标。至于第二类点群扩充成的双值群，问题比较简单，因为第二类点群或与某个第一类点群同构，或者是某些群的直积，其表示的特征标可以利用这些关系去确定。

以 D_3 群为例。 D_3 包含六个元素 $\{E, C_3, C_3^2, C_2^{(1)}, C_2^{(2)}, C_2^{(3)}\}$ ，扩充为双值群 D_3^* ，有 12 个元素 $\{E, RE, C_3, RC_3, C_3^2, RC_3^2, C_2^{(1)}, RC_2^{(1)}, C_2^{(2)}, RC_2^{(2)}, C_2^{(3)}, RC_2^{(3)}\}$ 。 C_3 是双向轴，所以 (C_3, RC_3^2) 和 (C_3^2, RC_3) 分属两类。但 $C_2^{(1)}$ 等二重轴不是双向轴，所以虽然 $\chi^{(1)}(C_2^{(1)}) = \chi^{(1)}(RC_2^{(1)})$ ，但 $C_2^{(1)}$ 和 $RC_2^{(1)}$ 不属同一类。 D_3^* 有六类，根据正交关系，可知有四个一维表示和两个二维表示，即

$$4 \times 1^2 + 2 \times 2^2 = 12$$

原来 D_3 群有三个不可约表示 A_1, A_2, E 。取 $\lambda = 1$ ，就把这三个表示扩充为 D_3^* 的三个表示。另外两个一维表示，根据 $\chi(RE) = -\chi(E) = -1$ ， $\chi(C_3) = -\chi(RC_3)$ ， $\chi(C_3)^3 = \chi(RE) = -1$ 得 $\chi(C_3) = -1$ ， $\chi(RC_3) = 1$ ；又 $C_2^{(1)}C_2^{(1)} = RE$ ， $\chi(C_2^{(1)})^2 = -1$ ， $\chi(C_2^{(1)}) = \pm i$ ，即可求得。剩下的一个二维表示的特征标，可以利用正交关系求得。 D_3^* 群的特征标表见表 8.4-5。

表 8.4-5 D_3^* 群的特征标表

对称操作 不可约表示	E	RE	(C_3, RC_3^2)	(C_3^2, RC_3)	$3C_2$	$3RC_2$
A_1	1	1	1	1	1	1
A_2	1	1	1	1	-1	-1
E	2	2	-1	-1	0	0
E'	2	-2	1	-1	0	0
$E'' \begin{cases} e_1 \\ e_2 \end{cases}$	1	-1	-1	1	i	-i
	1	-1	-1	1	-i	i

只有考虑奇电子数体系的旋轨偶合时才有用双值群的必要。在不考虑电子自旋或电子数目为偶数时，用双值群与用未扩充的群结果一样。

§ 8.5 群论在量子化学中的应用

已经说过,群论应用于物理和化学问题上,能把分子在外形上具有对称性这一表面现象,与分子的各种内在性质联系起来。这里起桥梁作用的是群的表示理论。在量子力学中,讨论问题时离不开算符、波函数和矩阵元。从群表示理论的角度看,波函数、算符以及矩阵元的被积函数都具有一定的变换性质,或者说按某种表示变换,因而可以分解为若干不可约表示的基函数。群的不可约表示反映群的性质,在分子对称群的情况下,也就是反映了分子的对称性质。把分子体系的波函数用作为不可约表示的基,再研究它所属的不可约表示的性质就能得出分子由对称性决定的那一部分性质。

群论在量子化学中的应用很广,不可能在这里作详尽的介绍。比较常遇到的是态的分类,能级简并情况,光谱选律的确定,矩阵元的计算,不可约表示基函数的构成和久期行列式的劈因子等几个方面。分述如下。

1. 态的分类和谱项

我们首先来阐明,能级和不可约表示,波函数和不可约表示的基之间的关系。可以证明,如果考虑了分子的所有对称操作并且不存在偶然简并,则属于同一能级的本征函数一定构成分子所属对称群的一组不可约表示基,而分子所属对称群的一组不可约表示基,如果是分子体系的本征函数,则必属于同一能级;分子的能级与分子所属对称群的不可约表示之间有对应的关系。

设 ψ 是分子的一个本征函数

$$\hat{H}\psi = \varepsilon\psi \quad (8.5-1)$$

在分子所属对称群的任意对称操作作用下,Hamilton 量不变,因此

$$\hat{R}(\hat{H}\psi) = \hat{H}(\hat{R}\psi) = \varepsilon(\hat{R}\psi) \quad (8.5-2)$$

亦即对称操作 \hat{R} 作用于 ψ 得到的函数 $\hat{R}\psi$ 也是分子的一个本征

函数。如果能级是非简并的,则 ϕ 与 $\hat{R}\phi$ 最多只能差一个相因子, $\hat{R}\phi = e^{i\alpha}\phi$, α 为实数,这说明 ϕ 必须是分子对称群的一个一维不可约表示的基。如果 ϕ 属于简并态,即有一组 $\{\phi_i\}(i = 1, 2, \dots, n)$ 属于同一本征能量,则 $\hat{R}\phi_i$ 只可能是这组波函数的线性组合,因为只有对应于同一能量的本征函数的线性组合,才是属于该能量的本征函数

$$\hat{R}\phi_i = \sum_j \phi_j D_{ji}(R) \quad (i = 1, 2, \dots, l, l \leq n) \quad (8.5-3)$$

对于群中另一个对称操作 S , 同样有

$$\hat{S}\phi_k = \sum_l \phi_l D_{lk}(S) \quad (8.5-4)$$

$(\hat{R}\hat{S})$ 也是群中的一个对称操作

$$\begin{aligned} (\hat{R}\hat{S})\phi_k &= \sum_j \phi_j D_{jk}(RS) = \hat{R} \sum_l \phi_l D_{lk}(S) \\ &= \sum_{jl} \phi_j D_{jl}(R) D_{lk}(S) \end{aligned} \quad (8.5-5)$$

$$D_{jk}(RS) = D_{jl}(R) D_{lk}(S) \quad (8.5-6)$$

所以 $\{\phi_i\}(i = 1, 2, \dots, n)$ 中一定包含有分子对称群的一组不可约表示基函数。

反过来,设 $\{\phi_i\}(i = 1, 2, \dots, m)$ 是分子对称群的一组不可约表示基函数,如果知道有一个 ϕ_i 是 \hat{H} 的本征函数,则每个都是 \hat{H} 的本征函数,而且属于同一能量本征值。因为,若

$$\hat{H}\phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$

则

$$\hat{H}(\hat{R}\phi_i) = \varepsilon_i (\hat{R}\phi_i) \quad (8.5-7)$$

$\hat{R}\phi_i$ 也是本征函数,而

$$\hat{R}\phi_i = \sum_j \phi_j D_{ji}(R) \quad (8.5-8)$$

同样

$$\hat{S}\phi_i = \sum_l \phi_l D_{li}(S)$$

也是本征函数。通过所有对称操作的作用,能得到一组方程,把

ϕ_i 与其它函数联系起来 (否则就不是同一组不可约表示基), 由此可将 $\{\phi_i\} (i = 1, 2, \dots, m)$ 表示成 $\hat{R}\phi_i, \hat{S}\phi_i$ 等的线性组合, 从而证明它们都是 \hat{H} 的本征函数, 且对应于同一能量 ε_i .

剩下来要弄清楚的问题是, 不可约表示与本征能量之间是否完全的对应, 即属于同一本征能量的波函数的全体是否一定属于一个不可约表示呢? 属于不同不可约表示的波函数, 能量是否一定不相同? 答案是肯定的, 只要不发生以下两种情况. 一种情况是没有把分子的对称操作完全考虑进去, 就是把分子所属对称群看低了, 本来属于同一个不可约表示的波函数误看成分属两个不可约表示, 这两个不可约表示自然有相同的能量. 例如, 分子本属于 O 群, p_x, p_y, p_z 属于它的 T_1 表示. 若看成 D_4 群, 则 p_z 属于 A_2 , p_x, p_y 属于 E , 似乎能量应该不相同, 实际上自然是相同的. 只要确实把所有的对称操作都找齐了, 属于不同不可约表示的波函数能量不应该相同, 因为没有对称性质能使它们相互间产生联系, 也就没有理由希望它们的能量相同. 经验证明是这样的. 如果不同不可约表示的波函数属于同一能量本征值, 而且证明不是偶然简并, 则必有对称因素尚未被找到. 另一种情况是偶然简并. 所谓偶然简并, 是指不是由于对称性导致的简并. 这种简并, 从对称性考虑自然不能预见到. 例如, 在外磁场存在下, 对应于两个不可约表示的能级随磁场强度而变化, 可能在某一场强下发生交叉, 在交叉点就产生能级的偶然简并. 根据以上讨论, 可以说, 只要把对称操作找齐了, 属于一个能级的波函数, 按一个不可约表示变换, 不同的不可约表示, 对应于不同的能级, 除非碰上偶然简并, 因为对称操作既已找齐, 所有可能由对称性导致的简并都考虑到了, 再有新的简并, 自然非由对称性引起, 也就是偶然简并了.

应当指出, 属于同一个不可约表示的几组波函数, 属于不同的能级. 因为这几组波函数虽然具有相同的变换性质, 但并没有对称操作能使它们彼此之间产生联系, 也就没有理由希望它们的能级相同, 偶然简并除外.

这样, 我们就可以把分子的全部波函数按对称性进行系统分

类，分子的状态和能级用它所属的不可约表示来标记，通常叫做谱项。这种标记法能反映出状态的对称特征。

在量子力学中，体系的波函数构成一个完备算符集合的完全本征函数系，用一套本征值(量子数)来标志一个状态。在群论中用不可约表示来标志状态，这两者之间有什么关系？事实上这两者是完全一致的。

考虑群 G 的类算符 \hat{Q}_k

$$\hat{Q}_k = \frac{1}{g_k} \sum_{R_k \in K} \hat{R}_k = \frac{1}{g} \sum_{S \in G} \hat{S} \hat{R}_k \hat{S}^{-1} \quad (8.5-9)$$

式中对 R_k 求和遍及第 K 类元素，对 S 的求和遍及群 G ， g_k 和 g 分别为类 K 和群 G 的阶数，类算符 \hat{Q}_k 与群中任意的 \hat{T} 对易

$$\begin{aligned} \hat{T} \hat{Q}_k &= \frac{1}{g} \hat{T} \sum_S \hat{S} \hat{R}_k \hat{S}^{-1} = \frac{1}{g} \sum_S \hat{T} \hat{S} \hat{R}_k \hat{S}^{-1} \hat{T}^{-1} \hat{T} \\ &= \frac{1}{g} \sum_S (\hat{T} \hat{S}) \hat{R}_k (\hat{T} \hat{S})^{-1} \hat{T} = \hat{Q}_k \hat{T} \end{aligned} \quad (8.5-10)$$

如果把方程 (8.5-9) 作用在 n_μ 维不可约表示 $D^{(\mu)}(G)$ 的第 r 组基 $\{\phi_i^{(\mu)}\}$ 上，就得到相应的矩阵方程。根据 Schur 引理， $D^{(\mu)}(Q_k)$ 必为纯量矩阵

$$D^{(\mu)}(Q_k) = \lambda_k^{(\mu)} D(E) = \frac{1}{g_k} \sum_{R_k} D^{(\mu)}(R_k) \quad (8.5-11)$$

两边取对角和，得

$$\lambda_k^{(\mu)} n_\mu = \chi_k^{(\mu)}$$

即

$$\lambda_k^{(\mu)} = \chi_k^{(\mu)} / n_\mu \quad (8.5-12)$$

其中 $\chi_k^{(\mu)}$ 是不可约表示 $D^{(\mu)}(G)$ 中第 K 类元素的特征标。因此，不可约表示基函数 $\phi_i^{(\mu)}$ 是 \hat{Q}_k 的本征函数，本征值 $\lambda_k^{(\mu)} = \chi_k^{(\mu)} / n_\mu$ 。两个不同的类算符可对易，而如果群 G 的元素与 Hamilton 量对易，类算符亦与之对易，因此， Q_k 是量子力学意义下的运动常量，由 $\hat{H}, \hat{Q}_1, \dots, \hat{Q}_q$ (q 是群 G 中类的数目) 组成一个互相对易的算符集合，波函数 $\phi_i^{(\mu)}$ 就是它们的共同本征函数，本征值就是能量 $\epsilon^{(\mu)}$ 和一组 $\lambda_k^{(\mu)} = \chi_k^{(\mu)} / n_\mu$ 。显然，用这套本征值标志分子状态就

是用一套不可约表示的特征标标志分子状态，当同一个不可约表示出现多次时，由能量值 $\varepsilon^{(\mu r)}$ 加以区分。对于同一不可约表示的同一组基中的各函数，这套算符不能区分它们，所以不是完备集合，但只要进一步引入子群类的算符，可以构成完备算符集合。在原子量子理论中，原子轨道用角量子数和磁量子数来标志就是用了旋转群的不可约表示来标志。

2. 能级的分裂

假定体系的 Hamilton 量可表示为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_p \quad (8.5-13)$$

\hat{H}_0 具有较高的对称性，属于群 G_0 的恒等表示， \hat{H}_p 是一种微扰，属于群 G 的恒等表示。 G 是 G_0 的子群，整个 \hat{H} 属于群 G 的恒等表示。根据上面的讨论，只要知道保持 Hamilton 量不变的对称群是什么，马上就能说出能量的可能简并态。比如，如果属于 O 群， O 群只有 A_1, A_2, E, T_1, T_2 五种不可约表示，分别是一、二、三维的，因此能级只可能有二、三重简并的。同样可知，属于 D_4 群的分子，能级最多只有二重简并。

因此，如果微扰 \hat{H}_p 与 \hat{H}_0 具有相同的对称性，能级就不可能产生进一步的分裂。这种微扰只能使分子的整个能级发生相对移动，因而有可能把偶然简并解除掉。如果 G 比 G_0 的阶数低，能级就可能发生分裂，具体就看 G_0 中的不可约表示在 G 中是否变成了可约表示；分裂出多少个能级，就看 G_0 中的不可约表示在 G 中分裂成几个不可约表示。比如， \hat{H}_0 属于 T 群， \hat{H}_p 属 D_2 群。 T 群的 T 表示特征标为 $\chi(E) = 1, \chi(C_2) = -1, \chi(C_3) = \chi(C_3^2) = 0$ ，从特征标看，在 D_2 中是可约的，根据正交定理

$$a_{A_1} = \frac{1}{4} [3 \times 1 - 1 \times 1 - 1 \times 1 - 1 \times 1] = 0$$

$$a_{B_1} = \frac{1}{4} [3 \times 1 - 1 \times 1 - 1 \times (-1) - 1 \times (-1)] = 1$$

$$a_{B_2} = a_{B_3} = 1$$

即 T 群的 T 表示在 D_2 中分解为 B_1, B_2, B_3 三个不可约表示, 因此, 原来未受微扰时属于 T 群的 T 不可约表示的能级, 在 D_2 对称性的微扰下将分裂为三个能级。

再举一个系统的例子。我们知道, 在自由原子中, 五个 d 轨道是简并的。记自由原子的 Hamilton 量为 \hat{H}_0 。现在来看, 如果自由原子受到对称性越来越低的微扰, d 能级将怎样分裂, 设

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(O_h) + \hat{H}_2(D_{4h}) + \hat{H}_3(D_2) \quad (8.5-14)$$

d 轨道是偶函数, 属于偶表示, 只需利用 O 群就可以确定它的分裂情况。它在 O 群的各对称操作作用下变换的情况表明, 它是 O 群的一个可约表示的基, 这一表示的特征标为 [利用 (8.4-14) 式] 利

\hat{R}	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$
$\chi^{(1)}(R)$	5	-1	1	-1	1
$\chi^{E_g}(O_h)$	2	-1	2	0	0
$\chi^{T_{2g}}(O_h)$	3	0	-1	-1	1

用正交关系 (或从 $\chi^{(1)}(R) = \chi^{E_g}(O_h) + \chi^{T_{2g}}(O_h)$ 看) 可知五个 d 轨道在 O_h 场微扰下将分裂为 E_g 和 T_{2g} 两组, 分属两个能级。

再看 $E_g(O_h)$ 在 D_{4h} 下的分裂 (也只需 D_4 的特征标)

\hat{R}	E	C_2	C_4	$2C_2'$	$2C_2''$
$\chi^{E_g}(O_h)$	2	2	0	2	0
$\chi^{A_{1g}}(D_{4h})$	1	1	1	1	1
$\chi^{B_{1g}}(D_{4h})$	1	1	-1	1	-1

注意 O_h 群中的 $3C_2$, 在 D_4 群中变成 C_2 和 $2C_2'$, 而 O_h 中的 $6C_2'$, 在 D_4 中只剩下两个, 记作 $2C_2''$, 根据 $\chi^{E_g}(O_h) = \chi^{A_{1g}}(D_{4h}) + \chi^{B_{1g}}(D_{4h})$ 可知 O_h 的 E_g 能级在 D_{4h} 微扰作用下再分解为两个能级 $A_{1g} + B_{1g}$ 。

$T_{2g}(O_h)$ 在 D_{4h} 微扰下的分裂

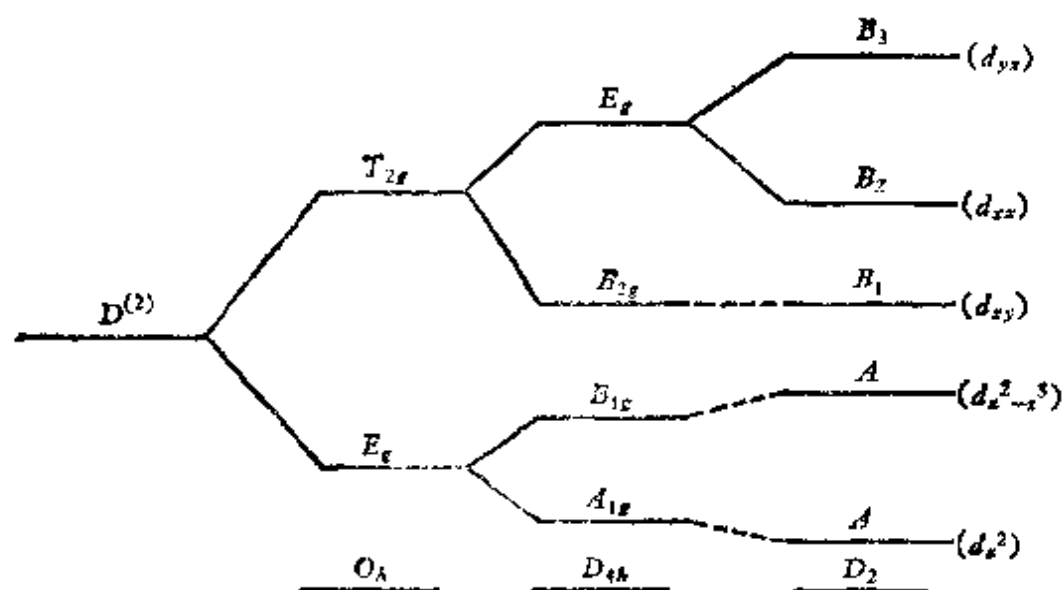
\hat{R}	E	C_2	C_4	$2C_2'$	$2C_2''$
$\chi^{T_{2g}}(O_h)$	3	-1	-1	-1	1
$\chi^{B_{2g}}(D_{4h})$	1	1	-1	-1	1
$\chi^{E_g}(D_{4h})$	2	-2	0	0	0

可见, $\chi^{T_{2g}(O_h)} = \chi^{B_{2g}(D_{4h})} + \chi^{E_g(D_{4h})}$, $T_{2g}(O_h)$ 在 D_{4h} 中分解为 B_{2g} 和 E_g .

当再加上 D_2 微扰时, A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} 三个能级已经不是简并态, 自然不能分裂了, 但能量值可以有变化. 至于 $E_g(D_{4h})$, D_{4h} 中的 C_2 变为 D_2 中的 $C_2^{(x)}$, 而 $2C_2'$ 变成 $C_2^{(x)}$, $C_2^{(y)}$, 利用 D_2 的特征标表得

\hat{R}	E	$C_2^{(x)}$	$C_2^{(y)}$	$C_2^{(z)}$
$\chi^{E_g(D_{4h})}$	2	-2	0	0
$\chi^{B_{2g}(D_{4h})}$	1	-1	-1	1
$\chi^{B_{3g}(D_{4h})}$	1	-1	1	-1

可见 D_{4h} 的 E_g 能级在 D_2 微扰下分裂为 B_2 , B_3 两个能级. 以上结果可概括图示如下(括号中标明相应的基函数):



当然, 这个图只表明能级分裂的情况, 并不反映各能级的高低.

以上例子说明, 只要知道微扰的对称性质, 不必知道它的具体形式, 就可以知道能级分裂的情况. 有时是反过来, 利用能级分裂的情况来推测体系所受微扰的对称性质, 以了解原子或分子所处的环境.

3. 时间反演对称性和 Kramers 简并

上面已经说过,如果对称操作找得不全,就会有表面上看来属于不同不可约表示的能级实际上是简并的. C_n 群中一对共轭的一维表示就是这样,这是因为时间反演对称性没有考虑进去.

时间反演算符 \mathbf{T} 的定义是,当它作用在一个函数上时,取函数的复数共轭,同时把其中的时间变量 t 改为 $-t$, 即

$$\hat{\mathbf{T}}F(\mathbf{r}, \sigma_z, t) = F^*(\mathbf{r}, \sigma_z, -t) \quad (8.5-15)$$

这样定义的时间反演算符对动量算符和角动量算符的作用为

$$\mathbf{T}\hat{\mathbf{p}}\hat{\mathbf{T}}^{-1} = \hat{\mathbf{T}}(-i\hbar\nabla)\hat{\mathbf{T}}^{-1} = -\hat{\mathbf{p}} \quad (8.5-16)$$

$$\hat{\mathbf{T}}\hat{\mathbf{l}}\hat{\mathbf{T}}^{-1} = \hat{\mathbf{T}}(\hat{\mathbf{r}} \times \hat{\mathbf{p}})\hat{\mathbf{T}}^{-1} = -\hat{\mathbf{l}} \quad (8.5-17)$$

所以这两个算符虽然是 Hermite 算符,但在时间反演下改变符号. 我们不知道自旋角动量算符 $\hat{\mathbf{s}}$ 在时间反演时如何变化,但既然 $\hat{\mathbf{s}}$ 和 $\hat{\mathbf{l}}$ 一样是角动量,我们假定 $\hat{\mathbf{T}}\hat{\mathbf{s}}\hat{\mathbf{T}}^{-1} = -\hat{\mathbf{s}}$.

当没有外磁场存在时,体系的 Hamilton 量只含有 $\hat{\mathbf{p}}^2$, $\hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}}$ 和其它实数项,因此 Hamilton 量在时间反演作用下是不变的,即

$$\hat{\mathbf{T}}\hat{\mathbf{H}}\hat{\mathbf{T}}^{-1} = \hat{\mathbf{H}}^* = \hat{\mathbf{H}} \quad (8.5-18)$$

所以它也是 Schrödinger 方程群中的一种对称变换. 当有外磁场存在时,Hamilton 量中含有 $\hat{\mathbf{D}} \cdot (\hat{\mathbf{l}} + 2\hat{\mathbf{s}})$ 项,其中 $\hat{\mathbf{D}}$ 是外磁场,是时间反演不变的,总 Hamilton 量在时间反演时就不能保持不变了. 下面我们只讨论没有外磁场存在的情况.

设函数 ψ 是 $\hat{\mathbf{H}}$ 的一个本征函数

$$\hat{\mathbf{H}}\psi(\{\mathbf{r}_i, \sigma_{zi}\}, t) = \varepsilon\psi(\{\mathbf{r}_i, \sigma_{zi}\}, t) \quad (8.5-19)$$

这里用 $\{\mathbf{r}_i, \sigma_{zi}\}$ 代表全部 n 个电子的空间坐标和自旋坐标. 用 $\hat{\mathbf{T}}$ 作用两边

$$\hat{\mathbf{T}}\hat{\mathbf{H}}\hat{\mathbf{T}}^{-1}\mathbf{T}\psi(\{\mathbf{r}_i, \sigma_{zi}\}, t) = \varepsilon\mathbf{T}\psi(\{\mathbf{r}_i, \sigma_{zi}\}, t)$$

$$\hat{\mathbf{H}}\psi^*(\{\mathbf{r}_i, \sigma_{zi}\}, -t) = \varepsilon\psi^*(\{\mathbf{r}_i, \sigma_{zi}\}, -t) \quad (8.5-20)$$

所以 $\psi^*(\{\mathbf{r}_i, \sigma_{zi}\}, -t)$ 也是 $\hat{\mathbf{H}}$ 的一个属于同一本征值的本征函数. 如果 $\psi(\{\mathbf{r}_i, \sigma_{zi}\}, t)$ 和 $\psi^*(\{\mathbf{r}_i, \sigma_{zi}\}, -t)$ 是线性相关的,则两者只差一个相因子,实际上并没有产生新的波函数. 如果两者

是线性无关的, 则意味着存在简并态, 这种简并的产生, 是由于时间反演对称性的存在.

时间反演算符对波函数的作用. 体系的稳态波函数可写为

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i, \sigma_{zi}\}, t) = \phi(\{\mathbf{r}_i, \sigma_{zi}\}) \exp(-iEt/\hbar)$$

所以

$$\hat{T}\Psi(\{\mathbf{r}_i, \sigma_{zi}\}, t) = \phi^*(\{\mathbf{r}_i, \sigma_{zi}\}) \exp(-iEt/\hbar) \quad (8.5-21)$$

\hat{T} 不改变波函数中含时间的因子. 对于不含时间的波函数, 算符 \hat{T} 的作用就是取复共轭. 三维空间中的坐标函数取复共轭的含义是很明确的, 把 i 换成 $(-i)$ 就行, 但自旋波函数如何取复共轭呢? 自然它的定义应当符合上面对 \hat{s}^* 的假定, 设 $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$ 的本征值等于 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$,

$$\hat{s}_z|\alpha\rangle = \frac{1}{2}|\alpha\rangle$$

$$\hat{s}_z^*|\alpha^*\rangle = \frac{1}{2}|\alpha^*\rangle$$

因假定 $\hat{s}^* = -\hat{s}$, 故

$$\hat{s}_z|\alpha^*\rangle = -\frac{1}{2}|\alpha^*\rangle$$

但

$$\hat{s}_z|\beta\rangle = -\frac{1}{2}|\beta\rangle$$

因此应有 $|\alpha^*\rangle = \lambda|\beta\rangle$. 同样, 可得 $|\beta^*\rangle = \mu|\alpha\rangle$. 而

$$\hat{s}_-|\alpha\rangle = |\beta\rangle \quad (8.5-22)$$

两边取共轭, 并利用阶梯算符的定义, 得

$$\begin{aligned} -\hat{s}_+|\alpha^*\rangle &= -\hat{s}_+\lambda|\beta\rangle = -\lambda|\alpha\rangle \\ &= |\beta^*\rangle = \mu|\alpha\rangle \end{aligned} \quad (8.5-23)$$

$$\lambda = -\mu \quad (8.5-24)$$

λ 是模数为 1 的任意复数(相因子). 我们取为 i , 于是有

$$\hat{T}|\alpha\rangle = i|\beta\rangle \quad \hat{T}|\beta\rangle = -i|\alpha\rangle \quad (8.5-25)$$

$$\hat{T}^2|\alpha\rangle = -|\alpha\rangle \quad \hat{T}^2|\beta\rangle = -|\beta\rangle \quad (8.5-26)$$

设波函数可写成空间函数与自旋函数的乘积

$$\psi(\{\mathbf{r}_i, \sigma_{zi}\}) = \phi(\{\mathbf{r}_i\}) \cdots |\alpha_i\rangle \cdots |\beta_k\rangle \cdots$$

则

$$\hat{T}\psi(\{\mathbf{r}_i, \sigma_{zi}\}) = \phi^*(\{\mathbf{r}_i\}) \cdots |\alpha_i^*\rangle \cdots |\beta_k^*\rangle \cdots$$

$$\hat{T}^2\psi(\{\mathbf{r}_i, \sigma_{zi}\}) = \phi(\{\mathbf{r}_i\}) \cdots |\alpha_i^{**}\rangle \cdots |\beta_k^{**}\rangle \cdots \quad (8.5-27)$$

如果不考虑电子自旋, 或体系电子数目为偶数时,

$$\hat{T}^2\psi = \psi \quad (8.5-28)$$

而如果电子数目为奇数时, 将会有

$$\hat{T}^2\psi = -\psi \quad (8.5-29)$$

容易证明, 当电子数目为奇数时, ψ 和 ψ^* 是线性无关的. 若它们是线性相关的, 设

$$T\psi = \psi^* = \gamma\psi \quad (8.5-30)$$

则

$$\begin{aligned} T^2\psi &= \hat{T}(\hat{T}\psi) = \hat{T}(\gamma\psi) = \gamma^*(\hat{T}\psi) \\ &= \gamma^*\gamma\psi = -\psi \end{aligned} \quad (8.5-31)$$

$$\gamma^*\gamma = -1 \quad (8.5-32)$$

但 $\gamma^*\gamma = |\gamma|^2$ 只能是正数, 不可能等于 -1 , 因此 ψ 和 ψ^* 线性无关, 并且相互正交. ψ 和 ψ^* 属于同一能级, 而 $(\psi^*)^* = -\psi$, 时间反演算符不会把它们再与其它波函数联系起来, 这种简并只是二重的. 如果 ψ 是 n 重简并态的一个波函数, 则 n 必为偶数. 由此可知, 在没有外磁场存在的条件下, 由于 Hamilton 量对时间反演的对称性, 奇数电子体系的能级总是偶数重简并的, 至少是二重简并的. 由时间反演对称性导致的二重简并, 不能被任何电场微扰所分裂. 这叫做 Kramers 定理.

下面我们全面地考察一下时间反演对称性的作用. 先考虑偶电子数的情况. 设波函数 ϕ_i 按群 G 的不可约表示 $D(G)$ 变换

$$\hat{R}\phi_i = \sum_j D_{ij}(R)\phi_j \quad (8.5-33)$$

如果 $D(G)$ 是实表示, $D_{ij}^*(R) = D_{ji}(R)$, 则

$$\hat{R}(\hat{T}\phi_i) = \sum_j D_{ij}^*(R)(\hat{T}\phi_j) = \sum_j D_{ji}(R)(\hat{T}\phi_j) \quad (8.5-34)$$

所以 $\phi_j = (\phi_j + \hat{T}\phi_j)$ 也属于 $D(G)$ 表示, 而

$$T\phi_j = (\hat{T}\phi_j + \hat{T}^2\phi_j) = (\hat{T}\phi_j + \phi_j) = \phi_j \quad (8.5-35)$$

T 算符不产生新的波函数, 因而不增添新的简并. 如果 $D(G)$ 和 $D^*(G)$ 是不等价的不可约表示, ϕ_j 和 $\hat{T}\phi_j$ 按不同的不可约表示变换, 自然是线性无关的. 由于 \hat{H} 与 \hat{T} 对易, ϕ_j 和 $\hat{T}\phi_j$ 属于同一能量本征值. 所以, 互为共轭的两个不等价不可约表示实际上是简并的, 这恰是 C_n 等点群中的两个一维共轭表示应当结合起来看成一个二维表示的原因. 也就是说, 如果把时间反演对称性考虑到了, 能级与不可约表示之间就有完全的对应关系了. 如果 $D(G)$ 是第二类表示, 也产生新的简并, 设 $\{\phi_i\} (i=1, 2, \dots, j \dots, n)$ 属于 $D(G)$, 则 $\hat{T}\phi_j$ 中至少有一个不包括在 $\{\phi_i\}$ 空间内, 否则我们可以组成函数 $\phi_j = \hat{T}\phi_j + \phi_j$, $\hat{T}\phi_j = \phi_j$, 用 ϕ_j 作基函数, 就可以将表示 $D(G)$ 变为实的

$$\begin{aligned} \hat{R}\phi_j &= \sum_i D'_{ij}(R)\phi_i = \hat{R}(\hat{T}\phi_j) = \sum_i D_{ij}^{*'}(R)(T\phi_i) \\ &= \sum_i D_{ij}^{*'}(R)\phi_i \end{aligned}$$

$$D'_{ij}(R) = D_{ij}^{*'}(R) \quad (8.5-36)$$

这与假设矛盾. 而只要有一个 $\hat{T}\phi_j$ 不包括在 $\{\phi_i\}$ 空间内, 则必有一组 $\{\hat{T}\phi_i\} (i=1, 2, \dots, j \dots, n)$ 存在. 时间反演算符把空间 $\{\phi_i\}$ 和 $\{\hat{T}\phi_i\}$ 联系起来, 增加了一倍的简并度.

再看奇电子数体系. 此时 $T^2\psi = -\psi$, 不论 $D(G)$ 是否实表示, 正如上面已经证明过的, $\hat{T}\psi$ 和 ψ 都是线性无关的, 存在 Kramers 简并. 但可以证明^[6], 如果 $D(G)$ 是第二类表示, $\{\phi_i\} (i=1, 2, \dots, j \dots, n)$ 是它的基, 则总可以把 $\hat{T}\phi_j$ 表示成 ϕ_i 的线性组合, 因而时间反演不增添新的简并. 可举 D_3^* 群的 E' 表示为例. 实际上旋转群的半奇整数阶(偶维数)不可约表示都属于这种情况. 可以把上面的结果总结于表 8.5-1.

以 D_3 群为例. 设有奇电子体系, 原子光谱项 $J = \frac{3}{2}$. 在 D_3 群对称势场下, 这一能级将产生分裂. 根据上面的讨论可知, 它将

表 8.5-1 由时间反演产生的简并

体系类别 表示类别	偶电子体系	奇电子体系
第一类 $D(G)$ 是实表示	不产生新简并	产生新简并
第二类 $D(G)$ 和 $D^*(G)$ 等价	产生	不产生
第三类 $D(G)$ 和 $D^*(G)$ 不等价	产生	产生

分裂为 D_3^* 群的 E' 和 e_1, e_2 表示。 e_1, e_2 表示属于第三类，产生 Kramers 简并(所以把它们包括在一起，当作二维表示 E'')， E' 是第二类表示，不产生新的简并(它已经是二重简并态，符合 Kramers 定理)。

应当指出，虽然时间反演是使分子的 Hamilton 量不变的变换，在 Schrödinger 方程群中形成二阶子群(偶电子体系)， $\{E, \hat{T}\}$ ，或四阶循环子群(奇电子体系) $\{E, \hat{T}, \hat{T}^2 = -E, -\hat{T}\}$ ，但时间反演不是线性算符，而是反线性算符

$$\hat{T}(a\psi_1 + b\psi_2) = a^*\hat{T}\psi_1 + b^*\hat{T}\psi_2 \quad (8.5-37)$$

因此，关于线性算符群的一些关系式对它不适用。比如，我们证明过，循环群只能有一维不可约表示，但循环群 $\{E, \hat{T}, \hat{T}^2 = -E, -\hat{T}\}$ 却有二维表示。满足式 (8.5-37) 和 (8.5-38) 的算符称为反酉算符，

$$\langle \hat{T}\phi | \hat{T}\psi \rangle = \langle \phi | \psi \rangle^* = \langle \psi | \phi \rangle \quad (8.5-38)$$

其中 ϕ, ψ 为任意一对函数，故时间反演算符是反酉算符。包含有反酉算符的群的表示有一些特点，详细讨论可参见文献[3]第 26 章。

4. 零矩阵元的鉴别和光谱选律

在量子力学中讨论问题时都离不开各种矩阵元。例如，各种物理量是算符的期望值(矩阵元)，各种跃迁过程的几率取决于有关矩阵元的大小，各种微扰作用的强弱也要通过微扰矩阵元来计算。体系的各种性质是通过各种矩阵元显示出来的。那么分子的对称

性对矩阵元的数值起什么作用？弄清楚这个问题，分子外表上的对称性和分子内在性质之间的联系也就清楚了。矩阵元的性质，有部分是由对称性确定的，有部分则与对称性无关。群论当然只能处理与对称性有关的部分。群论的第一种应用，就是根据分子的对称性判断哪些矩阵元的数值一定为零。与跃迁过程有关的矩阵元若为零，这种跃迁就是禁阻的，这就是利用分子的对称性来确定各种跃迁过程的选律。如果根据对称性判断矩阵元可能不为零，那么非零矩阵元之间有什么联系？根据分子的对称性可以找出某些矩阵元之间的联系。这就是群论的第二种应用，叫做不可约张量方法。这里先讨论第一种应用。应当指出，群论方法只给出矩阵元等于零的充分条件，而不是必要条件。

矩阵元是一个定积分，其数值不随坐标变换而改变，自然对于对称操作不变。由于对称操作不改变积分域和体积元，只改变被积函数，因此，矩阵元的被积函数应当是分子所属对称群的恒等表示的基，如果是其它不可约表示的基，积分必为零。如果不是某一个不可约表示的基，而是若干个不可约表示基的线性组合，则只有属于恒等表示的那一部分对矩阵元的贡献不为零。例如，设 $f(x)$ 和 $g(x)$ 分别为 $C_i\{E, I\}$ 群的一维对称和反对称不可约表示的基，即

$$f(x) = f(-x), \quad g(x) = -g(-x)$$

则

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \hat{I} f(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} f(-x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx \quad (8.5-39)$$

据此不能对积分的数值作出什么判断。但

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} \hat{I} g(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} g(-x) dx = - \int_{-\infty}^{\infty} g(x) dx$$

从而

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(x) dx = 0 \quad (8.5-40)$$

若

$$h(x) = af(x) + bg(x)$$

则

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} h(x) dx &= \int_{-\infty}^{\infty} \hat{1} h(x) dx = \int_{-\infty}^{\infty} [af(-x) + bg(-x)] dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} af(x) dx - \int_{-\infty}^{\infty} bg(x) dx \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} af(x) dx \end{aligned} \quad (8.5-41)$$

只有属于恒等表示这一部分起作用。

考虑矩阵元

$$M_{ij} = \int \phi_i^{*(\mu)} \phi_j^{(\nu)} d\tau$$

其中 $\{\phi_i^{(\mu)}\}$ 和 $\{\phi_j^{(\nu)}\}$ 分别为群 G 的不可约表示 $D^{*(\mu)}(G)$ 和 $D^{(\nu)}(G)$ 的基。我们知道, $\{\phi_i^{*(\mu)} \phi_j^{(\nu)}\}$ 是直积表示 $D^{*(\mu)}(G) \otimes D^{(\nu)}(G)$ 的基, 一般说来是可约表示的基。直积表示可以分解为 Clebsch-Gordan 级数, $D^{*(\mu)}(G) \otimes D^{(\nu)}(G) = \sum_{\lambda} a_{\lambda} D^{(\lambda)}(G)$, $\{\phi_i^{*(\mu)} \phi_j^{(\nu)}\}$ 可以组合为各 $D^{(\lambda)}(G)$ 不可约表示的基。反过来, 每个积函数 $\phi_i^{*(\mu)} \phi_j^{(\nu)}$ 也可以表达为各 $D^{(\lambda)}(G)$ 不可约表示基的线性组合。从上面的讨论得知, 只有恒等表示的基对矩阵元 $M_{ij} = \int \phi_i^{*(\mu)} \phi_j^{(\nu)} d\tau$ 有不等于零的贡献。如果 $D^{(\lambda)}(G)$ 中没有一个是恒等表示, 则 M_{ij} 必为零。由此可以得出结论, 若

$$M_{ij} = \int \phi_i^{*(\mu)} \phi_j^{(\nu)} d\tau,$$

$\phi_i^{*(\mu)}$ 和 $\phi_j^{(\nu)}$ 分别属于群 G 的 $D^{*(\mu)}$ 和 $D^{(\nu)}$ 表示, 则只有直积表示 $D^{*(\mu)} \otimes D^{(\nu)}$ 中包含有恒等表示时, M_{ij} 才可能不等于零。

我们知道直积表示 $D^{*(\mu)} \otimes D^{(\nu)}$ 只有当 $\mu = \nu$ 时才包含有一个且只有一个恒等表示, 于是可知,

$$M_{ij} = \int \phi_i^{*(\mu)} \phi_j^{(\nu)} d\tau$$

只有当 $\mu = \nu$ 时才可能不等于零。

这些结论不难推广到 ϕ_i 和 ϕ_j 是若干个不可约表示基的线性组合的情况。

再看矩阵元

$$N_{ij} = \int \phi_i^{*(\mu)} \hat{Q}_k^{(\lambda)} \phi_j^{(\nu)} d\tau,$$

其中 $\{\phi_i^{*(\mu)}\}$ 和 $\{\phi_j^{(\nu)}\}$ 为两组独立的分属于 $D^{*(\mu)}$ 和 $D^{(\nu)}$ 不可约表示的基函数, 而 $\hat{Q}_k^{(\lambda)}$ 为线性算符, 它象 $D^{(\lambda)}$ 不可约表示的 k 行基一样变换. 这种算符称为不可约张量算符. 根据上面的讨论知道, 必须 $D^{*(\mu)} \otimes D^{(\lambda)} \otimes D^{(\nu)}$ 中包含有恒等表示, N_{ij} 才可能不等于零, 而只有当 $D^{(\lambda)} \otimes D^{(\nu)}$ 中包含有 $D^{(\mu)}$ 时, $D^{*(\mu)} \otimes D^{(\lambda)} \otimes D^{(\nu)}$ 中才包含有恒等表示, 由此得出结论, 矩阵元

$$N_{ij} = \int \phi_i^{*(\mu)} \hat{Q}_k^{(\lambda)} \phi_j^{(\nu)} d\tau$$

当 $\{\phi_i^{*(\mu)}\}$ 和 $\{\phi_j^{(\nu)}\}$ 为两组互相独立的函数时, 只有 $D^{*(\mu)} \otimes D^{(\lambda)} \otimes D^{(\nu)}$ 中包含恒等表示, 或者 $D^{(\lambda)} \otimes D^{(\nu)}$ 中包含表示 $D^{(\mu)}$ 时, N_{ij} 才可能不等于零.

当 $\phi_i^{(\mu)}$ 和 $\phi_j^{(\nu)}$ 属于同一个不可约表示的同一组基时 (比如计算对角矩阵元或在一个不可约表示基内将某个算符对角化), 对矩阵元还可以加上一些限制. 设 $\mu = \nu$ 为第一类表示, 我们把它的基函数选为实的, 则

$$N_{ij} = \int \phi_i^{*(\mu)} \hat{Q}_k^{(\lambda)} \phi_j^{(\mu)} d\tau = \int \phi_i^{(\mu)} \hat{Q}_k^{(\lambda)} \phi_j^{(\mu)} d\tau \quad (8.5-42)$$

其中的被积函数 $(\phi_i^{(\mu)} \hat{Q}_k^{(\lambda)} \phi_j^{(\mu)})$ 是直积表示 $D^{(\mu)} \otimes D^{(\mu)} \otimes D^{(\lambda)}$ 的基, 而

$$g_{ikj} = \phi_i^{(\mu)} \hat{Q}_k^{(\lambda)} \phi_j^{(\mu)} + \phi_j^{(\mu)} \hat{Q}_k^{(\lambda)} \phi_i^{(\mu)} \quad (8.5-43)$$

是 $[D^{(\mu)} \otimes D^{(\mu)}] \otimes D^{(\lambda)}$ 表示的基, 则

$$h_{ikj} = \phi_i^{(\mu)} \hat{Q}_k^{(\lambda)} \phi_j^{(\mu)} - \phi_j^{(\mu)} \hat{Q}_k^{(\lambda)} \phi_i^{(\mu)} \quad (8.5-44)$$

是 $\{D^{(\mu)} \otimes D^{(\mu)}\} \otimes D^{(\lambda)}$ 表示的基. 我们可以把 N_{ij} 的被积函数表达成 g_{ikj} 和 h_{ikj} 的线性组合, 亦即 N_{ij} 分别由 $\int g_{ikj} d\tau$ 和 $\int h_{ikj} d\tau$ 型积分贡献.

注意 $\hat{Q}_k^{(\lambda)}$ 是 Hermite 算符, 可得

$$\int \phi_i^{*(\mu)} \hat{Q}_k^{(\lambda)} \phi_j^{(\mu)} d\tau = \int \phi_j^{(\mu)} (\hat{Q}_k^{(\lambda)} \phi_i^{(\mu)})^* d\tau \quad (8.5-45)$$

如果

$\hat{T}\hat{Q}_k^{(\lambda)}\hat{T}^{-1} = \hat{Q}_k^{(\lambda)*} = \hat{Q}_k^{(\lambda)}$ (\hat{T} 是时间反演算符), 则

$$\int \phi_i^{*(\mu)} \hat{Q}_k^{(\lambda)} \phi_j^{(\mu)} d\tau = \int \phi_j^{(\mu)} (\hat{Q}_k^{(\lambda)} \phi_i^{(\mu)})^* d\tau \quad (8.5-46)$$

$$\int \phi_i^{(\mu)} \hat{Q}_k^{(\lambda)} \phi_j^{(\mu)} d\tau = \int \phi_j^{(\mu)} \hat{Q}_k^{(\lambda)} \phi_i^{(\mu)} d\tau \quad (8.5-47)$$

从而

$$\int h_{ikj} d\tau = \int \phi_i^{(\mu)} \hat{Q}_k^{(\lambda)} \phi_j^{(\mu)} d\tau - \int \phi_j^{(\mu)} \hat{Q}_k^{(\lambda)} \phi_i^{(\mu)} d\tau = 0 \quad (8.5-48)$$

N_{ii} 的非零贡献只能从 $\int g_{ikj} d\tau$ 得来, 而 $\int g_{ikj} d\tau$ 不等于零的条件是 $D^{(\lambda)}$ 包含在 $[D^{(\mu)} \otimes D^{(\mu)}]$ 中. 如果

$$\hat{T}\hat{Q}_k^{(\lambda)}\hat{T}^{-1} = \hat{Q}_k^{(\lambda)*} = -\hat{Q}_k^{(\lambda)}$$

则

$$\int \phi_i^{*(\mu)} \hat{Q}_k^{(\lambda)} \phi_j^{(\mu)} d\tau = \int \phi_j^{(\mu)} (\hat{Q}_k^{(\lambda)} \phi_i^{(\mu)})^* d\tau \quad (8.5-46')$$

$$\int \phi_i^{(\mu)} \hat{Q}_k^{(\lambda)} \phi_j^{(\mu)} d\tau = - \int \phi_j^{(\mu)} \hat{Q}_k^{(\lambda)} \phi_i^{(\mu)} d\tau \quad (8.5-47')$$

从而

$$\int g_{ikj} d\tau = \int \phi_i^{(\mu)} \hat{Q}_k^{(\lambda)} \phi_j^{(\mu)} d\tau + \int \phi_j^{(\mu)} \hat{Q}_k^{(\lambda)} \phi_i^{(\mu)} d\tau = 0 \quad (8.5-48')$$

N_{ii} 的非零贡献只能从 $\int h_{ikj} d\tau$ 来, 后者不为零的条件是 $D^{(\lambda)}$ 包含在 $\{D^{(\mu)} \otimes D^{(\mu)}\}$ 中. 以上结果对于第一类表示显然是普遍成立的. 由此可知

$$N_{ii} = \int \phi_i^{*(\mu)} \hat{Q}_k^{(\lambda)} \phi_j^{(\mu)} d\tau$$

中, 如果 $D^{(\mu)}$ 是第一类表示, 而

$$\hat{T}\hat{Q}_k^{(\lambda)}\hat{T}^{-1} = \hat{Q}_k^{(\lambda)*} = \hat{Q}_k^{(\lambda)}$$

则只有当 $D^{(\lambda)}$ 包含在对称积 $\{D^{(\mu)} \otimes D^{(\mu)}\}$ 中时, N_{ii} 才可能不等于零. 若 $\hat{T}\hat{Q}_k^{(\lambda)}\hat{T}^{-1} = \hat{Q}_k^{(\lambda)*} = -\hat{Q}_k^{(\lambda)}$, 则只有当 $D^{(\lambda)}$ 包含在反对称积 $\{D^{(\mu)} \otimes D^{(\mu)}\}$ 中时, N_{ii} 才可能不等于零.

类似地可以证明

$$N_{ii} = \int \phi_i^{*(\mu)} \hat{Q}_k^{(\lambda)} \phi_j^{(\mu)} d\tau$$

中, 如果 $D^{(\mu)}$ 为第二类表示, 而

$$\hat{T}\hat{Q}_k^{(\lambda)}\hat{T}^{-1} = \hat{Q}_k^{(\lambda)*} = \hat{Q}_k^{(\lambda)}$$

则只有当 $D^{(\lambda)}$ 包含在反对称积 $\{D^{(\mu)} \otimes D^{(\mu)}\}$ 中时, N_{ij} 才可能不等于零, 若

$$\hat{T}\hat{Q}_k^{(\lambda)}\hat{T}^{-1} = \hat{Q}_k^{(\lambda)*} = -\hat{Q}_k^{(\lambda)}$$

则只当 $D^{(\lambda)}$ 包含在对称积 $[D^{(\mu)} \otimes D^{(\mu)}]$ 中时, N_{ij} 才可能不等于零。

下面举几个例子说明如何利用群论方法判断矩阵元是否为零或确定跃迁过程的选律。

(1) 电偶极跃迁的选律

电偶极跃迁的矩阵元正比于

$$\mathbf{M}_{ij} = \int \phi_i^* \mathbf{r} \phi_j d\tau \quad (8.5-49)$$

\mathbf{r} 有三个分量 $\{x, y, z\}$, 因此 \mathbf{M}_{ij} 也有三个分量。如果 \mathbf{M}_{ij} 的三个分量都等于零, 则跃迁是禁阻的, 如果有某个分量不等于零, 则跃迁对该方向偏振辐射是允许的。

① 同核双原子分子。同核双原子分子属于 $D_{\infty h}$ 群。 z 分量属于 $A_{2u} = \Sigma_u^+$, $\{x, y\}$ 分量属 $E_{1u} = \Pi_u$ 。设 ϕ_i^* 属于 $D^{(\mu)}$ 表示, ϕ_j 属于 $D^{(\nu)}$ 表示, 只有 $D^{(\mu)} \otimes D^{(\nu)} \otimes A_{2u}$ 或 $D^{(\mu)} \otimes D^{(\nu)} \otimes E_{1u}$ 中包含恒等表示时跃迁才可能。

从 D_n 子群看

$$\chi_{c_n^l}^{(E_\lambda)} = 2 \cos \frac{2\lambda l \pi}{n}, \quad \chi_{c_2^l}^{(E_\lambda)} = 0$$

而

$$\chi_{c_n^l}^{(A_1)} = 1, \quad \chi_{c_2^l}^{(A_2)} = -1, \quad \chi_{c_n^l}^{(E_1)} = 2 \cos \frac{2l\pi}{n}, \quad \chi_{c_2^l}^{(E_1)} = 0$$

因此恒等表示 A_1 在 $E_1 \otimes A_2 \otimes E_{1'}$ 中出现的次数为

$$\begin{aligned} a_{A_1} &= \frac{1}{2n} \sum_{l=0}^{n-1} 2 \cos \left(\frac{2\lambda l \pi}{n} \right) \cdot 2 \cos \left(\frac{2\lambda' l \pi}{n} \right) \\ &= \frac{1}{n} \sum_{l=0}^{n-1} \left[\cos(\lambda + \lambda') \frac{2\pi l}{n} + \cos(\lambda - \lambda') \frac{2\pi l}{n} \right] \end{aligned}$$

在 $E_\lambda \otimes E_{\lambda'} \otimes E_{\lambda'}$ 中出现的次数为

$$\begin{aligned} a_{A_1} &= \frac{1}{2n} \sum_{l=0}^{n-1} 2 \cos\left(\frac{2\lambda l \pi}{n}\right) \cdot 2 \cos\left(\frac{2l \pi}{n}\right) \cdot 2 \cos\left(\frac{2\lambda' l \pi}{n}\right) \\ &= \frac{1}{n} \sum_{l=0}^{n-1} \left[\cos(\lambda + \lambda' + 1) \frac{2\pi l}{n} + \cos(\lambda + \lambda' - 1) \frac{2\pi l}{n} \right. \\ &\quad \left. + \cos(\lambda - \lambda' + 1) \frac{2\pi l}{n} + \cos(\lambda - \lambda' - 1) \frac{2\pi l}{n} \right] \end{aligned}$$

注意到 λ 和 λ' 都是正数, 要使 $a_{A_1} \neq 0$, 必须满足以下条件之一

$$|\lambda - \lambda'| = 0, \quad |\lambda - \lambda' + 1| = 0, \quad |\lambda - \lambda' - 1| = 0$$

即 $\lambda - \lambda' = 0, \pm 1$ 才是允许跃迁. 容易看出, $A_1 \longleftrightarrow E_1, A_2 \longleftrightarrow E_1$ 是允许跃迁, 以上选择定则可以扩充到 λ 或 λ' 等于零的情况.

从 $C_{4v}\{E, I\}$ 子群来看, x, y, z 属于奇表示, 所以 $D^{(\mu)} \otimes D^{(\nu)}$ 必须为奇表示, $D^{(\mu)}$ 和 $D^{(\nu)}$ 奇偶性应不同, 即只有奇 \longleftrightarrow 偶态之间允许跃迁.

从 $C_{\infty v}$ 子群来看, 两个 Σ 表示的直积不可能包括二维表示. z 分量对于 σ_v 是对称的, 因此两个 Σ 态对于 σ_v 必须同时为对称或反对称, 跃迁才有可能. 即 $\Sigma^\pm \longleftrightarrow \Sigma^\mp$ 是禁阻的. $\Sigma^\pm \otimes \Pi = \Pi$, 所以 Σ, Π 态之间的跃迁没有这种限制.

总结起来, 两个态之间的跃迁选律是 (\longleftrightarrow 表示允许跃迁, \longleftrightarrow 表示禁阻跃迁)

$$\Delta\lambda = 0, \pm 1$$

$$u \longleftrightarrow g, g \longleftrightarrow u, u \longleftrightarrow u, g \longleftrightarrow g$$

$$\Sigma^\pm \longleftrightarrow \Sigma^\pm, \Pi, \Sigma^\pm \longleftrightarrow \Sigma^\mp \quad (8.5-50)$$

② D_3 点群分子, 由 D_3 群的特征标表可见, z 分量属于 A_1 而 $\{x, y\}$ 属于 E . 因此, 只有两个态所属的表示的直积包含 E 或 A_2 时, 跃迁才是允许的. 写出 D_3 群的特征标表及其各表示直积的 CG 级数(表 8.5-2)

表 8.5-2 D_3 群的特征标及 CG 级数

D_3	E	$2C_3$	$3C_2$	CG 级数
A_1	1	1	1	
$A_2(z)$	1	1	-1	
$E(x, y)$	2	1	0	
$A_1 \otimes A_1$	1	1	1	A_1
$A_1 \otimes A_2$	1	1	-1	A_2
$A_1 \otimes E$	2	-1	0	E
$A_2 \otimes A_2$	1	1	1	A_1
$A_2 \otimes E$	2	-1	0	E
$E \otimes E$	4	1	0	$A_1 + A_2 + E$
$[E \otimes E]$	3	0	1	$A_1 + E$
$\{E \otimes E\}$	1	1	-1	A_2

由特征标可以看出, $A_1 \longleftrightarrow A_2, A_1 \longleftrightarrow E, A_2 \longleftrightarrow E, E \longleftrightarrow E$ 状态之间的跃迁是允许的, 而 $A_1 \nleftrightarrow A_1, A_2 \nleftrightarrow A_2$ 之间禁阻跃迁。表 8.5-2 还列出 $E \otimes E$ 的对称积和反对称积。如果要计算的是 $\{x, y, z\}$ 在同一状态中的矩阵元, 从 $E \otimes E$ 看, 似乎三个分量在 E 表示中的矩阵元都可能不为零, 但从 $[E \otimes E]$ 看, 其中不包含 A_2 , 可知只有 $\{x, y\}$ 分量的矩阵元可能不为零, z 分量的矩阵元必为零。

③ T_d 点群分子, $\{x, y, z\}$ 三个分量都属于 T_2 表示, T_d 有 A_1, A_2, E, T_1, T_2 五个不等价的不可约表示, 根据正交关系可作出这些表示的直积的 CG 级数, 如表 8.5-3 所示。

表 8.5-3 T_d 群的 CG 级数

$D^{(\mu)} \backslash D^{(\nu)}$	A_1	A_2	E	T_1	T_2
A_1	A_1	A_1	E	T_1	T_2
A_2	A_2	A_1	E	T_2	T_1
E	E	E	$A_1 + A_2 + E$	$T_1 + T_2$	$T_1 + T_2$
T_1	T_1	T_1	$T_1 + T_2$	$A_1 + E + T_1 + T_2$	$A_1 + E + T_1 + T_2$
T_2	T_2	T_1	$T_1 + T_2$	$A_2 + E + T_1 + T_2$	$A_1 + E + T_1 + T_2$

只有在直积表示中包含 T_2 时,两个态之间的跃迁才是允许的。从表 8.5-3 可知,哪两个状态之间的跃迁是允许的或禁阻的。例如, $E \longleftrightarrow T_2$ 是允许的, $E \longleftrightarrow E$ 是禁阻的。

(2) 电四极矩跃迁选律

电四极矩跃迁是否可能发生取决于四极矩张量 $\{3z^2 - r^2, x^2 - y^2, xy, xz, yz\}$ 的矩阵元是否为零。下面举几个不同对称性的分子体系为例,考察其跃迁选律。

① $D_{\infty h}$ 体系,五个四极矩分量分属于 $A_{1g} = \Sigma_g^+ \{3z^2 - r^2\}$, $E_{1g} = \Pi_g \{xz, yz\}$, $E_{2g} = \Delta_g \{x^2 - y^2, xy\}$ 。根据关于偶极矩跃迁的讨论可知,跃迁选律为

$$\begin{aligned} g &\longleftrightarrow g, u \longleftrightarrow u, u \nleftrightarrow g, \\ \Sigma^\pm &\longleftrightarrow \Sigma^\pm, \Pi, \Delta, \quad \Sigma^\pm \nleftrightarrow \Sigma^\mp, \\ \Delta\lambda &= 0, \pm 1, \pm 2 \end{aligned} \quad (8.5-51)$$

② D_3 群分子。此时 $3z^2 - r^2$ 属于 A_1 而 $\{x^2 - y^2, xy\}$, $\{xz, yz\}$ 属于 E , 所以直积表示中包含有 A_1 或 E 的两个状态之间的跃迁是允许的。由表 8.5-2 可见,只有 $A_2 \nleftrightarrow A_1$ 是禁阻的。

③ T_d 群分子。这时 $\{3z^2 - r^2, x^2 - y^2\}$ 属于 E , 而 $\{xy, xz, yz\}$ 属 T_2 。从表 8.5-3 可知哪些跃迁是允许的,比如, $A_2 \nleftrightarrow T_2$ 是禁阻的, $T_1 \longleftrightarrow T_2$ 是允许的。

(3) 微扰的偶合作用

零矩阵元的鉴别方法,还可用于确定一种微扰是否会使体系两个状态之间发生偶合。从微扰理论知道,两个状态 $|m\rangle$ 和 $|n\rangle$ 是否因微扰 \hat{H}' 发生偶合,取决于矩阵元 $\langle m | \hat{H}' | n \rangle$ 是否为零。若 \hat{H}' 属于群 G 的恒等表示,则只有 $|m\rangle$ 和 $|n\rangle$ 属于群 G 的同一个不可约表示时, $\langle m | \hat{H}' | n \rangle$ 才不等于零,才能产生偶合。

5. 矩阵元的计算,不可约张量方法

利用分子对称性,除了可以鉴别零矩阵元以外,还可以找出非零矩阵元之间存在的联系。由矩阵元对于分子对称操作的不变性,得

$$\begin{aligned}
M_{ij} &= \int \phi_i^{*(\mu)} \phi_j^{(v)} d\tau = \int \hat{\mathbf{R}} \phi_i^{*(\mu)} \phi_j^{(v)} d\tau \\
&= \int \hat{\mathbf{R}} \phi_i^{*(\mu)} \hat{\mathbf{R}} \phi_j^{(v)} d\tau \\
&= \frac{1}{g} \sum_R \int \hat{\mathbf{R}} \phi_i^{*(\mu)} \hat{\mathbf{R}} \phi_j^{(v)} d\tau \\
&= \frac{1}{g} \sum_{Rkl} \int \phi_k^{*(\mu)} D_{ki}^{*(\mu)}(R) \phi_l^{(v)} D_{lj}^{(v)}(R) d\tau \\
&= \frac{1}{g} \sum_{kl} \int \phi_k^{*(\mu)} \phi_l^{(v)} d\tau \left[\sum_R D_{ki}^{*(\mu)}(R) D_{lj}^{(v)}(R) \right] \\
&= \frac{1}{n_v} \sum_{kl} \int \phi_k^{*(\mu)} \phi_l^{(v)} d\tau \delta_{\mu v} \delta_{li} \delta_{kl} \\
&= \int \phi_i^{*(\mu)} \phi_i^{(\mu)} d\tau \delta_{\mu v} \delta_{ij} \quad (8.5-52)
\end{aligned}$$

由此可知, 矩阵元

$$\int \phi_i^{*(\mu)} \phi_j^{(v)} d\tau$$

只有当 $\mu = v, i = j$ 时才不等于零, 而当 $\mu = v, i = j$ 时, 其数值与 i 无关, 即与波函数是表示的哪一行基无关.

类似地, 如果算符 $\hat{\mathbf{A}}$ 属于群 G 的恒等表示 (比如 Hamilton 量), 则矩阵元为

$$\begin{aligned}
N_{ij} &= \int \phi_i^{*(\mu)} \hat{\mathbf{A}} \phi_j^{(v)} d\tau = \frac{1}{n_\mu} \sum_{kl} \int \phi_k^{*(\mu)} \hat{\mathbf{A}} \phi_l^{(v)} d\tau \delta_{\mu v} \delta_{li} \delta_{kl} \\
&= \langle \phi^{(\mu)} | \hat{\mathbf{A}} | \phi^{(\mu)} \rangle \delta_{\mu v} \delta_{ij} \quad (8.5-53)
\end{aligned}$$

$$\langle \phi^{(\mu)} | \hat{\mathbf{A}} | \phi^{(\mu)} \rangle = \int \phi_i^{*(\mu)} \hat{\mathbf{A}} \phi_i^{(\mu)} d\tau \quad i = 1, 2, \dots, n_\mu$$

$\langle \phi^{(\mu)} | \hat{\mathbf{A}} | \phi^{(\mu)} \rangle$ 的数值与 i, j 无关.

再看矩阵元

$$N_{ikj} = \int \phi_i^{*(\mu)} \hat{\mathbf{Q}}_k^{(\lambda)} \phi_j^{(v)} d\tau \quad (8.5-54)$$

其中 $\phi_i^{*(\mu)}, \phi_j^{(v)}$ 分别是 $D^{*(\mu)}, D^{(v)}$ 的 i, j 行基. 算符 $\hat{\mathbf{Q}}_k^{(\lambda)}$ 在群 G 的 R 操作作用下象 $D^{(\lambda)}(G)$ 的 k 行基一样变换. 这样的算符叫做不可约张量算符. $\hat{\mathbf{Q}}_k^{(\lambda)} \phi_j^{(v)}$ 象 $D^{(\lambda)} \otimes D^{(v)}$ 的基一样变换, 假定 $D^{(\lambda)} \otimes$

$D^{(v)}$ 中包含任何不可约表示都不多于一次。用 Clebsch-Gordan 系数把 $\hat{Q}_k^{(\lambda)}\phi_j^{(v)}$ 展开成若干个不可约表示基之和

$$\begin{aligned}\hat{Q}_k^{(\lambda)}\phi_j^{(v)} &= \sum_{\alpha, s} \Psi_s^{(\alpha)} \langle \alpha s | \lambda k, v j \rangle \\ &= \sum_{\alpha, s} \Psi_s^{(\alpha)} \langle \lambda k, v j | \alpha s \rangle^* \quad (8.5-55)\end{aligned}$$

其中 $\Psi_s^{(\alpha)}$ 是 $D^{(\alpha)}$ 不可约表示的第 s 行基。代入 (8.5-54) 式, 得

$$\begin{aligned}N_{ikj} &= \int \phi_i^{*(\mu)} Q_k^{(\lambda)} \phi_j^{(v)} d\tau \\ &= \sum_{\alpha, s} \int \phi_i^{*(\mu)} \Psi_s^{(\alpha)} d\tau \langle \lambda k, v j | \alpha s \rangle^* \\ &= \langle \phi^{(\mu)} | \hat{Q}^{(\lambda)} | \phi^{(v)} \rangle \langle \lambda k, v j | \mu i \rangle^* \quad (8.5-56)\end{aligned}$$

其中

$$\langle \phi^{(\mu)} | \hat{Q}^{(\lambda)} | \phi^{(v)} \rangle = \int \phi_i^{*(\mu)} \Psi_i^{(\mu)} d\tau \quad (i = 1, 2, \dots, n_\mu)$$

其数值与 i, j, k 无关。因此, 如果 $D^{(\lambda)} \otimes D^{(v)}$ 中含有一个 $D^{(\mu)}$, 则 N_{ikj} 的值, 除 CG 系数外, 只由一个参数决定。

如果有另外一个矩阵元

$$N'_{ikj} = \int \phi_i^{*'\mu} \hat{Q}_k^{(\lambda)} \phi_j'^{(v)} d\tau \quad (8.5-57)$$

其中 $\phi_i^{*'\mu}$ 和 $\phi_i^{*\mu}$, $\hat{Q}_k^{(\lambda)}$ 和 $\hat{Q}_k^{(\lambda)}$, $\phi_j'^{(v)}$ 和 $\phi_j^{(v)}$ 是不同的函数, 但按相同的不可约表示的行变换, 则由上面的推理可知, $N'_{ikj} = c N_{ikj}$, 其中 c 与 i, j, k 无关。这叫做群的置换定理。

考虑 $D^{(\lambda)} \otimes D^{(v)}$ 中某些表示可能不只出现一次的情况。此时

$$\begin{aligned}\hat{Q}_k^{(\lambda)}\phi_j^{(v)} &= \sum_{\alpha T_{\alpha s}} \Psi_s^{(\alpha, T_{\alpha})} \langle \alpha T_{\alpha s} | \lambda k, v j \rangle \\ &= \sum_{\alpha T_{\alpha s}} \Psi_s^{(\alpha, T_{\alpha})} \langle \lambda k, v j | \alpha T_{\alpha s} \rangle^* \quad (8.5-58)\end{aligned}$$

其中用 T_{α} 区别几次出现的 $D^{(\alpha)}$ 表示。代入 (8.5-54) 式, 得

$$N_{ikj} = \sum_{T_{\mu}} \langle \phi^{(\mu)} | \hat{Q}^{(\lambda)} | \phi^{(v)} \rangle_{T_{\mu}} \langle \lambda k, v j | \mu T_{\mu} i \rangle^* \quad (8.5-59)$$

其中

$$\langle \phi^{(\mu)} \| \hat{Q}^{(\lambda)} \| \phi^{(\nu)} \rangle_{T_\mu} = \int \phi_i^{*(\mu)} \Psi_i^{(\mu, \nu)} d\tau$$

是与 i, j, k 无关的参数, 亦即如果 $D^{(\lambda)} \otimes D^{(\mu)}$ 中包含 $D^{(\nu)}$ 表示 n 次, 则除 CG 系数以外, N_{ikj} 由 n 个参数决定。(8.5-56) 和 (8.5-59) 式也叫做 Wigner-Eckart 定理, 参数 $\langle \phi^{(\mu)} \| \hat{Q}^{(\lambda)} \| \phi^{(\nu)} \rangle_{T_\mu}$ 称为约化矩阵元(可能差一个常数因子)。

如果 N_{ikj} 中的 $\phi_i^{(\mu)}$ 和 $\phi_j^{(\nu)}$ 是同一个不可约表示的同一组基, 同样可以证明, 若

$$\hat{T} \hat{Q}_k^{(\lambda)} \hat{T}^{-1} = \hat{Q}_k^{*(\lambda)} = \hat{Q}_k^{(\lambda)}$$

$D^{(\mu)}$ 为第一类表示, 如果 N_{ikj} 不等于零, 则除 CG 系数以外, 它就由 m 个参数决定, 其中 m 为 $D^{(\lambda)}$ 在 $[D^{(\mu)} \otimes D^{(\mu)}]$ 中出现的次数; 若 $D^{(\mu)}$ 为第二类表示, 则 m 为 $D^{(\lambda)}$ 在 $\{D^{(\mu)} \otimes D^{(\mu)}\}$ 中出现的次数; 若

$$\hat{T} \hat{Q}_k^{(\lambda)} \hat{T}^{-1} = \hat{Q}_k^{(\lambda)*} = -\hat{Q}_k^{(\lambda)}$$

$D^{(\mu)}$ 为第一类表示, m 也是 $D^{(\lambda)}$ 在 $\{D^{(\mu)} \otimes D^{(\mu)}\}$ 中出现的次数, 而当 $D^{(\mu)}$ 为第二类表示时, m 是 $D^{(\lambda)}$ 在 $[D^{(\mu)} \otimes D^{(\mu)}]$ 中出现的次数。

由此可见, 矩阵元可以分解为两部分, 一部分只与分子的对称性质有关(CG 系数), 它可以用群论方法来确定, 另一部分则与分子的对称性质没有关系(约化矩阵元), 不能由群论方法决定, 需要通过实验或具体的从头计算才能确定。有时把它们分别叫做矩阵元的几何部分和物理部分。这种把对称性质分离出来用群论处理的方法叫做不可约张量方法。从上面的讨论可以看出, 对于高对称性的体系, 这种方法是很有用的, 它不但能大大减少需要实际计算的矩阵元的数目, 而且直接反映出矩阵元之间的内在联系。这是群论用于量子化学的重要内容之一。

6. 久期行列式的劈因子

量子化学中经常进行的运算之一就是解久期方程。以前求解高阶久期方程是很麻烦的事情, 现在有了高速电子计算机, 问题较

小了,不过,如果能把久期行列式分解为几个较小的行列式的乘积,还是可以大为减少计算需用的时间。

我们知道分子的 Hamilton 量属于分子所属对称群的恒等表示,对于任意的一组函数 $\{\phi_i\}$ ($i = 1, 2, \dots, n$),一般说来,矩阵元 $H_{ij} = \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle$ 不等于零,Hamilton 矩阵不会是准对角矩阵,久期方程就是 n 阶的。如果 $\{\phi_i\}$ 是群 G 的 r 组不可约表示的基函数,根据以上讨论可知,只有 ϕ_i 和 ϕ_j 是同一不可约表示的相同行基时, $\langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle$ 才不等于零。如果每种表示只出现一次,则只有 $\langle \phi_i | \hat{H} | \phi_i \rangle$ 才不等于零,也就是 Hamilton 矩阵已经对角化,不用解久期方程了。如果某种表示 $D^{(r)}$ 不只出现一次,比如说出现 l 次,那么,只有 l 个不可约表示的同一行基之间的 Hamilton 矩阵元不等于零,亦即会出现 $l \times l$ 的矩阵块。如果 $D^{(r)}$ 是 k 维的,这样的矩阵块会有 k 块,但它们是完全相同的,因为矩阵元与不可约表示的行无关。只要把 n 个不可约表示基函数中属于同一个不可约表示的同行基排在一起,Hamilton 矩阵就自动成为准对角矩阵,它的久期行列式也就劈成几个较小的子行列式的乘积了。举两个例子。

(1) 蒽 蒽分子属于 D_{2h} 点群。考虑它的共轭 π 键的情况。假定每个碳原子贡献一个 p_z 轨道形成共轭 π 键体系,氢原子的电子和碳原子的其它电子形成蒽的 σ 键骨架,它们的作用只是与各原子核一起给 14 个 π 电子提供一个具有 D_{2h} 对称性的势场。如果选用这 14 个 p_z 轨道作基函数,则原则上 $\langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle$ 全不等于零(当然有些数值可能较小),得到的是 14×14 矩阵,要求分子轨道的本征能量就得解 14 阶的久期方程,手算就相当麻烦了。但我们可以看出,这 14 个 p_z 轨道是 D_{2h} 群的可约表示的一组基。利用正交关系可以知道,这一可约表示的组成是, $3A_u \oplus 4B_{1u} \oplus 3B_{2g} \oplus 4B_{3g}$ 。如果把 14 个 p_z 轨道线性组合为以上各个不可约表示的基函数,则对这些基函数的 Hamilton 矩阵就分解为四个矩阵块: $3 \times 3(A_u)$, $4 \times 4(B_{1u})$, $3 \times 3(B_{2g})$, $4 \times 4(B_{3g})$, 如表 8.5-4 所示。这样,求分子轨道的本征能量值只要解三阶和四阶方程就

行了。

表 8.5-4 锰的 Hamilton 矩阵的分块

不可约表示基	A_{1g} ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3	B_{1g} $\phi_4, \phi_5, \phi_6, \phi_7$	B_{2g} $\phi_8, \phi_9, \phi_{10}$	B_{3g} $\phi_{11}, \phi_{12}, \phi_{13}, \phi_{14}$
A_{1g} ϕ_1 ϕ_2 ϕ_3	3×3 A_{1g} 块			
B_{1g} ϕ_4 ϕ_5 ϕ_6 ϕ_7		4×4 B_{1g} 块		
B_{2g} ϕ_8 ϕ_9 ϕ_{10}			3×3 B_{2g} 块	
B_{3g} ϕ_{11} ϕ_{12} ϕ_{13} ϕ_{14}				4×4 B_{3g} 块

(2) MnO_4^- MnO_4^- 离子属 T_d 点群。如果我们对它进行从头计算，锰原子用 $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{x^2+y^2}, 3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}, 4s, 4p_x, 4p_y, 4p_z$ 等 18 个轨道，氧原子用 $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ 5 个轨道，那么基函数就总共有 38 个。用这 38 个原子轨道作基函数，Hamilton 矩阵就是 38×38 的。但这 38 个基函数构成 T_d 群的一个可约表示的基，其中锰的原子轨道可组成 4 个 A_1 ，1 个 E ，4 个 T_2 表示的基，而 4 个氧的 20 个原子轨道可组成 3 个 A_1 ，1 个 E ，4 个 T_2 ，1 个 T_1 表示的基。改用这些不可约表示基作基函数，则 Hamilton 矩阵分解为以下矩阵块： $7 \times 7 (A_1)$ ， $2 \times 2 (E, \text{相同的两个})$ ， $8 \times 8 (T_2, \text{相同的三个})$ ， $1 \times 1 (T_1, \text{相同的三个})$ 。这样，最高只有 8×8 阶的久期行列式，不同的只有四种。这不但减少了解久期方程所需的计算量，而且需要计算的矩阵元的数目也减少了许多。

7. 不可约表示基的构成

由上述可知, 要将久期行列式劈因子, 问题就归结为怎样将给定的函数组合为各个不可约表示的基 (对称性匹配线性组合, *SALC*). 最一般的方法就是投影算符法. 原理前面已经讨论过了, 只要知道表示矩阵, 直接就可以得出各个不可约表示的各行基. 不知道表示矩阵, 也可以用特征标投影算符, 但这样只能得出属于某个不可约表示的一个基, 还要用别的方法确定其它基. 以 PF_5 为例来说明.

PF_5 分子属于 D_{3h} 点群, 各个原子的位置和坐标系的确定, 如图 8.5-1 所示. 我们选取平行坐标系, 这样求出来的不可约表示基

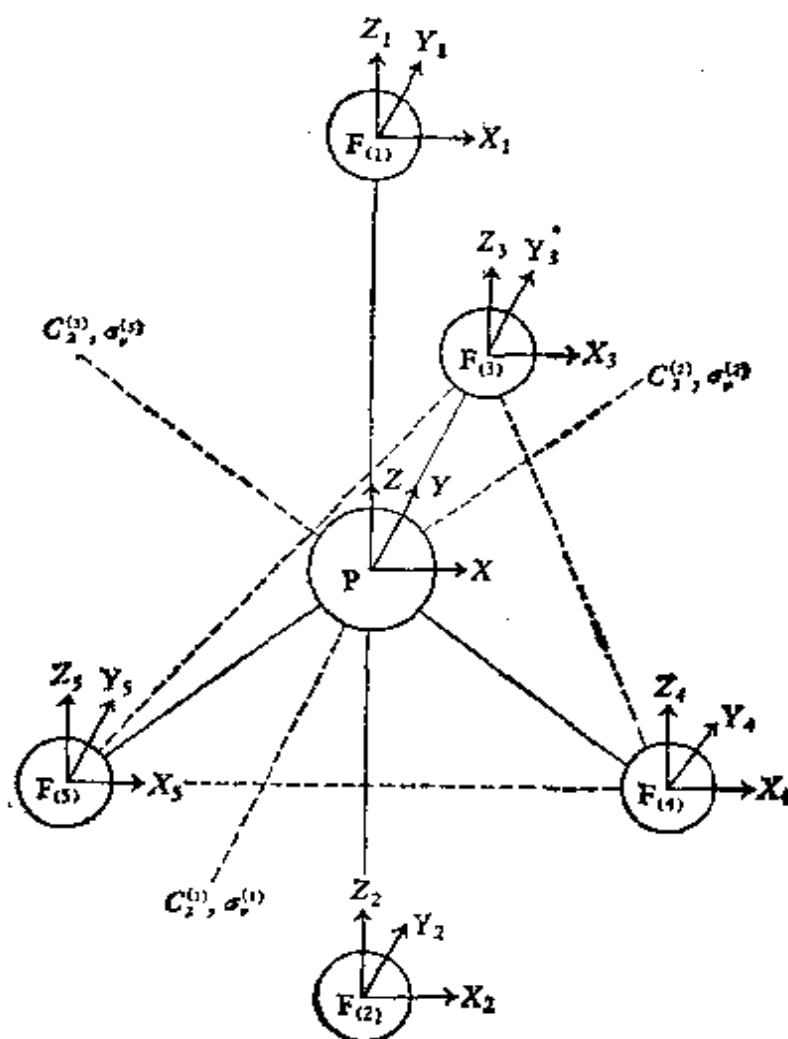


图 8.5-1 PF_5 分子中各个原子的位置和坐标系

的表达式复杂一些,但分子积分的计算比较方便。设磷原子用 $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z, 3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z, 3d_{x^2}, 3d_{x^2-y^2}, 3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}$ 等 14 个轨道,每个氟原子用 $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ 5 个轨道组成分子轨道。

先写出 D_{3h} 群的特征标表(表 8.5-5)。

表 8.5-5 D_{3h} 群的特征标表

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_6$	$3\sigma_v$	基 函 数
A'_1	1	1	1	1	1	1	S, d_{z^2}
A'_2	1	1	-1	1	1	-1	
E'	2	-1	0	2	-1	0	$\{p_x, p_y\}, \{d_{x^2-y^2}, d_{xy}\}$
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1	
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1	p_z
E''	2	-1	0	-2	1	0	$\{d_{xz}, d_{yz}\}$

根据特征标表, 磷原子的原子轨道在 D_{3h} 群中的分类情况直接就可看出, 这就是 $1s, 2s, 3s, 3d_{z^2}$ 属于 A'_1 ; $2p_x, 3p_x$ 属于 A'_2 ; $\{2p_x, 2p_y\}, \{3p_x, 3p_y\}, \{3d_{x^2-y^2}, 3d_{xy}\}$ 属于 E' ; $\{3d_{xz}, 3d_{yz}\}$ 属于 E'' 。

再看氟原子的原子轨道。 $F_{(1)}$ 和 $F_{(2)}$ 是一组等当原子, $F_{(3)}, F_{(4)}$ 和 $F_{(5)}$ 是另一组等当原子。主量子数相同的各 s 轨道是一组等当轨道, 可以互相组合, 各 p 轨道也是一组等当轨道, 可互相组合。所以可以将各个氟原子的原子轨道分成以下几组处理: 属于 $F_{(1)}$ 和 $F_{(2)}$ 原子的 s 轨道、 p_z 轨道、 p_x 和 p_y 轨道三组, 属于 $F_{(3)}, F_{(4)}$ 和 $F_{(5)}$ 的 s 轨道、 p_z 轨道、 p_x 和 p_y 轨道三组。显然主量子数是不影响组合系数的(比如, $1s$ 轨道的组合情况与 $2s$ 轨道的组合情况一样)。表 8.5-6 列出氟原子的各原子轨道在 D_{3h} 群的各对称操作作用下的变换情况。利用这个变换表即可求得各组原子轨道所属可约表示的特征标, 再利用正交关系找出各可约表示的组成, 如表 8.5-7 所示。

对于存在的不可约表示, 可以利用投影算符把它的基造出来。一维表示的基很容易造出来。例如, 由 $F_{(3)}, F_{(4)}$ 和 $F_{(5)}$ 原子的 s 轨道组成 A'_1 轨道。把投影算符 $\hat{P}^{(A'_1)}$ 作用在 s_3 上, 得

$$\begin{aligned}\phi_1(A'_1) &= \hat{\mathbf{P}}^{(A'_1)} s_3 = \frac{1}{12} \sum_R \chi^{(A'_1)}(R) \hat{\mathbf{R}} s_3 \\ &= \frac{1}{3} (s_3 + s_4 + s_5)\end{aligned}\quad (8.5-60)$$

把投影算符 $\hat{\mathbf{P}}^{(A'_1)}$ 作用在 p_{x1} 上, 即得到另一个 A'_1 的基

$$\phi_2(A'_1) = \hat{\mathbf{P}}^{(A'_1)} p_{x1} = \frac{1}{2} (p_{x1} - p_{x2}) \quad (8.5-61)$$

把投影算符 $\hat{\mathbf{P}}^{(A'_2)}$ 作用在 p_{x3} 上, 得

$$\begin{aligned}\phi_1(A'_2) &= \hat{\mathbf{P}}^{(A'_2)} p_{x3} = \frac{1}{12} \sum_R \chi^{(A'_2)}(R) \hat{\mathbf{R}} p_{x3} \\ &= \frac{1}{3} (p_{x3} + p_{x4} + p_{x5})\end{aligned}\quad (8.5-62)$$

对于二维表示则只能投影出一个基来。例如, 用 $\hat{\mathbf{P}}^{(E')}$ 作用在 p_y 上, 得

$$\begin{aligned}\phi_1(E') &= \hat{\mathbf{P}}^{(E')} p_{y3} = \frac{1}{6} \left(2 p_{y3} - \frac{\sqrt{3}}{2} p_{x4} + \frac{1}{2} p_{y4} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\sqrt{3}}{2} p_{x5} + \frac{1}{2} p_{y5} + 2 p_{y3} - \frac{\sqrt{3}}{2} p_{x4} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2} p_{y4} + \frac{\sqrt{3}}{2} p_{x5} + \frac{1}{2} p_{y5} \right) \\ &= \frac{1}{6} (4 p_{y3} + p_{y4} + p_{y5} - \sqrt{3} p_{x4} + \sqrt{3} p_{x5})\end{aligned}\quad (8.5-63)$$

为了求得 E' 表示的与 $\phi_1(E')$ 配对的另一个基, 可以用群中的一个对称操作 $\hat{\mathbf{R}}$ 作用在 $\phi_1(E')$ 上, 只要 $\hat{\mathbf{R}}\phi_1(E')$ 不与 $\phi_1(E')$ 成比例, 它就是 E' 的另一个基。这样的 $\hat{\mathbf{R}}$ 一定存在, 因为既是二维表示, 必有对称操作将它的两个基互相联系起来。一般说来, 得到的 $\hat{\mathbf{R}}\phi_1(E')$ 与 $\phi_1(E')$ 是不正交的, 通过正交化, 即可以得到 E' 的一组正交基。比如, 用 $C_2^{(2)}$ 作用在 $\phi_1(E')$ 上, 得

表 8.5-6 各个氟原子的原子轨道在

	E	C_3	C_3^2	$C_2^{(1)}$	$C_2^{(2)}$	$C_2^{(3)}$
s_1	s_1	s_1	s_1	s_2	s_2	s_2
s_2	s_2	s_1	s_2	s_1	s_1	s_1
p_{x1}	p_{x1}	p_{x1}	p_{x1}	$-p_{x2}$	$-p_{x1}$	$-p_{x2}$
p_{x2}	p_{x2}	p_{x2}	p_{x2}	$-p_{x1}$	$-p_{x2}$	$-p_{x1}$
p_{y1}	p_{y1}	$-\frac{1}{2}p_{x1} + \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y1}$	$-\frac{1}{2}p_{x1} - \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y1}$	$-p_{x2}$	$\frac{1}{2}p_{x2} + \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y2}$	$\frac{1}{2}p_{x2} - \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y2}$
p_{y2}	p_{y2}	$-\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x1} - \frac{1}{2}p_{y1}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x1} - \frac{1}{2}p_{y1}$	p_{y2}	$\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x2} - \frac{1}{2}p_{y2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x2} - \frac{1}{2}p_{y2}$
p_{x3}	p_{x3}	$-\frac{1}{2}p_{x2} + \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y2}$	$-\frac{1}{2}p_{x2} - \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y2}$	$-p_{x1}$	$\frac{1}{2}p_{x1} + \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y1}$	$\frac{1}{2}p_{x1} - \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y1}$
p_{y3}	p_{y3}	$-\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x2} - \frac{1}{2}p_{y2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x2} - \frac{1}{2}p_{y2}$	p_{y1}	$\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x1} - \frac{1}{2}p_{y1}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x1} - \frac{1}{2}p_{y1}$
s_3	s_3	s_5	s_4	s_3	s_4	s_5
s_4	s_4	s_3	s_5	s_5	s_3	s_4
s_5	s_5	s_4	s_3	s_4	s_5	s_3
p_{x3}	p_{x3}	p_{x5}	p_{x4}	$-p_{x3}$	$-p_{x4}$	$-p_{x5}$
p_{x4}	p_{x4}	p_{x3}	p_{x5}	$-p_{x5}$	$-p_{x3}$	$-p_{x4}$
p_{x5}	p_{x5}	p_{x4}	p_{x3}	$-p_{x4}$	$-p_{x5}$	$-p_{x3}$
p_{x3}	p_{x3}	$-\frac{1}{2}p_{x5} + \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y5}$	$-\frac{1}{2}p_{x4} - \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y4}$	$-p_{x3}$	$\frac{1}{2}p_{x4} + \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y4}$	$\frac{1}{2}p_{x5} - \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y5}$
p_{x4}	p_{x4}	$-\frac{1}{2}p_{x3} + \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y3}$	$-\frac{1}{2}p_{x5} - \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y5}$	$-p_{x5}$	$\frac{1}{2}p_{x3} + \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y3}$	$\frac{1}{2}p_{x4} - \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y4}$
p_{x5}	p_{x5}	$-\frac{1}{2}p_{x4} + \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y4}$	$-\frac{1}{2}p_{x3} - \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y3}$	$-p_{x4}$	$\frac{1}{2}p_{x5} + \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y5}$	$\frac{1}{2}p_{x3} - \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y3}$
p_{y3}	p_{y3}	$-\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x5} - \frac{1}{2}p_{y5}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x4} - \frac{1}{2}p_{y4}$	p_{y3}	$\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x4} - \frac{1}{2}p_{y4}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x5} - \frac{1}{2}p_{y5}$
p_{y4}	p_{y4}	$-\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x3} - \frac{1}{2}p_{y3}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x5} - \frac{1}{2}p_{y5}$	p_{y5}	$\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x3} - \frac{1}{2}p_{y3}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x4} - \frac{1}{2}p_{y4}$
p_{y5}	p_{y5}	$-\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x4} - \frac{1}{2}p_{y4}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x3} - \frac{1}{2}p_{y3}$	p_{y4}	$\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x5} - \frac{1}{2}p_{y5}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x3} - \frac{1}{2}p_{y3}$

D_{3d} 群的对称操作作用下的变换

σ_k	s_3	s_3^2	$\sigma_v^{(1)}$	$\sigma_v^{(2)}$	$\sigma_v^{(3)}$
s_2	s_2	s_2	s_1	s_1	s_1
s_1	s_1	s_1	s_2	s_2	s_2
$-p_{x2}$	$-p_{x2}$	$-p_{x1}$	p_{x1}	p_{x1}	p_{x1}
$-p_{x1}$	$-p_{x1}$	$-p_{x2}$	p_{x2}	p_{x2}	p_{x2}
p_{x2}	$-\frac{1}{2}p_{x2} + \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y2}$	$-\frac{1}{2}p_{x2} - \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y2}$	$-p_{x1}$	$\frac{1}{2}p_{x1} + \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y1}$	$\frac{1}{2}p_{x1} - \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y1}$
p_{y2}	$-\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x2} - \frac{1}{2}p_{y2}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x2} - \frac{1}{2}p_{y2}$	p_{y1}	$\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x1} - \frac{1}{2}p_{y1}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x1} - \frac{1}{2}p_{y1}$
p_{x1}	$-\frac{1}{2}p_{x1} + \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y1}$	$-\frac{1}{2}p_{x1} - \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y1}$	$-p_{x2}$	$\frac{1}{2}p_{x2} + \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y2}$	$\frac{1}{2}p_{x2} - \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y2}$
p_{y1}	$-\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x1} - \frac{1}{2}p_{y1}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x1} - \frac{1}{2}p_{y1}$	p_{y2}	$\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x2} - \frac{1}{2}p_{y2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x2} - \frac{1}{2}p_{y2}$
s_3	s_3	s_4	s_3	s_4	s_5
s_4	s_3	s_5	s_5	s_3	s_4
s_5	s_4	s_3	s_4	s_5	s_3
$-p_{x3}$	$-p_{x3}$	$-p_{x4}$	p_{x3}	p_{x4}	p_{x5}
$-p_{x4}$	$-p_{x3}$	$-p_{x5}$	p_{x5}	p_{x3}	p_{x4}
$-p_{x5}$	$-p_{x4}$	$-p_{x3}$	p_{x4}	p_{x5}	p_{x3}
p_{x3}	$-\frac{1}{2}p_{x3} + \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y3}$	$-\frac{1}{2}p_{x4} - \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y4}$	$-p_{x3}$	$\frac{1}{2}p_{x4} + \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y4}$	$\frac{1}{2}p_{x5} - \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y5}$
p_{x4}	$-\frac{1}{2}p_{x3} + \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y3}$	$-\frac{1}{2}p_{x3} - \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y3}$	$-p_{x5}$	$\frac{1}{2}p_{x3} + \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y3}$	$\frac{1}{2}p_{x4} - \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y4}$
p_{x5}	$-\frac{1}{2}p_{x4} + \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y4}$	$-\frac{1}{2}p_{x5} - \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y5}$	$-p_{x4}$	$\frac{1}{2}p_{x5} + \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y5}$	$\frac{1}{2}p_{x3} - \frac{\sqrt{3}}{2}p_{y3}$
p_{y3}	$-\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x5} - \frac{1}{2}p_{y5}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x4} - \frac{1}{2}p_{y4}$	p_{y3}	$\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x4} - \frac{1}{2}p_{y4}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x5} - \frac{1}{2}p_{y5}$
p_{y4}	$-\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x3} - \frac{1}{2}p_{y3}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x5} - \frac{1}{2}p_{y5}$	p_{y5}	$\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x3} - \frac{1}{2}p_{y3}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x4} - \frac{1}{2}p_{y4}$
p_{y5}	$-\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x4} - \frac{1}{2}p_{y4}$	$\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x3} - \frac{1}{2}p_{y3}$	p_{y4}	$\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x5} - \frac{1}{2}p_{y5}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}p_{x3} - \frac{1}{2}p_{y3}$

表 8.5-7 各可约表示的特征标及其组成

可约表示的基	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	包括的不可约表示
s_1, s_2	2	2	0	0	0	2	$A'_1 + A'_2$
p_{z1}, p_{z2}	2	2	0	0	0	2	$A'_1 + A'_2$
$p_{x1}, p_{y1}, p_{x2}, p_{y2}$	4	-2	0	0	0	0	$E' + E''$
s_3, s_4, s_5	3	0	1	3	0	1	$A'_1 + E'$
p_{x3}, p_{x4}, p_{x5}	3	0	-1	-3	0	1	$A''_2 + E''$
$p_{x3}, p_{x4}, p_{x5},$ p_{y3}, p_{y4}, p_{y5}	6	0	0	6	0	0	$2E' + A'_1 + A'_2$

$$\begin{aligned}
 \phi'_2(E') &= \hat{C}_2^{(2)} \phi_1(E') = \frac{1}{6} \left[4 \left(\frac{\sqrt{3}}{2} p_{x4} - \frac{1}{2} p_{y4} \right) \right. \\
 &\quad + \frac{\sqrt{3}}{2} p_{x3} - \frac{1}{2} p_{y3} + \frac{\sqrt{3}}{2} p_{x5} \\
 &\quad - \frac{1}{2} p_{y5} - \sqrt{3} \left(\frac{1}{2} p_{x3} + \frac{\sqrt{3}}{2} p_{y3} \right) \\
 &\quad \left. + \sqrt{3} \left(\frac{1}{2} p_{x5} + \frac{\sqrt{3}}{2} p_{y5} \right) \right] \\
 &= \frac{1}{6} [2\sqrt{3} p_{x4} + \sqrt{3} p_{x5} - 2p_{y3} \\
 &\quad - 2p_{y4} + p_{y5}] \quad (8.5-64)
 \end{aligned}$$

$\phi'_2(E')$ 不与 $\phi_1(E')$ 成比例, 所以是 E' 的另一个基, 但与 $\phi_1(E')$ 不正交. 我们可以用 Schmidt 方法正交化 (参见 § 2.3-8). 假设各 p_x 和 p_y 轨道是正交的 (否则可用 Löwdin 的对称正交化方法预先使之正交化, 见中册), 作 $\phi_2(E')$

$$\begin{aligned}
 \phi_2(E') &= \phi'_2(E') - \frac{\langle \phi'_2(E'), \phi_1(E') \rangle}{\langle \phi_1(E'), \phi_1(E') \rangle} \phi_1(E') \\
 &= \frac{1}{4} [-(p_{y4} - p_{y5}) + \sqrt{3} (p_{x4} + p_{x5})] \quad (8.5-65)
 \end{aligned}$$

再经过归一化, 即得到 E' 表示的一组正交归一基

$$\begin{aligned}\phi_1^0(E') &= \frac{1}{2\sqrt{6}} [4p_{y3} + (p_{x4} + p_{y5}) - \sqrt{3}(p_{x4} - p_{y5})] \\ \phi_2^0(E') &= \frac{1}{2\sqrt{2}} [-(p_{y4} - p_{y5}) + \sqrt{3}(p_{x4} + p_{x5})]\end{aligned}\quad (8.5-66)$$

把 $\hat{P}^{(E')}$ 作用在 p_{x3} 上, 按照与上面相同的步骤, 即可得到 E' 的另一组正交归一基

$$\begin{aligned}\phi_1'^0(E') &= \frac{1}{2\sqrt{6}} [4p_{x3} + (p_{x4} + p_{x5}) + \sqrt{3}(p_{y4} - p_{y5})] \\ \phi_2'^0(E') &= \frac{1}{2\sqrt{2}} [-(p_{x4} - p_{x5}) - \sqrt{3}(p_{y4} + p_{y5})]\end{aligned}\quad (8.5-67)$$

类似地可以求得由 p_{x3}, p_{x4}, p_{x5} 组成的 E'' 表示的基

$$\begin{aligned}\phi_1^0(E'') &= \sqrt{\frac{1}{6}} (2p_{x3} - p_{x4} - p_{x5}) \\ \phi_2^0(E'') &= \sqrt{\frac{1}{2}} (p_{x4} - p_{x5})\end{aligned}\quad (8.5-68)$$

可见, 用投影算符能找出所有存在的不可约表示的基, 但对于多维表示比较复杂一些。有不少人提出过其它造点群不可约表示的基的办法, 其中比较新的是 Gerhard Fick 提出来的 CG 系数法, 该方法只利用特征标表和 CG 系数, 可以直接求出各不可约表示的每个基。详细请参阅文献 [Gerhard Fick, *Theoret. Chim. Acta*, **44**, 279 (1977)]。

8. 杂化轨道的构成

在价键理论中需要用各种杂化轨道, 杂化轨道有一定的指向, 具有确定的对称性, 利用群论方法很容易由原子轨道造出具有指定对称性的杂化轨道。

一组杂化轨道组成点群的一个可约表示的基。这组可约表示基可以分解为若干组不可约表示基。在中心原子中, 不可约表示基是原子轨道。所以只要知道可约表示基(杂化轨道)如何分解为

不可约表示基(原子轨道),也就知道如何由原子轨道构造杂化轨道了。还以 PF_5 为例,按价键轨道理论,磷原子在垂直方向有一组杂化轨道 ϕ_1, ϕ_2 , 与 $\text{F}_{(1)}, \text{F}_{(2)}$ 形成 σ 键; 在水平方向有另一组杂化轨道 ϕ_3, ϕ_4, ϕ_5 , 与 $\text{F}_{(3)}, \text{F}_{(4)}, \text{F}_{(5)}$ 形成 σ 键。现在看这两组杂化轨道应如何构成。

先看在 D_{3h} 群对称操作的作用下,用这两组杂化轨道做基函数的可约表示的特征标,再根据特征标看可约表示包含有哪些不可约表示,结果列于表 8.5-8。

表 8.5-8 以杂化轨道为基的可约表示的特征标及其组成

杂化轨道	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_6$	$3\sigma_v$	包含的不可约表示
ϕ_1, ϕ_2	2	2	0	0	0	2	$A'_1 + A'_2$
ϕ_3, ϕ_4, ϕ_5	3	0	1	3	0	1	$A'_1 + E'$

用投影算符将 $\{\phi_i\}$ 分解为各不可约表示的基

$$\hat{P}^{(A'_1)}\phi_1 = \frac{1}{2}(\phi_1 + \phi_2) \xrightarrow{\text{归一化}} \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2)$$

$$\hat{P}^{(A'_2)}\phi_1 = \frac{1}{2}(\phi_1 - \phi_2) \longrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2)$$

$$\hat{P}^{(A'_1)}\phi_3 = \frac{1}{3}(\phi_3 + \phi_4 + \phi_5) \longrightarrow \frac{1}{\sqrt{3}}(\phi_3 + \phi_4 + \phi_5)$$

$$\hat{P}^{(E')}\phi_3 = \frac{1}{3}(2\phi_3 - \phi_4 - \phi_5) \longrightarrow \frac{1}{\sqrt{6}}(2\phi_3 - \phi_4 - \phi_5)$$

容易求得 E' 的另一个基函数为

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_4 - \phi_5)$$

我们知道在磷原子中,属于 A'_1 的轨道是 s, d_{z^2} , 属于 A'_2 的轨道是 p_z , 属于 E' 的轨道是 $\{p_x, p_y\}$ 和 $\{d_{x^2-y^2}, d_{xy}\}$ 。要用五个原子轨道才能组成五个杂化轨道。考虑到 $d_{x^2-y^2}, d_{xy}$ 能量较高,不用。将两个属于 A' 的轨道组成两个新的轨道 $(\lambda s - \sqrt{1-\lambda^2} d_{z^2})$

和 $(\sqrt{1-\lambda^2}s + \lambda d_{x^2})$ (组合系数 λ 不是由对称性确定的), 把这些轨道当作对应的不可约表示的基, 则上面的结果可表示为

$$\begin{bmatrix} \sqrt{1-\lambda^2}s + \lambda d_{x^2} \\ p_x \\ \lambda s - \sqrt{1-\lambda^2}d_{x^2} \\ p_z \\ p_y \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \\ \phi_5 \end{bmatrix} \quad (8.5-69)$$

把以上方程逆转过来, 就得到杂化轨道的组成表达式

$$\begin{bmatrix} \phi_1 \\ \phi_2 \\ \phi_3 \\ \phi_4 \\ \phi_5 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \end{bmatrix}$$

$$\times \begin{bmatrix} \sqrt{1-\lambda^2} s + \lambda d_{z^2} \\ p_x \\ \lambda s - \sqrt{1-\lambda^2} d_{z^2} \\ p_x \\ p_y \end{bmatrix} \quad (8.5-70)$$

利用这个方法,不难求得任何形状的 σ 杂化轨道的组成。可以看出, σ 杂化轨道是象周围配位体原子上的一组 s 轨道一样变换的。这个方法也可以用来造 π 键杂化轨道,只要注意到 π 键杂化轨道象配位体上的 $p\pi$ 轨道一样变换就清楚了。

9. 轨道对称性守恒原理

以上的讨论着重在根据分子的对称性来考察分子的静态性质。从化学的角度看,更有意思的是分子的动态性质,即它的化学反应性能。众所周知,化学反应是复杂的过程,一般的化学反应要用量子化学的方法去研究,目前还是很困难的。但对一些基元反应过程已进行了不少研究,并已取得一定成果。比较突出的成就是协同反应过程中的分子轨道对称性守恒原理的发现。下面用群论的方法讨论一下这个原理。

协同反应是一种基元反应过程,反应物分子从接近开始,瞬间连续地转化成产物分子,这中间不与外界发生作用,比如不受其它分子的碰撞,没有催化剂分子的参与等。分子轨道对称性守恒原理断言:如果协同反应过程中,整个反应体系始终保持有一个或几个对称元素,这些对称元素决定一个点群。把反应物和产物分子的分子轨道都按它的不可约表示分类,则由反应物分子的分子轨道转变成产物的分子轨道时保持自己的对称性不变(即始终都属于同一个不可约表示)。如果反应物基态的分子轨道变成的是产物基态的分子轨道,那么该反应就是热允许的,若是产物的激发态分子轨道,就是热禁阻的。如果反应物受光激发后有电子占据的分子轨道转变成产物的基态分子轨道,这一过程就是光允许的,若是产物

的更高激发态分子轨道，就是光禁阻的。此规律叫做 Woodward-Hoffmann 规则，它对有机合成反应有重要指导意义。

用分子轨道对称性守恒原理讨论一个协同反应过程的性质时，第一，要明确在反应过程中哪些对称元素始终保持不变，也就是整个体系自始至终所属的共同点群是什么；第二，弄清楚反应物和产物的分子轨道按这一点群的不可约表示分类的情况以及它们的能级大小顺序；第三，找出反应物和产物分子轨道之间的相互关系，从而判断过程是允许的还是禁阻的。现在举例说明之。

(1) 两个乙烯聚合为环丁烷。可以把反应过程设想为：当两个乙烯分子互相接近时，分子平面保持与 XY 平面平行， $C-C \sigma$ 键的中心沿着 Z 轴移动，最终形成具有 D_{2d} 构型的环丁烷。我们来分析一下这一过程的性质。首先看始终保持着的对称元素是什么。如果两个乙烯分子互相接近时严格保持分子平面和 $C-C \sigma$ 键轴都互相平行，整个体系就始终属于 D_{2h} 群[参看图 8.5-2(a)]。

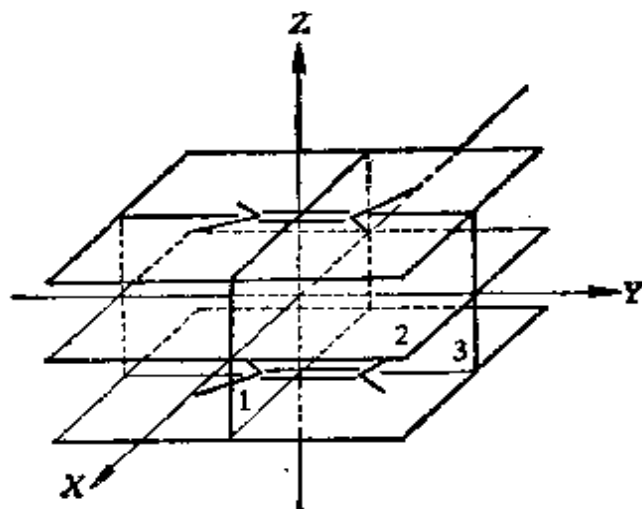


图 8.5-2(a) 两个乙烯分子平行地相互接近

但产物环丁烷属于 D_{2d} 群，也就是两个乙烯分子的 $C-C \sigma$ 键轴不能始终保持平行，所以只有三个互相垂直的二重轴是始终保持着的，体系始终所属的共同点群是 D_2 。这个反应的总结果是两个乙烯分子的 π 键变成了环丁烷中的两个 σ 键，其它键没有本质变化，为把问题简化，可不予考虑。一对乙烯分子的 π 键组成体系的本征函数，有四种组合方式，分属于 D_2 群的 A, B_1, B_2, B_3 表示[图

8.5-2 (b)]。当两个乙烯分子离得很远，还没有相互作用时， $\varepsilon(\phi_1) = \varepsilon(\phi_2) < \varepsilon(\phi_3) = \varepsilon(\phi_4)$ 。当两个乙烯分子互相接近时， π 键被逐渐破坏，变成环丁烷的 σ 键。根据相同符号波函数重叠时成键，相反符号波函数重叠时反键的原则，从图 8.5-2(c) 可以看出，环丁烷的两个 σ 键组合成的分子轨道能级顺序为 $\varepsilon(\chi_1) < \varepsilon(\chi_2) < \varepsilon(\chi_3) < \varepsilon(\chi_4)$ 。根据反应过程中分子轨道对称性守恒的要求，就可以得出一对乙烯分子聚合为环丁烷时的轨道能级相关图，如图 8.5-2(d) 所示。

从图 8.5-2 (d) 看，如果两个乙烯分子开始时处于基态，电子占据着 $\phi_1(A)$, $\phi_2(B_1)$ ，当变成环丁烷时，要保持轨道对称性不变，

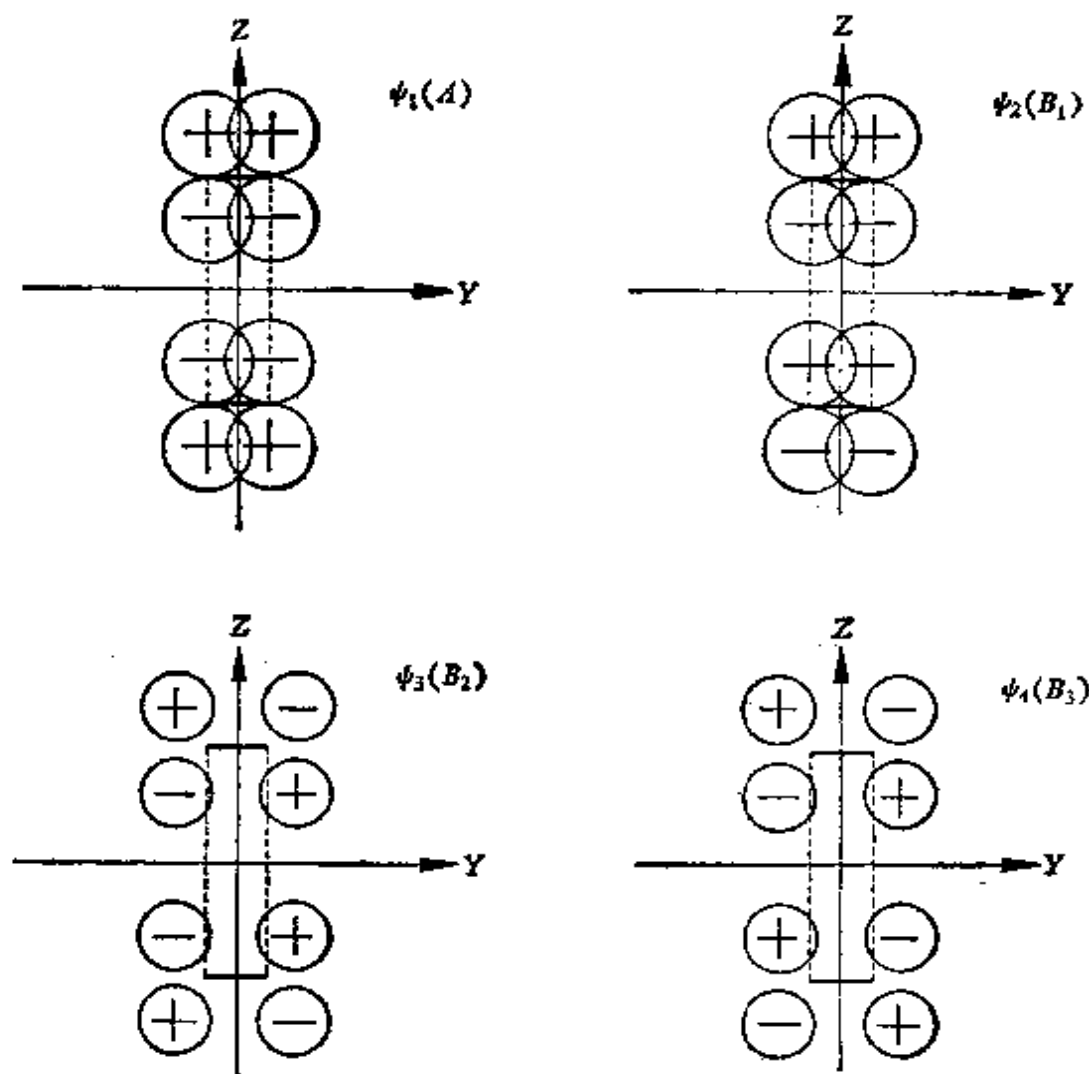


图 8.5-2 (b) 一对乙烯分子的 π 轨道

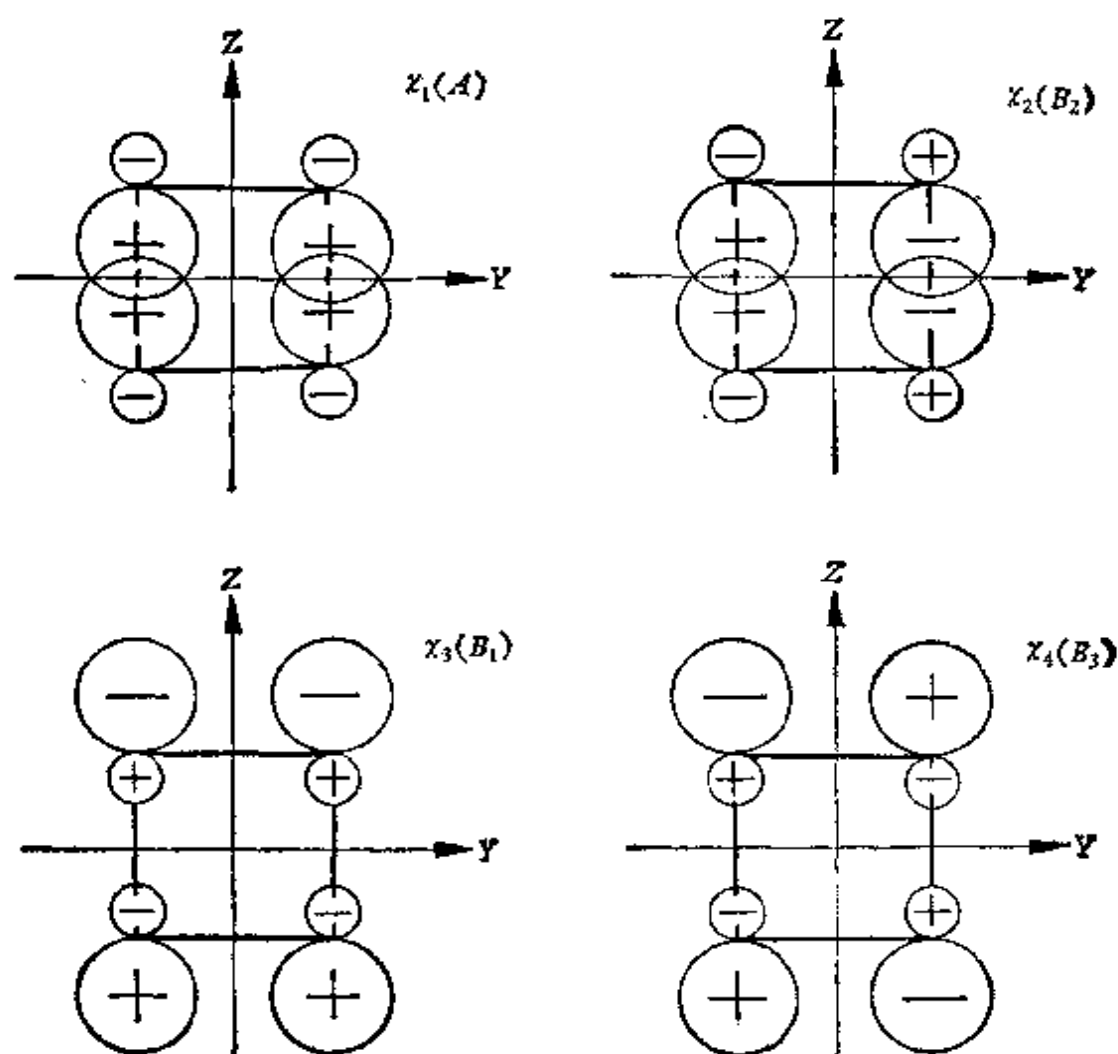


图 8.5-2(c) 环丁烷的两个 σ 轨道

电子只能占据 $\chi_1(A)$, $\chi_3(B_1)$, 而 $\chi_3(B_1)$ 是环丁烷的反键轨道, 即产物处于激发态, 因此这个反应是热禁阻的。如果开始时一个乙烯分子受光激发, 使这对乙烯分子体系中电子占据的分子轨道是 $\phi_1(A)$, $\phi_3(B_2)$, 则变成环丁烷时产物处于基态, 所以这个反应是光允许的过程。

(2) 取代的丁二烯闭合为环丁烯。这个反应总的结果是破坏丁二烯的共轭 π 键体系, 形成环丁烯中的一个 π 键和一个 σ 键。设丁二烯的 1,4 位上有两个取代基 X。当丁二烯两端闭合成环时, 两端的一 C $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{X} \end{smallmatrix}$ 平面要旋转 90° [图 8.5-3(a)]。有两种旋转方式:

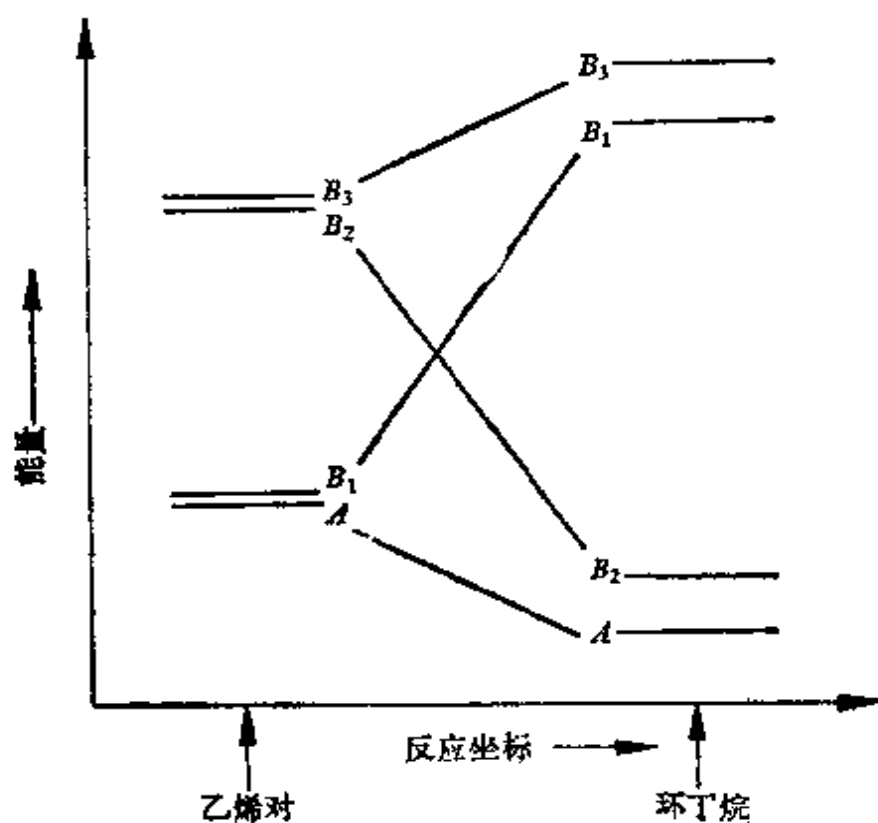


图 8.5-2 (d) 乙烯对-环丁烯轨道能级相关图

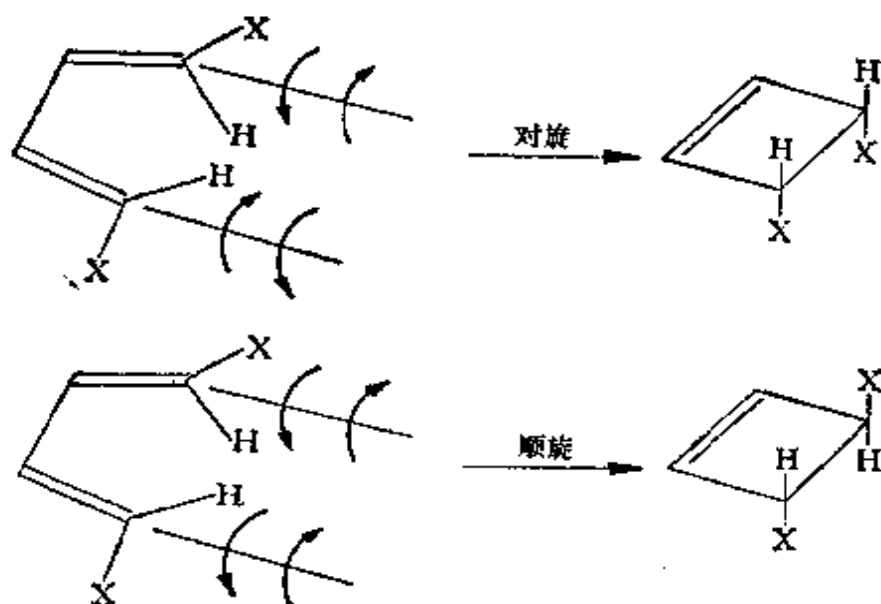


图 8.5-3(a) 1,4-取代丁二烯闭环时的顺旋和对旋过程

①顺旋, 两个 $\text{—C} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{X} \end{matrix}$ 按相同方向旋转, 得到异面取代环丁烯. ②

对旋, 两个 $\text{—C} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{X} \end{matrix}$ 平面按相反方向旋转, 得到同面取代产物。什么时候顺旋, 什么时候对旋呢? 我们按轨道对称性守恒原理分析一下。

在顺旋过程中, 分子始终保持的对称元素是一个两重轴, 所以反应物与产物的共同点群为 C_2 。顺式丁二烯(属于 C_{2v} 群)原来的四个 π 轨道分别属于 B_2, A_2, B_2, A_2 表示, 按 C_2 群不可约表示分类, 就是 $\psi_1(B), \psi_2(A), \psi_3(B), \psi_4(A)$ 。如图 8.5-3(b)所示。能级顺序是 $\varepsilon(\psi_1) < \varepsilon(\psi_2) < \varepsilon(\psi_3) < \varepsilon(\psi_4)$ 。在顺旋闭合成异面取代的环丁烯时, ψ_1 和 ψ_3 闭合成环后通过组合, 产生环丁烯的 $\pi(B)$ 和 $\sigma^*(B)$, ψ_2 和 ψ_4 闭合成环并通过组合产生环丁烯的 $\sigma(A)$ 和 $\pi^*(A)$ 。根据波函数重叠成键的原理可知 $\sigma(A)$ 的能量低于 $\pi(B)$, $\pi^*(A)$ 的能量低于 $\sigma^*(B)$, 因为前者有利于重叠形成 σ 键。参看图 8.5-3 (c) 和图 8.5-3 (d)。

在对旋过程中, 分子始终保持的对称元素是一个对称面, 所以属于 C_s 点群。顺式丁二烯的四个 π 轨道按 C_s 群的不可约表示分类是 $\psi_1(A'), \psi_2(A''), \psi_3(A'), \psi_4(A'')$ 。当形成同面取代环丁烯时, ψ_1, ψ_3 闭合成环, 通过组合, 产生 $\sigma(A')$ 和 $\pi(A')$ 轨道, ψ_2, ψ_4 闭合成环并组合产生 $\pi^*(A'')$ 和 $\sigma^*(A'')$ 轨道。能级顺序变成 $\sigma(A') < \pi(A') < \pi^*(A'') < \sigma^*(A'')$ 。

图 8.5-3(d) 是丁二烯闭合成环丁烯时, 顺旋和对旋过程的轨道能级相关图。从图可见, 如果顺式丁二烯分子原来处于基态, 电子占据 $\psi_1(B \text{ 或 } A')$ 和 $\psi_2(A \text{ 或 } A'')$, 当顺旋时, 得到的产物(异面取代环丁烯)分子也处于基态 [$\sigma(A), \pi(B)$], 所以是热允许的过程; 当对旋时, 得到的产物(同面取代环丁烯)分子处于激发态 [$\sigma(A'), \pi^*(A'')$], 所以是热禁阻过程。反之, 如果顺式丁二烯分子开始时处于激发态, 电子占据 $\psi_1(B, A'), \psi_3(B, A')$, 则当对旋时产物处于基态 [$\sigma(A'), \pi(A')$], 是光允许过程; 而当顺旋时产物处于激发态 [$\pi(B), \sigma^*(B)$], 是光禁阻过程。

从群论的角度看, 轨道对称性守恒原理很容易理解。体系的

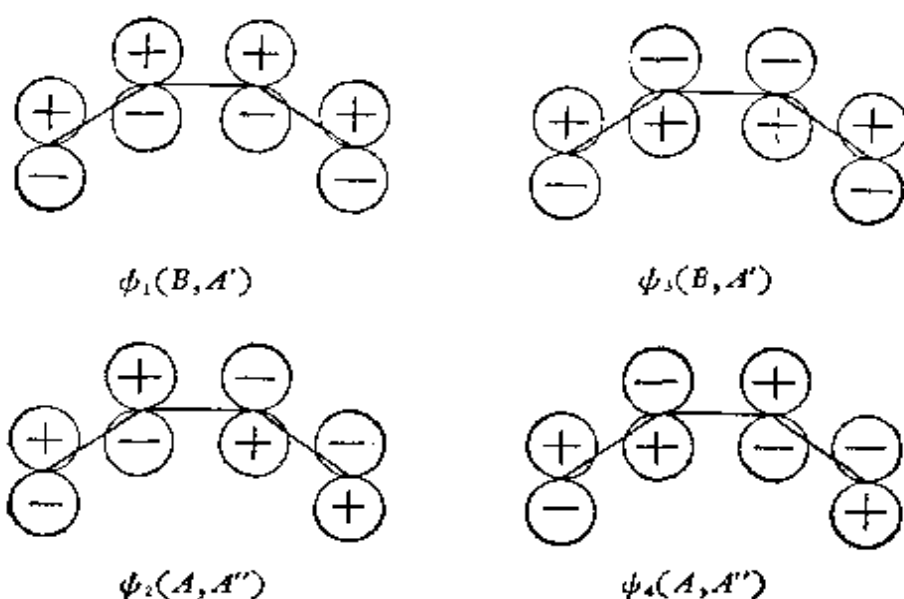


图 8.5-3(b) 顺式丁二烯分子的 π 轨道

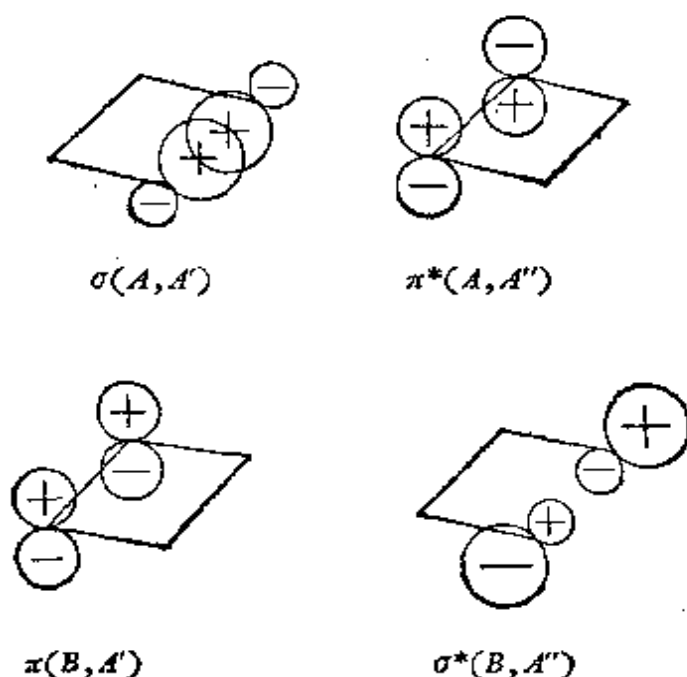


图 8.5-3(c) 环丁烯分子的几个轨道

本征函数是它所属对称群的不可约表示的基。如果反应体系在整个过程中始终保持有某种对称元素，其对称操作构成对称群 G_0 ，则描述反应体系的波函数时刻都是群 G_0 的不可约表示的基，因为根据 Born-Oppenheimer 近似，反应体系的原子核骨架的变化比电子波函数的变化慢得多，电子的分布总是达到平衡状态的。在反

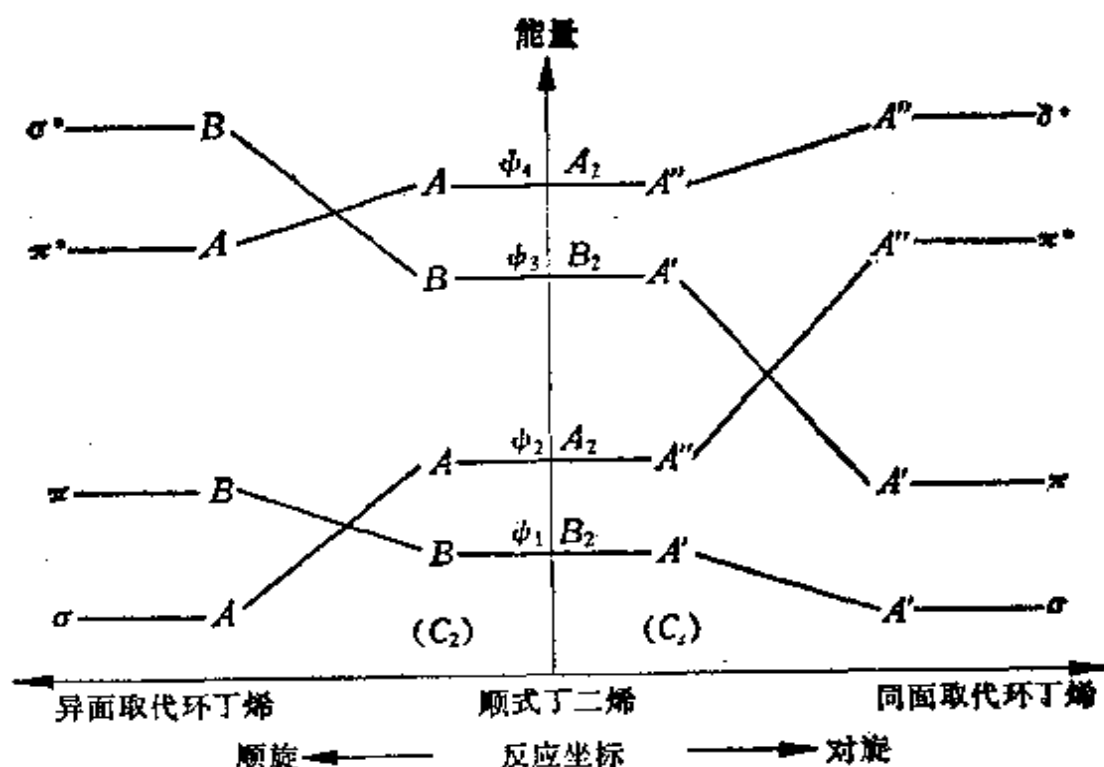


图 8.5-3(d) 顺旋和对旋过程中的轨道能级相关图

应过程中, 尽管体系的 Hamilton 量在变, 轨道能量在变, 波函数也相应地变, 但群 G_0 的类算符始终保持与 Hamilton 量互易, 因此是运动常量。波函数作为类算符的本征函数, 其本征值(所属不可约表示的特征标)保持不变, 即它所属的不可约表示是不随反应过程变化的。因此, 反应物-过渡态-产物的分子轨道, 按它们的最大共同子群的不可约表示分类, 延续过来, 对称性是始终不变的。

当然, 分子轨道只是一种单粒子近似, 整体说来, 反应物-过渡态-产物的总状态波函数也应该保持是它们的最大共同子群的不可约表示的基, 亦即总状态波函数的对称性守恒。可以用电子状态相关图来加以说明。仍以顺式丁二烯闭合成环丁烯为例, 往顺式丁二烯的四个 π 轨道中充填四个电子, 可以产生很多状态, 状态波函数是分子所属对称群不可约表示的基, 其零级近似可取为有电子占据的分子轨道乘积的适当线性组合。例如, 顺式丁二烯基态的状态波函数为

$$\phi_1^2(B)\phi_1^2(A) \equiv \phi_{1\alpha}(B)\phi_{1\beta}(B)\phi_{2\alpha}(A)\phi_{2\beta}(A)$$

(为了简化起见,暂不考虑波函数的反对称化,即用 Hartree 乘积代替 Slater 行列式,下面讨论激发态时,也不考虑自旋多重态问题),它属于直积表示 $A \otimes B \otimes A \otimes B = A$ 。如果几个状态波函数属于同一个不可约表示,它们就会互相偶合,作为一级近似,体系的实际状态波函数应该是零级波函数的线性组合(组态相互作用),组合系数和一级波函数的本征能量由解久期方程求得。如果两个零级波函数的本征能量差别很大,那么这种偶合作用就很小,也就是两种状态即使属于同一个不可约表示,只要能量差别很大,彼此影响也很小;但当彼此能量接近时,就发生排斥,原来能量高的状态能量升上去,原来能量低的状态能量降下来。考虑取代丁二烯顺旋闭环时的情况。按 C_2 群处理。设原来丁二烯中的三个状态为 $\psi_1^2(B)\psi_2^2(A)$, $\psi_1^2(B)\psi_2(A)\psi_3(B)$, $\psi_1(B)\psi_2^2(A)\psi_4(A)$, 分别属于不可约表示 A , B , B , 能级顺序为 $\epsilon[(\psi_1^2\psi_2^2)A] < \epsilon[(\psi_1^2\psi_2\psi_3)B] < \epsilon[(\psi_1\psi_2^2\psi_4)B]$ 。顺旋闭环时分子轨道对称性保持不变,在环丁烯中也还是这三种状态,但能级顺序变为 $\epsilon[(\sigma^2\pi^2)A] < \epsilon[(\sigma^2\pi\pi^*)B] < \epsilon[(\sigma\pi^2\sigma^*)B]$, 见图 8.5-3(e)。如果丁二烯分子开始时处于基态,在顺旋过程中保持分子轨道和状态波函数对称性不变,能得到异面取代环丁烯的基态,所以是热允许过程。如果丁二烯分子开始时处于激发态 $(\psi_1^2\psi_2\psi_3)B$, 光从总状态波函数对称性守恒的要求看,似乎丁二烯也能转变成能量比它低的环丁烯 $(\sigma^2\pi\pi^*)B$ 态,是光允许过程,但其实不然。因为 $(\sigma^2\pi\pi^*)B$ 和 $(\sigma\pi^2\sigma^*)B$ 两个状态属于同一个不可约表示,要互相混合,结果是使 $(\sigma^2\pi\pi^*)B$ 的能量降低, $(\sigma\pi^2\sigma^*)B$ 的能量升高。 $(\psi_1^2\psi_2\psi_3)B$ 和 $(\psi_1\psi_2^2\psi_4)B$ 态也是这样。在顺旋过程中,如果保持分子轨道对称性不变,则丁二烯的 $(\psi_1^2\psi_2\psi_3)B$ 和 $(\psi_1\psi_2^2\psi_4)B$ 态应分别变成环丁烯的 $(\sigma\pi^2\sigma^*)B$ 和 $(\sigma^2\pi\pi^*)B$ 态,如图中的虚线所示。但由于组态混合作用,不会发生这种属于相同不可约表示的状态的能量曲线交叉的情况(不相交原理)。实际变化将如实线所示,能量曲线中出现高峰。因此,虽然环丁烯的 $(\sigma^2\pi\pi^*)B$ 态比丁二烯的 $(\psi_1^2\psi_2\psi_3)B$ 态能量低,对称性也相同,但不能通过顺旋过程从后者顺利转变

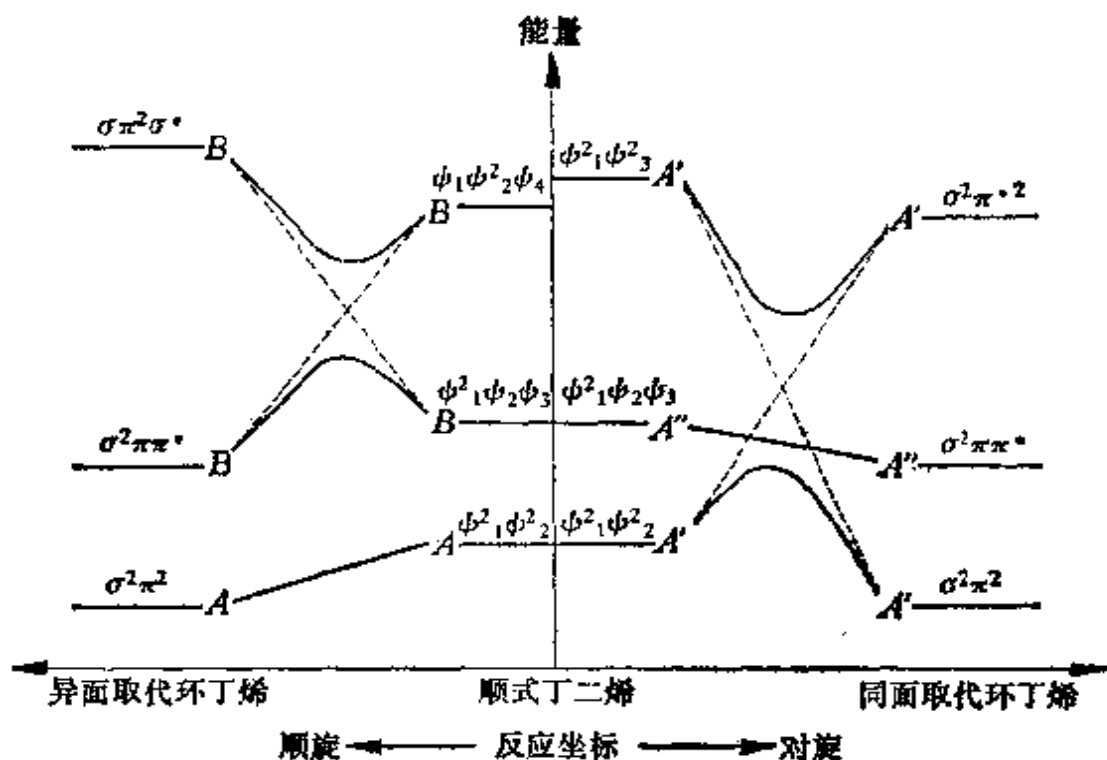


图 8.5-3(e) 顺旋和对旋过程的电子状态相关图

成前者,而要经历一个高的势垒,所以顺旋过程是光禁阻的。

再看对旋闭环时的情况,此时按 C_s 群处理,设原来丁二烯的三个状态为 $\psi_1^2(A')\psi_2^2(A'')$, $\psi_1^2(A')\psi_2^2(A'')\psi_3^2(A')$, $\psi_1^2(A')\psi_3^2(A')$, 分别属于 A' , A'' , A' 表示,能级顺序为

$$\varepsilon[(\psi_1^2\psi_3^2)A'] < \varepsilon[(\psi_1^2\psi_2^2\psi_3^2)A''] < \varepsilon[(\psi_1^2\psi_2^2)A']$$

在对旋闭环过程中,若分子轨道对称性保持不变,在环丁烯中还是这三种状态,但能级顺序变为

$$\varepsilon[(\sigma^2\pi^2)A'] < \varepsilon[(\sigma^2\pi\pi^*)A''] < \varepsilon[(\sigma^2\pi^{*2})A']$$

状态相关图见图 8.5-3(e)。如果丁二烯分子开始时处于基态 $(\psi_1^2\psi_2^2)A'$,在对旋过程中保持状态波函数对称性不变,体系要经历一个很高的位垒才能到达产物的基态,所以是热禁阻的。如果丁二烯分子开始时处于激发态 $(\psi_1^2\psi_2^2\psi_3^2)A''$,则在对旋过程中,保持分子轨道和状态波函数对称性不变,能直接转变成环丁烯的能量较低的激发态,所以是光允许的。这些结论和只根据轨道对称性守恒原理得到的结论一致。结合状态波函数对称性守恒原理来分析

过程的性质,原理上更严格一些,而且原则上可以计算反应过程的位垒。

轨道对称性守恒原理已为大量实验事实所证实,对实践有重要指导作用。这一原理的应用范围自然有它的限度。实际的化学过程很复杂,种类繁多,显然只有协同反应过程决定总反应速度的那些反应,轨道对称性守恒原理才能显出效果,而协同过程的条件不是容易满足的。实际化学反应过程中分子在不断地互相碰撞,分子骨架的对称性要受到破坏;分子带上取代基或受环境的影响,对称性也要受到破坏,破坏的程度又有所不同。只有过程进行得极快(以致与其它分子的碰撞作用来不及发生),由于取代作用或其它环境的影响不严重破坏分子的与反应有关部分的对称性时,对称性守恒才有意义,但无论如何,这一原理在一定条件下是发挥作用的。鉴于用群论方法研究分子的静态性质已经取得了重要成果,考察“对称性”条件在基元化学反应过程中的作用是有意义的。我国科学工作者在这方面已经做了出色的工作^[8]。

参 考 文 献

- [1] F. A. 科顿著,刘春万、游效曾、赖伍江译,“群论在化学中的应用”,科学出版社,1975。
- [2] M. Hamermesh, “Group Theory and its Application to Physical Problems”, Addison-Wesley Publishing Co., 1962。
- [3] E. P. Wigner, “Group Theory and its Application to the Quantum Mechanics of Atomic Spectra”, Academic Press, 1959。
- [4] V. Heine, “Group Theory in Quantum Mechanics”, Pergamon Press, 1960。
- [5] R. McWeeny, “Symmetry”, Pergamon Press, 1963。
- [6] J. S. Griffith, “The Theory of Transition-Metal Ions”, Cambridge University Press, 1961。
- [7] R. B. 伍德沃德, R. 霍夫曼著,王志中、杨忠志译,《轨道对称性守恒》,科学出版社,1978。
- [8] 唐敖庆,中国科学, 2, 213(1975)。

习 题

1. 设物体绕通过原点与 (x_0, y_0, z_0) 的直线旋转 α 角,物体上任意一点的坐

标如何变换?

2. 上题中当 $x_0 = -y_0 = z_0 = 1, \alpha = \frac{2\pi}{3}$ 时, 旋转的表示矩阵是什么? 当坐标

作这种变换时, 以下函数如何变换? 作出在各函数空间中的变换矩阵.

(a) $x^2 + y^2 + z^2$

(b) $xf(r), yf(r), zf(r)$

(c) xy, xz, yz

(d) $\sqrt{3}(x^2 - y^2), 2z^2 - x^2 - y^2$

3. 可以用以下方式的旋转定义 Euler 角 (α, β, γ) : 坐标系 $OXYZ$ 在空间中固定, 物体先绕 Z 轴旋转 γ , 其次绕 Y 轴旋转 β , 最后绕 Z 轴旋转 α . 证明这一定义与 § 8.1-2 中的定义一致.

4. 试说明: (x, y, z) 作为空间点的坐标与作为函数空间的基矢 (p 轨道), 在对称操作下按不同方式变换.

5. 证明算符 ∇^2 对于点对称操作不变.

6. 角动量算符的三个分量 L_x, L_y, L_z 在 $D_{\infty h}$ 或 $C_{\infty v}$ 群各对称操作下按哪个不可约表示变换? 作出变换矩阵.

7. (a) 证明 He^+ 离子的 Hamilton 量对于 $D_{\infty h}$ 的对称操作不变. 如果沿键轴方向存在一个外磁场, 情况有无变化?

(b) 证明水分子处于平衡几何构型时, 其 Hamilton 量与 C_{2v} 点群的对称操作对易.

8. 证明: 如果电荷分布对于群 G 的对称操作是不变的, 则由这些电荷产生的势场也同样不变. 反过来, 如果势场具有某种对称性, 由此确定的电子电荷分布是否有同样的对称性?

9. 证明: 任何函数都可以表示为群的不可约表示基的线性组合.

10. 以五个 d 轨道为基作出 D_{4h} 的表示矩阵. 这一表示是否可约的?

11. 证明: 一维表示与不可约表示的乘积仍为不可约表示.

12. 证明: 群 G_1 的不可约表示与群 G_2 的不可约表示的直积是直积群 $G_1 \otimes G_2$ 的不可约表示, 并证明用这种方法能得到 $G_1 \otimes G_2$ 的全部不可约表示.

13. 作出 C_{3v} 群的一套不可约表示矩阵.

14. 作出 O 群的一套不可约表示矩阵.

15. 造出 T_d^* 和 D_3^* 群的特征标表并将它们的表示分类.

16. 利用类算符的性质造出八阶群 K 的特征标表.

17. 证明两个酉表示的直积仍是一个酉表示。
18. 证明两个互为复共轭的表示的约化性质相同。
19. 如果不限于酉表示, 正交关系式应作何修改?
20. 作出 T_d 群所有两个不可约表示的直积的 CG 级数。
21. 作出 D_{6h} 群所有两个不可约表示直积的 CG 级数。
22. 证明: $D^{*(\mu)}$ 包含在 $D^{(\mu)} \otimes D^{(\nu)}$
 $D^{*(\mu)}$ 包含在 $D^{(\mu)} \otimes D^{(\nu)}$
 $D^{*(\nu)}$ 包含在 $D^{(\mu)} \otimes D^{(\mu)}$
 中的次数相同。
23. 如果 $D^{(\mu)}$ 和 $D^{(\nu)}$ 是实表示, $D^{(\lambda)}$ 是复表示, 则 $D^{(\mu)} \otimes D^{(\nu)}$ 中包含 $D^{(\lambda)}$ 和 $D^{*(\lambda)}$ 的次数一样。
24. 证明: 如果 $D^{(\nu)}(G)$ 是酉表示, 则由它规定的投影算符得到的不同行基是正交的。
25. 讨论原子的 p, d 轨道在 C_3 和 S_4 势场下的分裂情况。
26. 讨论原子的 p, d 轨道在 O_h, T_d, D_{3d}, D_{2h} 势场下的分裂情况。
27. 讨论原子的 f 能级在 $O_h, T_d, D_{4h}, D_{3d}, D_3, C_3$ 势场下的分裂情况。
28. 四角双锥分子中的中心原子的 d 轨道如何分裂?
29. 设 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_p$, \hat{H}_0 有 O_h 群的对称性。当微扰 \hat{H}_p 为 O, T, D_3, D_2, C_4 群的对称性时, \hat{H}_0 的本征能量将如何分裂?
30. 说明: 完全旋转群的 $D^{(l)}$ 表示 ($l = 0, 1, 2, 3$) 在 D_3 和 C_3 势场下分裂的情况。
31. 讨论旋转群的 $D^{(l)}$ 表示 ($l = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$) 在 D_3 和 T 势场下分裂的情况。
32. 证明: 属于旋转群的 $D^{(l)}$ 表示的原子光谱项当受到非球形微扰势时能级一般将发生分裂。如果微扰势中不包含球对称部分, 则作为一级近似分裂时能级重心不变。
33. 找出 C_{3v} 群分子中磁偶极跃迁的选律。
34. 在 D_{3d} 和 O 群分子中能否存在电偶极矩或磁偶极矩?
35. 找出异核双原子分子中电偶极跃迁和磁偶极跃迁的选律。
36. 在 O_h 对称场中, 当 V^{3+} 离子的两个 d 电子不激发时, 可能存在哪些谱项?
37. 在 D_{2d} 势场中, 当 Cr^{3+} 离子的三个 d 电子不激发时, 可能存在哪些谱

项? 作出各谱项的一级近似波函数。

38. 用投影算符作出萘的 10 个对称性匹配的线性组合 (用各碳原子的 p_z 轨道)。
39. 作出 MnO_4^- 中氧原子轨道的对称性匹配的线性组合。
40. 用原子轨道构成 (a) 从中心指向立方体的八个顶点的 σ 杂化轨道; (b) 指向四方反棱柱体顶角的 σ 杂化轨道。
41. 根据分子轨道对称性守恒原理讨论丁二烯与乙烯加成为环己烯过程的性质。

第九章 量子化学积分(一) Slater 函数

§ 9.1 引 言

在量子化学的变分法、微扰法和自洽场法处理中,在波函数的归一化过程中,以及在求物理量 G 的平均值 \bar{G} 和矩阵元 G_{ij} 时,我们都要遇到许多特殊积分的求值问题,这些在量子化学中常见的积分叫做量子化学积分,也叫做分子积分。量子化学积分中最重要的是 Hamilton 算符的矩阵元 H_{ij}

$$H_{ij} \equiv \langle i | \hat{H} | j \rangle \equiv \int \phi_i^* \hat{H} \phi_j d\tau \quad (9.1-1)$$

Hamilton 算符由动能算符、核和电子的吸引势能算符以及电子与电子的排斥势能算符组成,因此 H_{ij} 可分为三部分。

(1) 动能积分 T_{ij}

$$\begin{aligned} T_{ij} &\equiv \langle i | \hat{T} | j \rangle \equiv \left\langle i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| j \right\rangle \\ &\equiv \int \phi_i^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_j d\tau \end{aligned} \quad (9.1-2)$$

(2) 核吸引能积分 V_{ij}

$$\begin{aligned} V_{ij} &\equiv \langle i | \hat{V} | j \rangle \equiv \left\langle i \left| \frac{Z_A}{r_A} \right| j \right\rangle \\ &\equiv \int \phi_i^* \frac{Z_A}{r_A} \phi_j d\tau \end{aligned} \quad (9.1-3)$$

(3) 电子排斥能积分 $(ij|kl)$

$$\begin{aligned} (ij|kl) &\equiv \left\langle ik \left| \frac{1}{r_{12}} \right| jl \right\rangle \\ &= \int \phi_i^*(1) \phi_k^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1) \phi_l(2) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (9.1-4)$$

动能积分和核吸引能积分是包含一个电子的积分,称为单电

子积分。电子排斥能积分是两个电子间的排斥能积分，叫做双电子积分。

根据波函数坐标中心的不同，量子化学积分还可分为单中心、双中心、三中心和四中心积分四类。

(1) 单中心积分

$$T_{ij} = \int \phi_i^*(\mathbf{r}_A) \mathbf{T} \phi_j(\mathbf{r}_A) d\tau \quad (9.1-5)$$

$$V_{ij} = \int \phi_i^*(\mathbf{r}_A) \frac{Z_A}{r_A} \phi_j(\mathbf{r}_A) d\tau \quad (9.1-6)$$

$$(ij|kl) = \int \phi_i^*(\mathbf{r}_{A1}) \phi_k^*(\mathbf{r}_{A2}) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(\mathbf{r}_{A1}) \phi_l(\mathbf{r}_{A2}) d\tau_1 d\tau_2 \quad (9.1-7)$$

(2) 双中心积分

$$T_{ij} = \int \phi_i^*(\mathbf{r}_A) \hat{\mathbf{T}} \phi_j(\mathbf{r}_B) d\tau \quad (9.1-8)$$

$$V_{ij} = \int \phi_i^*(\mathbf{r}_A) \frac{Z_A}{r_A} \phi_j(\mathbf{r}_B) d\tau \quad (9.1-9)$$

$$(ij|kl) = \int \phi_i^*(\mathbf{r}_{A1}) \phi_k^*(\mathbf{r}_{B2}) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(\mathbf{r}_{A1}) \phi_l(\mathbf{r}_{B2}) d\tau_1 d\tau_2 \quad (9.1-10)$$

(3) 三中心积分

$$V_{ij} = \int \phi_i^*(\mathbf{r}_A) \frac{Z_A}{r_C} \phi_j(\mathbf{r}_B) d\tau \quad (9.1-11)$$

$$(ij|kl) = \int \phi_i^*(\mathbf{r}_{A1}) \phi_k^*(\mathbf{r}_{B2}) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(\mathbf{r}_{A1}) \phi_l(\mathbf{r}_{C2}) d\tau_1 d\tau_2 \quad (9.1-12)$$

(4) 四中心积分

$$(ij|kl) = \int \phi_i^*(\mathbf{r}_{A1}) \phi_k^*(\mathbf{r}_{B2}) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(\mathbf{r}_{C1}) \phi_l(\mathbf{r}_{D2}) d\tau_1 d\tau_2 \quad (9.1-13)$$

对上述积分求值时，首先要选择坐标系。对于单中心积分，通常采用球坐标系。对于双中心积分通常采用椭圆坐标系或双中心坐标系。因此在本章的 § 9.2 中先讨论正交曲线坐标系。

在计算电子排斥能积分时，要遇到 $\frac{1}{r_{12}}$ 的展开问题，因此在

§ 9.3 中介绍 $\frac{1}{r_{12}}$ 的展开. 在 §9.4 中我们总结了某些在量子化学中

有用的定积分. 在 §9.5 和 §9.6 中分别讨论以 Slater 函数为基组的单中心和双中心积分. 至于多中心积分通常用 Gauss 函数来求值, 见第十章.

§ 9.2 正交曲线坐标系

1. 矢量微分算符

定义矢量微分算符 ∇ 为

$$\nabla \equiv \mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z} \quad (9.2-1)$$

当 ∇ 作用于某一标量函数 ϕ 时, 得到下列矢量:

$$\nabla \phi \equiv \text{grad} \phi = \mathbf{i} \frac{\partial \phi}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial \phi}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial \phi}{\partial z} \quad (9.2-2)$$

$\nabla \phi$ 称为 ϕ 的梯度.

矢量微分算符 ∇ 和矢量 \mathbf{A} 的标量积称为 \mathbf{A} 的散度, 以 $\text{div} \mathbf{A}$ 表示之, 即

$$\text{div} \mathbf{A} \equiv \nabla \cdot \mathbf{A} = \frac{\partial A_x}{\partial x} + \frac{\partial A_y}{\partial y} + \frac{\partial A_z}{\partial z} \quad (9.2-3)$$

矢量微分算符 ∇ 和矢量 \mathbf{A} 的矢量积称为 \mathbf{A} 的旋度, 以 $\text{curl} \mathbf{A}$ 表示之, 即

$$\text{curl} \mathbf{A} \equiv \nabla \times \mathbf{A} = \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ A_x & A_y & A_z \end{vmatrix} \quad (9.2-4)$$

ϕ 的梯度的散度为

$$\begin{aligned} \text{div}(\text{grad} \phi) &\equiv \nabla \cdot \nabla \phi \equiv \nabla^2 \phi \\ &= \left(\mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z} \right) \left(\mathbf{i} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial z} \right) \phi \\ &= \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \end{aligned} \quad (9.2-5)$$

式中 ∇^2 也称为 Laplace 算符, 它等于

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (9.2-6)$$

2. Laplace 算符 ∇^2 在球坐标系的表达式

在直角坐标系中

$$\nabla^2 \phi = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \quad (9.2-7)$$

变换为球坐标系

$$\left. \begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned} \right\} \quad (9.2-8)$$

逆变换为

$$\left. \begin{aligned} r^2 &= x^2 + y^2 + z^2 \\ \tan \theta &= \sqrt{x^2 + y^2}/z \\ \tan \phi &= y/x \end{aligned} \right\} \quad (9.2-9)$$

偏导数的运算规则为

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{\partial \phi}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial \phi}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial \phi}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (9.2-10)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \phi}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial \phi}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial \phi}{\partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \\ &= \frac{\partial \phi}{\partial r} \frac{\partial^2 r}{\partial x^2} + \frac{\partial r}{\partial x} \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial r \partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial x} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial^2 \phi}{\partial r \partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial \phi}{\partial \theta} \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \theta^2} \frac{\partial \theta}{\partial x} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \theta \partial r} \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \theta \partial \phi} \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial \phi}{\partial \phi} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \\ &\quad \times \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial \phi^2} \frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \phi \partial r} \frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \phi \partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (9.2-11)$$

同样可得 $\frac{\partial \phi}{\partial y}$, $\frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2}$; $\frac{\partial \phi}{\partial z}$, $\frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2}$ 的类似关系式。

利用上述公式,可得

$$\begin{aligned}
 \nabla^2 \phi &= \frac{\partial^3 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^3 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^3 \phi}{\partial z^2} \\
 &= \left[\left(\frac{\partial r}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial r}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial r}{\partial z} \right)^2 \right] \frac{\partial^3 \phi}{\partial r^3} \\
 &\quad + \left[\frac{\partial^2 r}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 r}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 r}{\partial z^2} \right] \frac{\partial \phi}{\partial r} \\
 &\quad + \left[\left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \right)^2 \right] \frac{\partial^2 \phi}{\partial \theta^2} \\
 &\quad + \left[\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} \right] \frac{\partial \phi}{\partial \theta} \\
 &\quad + \left[\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \phi}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \phi}{\partial z} \right)^2 \right] \frac{\partial^2 \phi}{\partial \phi^2} \\
 &\quad + \left[\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \right] \frac{\partial \phi}{\partial \phi} \\
 &\quad + 2 \left(\frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial \theta}{\partial y} + \frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) \frac{\partial^3 \phi}{\partial r \partial \theta} \\
 &\quad + 2 \left(\frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial \phi}{\partial y} + \frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) \frac{\partial^2 \phi}{\partial r \partial \phi} \\
 &\quad + 2 \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial \phi}{\partial y} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) \frac{\partial^3 \phi}{\partial \theta \partial \phi}
 \end{aligned} \tag{9.2-12}$$

(9.2-12)式中交错项均为零,即

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial \theta}{\partial x} + \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial \theta}{\partial y} + \frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial \theta}{\partial z} \right) &= 0 \\
 \left(\frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{\partial r}{\partial y} \frac{\partial \phi}{\partial y} + \frac{\partial r}{\partial z} \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) &= 0 \\
 \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial \phi}{\partial x} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \frac{\partial \phi}{\partial y} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) &= 0
 \end{aligned}$$

微分(9.2-9)式的第一式,可得

$$\frac{\partial r}{\partial x} = \frac{x}{r} \quad \frac{\partial r}{\partial y} = \frac{y}{r} \quad \frac{\partial r}{\partial z} = \frac{z}{r} \quad (9.2-13)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2 r}{\partial x^2} &= \frac{1}{r} - \frac{x}{r^2} \frac{\partial r}{\partial x} = \frac{1}{r} - \frac{x^2}{r^3} \\ \frac{\partial^2 r}{\partial y^2} &= \frac{1}{r} - \frac{y^2}{r^3} \\ \frac{\partial^2 r}{\partial z^2} &= \frac{1}{r} - \frac{z^2}{r^3} \end{aligned} \right\} \quad (9.2-14)$$

所以

$$\begin{aligned} &\left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)^2 \\ &= \frac{1}{r^2} (x^2 + y^2 + z^2) = 1 \end{aligned} \quad (9.2-15)$$

$$\begin{aligned} &\frac{\partial^2 r}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 r}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 r}{\partial z^2} \\ &= \frac{3}{r} - \frac{1}{r^3} (x^2 + y^2 + z^2) = \frac{2}{r} \end{aligned} \quad (9.2-16)$$

微分 (9.2-9) 式的第二式, 可得

$$\sec^2 \theta \frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{x}{z \sqrt{x^2 + y^2}}$$

所以

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \theta}{\partial x} &= \frac{x \cos^2 \theta}{z \sqrt{x^2 + y^2}} = \frac{xz}{r^2 \sqrt{x^2 + y^2}} \\ \frac{\partial \theta}{\partial y} &= \frac{yz}{r^2 \sqrt{x^2 + y^2}} \\ \frac{\partial \theta}{\partial z} &= -\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z^2} \cos^2 \theta = -\frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{r^2} \end{aligned} \right\} \quad (9.2-17)$$

微分 (9.2-17) 式, 可得

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = \frac{z}{r^2 \sqrt{x^2 + y^2}} \left(\frac{y^2}{x^2 + y^2} - \frac{2x^2}{r^2} \right)$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} &= \frac{z}{r^2 \sqrt{x^2 + y^2}} \left(\frac{x^2}{x^2 + y^2} - \frac{2y^2}{r^2} \right) \\ \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} &= \frac{2\sqrt{x^2 + y^2}}{r^3} \frac{\partial r}{\partial z} = \frac{2z\sqrt{x^2 + y^2}}{r^4} \end{aligned} \right\} \quad (9.2-18)$$

所以

$$\begin{aligned} &\left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \theta}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \theta}{\partial z} \right)^2 \\ &= \frac{x^2 z^2 + y^2 z^2}{r^4 (x^2 + y^2)} + \frac{x^2 + y^2}{r^4} \\ &= \frac{x^2 + y^2 + z^2}{r^4} = \frac{1}{r^2} \end{aligned} \quad (9.2-19)$$

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial z^2} = \frac{z}{r^2 \sqrt{x^2 + y^2}} = \frac{\cos \theta}{r^2 \sin \theta} \quad (9.2-20)$$

微分 (9.2-9) 式的第三式, 可得

$$\sec^2 \phi \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right) = - \frac{y}{x^2}$$

所以

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial \phi}{\partial x} &= - \frac{y}{x^2} \cos^2 \phi = - \frac{y}{x^2 + y^2} \\ \frac{\partial \phi}{\partial y} &= \frac{1}{x} \cos^2 \phi = \frac{x}{x^2 + y^2} \end{aligned} \right\} \quad (9.2-21)$$

微分 (9.2-21) 式, 可得

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} &= \frac{2xy}{(x^2 + y^2)^2} \\ \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} &= \frac{-2xy}{(x^2 + y^2)^2} \end{aligned} \right\} \quad (9.2-22)$$

所以

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = \frac{2xy}{(x^2 + y^2)^2} - \frac{2xy}{(x^2 + y^2)^2} = 0 \quad (9.2-23)$$

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \phi}{\partial y} \right)^2 = 1 \quad (9.2-24)$$

把(9.2-15), (9.2-16), (9.2-19), (9.2-20), (9.2-23) 和(9.2-24) 式代入(9.2-12) 式, 即得

$$\begin{aligned}\nabla^2\phi &= \frac{\partial^2\phi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial\phi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2\phi}{\partial\theta^2} + \frac{\cos\theta}{r^2\sin\theta} \frac{\partial\phi}{\partial\theta} \\ &\quad + \frac{1}{r^2\sin^2\theta} \frac{\partial^2\phi}{\partial\phi^2} \\ &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial\phi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2\sin\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial\phi}{\partial\theta} \right) \\ &\quad + \frac{1}{r^2\sin^2\theta} \frac{\partial^2\phi}{\partial\phi^2}\end{aligned}\quad (9.2-25)$$

此式就是 ∇^2 算符在球坐标系的表示式。

3. 广义坐标系

(1) 直角坐标系 (x, y, z) 与广义坐标系 (q_1, q_2, q_3) 的变换关系为

$$\left. \begin{aligned}x &= x(q_1, q_2, q_3) \\ y &= y(q_1, q_2, q_3) \\ z &= z(q_1, q_2, q_3)\end{aligned} \right\} \quad (9.2-26)$$

逆变换为

$$\left. \begin{aligned}q_1 &= q_1(x, y, z) \\ q_2 &= q_2(x, y, z) \\ q_3 &= q_3(x, y, z)\end{aligned} \right\} \quad (9.2-27)$$

例如在球坐标系中, $q_1 = r$, $q_2 = \theta$, $q_3 = \phi$

$$\left. \begin{aligned}x &= r \sin\theta \cos\phi \\ y &= r \sin\theta \sin\phi \\ z &= r \cos\theta\end{aligned} \right\} \quad (9.2-28)$$

$$\left. \begin{aligned}r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \\ \theta &= \cos^{-1} \left(\frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right) \\ \phi &= \tan^{-1} \frac{y}{x}\end{aligned} \right\} \quad (9.2-29)$$

又如在圆柱坐标系中, $q_1 = r$, $q_2 = \theta$, $q_3 = z$

$$\left. \begin{aligned} x &= r \cos \theta \\ y &= r \sin \theta \\ z &= z \end{aligned} \right\} \quad (9.2-30)$$

$$\left. \begin{aligned} r &= \sqrt{x^2 + y^2} \\ \theta &= \tan^{-1} \frac{y}{x} \\ z &= z \end{aligned} \right\} \quad (9.2-31)$$

(2) 广义坐标系中的距离

在直角坐标系中, 点 $P(x, y, z)$ 与 $Q(x + dx, y + dy, z + dz)$ 的距离 ds 可表示为

$$(ds)^2 = (dx)^2 + (dy)^2 + (dz)^2 \quad (9.2-32)$$

现在按照 (9.2-26) 式变换到广义坐标系 $P(q_1, q_2, q_3)$ 和 $Q(q_1 + dq_1, q_2 + dq_2, q_3 + dq_3)$, 则

$$\left. \begin{aligned} dx &= \sum_{i=1}^3 \frac{\partial x}{\partial q_i} dq_i \\ dy &= \sum_{i=1}^3 \frac{\partial y}{\partial q_i} dq_i \\ dz &= \sum_{i=1}^3 \frac{\partial z}{\partial q_i} dq_i \end{aligned} \right\} \quad (9.2-33)$$

所以

$$\begin{aligned} (ds)^2 &= \left(\sum_i \frac{\partial x}{\partial q_i} dq_i \right) \left(\sum_j \frac{\partial x}{\partial q_j} dq_j \right) + \left(\sum_i \frac{\partial y}{\partial q_i} dq_i \right) \\ &\quad \times \left(\sum_j \frac{\partial y}{\partial q_j} dq_j \right) + \left(\sum_i \frac{\partial z}{\partial q_i} dq_i \right) \left(\sum_j \frac{\partial z}{\partial q_j} dq_j \right) \end{aligned} \quad (9.2-34)$$

对于正交坐标系, (9.2-34) 式中任何 $i \neq j$ 的交错项都等于零, 这是因为微分矢量 $d\mathbf{q}_1, d\mathbf{q}_2, d\mathbf{q}_3$ 彼此垂直, 所以

$$d\mathbf{q}_i \cdot d\mathbf{q}_j = 0 \quad (i \neq j; i, j = 1, 2, 3) \quad (9.2-35)$$

于是 (9.2-34) 式简化为

$$\begin{aligned}
 (ds)^2 &= \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial x}{\partial q_i} \right)^2 dq_i^2 + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial y}{\partial q_i} \right)^2 dq_i^2 + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial z}{\partial q_i} \right)^2 dq_i^2 \\
 &= \sum_{i=1}^3 h_i^2 dq_i^2
 \end{aligned} \quad (9.2-36)$$

式中

$$h_i^2 = \left(\frac{\partial x}{\partial q_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial q_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial q_i} \right)^2 \quad (i = 1, 2, 3) \quad (9.2-37)$$

如果交错项不等于零, 即不满足 (9.2-35) 式的坐标系称为非正交坐标系.

如果把 (9.2-36) 式写为

$$\begin{aligned}
 (ds)^2 &= (ds_1)^2 + (ds_2)^2 + (ds_3)^2 \\
 &= h_1^2 dq_1^2 + h_2^2 dq_2^2 + h_3^2 dq_3^2
 \end{aligned} \quad (9.2-38)$$

则

$$\left. \begin{aligned} ds_1 &= h_1 dq_1 \\ ds_2 &= h_2 dq_2 \\ ds_3 &= h_3 dq_3 \end{aligned} \right\} \quad (9.2-39)$$

(9.2-38) 式或 (9.2-39) 式称为正交广义坐标系的距离公式.

(3) 球坐标系中的距离

在球坐标系中, $q_1 = r$, $q_2 = \theta$, $q_3 = \phi$

$$\begin{aligned}
 h_1^2 = h_r^2 &= \left(\frac{\partial x}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial r} \right)^2 \\
 &= \sin^2 \theta \cos^2 \phi + \sin^2 \theta \sin^2 \phi + \cos^2 \theta \\
 &= \sin^2 \theta + \cos^2 \theta = 1
 \end{aligned}$$

所以

$$h_r = 1$$

同理

$$\begin{aligned}
 h_2^2 = h_\theta^2 &= \left(\frac{\partial x}{\partial \theta} \right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial \theta} \right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial \theta} \right)^2 \\
 &= r^2 \cos^2 \theta \cos^2 \phi + r^2 \cos^2 \theta \sin^2 \phi + r^2 \sin^2 \theta \\
 &= r^2 \cos^2 \theta + r^2 \sin^2 \theta = r^2
 \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} h_\theta &= r \\ h_\phi^2 &= h_\phi^2 = \left(\frac{\partial x}{\partial \phi}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial \phi}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial \phi}\right)^2 \\ &= r^2 \sin^2 \theta \sin^2 \phi + r^2 \sin^2 \theta \cos^2 \phi = r^2 \sin^2 \theta \end{aligned}$$

所以

$$\left. \begin{aligned} h_\phi &= r \sin \theta \\ ds_1 &= h_1 dq_1 = h_r dr = dr \\ ds_2 &= h_2 dq_2 = h_\theta d\theta = r d\theta \\ ds_3 &= h_3 dq_3 = h_\phi d\phi = r \sin \theta d\phi \end{aligned} \right\} \quad (9.2-40)$$

(4) 广义坐标系中的体积元 $d\tau$

在直角坐标系中

$$d\tau = dx dy dz \quad (9.2-41)$$

在正交广义坐标系中

$$d\tau = ds_1 ds_2 ds_3 = h_1 h_2 h_3 dq_1 dq_2 dq_3 \quad (9.2-42)$$

例如在球坐标系中有

$$d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad (9.2-43)$$

4. Laplace 算符在正交广义坐标系的表达式

图 9.2-1 表示广义坐标系中的一个体积元。假定坐标系的空间充满某一流体，它在点 $P(q_1, q_2, q_3)$ 的密度为 $\rho(q_1, q_2, q_3)$ 。又假定存在一个速度势 (velocity potential) v ，它决定流体在任何

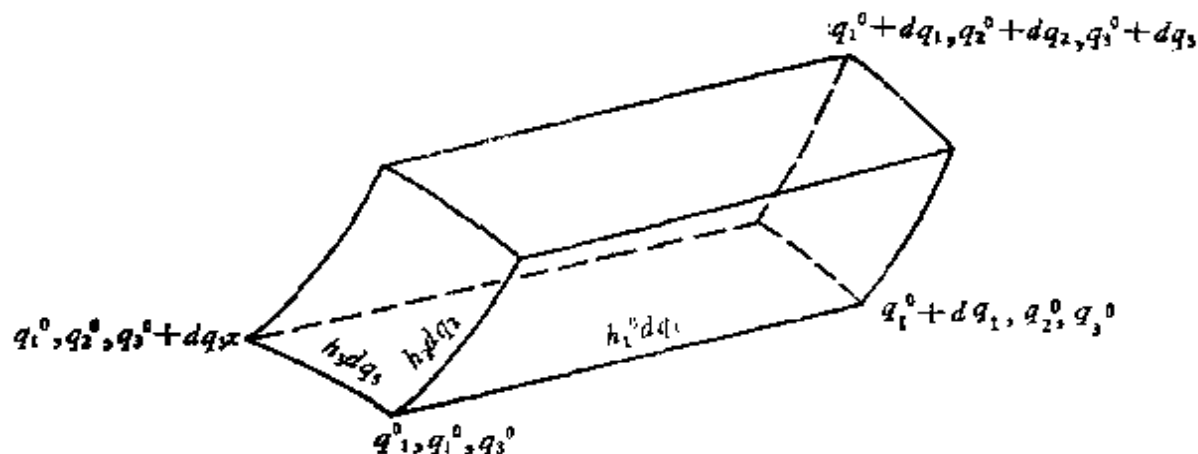


图 9.2-1

点的运动，具体说来，流体在任何方向的速度等于 $-\frac{dv}{ds}$ ，此处 ds 是在此方向的位移。现在考虑由下列六个面

$$\begin{aligned} q_1 &= q_1^0, & q_1 &= q_1^0 + dq_1 \\ q_2 &= q_2^0, & q_2 &= q_2^0 + dq_2 \\ q_3 &= q_3^0, & q_3 &= q_3^0 + dq_3 \end{aligned}$$

包围的体积元 $d\tau$ 中流体积积的速度。现在考虑 $q_1 = q_1^0$ 这个面，垂直于此面的流速为

$$-\frac{dv}{ds_1} = -\frac{1}{h_1} \frac{\partial v}{\partial q_1} \quad (9.2-44)$$

而此面的面积为 $h_2 h_3 dq_2 dq_3$ ，故通过此面的质量流速为

$$\rho \left(-\frac{dv}{ds_1} \right) h_2 h_3 dq_2 dq_3 = -\rho \frac{h_2 h_3}{h_1} \frac{\partial v}{\partial q_1} dq_2 dq_3 \quad (9.2-45)$$

通过它相对的面 $q_1 = q_1^0 + dq_1$ 的质量流速为

$$\rho \frac{h_2 h_3}{h_1} \frac{\partial v}{\partial q_1} dq_2 dq_3 + \frac{\partial}{\partial q_1} \left\{ \rho \frac{h_2 h_3}{h_1} \frac{\partial v}{\partial q_1} \right\} dq_2 dq_3 dq_1 \quad (9.2-46)$$

所以在这一对“面”之间的流体的质量积累速度为

$$\frac{\partial}{\partial q_1} \left\{ \rho \frac{h_2 h_3}{h_1} \frac{\partial v}{\partial q_1} \right\} dq_1 dq_2 dq_3 \quad (9.2-47)$$

同样，在另外两对“面”之间的流体的质量积累速度为

$$\frac{\partial}{\partial q_2} \left\{ \rho \frac{h_1 h_3}{h_2} \frac{\partial v}{\partial q_2} \right\} dq_1 dq_2 dq_3 \quad (9.2-48)$$

和

$$\frac{\partial}{\partial q_3} \left\{ \rho \frac{h_1 h_2}{h_3} \frac{\partial v}{\partial q_3} \right\} dq_1 dq_2 dq_3 \quad (9.2-49)$$

所以在体积元 $d\tau$ 内总的质量积累速度等于以上三式之和，又因

$$d\tau = ds_1 ds_2 ds_3 = h_1 h_2 h_3 dq_1 dq_2 dq_3 \quad (9.2-50)$$

故在体积元 $d\tau$ 内密度增加的速度为

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} &= \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \left[\frac{\partial}{\partial q_1} \left(\rho \frac{h_2 h_3}{h_1} \frac{\partial v}{\partial q_1} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial}{\partial q_2} \left(\rho \frac{h_1 h_3}{h_2} \frac{\partial v}{\partial q_2} \right) + \frac{\partial}{\partial q_3} \left(\rho \frac{h_1 h_2}{h_3} \frac{\partial v}{\partial q_3} \right) \right] \quad (9.2-51) \end{aligned}$$

如果在直角坐标系中,作类似于上面的分析,我们得到

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho \frac{\partial v}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho \frac{\partial v}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\rho \frac{\partial v}{\partial z} \right) \\ &= \nabla \cdot (\rho \nabla v)\end{aligned}\quad (9.2-52)$$

因为 $\frac{\partial \rho}{\partial t}$ 与坐标的选择无关,所以

$$\begin{aligned}\nabla \cdot (\rho \nabla v) &= \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \left[\frac{\partial}{\partial q_1} \left(\rho \frac{h_2 h_3}{h_1} \frac{\partial v}{\partial q_1} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial}{\partial q_2} \left(\rho \frac{h_1 h_3}{h_2} \frac{\partial v}{\partial q_2} \right) + \frac{\partial}{\partial q_3} \left(\rho \frac{h_1 h_2}{h_3} \frac{\partial v}{\partial q_3} \right) \right]\end{aligned}\quad (9.2-53)$$

当考虑 $\rho = \text{常数}$ 的特例,并注意 $\nabla \cdot \nabla = \nabla^2$, 得

$$\begin{aligned}\nabla^2 &= \frac{1}{h_1 h_2 h_3} \left[\frac{\partial}{\partial q_1} \left(\frac{h_2 h_3}{h_1} \frac{\partial}{\partial q_1} \right) + \frac{\partial}{\partial q_2} \left(\frac{h_1 h_3}{h_2} \frac{\partial}{\partial q_2} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{\partial}{\partial q_3} \left(\frac{h_1 h_2}{h_3} \frac{\partial}{\partial q_3} \right) \right]\end{aligned}\quad (9.2-54)$$

此式就是 Laplace 算符在正交广义坐标系的表示式. 例如球坐标系

$$\begin{aligned}q_1 &= r, \quad q_2 = \theta, \quad q_3 = \phi \\ h_1 &= 1, \quad h_2 = r, \quad h_3 = r \sin \theta\end{aligned}$$

代入 (9.2-54) 式,立刻得到

$$\begin{aligned}\nabla^2 \psi &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) \\ &\quad + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2}\end{aligned}\quad (9.2-55)$$

这就是前面通过繁杂的偏微商运算得到的 (9.2-25) 式.

5. 椭圆坐标系

除前面所述的直角坐标系和球坐标系外,还有其它的正交曲线坐标系,其中在量子化学中也常用的是椭圆坐标系. 这是因为在分子中,价电子常常属于相邻的两个原子. 用这两个原子核作为焦点的椭圆坐标系对计算有关分子积分比较方便.

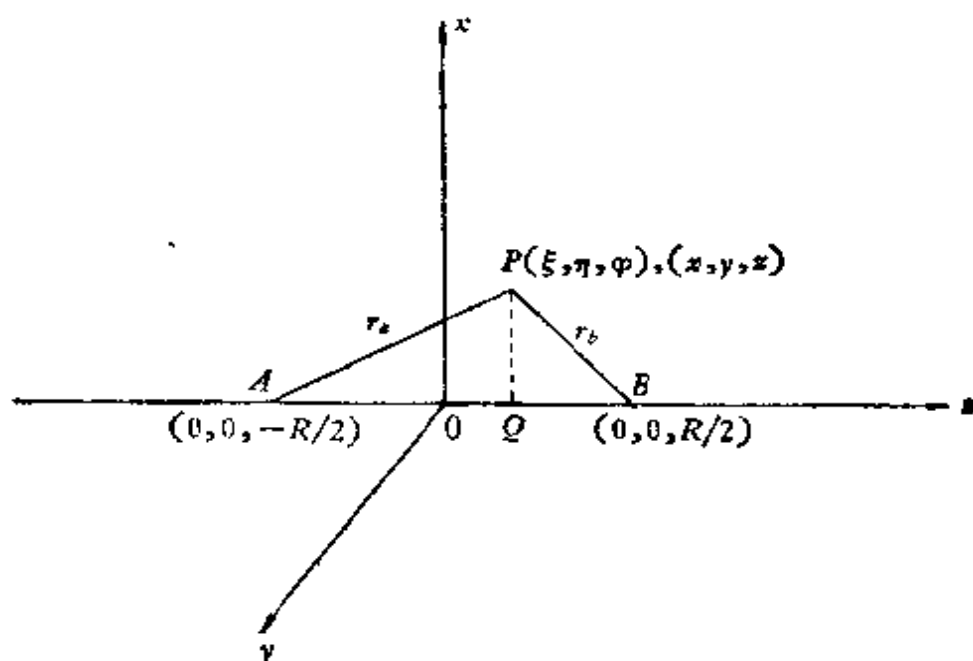


图 9.2-2

(1) 椭圆坐标的全称是共焦椭圆坐标——长球。在图 9.2-2 中, 设 A, B 为相距 R 的两个原子核, P 为电子, 它与 A, B 的距离分别为 r_a 和 r_b , 选 AB 轴为 z 轴, AB 的中点为原点, 选 x 轴和 y 轴, 与 z 轴垂直, 并互相垂直即可。令 ϕ 为平面 APB 与 xz 平面之间的二面角 ($0 \rightarrow 2\pi$)。作 PQ 垂直于 z 轴, 令 P 点的直角坐标为 (x, y, z) , 则

$$\overline{PQ}^2 = r_a^2 - \overline{AQ}^2 = r_a^2 - \left(\frac{R}{2} + z\right)^2 \quad (9.2-56)$$

$$= r_b^2 - \overline{QB}^2 = r_b^2 - \left(\frac{R}{2} - z\right)^2 \quad (9.2-57)$$

所以

$$z = \frac{r_a^2 - r_b^2}{2R} \quad (9.2-58)$$

令

$$\left. \begin{aligned} \xi &= \frac{r_a + r_b}{R} \\ \eta &= \frac{r_a - r_b}{R} \end{aligned} \right\} \quad (9.2-59)$$

則

$$\left. \begin{aligned} r_a &= \frac{1}{2} R(\xi + \eta) \\ r_b &= \frac{1}{2} R(\xi - \eta) \end{aligned} \right\} \quad (9.2-60)$$

將 (9.2-59) 式代入 (9.2-58) 式, 得

$$z = \frac{1}{2} R \xi \eta \quad (9.2-61)$$

將 (9.2-61) 式代入 (9.2-57) 式, 得

$$\begin{aligned} \overline{PQ}^2 &= r_a^2 - \left(\frac{R}{2} + z \right)^2 = \frac{1}{4} R^2 (\xi + \eta)^2 - \frac{1}{4} R^2 (1 + \xi \eta)^2 \\ &= \frac{1}{4} R^2 (\xi^2 + \eta^2 + 2\xi\eta - 1 - 2\xi\eta - \xi^2\eta^2) \\ &= \frac{1}{4} R^2 (\xi^2 - 1)(1 - \eta^2) \end{aligned}$$

所以

$$\overline{PQ} = \frac{1}{2} R \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \quad (9.2-62)$$

$$\left. \begin{aligned} x &= \overline{PQ} \cos \phi = \frac{1}{2} R \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \cos \phi \\ y &= \overline{PQ} \sin \phi = \frac{1}{2} R \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \sin \phi \end{aligned} \right\} \quad (9.2-63)$$

(2) 由 (9.2-61) 和 (9.2-63) 式可以求得

$$\left. \begin{aligned} h_\xi &= \frac{R}{2} \sqrt{\frac{\xi^2 - \eta^2}{\xi^2 - 1}} \\ h_\eta &= \frac{R}{2} \sqrt{\frac{\xi^2 - \eta^2}{1 - \eta^2}} \\ h_\phi &= \frac{R}{2} \sqrt{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \end{aligned} \right\} \quad (9.2-64)$$

例如證明 h_ξ , 由 (9.2-37) 式可知

$$\begin{aligned}
h_{\xi}^2 &= \left(\frac{\partial x}{\partial \xi}\right)^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial \xi}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial \xi}\right)^2 \\
\frac{\partial x}{\partial \xi} &= \frac{1}{2} R \frac{\xi(1-\eta^2)}{\sqrt{(\xi^2-1)(1-\eta^2)}} \cos \phi \\
\left(\frac{\partial x}{\partial \xi}\right)^2 &= \frac{1}{4} R^2 \frac{\xi^2(1-\eta^2)}{(\xi^2-1)} \cos^2 \phi \\
\left(\frac{\partial y}{\partial \xi}\right)^2 &= \frac{1}{4} R^2 \frac{\xi^2(1-\eta^2)}{(\xi^2-1)} \sin^2 \phi \\
\left(\frac{\partial z}{\partial \xi}\right)^2 &= \frac{1}{4} R^2 \eta^2
\end{aligned}$$

所以

$$h_{\xi}^2 = \frac{1}{4} R^2 \left[\frac{\xi^2(1-\eta^2)}{\xi^2-1} + \eta^2 \right] = \frac{1}{4} R^2 \left[\frac{\xi^2 - \eta^2}{\xi^2 - 1} \right]$$

$$\begin{aligned}
(3) \quad d\tau &= h_{\xi} h_{\eta} h_{\phi} d\xi d\eta d\phi \\
&= \frac{R^3}{8} (\xi^2 - \eta^2) d\xi d\eta d\phi \quad (9.2-65)
\end{aligned}$$

$$\int F d\tau = \frac{R^3}{8} \int_1^{\omega} d\xi \int_{-1}^{+1} (\xi^2 - \eta^2) d\eta \int_0^{2\pi} F d\phi \quad (9.2-66)$$

$$\begin{aligned}
(4) \quad \nabla^2 &= \frac{1}{h_{\xi} h_{\eta} h_{\phi}} \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{h_{\eta} h_{\phi}}{h_{\xi}} \frac{\partial}{\partial \xi} \right) + \frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{h_{\xi} h_{\phi}}{h_{\eta}} \frac{\partial}{\partial \eta} \right) \right. \\
&\quad \left. + \frac{\partial}{\partial \phi} \left(\frac{h_{\xi} h_{\eta}}{h_{\phi}} \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \right\} \\
&= \frac{4}{R^2 (\xi^2 - \eta^2)} \left\{ \frac{\partial}{\partial \xi} \left[(\xi^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \xi} \right] + \frac{\partial}{\partial \eta} \left[(1 - \eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta} \right] + \frac{(\xi^2 - \eta^2)}{(\xi^2 - 1)(1 - \eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\} \quad (9.2-67)
\end{aligned}$$

6. 圆柱坐标系中的 ∇^2

在圆柱坐标系中

$$\begin{aligned}
q_1 &= r, \quad q_2 = \theta, \quad q_3 = z \\
x &= r \cos \theta, \quad y = r \sin \theta, \quad z = z \\
h_1 &= h_r = 1, \quad h_2 = h_{\theta} = r, \quad h_3 = h_z = 1
\end{aligned}$$

代入 (9.2-54) 式, 得

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (9.2-68)$$

§ 9.3 $\frac{1}{r_{12}}$ 的展开式

在量子化学积分中经常要碰到包含 $\frac{1}{r_{12}}$ 的积分, 正是由于这个 $\frac{1}{r_{12}}$ 使得积分变得相当复杂. 只有将 $\frac{1}{r_{12}}$ 作适当的展开, 才能求得积分的明显表达式.

1. $\frac{1}{r_{12}}$ 在球坐标系的展开式

(1) $\frac{1}{r_{12}}$ 在球坐标系的展开式为(参看图 9.3-1)

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{r_>} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_{\leq}^l}{r_{\leq}^l} P_l(\cos \theta) \quad (9.3-1)$$

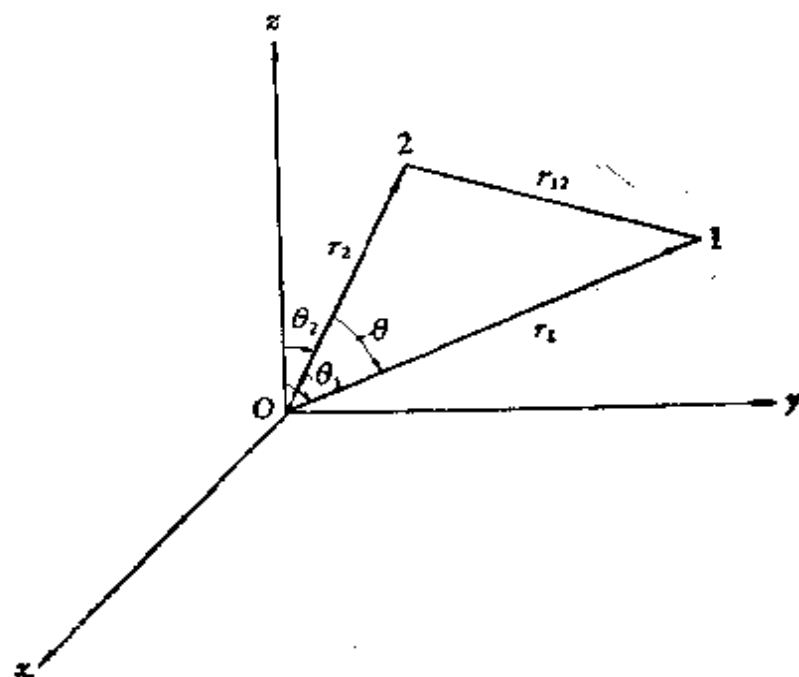


图 9.3-1

式中 $r_>$ 是 r_1 和 r_2 中较大者, 而 $r_<$ 则是较小者. $P_l(\cos\theta)$ 是 Legendre 函数. 一般而言, θ, θ_1 和 θ_2 不在一个平面上.

证明: 对于三角形 $O12$ 有余弦定理

$$r_{12}^2 = r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\cos\theta$$

令

$$x = \frac{r_<}{r_>} < 1 \quad (9.3-2)$$

则上式化为

$$r_{12}^2 = r_>^2(1 + x^2 - 2x\cos\theta) \quad (9.3-3)$$

开方取正号

$$r_{12} = r_>\sqrt{1 + x^2 - 2x\cos\theta} \quad (9.3-4)$$

故

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{r_>} \frac{1}{\sqrt{1 + x^2 - 2x\cos\theta}} \quad (9.3-5)$$

再将 $(1 + x^2 - 2x\cos\theta)^{-1/2}$ 用 Legendre 函数展开

$$\frac{1}{\sqrt{1 + x^2 - 2x\cos\theta}} = \sum_{l=0}^{\infty} a_l P_l(\cos\theta) \quad (9.3-6)$$

让我们来求系数 a_l . 对上式两边平方后乘以 $d\cos\theta$ 并在区间 $(1, -1)$ 积分, 得

$$\begin{aligned} & \int_{-1}^{+1} \frac{d\cos\theta}{1 + x^2 - 2x\cos\theta} \\ &= \int_{-1}^{+1} \sum_{l=0}^{\infty} a_l P_l(\cos\theta) \cdot \sum_{m=0}^{\infty} a_m P_m(\cos\theta) d\cos\theta \end{aligned} \quad (9.3-7)$$

利用 Legendre 函数的正交性, 上式简化为

$$\begin{aligned} \frac{1}{x} \ln \frac{1+x}{1-x} &= \sum_{l=0}^{\infty} a_l^2 \int_{-1}^{+1} [P_l(\cos)]^2 d\cos\theta \\ &= \sum_{l=0}^{\infty} a_l^2 \frac{2}{2l+1} \end{aligned} \quad (9.3-8)$$

再将上式左边作 Taylor 展开

$$\frac{1}{x} \ln \frac{1+x}{1-x} = 2 \sum_{l=0}^{\infty} \frac{x^{2l}}{2l+1} \quad (9.3-9)$$

比较 (9.3-8) 与 (9.3-9) 式右边, 得

$$a_l = x^l = \frac{r_{<}^l}{r_{>}^l} \quad (9.3-10)$$

将 (9.3-10) 和 (9.3-6) 式代入 (9.3-5) 式, 得

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{r_{>}} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^l} P_l(\cos \theta) \quad (\text{证毕})$$

(2) 球谐函数的加法公式

为了将展开式 (9.3-1) 中 $P_l(\cos \theta)$ 表示成包含 θ_1 和 θ_2 角 (参见图 9.3-1) 的式子, 需要用到球谐函数的加法公式

$$P_l(\cos \theta) = \sum_{m=-l}^l \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \times P_l^{|m|}(\cos \theta_1) P_l^{|m|}(\cos \theta_2) e^{im(\phi_1 - \phi_2)} \quad (9.3-11)$$

证明: 第一步, 证明

$$\cos \theta = \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2) \quad (9.3-12)$$

考虑

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 &= r_1 r_2 \cos \theta = x_1 x_2 + y_1 y_2 + z_1 z_2 \\ &= (r_1 \sin \theta_1 \cos \phi_1)(r_2 \sin \theta_2 \cos \phi_2) \\ &\quad + (r_1 \sin \theta_1 \sin \phi_1)(r_2 \sin \theta_2 \sin \phi_2) \\ &\quad + (r_1 \cos \theta_1)(r_2 \cos \theta_2) \end{aligned}$$

两边消去 r_1 和 r_2 , 则得

$$\cos \theta = \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2) + \cos \theta_1 \cos \theta_2$$

第二步, 将 $P_l(\cos \theta)$ 展开

$$P_l(\cos \theta) = \sum_{m'=-l}^l A_{m'} P_l^{m'}(\cos \theta_1) e^{im' \phi_1} \quad (9.3-13)$$

为了求系数 $A_{m'}$, 对上式两边乘以

$$P_l^{m'}(\cos \theta_1) e^{-im' \phi_1} dQ_1 \quad (dQ_1 = \sin \theta_1 d\theta_1 d\phi_1)$$

再积分, 得

$$\int P_l^{m'}(\cos \theta_1) e^{-im' \phi_1} P_l(\cos \theta) dQ_1$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{m'=-l}^l A_{m'} \int P_l^{|m|}(\cos \theta_1) P_l^{|m'|}(\cos \theta_1) e^{i(m'-m)\phi_1} dQ_1 \\
&= \begin{cases} 0 & \text{当 } m' \neq m \\ A_m \int_{-1}^{+1} [P_l^{|m|}(\cos \theta_1)]^2 d\cos \theta_1 \int_0^{2\pi} d\phi_1 \end{cases} \\
&= A_m \left(\frac{2}{2l+1} \frac{(l+|m|)!}{(l-|m|)!} 2\pi \right) \quad (9.3-14)
\end{aligned}$$

所以

$$A_m = \frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \int P_l^{|m|}(\cos \theta_1) e^{-im\phi_1} P_l(\cos \theta) dQ_1 \quad (9.3-15)$$

此式中包含 $P_l^{|m|}(\cos \theta_1) e^{-im\phi_1}$ 的积分, 仍然很麻烦, 需要进一步处理.

第三步, 将 $P_l^{|m|}(\cos \theta_1) e^{-im\phi_1}$ 展开

$$P_l^{|m|}(\cos \theta_1) e^{-im\phi_1} = \sum_{k'=-l}^l B_{k'} P_l^{|k'|}(\cos \theta) e^{ik'\phi} \quad (9.3-16)$$

为了求 $B_{k'}$, 对上式乘以 $P_l^{|k|}(\cos \theta) e^{-ik\phi} dQ$ ($dQ = \sin \theta d\theta d\phi$), 并积分, 得

$$\begin{aligned}
&\int P_l^{|m|}(\cos \theta_1) e^{-im\phi_1} P_l^{|k|}(\cos \theta) e^{-ik\phi} dQ \\
&= \sum_{k'=-l}^l B_{k'} \int P_l^{|k'|}(\cos \theta) P_l^{|k|}(\cos \theta) e^{i(k'-k)\phi} dQ \\
&= \begin{cases} 0 & \text{当 } k' \neq k \\ B_k \int_{-1}^{+1} [P_l^{|k|}(\cos \theta)]^2 d\cos \theta \int_0^{2\pi} d\phi \end{cases} \\
&= B_k \left(\frac{2}{2l+1} \frac{(l+|k|)!}{(l-|k|)!} 2\pi \right)
\end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned}
B_k &= \frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|k|)!}{(l+|k|)!} \\
&\quad \times \int P_l^{|m|}(\cos \theta_1) e^{-im\phi_1} P_l^{|k|}(\cos \theta) e^{-ik\phi} dQ \quad (9.3-17)
\end{aligned}$$

对于 $k=0$, 有

$$B_0 = \frac{2l+1}{4\pi} \int P_l^{(m)}(\cos\theta_1) e^{-im\phi_1} P_l(\cos\theta) d\Omega \quad (9.3-18)$$

由(9.3-15)式可知

$$A_m = \frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \int P_l^{(m)}(\cos\theta_1) e^{-im\phi_1} P_l(\cos\theta) d\Omega$$

比较此二式,得

$$A_m = \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} B_0 \quad (9.3-19)$$

第四步, 求 B_0 . 对于(9.3-16)式, 当 $\theta=0$ 时, $\theta_1=\theta_2$, $\phi_1=\phi_2$, 则有

$$\begin{aligned} P_l^{(m)}(\cos\theta_2) e^{-im\phi_2} &= \sum_{k'=-l}^l B_{k'} P_l^{(k')}(1) e^{ik'\phi} \\ &= B_0 P_l(1) = B_0 \end{aligned} \quad (9.3-20)$$

上式第二和第三个等号是由于

$$\begin{aligned} P_l^{(k')}(1) &= P_l(1) = 1 & (\text{当 } k'=0 \text{ 时}) \\ P_l^{(k')}(1) &= 0 & (\text{当 } k' \neq 0 \text{ 时}) \end{aligned}$$

现在, 将(9.3-19)和(9.3-20)式代入(9.3-13)式, 得

$$\begin{aligned} P_l(\cos\theta) &= \sum_{m=-l}^l A_m P_l^{(m)}(\cos\theta_1) e^{im\phi_1} \\ &= \sum_{m=-l}^l \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} P_l^{(m)}(\cos\theta_1) P_l^{(m)}(\cos\theta_2) e^{im(\phi_1-\phi_2)} \end{aligned} \quad (9.3-21)$$

这个式子将 θ , θ_1 和 θ_2 的三个 Legendre 函数联系起来了, 即(9.3-11)式, 称为加法定理.

(3) 将加法公式代入 $\frac{1}{r_{12}}$ 的展开式(9.3-1), 则得到

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{r_>} \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^l} P_l(\cos\theta)$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} P_l^{|m|}(\cos \theta_1) \\ \times P_l^{|m|}(\cos \theta_2) e^{im(\phi_1 - \phi_2)} \quad (9.3-22)$$

如果将 $m = -|m|$, $m = |m|$ 合并, 而将 $m = 0$ 项抽出 Σ 符号外, 则上式简化成

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} [P_l(\cos \theta_1) P_l(\cos \theta_2) \\ + 2 \sum_{m=1}^l \frac{(l-m)!}{(l+m)!} P_l^m(\cos \theta_1) P_l^m(\cos \theta_2) \cos m(\phi_1 - \phi_2)] \quad (9.3-23)$$

如果用归一化的

$$Y_{lm} = \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^{|m|}(\cos \theta_1) e^{im\phi_1}$$

代入 (9.3-22) 式, 则得

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_{lm}(\theta_1, \phi_1) Y_{lm}^*(\theta_2, \phi_2) \quad (9.3-24)$$

(9.3-1), (9.3-22), (9.3-23) 和 (9.3-24) 式都是 $\frac{1}{r_{12}}$ 在球坐标系中展开的各种形式.

2. $\frac{1}{r_{12}}$ 在椭圆坐标系中的展开式 (Neumann 展开)

由于推导过程太长, 故只写出展开结果

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{2}{R} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k (-1)^m (2k+1) \left[\frac{(k-|m|)!}{(k+|m|)!} \right]^2 Q_k^{|m|}(\xi_{>}) \\ \times P_k^{|m|}(\xi_{<}) P_k^{|m|}(\eta_1) P_k^{|m|}(\eta_2) e^{im(\phi_1 - \phi_2)} \quad (9.3-25)$$

式中 $Q_k^{|m|}$ 为第二类连带 Legendre 函数, 它有几种形式不同但互相一致的定義, 其中之一为

$$Q_k^{|m|}(x) = (x^2 - 1)^{-\frac{m}{2}} \frac{d^{|m|}}{dx^{|m|}} Q_k(x) \quad (x > 1)$$

$$Q_k(x) = \frac{1}{2} P_k(x) \ln \frac{x+1}{x-1} - \frac{(2k-1)!!}{k!} \left\{ x^{k-1} + x^{k-3} \left[\frac{1}{3} - \frac{k(k-1)}{2(2k-1)} \right] + x^{k-5} \left[\frac{1}{5} - \frac{1}{3} \frac{k(k-1)}{2(2k-1)} + \frac{k(k-1)(k-2)(k-3)}{2 \cdot 4(2k-1)(2k-3)} \right] + \dots \right\}$$

级数加和到最后一项 x 的非负数幂, 例如

$$Q_0(x) = \frac{1}{2} \ln \frac{x+1}{x-1}$$

$$Q_1(x) = \frac{1}{2} x \ln \frac{x+1}{x-1} - 1$$

$$Q_2(x) = \frac{3}{4} \left(x^2 - \frac{1}{3} \right) \ln \frac{x+1}{x-1} - \frac{3}{2} x$$

式中

$$(2k-1)!! = 1 \cdot 3 \cdot 5 \cdot 7 \cdot \dots \cdot (2k-1)$$

如果用 ϕ 的实函数, (9.3-25) 式简化为

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{2}{R} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=0}^k D_{km} Q_k^{(m)}(\xi_>) P_k^{(m)}(\xi_<) P_k^{(m)}(\eta_1) P_k^{(m)}(\eta_2) \times \cos m(\phi_1 - \phi_2) \quad (9.3-26)$$

式中

$$D_{km} = (-1)^m 2(2k+1) \left[\frac{(k-m)!}{(k+m)!} \right]^2 \quad (m \geq 1)$$

$$D_{k0} = 2k+1$$

$$Q_k^m(\xi) = (-1)^m \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(k+m+1)}{2^{k+1} \Gamma\left(k + \frac{3}{2}\right)} \xi^{-k-m-1} (\xi^2 - 1)^{\frac{m}{2}} \times F\left(\frac{k+m}{2} + 1, \frac{k+m}{2} + \frac{1}{2}, k + \frac{3}{2}, \frac{1}{\xi^2}\right)$$

$F(\alpha, \beta, \gamma, x)$ 是超几何级数, 它是下列超几何方程

$$x(1-x)F(x)'' + [\gamma - (\alpha + \beta + 1)x]F(x)' - \alpha\beta F(x) = 0$$

之解, 超几何级数可用级数形式表示如下:

$$F(x) = F(\alpha, \beta, \gamma, x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n x^n \quad (|x| < 1)$$

$$a_n = \frac{\Gamma(\alpha + n)\Gamma(\beta + n)\Gamma(\gamma)}{n! \Gamma(\alpha)\Gamma(\beta)\Gamma(\gamma + n)}$$

因为 $\Gamma(\alpha + n) = (\alpha + n - 1)!$ 故上式又可表示为

$$a_n = \frac{\alpha(\alpha + 1) \cdots (\alpha + n - 1) \beta(\beta + 1) \cdots (\beta + n - 1)}{n! \gamma(\gamma + 1) \cdots (\gamma + n - 1)}$$

$$a_n = \frac{(\alpha + n - 1)(\beta + n - 1)}{n(\gamma + n - 1)} a_{n-1}$$

§ 9.4 某些有用的定积分

本节将列出某些有用的定积分. 关于 Γ 函数及有关的定积分可参考第十章.

1. A_n 和 B_n 积分

考虑下面积分, 右边是对左边作一次分部积分的结果

$$\int r^n e^{-\alpha r} dr = -\frac{r^n}{\alpha} e^{-\alpha r} + \frac{n}{\alpha} \int r^{n-1} e^{-\alpha r} dr \quad (9.4-1)$$

其中第二个积分又可进行分部积分, 若做 n 次分部积分, 就只剩下积分 $\int e^{-\alpha r} dr$, 这个积分当然极易积出, 它等于 $-\frac{1}{\alpha} e^{-\alpha r}$. 由此, 我们就容易获得下面两个定积分公式 (习题 1)

$$A_n(\alpha) = \int_1^{\infty} r^n e^{-\alpha r} dr = \alpha^{-(n+1)} e^{-\alpha} \sum_{k=0}^n \frac{n!}{k!} \alpha^k \quad (9.4-2)$$

$$\bar{A}_n(\alpha) = \int_{-1}^{\infty} r^n e^{-\alpha r} dr = \alpha^{-(n+1)} e^{\alpha} \sum_{k=0}^n \frac{n!}{k!} (-\alpha)^k \quad (9.4-3)$$

$A_n(\alpha)$ 和 $\bar{A}_n(\alpha)$ 的递推关系是 (习题 2)

$$A_n = A_0 + n\alpha^{-1} A_{n-1} \quad (9.4-4)$$

$$\bar{A}_n = (-1)^n \bar{A}_0 + n\alpha^{-1} \bar{A}_{n-1} \quad (9.4-5)$$

从 (9.4-2) 和 (9.4-3) 式可定义另一个定积分

$$B_n(\alpha) = \int_{-1}^1 r^n e^{-\alpha r} dr = \bar{A}_n(\alpha) - A_n(\alpha) \quad (9.4-6)$$

$B_n(\alpha)$ 的递推公式是(习题 4)

$$\alpha B_{2n} = 2 \sinh \alpha + 2n B_{2n-1} \quad (9.4-7)$$

$$\alpha B_{2n+1} = -2 \cosh \alpha + (2n+1) B_{2n} \quad (9.4-8)$$

2. C_n , D_n , F_n 和 G_n 积分

从不定积分 (9.4-1) 式还可定义下面几个定积分

$$C_n(\alpha, \rho) = \int_{\rho}^{\infty} r^n e^{-\alpha r} dr = \alpha^{-(n+1)} e^{-\alpha \rho} \sum_{k=0}^n \frac{n!}{k!} (\alpha \rho)^k \quad (9.4-9)$$

显然, 对上式取 $\rho = 1$, 即得 $A_n(\alpha)$ [(9.4-2) 式]; 取 $\rho = -1$, 即得 $\bar{A}_n(\alpha)$ [(9.4-3) 式], 故 $A_n(\alpha)$ 和 $\bar{A}_n(\alpha)$ 是 C_n 定积分的特例. 下面再举一个特例

$$C_n(\alpha, 0) = \int_0^{\infty} r^n e^{-\alpha r} dr = \alpha^{-(n+1)} n! \quad (9.4-10)$$

利用 (9.4-9) 式可定义下列积分:

$$D_n(\alpha, \rho) = \int_0^{\rho} r^n e^{-\alpha r} dr = C_n(\alpha, 0) - C_n(\alpha, \rho) \quad (9.4-11)$$

$D_n(\alpha, \rho)$ 的递推公式为(习题 6)

$$\alpha D_n(\alpha, \rho) = -\rho^n \exp(-\alpha \rho) + n D_{n-1}(\alpha, \rho) \quad (9.4-12)$$

定义

$$F_n \equiv \int_{R-r_a}^{R+r_a} r^n e^{-\alpha r} dr = C_n(\alpha, R-r_a) - C_n(\alpha, R+r_a) \quad (9.4-13)$$

$$G_n \equiv \int_{r_a-R}^{r_a+R} r^n e^{-\alpha r} dr = C_n(\alpha, r_a-R) - C_n(\alpha, r_a+R) \quad (9.4-14)$$

对于 C_n , 有加法定理如下:

$$C_n(\alpha, R+r_a) = \exp(-\alpha r_a) \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} C_{n-k}(\alpha, R) r_a^k \quad (9.4-15)$$

$$C_n(\alpha, R-r_a) = \exp(\alpha r_a) \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} C_{n-k}(\alpha, R) (-r_a)^k \quad (9.4-16)$$

其中

$$\binom{n}{k} = \frac{n!}{k!(n-k)!}$$

3. $S_a^p(p, q, n)$ 函数^[1]

定义下面定积分

$$\begin{aligned} S_a^p(p, q, n) &= \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-\beta r_1 - \alpha r_2} r_1^p r_2^q \frac{r_1^n}{r_2^{n+1}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \\ &= \int_0^\infty e^{-\beta r_1} r_1^{p+2} dr_1 \int_{r_1}^\infty e^{-\alpha r_2} r_2^{q+2} \frac{r_1^n}{r_2^{n+1}} dr_2 \\ &\quad (r_2 \geq r_1 \geq 0) \\ &\quad + \int_0^\infty e^{-\beta r_1} r_1^{p+2} dr_1 \int_0^{r_1} e^{-\alpha r_2} r_2^{q+2} \frac{r_1^n}{r_2^{n+1}} dr_2 \\ &\quad (0 \leq r_2 \leq r_1) \\ &\equiv I_1 + I_2 \end{aligned} \quad (9.4-17)$$

将积分作上述的分解是为了便于利用上一段所述的 C_n 函数公式。

上式中的

$$\begin{aligned} I_1 &= \int_0^\infty e^{-\beta r_1} r_1^{p+n+2} dr_1 \int_{r_1}^\infty e^{-\alpha r_2} r_2^{q-n+1} dr_2 \\ &= \int_0^\infty e^{-\beta r_1} r_1^{p+n+2} C_{q-n+1}(\alpha, r_1) dr_1 \end{aligned} \quad (9.4-18)$$

同理,由(9.4-11)式中的 D_n 函数得

$$\begin{aligned} I_2 &= \int_0^\infty e^{-\beta r_1} r_1^{p+1-n} D_{q+2+n}(\alpha, r_1) dr_1 \\ &= \frac{(q+2+n)!}{r_1^{q+3+n}} \int_0^\infty e^{-\beta r_1} r_1^{p+1-n} dr_1 \\ &\quad - \int_0^\infty C_{q+2+n}(\alpha, r_1) e^{-\beta r_1} r_1^{p+1-n} dr_1 \end{aligned} \quad (9.4-19)$$

§ 9.5 单中心积分

1. 动能积分

当考虑一个电子在一个核场中运动时,就会碰到求电子的动

能问题,即

$$T(nl) = \left\langle nlm \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| nlm \right\rangle \quad (9.5-1)$$

其中

$$|nlm\rangle = \phi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$$

径向函数 $R_{nl}(r)$ 和球函数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 都符合归一化条件,即

$$\int_0^\infty R_{nl}^* R_{nl} r^2 dr = 1$$

$$\int Y_{lm}^* Y_{lm} d\Omega = 1$$

通常取 Slater 建议的简单 $R_{nl}(r)$ 径向函数

$$R_{nl}(r) = (2\zeta)^{n+\frac{1}{2}} [(2n)!]^{-\frac{1}{2}} r^{n-1} \exp(-\zeta r)$$

其中 ζ 是轨道指数,可以调节. 现在广泛地称为 Slater 函数 (STO).

对于球坐标系,由第五章可知 (9.5-1) 式中的

$$\begin{aligned} \nabla^2 |nlm\rangle &= \nabla^2 (R_{nl} Y_{lm}) \\ &= Y_{lm} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_{nl}}{dr} \right) - l(l+1) \frac{R_{nl}}{r^2} Y_{lm} \end{aligned} \quad (9.5-2)$$

再令 $P_{nl} = r R_{nl}$, 则有

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR_{nl}}{dr} \right) = \frac{1}{r} \frac{d^2 P_{nl}}{dr^2} = \frac{1}{r} P_{nl}''$$

代入上式,得

$$\nabla^2 |nlm\rangle = Y_{lm} \frac{1}{r} \left(P_{nl}'' - \frac{l(l+1)}{r^2} P_{nl} \right) \quad (9.5-3)$$

于是动能积分 [(9.5-1) 式] 为

$$\begin{aligned} T(nl) &= \left\langle nlm \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| nlm \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} \iint |Y_{lm}|^2 d\Omega \int_0^\infty \frac{P_{nl}^*}{r} \frac{1}{r} \left(-P_{nl}'' + \frac{l(l+1)}{r^2} P_{nl} \right) r^2 dr \\ &= \frac{1}{2} \int_0^\infty P_{nl}^* \left[-P_{nl}'' + \frac{l(l+1)}{r^2} P_{nl} \right] dr \end{aligned} \quad (9.5-4)$$

$$= \frac{1}{2} \int_0^\infty \left[r^2 \frac{dR_{nl}^*}{dr} \frac{dR_{nl}}{dr} + l(l+1) R_{nl}^* R_{nl} \right] dr \quad (9.5-5)$$

其中 (9.5-4) 式是利用球函数 Y_{lm} 归一化条件的结果; (9.5-5) 式是分部积分的结果. 这两个式子用起来不大方便, Löwdin^[2] 将 (9.5-4) 式变换为下式

$$T(nl) = \frac{1}{2} \int_0^\infty \left[r^{2l+2} \frac{d}{dr} \left(\frac{R_{nl}^*}{r^l} \right) \frac{d}{dr} \left(\frac{R_{nl}}{r^l} \right) \right] dr \quad (9.5-6)$$

此式使用时比较方便.

现在, 我们从 (9.5-4) 式出发, 可以证明下面一系列等式, 直至 Löwdin 等式 (9.5-6), 即

$$T(nl) = \frac{1}{2} \int_0^\infty P_{nl}^* \left[-\frac{d^2 P_{nl}}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} P_{nl} \right] dr \quad (9.5-4)$$

$$= \frac{1}{2} \int_0^\infty \left[\left(\frac{dP_{nl}^*}{dr} \right) \left(\frac{dP_{nl}}{dr} \right) + \frac{l(l+1)}{r^2} P_{nl}^* P_{nl} \right] dr \quad (9.5-7)$$

$$= \frac{1}{2} \int_0^\infty \left[r^2 \frac{dR_{nl}^*}{dr} \frac{dR_{nl}}{dr} + l(l+1) R_{nl}^* R_{nl} \right] dr \quad (9.5-8)$$

$$= \frac{1}{2} \int_0^\infty r^{2l+2} \frac{d}{dr} \left(\frac{R_{nl}^*}{r^l} \right) \frac{d}{dr} \left(\frac{R_{nl}}{r^l} \right) dr \quad (9.5-9)$$

先证明 (9.5-7) 式. 为了简明计略去下标 nl . 令

$$u = P^* \quad dv = \frac{d^2 P}{dr^2} dr$$

则有

$$du = \frac{dP^*}{dr} dr \quad v = \frac{dP}{dr}$$

于是 (9.5-4) 式中的第一项

$$\begin{aligned} - \int_0^\infty P^* \frac{d^2 P}{dr^2} dr &= - \int_0^\infty u dv = -uv \Big|_0^\infty + \int_0^\infty v du \\ &= -P^* \frac{dP}{dr} \Big|_0^\infty + \int_0^\infty \frac{dP}{dr} \frac{dP^*}{dr} dr \\ &= \int_0^\infty \frac{dP}{dr} \frac{dP^*}{dr} dr \end{aligned} \quad (9.5-10)$$

最后一个等式成立是因为 $P^* = rR^*$, 在 0 与 ∞ 处皆为零, 将此结果代入 (9.5-4) 式, 即得 (9.5-7) 式.

现在证明 (9.5-8) 式. 由 (9.5-7) 式第一项得

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \frac{d}{dr} (rR^*) \frac{d}{dr} (rR) dr \\ &= \int_0^\infty \left(R^* + r \frac{dR^*}{dr} \right) \left(R + r \frac{dR}{dr} \right) dr \\ &= \int_0^\infty \left[r^2 \frac{dR^*}{dr} \frac{dR}{dr} + \left(R^*R + rR^* \frac{dR}{dr} + rR \frac{dR^*}{dr} \right) \right] dr \end{aligned} \quad (9.5-11)$$

只要证明此式中第二项 $\int_0^\infty \left(R^*R + rR^* \frac{dR}{dr} + rR \frac{dR^*}{dr} \right) dr$ 等于零, 就可得到 (9.5-8) 式. 考虑上式中的积分

$$A \equiv \int rR^* \frac{dR}{dr} dr$$

令

$$\begin{aligned} u &= rR^*, \quad v = R \\ du &= r \frac{dR^*}{dr} dr + R^* dr \\ dv &= \frac{dR}{dr} dr \end{aligned}$$

于是

$$\begin{aligned} A &= \int_0^\infty u dv = uv \Big|_0^\infty - \int_0^\infty v du \\ &= rR^*R \Big|_0^\infty - \left[\int_0^\infty Rr \frac{dR^*}{dr} dr + \int_0^\infty RR^* dr \right] \\ &= - \int_0^\infty rR \frac{dR^*}{dr} dr - \int_0^\infty RR^* dr \\ &= -A^* - \int_0^\infty RR^* dr \end{aligned}$$

同理

$$B \equiv \int rR \frac{dR^*}{dr} dr = A^* = -A - \left[\int_0^\infty RR^* dr \right]^*$$

$$= -A - \int_0^{\infty} RR^* dr$$

故

$$\int_0^{\infty} RR^* dr = -2A = -2A^* = -2B \quad (9.5-12)$$

其中

$$A = B$$

即

$$\int_0^{\infty} r R^* \frac{dR}{dr} dr = \int_0^{\infty} r R \frac{dR^*}{dr} dr \quad (9.5-13)$$

将 (9.5-12) 和 (9.5-13) 式代入 (9.5-11) 式, 就证明了积分

$$\int_0^{\infty} \left(RR^* + r R^* \frac{dR}{dr} + r R \frac{dR^*}{dr} \right) dr = 0$$

所以 (9.5-11) 式成为

$$\int_0^{\infty} \frac{d}{dr} (r R^*) \frac{d}{dr} (r R) dr = \int_0^{\infty} r^2 \frac{dR^*}{dr} \frac{dR}{dr} dr \quad (9.5-14)$$

将此结果代入 (9.5-7) 式, 就得到 (9.5-8) 式. 现在很容易从 (9.5-8) 式导出 (9.5-9) 式, 即 Löwdin 表示式. 请读者自证之 (习题 10).

2. 电子-核吸引能积分

$$\begin{aligned} V(nl) &\equiv \left\langle nlm \left| -\frac{Z}{r} \right| nlm \right\rangle \\ &= \int |Y_{lm}|^2 d\Omega \int R_{nl}^* \left(-\frac{Z}{r} \right) R_{nl} r^2 dr \\ &= -Z \int_0^{\infty} R_{nl}^* R_{nl} r dr \end{aligned} \quad (9.5-15)$$

这是一维积分, 很容易处理.

3. 单中心电子-电子相互作用能积分^[3]

设 ϕ_a, ϕ_b, ϕ_c 和 ϕ_d 为属于同一个核的四个波函数; 电子 1 和电子 2 之间的距离为 r_{12} . 则两个电子之间的相互作用能为下列积分

$$V_{abcd} = \left\langle \phi_a(1)\phi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_c(1)\phi_d(2) \right\rangle \quad (9.5-16)$$

考虑到波函数 ϕ 为

$$\phi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$$

以及 $\frac{1}{r_{12}}$ 的展开式 [(9.3-24) 式] 为

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_{lm}(\theta_1, \phi_1) Y_{lm}^*(\theta_2, \phi_2)$$

(9.5-16) 式可写成级数的形式

$$V_{abcd} = \sum_{k=0}^{\infty} R^k(abcd) A^k \quad (9.5-17)$$

式中

$$R^k(abcd) = \left\langle R_{n_a l_a}(1) R_{n_b l_b}(2) \left| \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \right| R_{n_c l_c}(1) R_{n_d l_d}(2) \right\rangle \quad (9.5-18)$$

$$\begin{aligned} A^k &= \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k \langle Y_{l_a}^{m_a}(1) | Y_k^q(1) | Y_{l_c}^{m_c}(1) \rangle \\ &\quad \times \langle Y_{l_b}^{m_b}(2) | Y_k^{*q}(2) | Y_{l_d}^{m_d}(2) \rangle \end{aligned} \quad (9.5-19)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{4\pi}{2k+1} \sum_{q=-k}^k \langle \Theta_{l_a}^{m_a}(1) | \Theta_k^{q1}(1) | \Theta_{l_c}^{m_c}(1) \rangle \\ &\quad \times \langle \Theta_{l_b}^{m_b}(2) | \Theta_k^{q1}(2) | \Theta_{l_d}^{m_d}(2) \rangle \\ &\quad \times \langle \Phi_{m_a}(1) | \Phi_q(1) | \Phi_{m_c}(1) \rangle \\ &\quad \times \langle \Phi_{m_b}(2) | \Phi_q^*(2) | \Phi_{m_d}(2) \rangle \end{aligned} \quad (9.5-20)$$

其中 Θ_l^m 是归一化连带 Legendre 函数。

A^k 中与 Φ_m 有关的积分为

$$\begin{aligned} &\int_0^{2\pi} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-im_a\phi_1} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iq\phi_1} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_c\phi_1} d\phi_1 \\ &\quad \times \int_0^{2\pi} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-im_b\phi_2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-iq\phi_2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im_d\phi_2} d\phi_2 \\ &= \frac{1}{8\pi^3} \int_0^{2\pi} e^{i(m_c-m_a+q)\phi_1} d\phi_1 \int_0^{2\pi} e^{i(m_d-m_b-q)\phi_2} d\phi_2 \end{aligned}$$

这个积分只有当

$$\left. \begin{aligned} m_c - m_a + q &= 0 \\ m_d - m_b - q &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (9.5-21)$$

或

$$q = m_i - m_b = m_a - m_c \quad (9.5-22)$$

或

$$m_a + m_b = m_c + m_d \quad (9.5-23)$$

时才不为零,而等于 $\frac{1}{2\pi}$. 故 (9.5-20) 式实际上只剩下一项,即

$$\begin{aligned} A^k &= \frac{2}{2k+1} \langle \Theta_{l_a}^{m_a}(1) | \Theta_k^{m_a-m_c}(1) | \Theta_{l_c}^{m_c}(1) \rangle \\ &\quad \times \langle \Theta_{l_b}^{m_b}(2) | \Theta_k^{m_d-m_b}(2) | \Theta_{l_d}^{m_d}(2) \rangle \end{aligned} \quad (9.5-24)$$

引入记号

$$\begin{aligned} c^k(lm, l'm') &\equiv \sqrt{\frac{2}{2k+1}} \langle \Theta_l^{m_l} | \Theta_k^{m-m'} | \Theta_{l'}^{m'} \rangle \\ &= (-1)^{[m+|m|+m'+|m'|+(m-m')+(m-m')]\frac{1}{2}} \\ &\quad \times \sqrt{\frac{(k-|m-m'|)!}{(k+|m-m'|)!}} \sqrt{\frac{(l-|m|)!(2l+1)}{(l+|m|)!2}} \\ &\quad \times \sqrt{\frac{(l'-|m'|)!(2l'+1)}{(l'+|m'|)!2}} \\ &\quad \times \int_{-1}^{+1} P_l^{m_l}(x) P_{l'}^{m'}(x) P_k^{m-m'}(x) dx \end{aligned} \quad (9.5-25)$$

第二个等式是来自下列关系式

$$\Theta_l^{m_l} = (-1)^{|m_l|} \sqrt{\frac{(l-|m_l|)!(2l+1)}{2(l+|m_l|)!}} P_l^{m_l}(\cos\theta)$$

则上式可写成

$$A^k = C^k(l_a m_a, l_c m_c) c^k(l_b m_b, l_d m_d)$$

于是电子-电子相互作用能公式 (9.5-17) 可写成

$$V_{abcd} = \sum_{k=0}^{\infty} R^k(abcd) c^k(l_a m_a, l_c m_c) c^k(l_b m_b, l_d m_d) \quad (9.5-26)$$

式中 $c^k(l, l')$ 是三个归一化连带 Legendre 函数乘积的积分. Gaunt 给出了它的积分表示式, 故又称为 Gaunt 积分. 具体表示式为

$$\begin{aligned} & \int_{-1}^{+1} P_l^{(m)}(x) P_{l'}^{(m')}(x) P_k^{(m-m')}(x) dx \\ &= 2(-1)^{s-k-|m'|} \\ & \times \frac{(k+1|m-m'|)!(l'+|m'|)!(2s-2l')!s!}{(k-|m-m'|)!(s-l)!(s-k)!(s-l')!(2s+1)!} \\ & \times \sum_t (-1)^t \\ & \times \frac{(l+|m|+t)!(k+l'-|m|-t)!}{t!(l-|m|-t)!(k-l'+|m|+t)!(l'-|m'|-t)!} \quad (9.5-27) \end{aligned}$$

式中对 t 求和, t 只需取使不出现负数阶乘的各种可能值.

$$s = \frac{1}{2}(l+k+l').$$

(9.5-27) 式只有当

$$\begin{cases} |l-l'| \leq k \leq l+l' \\ l+l'+k = \text{偶数} \end{cases}$$

时才不等于零.

对于 Gaunt 积分公式, 我们举两个例子.

例 1 求当 $l=l'=2$, $m=m'=2$, $k=0$ 时的 Gaunt 积分值.

解 现在 t 只能取一个值 $t=0$, $s=2$. 由 (9.5-27) 式可得

$$\begin{aligned} & \int_{-1}^{+1} P_2^2(x) P_2^2(x) P_0^0(x) dx \\ &= 2(-1)^0 \frac{0!4!0!2!}{0!0!2!0!5!} (-1)^0 \frac{4!0!}{0!0!0!0!} \\ &= \frac{2}{5} \cdot 4! = \frac{48}{5} \end{aligned}$$

于是, 由 (9.5-25) 式可求得

$$c^0(22, 22) = (-1)^{[2+2+2+2]/2} \sqrt{\frac{0!}{0!}} \cdot \sqrt{\frac{0!5}{4!2}} \cdot \sqrt{\frac{0!5}{4!2}} \cdot \frac{2}{5} \cdot 4! = 1$$

例2 设 $l = l' = 2$, $m = m' = 2$, $k = 2$, 则 $s = 3$, $t = 0$, 故

$$\int_{-1}^1 P_2^2(x) P_2^2(x) P_2^0(x) dx = -\frac{96}{35}$$

$$c^k(22, 22) = -\frac{2}{7}$$

由于 $|l - l'| \leq k \leq l + l'$ 和 $(l + l' + k)$ 为偶数的限制, (9.5-26) 式的求和只有有限的几项. 例如, 对于 d^n 组态, 只有 $k = 0, 2, 4$ 三项. c^k 的数值已计算出列成表格^[6], 见表 9.5-1.

至此, 我们已完成电子-电子相互作用能的计算, 即只要计算出 $R^k(abcd)$ [(9.5-18) 式] 和 $c^k(lm, l'm')$ [(9.5-25) 式], 代入 (9.5-26) 式, 就得 V_{abcd} .

当 $a = c$, $b = d$ 时, (9.5-16) 式为

$$\left\langle \phi_a(1)\phi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_a(1)\phi_b(2) \right\rangle$$

显然, 这就是 Coulomb 排斥能积分. 通常用下列符号表示

表 9.5-1 s, p, d, f 电子的 c^k 值^a

	m_i	m_j	$k = 0$
ss	0	0	1
	m_i	m_j	$k = 1$
sp	0	± 1	$-\sqrt{1/3}$
	0	0	$\sqrt{1/3}$
	m_i	m_j	$k = 2$
sd	0	± 2	$\sqrt{1/5}$
	0	± 1	$-\sqrt{1/5}$
	0	0	$\sqrt{1/5}$
	m_i	m_j	$k = 3$
sf	0	± 3	$-\sqrt{1/7}$
	0	± 2	$\sqrt{1/7}$
	0	± 1	$-\sqrt{1/7}$
	0	0	$\sqrt{1/7}$

表 9.5-1 (续)

	m_i	m_j	$k = 0$	$k = 2$	
pp	± 1	± 1	1	$-\sqrt{1/25}$	
	± 1	0	0	$\sqrt{3/25}$	
	± 1	∓ 1	0	$-\sqrt{6/25}$	
	0	0	1	$\sqrt{4/25}$	
	m_i	m_j	$k = 1$	$k = 3$	
pd	± 1	± 2	$-\sqrt{6/15}$	$\sqrt{3/245}$	
	± 1	± 1	$\sqrt{3/15}$	$-\sqrt{9/245}$	
	± 1	0	$-\sqrt{1/15}$	$\sqrt{18/245}$	
	± 1	∓ 1	0	$-\sqrt{30/245}$	
	± 1	∓ 2	0	$\sqrt{45/245}$	
	0	± 2	0	$\sqrt{15/245}$	
	0	± 1	$-\sqrt{3/15}$	$-\sqrt{24/245}$	
	0	0	$\sqrt{4/15}$	$\sqrt{27/245}$	
	m_i	m_j	$k = 2$	$k = 4$	
pl	± 1	± 3	$\sqrt{45/175}$	$-\sqrt{1/189}$	
	± 1	± 2	$-\sqrt{30/175}$	$\sqrt{3/189}$	
	± 1	± 1	$\sqrt{18/175}$	$-\sqrt{6/189}$	
	± 1	0	$-\sqrt{9/175}$	$\sqrt{10/189}$	
	± 1	∓ 1	$\sqrt{3/175}$	$-\sqrt{15/189}$	
	± 1	∓ 2	0	$\sqrt{21/189}$	
	± 1	∓ 3	0	$-\sqrt{28/189}$	
	0	± 3	0	$-\sqrt{7/189}$	
	0	± 2	$\sqrt{15/175}$	$\sqrt{12/189}$	
	0	± 1	$-\sqrt{24/175}$	$-\sqrt{15/189}$	
	0	0	$\sqrt{2/175}$	$\sqrt{16/189}$	
	m_i	m_j	$k = 0$	$k = 2$	$k = 4$
dd	± 2	± 2	1	$-\sqrt{4/49}$	$\sqrt{1/441}$
	± 2	± 1	0	$\sqrt{6/49}$	$-\sqrt{5/441}$
	± 2	0	0	$-\sqrt{4/49}$	$\sqrt{15/441}$
	± 2	∓ 1	0	0	$-\sqrt{35/441}$
	± 2	∓ 2	0	0	$\sqrt{70/441}$
	± 1	± 1	1	$\sqrt{1/49}$	$-\sqrt{16/441}$
	± 1	0	0	$\sqrt{3/49}$	$\sqrt{30/441}$
	± 1	∓ 1	0	$-\sqrt{6/49}$	$-\sqrt{40/441}$
	0	0	1	$\sqrt{4/49}$	$\sqrt{36/441}$

表 9.5-1 (续)

	m_i	m_j	$k = 1$	$k = 3$	$k = 5$
df	± 2	± 3	$-\sqrt{15/35}$	$\sqrt{16/315}$	$-\sqrt{10/15,246}$
	± 2	± 2	$\sqrt{5/35}$	$-\sqrt{20/315}$	$\sqrt{50/15,246}$
	± 2	± 1	$-\sqrt{1/35}$	$\sqrt{24/315}$	$-\sqrt{150/15,246}$
	± 2	0	0	$-\sqrt{20/315}$	$\sqrt{350/15,246}$
	± 2	∓ 1	0	$\sqrt{10/315}$	$-\sqrt{700/15,246}$
	± 2	∓ 2	0	0	$\sqrt{1,260/15,246}$
	± 2	∓ 3	0	0	$-\sqrt{2,100/15,246}$
	± 1	± 3	0	$\sqrt{25/315}$	$-\sqrt{70/15,246}$
	± 1	± 2	$-\sqrt{10/35}$	$-\sqrt{15/315}$	$\sqrt{240/15,246}$
	± 1	± 1	$\sqrt{8/35}$	$\sqrt{2/315}$	$-\sqrt{500/15,246}$
	± 1	0	$-\sqrt{3/35}$	$\sqrt{2/315}$	$\sqrt{800/15,246}$
	± 1	∓ 1	0	$-\sqrt{15/315}$	$-\sqrt{1,050/15,246}$
	± 1	∓ 2	0	$\sqrt{25/315}$	$\sqrt{1,120/15,246}$
	± 1	∓ 3	0	0	$-\sqrt{840/15,246}$
	0	± 3	0	$\sqrt{25/315}$	$-\sqrt{280/15,246}$
	0	± 2	0	0	$\sqrt{630/15,246}$
0	± 1	$-\sqrt{6/35}$	$-\sqrt{9/315}$	$-\sqrt{900/15,246}$	
0	0	$\sqrt{9/35}$	$\sqrt{16/315}$	$\sqrt{1,000/15,246}$	

	m_i	m_j	$k = 0$	$k = 2$	$k = 4$	$k = 6$
ff	± 3	± 3	1	$-\sqrt{25/225}$	$\sqrt{9/1,089}$	$-\sqrt{100/736,164}$
	± 3	± 2	0	$\sqrt{25/225}$	$-\sqrt{30/1,089}$	$\sqrt{700/736,164}$
	± 3	± 1	0	$-\sqrt{10/225}$	$\sqrt{54/1,089}$	$-\sqrt{2,800/736,164}$
	± 3	0	0	0	$-\sqrt{63/1,089}$	$\sqrt{8,400/736,164}$
	± 3	∓ 1	0	0	$\sqrt{42/1,089}$	$-\sqrt{21,000/736,164}$
	± 3	∓ 2	0	0	0	$\sqrt{46,200/736,164}$
	± 3	∓ 3	0	0	0	$-\sqrt{92,400/736,164}$
	± 2	± 2	1	0	$-\sqrt{49/1,089}$	$\sqrt{3,600/736,164}$
	± 2	± 1	0	$\sqrt{15/225}$	$\sqrt{32/1,089}$	$-\sqrt{10,500/736,164}$
	± 2	0	0	$-\sqrt{20/225}$	$-\sqrt{3/1,089}$	$\sqrt{22,400/736,164}$
	± 2	∓ 1	0	0	$-\sqrt{14/1,089}$	$-\sqrt{37,800/736,164}$
	± 2	∓ 2	0	0	$\sqrt{70/1,089}$	$\sqrt{50,400/736,164}$
	± 1	± 1	1	$\sqrt{9/225}$	$\sqrt{1/1,089}$	$-\sqrt{22,500/736,164}$
	± 1	0	0	$\sqrt{2/225}$	$\sqrt{15/1,089}$	$\sqrt{35,000/736,164}$
	± 1	∓ 1	0	$-\sqrt{24/225}$	$-\sqrt{40/1,089}$	$-\sqrt{12,000/736,164}$
	0	0	1	$\sqrt{16/225}$	$\sqrt{56/1,089}$	$\sqrt{40,000/736,164}$

a 同时遇到二组有土符号时,二者都取上符号或下符号。

表 9.5 2 s, p, d, f 电子的 α^k 值^a

	m_i	m_j	$k=0$	$k=2$	$k=4$	$k=6$
ss	0	0	1	0	0	0
sp	0	± 1	1	0	0	0
	0	0	1	0	0	0
sd	0	± 2	1	0	0	0
	0	± 1	1	0	0	0
	0	0	1	0	0	0
sf	0	± 3	1	0	0	0
	0	± 2	1	0	0	0
	0	± 1	1	0	0	0
	0	0	1	0	0	0
pp	± 1	± 1	1	$1/25$	0	0
	± 1	0	1	$-2/25$	0	0
	0	0	1	$4/25$	0	0
pd	± 1	± 2	1	$2/35$	0	0
	± 1	± 1	1	$-1/35$	0	0
	± 1	0	1	$-2/35$	0	0
	0	± 2	1	$-4/35$	0	0
	0	± 1	1	$2/35$	0	0
	0	0	1	$4/35$	0	0
pf	± 1	± 3	1	$5/75$	0	0
	± 1	± 2	1	0	0	0
	± 1	± 1	1	$-3/75$	0	0
	± 1	0	1	$-4/75$	0	0
	0	± 3	1	$-10/75$	0	0
	0	± 2	1	0	0	0
	0	± 1	1	$6/75$	0	0
	0	0	1	$8/75$	0	0
dd	± 2	± 2	1	$4/49$	$1/441$	0
	± 2	± 1	1	$-2/49$	$-4/441$	0
	± 2	0	1	$-4/49$	$6/441$	0
	± 1	± 1	1	$1/49$	$16/441$	0
	± 1	0	1	$2/49$	$-24/441$	0
	0	0	1	$4/49$	$36/441$	0
df	± 2	± 3	1	$10/105$	$3/693$	0
	± 2	± 2	1	0	$-7/693$	0
	± 2	± 1	1	$-6/105$	$1/693$	0

表 9.5-2 (续)

	m_i	m_j	$k = 0$	$k = 2$	$k = 4$	$k = 6$
//	± 2	0	1	$-8/105$	$6/693$	0
	± 1	± 3	1	$-5/105$	$-12/693$	0
	± 1	± 2	1	0	$28/693$	0
	± 1	± 1	1	$3/105$	$-4/693$	0
	± 1	0	1	$4/105$	$-24/693$	0
	0	± 3	1	$-10/105$	$18/693$	0
	0	± 2	1	0	$-42/693$	0
	0	± 1	1	$6/105$	$6/693$	0
	0	0	1	$8/105$	$36/693$	0
	± 3	± 3	1	$25/225$	$9/1,089$	$100/736,164$
	± 3	± 2	1	0	$-21/1,089$	$-600/736,164$
	± 3	± 1	1	$-15/225$	$3/1,089$	$1,500/736,164$
	± 3	0	1	$-20/225$	$18/1,089$	$-2,000/736,164$
	± 2	± 2	1	0	$49/1,089$	$3,600/736,164$
	± 2	± 1	1	0	$-7/1,089$	$-9,000/736,164$
	± 2	0	1	0	$-42/1,089$	$12,000/736,164$
	± 1	± 1	1	$9/335$	$1/1,089$	$22,500/736,164$
	± 1	0	1	$12/225$	$6/1,089$	$-30,000/736,164$
	0	0	1	$16/225$	$35/1,089$	$40,000/736,164$

* 遇到二组都有士符号时,可以取四种组合方式中的任一种。

$$\begin{aligned}
 J_{ij} &\equiv \left\langle \phi_i(1)\phi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i(1)\phi_j(2) \right\rangle \\
 &\equiv \langle ij | \hat{g} | ij \rangle \equiv (ii | jj) \\
 &= \sum_{k=0}^{\infty} a^k(l_i m_i, l_j m_j) F^k(n_i l_i, n_j l_j) \quad (9.5-28)
 \end{aligned}$$

式中

$$a^k(l_i m_i, l_j m_j) = c^k(l_i m_i, l_i m_i) c^k(l_j m_j, l_j m_j) \quad (9.5-29)$$

$$F^k(n_i l_i, n_j l_j)$$

$$= \int_0^\infty \int_0^\infty R_{n_i l_i}^*(1) R_{n_j l_j}^*(2) R_{n_i l_i}(1) R_{n_j l_j}(2) \frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \quad (9.5-30)$$

同理,当 $a = d, b = c$ 时, (9.5-16) 式成为

$$\left\langle \phi_a(1)\phi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_b(1)\phi_a(2) \right\rangle$$

这就是交换能积分。通常用下列符号表示

$$\begin{aligned} K_{ii} &\equiv \left\langle \phi_i(1)\phi_i(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i(1)\phi_i(2) \right\rangle \\ &\equiv \langle ij | \hat{g} | ji \rangle \\ &\equiv (ij | ji) \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} b^k(l_i m_i, l_j m_j) G^k(n_i l_i, n_j l_j) \end{aligned} \quad (9.5-31)$$

式中

$$\begin{aligned} b^k(l_i m_i, l_j m_j) &= [c^k(l_i m_i, l_j m_j)]^2 \\ G^k(n_i l_i, n_j l_j) &= \int_0^\infty \int_0^\infty R_{n_i l_i}^*(1) R_{n_j l_j}^*(2) R_{n_j l_j}(1) R_{n_i l_i}(2) \frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \end{aligned} \quad (9.5-32)$$

G^k 与上面的 F^k 统称为 Slater-Condon 参量。

上述的 a^k 和 b^k 都容易从 c^k 计算出, a^k 见表 9.5-2。

§ 9.6 双中心积分^[4-7]

双中心积分就是当有两个原子核存在时, 如何计算原子轨道间的重叠积分、电子动能积分、电子-核吸引能积分以及电子-电子

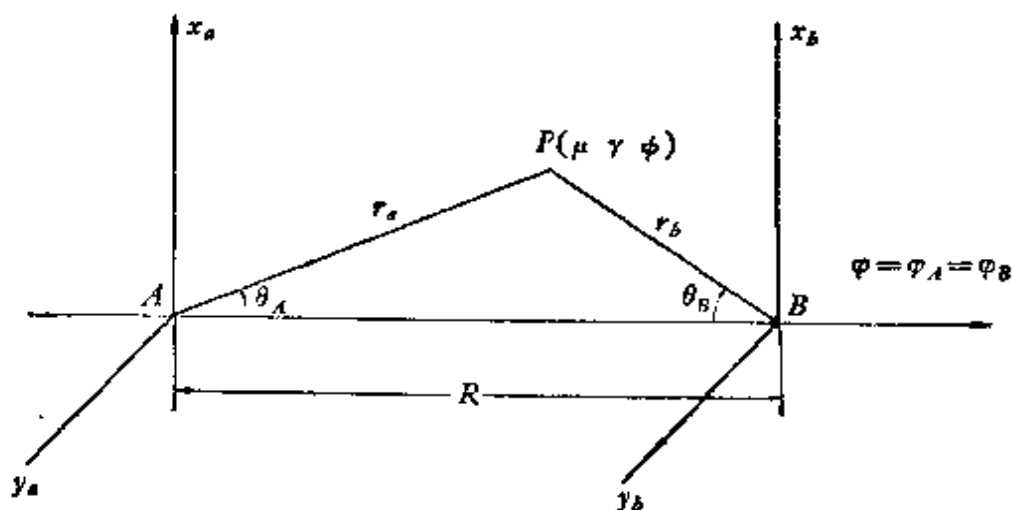


图 9.6-1

相互作用能积分等。

当只有两个原子核时,显然用椭圆坐标系方便。

1. 重叠积分

(1) 我们先举一个简单的例子。求双中心两个 s 轨道的重叠积分,即

$$\begin{aligned} S(n_a s, n_b s) &\equiv \langle n_a s | n_b s \rangle \\ &= \int N_a r_a^{n_a-1} e^{-\alpha_a r_a} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} N_b r_b^{n_b-1} e^{-\alpha_b r_b} \frac{1}{\sqrt{4\pi}} d\tau \\ &= \frac{1}{4\pi} N_a N_b \int r_a^{n_a-1} r_b^{n_b-1} e^{-(\alpha_a r_a + \alpha_b r_b)} d\tau \end{aligned} \quad (9.6-1)$$

现将有关的量转换到椭圆坐标系中。在椭圆坐标系中

$$d\tau = \frac{R^3}{8} (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi \quad (9.6-2)$$

$$r_a = \frac{1}{2} R(\mu + \nu), \quad r_b = \frac{1}{2} R(\mu - \nu) \quad (9.6-3)$$

(9.6-1) 式中的

$$\alpha_a r_a + \alpha_b r_b = R \left[\frac{\alpha_a + \alpha_b}{2} \mu + \frac{\alpha_a - \alpha_b}{2} \nu \right] \quad (9.6-4)$$

令

$$\alpha \equiv \frac{\alpha_a + \alpha_b}{2}, \quad t \equiv \frac{\alpha_a - \alpha_b}{\alpha_a + \alpha_b}, \quad P \equiv \alpha R \quad (9.6-5)$$

代入 (9.6-4) 式,得

$$\alpha_a r_a + \alpha_b r_b = \alpha R(\mu + t\nu) = P(\mu + t\nu) \quad (9.6-6)$$

将 (9.6-2) — (9.6-6) 式代入 (9.6-1) 式, 就可得到椭圆坐标系中的重叠积分

$$\begin{aligned} S(n_a s, n_b s) &= \frac{1}{2} N_a N_b \left(\frac{R}{2} \right)^{n_a + n_b + 1} \int_1^\infty e^{-P\mu} d\mu \\ &\quad \times \int_{-1}^1 (\mu + \nu)^{n_a} (\mu - \nu)^{n_b} e^{-P\nu t} d\nu \end{aligned} \quad (9.6-7)$$

(2) 现在我们来推导普遍的重叠积分公式。在球坐标系中

的 Slater 函数为

$$\{nlm\} = Nr^{n-1}e^{-\alpha r}Y_{lm}(\theta\phi) \quad (9.6-8)$$

式中归一化常数为

$$N = \frac{(2\alpha)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} \quad (9.6-9)$$

$$Y_{lm}(\theta\phi) = \Theta_{lm}(\cos\theta)\Phi_m(\phi) \quad (9.6-10)$$

$$\Theta_{lm}(\cos\theta) = \left[\frac{(2l+1) \cdot (l-m)!}{2 \cdot (l+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^m(\cos\theta) \quad (9.6-11)$$

$$\Phi_m(\phi) = \begin{cases} \pi^{-\frac{1}{2}} \cos m\phi & (m \neq 0) \\ (2\pi)^{-\frac{1}{2}} & (m = 0) \end{cases} \quad (9.6-12)$$

$$P_l^m(\cos\theta) = \frac{(m+1)!}{8} \sin^m\theta \sum_{u=0}^{l-m} c_{lm u} \cos^u\theta \quad (9.6-13)$$

式中 $c_{lm u}$ 是展开系数。

为了转换到椭圆坐标系,除了要用到(9.6-2)和(9.6-3)式外,还需要以下关系式,由图 9.6-1 可得

$$r_a = \frac{R(\mu + \nu)}{2}, \quad r_b = \frac{R(\mu - \nu)}{2}$$

$$\cos\theta_A = \frac{1 + \mu\nu}{\mu + \nu}, \quad \cos\theta_B = \frac{1 - \mu\nu}{\mu + \nu} \quad (9.6-14)$$

$$\sin\theta_A = \frac{[(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)]^{\frac{1}{2}}}{\mu + \nu} \quad (9.6-15)$$

$$\sin\theta_B = \frac{[(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)]^{\frac{1}{2}}}{\mu - \nu} \quad (9.6-16)$$

为了后面的需要,现在要将 $\Theta_{l_a m}(\cos\theta_A)\Theta_{l_b m}(\cos\theta_B)$ 转换到椭圆坐标系中去。令

$$T(\mu, \nu) \equiv \Theta_{l_a m}(\cos\theta_A)\Theta_{l_b m}(\cos\theta_B) \quad (9.6-17)$$

这里的 m 不必再区分为 m_a 和 m_b , 因为在椭圆坐标系中绕 z 轴的 $\phi = \phi_A = \phi_B$ 。将(9.6-13)式代入(9.6-11)式,并考虑到(9.6-14)~(9.6-16)式,得

$$\Theta_{l_a m}(\cos\theta_A) = \left[\frac{(2l_a+1)}{2} \frac{(l_a-m)!}{(l_a+m)!} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{(m+1)!}{8}$$

$$\times \frac{[(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)]^{\frac{m}{2}}}{(\mu + \nu)^m} \sum_{u=0}^{l_a-m} c_{l_a m u} \frac{(1 + \mu\nu)^u}{(\mu + \nu)^u} \quad (9.6-18)$$

类似地

$$\begin{aligned} \Theta_{l_b m}(\cos \theta_B) &= \left[\frac{(2l_b + 1)}{2} \frac{(l_b - m)!}{(l_b + m)!} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{(m + 1)!}{8} \\ &\times \frac{[(\mu^2 - 1)(1 - \nu^2)]^{\frac{m}{2}}}{(\mu + \nu)^m} \\ &\times \sum_{v=0}^{l_b-m} c_{l_b m v} \frac{(1 + \mu\nu)^v}{(\mu + \nu)^v} \end{aligned} \quad (9.6-19)$$

于是

$$\begin{aligned} T(\mu, \nu) &= D(l_a, l_b, m) \sum_{u=0}^{l_a-m} \sum_{v=0}^{l_b-m} c_{l_a m u} c_{l_b m v} (\mu^2 - 1)^m \\ &\times (1 - \nu^2)^m (1 + \mu\nu)^u (1 - \mu\nu)^v (\mu \\ &+ \nu)^{-m-u} (\mu - \nu)^{-m-v} \end{aligned} \quad (9.6-20)$$

式中

$$\begin{aligned} D(l_a, l_b, m) &= \left[\frac{(m + 1)!}{8} \right]^2 \left[\frac{2l_a + 1}{2} \frac{(l_a - m)!}{(l_a + m)!} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &\times \left[\frac{2l_b + 1}{2} \frac{(l_b - m)!}{(l_b + m)!} \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (9.6-21)$$

在推导出最后的重叠积分之前，再计算一个所谓约化重叠积分。因为普遍的重叠积分可以简单地由约化重叠积分表示。约化重叠积分为

$$\begin{aligned} s(n_a, l_a, m, n_b, l_b, \xi, \eta) &= \int_1^\infty \int_{-1}^1 (\mu + \nu)^{n_a} (\mu - \nu)^{n_b} \exp \left[-\frac{1}{2} (\xi + \eta) \mu \right. \\ &\left. - \frac{1}{2} (\xi - \eta) \nu \right] T(\mu, \nu) d\mu d\nu \end{aligned} \quad (9.6-22)$$

式中

$$\xi = \alpha_a R, \quad \eta = \alpha_b R \quad (9.6-23)$$

将(9.6-20)式的 $T(\mu, \nu)$ 代入上式，得

$$\begin{aligned}
& s(n_a, l_a, m, n_b, l_b, \xi, \eta) \\
& = D(l_a, l_b, m) \sum_{\mu}^{l_a-m} \sum_{\nu}^{l_b-m} c_{l_a m \mu} c_{l_b m \nu} \\
& \quad \times \int_1^{\infty} \int_{-1}^1 \exp \left[-\frac{1}{2} (\xi + \eta) \mu - \frac{1}{2} (\xi - \eta) \nu \right] (\mu^2 - 1)^m \\
& \quad \times (1 - \nu^2)^m (1 + \mu \nu)^u (1 - \mu \nu)^v (\mu + \nu)^{n_a - m - u} \\
& \quad \times (\mu - \nu)^{n_b - m - v} d\mu d\nu \quad (9.6-24)
\end{aligned}$$

当 l_a, l_b 和 m 确定之后, 式中的

$$\begin{aligned}
& \sum_{\mu=0}^{l_a-m} \sum_{\nu=0}^{l_b-m} c_{l_a m \mu} c_{l_b m \nu} (\mu^2 - 1)^m (1 - \nu^2)^m (1 + \mu \nu)^u (1 - \mu \nu)^v \\
& \quad \times (\mu + \nu)^{n_a - m - u} (\mu - \nu)^{n_b - m - v} \\
& = \sum_{i,j=0} Y_{ij\lambda} \mu^i \nu^j \quad (9.6-25)
\end{aligned}$$

其中系数 $Y_{ij\lambda}$ 的下标 λ 由 n_a, n_b, l_a, l_b 和 m 决定. 只要将上式左边各个因子展开再归并, 就可得右边的形式. 现在约化重叠积分为

$$\begin{aligned}
& s(n_a, l_a, m, n_b, l_b, \xi, \eta) \\
& = D(l_a, l_b, m) \sum_{i,j} Y_{ij\lambda} \int_1^{\infty} \mu^i \exp \left[-\frac{1}{2} (\xi + \eta) \mu \right] d\mu \\
& \quad \times \int_{-1}^1 \nu^j \exp \left[-\frac{1}{2} (\xi - \eta) \nu \right] d\nu \quad (9.6-26)
\end{aligned}$$

如果我们再引用 § 9.4 中的定积分 A_n 和 B_n 公式, 就可将上式简化为

$$\begin{aligned}
& s(n_a, l_a, m, n_b, l_b, \xi, \eta) \\
& = D(l_a, l_b, m) \sum_{i,j} Y_{ij\lambda} A_i \left[\frac{1}{2} (\xi + \eta) \right] B_j \left[\frac{1}{2} (\xi - \eta) \right] \quad (9.6-27)
\end{aligned}$$

现在可以很容易地写出 Slater 轨道重叠积分的普遍公式. 将

$$\begin{aligned}
S_{ab} & = N_a N_b \int r_a^{n_a-1} r_b^{n_b-1} \exp(-\alpha_a r_a - \alpha_b r_b) \\
& \quad \times \Theta_{l_a m}(\cos \theta_A) \Theta_{l_b m}(\cos \theta_B) \Phi_m^2(\phi) d\tau \quad (9.6-28)
\end{aligned}$$

变换到椭圆坐标系中,就得

$$S_{ab} = N_a N_b \left(\frac{R}{2}\right)^{n_a + n_b - 2} \int_1^\infty \int_{-1}^1 \int_0^{2\pi} \frac{(\mu + \nu)^{n_a} (\mu - \nu)^{n_b}}{\mu^2 - \nu^2} \\ \times \exp\left[-\frac{1}{2}(\xi + \eta)\mu - \frac{1}{2}(\xi - \eta)\nu\right] \\ \times T(\mu, \nu) \Phi_m^l(\phi) \left(\frac{R}{2}\right)^3 (\mu^2 - \nu^2) d\mu d\nu d\phi \quad (9.6-29)$$

式中两个归一化常数积

$$N_a N_b = \frac{(2\alpha_a)^{n_a + \frac{1}{2}} (2\alpha_b)^{n_b + \frac{1}{2}}}{[(2n_a)!(2n_b)!]^{\frac{1}{2}}} \quad (9.6-30)$$

和

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m^2(\phi) d\phi = 1$$

考虑到约化积分定义(9.6-22)式,上面的重叠积分就可简化为

$$S_{ab} = N_a N_b \left(\frac{R}{2}\right)^{n_a + n_b + 1} s(n_a, l_a, m, n_b, l_b, \xi, \eta) \quad (9.6-31)$$

2. 动能积分

动能积分就是下列积分

$$T(a, b) \equiv \langle n_a l_a m_a | \hat{T} | n_b l_b m_b \rangle \quad (9.6-32)$$

$$= -\frac{1}{2} \alpha_b^2 \left\{ \langle n_a l_a m_a | n_b l_b m_b \rangle \right. \\ - 2 \sqrt{\frac{2n_b}{2n_b - 1}} \langle n_a l_a m_a | n_b - 1 l_b m_b \rangle \\ + \frac{4(n_b + l_b)(n_b - l_b - 1)}{\sqrt{2n_b(2n_b - 1)(2n_b - 2)(2n_b - 3)}} \\ \left. \times \langle n_a l_a m_a | n_b - 2 l_b m_b \rangle \right\} \quad (9.6-33)$$

这个积分的计算,实际上只是计算三个重叠积分的数值,并没有任何新的内容。我们打算详细证明上式,读者根据下列提示可自行证明。

$$\nabla^2 |nlm\rangle = \frac{Y_{lm}}{r} \left[\frac{d^2}{dr^2} P_{nl}(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} P_{nl}(r) \right]$$

式中

$$P_{nl}(r) = r R_{nl}(r) = \frac{(2\alpha)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} r^n e^{-\alpha r}$$

3. 电子-核吸引能积分

$$\begin{aligned} V(a, b) &= \left\langle n_a l_a m_a \left| -\frac{Z}{r_b} \right| n_b l_b m_b \right\rangle \\ &= \frac{-2Z\alpha(1+t)}{\sqrt{2n_b(2n_b-1)}} \langle n_a l_a m_a | n_b - 1 l_b m_b \rangle \quad (9.6-34) \end{aligned}$$

其中

$$\alpha = \frac{\alpha_a + \alpha_b}{2}, \quad t = \frac{\alpha_a - \alpha_b}{\alpha_a + \alpha_b}$$

此式也请读者作为习题自证之(习题18)。最后结果也是归结为计算一个重叠积分。

4. 电子-电子相互作用能积分

为了便于了解基本概念,我们以 s 轨道 Slater 函数为例计算双中心电子 Coulomb 相互作用能。

两个电子间的 Coulomb 相互作用能为

$$J = \int \phi_a^*(1) \phi_a(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_b^*(2) \phi_b(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (9.6-35)$$

为了能够积分,需要将 $\frac{1}{r_{12}}$ 展开。根据(9.3-24)式

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_{lm}(\theta_1, \phi) Y_{lm}^*(\theta_2, \phi)$$

将此式代入积分(9.6-35)式中。考虑到球函数的正交性,对 l 求和只需取到波函数 ϕ 中的最大 l 值。在 s 轨道的条件下,最大 l 值为零。这样,展开式中起作用的只有一项,即

$$\frac{1}{r_{12}} = r_{>}^{-1} \quad (9.6-36)$$

于是 Coulomb 相互作用能积分简化为

$$J = \int \phi_a^*(1) \phi_a(1) \frac{1}{r_{>}} \phi_b^*(2) \phi_b(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (9.6-37)$$

在上式积分中, 令

$$P \equiv \int_{r_{>}} \frac{1}{r_{>}} \phi_b^*(2) \phi_b(2) d\tau_2 \quad (9.6-38)$$

这是电子 2 在电子 1 位置的势能. 我们先来计算这个积分. 将 s 轨道函数代入上式, 得

$$\begin{aligned} P &= \frac{(2\alpha_b)^{2n_b+1}}{(2n_b)! 4\pi} \int_{r_{>}} \frac{1}{r_{>}} r_{b2}^{2n_b-1} \exp(-2\alpha_b r_{b2}) d\tau_2 \\ &= \frac{(2\alpha_b)^{2n_b+1}}{(2n_b)! 4\pi} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} r_{>}^{-1} r_{b2}^{2n_b-1} \exp(-2\alpha_b r_{b2}) \\ &\quad \times r_{b2}^2 \sin \theta_B dr_{b2} d\theta_B d\phi \end{aligned} \quad (9.6-39)$$

对于 $r_{>}$ 的积分范围要区别 $r_{>}$ 的情况

$$\begin{cases} \int_0^{r_{b1}} \cdots dr_{b2} & \text{当 } r_{>} = r_{b1} \\ \int_{r_{b1}}^\infty \cdots dr_{b2} & \text{当 } r_{>} = r_{b2} \end{cases}$$

同时, 积分

$$\iint \sin \theta_B d\theta_B d\phi = 4\pi$$

于是 (9.6-39) 式就成为

$$\begin{aligned} P &= \frac{(2\alpha_b)^{2n_b+1}}{(2n_b)!} \left[\frac{1}{r_{b1}} \int_0^{r_{b1}} r_{b2}^{2n_b} \exp(-2\alpha_b r_{b2}) dr_{b2} \right. \\ &\quad \left. + \int_{r_{b1}}^\infty r_{b2}^{2n_b-1} \exp(-2\alpha_b r_{b2}) dr_{b2} \right] \end{aligned} \quad (9.6-40)$$

利用定积分公式 [(9.4-2) 式]

$$A_n(\alpha) = \int_0^\infty r^n e^{-\alpha r} dr$$

可以将上述积分计算出来. 为此, 我们作变换

$$r_{b2} = r_{b1} u$$

则

$$P = \frac{(2\alpha_b)^{n_b+1}}{(2n_b)!} r_{b1}^{2n_b} \left[\int_0^1 u^{2n_b} \exp(-2\alpha u) du + \int_1^\infty u^{2n_b-1} \exp(-2\alpha u) du \right] \quad (9.6-41)$$

式中

$$\begin{aligned} \alpha &= \alpha_b r_{b1} \\ \int_0^1 u^{2n_b} \exp(-2\alpha u) du \\ &= \frac{(2n_b)!}{(2\alpha)^{2n_b+1}} - A_{2n_b}(2\alpha) \end{aligned} \quad (9.6-42)$$

于是 (9.6-41) 式简化为

$$P = \frac{1}{r_{b1}} \left\{ 1 - \frac{(2\alpha)^{2n_b+1}}{(2n_b)!} [A_{2n_b}(2\alpha) - A_{2n_b-1}(2\alpha)] \right\} \quad (9.6-43)$$

可以证明

$$\begin{aligned} A_{2n_b}(2\alpha) - A_{2n_b-1}(2\alpha) \\ = \frac{(2n_b)!}{(2\alpha)^{2n_b+1}} \exp(-2\alpha) \sum_{l=1}^{2n_b} \frac{l}{(2\alpha)^l (2n_b-l)! 2n_b} \end{aligned} \quad (9.6-44)$$

代入上式, 得

$$P = \frac{1}{r_{b1}} - \frac{\exp(-2\alpha_b r_{b1})}{(2n_b)!} \sum_{l=1}^{2n_b} \frac{l(2\alpha_b)^{2n_b-1} r_{b1}^{2n_b-l-1}}{(2n_b-l)!} \quad (9.6-45)$$

现在可以回到 Coulomb 相互作用能积分 [(9.6-37) 式]

$$\begin{aligned} J &= \int \phi_a^*(1) \phi_a(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_b^*(2) \phi_b(2) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \int \phi_a^*(1) \phi_a(1) P d\tau_1 \\ &= \frac{(2\alpha_a)^{2n_a+1}}{(2n_a)! 4\pi} \left[\int \frac{1}{r_{b1}} r_{a1}^{2n_a-2} \exp(-2\alpha_a r_{a1}) d\tau_1 \right. \\ &\quad - \sum_{l=1}^{2n_b} \frac{l(2\alpha_b)^{2n_b-l}}{(2n_b-l)! (2n_b)!} \int r_{b1}^{2n_b-l-1} \exp(-2\alpha_b r_{b1}) \\ &\quad \times r_{a1}^{2n_a-2} \exp(-2\alpha_a r_{a1}) d\tau_1 \left. \right] \end{aligned} \quad (9.6-46)$$

其中两个积分是我们在重叠积分中讨论过的 [(9.6-28) 式], 于是 J 就可以计算出来. 更普遍的多中心双电子积分非常复杂, 这里就不详述了, 读者可参阅有关文献.

参 考 文 献

- [1] A. Tubis, *Phys. Rev.*, **102**, L049 (1956).
- [2] A. J. Freeman and P. O. Löwdin, *Phys. Rev.*, **111**, 1212 (1958).
- [3] J. C. Slater, "Quantum Theory of Atomic Structure", Vol. I, Vol. II, McGraw-Hill Book Company, Inc., 1960.
- [4] C. C. J. Roothaan, *J. Chem. Phys.*, **19**, 1445 (1951).
- [5] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1248 (1949).
- [6] J. C. Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids", Vol. 1, McGraw-Hill Book Company, Inc., 1963.
- [7] J. A. 波普尔, D. L. 贝弗里奇著, 江元生译, 《分子轨道近似方法理论》, 科学出版社, 1976.
- [8] J. Miller, J. M. Gerhanser and F. A. Matsen, "Quantum Chemical Integrals and Tables", Univ. of Texas Press, 1959.

习 题

1. 证明 (9.4-2) 式

$$\begin{aligned} A_n &= \int_0^\infty r^n e^{-\alpha r} dr = \alpha^{-(n+1)} \int_0^\infty x^n e^{-x} dx = \sum_{k=0}^n \frac{n!}{k!} \alpha^k \\ &= \frac{e^{-\alpha}}{\alpha} \sum_{k=0}^n \frac{n!}{(n-k)!} e^{-k} \end{aligned}$$

2. 证明 $A_n(x)$ 和 $\bar{A}_n(x)$ 的递推关系式

$$\begin{aligned} A_n &= A_0 + n\alpha^{-1}A_{n-1} \\ \bar{A}_n &= (-1)^n \bar{A}_0 + n\alpha^{-1}\bar{A}_{n-1} \end{aligned}$$

3. 计算 $A_0(\alpha)$, $A_1(\alpha)$, $A_2(\alpha)$ 以及 $\bar{A}_0(\alpha)$, $\bar{A}_1(\alpha)$, $\bar{A}_2(\alpha)$.

4. 证明递推关系

$$\begin{aligned} \alpha B_{2n} &= 2\sinh\alpha + 2nB_{2n-1} \\ \alpha B_{2n+1} &= -2\cosh\alpha + (2n+1)B_{2n} \end{aligned}$$

5. 求 $B_0(\alpha)$, $B_1(\alpha)$, $B_2(\alpha)$, $B_3(\alpha)$.

6. 证明递推关系式

$$\alpha D_n(\alpha, \rho) = -\rho^n e^{-\alpha\rho} + nD_{n-1}(\alpha, \rho)$$

7. 求 F_0 , F_1 和 F_2 值.

8. 计算 $S_a^{\beta}(p, q, n)$

$$(1) S_a^{\beta}(000) \quad (2) S_a^{\beta}(000)$$

$$(3) S_a^{\beta}(001) \quad (4) S_a^{\beta}(100)$$

$$(5) S_a^{\beta}(101)$$

9. 设 Slater 径向函数为

$$R_{nl} = cr^{n-1}e^{-\alpha r}$$

求归一化常数 c , 动能和势能.

10. 证明 (9.5-9) 式

$$T(nl) = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} r^{2l+2} \frac{d}{dr} \left(\frac{R_{nl}^*}{r^l} \right) \frac{d}{dr} \left(\frac{R_{nl}}{r^l} \right) dr$$

11. 证明

$$\begin{aligned} \langle 1s_a | 1s_b \rangle &= \frac{1}{6} P^3 (3A_2 - A_0) \\ &= \frac{1}{2} P^2 e^{-P} (2P^{-1} + 6P^{-2} + 6P^{-3}) \end{aligned}$$

($\alpha_a = \alpha_b$)

12. 证明

$$\begin{aligned} \langle n_a p_{\pi_a} | n_b p_{\pi_b} \rangle &= \frac{3}{4} N_a N_b \left(\frac{R}{2} \right)^{n_a + n_b + 1} \\ &\times \int_1^{\infty} e^{-P\mu} d\mu \int_{-1}^1 (\mu + \nu)^{n_a - 1} (\mu - \nu)^{n_b - 1} (\mu^2 - 1) \\ &\times (1 - \nu^2) e^{-P\nu} d\nu \end{aligned}$$

13. 证明

$$\begin{aligned} \langle 2p_{\pi_a} | 2p_{\pi_b} \rangle &= \frac{1}{32} P^3 (1 - t^2)^{1/2} [A_4(B_0 - B_2) + A_2(B_4 - B_0) \\ &+ A_0(B_2 - B_4)] \end{aligned}$$

14. 计算上题中当 $\alpha_a = \alpha_b = \alpha$ 时的 $\langle 2p_{\pi_a} | 2p_{\pi_b} \rangle$ 的值.

15. 证明

$$\langle 1s_a | \hat{T} | 1s_b \rangle = -\frac{1}{2} \alpha^2 (1 + t)^2 [\langle 1s_a | 1s_b \rangle - 2\sqrt{2} \langle 0s_a | 1s_b \rangle]$$

式中 $\alpha_a = \alpha(1 + t)$

16. 计算

$$\langle 2s_a | \hat{T} | 2s_b \rangle$$

17. 计算

$$\langle 2p_{\sigma_a} | \hat{T} | 2p_{\sigma_b} \rangle$$

18. 证明

$$\begin{aligned} V(a, b) &= \langle n_a l_a m_a | -\frac{Z}{r_b} | n_b l_b m_b \rangle \\ &= \frac{-2Z\alpha(1+t)}{\sqrt{2n_b(2n_b-1)}} \langle n_a l_a m_a | n_b-1 l_b m_b \rangle \end{aligned}$$

第十章 量子化学积分(二) Gauss 函数

在量子化学中, 计算包含 Slater 原子轨道的三中心和四中心积分通常要用 $1/r_{12}$ 的无穷级数展开式, 从而使积分的运算十分复杂. 如果用若干个 Gauss 函数的线性组合去拟合 Slater 原子轨道, 就可使难以处理的多中心积分大为简化. 这里的关键是 Gauss 函数存在一个重要的乘积定理. 这个定理可以将两个中心的 Gauss 函数的乘积合并成一个中心的 Gauss 函数. 连续使用这个定理, 就可将多中心合并成一个中心, 于是多中心积分就可转换成单中心积分, 使问题大为简化. 利用 Gauss 型函数计算多中心量子化学积分的方法, 是由 Boys 在 1950 年首先提出来的^[1-2]. 国外通用的量子化学从头计算程序如 Gauss-70, Gauss-76, Polyatom Version (II) 等都是 Gauss 型函数作为基函数来计算各种量子化学积分的. 我们从 1977 年起在国内第一次用 BD-200 语言自编 SCF-LCAO-MO 从头计算程序也是采用 Gauss 型函数作为基函数的. 但在计算费时最多的电子排斥能积分 $(ij|kl)$ 中常遇到的 $F_n(w)$ 积分时采用了 Pade 近似 (§ 10.8), 比国外程序用的循环迭代法节省时间, 提高了计算速度^[6-9].

§ 10.1 Gauss 函数

1. 未归一化的 Gauss 函数 (GTO)

通常的 Gauss 函数为

$$\exp(-ar_A^2) \quad (10.1-1)$$

其中 a 是参数, 在量子化学中也叫做轨道指数, 通常是正实数. r_A 为某一定点 $A(A_x, A_y, A_z)$ 与动点 (x, y, z) 之间的距离, 即

$$\begin{aligned} r_A^2 &= (x - A_x)^2 + (y - A_y)^2 + (z - A_z)^2 \\ &\equiv x_A^2 + y_A^2 + z_A^2 \end{aligned}$$

其中

$$x_A = x - A_x, y_A = y - A_y, z_A = z - A_z$$

即动点在以 A 为中心的直角坐标上.

(10.1-1) 式尚有其它缩写符号如下:

$$|a, r_A\rangle \equiv |aA\rangle \equiv (ar_A) \equiv G(a, A) \equiv \exp(-ar_A^2) \quad (10.1-2)$$

Boys 又提出广义 Gauss 函数

$$x_A^l y_A^m z_A^n \exp(-ar_A^2)$$

上式也可用缩写符号表示

$$\begin{aligned} (x_A^l y_A^m z_A^n ar_A) &\equiv G(a, A, l, m, n) \equiv |aAlmn\rangle \\ &\equiv x_A^l y_A^m z_A^n \exp(-ar_A^2) \end{aligned} \quad (10.1-3)$$

当 $l = m = n = 0$ 时,称为 $1s$ 型 Gauss 函数,此时即为 (10.1-1) 式. 当 $l = 1, m = n = 0$ 时,称 $2p_x$ 型 Gauss 函数. 当 $m = 1, l = n = 0$ 时,称为 $2p_y$ 型 Gauss 函数. 当 $n = 1, l = m = 0$ 时,称为 $2p_z$ 型 Gauss 函数. 注意,上述的 l, m, n 与量子力学中常用的轨道角量子数 l , 磁量子数 m 以及主量子数 n 没有联系. $1s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ 等称呼也不过是与 Slater 轨道对应而已,并不意味着二者等同.

广义 Gauss 函数 [(10.1-3) 式] 可以分解为三个单 Gauss 函数之积

$$\begin{aligned} G(a, A, l, m, n) \\ = G(a, A, l) G(a, A, m) G(a, A, n) \end{aligned} \quad (10.1-4)$$

其中 $G(a, A, l) = x_A^l \exp(-ax_A^2)$ 等, 将它们代入上式即可证明.

2. 归一化 GTO

将上述非归一化 Gauss 函数乘以归一化常数 N , 即得归一化 Gauss 函数

$$\chi(aAlmn) = N |aAlmn\rangle \quad (10.1-5)$$

其中

$$N = \left(\frac{2a}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \left[\frac{(4a)^{l+m+n}}{(2l-1)!!(2m-1)!!(2n-1)!!} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (10.1-6)$$

证明见 (10.5-2) 式.

让我们写出几个具体的归一化 Gauss 函数如下:

$$\chi_{1s}(aA) = N_{1s}|aA\rangle = \left(\frac{2a}{\pi}\right)^{3/4} e^{-ar_A^2}$$

$$\chi_{2p_x}(aA) = N_{2p}x_A|aA\rangle = \left(\frac{128a^5}{\pi^3}\right)^{1/4} x_A e^{-ar_A^2}$$

$$\chi_{2p_y}(aA) = N_{2p}y_A|aA\rangle = \left(\frac{128a^5}{\pi^3}\right)^{1/4} y_A e^{-ar_A^2}$$

$$\chi_{2p_z}(aA) = N_{2p}z_A|aA\rangle = \left(\frac{128a^5}{\pi^3}\right)^{1/4} z_A e^{-ar_A^2}$$

§ 10.2 用 GTO 拟合 STO

计算包含 GTO 的多中心积分要比包含 Slater 型轨道 (STO) 的多中心积分容易得多. 但 GTO 不如 STO 更符合实际的原子轨道. 为此, 要用若干个 GTO 的线性组合来拟合 STO. 为了拟合方便, 需要将一般 STO 标准化. 所谓标准化, 就是使 STO 的轨道指数化为 1.

1. STO 指数标准化

对于指数为 α 的 $1s$ STO

$$\phi_{1s}(\alpha, r) = \sqrt{\frac{\alpha^3}{\pi}} \exp(-\alpha r) \quad (10.2-1)$$

当指数为 1 时, 有

$$\phi_{1s}(1, r') = \sqrt{\frac{1}{\pi}} \exp(-r') \quad (10.2-2)$$

令 $\alpha r = r'$, 代入 (10.2-1) 式, 并与 (10.2-2) 式比较, 得

$$\phi_{1s}(\alpha, r) = \alpha^{3/2} \phi_{1s}(1, r') \quad (10.2-3)$$

此式表示非标准化指数 STO 与标准化指数 STO 之间的转换关系.

同理, 对于 $2s$ Slater 函数, 有

$$\phi_{2s}(\alpha, r) = \sqrt{\frac{\alpha^5}{3\pi}} r e^{-\alpha r} \quad (10.2-4)$$

$$\phi_{2s}(1, r') = \sqrt{\frac{1}{3\pi}} r' e^{-r'} \quad (10.2-5)$$

$$\phi_{2s}(\alpha, r) = \alpha^{3/2} \phi_{2s}(1, r') \quad (10.2-6)$$

普遍地有

$$R_{nl}(\alpha, r) = \frac{(2\alpha)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\alpha r} \quad (10.2-7)$$

$$R_{nl}(1, r') = \frac{(2)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} (r')^{n-1} e^{-r'} \quad (10.2-8)$$

$$R_{nl}(\alpha, r) = \alpha^{3/2} R_{nl}(1, r') \quad (10.2-9)$$

2. 用 GTO 拟合标准化 STO

设

$$\phi_{1s}(1, r') \cong \sum_{i=1}^k c_i \chi_i \equiv \phi'_{1s}(1, r') \quad (10.2-10)$$

其中 c_i 为组合系数.

$$\chi_i = \chi_{1s}(\alpha_i, r') = \left(\frac{2\alpha_i}{\pi}\right)^{3/4} \exp(-\alpha_i r'^2) \quad (10.2-11)$$

用非线性最小二乘法确定系数 c_i 和指数 α_i ^[4], 即使得

$$\Delta = \int |\phi_{1s} - \phi'_{1s}|^2 d\tau \quad (10.2-12)$$

最小, 并满足归一化条件

$$\int |\phi'_{1s}|^2 d\tau = 1 \quad (10.2-13)$$

例: 用两个 GTO 拟合 STO

$$\begin{aligned} \phi'_{1s}(1, r') &\cong 0.430128 \chi_{1s}(0.851819, r') \\ &\quad + 0.678914 \chi_{1s}(0.151623, r') \end{aligned}$$

也可用三个 GTO 拟合 STO

$$\begin{aligned} \phi'_{1s}(1, r') &= 0.154321 \chi_{1s}(2.22766, r') \\ &\quad + 0.535328 \chi_{1s}(0.40577, r') \\ &\quad + 0.444635 \chi_{1s}(0.1098175, r') \end{aligned}$$

推而广之, 用 K 个 GTO 去拟合 STO, 记为 STO-KG,

表 10.2-1 STO-KC 拟合的指数和系数

K	1s		2s		3s		4s	
	α	c	α	c	α	c	α	c
2	0.851819	0.430128	0.129228	0.747087	0.669410	-0.152965	0.244179	-0.304666
	0.151623	0.678914	0.0490858	0.285598	0.0583714	1.05137	0.0405110	1.146877
3	2.22766	0.154321	2.58158	-0.0599447	0.564149	-0.178258	0.226794	-0.334905
	0.40577	0.535328	0.156762	0.596039	0.0692442	0.861276	0.0444818	1.05674
4	0.1098175	0.444635	0.0601833	0.458179	0.0326953	0.226184	0.0219529	0.125666
	5.21684	0.0567524	11.6153	-0.0119841	1.51327	-0.0329550	0.324221	-0.112068
4	0.954618	0.260141	2.00024	-0.0547205	0.426250	-0.172452	0.166322	-0.284543
	0.265203	0.532846	0.160728	0.580559	0.0764332	0.751851	0.0508110	0.890987
4	0.0880186	0.291625	0.0612574	0.477008	0.0376055	0.358963	0.0282907	0.351781

表 10.2-1 (续)

K	2p		3p		3d	
	α	ϵ	α	ϵ	α	ϵ
2	0.432391	0.452263	0.145862	0.534965	0.277743	0.466614
	0.106944	0.671312	0.0566421	0.529961	0.0833651	0.644707
3	0.919238	0.162395	2.69288	-0.0106195	0.522911	0.168660
	0.235919	0.566171	0.148936	0.521856	0.163960	0.584798
4	0.0800981	0.422307	0.0573959	0.545002	0.0638663	0.405678
	1.79826	0.0571317	1.85318	-0.0143425	0.918585	0.0579906
4	0.466262	0.285746	0.191508	0.275518	0.292046	0.304558
	0.164372	0.551787	0.0865549	0.584675	0.118757	0.560136
4	0.0654393	0.263231	0.0418425	0.214499	0.0528676	0.243242

表 10.2-2 STO-KG 拟合的误差

	4G	6G	8G	10G
1s	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}
2s	10^{-6}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}

通常 1s, 2s, 3s 等 STO 用 χ_{1s} 拟合, 2p, 3p, 4p 等 STO 用 χ_{2p} 拟合, 3d, 4d, 5d 等 STO 用 χ_{3d} 拟合, 等等。表 10.2-1 引出用 KG 拟合 STO 的指数和系数^[3]。

(10.2-12) 式表示的拟合误差 Δ 随拟合 STO 的数目 K 的增加而减少(见表 10.2-2), 但 K 增加计算量也大大增加。

3. 用 GTO 拟合非标准化 STO

非标准化 STO 也可用 GTO 来拟合, 其系数和指数可由表 10.2-1 换算得到。为此, 我们以 ϕ_{1s} 为例证明换算的关系式。在表 10.2-1 中查得标准化 STO 的拟合式如下:

$$\begin{aligned}\phi_{1s}(1, r) &= \sum c_i \chi_{1s}(\alpha_i, r) \\ &= \sum c_i \left(\frac{2\alpha_i}{\pi} \right)^{3/4} \exp(-\alpha_i r^2) \quad (10.2-14)\end{aligned}$$

则非标准化 STO 的拟合式为

$$\phi_{1s}(a, r) = \sum c_i \chi_{1s}(\alpha'_i, r) = \sum c_i \left(\frac{2\alpha'_i}{\pi} \right)^{3/4} \exp(-\alpha'_i r^2) \quad (10.2-15)$$

其中

$$\alpha'_i = \alpha_i a^2$$

这个简单的结果告知我们, 只要将拟合标准化 STO 的 Gauss 指数 α_i 乘上非标准化 STO 的指数 a 平方, 就可得到拟合非标准化 STO 的 Gauss 指数 α'_i 。组合系数 c_i 不变。

证明: 由 (10.2-3) 式

$$\begin{aligned}\phi_{1s}(a, r) &= a^{3/2} \phi_{1s}(1, r') \\ &= a^{3/2} \sum c_i \left(\frac{2\alpha_i}{\pi} \right)^{3/4} \exp(-\alpha_i r'^2)\end{aligned}$$

$$= \sum c_i \left(\frac{2\alpha_i a^2}{\pi} \right)^{3/4} \exp(-\alpha_i a^2 r^2)$$

令

$$\alpha'_i = \alpha_i a^2$$

代入上式即化为

$$\phi_{1s}(a, r) = \sum c_i \left(\frac{2\alpha'_i}{\pi} \right)^{3/4} \exp(-\alpha'_i r^2)$$

(证毕)

例如, Be 原子 $1s$ STO 轨道指数 $a = 3.6848$, 故

$$\phi_{1s}(\text{Be}) = \left(\frac{a^3}{\pi} \right)^{1/2} \exp(-ar) = 3.99067 \exp(-3.6848r)$$

利用表 10.2-1 中的数据, 可将这个非标准 STO 用两个 GTO 拟合如下:

$$\begin{aligned} \phi_{1s}(\text{Be}) = & 0.43013\chi_{1s}[0.852(3.6848)^2, r] \\ & + 0.67891\chi_{1s}[0.152(3.6848)^2, r] \end{aligned}$$

§ 10.3 Γ 函数及有关定积分

由于以后经常用到 Γ 函数及有关的定积分, 我们在这里收集它们有关的定义和性质.

1. Γ 函数

(1) 定义

$$\Gamma(m) = \int_0^\infty x^{m-1} \exp(-x) dx \quad (m > 0) \quad (10.3-1)$$

(2) 递推关系式

令

$$U = x^{m-1}, \quad dV = \exp(-x) dx$$

对上式分部积分, 得

$$\Gamma(m) = [-x^{m-1} \exp(-x)]_0^\infty + (m-1) \int_0^\infty \exp(-x) x^{m-2} dx$$

当 $m > 1$ 时, 上式第一项为零. 于是有递推关系

$$\Gamma(m) = (m-1)\Gamma(m-1) \quad (m > 1) \quad (10.3-2)$$

(3) 整数 Γ 函数

当 $m = 1$ 时, 由 (10.3-1) 式得

$$\Gamma(1) = \int_0^{\infty} \exp(-x) dx = [-\exp(-x)]_0^{\infty} = 1 \quad (10.3-3)$$

利用递推关系

$$\Gamma(2) = \Gamma(1) = 1$$

$$\Gamma(3) = 2\Gamma(2) = 2 = 2 \cdot 1$$

$$\Gamma(4) = 3\Gamma(3) = 3 \cdot 2 \cdot 1$$

类推下去直到 $m = l$ ($l \geq 1$), 就有

$$\Gamma(l) = (l-1)! \quad (10.3-4)$$

这里定义 $0! = 1$.

2. 半整数 Γ 函数——包含 $\exp(-ax^2)$ 的积分

$$(1) \int_0^{\infty} x^l \exp(-ax^2) dx = \frac{1}{2} a^{-\frac{l+1}{2}} \Gamma\left(\frac{l+1}{2}\right) \quad (10.3-5)$$

证明: 令

$$u = ax^2$$

则

$$x = \left(\frac{u}{a}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad dx = \frac{1}{2} (au)^{-\frac{1}{2}} du$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^l \exp(-ax^2) dx = a^{-\frac{l+1}{2}} \Gamma\left(\frac{l+1}{2}\right) \quad \text{当 } l = \text{偶数时} \quad (10.3-7)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2l} \exp(-ax^2) dx = a^{-(l+\frac{1}{2})} \Gamma\left(l + \frac{1}{2}\right) \quad \text{当 } l \geq 0 \text{ 的整数时} \quad (10.3-8)$$

(3) 当 $l = 0, a = 1$ 时, 由 (10.3-8) 得

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) dx = \sqrt{\pi} \quad (10.3-9)$$

证明:

$$\begin{aligned} \left[\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)\right]^2 &= \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) dx\right]^2 \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-x^2) \exp(-y^2) dx dy = I \quad (10.3-10) \end{aligned}$$

第二个等式是因改变坐标, 把 (x, y) 变成极坐标

$$x = r \cos \theta$$

$$y = r \sin \theta$$

$$dx dy = r dr d\theta$$

$$x^2 + y^2 = r^2$$

代入积分右边, 得

$$I = \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} r \exp(-r^2) d\theta dr = 2\pi \int_0^{\infty} r \exp(-r^2) dr$$

令 $u = r^2$, 代入上式, 得

$$I = \pi \int_0^{\infty} \exp(-u) du = \pi \Gamma(1) = \pi$$

代回 (10.3-10) 式, 得

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$$

(证毕)

(4) 利用递推关系 [(10.3-2) 式], 得

$$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2} \sqrt{\pi}$$

$$\Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{3}{2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 2} \sqrt{\pi}$$

$$\Gamma\left(\frac{7}{2}\right) = \frac{5}{2} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{2 \cdot 2 \cdot 2} \sqrt{\pi}$$

推而广之,得

$$\Gamma\left(\frac{2l+1}{2}\right) = \frac{(2l-1)!!}{2^l} \sqrt{\pi} \quad (10.3-11)$$

(5) 由 (10.3-5) 式, 当 $l=0$, $a>0$ 时, 有

$$\int_0^{\infty} \exp(-ax^2) dx = \frac{1}{2} a^{-\frac{1}{2}} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (a>0) \quad (10.3-12)$$

由 (10.3-8) 式, 当 $l=0$, $a>0$ 时, 有

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2) dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (10.3-13)$$

3. 包含 $\exp(-ax^2 - bx)$ 的积分

$$(1) \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2 - bx) dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \exp\left(\frac{b^2}{4a}\right) \quad (10.3-14)$$

证明: 由 (10.3-13) 式, 则有

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-az^2) dz = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (10.3-15)$$

令

$$z = x + \frac{b}{2a}$$

则

$$az^2 = a\left(x + \frac{b}{2a}\right)^2 = ax^2 + bx + \frac{b^2}{4a}$$

$$dz = dx$$

代入上式, 得

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-az^2) dz = \exp\left(-\frac{b^2}{4a}\right) \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2 - bx) dx$$

$$= \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

移项,得

$$\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2 - bx)dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \exp\left(\frac{b^2}{4a}\right) \quad (\text{证毕})$$

$$(2) \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2 + ibx)dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \exp\left(-\frac{b^2}{4a}\right) \quad (10.3-16)$$

证明: 只要在 (10.3-15) 式中令

$$z = x - ib/2a$$

即可证明之.

$$\begin{aligned} (3) \int_{-\infty}^{\infty} x^n \exp(-ax^2 + ibx)dx \\ = \left(\frac{1}{i}\right)^n \sqrt{\frac{\pi}{a}} \left(2\sqrt{a}\right)^{-n} \frac{\partial^n}{\partial z^n} \exp(-z^2) \end{aligned} \quad (10.3-17)$$

其中 $z^2 = \frac{b^2}{4a}$.

证明: 由 (10.3-16) 式得

$$\begin{aligned} \frac{\partial^n}{\partial b^n} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ax^2 + ibx)dx &= i^n \int_{-\infty}^{\infty} x^n \exp(-ax^2 + ibx)dx \\ &= \sqrt{\frac{\pi}{a}} \frac{\partial^n}{\partial b^n} \exp(-b^2/4a) \end{aligned} \quad (10.3-18)$$

令

$$z^2 = \frac{b^2}{4a}$$

则

$$\frac{\partial z}{\partial b} = \frac{1}{2\sqrt{a}}$$

代入上式右边,得

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^n \exp(-ax^2 + ibx)dx$$

$$= \left(\frac{1}{i}\right)^n \sqrt{\frac{\pi}{a}} (2\sqrt{a})^{-n} \frac{\partial^n}{\partial z^n} \exp(-z^2)$$

(证毕)

§ 10.4 GTO 乘积定理

1. 1s 型乘积定理

Gauss 乘积定理为(参看图 10.4-1)

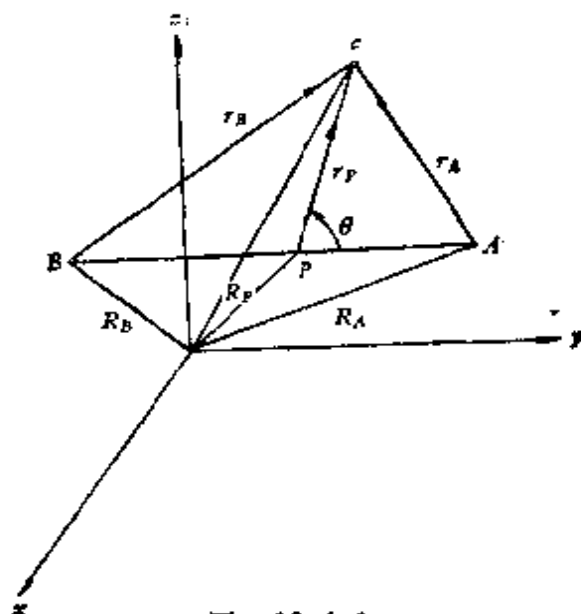


图 10.4-1

$$(ar_A)(br_B) = K((a+b)r_P)$$

即

$$\exp(-ar_A^2)\exp(-br_B^2) = K\exp(-(a+b)r_P^2) \quad (10.4-1)$$

其中 P 点位于 AB 连线上某点, 即

$$\overline{PA} = \frac{b}{a+b} \overline{AB}, \quad \overline{PB} = \frac{a}{a+b} \overline{AB} \quad (10.4-1a)$$

$$K = \exp\left(-\frac{ab}{a+b} \overline{AB}^2\right) \quad (10.4-1b)$$

式中 \overline{AB} , \overline{PA} , \overline{PB} 等表示 AB, PB, PA 线段长度。

Gauss 定理告诉我们, 以 A 为中心的 Gauss 函数与以 B 为中心的 Gauss 函数的乘积等于一个以 P 为中心的 Gauss 函数 (乘常数 K)。这个定理对于处理分子的双中心, 三中心和四中心积分起很

大作用。

现在我们来证明这个定理。对于 $\triangle cPA$, 利用余弦定理, 得

$$r_A^2 = r_P^2 + \overline{PA}^2 - 2\overline{PA}r_P\cos\theta \quad (10.4-2)$$

同理, 对于 $\triangle cBP$, 有

$$r_B^2 = r_P^2 + \overline{PB}^2 + 2\overline{PB}r_P\cos\theta \quad (10.4-3)$$

以 \overline{PB} 乘 (10.4-2) 式, 得

$$\overline{PB}r_A^2 = \overline{PB}r_P^2 + \overline{PB} \cdot \overline{PA}^2 - 2\overline{PA} \cdot \overline{PB}r_P\cos\theta \quad (10.4-4)$$

以 \overline{PA} 乘 (10.4-3) 式得

$$\overline{PA}r_B^2 = \overline{PA}r_P^2 + \overline{PA} \cdot \overline{PB}^2 + 2\overline{PA} \cdot \overline{PB}r_P\cos\theta \quad (10.4-5)$$

将二式相加, 得

$$\begin{aligned} \overline{PB}r_A^2 + \overline{PA}r_B^2 &= (\overline{PA} + \overline{PB})r_P^2 + \overline{PA} \cdot \overline{PB}(\overline{PA} + \overline{PB}) \\ &= \overline{AB}r_P^2 + \overline{PA} \cdot \overline{PB} \cdot \overline{AB} \end{aligned} \quad (10.4-6)$$

令

$$\overline{PA} = \frac{b}{a+b} \overline{AB}, \quad \overline{PB} = \frac{a}{a+b} \overline{AB}$$

代入上式, 得

$$\frac{a}{a+b} \overline{AB}r_A^2 + \frac{b}{a+b} \overline{AB}r_B^2 = \overline{AB}r_P^2 + \overline{AB}^3 \frac{ab}{(a+b)^2}$$

再以 $\frac{a+b}{\overline{AB}}$ 乘上式两边, 得

$$ar_A^2 + br_B^2 = (a+b)r_P^2 + \frac{ab}{a+b} \overline{AB}^2$$

两边取指数, 得

$$\begin{aligned} &\exp(-ar_A^2)\exp(-br_B^2) \\ &= \exp(-(a+b)r_P^2)\exp\left(-\frac{ab}{a+b}\overline{AB}^2\right) \end{aligned}$$

令

$$K = \exp\left(-\frac{ab}{a+b}\overline{AB}^2\right)$$

即得 (10.4-1) 式

$$\exp(-ar_A^2)\exp(-br_B^2) = K\exp(-(a+b)r_P^2) \quad (\text{证毕})$$

2. 广义 GTO 乘积定理

考虑

$$(x_A^l y_A^m z_A^n a r_A)(x_B^{l'} y_B^{m'} z_B^{n'} b r_B) = ? \quad (10.4-7)$$

参看图 10.4-1, 有

$$\mathbf{r}_A = \mathbf{r}_P + \mathbf{PA}, \quad \mathbf{r}_B = \mathbf{r}_P + \mathbf{PB}$$

写成分量, 有

$$\begin{aligned} x_A &= x_P + (\overline{PA})_x, & x_B &= x_P + (\overline{PB})_x \\ y_A &= y_P + (\overline{PA})_y, & y_B &= y_P + (\overline{PB})_y \\ z_A &= z_P + (\overline{PA})_z, & z_B &= z_P + (\overline{PB})_z \end{aligned}$$

代入 (10.4-7) 式, 得广义 Gauss 函数乘积定理

$$\begin{aligned} & (x_A^l y_A^m z_A^n a r_A)(x_B^{l'} y_B^{m'} z_B^{n'} b r_B) \\ &= (x_P + (\overline{PA})_x)^l (x_P + (\overline{PB})_x)^{l'} (y_P + (\overline{PA})_y)^m (y_P \\ & \quad + (\overline{PB})_y)^{m'} (z_P + (\overline{PA})_z)^n (z_P + (\overline{PB})_z)^{n'} K((a+b)r_P) \end{aligned} \quad (10.4-8)$$

§ 10.5 GTO 的归一化

归一化 GTO 如 (10.1-5) 式所示

$$\begin{aligned} \chi(aAlmn) &= N|aAlmn\rangle \\ &= Nx^l y^m z^n \exp(-ar^2) \end{aligned}$$

现在要求归一化常数 N , 按照归一化的定义

$$\begin{aligned} I &= \langle \chi(aAlmn) | \chi(aAlmn) \rangle \\ &= N^2 \langle x^l y^m z^n a r | x^l y^m z^n a r \rangle \\ &= N^2 I_x I_y I_z \end{aligned} \quad (10.5-1)$$

式中

$$\begin{aligned} I_x &= \int_{-\infty}^{\infty} x^{2l} \exp(-2ax^2) dx \\ I_y &= \int_{-\infty}^{\infty} y^{2m} \exp(-2ay^2) dy \end{aligned}$$

$$I_z = \int_{-\infty}^{\infty} z^{2n} \exp(-2az^2) dz$$

由 (10.3-8) 和 (10.3-11) 式得

$$\begin{aligned} I_x &= (2a)^{-(l+\frac{1}{2})} \Gamma\left(l + \frac{1}{2}\right) \\ &= (2a)^{-(l+\frac{1}{2})} \frac{(2l-1)!!}{2^l} \sqrt{\pi} \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} I_x I_y I_z &= a^{-(l+m+n+\frac{3}{2})} \pi^{\frac{3}{2}} 2^{-2(l+m+n)-\frac{3}{2}} \\ &\quad \times (2l-1)!!(2m-1)!!(2n-1)!! \end{aligned}$$

于是归一化常数

$$\begin{aligned} N &= \frac{1}{\sqrt{I_x I_y I_z}} = \left[\frac{2^{2(l+m+n)+\frac{3}{2}} a^{l+m+n+\frac{3}{2}}}{\pi^{\frac{3}{2}} (2l-1)!!(2m-1)!!(2n-1)!!} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &= \left(\frac{2a}{\pi} \right)^{\frac{3}{4}} \left[\frac{(4a)^{l+m+n}}{(2l-1)!!(2m-1)!!(2n-1)!!} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (10.5-2) \end{aligned}$$

§ 10.6 重叠积分

重叠积分就是两个 Gauss 函数乘积的积分，在双中心分子积分计算中要用到它。

1. $1s$ 型重叠积分 $\langle ar_A | br_B \rangle$ 的求值

$$I \equiv \langle ar_A | br_B \rangle \equiv \int \exp(-ar_A^2 - br_B^2) d\tau$$

由乘积定理

$$I = K \int \exp[-(a+b)r_P^2] d\tau$$

其中

$$K = \exp\left(-\frac{ab}{a+b} \overline{AB}^2\right)$$

所以

$$I = K \iiint \exp[-(a+b)(x_P^2 + y_P^2 + z_P^2)] dx_P dy_P dz_P$$

$$= K I_x I_y I_z \quad (10.6-1)$$

其中

$$I_x = \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-(a+b)x_p^2] dx_p$$

由(10.3-8)式,上式可写成

$$I_x = (a+b)^{-\frac{1}{2}} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \left(\frac{\pi}{a+b}\right)^{\frac{1}{2}}$$

同理

$$I_y = I_z = \left(\frac{\pi}{a+b}\right)^{\frac{1}{2}}$$

代入(10.6-1)式,得

$$\begin{aligned} I &= \langle ar_A | br_B \rangle = K \left(\frac{\pi}{a+b}\right)^{\frac{3}{2}} \\ &= \exp\left(-\frac{ab}{a+b} \overline{AB}^2\right) \left(\frac{\pi}{a+b}\right)^{\frac{3}{2}} \end{aligned} \quad (10.6-2)$$

2. 重叠积分的一般公式

现在要计算一般 GTO 的重叠积分

$$\begin{aligned} I &= \langle x_A^l y_A^m z_A^n ar_A | x_B^{l'} y_B^{m'} z_B^{n'} br_B \rangle \\ &= K I_x I_y I_z \end{aligned} \quad (10.6-3)$$

其中 K 是我们多次碰到的,即

$$K = \exp\left(-\frac{ab}{a+b} \overline{AB}^2\right)$$

只要计算出 I_x , I_y 和 I_z , 就可获得重叠积分值。

由广义二项式定理可知

$$x_A^l = (x_P + (\overline{PA})_x)^l = \sum_{\lambda=0}^l \binom{l}{\lambda} (\overline{PA})_x^{l-\lambda} x_P^\lambda \quad (10.6-4)$$

式中

$$\binom{l}{\lambda} = \frac{l!}{\lambda!(l-\lambda)!} \quad (10.6-5)$$

同样

$$x_B'' = (x_P + (\bar{P}\bar{B})_x)^{l'} = \sum_{\mu=0}^{l'} \binom{l'}{\mu} (\bar{P}\bar{B})_x^{l'-\mu} x_P^\mu \quad (10.6-6)$$

将二式相乘,得

$$x_A' x_B'' = \sum_{i=0}^{l+l'} f_i(l'(\bar{P}\bar{A})_x (\bar{P}\bar{B})_x) x_P^i \quad (10.6-7)$$

考虑到(10.6-4)和(10.6-6)式,上式中

$$f_i(l'(\bar{P}\bar{A})_x (\bar{P}\bar{B})_x) = \sum_{\substack{\lambda=0 \\ (\lambda+\mu=i)}}^l \sum_{\mu=0}^{l'} \binom{l}{\lambda} \binom{l'}{\mu} (\bar{P}\bar{A})_x^{l-\lambda} (\bar{P}\bar{B})_x^{l'-\mu}$$

式中和号的指标 λ 和 μ 需服从关系式 $(\lambda + \mu = i)$ 。

有了这些关系之后,就可得到

$$I_x = \sum_{i=0}^{l+l'} f_i(l'(\bar{P}\bar{A})_x (\bar{P}\bar{B})_x) \int_{-\infty}^{\infty} x_P^i \exp[-(a+b)x_P^2] dx_P$$

根据(10.3-7)式,当 $i =$ 偶数时,上式积分才不等于零。故有

$$I_x = \sum_{i=0}^{\left[\frac{l+l'}{2}\right]} f_{2i}(l'(\bar{P}\bar{A})_x (\bar{P}\bar{B})_x) (a+b)^{-(i+\frac{1}{2})} \Gamma\left(i + \frac{1}{2}\right)$$

由(10.3-11)式,上式可写为

$$I_x = \sqrt{\frac{\pi}{a+b}} \sum_{i=0}^{\left[\frac{l+l'}{2}\right]} f_{2i}(l'(\bar{P}\bar{A})_x (\bar{P}\bar{B})_x) \frac{(2i-1)!!}{[2(a+b)]^i} \quad (10.6-8)$$

同理

$$I_y = \sqrt{\frac{\pi}{a+b}} \sum_{j=0}^{\left[\frac{m+m'}{2}\right]} f_{2j}(mm'(\bar{P}\bar{A})_y (\bar{P}\bar{B})_y) \frac{(2j-1)!!}{[2(a+b)]^j} \quad (10.6-9)$$

$$I_z = \sqrt{\frac{\pi}{a+b}} \sum_{k=0}^{\left[\frac{n+n'}{2}\right]} f_{2k}(nn'(\bar{P}\bar{A})_z (\bar{P}\bar{B})_z) \frac{(2k-1)!!}{[2(a+b)]^k} \quad (10.6-10)$$

下面列出几个特殊的重叠积分,请读者当作习题用上述一般公式或特殊方法证明其结果。

- (1) $\langle x_A a r_A | b r_B \rangle$
- (2) $\langle x_A a r_A | x_B b r_B \rangle$

- (3) $\langle x_A^2 ar_A | br_B \rangle$
- (4) $\langle ar_A | x_B^2 br_B \rangle$
- (5) $\langle ar_A | x_B^3 br_B \rangle$
- (6) $\langle ar_A | x_B y_B^2 br_B \rangle$
- (7) $\langle ar_A | x_B z_B^2 br_B \rangle$

3. 归一化 GTO 的重叠积分

归一化 Gauss 函数的重叠积分与上述的一样，只是多了一个归一化常数 N ，其结果是两个全同的归一化 Gauss 函数的重叠积分值是 1。现举例表明

$$\langle \chi_{1s}(ar_A) | \chi_{1s}(br_B) \rangle = \left(\frac{2\sqrt{ab}}{a+b} \right)^{\frac{3}{2}} K$$

其中

$$K = \exp \left(-\frac{ab}{a+b} \overline{AB}^2 \right)$$

这是不同中心 (A 和 B) 不同指数 (a 和 b) 的 $1s$ 型归一化 Gauss 函数重叠积分，其值不等于 1。但当 $A = B$ ， $a = b$ 时，即两个中心合而为一，两个指数相同时，有

$$\overline{AB} = 0, \quad K = 1, \quad \frac{2\sqrt{ab}}{a+b} = 1$$

故上式重叠积分成为

$$\langle \chi_{1s}(ar_A) | \chi_{1s}(ar_A) \rangle = 1$$

再如

$$\begin{aligned} & \langle \chi_{1s}(ar_A) | \chi_{2p_x}(br_B) \rangle \\ &= \left(\frac{2a}{\pi} \right)^{3/4} \left(\frac{128b^5}{\pi^3} \right)^{1/4} \langle ar_A | x_B br_B \rangle \\ &= \left(\frac{2a}{\pi} \right)^{3/4} \left(\frac{128b^5}{\pi^3} \right)^{1/4} (\overline{PB})_x \left(\frac{\pi}{a+b} \right)^{3/2} K \\ &= 4\sqrt{2} \left[\frac{a^3 b^5}{(a+b)^6} \right]^{1/4} \frac{a}{a+b} (\overline{AB})_x K \\ &= 4\sqrt{2} (a^3 b^5)^{1/4} (a+b)^{-5/2} (\overline{AB})_x K \end{aligned} \quad (10.6-11)$$

$$\begin{aligned}
& \langle \chi_{2p_x}(ar_A) | \chi_{2p_x}(br_B) \rangle \\
&= \left(\frac{128a^5}{\pi^3} \right)^{1/4} \left(\frac{128b^5}{\pi^3} \right)^{1/4} \langle x_A ar_A | x_B br_B \rangle \\
&= \left(\frac{128(ab)^{5/2}}{\pi^3} \right)^{1/2} \left(\frac{\pi}{a+b} \right)^{3/2} \left[\frac{1}{2(a+b)} + (\overline{PA})_x (\overline{PB})_x \right] K
\end{aligned}
\tag{10.6-12}$$

当 $a = b$, $A = B$ 时, 上式为

$$\langle \chi_{2p_x}(ar_A) | \chi_{2p_x}(ar_A) \rangle = 1$$

§ 10.7 动能积分

动能积分中涉及到算符 $-\frac{1}{2} \nabla^2$, 即涉及到 Gauss 函数的微商公式, 所以在讨论动能积分之前先给出 Gauss 函数的微商公式.

1. GTO 的微商

一级微商

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial x_A} |aAlmn\rangle &= \frac{\partial}{\partial x_A} \{x_A^l y_A^m z_A^n \exp[-a(x_A^2 + y_A^2 + z_A^2)]\} \\
&= (lx_A^{-1} - 2ax_A) |aAlmn\rangle
\end{aligned}
\tag{10.7-1}$$

二级微商

$$\begin{aligned}
\frac{\partial^2}{\partial x_A^2} |aAlmn\rangle &= \frac{\partial}{\partial x_A} [(lx_A^{-1} - 2ax_A) |aAlmn\rangle] \\
&= [l(l-1)x_A^{-2} - 2a(2l+1) + 4a^2 x_A^2] |aAlmn\rangle
\end{aligned}
\tag{10.7-2}$$

只要将上二式中的 x_A 代之以 y_A 和 z_A , 相应的 l 代之以 m 和 n , 就可得到

$$\frac{\partial}{\partial y_A}, \quad \frac{\partial^2}{\partial y_A^2} \quad \text{和} \quad \frac{\partial}{\partial z_A}, \quad \frac{\partial^2}{\partial z_A^2}$$

的表示式.

2. 动能积分公式

(1) 定义符号

如果

$$\langle 0|0\rangle \equiv \langle aAl_1m_1n_1, bBl_2m_2n_2\rangle \quad (10.7-3)$$

则

$\langle +n|0\rangle_x$ 表示 l_1 增加 n 的积分

$\langle +n|0\rangle_y$ 表示 m_1 增加 n 的积分

$\langle +n|0\rangle_z$ 表示 n_1 增加 n 的积分

$\langle 0|+n\rangle_x$ 表示 l_2 增加 n 的积分

$\langle 0|+n\rangle_y$ 表示 m_2 增加 n 的积分

$\langle 0|+n\rangle_z$ 表示 n_2 增加 n 的积分

$\langle +m|+n\rangle_x$ 表示 l_1 和 l_2 分别增加 m 和 n 的积分

$\langle -m|-n\rangle_x$ 表示 l_1 和 l_2 分别减少 m 和 n 的积分。若 m 和 n 使 l_1 和 l_2 成为负值,则积分为零。

(2) 动能积分

$$\begin{aligned} \text{动能} &= \left\langle aAl_1m_1n_1 \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| bBl_2m_2n_2 \right\rangle \\ &= -\frac{1}{2} \left\langle aAl_1m_1n_1 \left| \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right| bBl_2m_2n_2 \right\rangle \\ &\equiv I_x + I_y + I_z \end{aligned} \quad (10.7-4)$$

其中

$$I_x \equiv -\frac{1}{2} \left\langle aAl_1m_1n_1 \left| \frac{\partial^2}{\partial x^2} \right| bBl_2m_2n_2 \right\rangle$$

利用 (10.7-2) 式,上式可写成

$$\begin{aligned} I_x &\equiv -\frac{1}{2} l_2(l_2-1)\langle 0|-2\rangle_x + b(2l_2+1)\langle 0|0\rangle \\ &\quad - 2b^2\langle 0|+2\rangle_x \end{aligned} \quad (10.7-5)$$

同样

$$\begin{aligned} I_y &\equiv -\frac{1}{2} m_2(m_2-1)\langle 0|-2\rangle_y + b(2m_2+1)\langle 0|0\rangle \\ &\quad - 2b^2\langle 0|+2\rangle_y \end{aligned} \quad (10.7-6)$$

$$I_z \equiv -\frac{1}{2} n_2(n_2-1)\langle 0|-2\rangle_z + b(2n_2+1)\langle 0|0\rangle$$

$$-2b^2\langle 0|+2\rangle_z \quad (10.7-7)$$

3. 动能积分特例

$$\text{求 } \left\langle aA \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| bB \right\rangle = I_x + I_y + I_z \quad (10.7-8)$$

解 这是 $1s$ 型函数, $l_1 = m_1 = n_1 = l_2 = m_2 = n_2 = 0$, 由 (10.7-4) — (10.7-7) 式有

$$I_x = b\langle 0|0\rangle - 2b^2\langle 0|+2\rangle_x$$

对其中第二项运用习题 6(4), 上式简化为

$$\begin{aligned} I_x &= \left[b - 2b^2 \left(\frac{1}{2(a+b)} + (\overline{PB})_x^2 \right) \right] \langle aA|bB \rangle \\ &= \left[\frac{ab}{a+b} - 2b^2 (\overline{PB})_x^2 \right] \langle aA|bB \rangle \end{aligned}$$

同样

$$\begin{aligned} I_y &= \left[\frac{ab}{a+b} - 2b^2 (\overline{PB})_y^2 \right] \langle aA|bB \rangle \\ I_z &= \left[\frac{ab}{a+b} - 2b^2 (\overline{PB})_z^2 \right] \langle aA|bB \rangle \end{aligned}$$

代入 (10.7-8) 式, 得

$$\begin{aligned} \left\langle aA \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| bB \right\rangle &= \left[\frac{3ab}{a+b} - 2b^2 \frac{a^2}{(a+b)^2} \overline{AB}^2 \right] \langle aA|bB \rangle \\ &= \frac{ab}{a+b} \left[3 - \frac{2ab}{a+b} \overline{AB}^2 \right] \left(\frac{\pi}{a+b} \right)^{3/2} K \end{aligned} \quad (10.7-9)$$

§ 10.8 不完全 Γ 函数 $F_m(w)$

为了以后计算电子-核吸引能以及电子间的排斥能, 我们首先需要引入不完全 Γ 函数及有关特性.

1. 定义

定义下面的函数为不完全 Γ 函数

$$F_m(w) = \int_0^1 \exp(-Wt^2) t^{2m} dt \quad (10.8-1)$$

其中 W 是大于等于零的实数, m 为大于等于零的正整数. 此函数在 W 选定以后, m 越大 F 越小. 当 $W = 0$ 时

$$F_m(0) = (2m + 1)^{-1} \quad (10.8-2)$$

2. 递推关系

令

$$u = \exp(-wt^2), \quad dv = t^{2m} dt$$

对 (10.8-1) 式进行分部积分

$$\begin{aligned} F_m(w) &= \left[\exp(-wt^2) \frac{t^{2m+1}}{2m+1} \right]_0^1 \\ &\quad + \frac{2w}{2m+1} \int_0^1 t^{2m+2} \exp(-wt^2) dt \end{aligned}$$

即

$$F_m(w) = \frac{1}{2m+1} [\exp(-w) + 2w F_{m+1}(w)] \quad (10.8-3)$$

这就是递推公式. 上式也可写成

$$F_{m+1}(w) = \frac{1}{2w} [(2m+1)F_m(w) - \exp(-w)] \quad (10.8-4)$$

递推趋势是

$$F_m(w) > F_{m+1}(w) > F_{m+2}(w) \cdots > F_{m+j}(w) \cong 0$$

若将 $F_{m+j} = 0$, 并要求误差 $< 10^{-9}$, 通过数值试验, j 可由下式定出

$$j = 8 + \frac{m}{2} + 2w$$

由此可求出一系列 F_m 的近似值.

例 求 $F_2(1) = \int_0^1 \exp(-t^2) t^4 dt$

解 $w = 1, m = 2, j = 8 + \frac{m}{2} + 2w = 8 + 1 + 2 = 11$

表10.8-1 $F_m^*(\omega)$ 值表 $a_i = (2m+1)^{-1/2} \varepsilon^{(m+1)/2}$

	F_0	F_1	F_2
a_1	0.21327 13024 31420	0.29519 59947 16045 $\times 10^{-1}$	-0.57576 34886 35418 $\times 10^{-2}$
a_2	0.62934 44602 55614 $\times 10^{-1}$	0.12879 09854 65415 $\times 10^{-1}$	0.73147 49733 33076 $\times 10^{-2}$
a_3	0.76983 80377 56759 $\times 10^{-2}$	0.99816 54995 53218 $\times 10^{-3}$	0.25127 61494 43393 $\times 10^{-3}$
a_4	0.75843 31971 27160 $\times 10^{-3}$	0.97092 79832 76419 $\times 10^{-4}$	0.26433 62445 59094 $\times 10^{-4}$
a_5	0.56469 11976 33667 $\times 10^{-4}$	0.49383 98470 29699 $\times 10^{-5}$...
b_1	0.87993 78016 60182	0.46140 31945 79124	0.27475 41547 12841
b_2	0.33845 03684 70103	0.10849 41643 72449	0.42536 48303 53043 $\times 10^{-1}$
b_3	0.73852 29532 99624 $\times 10^{-1}$	0.17146 29348 45042 $\times 10^{-1}$	0.49390 27909 55943 $\times 10^{-2}$
b_4	0.10143 15534 02629 $\times 10^{-1}$	0.19691 86578 45508 $\times 10^{-2}$	0.43725 15009 27601 $\times 10^{-3}$
b_5	0.95552 88429 75585 $\times 10^{-3}$	0.16013 88632 65254 $\times 10^{-3}$	0.28801 46623 93081 $\times 10^{-4}$
b_6	0.72026 65203 92572 $\times 10^{-4}$	0.85770 87130 07233 $\times 10^{-5}$...
最大误差	2.47×10^{-9}	7.67×10^{-10}	9.48×10^{-9}
ε_{\max}	16.3578	17.4646	15.2368
a_1	-0.29011 04304 24666 $\times 10^{-1}$	-0.45269 31111 79624 $\times 10^{-1}$	-0.56614 32593 16101 $\times 10^{-1}$
a_2	0.56188 43707 81462 $\times 10^{-2}$	0.49007 00628 99003 $\times 10^{-2}$	0.45591 68945 77203 $\times 10^{-2}$
a_3	0.30162 82673 82713 $\times 10^{-4}$	-0.56178 97199 79307 $\times 10^{-4}$	-0.89415 27213 95639 $\times 10^{-4}$
a_4	0.11067 10353 61856 $\times 10^{-4}$	0.55081 46269 51998 $\times 10^{-5}$	0.32809 67323 08082 $\times 10^{-5}$
b_1	0.17163 76082 42892	0.10805 19899 37231	0.66293 29584 71386 $\times 10^{-1}$
b_2	0.18757 14172 56877 $\times 10^{-1}$	0.85592 49434 30755 $\times 10^{-2}$	0.38572 44438 72493 $\times 10^{-2}$
b_3	0.17853 68296 75118 $\times 10^{-2}$	0.72496 85713 89473 $\times 10^{-3}$	0.32716 76598 11839 $\times 10^{-3}$
b_4	0.13736 07781 30936 $\times 10^{-3}$	0.50233 82231 56067 $\times 10^{-4}$	0.21043 04376 82548 $\times 10^{-4}$
b_5	0.79191 52068 83054 $\times 10^{-3}$	0.24910 78373 99141 $\times 10^{-5}$	0.88356 29350 89333 $\times 10^{-6}$
最大误差	3.95×10^{-9}	1.69×10^{-9}	7.56×10^{-9}
ε_{\max}	16.0419	16.8955	17.7822
a_1	-0.50324 91675 34352 $\times 10^{-1}$	-0.54820 10626 15785 $\times 10^{-1}$	-0.58161 80060 78160 $\times 10^{-1}$
a_2	0.27315 56254 30953 $\times 10^{-2}$	0.25309 99082 33175 $\times 10^{-2}$	0.23852 55290 84601 $\times 10^{-2}$

a_9	-0.31073	36248	19100×10^{-4}	-0.33358	94694	27863×10^{-4}	-0.32998	90203	17093×10^{-4}
b_1	0.58660	93280	33371×10^{-4}	0.38987	31287	79298×10^{-4}	0.24092	92826	66615×10^{-4}
b_2	0.19404	46914	97128×10^{-4}	0.56989	08608	32729×10^{-4}	-0.20267	76474	99956×10^{-4}
b_3	0.10944	27425	02192×10^{-4}	0.42218	71293	33708×10^{-4}	0.11982	06759	74460×10^{-4}
b_4	0.61340	62364	01726×10^{-4}	0.28601	00591	44633×10^{-4}	0.14576	20869	04409×10^{-4}
最大误差	6.73×10^{-9}			3.11×10^{-9}			1.43×10^{-9}		
σ_{\max}	15.8077			16.5903			17.3336		
a_1	-0.33484	39939	01400×10^{-4}	-0.33529	21718	05959×10^{-4}	-0.33266	97757	70348×10^{-4}
a_2	0.84663	74941	47059×10^{-4}	0.74916	89579	90503×10^{-4}	0.66872	04896	02687×10^{-4}
b_1	0.49587	56069	44471×10^{-4}	0.42149	29320	21683×10^{-4}	0.36305	76852	89467×10^{-4}
b_2	0.94664	23023	40943×10^{-4}	0.58284	09853	60327×10^{-4}	0.34564	61009	84643×10^{-4}
b_3	0.10836	77722	49790×10^{-4}	0.23767	67905	77455×10^{-4}	-0.19087	23303	73450×10^{-4}
最大误差	1.08×10^{-8}			4.22×10^{-9}			1.72×10^{-9}		
σ_{\max}	15.6602			16.5258			17.5395		
a_1	-0.32621	19661	10798×10^{-4}	-0.31775	43680	14894×10^{-4}	-0.30875	58547	48829×10^{-4}
a_2	0.59870	51754	67956×10^{-4}	0.53767	85959	33584×10^{-4}	0.48504	64519	60769×10^{-4}
b_1	0.31868	00482	77695×10^{-4}	0.28403	60270	81815×10^{-4}	0.25569	46254	34059×10^{-4}
b_2	0.20241	96623	47765×10^{-4}	0.11367	34206	62576×10^{-4}	0.54201	01920	55080×10^{-4}
b_3	-0.36209	51738	37973×10^{-4}	-0.41607	68105	52774×10^{-4}	-0.42475	94985	27876×10^{-4}
最大误差	7.20×10^{-10}			2.67×10^{-10}			2.22×10^{-10}		
σ_{\max}	18.5783			19.6511			20.7839		
a_1	-0.30014	38066	71997×10^{-4}	-0.28834	64179	91609×10^{-4}	-0.30875	58547	48829×10^{-4}
a_2	0.43998	30324	27912×10^{-4}	0.39716	17963	18408×10^{-4}	0.48504	64519	60769×10^{-4}
b_1	0.23147	88786	74366×10^{-4}	0.21502	19331	20724×10^{-4}	0.25569	46254	34059×10^{-4}
b_2	0.10554	65815	96674×10^{-4}	-0.12859	24574	53950×10^{-4}	0.54201	01920	55080×10^{-4}
b_3	-0.41893	29570	34726×10^{-4}	-0.36212	06516	88135×10^{-4}	-0.42475	94985	27876×10^{-4}
最大误差	1.92×10^{-9}			3.07×10^{-10}			2.22×10^{-10}		
σ_{\max}	21.9958			20.9225			20.7839		

$$F_{m+i}(1) = F_{2+i}(1) = F_{13}(1) = 0$$

由递推公式 (10.8-3)

$$F_{12}(1) = \frac{1}{2 \cdot 12 + 1} [e^{-1} + 2F_{13}(1)] = \frac{1}{25} e^{-1}$$

类推下去

$$F_{11}(1) = \frac{1}{2 \cdot 11 + 1} [e^{-1} + 2F_{12}(1)] = \frac{1}{23} (e^{-1} + 2F_{12}(1))$$

$$F_{10}(1) = \frac{1}{21} (e^{-1} + 2F_{11}(1))$$

\vdots

$$F_2(1) = \frac{1}{5} (e^{-1} + 2F_3(1))$$

3. $F_m(w)$ 的幂级数形式

多次重复递推公式 (10.8-3) 可得到 $F_m(w)$ 的幂级数形式

$$\begin{aligned} F_m(w) &= \frac{\exp(-w)}{(2m+1)} + \frac{2w}{(2m+1)} F_{m+1}(w) \\ &= \frac{\exp(-w)}{(2m+1)} + \frac{2w}{(2m+1)} \left[\frac{\exp(-w)}{2(m+1)+1} \right. \\ &\quad \left. + \frac{2w}{2(m+1)+1} F_{m+2}(w) \right] \\ &= \frac{\exp(-w)}{2m+1} + \frac{\exp(-w)2w}{(2m+1)(2(m+1)+1)} \\ &\quad + \frac{(2w)^2}{(2m+1)(2(m+1)+1)} F_{m+2}(w) \end{aligned}$$

不断做下去,就可得到级数形式

$$F_m(w) = e^{-w} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(2m-1)!!(2w)^i}{(2m+2i+1)!!} \quad (10.8-5)$$

4. $F_m(w)$ 的 Padé 近似表示式

凡是用两个多项式之商来表示某一函数,叫做 Padé 近似表

示式, $F_m(w)$ 的 Padé 近似表示式为

$$F(w)_m^* = \left[\frac{a_0 + a_1 w + a_2 w^2 + \cdots + a_n w^n}{1 + b_1 w + b_2 w^2 + \cdots + b_{n+1} w^{n+1}} \right]^{m+\frac{1}{2}} \quad (0 \leq w \leq w_{\max}) \quad (10.8-6)$$

$$F_m(w) \cong [(2m-1)!! / (2w)^{m+\frac{1}{2}}] (\pi/2)^{\frac{1}{2}} \quad (w > w_{\max}) \quad (10.8-7)$$

Schaad^[5] 用 Padé 近似理论求系数 a_i 和 b_i , 见表 10.8-1, 其中 $a_0 = (2m+1)^{-[2/(2m+1)]}$, 由表中可知误差不大于 10^{-8} .

国外通用的从头计算程序如 Gauss-70, Gauss-76 和 Polyatom Version-II 等一般采用 (10.8-5) 式来计算 $F_m(w)$. 国内第一次自编了自洽场分子轨道通用从头计算程序^[6-9], 其中就采用 (10.8-6) 和 (10.8-7) 式计算 $F_m(w)$, 可以节省计算时间约五倍.

5. $F_m(w)$ 的微分公式

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial w} F_m(w) &= \int_0^1 t^{2m} \frac{\partial}{\partial w} \exp(-wt^2) dt \\ &= - \int_0^1 t^{2(m+1)} \exp(-wt^2) dt \\ &= -F_{m+1}(w) \end{aligned}$$

§ 10.9 1s 型电子-核吸引能积分

这里只以 1s 型未归一化 Gauss 函数为例来阐明电子-核吸引能积分计算方法, 其普遍情况见 § 10.11. 电子-核吸引能积分由下式表示

$$\begin{aligned} \left\langle ar_A \left| \frac{1}{r_C} \right| br_B \right\rangle &\equiv \int \exp(-ar_A^2 - br_B^2) \frac{1}{r_C} d\tau \\ &= K \int \exp[-(a+b)r_p^2] \frac{1}{r_C} d\tau \quad (10.9-1) \end{aligned}$$

式中 r_C 是电子到某一中心 C 的距离.

这个积分的复杂性来自 $\frac{1}{r_C}$, 故先对它进行处理. 用 Laplace

变换可以将 $\frac{1}{r_C}$ 变换成含有 Gauss 函数积分的形式

$$\frac{1}{r_C} = \pi^{-\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} \exp(-sr_C^2) s^{-\frac{1}{2}} ds \quad (10.9-2)$$

证明: 令 $u = sr_C^2$, $s = ur_C^{-2}$

则

$$s^{-\frac{1}{2}} ds = u^{-\frac{1}{2}} r_C^{-1} du$$

代入 (10.9-2) 式, 得

$$\begin{aligned} \frac{1}{r_C} &= \pi^{-\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} r_C^{-1} \exp(-u) u^{-\frac{1}{2}} du \\ &= \pi^{-\frac{1}{2}} \frac{1}{r_C} \int_0^{\infty} \exp(-u) u^{-\frac{1}{2}} du = \pi^{-\frac{1}{2}} \frac{1}{r_C} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \\ &= \pi^{-\frac{1}{2}} \frac{1}{r_C} \sqrt{\pi} \\ &= \frac{1}{r_C} \end{aligned} \quad (10.9-3)$$

(证毕)

将 (10.9-2) 式代入 (10.9-1) 式, 得

$$\left\langle ar_A \left| \frac{1}{r_C} \right| br_B \right\rangle = K\pi^{-\frac{1}{2}} \iint \exp[-(a+b)r_P^2] \exp(-sr_C^2) s^{-\frac{1}{2}} ds d\tau \quad (10.9-4)$$

为了解决对 r 的积分, 需要对 $P-C$ 两中心再利用乘积定理

$$\begin{aligned} &\exp[-(a+b)r_P^2] \exp(-sr_C^2) \\ &= \exp\left[-\frac{(a+b)s}{a+b+s} \overline{PC}^2\right] \exp[-(a+b+s)r_D^2] \end{aligned} \quad (10.9-5)$$

式中 D 点在 $P-C$ 两点的连线上, 即

$$\mathbf{r}_D = \frac{a+b}{a+b+s} \mathbf{r}_P + \frac{s}{a+b+s} \mathbf{r}_C \quad (10.9-6)$$

将 (10.9-5) 式代入 (10.9-4) 式, 得

$$\left\langle ar_A \left| \frac{1}{r_C} \right| br_B \right\rangle$$

$$= K\pi^{-\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{(a+b)s}{a+b+s} \bar{P}\bar{C}\right] s^{-\frac{1}{2}} ds \\ \times \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-(a+b+s)r_B^2) d\tau \quad (10.9-7)$$

对上式右边第二个积分, 将 (10.3-13) 式推广到三维情况, 有

$$\int \exp(-ar^2) d\tau = \iiint_{-\infty}^{\infty} \exp[-a(x^2 + y^2 + z^2)] dx dy dz \\ = \pi^{\frac{3}{2}} a^{-\frac{3}{2}} \quad (10.9-8)$$

于是 (10.9-7) 式的第二个积分为

$$\int \exp[-(a+b+s)r_B^2] d\tau = \pi^{\frac{3}{2}} (a+b+s)^{-\frac{3}{2}} \quad (10.9-9)$$

代入 (10.9-7) 式, 得

$$\left\langle ar_A \left| \frac{1}{r_C} \right| br_B \right\rangle \\ = K\pi \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{(a+b)s}{a+b+s} \bar{P}\bar{C}\right) s^{-\frac{1}{2}} (a+b+s)^{-\frac{3}{2}} ds \quad (10.9-10)$$

至此, 只解决三中心积分问题, 还要解决对 s 的积分. 下面可看到这将导致上节叙述的 $F_m(w)$ 函数.

令

$$t^2 = \frac{s}{a+b+s}, \quad t^2(a+b+s) = s$$

对上式两边微分, 得

$$2t(a+b+s)dt + t^2ds = ds$$

即

$$(1-t^2)ds = 2t(a+b+s)dt = 2\sqrt{\frac{s}{a+b+s}}(a+b+s)dt$$

故

$$ds = \frac{2s^{\frac{1}{2}}(a+b+s)^{\frac{1}{2}}}{\frac{a+b}{a+b+s}} dt = \frac{2}{a+b} s^{\frac{1}{2}}(a+b+s)^{\frac{3}{2}} dt$$

代入 (10.9-10) 式, 得

$$\left\langle ar_A \left| \frac{1}{r_C} \right| br_B \right\rangle = K - \frac{2\pi}{a+b} \int_0^1 \exp[-(a+b)\overline{PC}t^2] dt$$

由 $F_m(w)$ 函数定义 (10.8-1) 式, 上式即为

$$\left\langle ar_A \left| \frac{1}{r_C} \right| br_B \right\rangle = K \frac{2\pi}{a+b} F_0((a+b)\overline{PC}^2) \quad (10.9-11)$$

F_0 问题已解决, 从而 $1s$ 型三中心电子-核吸引能积分最后获得解决.

§ 10.10 $1s$ 型电子排斥能积分

设图 10.10-1 中的 A, B, C 和 D 是四个核所在点, 1 和 2 为电子. 这里也只讨论 $1s$ 型的电子排斥能积分, 即

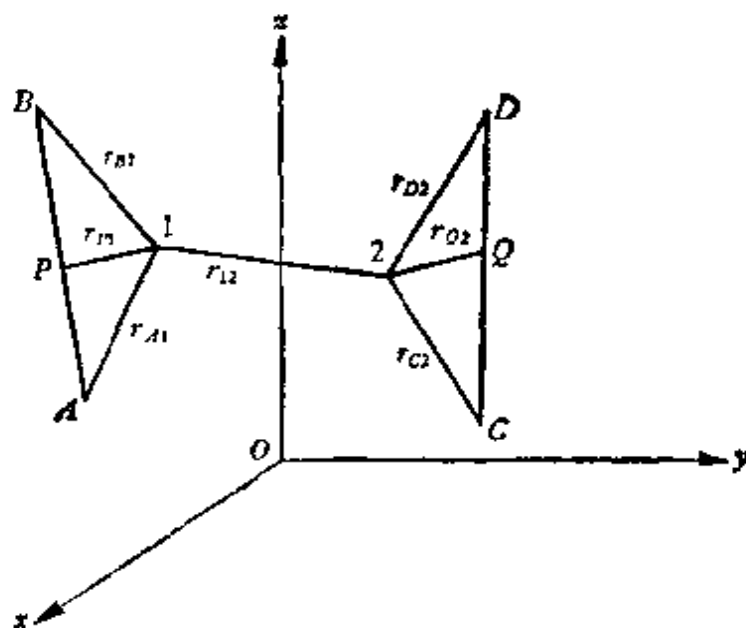


图 10.10-1

$$\begin{aligned} I &\equiv \left\langle ar_{A1} br_{B1} \left| \frac{1}{r_{12}} \right| cr_{C2} dr_{D2} \right\rangle \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ar_{A1}^2 - br_{B1}^2) \frac{1}{r_{12}} \exp(-cr_{C2}^2 - dr_{D2}^2) d\tau_1 d\tau_2 \end{aligned} \quad (10.10-1)$$

推导过程与电子-核吸引能的类似,

先利用乘积定理分别将 A 和 B 两个中心合并到 P , C 和 D 两个中心合并到 Q , 即

$$\exp(-ar_{A1}^2 - br_{B1}^2) = K_1 \exp[-(a+b)r_{P1}^2] \quad (10.10-2)$$

其中

$$K_1 = \exp\left(-\frac{ab}{a+b} \overline{AB}^2\right)$$

$$\exp(-cr_{C2}^2 - dr_{D2}^2) = K_2 \exp[-(c+d)r_{Q2}^2] \quad (10.10-3)$$

其中

$$K_2 = \exp\left(-\frac{cd}{c+d} \overline{CD}^2\right)$$

与 (10.9-2) 式类似, 有

$$\frac{1}{r_{12}} = \pi^{-\frac{1}{2}} \int_0^\infty \exp(-sr_{12}^2) s^{-\frac{1}{2}} ds \quad (10.10-4)$$

将 (10.10-2), (10.10-3) 和 (10.10-4) 式代入 (10.10-1) 式, 得

$$\begin{aligned} I &= K_1 K_2 \pi^{-\frac{1}{2}} \int_0^\infty s^{-\frac{1}{2}} \exp(-sr_{12}^2) \iint_{-\infty}^\infty \exp[-(a+b)r_{P1}^2 \\ &\quad - (c+d)r_{Q2}^2] d\tau_1 d\tau_2 ds \\ &= K_1 K_2 \pi^{-\frac{1}{2}} \int_0^\infty I_x I_y I_z s^{-\frac{1}{2}} ds \end{aligned} \quad (10.10-5)$$

其中

$$\begin{aligned} I_x &= \iint_{-\infty}^\infty \exp[-(a+b)(x_1 - P_x)^2 - (c+d)(x_2 - Q_x)^2 \\ &\quad - s(x_1 - x_2)^2] dx_1 dx_2 \end{aligned} \quad (10.10-6)$$

$$\begin{aligned} I_y &= \iint_{-\infty}^\infty \exp[-(a+b)(y_1 - P_y)^2 - (c+d)(y_2 - Q_y)^2 \\ &\quad - s(y_1 - y_2)^2] dy_1 dy_2 \end{aligned} \quad (10.10-7)$$

$$\begin{aligned} I_z &= \iint_{-\infty}^\infty \exp[-(a+b)(z_1 - P_z)^2 - (c+d)(z_2 - Q_z)^2 \\ &\quad - s(z_1 - z_2)^2] dz_1 dz_2 \end{aligned} \quad (10.10-8)$$

式中 (x_1, y_1, z_1) 是电子 1 在 xyz 坐标系中的坐标, (x_2, y_2, z_2) 是电子 2 的坐标, (P_x, P_y, P_z) 是 P 点的坐标, (Q_x, Q_y, Q_z) 是 Q 点的坐标. 所以有

$$\begin{aligned}r_{P1}^2 &= (x_1 - P_x)^2 + (y_1 - P_y)^2 + (z_1 - P_z)^2 \\r_{Q2}^2 &= (x_2 - Q_x)^2 + (y_2 - Q_y)^2 + (z_2 - Q_z)^2 \\r_{12}^2 &= (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2\end{aligned}$$

下面求 I_x , 令

$$\begin{aligned}u &= x_1 - P_x, & v &= x_2 - Q_x \\du &= dx_1, & dv &= dx_2\end{aligned}$$

则

$$\begin{aligned}(x_1 - x_2)^2 &= (u - v + P_x - Q_x)^2 \\&= (u - v + (\overline{PQ})_x)^2 \\&= u^2 + v^2 + (\overline{PQ})_x^2 + 2(\overline{PQ})_x u - 2(\overline{PQ})_x v - 2uv\end{aligned}$$

将这些代入 (10.10-6) 式, 得

$$\begin{aligned}I_x &= \exp(-s(\overline{PQ})_x^2) \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-(a+b+s)u^2 - 2(\overline{PQ})_x su] du \\&\quad \times \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-(c+d+s)v^2 + 2((\overline{PQ})_x + u)sv] dv \quad (10.10-9)\end{aligned}$$

下面先求上式第二个积分. 引用 (10.3-14) 式, 这个积分为

$$\begin{aligned}&\int_{-\infty}^{\infty} \exp[-(c+d+s)v^2 + 2((\overline{PQ})_x + u)sv] dv \\&= \pi^{\frac{1}{2}}(c+d+s)^{-\frac{1}{2}} \exp \left[\frac{((\overline{PQ})_x + u)^2 s^2}{c+d+s} \right]\end{aligned}$$

代回 (10.10-9) 式, 得

$$\begin{aligned}I_x &= \pi^{\frac{1}{2}}(c+d+s)^{-\frac{1}{2}} \exp(-s(\overline{PQ})_x^2) \\&\quad \times \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-(a+b+s)u^2 - 2(\overline{PQ})_x su + \frac{s^2}{c+d+s} u^2 \right. \\&\quad \left. + \frac{2(\overline{PQ})_x s^2}{c+d+s} u + \frac{(\overline{PQ})_x^2 s^3}{c+d+s} \right] du \quad (10.10-10)\end{aligned}$$

其中积分仍属于 (10.3-14) 式的积分, 所以上式为

$$I_x = \pi^{\frac{1}{2}}(c+d+s)^{-\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{(\bar{P}\bar{Q})_x^2 s (c+d)}{c+d+s} \right] \\ \times \sqrt{\frac{\pi}{a}} \exp \left(\frac{b^2}{4a} \right) \quad (10.10-11)$$

其中

$$a = \frac{(a+b)(c+d) + (a+b+c+d)s}{c+d+s}$$

$$b = \frac{2(c+d)(\bar{P}\bar{Q})_x s}{c+d+s}$$

$$\frac{b^2}{4a} = \frac{(c+d)^2 s^2 (\bar{P}\bar{Q})_x^2}{(c+d+s)[(a+b)(c+d) + (a+b+c+d)s]}$$

将(10.10-10)式再整理,得

$$I_x = \pi[(a+b)(c+d) + (a+b+c+d)s]^{-\frac{1}{2}} \\ \times \exp \left[-\frac{(c+d)s(\bar{P}\bar{Q})_x^2}{c+d+s} \right] \\ \times \exp \left[\frac{(c+d)^2 s^2 (\bar{P}\bar{Q})_x^2}{(c+d+s)[(a+b)(c+d) + (a+b+c+d)s]} \right] \quad (10.10-12)$$

再令

$$\beta = \frac{(a+b)(c+d)}{a+b+c+d}$$

则上式简化为

$$I_x = \pi(a+b+c+d)^{-\frac{1}{2}}(\beta+s)^{-\frac{1}{2}} \exp[-\beta(\bar{P}\bar{Q})_x^2 s / (\beta+s)]$$

同样

$$I_y = \pi(a+b+c+d)^{-\frac{1}{2}}(\beta+s)^{-\frac{1}{2}} \exp[-\beta(\bar{P}\bar{Q})_y^2 s / (\beta+s)]$$

$$I_z = \pi(a+b+c+d)^{-\frac{1}{2}}(\beta+s)^{-\frac{1}{2}} \exp[-\beta(\bar{P}\bar{Q})_z^2 s / (\beta+s)]$$

三者之积为

$$I_x I_y I_z = \pi^3(a+b+c+d)^{-\frac{3}{2}}(\beta+s)^{-\frac{3}{2}} \exp[-\beta(\bar{P}\bar{Q})^2 s / (\beta+s)]$$

代入(10.10-5)式,得

$$I = K_1 K_2 \pi^{\frac{1}{2}} (a+b+c+d)^{-\frac{3}{2}} \times \int_0^\infty s^{-\frac{1}{2}} (\beta+s)^{-\frac{3}{2}} \exp \left[-\frac{\beta(\overline{PQ})^2 s}{\beta+s} \right] ds \quad (10.10-13)$$

现在要解对 s 的积分, 令

$$t^2 = \frac{s}{\beta+s}$$

则

$$ds = 2s^{\frac{1}{2}}(\beta+s)^{\frac{3}{2}}\beta^{-1}dt$$

代入 (10.10-13) 式, 得

$$I = 2K_1 K_2 \pi^{\frac{1}{2}} (a+b+c+d)^{-\frac{3}{2}} \beta^{-1} \int_0^1 \exp[-\beta(\overline{PQ})^2 t^2] dt \quad (10.10-14)$$

此式的积分部分就是 $\Gamma_m(w)$ 函数, 故上式为

$$I = \frac{2K_1 K_2 \pi^{\frac{1}{2}}}{(a+b)(c+d)(a+b+c+d)^{\frac{1}{2}}} F_0(\beta(\overline{PQ})^2)$$

其中令

$$w = \beta(\overline{PQ})^2$$

将 K_1 , K_2 和 β 代入上式, 得

$$I = \frac{2\pi^{\frac{1}{2}}}{(a+b)(c+d)\sqrt{a+b+c+d}} \exp \left[-\frac{ab}{a+b} (\overline{AB})^2 - \frac{cd}{c+d} (\overline{CD})^2 \right] F_0 \left[\frac{(\overline{PQ})^2 (a+b)(c+d)}{a+b+c+d} \right] \quad (10.10-15)$$

这就是最后的 $1s$ 型电子排斥积分。不完全 Γ 函数 F_0 也可以计算, 其中

$$(\overline{PQ})^2 = (P_x - Q_x)^2 + (P_y - Q_y)^2 + (P_z - Q_z)^2$$

$$P_x = \frac{aA_x + bB_x}{a+b}, \quad Q_x = \frac{cC_x + dD_x}{c+d}$$

$$P_y = \frac{aA_y + bB_y}{a+b}, \quad Q_y = \frac{cC_y + dD_y}{c+d}$$

$$P_z = \frac{aA_z + bB_z}{a+b}, \quad Q_z = \frac{cC_z + dD_z}{c+d}$$

§ 10.11 广义 GTO 的势能积分

上两节我们只对 $1s$ 型 GTO 作了势能积分计算, 这里要对广义的 GTO 势能积分进行计算才能完全满足分子能量的各种积分计算的要求.

1. 广义 GTO 的递推公式

广义 GTO 为

$$G(a, A, l, m, n) \equiv x_A^l y_A^m z_A^n \exp(-ar_A^2)$$

其中 A 为定点, (x, y, z) 为动点

$$x_A = x - A_x$$

$$y_A = y - A_y$$

$$z_A = z - A_z$$

$$r_A^2 = x_A^2 + y_A^2 + z_A^2 = (x - A_x)^2 + (y - A_y)^2 + (z - A_z)^2$$

现在将 G 对 A_x 求微商

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial A_x} G(a, A, l, m, n) \\ &= \frac{\partial}{\partial A_x} \left\{ (x - A_x)^l y_A^m z_A^n \exp[-a(x - A_x)^2 - ay_A^2 - az_A^2] \right\} \\ &= -lG(a, A, l-1, m, n) + 2aG(a, A, l+1, m, n) \end{aligned} \quad (10.11-1)$$

即

$$\begin{aligned} & G(a, A, l+1, m, n) \\ &= \frac{1}{2a} \left[\frac{\partial}{\partial A_x} G(a, A, l, m, n) + lG(a, A, l-1, m, n) \right] \end{aligned} \quad (10.11-2)$$

这就是 $l, (l+1), (l-1)$ 的 GTO 之间的递推公式. 同理, $m, (m+1), (m-1)$ 以及 $n, (n+1), (n-1)$ 的递推公式为

$$\begin{aligned} & G(a, A, l, m+1, n) \\ &= \frac{1}{2a} \left[\frac{\partial}{\partial A_y} G(a, A, l, m, n) + mG(a, A, l, m-1, n) \right] \end{aligned} \quad (10.11-3)$$

$$\begin{aligned}
 & G(a, A, l, m, n+1) \\
 &= \frac{1}{2a} \left[\frac{\partial}{\partial A_z} G(a, A, l, m, n) + n G(a, A, l, m, n-1) \right]
 \end{aligned}
 \tag{10.11-4}$$

例 要从 $G(a, A, 0, 0, 0)$ 求得 $G(a, A, 1, 0, 0)$, $G(a, A, 0, 1, 0)$ 和 $G(a, A, 0, 0, 1)$

解 由 (10.11-1) 式

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial A_x} G(a, A) &= \frac{\partial}{\partial A_x} \exp[-a(x - A_x)^2 - ay_A^2 - az_A^2] \\
 &= 2a G(a, A, 1, 0, 0)
 \end{aligned}$$

故

$$G(a, A, 1, 0, 0) = \frac{1}{2a} \frac{\partial}{\partial A_x} G(a, A, 0, 0, 0)$$

同理

$$G(a, A, 0, 1, 0) = \frac{1}{2a} \frac{\partial}{\partial A_y} G(a, A, 0, 0, 0)$$

$$G(a, A, 0, 0, 1) = \frac{1}{2a} \frac{\partial}{\partial A_z} G(a, A, 0, 0, 0)$$

有了上述的递推公式,就可在上两节 $1s$ 型势能积分的基础上求得广义 GTO 的势能积分.

2. 电子-核吸引能积分

例如,可求

$$\begin{aligned}
 I &= \left\langle aA100 \left| \frac{1}{r_c} \right| bB000 \right\rangle \\
 &\equiv \int G(a, A, 1, 0, 0) \frac{1}{r_c} G(b, B, 0, 0, 0) d\tau \\
 &= \frac{1}{2a} \int \frac{\partial}{\partial A_x} G(a, A, 0, 0, 0) \frac{1}{r_c} G(b, B, 0, 0, 0) d\tau \\
 &= \frac{1}{2a} \frac{\partial}{\partial A_x} \int G(a, A, 0, 0, 0) \frac{1}{r_c} G(b, B, 0, 0, 0) d\tau
 \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2a} \frac{\partial}{\partial A_x} \left\langle aA \left| \frac{1}{r_C} \right| bB \right\rangle \quad (10.11-5)$$

此式告诉我们,只要右端的 $1s$ 势能积分一经求出,就可计算出高阶 GTO 的势能积分. 由 (10.9-11) 式可知,上式右边为

$$I = \frac{1}{2a} \frac{\partial}{\partial A_x} \left[K \frac{2\pi}{a+b} F_0((a+b)\overline{PC}^2) \right] \quad (10.11-6)$$

其中

$$\overline{PC}^2 = (P_x - C_x)^2 + (P_y - C_y)^2 + (P_z - C_z)^2$$

$$P_x = \frac{aA_x + bB_x}{a+b}$$

利用 $F_n(w)$ 的微商公式,有

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial A_x} F_1[(a+b)\overline{PC}^2] \\ &= -F_1[(a+b)\overline{PC}^2] \frac{\partial}{\partial A_x} (a+b)\overline{PC}^2 \\ &= -F_1[(a+b)\overline{PC}^2] (a+b) 2(P_x - C_x) \left(-\frac{a}{a+b} \right) \\ &= 2aF_1[(a+b)\overline{PC}^2] (C_x - P_x) \end{aligned} \quad (10.11-7)$$

K 对 A_x 的微商是

$$\begin{aligned} \frac{\partial K}{\partial A_x} &= \frac{\partial}{\partial A_x} \exp\left(-\frac{ab}{a+b} \overline{AB}^2\right) \\ &= \exp\left(-\frac{ab}{a+b} \overline{AB}^2\right) \left[-\frac{ab}{a+b} \cdot 2(A_x - B_x) \right] \end{aligned} \quad (10.11-8)$$

将 (10.11-7) 和 (10.11-8) 式代回 (10.11-6) 式,得

$$\begin{aligned} I &= \frac{2\pi}{a+b} \exp\left(-\frac{ab}{a+b} \overline{AB}^2\right) F_1((a+b)\overline{PC}^2) (C_x - P_x) \\ &\quad - \frac{2\pi}{a(a+b)} F_0((a+b)\overline{PC}^2) \exp\left(-\frac{ab}{a+b} \overline{AB}^2\right) \\ &\quad \times \left[-\frac{2ba}{a+b} (A_x - B_x) \right] \end{aligned} \quad (10.11-9)$$

至此就完成了比 $1s$ 型高一阶的吸引能积分

$$\left\langle aA100 \left| \frac{1}{r_C} \right| bB000 \right\rangle$$

3. 电子排斥能积分

与上述完全类似可以求得高阶 GTO 的电子排斥能积分。例如,可由 $\left\langle aA, bB \left| \frac{1}{r_{12}} \right| cC, dD \right\rangle$ 求得

$$\begin{aligned} & \left\langle aA100, bB000 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| cC000, dD000 \right\rangle \\ &= \frac{1}{2a} \frac{\partial}{\partial A_x} \left\langle aA, bB \left| \frac{1}{r_{12}} \right| cC, dD \right\rangle \end{aligned}$$

具体计算这里不作了,步骤与第 2 节完全一样。

参 考 文 献

- [1] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc.*, A200, 542 (1950).
- [2] V. R. Saunders, "An Introduction to Molecular Integral Evaluation", PP347—425 in "Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics", ed. by G. H. F. Diercksen, B. T. Sutcliffe and A. Veillard, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht-Holland, 1975.
- [3] D. B. Cook, "Ab Initio Valence Calculation in Chemistry", Butterworths, 1974.
- [4] K. Ohata, H. Taketa and S. Huzinaga, *Phys. Soc. Japan*, 21, 2306 (1966).
- [5] L. J. Schaad, *J. Chem. Phys.*, 54, 1965 (1971).
- [6] 徐光宪、施廋、朱芝仙、韩玉真、邓坤杰、王德民、黎乐民, *中国科学*, (5), 574 (1981).
- [7] 王德民、邓坤杰、朱芝仙、韩玉真、施廋、吾榕之、黎乐民、徐光宪, *高等学校化学学报*, 3, 251(1982).
- [8] 韩玉真, *北京大学学报(自然科学版)*, (3), 19(1982).
- [9] 童建昌、朱芝仙、王德民, *北京大学学报(自然科学版)*, (2), 63 (1982).

习 题

1. 证明

$$\int_0^{\infty} x^{2l+1} e^{-ax^2} dx = \frac{l!}{2a^{l+1}}$$

证明

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^{2l+1} e^{-ax^2} dx = 0$$

3. 计算

$$\int_0^{\infty} x^{2l} e^{-ax^2} dx$$

4. 求 $l = m = n = 0$ 时 Gauss 函数归一化系数 N_{100} .

5. 求 $l = 1, m = n = 0$ 时 Gauss 函数归一化系数 N_{200} .

6. 计算以下几个重叠积分

$$(1) \langle x_A ar_A | br_B \rangle$$

$$(2) \langle x_A ar_A | x_B br_B \rangle$$

$$(3) \langle x_A^2 ar_A | br_B \rangle$$

$$(4) \langle ar_A | x_B^2 br_B \rangle$$

$$(5) \langle ar_A | x_B^3 br_B \rangle$$

$$(6) \langle ar_A | x_B y_B^2 br_B \rangle$$

$$(7) \langle ar_A | x_B x_B^2 br_B \rangle$$

7. 证明

$$\begin{aligned} & \left\langle ar_A \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| x_B br_B \right\rangle \\ &= \frac{ab}{(a+b)^2} \left[5a - \frac{2a^2b}{a+b} \overline{AB^2} \right] (\overline{AB})_x \langle ar_A | br_B \rangle \end{aligned}$$

8. 计算

$$\left\langle x_A ar_A \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| x_B br_B \right\rangle$$

9. 试利用表 10.2-1, 将 CH_4 分子中九个 Slater 原子轨道分别用三个 Gauss 函数展开, 即 STO-3G.

第十一章 原子结构的多重态理论

§ 11.1 全同粒子体系的交换对称性和 Pauli 原理

1. 量子力学的多体问题

前面我们已经详细讨论过单电子原子的量子理论，现在我们来讨论多电子体系的量子力学处理——量子力学的多体问题。根据量子力学原理，只要知道粒子之间的相互作用势函数，多粒子体系的运动方程就可以建立起来。对于原子和分子体系来说，电子之间、原子核之间以及电子-原子核之间的相互作用主要是电磁相互作用，所以有关的 Schrödinger 方程很容易写出来。要解决的问题就是求出方程的解了。

但是，要求出多粒子体系 Schrödinger 方程的精确解，目前实际上是不可能的，因此必须引入各种近似方法。量子化学的一个重要内容，就是研究多电子 Schrödinger 方程的近似解法——从最简单的半经验方法（Hückel 近似）到复杂的考虑到电子瞬时相关作用的从头计算法，力求用尽可能简单的算法获得满足一定要求的结果。

除了数学的复杂性以外，量子力学多体问题还有一些经典力学中所没有的特点，这就是由于微观全同粒子的不可分辨性质引起的交换对称性及其后果。下面先来讨论这些问题。

2. 全同粒子的交换对称性

全同粒子具有完全相同的内禀性质，例如所有电子都具有相同的质量、相同的电荷和相同的自旋等。所以原子或分子中的一群电子构成一种全同粒子体系。

在经典力学中，全同粒子体系中的每个粒子在运动过程中都有自己的轨道，任何时刻都可以用粒子在空间中的坐标和动量来

标志该粒子,所以粒子的内禀性质虽然相同,却可以区别它们,或者说可以逐个跟踪它们. 但是在量子力学中,由于粒子具有波动性质,当两个全同粒子靠近时,两者的波包互相叠加或干涉,这时就无法区别或者跟踪它们了. 当然,如果两个全同粒子相距很远,它们之间实际上不发生波的重叠或干涉,我们是区分它们的,不过这不是我们要处理的情况. 所以,我们说全同粒子体系中的粒子是彼此不可区分的. 当它们之间任意两个交换时,不会造成任何可观察的后果. 假定第 i 个粒子可以用一组变量 \mathbf{q}_i (包括空间坐标和自旋坐标)来描述,则粒子的全同性就要求任何有物理意义的量应当是这些 $\{\mathbf{q}_i\}$ 的对称函数. 特殊地,Hamilton 量应当是这些 $\{\mathbf{q}_i\}$ 的对称函数. 也就是说,当 $\{\mathbf{q}_i\}$ 中的任意两组变量交换或者以任何方式把它们重新编号时,Hamilton 量保持不变. 不管有什么微扰作用在这一体系上,这个条件一定要满足.

令算符 \hat{P}_{ij} 的作用为交换第 i 个和第 j 个粒子(或者说交换变量 q_i 和 q_j),则以上叙述可表示为

$$\begin{aligned}\hat{P}_{ij}\hat{H}(\cdots, \mathbf{q}_i, \cdots, \mathbf{q}_j, \cdots)\hat{P}_{ij}^{-1} &= \hat{H}(\cdots, \mathbf{q}_j, \cdots, \mathbf{q}_i, \cdots) \\ &= \hat{H}(\cdots, \mathbf{q}_i, \cdots, \mathbf{q}_j, \cdots)\end{aligned}\quad (11.1-1)$$

$$\text{或者说, } \hat{P}_{ij} \text{ 与 } \hat{H} \text{ 对易 } \quad \hat{P}_{ij}\hat{H} = \hat{H}\hat{P}_{ij} \quad (11.1-2)$$

因为任何置换 \hat{P} 都可以表示成对换的连乘积,所以

$$\hat{P}\hat{H} = \hat{H}\hat{P} \quad (11.1-3)$$

3. 体系状态的对称性守恒, Pauli 原理

设体系的 Schrödinger 方程为

$$i \frac{\partial \Psi(\cdots, \mathbf{q}_k, \cdots, \mathbf{q}_l, \cdots)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(\cdots, \mathbf{q}_k, \cdots, \mathbf{q}_l, \cdots) \quad (11.1-4)$$

用 \hat{P}_{kl} 作用在两边,注意 (11.1-3) 式,即得

$$i \frac{\partial}{\partial t} [\hat{P}_{kl}\Psi(\cdots, \mathbf{q}_k, \cdots, \mathbf{q}_l, \cdots)]$$

$$= \hat{H}[\hat{P}_{kl}\Psi(\cdots, \mathbf{q}_k, \cdots, \mathbf{q}_l, \cdots)]$$

即

$$\hat{P}_{kl}\Psi(\cdots, \mathbf{q}_k, \cdots, \mathbf{q}_l, \cdots) = \Psi(\cdots, \mathbf{q}_l, \cdots, \mathbf{q}_k, \cdots)$$

也是体系的状态波函数。由于粒子的全同性， Ψ 和 $\hat{P}\Psi$ 不能用任何观察手段加以区别，所以两者只能相差一个相因子 λ

$$\hat{P}_{kl}\Psi(\cdots, \mathbf{q}_k, \cdots, \mathbf{q}_l, \cdots) = \lambda\Psi(\cdots, \mathbf{q}_k, \cdots, \mathbf{q}_l, \cdots) \quad (11.1-5)$$

上式可以看成 \hat{P}_{kl} 的本征值方程。再用 \hat{P}_{kl} 作用于上式两边，得

$$\begin{aligned} \hat{P}_{kl}^2\Psi(\cdots, \mathbf{q}_k, \cdots, \mathbf{q}_l, \cdots) &= \lambda\hat{P}_{kl}\Psi(\cdots, \mathbf{q}_k, \cdots, \mathbf{q}_l, \cdots) \\ &= \lambda^2\Psi(\cdots, \mathbf{q}_k, \cdots, \mathbf{q}_l, \cdots) \end{aligned}$$

因为交换第 k 个和第 l 个粒子两次等于不交换，所以

$$\begin{aligned} \hat{P}_{kl}^2\Psi(\cdots, \mathbf{q}_k, \cdots, \mathbf{q}_l, \cdots) &= \Psi(\cdots, \mathbf{q}_k, \cdots, \mathbf{q}_l, \cdots) \\ &= \lambda^2\Psi(\cdots, \mathbf{q}_k, \cdots, \mathbf{q}_l, \cdots) \end{aligned}$$

故

$$\begin{aligned} \lambda^2 &= 1 \\ \lambda &= \pm 1 \end{aligned}$$

即 \hat{P}_{kl} 的本征值 $\lambda = \pm 1$ 。当 $\lambda = 1$ 时，

$$\begin{aligned} \hat{P}_{kl}\Psi(\cdots, \mathbf{q}_k, \cdots, \mathbf{q}_l, \cdots) &= \Psi(\cdots, \mathbf{q}_l, \cdots, \mathbf{q}_k, \cdots) \\ &= \Psi(\cdots, \mathbf{q}_k, \cdots, \mathbf{q}_l, \cdots) \end{aligned}$$

这样的 Ψ 称为对称态或对称波函数。当 $\lambda = -1$ 时，

$$\begin{aligned} \hat{P}_{kl}\Psi(\cdots, \mathbf{q}_k, \cdots, \mathbf{q}_l, \cdots) &= \Psi(\cdots, \mathbf{q}_l, \cdots, \mathbf{q}_k, \cdots) \\ &= -\Psi(\cdots, \mathbf{q}_k, \cdots, \mathbf{q}_l, \cdots) \end{aligned}$$

这样的 Ψ 称为反对称态或反对称波函数。因为 \hat{P}_{kl} 与 \hat{H} 对易，所以它的本征值 λ 不随时间而变化，即开始时为对称态的体系总保持为对称态；开始时为反对称态的体系总保持为反对称态。亦即体系状态的对称性是守恒的。因为任何微扰都不破坏 \hat{P} 与 \hat{H} 的对易性，所以这种守恒是严格的。这样，对称性质就成为全同粒子体系的一个重要属性。

实验证明，在自然界中，具有半奇整数自旋的粒子只能处于反对称态，这类粒子称为费米子。具有整数自旋的粒子只能处于

对称态,这类粒子称为玻色子. 电子和质子(二者自旋为 $1/2$) 是费米子,而光子(自旋为 1) 是最常见的玻色子. 至于为什么体系状态波函数的对称性与粒子自旋有这种联系,这里我们不能详细讨论.

于是,我们可以得出以下结论:“多电子体系的总状态波函数一定是反对称的”. 这叫做反对称原理,是 Pauli 原理的量子力学表述方式.

4. 轨道近似, Slater 行列式

多粒子体系的精确波函数实际上无法求出,因此必须使用近似波函数. 最常用的一种近似方法就是把某种适当的独立粒子体系的波函数取为多粒子体系的零级近似波函数,再通过它得到更高精确度的波函数.

所谓(全同)独立粒子体系就是粒子之间没有相互作用的全同粒子体系. 这时,体系的总 Hamilton 量可以表示为各单个粒子的 Hamilton 量之和

$$\hat{H} = \sum_i^n \hat{H}_i \quad (11.1-6)$$

Schrödinger 方程为

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (11.1-7)$$

Ψ 为体系的总状态波函数, E 为总能量. 若令

$$\Psi = \prod_i^n \phi_i \quad (11.1-8)$$

(ϕ_i 为只与第 i 个粒子有关的函数), 将上式代入 (11.1-7) 式,即可将体系的 Schrödinger 方程分解为一组相互独立的单个粒子的 Schrödinger 方程

$$\begin{aligned} \hat{H}_i \phi_i &= \varepsilon_i \phi_i \\ E &= \sum_i \varepsilon_i \quad (i = 1, 2, \dots, n) \end{aligned} \quad (11.1-9)$$

故 ϕ_i 为第 i 个粒子的本征函数, ε_i 为相应的本征能量. 独立粒

子体系的总能量等于各粒子能量之和，而总状态波函数是各个粒子状态波函数之积。这和粒子之间没有相互作用，因而独立地运动是一致的。例如，我们知道，多个独立事件同时出现的几率等于各事件出现的几率之积。多粒子体系中，第 1 个粒子在 \mathbf{q}_1 出现，…，第 i 个粒子在 \mathbf{q}_i 出现，…的几率为

$$\Psi^*(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_i, \dots) \Psi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_i, \dots) = |\Psi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_i, \dots)|^2$$

而第 i 个粒子在 \mathbf{q}_i 出现的几率为 $\phi_i^* \phi_i = |\phi_i|^2$ ，故

$$|\Psi|^2 = \prod_i |\phi_i|^2$$

这与直接用 (11.1-8) 式计算的结果一致。

在实际的多粒子体系中，粒子间并不是没有相互作用的。例如，多电子体系中电子之间的 Coulomb 斥力不能忽略。不过，作为零级近似，我们可以设计一种独立粒子模型去代替真正的多粒子体系。具体地说，就是把其它粒子对于某一个粒子的作用，用一种尽可能与之相应的势场的作用来代替，这样，体系中每个粒子好象仍然是在某种等效势场中与其它粒子无关地独立运动，每个粒子有自己的本征值和本征函数(单粒子态)，而总的状态波函数是各个粒子的状态函数之积。这就是独立粒子近似，或称为轨道近似，因为常常把独立粒子的本征函数称为它的轨道。

(11.1-8) 式表示的总状态波函数不满足上面说过的粒子置换对称性的要求，因为，一般说来，它既不是对称的，也不是反对称的，因此需要根据粒子的性质把它对称化或反对称化。对于玻色子，具有正确对称性的近似波函数是

$$\Psi^s(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) = N_s \sum_p \hat{P} \phi_1(\mathbf{q}_1) \phi_2(\mathbf{q}_2) \cdots \phi_N(\mathbf{q}_N) \quad (11.1-10)$$

式中 \hat{P} 为对 N 个粒子坐标的置换算符， \sum_p 是对各种可能的置换求和。因为为有 $N!$ 种置换，所以归一化常数 $N_s = \sqrt{\frac{1}{N!}}$ (假定 $\{\phi_i(\mathbf{q}_i)\}$ 是正交归一函数组)。

对于费米子,具有反对称性的近似波函数是

$$\Psi^A(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) = N_A \sum_P (-1)^P \hat{P} \phi_1(\mathbf{q}_1) \phi_2(\mathbf{q}_2) \cdots \phi_N(\mathbf{q}_N) \quad (11.1-11)$$

式中 $(-1)^P$ 当 \hat{P} 为偶置换时取正号, \hat{P} 为奇置换时取负号. 同理, $N_A = \sqrt{\frac{1}{N!}}$. (11.1-11) 式右边也可以写成行列式的形式

$$\Psi^A(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{q}_1) & \phi_1(\mathbf{q}_2) \cdots \phi_1(\mathbf{q}_N) \\ \phi_2(\mathbf{q}_1) & \phi_2(\mathbf{q}_2) \cdots \phi_2(\mathbf{q}_N) \\ \vdots & \vdots \quad \quad \quad \vdots \\ \phi_N(\mathbf{q}_1) & \phi_N(\mathbf{q}_2) \cdots \phi_N(\mathbf{q}_N) \end{vmatrix} \quad (11.1-12)$$

这就是有名的 Slater 行列式波函数.

从 (11.1-10) 和 (11.1-12) 式可以得出重要的结论,对于玻色子,允许 $\phi_1 = \phi_2 = \phi_3 = \cdots = \phi_i$, 就是允许多个粒子处于相同的单粒子态. 但是,对于费米子,如果有任意两个单粒子态相同,例如 $\phi_1 = \phi_2$, 则根据行列式的性质可知, $\Psi^A \equiv 0$, 亦即这种状态在自然界中是不能存在的. 所以,由费米子的波函数必须是反对称的要求出发,自然就导出 Pauli 原理的原始表达方式“多电子体系中,任意两个电子都不能处于相同的单粒子态”. 当然,Pauli 原理的这种表述方式只在单粒子近似下才有意义,否则,没有单粒子态,也就不存在两个电子处于相同的单粒子态的问题. 不过,对于原子和分子体系来说,单粒子近似是相当好的近似,所以 Pauli 原理的这种表述方式被广泛地引用.

还应当指出的是,根据 (11.1-10) 和 (11.1-11) 式,我们只能说在哪个单粒子态上有多少个粒子,而不能说哪一个粒子处于哪个单粒子态. 显然,这是全同粒子的不可分辨性所要求的.

§ 11.2 多电子原子的结构

1. Schrödinger 方程

设原子核的电荷为 Z , 核外电子数为 N , 当原子核固定并忽

略原子核和电子的有限体积时,多电子原子的定态 Schrödinger 方程是

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{H}\Psi &= E\Psi \\ \hat{\mathbf{H}} &= \hat{\mathbf{H}}_0 + \mathbf{H}_m \end{aligned} \right\} \quad (11.2-1)$$

$$\hat{\mathbf{H}}_0 = \sum_i \left[\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{j < i} \frac{1}{r_{ij}} \right] \quad (11.2-2)$$

式中 $\hat{\mathbf{H}}_m$ 代表磁相互作用,其中最重要的一项是电子的自旋与它的轨道运动之间的相互作用能,称为旋-轨耦合能 $\hat{\mathbf{H}}_{\text{so}}$. 对于不太重的原子, $\hat{\mathbf{H}}_m$ 比较小,可以暂时把它忽略掉. 于是(11.2-1)式简化为

$$\hat{\mathbf{H}}_0 \Psi = \sum_i \left[\left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{j < i} \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi = E\Psi \quad (11.2-3)$$

但即使对于简化的(11.2-3)式,我们也无法求得它的精确解. 我们用微扰法来解它. 为此,令

$$\hat{\mathbf{H}}_0 = \hat{\mathbf{H}}_{00} + \hat{\mathbf{H}}' \quad (11.2-4)$$

$$\hat{\mathbf{H}}_{00} = \sum_i \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(r_i) \right] \quad (11.2-5)$$

$$\mathbf{H}' = \sum_i \left[\left(-V(r_i) - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{j < i} \frac{1}{r_{ij}} \right] \quad (11.2-6)$$

上式中 $V(r_i)$ 为有效中心势场, $\hat{\mathbf{H}}_{00}$ 是电子在 $V(r)$ 势场中独立运动的 Hamilton 量. 如果 $V(r_i)$ 选择得好,就可以使 $\hat{\mathbf{H}}'$ 很小,因而把它当作微扰项来处理.

2. 无微扰态、中心场近似和自旋轨道

作为零级近似,先忽略 $\hat{\mathbf{H}}'$, 于是(11.2-3)式又简化为

$$\hat{\mathbf{H}}_{00} \Psi_0 = \left(\sum_i \hat{h}_i \right) \Psi_0 = E_0 \Psi_0 \quad (11.2-7)$$

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - V(r_i) \quad (11.2-8)$$

(11.2-7)式可用独立粒子近似 (§ 11.1-4) (这里可进一步简化为中心场近似)通过变量分离法来求解,即令

$$\Psi_0(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) = \phi_1(\mathbf{q}_1)\phi_2(\mathbf{q}_2)\cdots\phi_N(\mathbf{q}_N) \quad (11.2-9)$$

式中 \mathbf{q}_i 表示第 i 电子的坐标和自旋变量, 即

$$\mathbf{q}_i \equiv \mathbf{r}_i, \sigma_i \quad (11.2-10)$$

把 (11.2-9) 式代入 (11.2-7) 式, 得

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{h}}_i \phi_i(\mathbf{r}_i, \sigma_i) &= \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - V(r_i) \right) \phi_i(\mathbf{r}_i, \sigma_i) \\ &= \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}_i, \sigma_i) \end{aligned} \quad (11.2-11)$$

$$E_0 = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad (11.2-12)$$

(11.2-11) 式的解是

$$\begin{aligned} \phi_i(\mathbf{r}_i, \sigma_i) &= \phi_i(\mathbf{r}_i) \eta_i(\sigma_i) \\ &= R_{n_i l_i}(r_i) Y_{l_i m_i}(\theta_i, \phi_i) \eta_i(\sigma_i) \end{aligned} \quad (11.2-13)$$

$\phi_i(\mathbf{r}_i)$ 称为原子轨函或原子轨道 (atomic orbitals), $\eta_i(\sigma_i)$ 为自旋函数, 可以是 α 或 β . $\phi_i(\mathbf{r}_i, \sigma_i)$ 称为自旋轨道 (spin orbitals). 原子轨道的角度部分 $Y_{l_i, m_i}(\theta_i, \phi_i)$ 与氢原子轨道的角度部分完全相同, 但径向部分 $R_{n_i l_i}(r_i)$ 不是连带 Laguerre 函数, 而是由 $V(r_i)$ 决定的某种径向波函数, 我们暂且不管决定 $V(r_i)$ 和 $R_{n_i l_i}(r_i)$ 的办法.

自旋轨道是以后常常用到的概念, 象在类氢离子中一样, 我们用 (n, l, m_l, m_s) 四个量子数来标志它. 文献上有许多不同的表示方式, 它们的意义是完全相同的, 例如

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{q}) &\equiv \phi(\mathbf{r}, \sigma) \equiv |n l m_l m_s\rangle \equiv \phi_{n l m_l} \alpha \text{ (或 } \beta) \\ &\equiv n l m \alpha \text{ (或 } \beta) = (m_l^\pm) \end{aligned} \quad (11.2-14)$$

例如

$$\begin{aligned} \left| 100 \frac{1}{2} \right\rangle &\equiv \phi_{100} \alpha \equiv 1s \alpha = (0^+) \\ \left| 210 -\frac{1}{2} \right\rangle &\equiv \phi_{2p_0} \beta \equiv 2p_0 \beta = (0^-) \\ \left| 321 \frac{1}{2} \right\rangle &\equiv \phi_{3d_1} \alpha \equiv 3d_1 \alpha = (1^+) \end{aligned}$$

上式中最后一个等式不用全等号, 是由于 (m_l^\pm) 的表示式中没有

n 和 l , 所以 $2p_1\alpha, 3d_1\alpha, 4d_1\alpha, 4f_1\alpha$ 等自旋轨道都可用 (1^+) 表示, 只有在不会发生混淆时才可使用这种表示式.

在中心场近似下, 自旋轨道 $\phi_i = |nlm_l m_s\rangle$ 的能量 $\epsilon_i = \epsilon_{nl}$ 只决定于量子数 n 和 l , 而与 m_l 和 m_s 无关. 因此, 能量等于 ϵ_{nl} 的自旋轨道共有 $(2l+1)(2s+1) = 2(2l+1)$ 个, 即简并度等于 $2(2l+1)$.

由 (nl) 决定的一组自旋轨道称为 nl 亚层 (subshells), 例如 $n=2, l=1$ 的 $2p$ 亚层共有 $2(2l+1) = 6$ 个自旋轨道, 即 $(1^+), (1^-), (0^+), (0^-), (-1^+), (-1^-)$, 它们的能量都等于 ϵ_{2p} , 同一亚层内的轨道 (每一轨道相当于两个自旋轨道) 称为等价轨道 (equivalent orbitals). 例如 $2p$ 亚层有三个等价轨道, $3d$ 亚层有五个等价轨道等.

按照 Pauli 原理, 每一自旋轨道上只能容纳一个电子, 所以 nl 亚层可以容纳 $2(2l+1)$ 个电子.

n 相同的各亚层总称为壳层 (shells), 按照 $n=1, 2, 3, \dots$, 依次命名为 K, L, M, N, O, \dots 层, 例如, M 层包含 $3s, 3p$ 和 $3d$ 三个亚层.

3. 零级近似波函数

(11.2-9) 式所示的原子零级近似波函数 Ψ_0 并不满足 § 11.1 中讨论的粒子置换对称性的要求, 因而需要根据 Pauli 原理把它写成 Slater 行列式 [参看 (11.1-11) 式]

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-1)^p \hat{P} \phi_1(\mathbf{q}_1) \phi_2(\mathbf{q}_2) \cdots \phi_N(\mathbf{q}_N) \quad (11.2-15)$$

$$E_0 = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \quad (11.2-16)$$

这是原子的零级近似波函数和零级近似能量. 我们用 Φ 表示 Slater 行列式, 即零级近似波函数, 保留 ψ 用于表示一级近似波函数. 例如碳原子的电子排列方式是 $(1s\alpha)(1s\beta)(2s\alpha)(2s\beta)(2p_1\alpha)(2p_1\beta)$, 相应的 Slater 行列式和能量为

$$\begin{aligned}
\Phi &= \frac{1}{\sqrt{6!}} \sum_p (-1)^p \hat{\mathbf{P}} 1s\alpha(1)1s\beta(2)2s\alpha(3)2s\beta(4)2p_1\alpha(5)2p_1\beta(6) \\
&\equiv \frac{1}{\sqrt{6!}} \begin{vmatrix} 1s\alpha(1) & 1s\alpha(2) & \cdots & 1s\alpha(6) \\ 1s\beta(1) & 1s\beta(2) & \cdots & 1s\beta(6) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 2p\beta(1) & 2p\beta(2) & \cdots & 2p\beta(6) \end{vmatrix} \\
&\equiv |1s\alpha(1)1s\beta(2)2s\alpha(3)2s\beta(4)2p_1\alpha(5)2p_1\beta(6)| \quad (11.2-17)
\end{aligned}$$

$$E_0 = 2\varepsilon_{1s} + 2\varepsilon_{2s} + 2\varepsilon_{2p} \quad (11.2-18)$$

在 (11.2-17) 式中我们列举了 Slater 行列式的几种表示法，它们的意义是完全相同的。在零级近似下，每一个 Slater 行列式 Φ 表示原子中电子运动的一个微观状态 (micro state)，或称为无微扰态 (unperturbed state)。

4. 电子组态

用电子在各个亚层中的分布来标志中心场近似下原子的电子结构，称为原子的电子组态 (electronic configuration)，例如上述碳原子的电子组态是 $1s^2 2s^2 2p^2$ 在一般情况下，用记号 $(n_1 l_1)^{x_1} (n_2 l_2)^{x_2} \cdots (n_k l_k)^{x_k} \cdots$ 表示在 $(n_1 l_1)$ 亚层有 x_1 个电子， $(n_2 l_2)$ 亚层有 x_2 个电子， \cdots ， $(n_k l_k)$ 亚层有 x_k 个电子等。每个亚层都被充满 [即有 $2(2l+1)$ 个电子] 的组态称为闭壳层组态，如 $1s^2$, $1s^2 2s^2$, $1s^2 2s^2 2p^6$ 等，否则就称为开壳层组态，如 $1s^2 2s$, $1s^2 2s^2 2p^3$ 等。显然，一个闭壳层组态只能包含一种状态，即简并度为 1，而开壳层组态包含的状态数 (即简并度) 为

$$w = \prod_i \frac{[2(2l_i + 1)]!}{x_i! [2(2l_i + 1) - x_i]!} \quad (11.2-19)$$

实际上对 i 的连乘积只需考虑未充满的亚层。例如，碳原子的 $1s^2 2s^2 2p^2$ 组态的零级近似能级的简并度为

$$w = \frac{[2(2l+1)]!}{2! [2(2l+1) - 2]!} = \frac{6!}{2! 4!} = 15$$

为了简单起见，在写电子组态时常常略去已充满的亚层，在微观状

表 11.2-1 $(2p)^2$ 组态包含的 15 种微观状态

Φ_i	m_{l_1}	m_{l_2}	m_{l_1}	m_{l_2}	M_L	M_S	所属谱项 ^a
$\Phi_1 = \Phi(1+1^-)$	1	1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	2	0	1D
$\Phi_2 = \Phi(1+0^+)$	1	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	1	1	3P
$\Phi_3 = \Phi(1+0^-)$	1	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	0	$^3P, ^1D$
$\Phi_4 = \Phi(0+1^-)$	0	1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	0	
$\Phi_5 = \Phi(1^-0^-)$	1	0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	1	-1	3P
$\Phi_6 = \Phi(1^+-1^+)$	1	-1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	1	3P
$\Phi_7 = \Phi(1^+-1^-)$	1	-1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	$^3P, ^1D, ^1S$
$\Phi_8 = \Phi(0+0^-)$	0	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	
$\Phi_9 = \Phi(-1+1^-)$	-1	1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	0	
$\Phi_{10} = \Phi(1^- -1^-)$	1	-1	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	0	-1	3P
$\Phi_{11} = \Phi(-1+0^+)$	-1	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	-1	1	3P
$\Phi_{12} = \Phi(-1+0^-)$	-1	0	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	0	$^3P, ^1D$
$\Phi_{13} = \Phi(0+-1^-)$	0	-1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	0	
$\Phi_{14} = \Phi(-1^-0^-)$	-1	0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-1	-1	3P
$\Phi_{15} = \Phi(-1^+-1^-)$	-1	-1	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	-2	0	1D

a 关于谱项的意义见 § 11.3.

态的表达式中也略去这些亚层中电子的坐标. 表 11.2-1 列出碳原子 $2p^2$ 组态的 15 个微观状态.

表 11.2-1 所列的 15 个微观状态的零级近似能量是简并的, 都等于

$$E_0 = E(2p^2) = 2\varepsilon_{1s} + 2\varepsilon_{2s} + 2\varepsilon_{2p} \quad (11.2-20)$$

从表中还可以看出, 每一个微观状态或无微扰态 Φ_i 都有确定

的 M_L 和 M_S 值.

5. 一级近似波函数

由中心场近似得到的零级波函数, 即无微扰态 Φ_i 和零级近似能量 E_0 是非常粗略的近似, 远远不能解释由原子光谱得到的实验能级. 实际上碳原子的 $E[(2p)^2]$ 要分裂为三组能级 $E(^3P)$, $E(^1D)$ 和 $E(^1S)$, 光谱学家把这些能级组称为光谱项 (terms), 它的意义将在以后讨论. 有的光谱项能级组如 3P 还要分为光谱支项 3P_2 , 3P_1 和 3P_0 . 每一光谱支项在磁场中还要分裂 (Zeeman 效应, 参看 §11.5-4). 要解释这些复杂的现象, 我们必须回到多电子原子的准确 Schrödinger 方程 (11.2-1) 式上来. 在零级中心场近似中, 我们用的 Hamilton 量是 \hat{H}_0 [(11.2-5) 式]; 在一级近似中我们用 \hat{H}_0 [(11.2-4) 式], 就能求得光谱项的能量; 在二级近似中我们用 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_m$ [(11.2-2) 式], 就能解释光谱项的分裂和 Zeeman 效应. 当 $\hat{H}_0 \gg \hat{H}'$ (这总能得到满足) 和 $\hat{H}' \gg \hat{H}_m$ 时, 这种处理方法是合适的.

在本节中我们先讨论在零级近似波函数 Φ 的基础上来求一级近似波函数 Ψ 及一级近似能量. 原则上说来, 这可用线性变分法 (参看 §6.2) 来完成. 选择全部 Φ_i 的线性组合作为变分函数

$$\Psi = \sum_{i=1}^w c_i \Phi_i \quad (11.2-21)$$

按 (11.2-4) 式所表示的 \hat{H}_0 求下列积分

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H}_0 | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (11.2-22)$$

的极小值, 就得到系数 c_i 必须满足的久期方程

$$\left. \begin{aligned} \sum_{i=1}^w (H_{ki} - S_{ki}E) c_i &= 0 \quad (k = 1, 2, \dots, w) \\ H_{ki} &= \langle \Phi_k | \hat{H}_0 | \Phi_i \rangle \\ S_{ki} &= \langle \Phi_k | \Phi_i \rangle \end{aligned} \right\} \quad (11.2-23)$$

解 (11.2-23) 式, 就可以得到一级近似本征能量 E 和一级近似波函

数 Ψ 。这样做虽然观念上很简单,但计算量比较大,而更重要的是得不到零级简并能级分裂的一般规律,亦即没有找出能级的分布与体系的对称性之间的联系。为了掌握能级分裂的规律性,我们通过角动量理论分析来求一级近似波函数和能量 E 。

6. L - S 偶合

在第五章中已经指出,多电子原子体系的总轨道角动量和总自旋角动量算符为

$$\hat{\mathbf{L}} = \sum_i \hat{\mathbf{l}}_i = \sum_i \hat{\mathbf{r}}_i \times \hat{\mathbf{p}}_i, \quad \hat{\mathbf{S}} = \sum_i \hat{\mathbf{s}}_i \quad (11.2-24)$$

$\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{S}}^2$ 是与 Hamilton 量 $\hat{\mathbf{H}}_0$ [(11.2-4) 式] 对易的 [参看 (5.3-17) 式, 其中 $\hat{\mathbf{M}}^2$ 可以是 $\hat{\mathbf{L}}^2$ 或 $\hat{\mathbf{S}}^2$]。它们在 Z 轴方向的分量

$$\hat{L}_z = \sum_i l_{iz}, \quad \hat{S}_z = \sum_i s_{iz} \quad (11.2-25)$$

也是与 $\hat{\mathbf{H}}_0$ 对易的 [参看 (5.3-9) 式, 其中 $\hat{\mathbf{M}}_{xz}$ 可以是 \hat{L}_z 或 \hat{S}_z]。所以多电子原子的一级近似(忽略旋-轨耦合作用, 参看 § 11.5-2) 的完备算符集合是

$$\hat{\mathbf{H}}_0, \hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{L}_z, \hat{S}_z, \hat{\mathbf{P}} \quad (11.2-26)$$

相应的本征方程是

$$\hat{\mathbf{H}}_0 \Psi = E \Psi \quad (11.2-27)$$

$$\hat{\mathbf{L}}^2 \Psi = L(L+1) \Psi \quad (11.2-28)$$

$$\hat{\mathbf{S}}^2 \Psi = S(S+1) \Psi \quad (11.2-29)$$

$$\hat{L}_z \Psi = M_L \Psi \quad (11.2-30)$$

$$\hat{S}_z \Psi = M_S \Psi \quad (11.2-31)$$

$$\hat{\mathbf{P}} \Psi = (-1)^{\sum_i l_i} \Psi \quad (11.2-32)$$

容易看出, 无微扰态的 Slater 行列式波函数 Φ 是 \hat{L}_z 和 \hat{S}_z 的本征函数

$$\begin{aligned} & \hat{L}_z \Phi(l_1 m_{l_1} m_{s_1}, l_2 m_{l_2} m_{s_2}, \dots, l_N m_{l_N} m_{s_N}) \\ & = M_L \Phi(l_1 m_{l_1} m_{s_1}, l_2 m_{l_2} m_{s_2}, \dots, l_N m_{l_N} m_{s_N}) \end{aligned} \quad (11.2-33)$$

$$M_L = \sum_i m_{l_i} \quad (11.2-34)$$

$$\begin{aligned} \hat{S}_z \Phi(l_1 m_{l_1} m_{s_1}, l_2 m_{l_2} m_{s_2}, \dots, l_N m_{l_N} m_{s_N}) \\ = M_S \Phi(l_1 m_{l_1} m_{s_1}, l_2 m_{l_2} m_{s_2}, \dots, l_N m_{l_N} m_{s_N}) \end{aligned} \quad (11.2-35)$$

$$M_S = \sum_i m_{s_i} \quad (11.2-36)$$

从表 11.2-1 可以看出, 每个 Φ_i 都有确定的 M_L 和 M_S 值.

对于闭壳层体系, Φ 也是 $\hat{\mathbf{L}}^2$ 和 $\hat{\mathbf{S}}^2$ 的本征函数(本征值为 $L = S = 0$). 但一般而言, Φ 不是 $\hat{\mathbf{L}}^2$ 和 $\hat{\mathbf{S}}^2$ 的本征函数, 因为

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{L}}^2 &= \left(\sum_i \hat{\mathbf{l}}_i \right)^2 = \sum_i \hat{\mathbf{l}}_i^2 + 2 \sum_{i < j} \hat{\mathbf{l}}_i \cdot \hat{\mathbf{l}}_j \\ &= \sum_i \hat{\mathbf{l}}_i^2 + 2 \sum_{i < j} \hat{l}_{iz} \hat{l}_{jz} + 2 \sum_{i < j} (\hat{l}_{ix} \hat{l}_{jx} + \hat{l}_{iy} \hat{l}_{jy}) \\ &= \sum_i \hat{\mathbf{l}}_i^2 + 2 \sum_{i < j} \hat{l}_{iz} \hat{l}_{jz} + \sum_{i < j} (\hat{\mathbf{l}}_i \cdot \hat{\mathbf{l}}_{j-} + \hat{\mathbf{l}}_{i-} \cdot \hat{\mathbf{l}}_{j+}) \end{aligned} \quad (11.2-37)$$

由于

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{l}}_{i+} \hat{\mathbf{l}}_{j-} \Phi(l_1 m_{l_1} m_{s_1}, \dots, l_N m_{l_N} m_{s_N}) \\ = \sqrt{(l_i + m_{l_i} + 1)(l_i - m_{l_i})} \sqrt{(l_j - m_{l_j} + 1)(l_j + m_{l_j})} \\ \times \Phi(l_1 m_{l_1} m_{s_1}, \dots, l_i m_{l_i} + 1 m_{s_i}, \dots, l_j m_{l_j} - 1 m_{s_j}, \dots, \\ l_N m_{l_N} m_{s_N}) \end{aligned} \quad (11.2-38)$$

所以

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{L}}^2 \Phi(l_1 m_{l_1} m_{s_1}, \dots, l_N m_{l_N} m_{s_N}) \\ = \left[\sum_i l_i(l_i + 1) + 2 \sum_{i < j} m_{l_i} m_{l_j} \right] \Phi(l_1 m_{l_1} m_{s_1}, \dots, l_N m_{l_N} m_{s_N}) \\ + \sum_{i \neq j} \sqrt{(l_i + m_{l_i} + 1)(l_i - m_{l_i})} \sqrt{(l_j - m_{l_j} + 1)(l_j + m_{l_j})} \\ \times \Phi(l_1 m_{l_1} m_{s_1}, \dots, l_i(m_{l_i} + 1) m_{s_i}, \dots, l_j(m_{l_j} - 1) m_{s_j}, \dots, \\ l_N m_{l_N} m_{s_N}) \end{aligned} \quad (11.2-39)$$

同样可以证明

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{S}}^2 \Phi(l_1 m_{l_1} m_{s_1}, \dots, l_N m_{l_N} m_{s_N}) \\ = \left[\sum_i \left(\frac{1}{2} \frac{3}{2} \right) + 2 \sum_{i < j} m_{s_i} m_{s_j} \right] \Phi(l_1 m_{l_1} m_{s_1}, \dots, l_N m_{l_N} m_{s_N}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{i \neq j} \sqrt{\left(\frac{3}{2} + m_{s_i}\right)\left(\frac{1}{2} - m_{s_i}\right)} \sqrt{\left(\frac{3}{2} - m_{s_j}\right)\left(\frac{1}{2} + m_{s_j}\right)} \\
& \times \Phi(l_1 m_{l_1} m_{s_1}, \dots, l_i m_{l_i} (m_{s_i} + 1), \dots, l_j m_{l_j} (m_{s_j} - 1), \dots, \\
& \quad l_N m_{l_N} m_{s_N}) \quad (11.2-40)
\end{aligned}$$

但从以上两式可以看出, $\hat{\mathbf{L}}^2$ 和 $\hat{\mathbf{S}}^2$ 作用在无微扰态 Φ 上并不改变它的 M_L 和 M_S 值, 所以我们可以把具有相同 M_S 和 M_L 的行列式重新组合成 $\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{L}}_x, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{\mathbf{S}}_x$ 的共同本征函数. 例如在表 11.2-1 中 $M_L = 2, M_S = 0$ 的无微扰态只有一个, 即 $\Phi(1^+ 1^-)$, 它一定也是 $\hat{\mathbf{L}}^2$ 和 $\hat{\mathbf{S}}^2$ 的本征函数, 相应的本征值为 2, 0, 即

$$\Psi(L M_L S M_S) = \Psi(2 2 0 0) \equiv \Phi(1^+ 1^-)$$

同理

$$\left. \begin{aligned}
\Psi(2 - 2 0 0) &= \Phi(-1^+ - 1^-) \\
\Psi(1 1 1 1) &= \Phi(1^+ 0^+) \\
\Psi(1 1 1 - 1) &= \Phi(1^- 0^-) \\
\Psi(1 0 1 1) &= \Phi(1^+ - 1^+) \\
\Psi(1 0 1 - 1) &= \Phi(1^- - 1^-) \\
\Psi(1 - 1 1 1) &= \Phi(-1^+ 0^+) \\
\Psi(1 - 1 1 - 1) &= \Phi(-1^- 0^-)
\end{aligned} \right\} \quad (11.2-41)$$

但 $M_L = 1, M_S = 0$ 的无微扰态有两个, 即 $\Phi(1^+ 0^-)$ 和 $\Phi(0^+ 1^-)$, 由它们可以组合出 $L = 1, S = 1$ 和 $L = 2, S = 0$ 的两个本征函数

$$\begin{aligned}
\Psi(1 1 1 0) &= c_1 \Phi(1^+ 0^-) + c_2 \Phi(0^+ 1^-) \\
\Psi(2 1 0 0) &= c_3 \Phi(1^+ 0^-) + c_4 \Phi(0^+ 1^-)
\end{aligned}$$

同理

$$\left. \begin{aligned}
\Psi(1 - 1 1 0) &= c_5 \Phi(-1^+ 0^-) + c_6 \Phi(0^+ - 1^-) \\
\Psi(2 - 1 0 0) &= c_7 \Phi(-1^+ 0^-) + c_8 \Phi(0^+ - 1^-) \\
\Psi(1 0 1 0) &= c_9 \Phi(1^+ - 1^-) + c_{10} \Phi(0^+ 0^-) + c_{11} \Phi(-1^+ 1^-) \\
\Psi(2 0 0 0) &= c_{12} \Phi(1^+ - 1^-) + c_{13} \Phi(0^+ 0^-) + c_{14} \Phi(-1^+ 1^-) \\
\Psi(0 0 0 0) &= c_{15} \Phi(1^+ - 1^-) + c_{16} \Phi(0^+ 0^-) + c_{17} \Phi(-1^+ 1^-)
\end{aligned} \right\} \quad (11.2-42)$$

系数 c_i 的求法参见 §11.3-3.

这样,我们就比较容易地得到了碳原子的 $(2p)^2$ 电子组态的 $\hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z$ 四个算符的共同本征函数 $\Psi(LM_LSM_S)$ 。在这个简单的例子中属于一套本征值 L, M_L, S, M_S 的本征函数只有一个,它也一定就是 \hat{H}_0 的近似本征函数 Ψ , 因为 L, M_L, S, M_S 值不完全相同的本征函数不能组合出 $\hat{H}_0, \hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2$ 和 \hat{S}_z 的共同本征函数。因而一级近似能量就等于

$$E = \langle \Psi | \hat{H}_0 | \Psi \rangle = \langle LM_LSM_S | \hat{H}_0 | LM_LSM_S \rangle \quad (11.2-43)$$

式中假定 Ψ 已经归一化,即

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \langle LM_LSM_S | LM_LSM_S \rangle = 1 \quad (11.2-44)$$

如果属于本征值 L, M_L, S, M_S 的本征函数有两个或两个以上¹⁾, 分别以

$$\Psi(\alpha_1 LM_LSM_S), \Psi(\alpha_2 LM_LSM_S), \dots$$

等表示,则 \hat{H}_0 的近似本征函数将是它们的线性组合,即

$$\Psi = c_1 \Psi(\alpha_1 LM_LSM_S) + c_2 \Psi(\alpha_2 LM_LSM_S) + \dots \quad (11.2-45)$$

此处系数 c_i 和相应的本征能量可用通常的线性变分法求得。这个过程叫做谱项混合或谱项相互作用。

以上处理方案是由 Russel 和 Saunders 首先提出来的,通称 Russel-Saunders 耦合方案,简称 L-S 耦合。用这个方案来得到原子的一级近似波函数 Ψ 和一级近似能量要比解 (11.2-23) 式简便得多。更有意义的是这样得到的 $\Psi(LM_LSM_S)$ 都有清楚的 L, M_L, S, M_S 值,从而可以看出能级和 L, S 之间的关系。

§ 11.3 谱项及属于谱项的波函数

1. 谱项的推算

谱项这一名词前面已提到过,现在重新加以确切地说明。我们把属于 $\hat{H}, \hat{L}^2, \hat{S}^2$ 的本征值 E_i, L, S 相同的 $(2S+1)(2L+1)$ 个本征态的集合称为谱项,记作 ^{2S+1}L , 其中 $(2S+1)$ 称为多重

1) 如果同一电子组态包含有两个或两个以上的谱项(参见 § 11.3), 例如 d^3 组态的谱项有 $^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D, ^2D, ^2P$, 其中就有两个相同的 2D , 此时属于本征值 $L=2, M_L=2, S=0, M_S=0$ 的本征函数就有两个, 等等。

度。当 L 取不同值时分别用不同的大写英文字母表示如下:

L	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
符号	S	P	D	F	G	H	I	K	L	M

例如 $S = 1, L = 4$ 的 27 个状态的集合记作 3G 。这种记号最初是由光谱学家引进来标志原子能级的。如果谱项在宇称算符 \hat{P} 的作用下, 其本征值为 $+1$, 称为偶谱项, 本征值为 -1 , 称为奇谱项(通常在谱项符号的右上角加一小圈作标志, 例如 ${}^2P^\circ, {}^3F^\circ$ 等)。

下面以 p^2 电子组态为例讨论谱项的推算方法。

第一步: 根据 Pauli 原理, 列出组态中可能存在的各种 Φ_i , 如表 11.2-1 所示。核对 Φ_i 的总数是否与 (11.2-19) 式的计算结果相符。

第二步: 计算各个 Φ_i 的 M_L 和 M_S 值。由于 M_L 和 M_S 总是正负成对的, 因此只要列出对应于非负的 M_L 和 M_S 值的 Φ_i , 如表 11.3-1 所示。

表 11.3-1 p^2 组态的谱项推算

$M_L \backslash M_S$	1	0
2		$1^+1^-(2) \quad {}^1D$
1	$1^+0^+(4) \quad {}^3P$	$1^+0^-(2), 1^-0^+(2) \quad {}^1D, {}^3P$
0	$1^+-1^+(2) \quad {}^3P$	$1^+-1^-(1), 1^- -1^+(1), 0^+0^-(1), {}^1D, {}^3P, {}^1S$

当 $M_L \neq 0, M_S \neq 0$ 时, 正负对应的 Φ 有 4 个; 当 M_L 或 M_S 中有 1 个不等于零时, 正负对应的 Φ 有 2 个; 当 $M_L = M_S = 0$ 时, 正负对应的 Φ 只有 1 个, 这些数注在()内。例如 $1^+0^+(4)$ 就是 $1^+0^+, 1^-0^-, -1^+0^+, -1^-0^-$ 四个正负对应 Φ 的缩写。 $1^+0^-(2)$ 是 1^+0^- 和 -1^+0^- 2 个正负对应 Φ 的缩写。所以()内数字的总和应等于 15。这一步骤熟练之后就可以把繁琐的第一步省去, 即不作表 11.2-1, 直接作表 11.3-1。

第三步: 我们知道, 对于一定的 L 值, M_L 的取值从 $-L$ 到

表 11.3-2 p' 组态的谱项推算

$M_L \backslash M_S$	$\frac{3}{2}$	$\frac{1}{2}$
2		$1+1-0+(4)$
1		$1+0-0+(4), 1+1--1+(4)$
0	$1+0+-1+(2) \quad {}^4S$	$1+-1-0+(2), 1+0--1+(2), 1-0+-1+(2) \quad {}^2D^{\circ}, {}^2P^{\circ}, {}^4S^{\circ}$

谱项: ${}^2D^{\circ}, {}^2P^{\circ}, {}^4S^{\circ}$ 状态数 $= w = \frac{6!}{3!3!} = 20 = 10 + 6 + 4$

表 11.3-3 d' 组态的谱项推算

$M_L \backslash M_S$	1	0
4		$2+2-(2),$
3	$2+1+(4)$	$2+1-(2), 2-1+(2),$
2	$2+0+(4)$	$2+0-(2), 1-1+(2), 2-0+(2),$
1	$2+-1+(4), 1+0+(1), {}^3F, {}^3P$	$1+0-(2), 1-0+(2), 2--1+(2), 2+-1-(2) \quad {}^1G, {}^3F, {}^1D, {}^3P$
0	$2+-2+(2), 1+-1+(1), {}^3F, {}^3P$	$1+-1-(1), 1--1+(1), 2--2+(1), 2+-2-(1),$ $0+0-(1) \quad {}^1G, {}^3F, {}^1D, {}^3P, {}^1S$

谱项: ${}^1G, {}^1D, {}^1S, {}^3F, {}^3P$ 状态数 $= w = \frac{10!}{2!8!} = 45 = 9 + 5 + 1 + 21 + 9$

$+L$, 所以 M_L 的最大值就是 L . 同样, M_S 的最大值就是 S . 由表 11.3-1 可见, M_L 的最大值是 2, 此时 M_S 的最大值是 0, 所以属于 1D 谱项. 把 1D 写在表 11.3-1 中 $M_L = 2, M_S = 0$ 的格内. 同时 1D 还应包含 $M_L = 1, 0$ 和 $M_S = 0$ 的状态, 也把 1D 写在相应的格内.

M_S 的最大值是 1, 此时 M_L 的最大值也是 1, 所以属于 3P 谱项, 它应包含 $M_S = 0, M_L = 1; M_L = 0, M_S = 1$ 和 $M_L = M_S = 0$ 的各个状态, 因此把 3P 符号写在相应的格子内. 这样, 在 $M_L = M_S = 0$ 的格内还余下一个状态, 它属于 1S 谱项.

所以 p^2 组态共有 $^1D, ^3P, ^1S$ 三个谱项. 1D 含有 $(2L+1) = 5$ 个状态, 3P 含有 $(2L+1)(2S+1) = 3 \times 3 = 9$ 个状态, 1S 含有 1 个状态, 总计 15 个状态, 与 Φ_i 的总数相等.

表 11.3-2 至表 11.3-4 分别列出 p^3, d^2 和 d^3 组态的谱项推算.

表 11.3-4 d^3 组态的谱项推算

$M_L \backslash M_S$	$3/2$	$1/2$
5		① 3H
4		② $^3H \ ^3G$
3	① 4F	④ $^3H, ^3G \ ^4F \ ^3F$
2	① 4F	⑥ $^3H \ ^3G \ ^4F \ ^3F \ ^3D \ ^3D$
1	② $^4F^3P$	⑧ $^3H \ ^3G \ ^4F \ ^3F \ ^3D \ ^3D \ ^4P \ ^3P$
0	② $^4F^3P$	⑧ $^3H \ ^3G \ ^4F \ ^3F \ ^3D \ ^3D \ ^4P \ ^3P$

谱项 $(FP), ^3(HGFD DP)$

$$\text{状态数} = w = \frac{10!}{3!7!} = 120 = 28 + 12 + 22 + 18 + 14 + 10 + 10 + 6$$

d^3 组态的状态数共有 120 个, 在表 11.3-4 中没有列出来, 只在 \bigcirc 内注明非负 M_L 和 M_S 值的状态数. 例如 $M_L = 5, M_S = \frac{1}{2}$

格内①表示 $(2^+2^-1^+)$, $M_L = 4, M_S = \frac{1}{2}$ 格内②表示 $(2^+2^-0^+)$ 和 $(2^+1^-1^+)$. 列出非负 M_L 和 M_S 值的状态以后就可以推算

谱项. 先从 $M_S=3/2$, $M_L=3$ 开始, 它属于 4F 谱项, 把 4F 填入 $M_L=3, 2, 1, 0$, $M_S=3/2, 1/2$ 的 8 个格内. 这样, $M_L=2$, $M_S=3/2$ 的状态已被 4F 用去, 不再产生谱项. 但 $M_L=1$, $M_S=3/2$ 的状态被 4F 用去一个后, 还有 1 个可以产生 2P 谱项, 把 4F 填入 $M_L=1, 0$, $M_S=3/2, \frac{1}{2}$ 的 4 个格内. 然后从 $M_L=5$, $M_S=\frac{1}{2}$ 得 2H 谱项, 把 2H 填入 $M_L=5, 4, 3, 2, 1, 0$, $M_S=\frac{1}{2}$ 的六个格内. $M_L=4$, $M_S=\frac{1}{2}$ 的状态有②个, 除 2H 用去 1 个外, 还有 1 个可以产生 2G 谱项. $M_L=3$, $M_S=\frac{1}{2}$ 有④个, 除 2H , 2G , 4F 各用去 1 个外, 还有 1 个可以产生 2F 谱项. $M_L=2$, $M_S=\frac{1}{2}$ 有⑥个, 除 2H , 2G , 4F , 2F 各用去 1 个外还有②个, 所以要产生两个 2D 谱项, 余类推.

2. 各种组态的谱项

电子组态 $(nl)^x$ 和 $(nl)^y$, 当 $x+y=2(2l+1)$ 时, 称为互补组态. 互补组态的谱项完全相同, 例如 d^2 和 d^8 , d^3 和 d^7 , p^2 和 p^4 , f^3 和 f^7 等各对组态都是互补组态, 它们的谱项都相同.

这一规则可证明如下. 从 (11.2-19) 式看, 互补组态中存在的无微扰态的数目显然相同. 若我们规定互补组态的无微扰态之间的对应关系为 $(nl)^x$ 组态中有电子占据的轨道在 $(nl)^y$ 组态中空着, 反之亦然, 则有

$$\begin{aligned} M_L[(nl)^x] &= \sum_x m_l - \sum_{2(2l+1)} m_l - \sum_y m_l = - \sum_y m_l \\ &= -M_L[(nl)^y] \end{aligned} \quad (11.3-1)$$

式中求和 $\sum_{2(2l+1)}$ 遍及一个亚层中的所有轨道, 其值为零. \sum_x 和 \sum_y 分别表示对 $(nl)^x$ 和 $(nl)^y$ 组态中的电子占据轨道求和. 对于 $M_S \times [(nl)^x]$ 和 $M_S[(nl)^y]$ 有类似的关系式. 因为 M_L 和 M_S 都

是正负成对出现的, 所以 $(nl)^x$ 和 $(nl)^y$ 组态中的微观态不但数目相同, 而且它们的 (M_L, M_S) 值分布情况也完全相同, 因而从其中导出的谱项也相互对应 (但能量值不同)。表 11.3-5 列出某些常见组态的谱项, 表中谱项下面的数字表示相同谱项的数目。

表 11.3-5 $(nl)^x$ 组态的谱项

组 态	谱 项
满亚层	1S
p^1, p^5	$^2P^\circ$
p^2, p^4	$^3P, ^1(D, S)$
p^3	$^4S^\circ, ^2(D^\circ P^\circ)$
d^1, d^9	2D
d^2, d^8	$^3(FD), ^1(GDS)$
d^3, d^7	$^4(FP), ^2(HGFDP)$
d^4, d^6	$^3D, ^1(HGFDP), ^1(IGFDS)$ 1 1 2 2 2
d^5	$^6S, ^4(GFDP), ^2(HHGFDPs)$ 2 2 3
f^1, f^{13}	$^2F^\circ$
f^2, f^{12}	$^3(HFP), ^1(IGDS)$
f^3, f^{11}	$^4(I^\circ G^\circ F^\circ D^\circ S^\circ), ^2(I^\circ K^\circ I^\circ H^\circ G^\circ F^\circ D^\circ P^\circ)$ 2 1 2 2
f^4, f^{10}	$^3(IGFDPS), ^3(MLKIHGFDP), ^1(NLKIHGFDS)$ 2 2 4 3 4 2 3 2 3 2 4 2 4
f^5, f^9	$^6(H^\circ F^\circ P^\circ), ^4(M^\circ L^\circ K^\circ I^\circ H^\circ G^\circ F^\circ D^\circ P^\circ S^\circ),$ 2 3 3 4 4 3 1 $^2(O^\circ N^\circ M^\circ L^\circ K^\circ I^\circ H^\circ G^\circ F^\circ D^\circ P^\circ)$ 2 3 3 3 3 6 7 5 4
f^6, f^8	$^7F, ^5(LKIHGFDPs), ^3(ONMLKIHGFDP),$ 2 2 3 2 3 3 3 6 6 9 7 9 5 6 $^1(QNMLKIHGFDPs)$ 2 2 4 3 7 4 8 4 6 4
f^7	$^6S^\circ, ^6(I^\circ H^\circ G^\circ F^\circ D^\circ P^\circ), ^4(N^\circ M^\circ L^\circ K^\circ I^\circ H^\circ G^\circ F^\circ D^\circ P^\circ S^\circ),$ 3 3 3 3 3 7 3 4 2 2 $^2(Q^\circ O^\circ N^\circ M^\circ L^\circ K^\circ I^\circ H^\circ G^\circ F^\circ D^\circ P^\circ S^\circ)$ 2 4 5 7 9 9 10 10 2 3 2

现在我们可以推算出一般有两个以上开壳层组态的谱项, 以 $(n_1 l_1)^{x_1} (n_2 l_2)^{x_2}$ 组态为例, 我们先分别把 $(n_1 l_1)^{x_1}$ 组态和 $(n_2 l_2)^{x_2}$ 组

态的谱项推算出来,然后将 $(n_1 l_1)^{x_1}$ 组态中的每个谱项 ($^{2S_1+1}L_1$) 和 $(n_2 l_2)^{x_2}$ 组态中的每个谱项 ($^{2S_2+1}L_2$) 分别组合起来. 由这样一对谱项导出的 $(n_1 l_1)^{x_1}(n_2 l_2)^{x_2}$ 组态的谱项的 L 值为 $|L_1 - L_2|, |L_1 - L_2 + 1|, \dots, (L_1 + L_2)$, S 值为 $|S_1 - S_2|, |S_1 - S_2 + 1|, \dots, (S_1 + S_2)$. 将其中任一个 L 值与一个 S 值配合起来,就得到它的一个谱项. 例如, $p^2 d$ 组态的谱项可推算如下:

$p^2 d$ 的谱项 d 的谱项	p^2 的谱项			
		3P	1D	1S
		$^3P, ^3D, ^3F$	$^3S, ^3P, ^3D, ^3F, ^3G$	3D
		$^4P, ^4D, ^4F$		

利用群论方法可以比较简便地推算复杂组态的谱项 (参见文献 [12]).

3. 属于谱项的波函数 $\Psi(LM_LSM_S)$

对于一个谱项 ^{2S+1}L , 它有确定的能量 E , 确定的角动量 L 和 S . 这个谱项的能级在未考虑旋-轨耦合的条件下是简并的, 简并度等于 $(2L + 1)(2S + 1)$, 即共有 $(2L + 1)(2S + 1)$ 个波函数 $\Psi(LM_LSM_S)$.

现在讨论如何从无微扰态 ϕ_i 的线性组合求出 $\hat{L}^2, \hat{L}_z, \hat{S}^2, \hat{S}_z$ 的共同本征函数 $\Psi(LM_LSM_S)$. 如果对应于一组 (M_L, M_S) 值的 ϕ 只有一个, 它就是 $\Psi(LM_LSM_S)$, 因为不同 M_L 或 M_S 值的 ϕ_i 不能混合, 否则就不是 \hat{L}_z 和 \hat{S}_z 的本征函数了. 具有最大 M_L (或 M_S) 值的 ϕ_i 常常只有一个, 它就是 $\Psi(LM_LSM_S)$. 以 d^2 组态为例, 由表 11.3-3 可以看出, $M_L = 4, M_S = 0$ 的 ϕ 只有一个, 即 $\phi(2^+ 2^-)$. 所以 1G 谱项的最大 M_L 值的波函数是

$$\Psi(4400) = \phi(2^+ 2^-) \quad \phi \text{ 是 } 2^+ 2^-, M_L, M_S \text{ 的函数}$$

由角动量理论知道, 属于同一 L (或 S) 值而 M_L (或 M_S) 不

同的各本征函数之间可以通过阶梯算符[参见(5.2-6)式]变换

$$\hat{L}_{\pm}\Psi(LM_LSM_S) = \sqrt{(L \pm M_L \mp 1)(L \mp M_L)}\Psi(LM_L \pm 1SM_S) \quad (11.3-2)$$

$$\hat{S}_{\pm}\Psi(LM_LSM_S) = \sqrt{(S \pm M_S \mp 1)(S \mp M_S)}\Psi(LM_LSM_S \pm 1) \quad (11.3-3)$$

而

$$\begin{aligned} \hat{L}_{\pm}\Phi(l_1m_{l_1}m_{s_1}, \dots, l_Nm_{l_N}m_{s_N}) \\ = \sum_{k=1}^N \sqrt{(l_k \pm m_{l_k} \mp 1)(l_k \mp m_{l_k})} \\ \times \Phi(l_1m_{l_1}m_{s_1}, \dots, l_k(m_{l_k} \pm 1)m_{s_k}, \dots, l_Nm_{l_N}m_{s_N}) \end{aligned} \quad (11.3-4)$$

$$\begin{aligned} \hat{S}_{\pm}\Phi(l_1m_{l_1}m_{s_1}, \dots, l_Nm_{l_N}m_{s_N}) \\ = \sum_{k=1}^N \sqrt{\left(\frac{3}{2} \pm m_{s_k}\right)\left(\frac{1}{2} \mp m_{s_k}\right)} \\ \times \Phi(l_1m_{l_1}m_{s_1}, \dots, l_km_{l_k}(m_{s_k} \pm 1), \dots, l_Nm_{l_N}m_{s_N}) \end{aligned} \quad (11.3-5)$$

因此从最大的 M_L (或 M_S) 值本征函数出发, 用递降算符就可以得出属于该谱项的全部本征函数. 如果有 N 个具有相同 M_L, M_S 值的无微扰态函数 Φ_i , 在找出 $N-1$ 个由它组成的本征函数 Ψ_i 以后, 第 N 个本征函数 Ψ_N 就可以利用正交关系求出.

下面我们先推导(11.3-2)至(11.3-5)式, 然后以 d^3 组态的谱项 ${}^1G, {}^1D, {}^1S, {}^3F, {}^3P$ 为例, 推导出这些谱项的 45 个波函数 $\Psi(LM_LSM_S)$.

4. 阶梯算符公式的推导

阶梯算符的定义[(5.2-6)式]是

$$\hat{L}_{\pm} = \hat{L}_x \pm i\hat{L}_y \quad (11.3-6)$$

令

$$\hat{L}_{\pm}\Psi(LM_LSM_S) = \Psi' \quad (11.3-7)$$

则

$$\hat{L}_x\Psi' = \hat{L}_x\hat{L}_{\pm}\Psi(LM_LSM_S) \quad (11.3-8)$$

由第五章中(5.2-9)式得

$$\mathbf{L}_z \mathbf{L}_{\pm} = \mathbf{L}_{\pm} \mathbf{L}_z \pm \mathbf{L}_{\pm} \quad (11.3-9)$$

代入 (11.3-8) 式, 并利用 (11.2-30) 式, 可得

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{L}}_z \Psi' &= \hat{\mathbf{L}}_{\pm} \hat{\mathbf{L}}_z \Psi(L M_L S M_S) \pm \hat{\mathbf{L}}_{\pm} \Psi(L M_L S M_S) \\ &= \hat{\mathbf{L}}_{\pm} M_L \Psi(L M_L S M_S) \pm \hat{\mathbf{L}}_{\pm} \Psi(L M_L S M_S) \\ &= (M_L \pm 1) \hat{\mathbf{L}}_{\pm} \Psi(L M_L S M_S) \\ &= (M_L \pm 1) \Psi' \end{aligned} \quad (11.3-10)$$

由 (11.3-10) 式可见 Ψ' 是算符 $\hat{\mathbf{L}}_{\pm}$ 的本征函数, 其本征值为 $(M_L \pm 1)$, 因此 Ψ' 可以写为

$$\Psi' = c \Psi(L M_L \pm 1 S M_S) \quad (11.3-11)$$

代入 (11.3-7) 式, 得

$$\hat{\mathbf{L}}_{\pm} \Psi(L M_L S M_S) = \Psi' = c \Psi(L M_L \pm 1 S M_S) \quad (11.3-12)$$

上式中 c 为待定常数. 因 $\Psi(L M_L \pm 1 S M_S)$ 是归一化的波函数, 所以

$$\begin{aligned} \langle \Psi' | \Psi' \rangle &= |c|^2 \langle \Psi(L M_L \pm 1 S M_S) | \Psi(L M_L \pm 1 S M_S) \rangle \\ &= |c|^2 \\ &= \langle \hat{\mathbf{L}}_{\pm} \Psi(L M_L S M_S) | \hat{\mathbf{L}}_{\pm} \Psi(L M_L S M_S) \rangle \\ &= \langle \Psi(L M_L S M_S) | \hat{\mathbf{L}}_{\mp} \hat{\mathbf{L}}_{\pm} \Psi(L M_L S M_S) \rangle \end{aligned} \quad (11.3-13)$$

上式中最后的等式利用了 Hermite 算符的性质, 并注意 $\hat{\mathbf{L}}_{\pm}$ 的复共轭算符是 $\hat{\mathbf{L}}_{\mp}$.

由 (5.2-10) 式得

$$\hat{\mathbf{L}}_{\mp} \hat{\mathbf{L}}_{\pm} = \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{L}}_z^2 \mp \hat{\mathbf{L}}_z \quad (11.3-14)$$

所以

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{L}}_{\mp} \hat{\mathbf{L}}_{\pm} \Psi(L M_L S M_S) \\ = [L(L+1) + M_L^2 \mp M_L] \Psi(L M_L S M_S) \end{aligned} \quad (11.3-15)$$

代入 (11.3-13) 式, 注意 $\langle \Psi(L M_L S M_S) | \Psi(L M_L S M_S) \rangle = 1$, 得

$$|c|^2 = L(L+1) - M_L^2 \mp M_L$$

所以

$$\begin{aligned} c &= \sqrt{L(L+1) - M_L(M_L \pm 1)} \\ &= \sqrt{(L \pm M_L + 1)(L \mp M_L)} \end{aligned} \quad (11.3-16)$$

代入 (11.3-12) 式, 得

$$\hat{L}_{\pm} \psi(L M_L S M_S)$$

$$= \sqrt{(L \pm M_L + 1)(L \mp M_L)} \psi(L, M_L \pm 1, S, M_S)$$

这就是我们要证明的(11.3-2)式。同样可以证明(11.3-3), (11.3-4)和(11.3-5)式。

5. d^2 组态各谱项的 $\psi(L M_L S M_S)$ 的推导

由表 11.3-3 已知 d^2 组态共有 45 个状态,分属于五个谱项 1G , 1D , 1S , 3F 和 3P 。已知

$$\psi(4400) = \phi(2^+2^-)$$

用 \hat{L}_- 作用在上式的两边,得

$$\hat{L}_- \psi(4400) = \hat{L}_- \phi(2^+2^-) \quad (11.3-17)$$

而

$$\begin{aligned} \hat{L}_- \psi(4400) &= \sqrt{(4-4+1)(4+4)} \psi(4300) \\ &= 2\sqrt{2} \psi(4300) \end{aligned} \quad (11.3-18)$$

$$\begin{aligned} \hat{L}_- \phi(2^+2^-) &= \sqrt{(2-2+1)(2+2)} \phi(1^+2^-) \\ &\quad + \sqrt{(2-2+1)(2+2)} \phi(2^+2^-) \\ &= 2[\phi(2^+1^-) - \phi(2^-1^+)] \end{aligned} \quad (11.3-19)$$

这里利用了波函数的反对称性,即

$$\phi(1^+2^-) = -\phi(2^-1^+) \quad (11.3-20)$$

把(11.3-18)和(11.3-19)式代入(11.3-17)式,得

$$\psi(4300) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi(2^+1^-) - \phi(2^-1^+)] \quad (11.3-21)$$

再用 \hat{L}_- 作用在(11.3-21)式的两边,可得

$$\begin{aligned} \sqrt{14} \psi(4200) &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\sqrt{6} \phi(0^+2^-) - \sqrt{4} \phi(1^+1^-) \\ &\quad - \sqrt{6} \phi(0^-2^+) + \sqrt{4} \phi(1^-1^+)] \end{aligned}$$

即

$$\begin{aligned} \psi(4200) &= \frac{1}{\sqrt{14}} [\sqrt{3} \phi(2^+0^-) \\ &\quad + \sqrt{8} \phi(1^+1^-) - \sqrt{3} \phi(2^-0^+)] \end{aligned} \quad (11.3-22)$$

继续运用 \hat{L}_- 算符,即可求得 1G 的全部本征函数.

再看 3F 谱项. 因为 $M_L = 3, M_S = 1$ 的无微扰态只有一个, 所以它就是 3F 谱项的最大 M_L 和 M_S 值的本征函数

$$\Psi(3311) = \Phi(2^+ 1^+) \quad (11.3-23)$$

同理

$$\Psi(3211) = \Phi(2^+ 0^-) \quad (11.3-24)$$

利用 \hat{L}_- 算符可以求得 3F 中 $M_S = 1$ 的其它本征函数. 为了求得较低 M_S 值的本征函数, 用 \hat{S}_- 算符, 例如

$$\begin{aligned} \hat{S}_- \Psi(3211) &= \sqrt{2} \Psi(3210) \\ &= \Phi(2^- 0^+) + \Phi(2^+ 0^-) \end{aligned}$$

即

$$\Psi(3210) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\Phi(2^- 0^+) + \Phi(2^+ 0^-)] \quad (11.3-25)$$

为了求得 1D 的本征函数, 要利用正交归一条件. 1D 的最大 M_L 值的本征态是 $\Psi(2200)$. 注意 $M_L = 2, M_S = 0$ 的无微扰态有三个 $\Phi(2^+ 0^-)$, $\Phi(1^+ 1^-)$ 和 $\Phi(2^- 0^+)$. $\Psi(2200)$ 必是它们的线性组合

$$\Psi(2200) = c_1 \Phi(2^+ 0^-) + c_2 \Phi(1^+ 1^-) + c_3 \Phi(2^- 0^+) \quad (11.3-26)$$

上面已经求出两个 $M_L = 2, M_S = 0$ 的本征函数, 即 1G 的 $\Psi(4200)$ 和 3F 的 $\Psi(3210)$. 这三个函数是 \hat{L}^2 不同本征值的本征函数, 彼此一定正交, 故

$$\begin{aligned} &\langle \Psi(4200) | \Psi(2200) \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{14}} [\sqrt{3} c_1 + \sqrt{8} c_2 - \sqrt{3} c_3] = 0 \quad (11.3-27) \end{aligned}$$

$$\langle \Psi(3210) | \Psi(2200) \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (c_1 + c_3) = 0 \quad (11.3-28)$$

解之得

$$c_2 = -\sqrt{\frac{3}{2}} c_1, \quad c_3 = -c_1 \quad (11.3-29)$$

于是 (11.3-26) 式变为

表 11.3-6 d^2 组态各谱项的本征函数

$\Psi(LM_LSM_S)$	$\sum c_i \Phi_i(m_l m_s, m'_l m'_s)$
${}^1G \quad \Psi(4400)$	$\Phi(2^+ 2^-)$
$\Psi(4300)$	$\sqrt{\frac{1}{2}} [\Phi(2^+ 1^-) - \Phi(2^- 1^+)]$
$\Psi(4200)$	$\sqrt{\frac{3}{14}} \Phi(2^+ 0^-) - \sqrt{\frac{3}{14}} \Phi(2^- 0^+) + \sqrt{\frac{8}{14}} \Phi(1^+ 1^-)$
$\Psi(4100)$	$\sqrt{\frac{1}{14}} \Phi(2^+ -1^-) - \sqrt{\frac{1}{14}} \Phi(2^- -1^+)$ $+ \sqrt{\frac{6}{14}} \Phi(1^+ 0^-) - \sqrt{\frac{6}{14}} \Phi(1^- 0^+)$
$\Psi(4000)$	$\sqrt{\frac{1}{70}} \Phi(2^+ -2^-) - \sqrt{\frac{1}{70}} \Phi(2^- -2^+)$ $+ \sqrt{\frac{16}{70}} \Phi(1^+ -1^-) - \sqrt{\frac{16}{70}} \Phi(1^- -1^+)$ $+ \sqrt{\frac{36}{70}} \Phi(0^+ 0^-)$
$\Psi(4-100)$	$\sqrt{\frac{1}{14}} \Phi(1^+ -2^-) - \sqrt{\frac{1}{14}} \Phi(1^- -2^+)$ $+ \sqrt{\frac{6}{14}} \Phi(0^+ -1^-) - \sqrt{\frac{6}{14}} \Phi(0^- -1^+)$
$\Psi(4-200)$	$\sqrt{\frac{3}{14}} \Phi(0^+ -2^-) - \sqrt{\frac{3}{14}} \Phi(0^- -2^+)$ $+ \sqrt{\frac{8}{14}} \Phi(-1^+ -1^-)$
$\Psi(4-300)$	$\sqrt{\frac{1}{2}} [\Phi(-1^+ -2^-) - \Phi(-1^- -2^+)]$
$\Psi(4-400)$	$\Phi(-2^+ -2^-)$
${}^3F \quad \Psi(3311)$	$\Phi(2^+ 1^+)$
$\Psi(3211)$	$\Phi(2^+ 0^+)$
$\Psi(3111)$	$\sqrt{\frac{6}{10}} \Phi(2^+ -1^+) + \sqrt{\frac{4}{10}} \Phi(1^+ 0^+)$
$\Psi(3011)$	$\sqrt{\frac{1}{5}} \Phi(2^+ -2^+) + \sqrt{\frac{4}{5}} \Phi(1^+ -1^+)$
$\Psi(3-111)$	$\sqrt{\frac{6}{10}} \Phi(1^+ -2^+) + \sqrt{\frac{4}{10}} \Phi(0^+ -1^+)$

表 11.3-6 (续)

$\Psi(LM_LSM_S)$	$\sum c_i \Phi_i(m_i m_l, m'_i m'_l)$
$\Psi(3-211)$	$\Phi(2+-2+)$
$\Psi(3-311)$	$\Phi(-1+-2+)$

利用 $\hat{S}_x = i\hat{S}_y$, 算符一次或二次可求得 $M_S = 0$ 和 $M_S = -1$ 的波函数

1D	$\Psi(2200)$	$\sqrt{\frac{2}{7}} \Phi(2+0-) - \sqrt{\frac{2}{7}} \Phi(2-0+) - \sqrt{\frac{3}{7}} \Phi(1+1-)$
	$\Psi(2100)$	$\sqrt{\frac{6}{14}} \Phi(2+-1-) - \sqrt{\frac{6}{14}} \Phi(2--1+)$ $-\sqrt{\frac{1}{14}} \Phi(1+0-) + \sqrt{\frac{1}{14}} \Phi(1-0+)$
	$\Psi(2000)$	$\sqrt{\frac{4}{14}} \Phi(2+-2-) - \sqrt{\frac{4}{14}} \Phi(2--2+)$ $+\sqrt{\frac{1}{14}} \Phi(1+-1-) - \sqrt{\frac{1}{14}} \Phi(1--1+)$ $-\sqrt{\frac{4}{14}} \Phi(0+0-)$
	$\Psi(2-100)$	$\sqrt{6/14} \Phi(1+-2-) - \sqrt{6/14} \Phi(1--2+)$ $-\sqrt{1/14} \Phi(0+-1-) + \sqrt{1/14} \Phi(0--1+)$
	$\Psi(2-200)$	$\sqrt{2/7} \Phi(0+-2-) - \sqrt{2/7} \Phi(0--2+)$ $-\sqrt{3/7} \Phi(-1+-1-)$
1P	$\Psi(1111)$	$-\sqrt{2/5} \Phi(2+-1+) + \sqrt{3/5} \Phi(1+0+)$
	$\Psi(1011)$	$-\sqrt{4/5} \Phi(2+-2+) + \sqrt{1/5} \Phi(1+-1+)$
	$\Psi(1-111)$	$-\sqrt{2/5} \Phi(1+-2+) + \sqrt{3/5} \Phi(0+-1+)$

利用 $\hat{S}_x = i\hat{S}_y$, 算符一次或二次可求得 $M_S = 0$ 和 $M_S = -1$ 的波函数

1S	$\Psi(0000)$	$\sqrt{1/5} [\Phi(2+-2-) - \Phi(2--2+) - \Phi(1+-1-)$ $+ \Phi(1--1+) + \Phi(0+0-)]$
-------	--------------	--

$$\Psi(2200) = c_1 \left[\Phi(2^+ 0^-) - \sqrt{\frac{3}{2}} \Phi(1^+ 1^-) - \Phi(2^- 0^+) \right] \quad (11.3-30)$$

c_1 由归一化条件确定为

$$c_1 = \sqrt{\frac{2}{7}} \quad (11.3-31)$$

最后得到

$$\Psi(2200) = \frac{1}{\sqrt{7}} [\sqrt{2} \Phi(2^+ 0^-) - \sqrt{3} \Phi(1^+ 1^-) - \sqrt{2} \Phi(2^- 0^+)] \quad (11.3-32)$$

4D 的较低 M_L 值的本征函数再用 \hat{L}_- 求出. 表 11.3-6 列出 d^2 组态各谱项的本征函数, 读者可选一部分计算当作练习.

6. 投影算符法推导 $\Psi(LM_LSM_S)$

我们也可以用投影算符方法从一定的 M_L, M_S 值的无微扰态 Φ 中投影出 \hat{L}^2 和 \hat{S}^2 的本征函数(参阅 §8.2-7). 设 $\Psi(L_i S_i)$ 是 \hat{L}^2 和 \hat{S}^2 的本征值为 $L_i(L_i+1)$ 和 $S_i(S_i+1)$ 的本征函数, 则显然有 $[\hat{L}^2 - L_i(L_i+1)]\Psi(L_i S_i) = 0$ 和 $[\hat{S}^2 - S_i(S_i+1)]\Psi(L_i S_i) = 0$, 也即算符 $[\hat{L}^2 - L_i(L_i+1)]$ 和 $[\hat{S}^2 - S_i(S_i+1)]$ 都起消灭 $\Psi(L_i S_i)$ 的作用. 上面已经说过, $\Psi(L_i S_i)$ 是具有相同 M_L, M_S 值的无微扰态的线性组合, 反过来说, 无微扰态也是 $\hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{L}_z$ 和 \hat{S}_z 的有关本征函数的线性组合. 如果把算符 $[\hat{L}^2 - L_i(L_i+1)][\hat{S}^2 - S_i(S_i+1)]$ 作用在无微扰态 $\Phi(m_l m_s)$ 上, 则所得函数中必不包含 $S = S_i$ 或 $L = L_i$ 的谱项的本征函数成分. 假定具有确定 M_L, M_S 值的无微扰态 $\Phi(M_L M_S)$ 中含有 $^{2S_i+1}L_i, \dots, ^{2S_j+1}L_j, ^{2S_k+1}L_k$ 等谱项成分. 作投影算符

$$\hat{P}(L_i S_i) = \prod_{k, j \neq i} \frac{[\hat{L}^2 - L_j(L_j+1)][\hat{S}^2 - S_k(S_k+1)]}{[L_i(L_i+1) - L_j(L_j+1)][S_i(S_i+1) - S_k(S_k+1)]} \quad (11.3-33)$$

式中 L_i, S_i 取遍除 L_i 和 S_i 以外的 $\Phi(M_L M_S)$ 中包含的全部值。引入常数分母是为了满足投影算符的等幂性要求, 由于投影出来的函数还要归一化, 在实际运算中这个常数可不考虑。将 $\hat{P}(L_i S_i)$ 作用在 $\Phi(M_L M_S)$ 上, 则第二个因子就把 $S \approx S_i$ 的成分消除掉, 第一个因子就把 $L \approx L_i$ 的成分消除掉, 剩下的就只有 $^{2S_i+1}L_i$ 谱项的波函数成分了。所以, 将 $\hat{P}(L_i S_i)\Phi$ 乘上适当的归一化因子, 就得到 $^{2S_i+1}L_i$ 谱项的具有该 M_L, M_S 值的本征函数 $\Psi(L_i M_L S_i M_S)$ 。例如 d^2 组态, $M_L = 2, M_S = 0$ 的无微扰态中包含 $^1G, ^3F, ^1D$ 三个谱项成分。我们要求 1D 的本征函数 $\Psi(2200)$ 。将投影算符 $[\hat{L}^2 - 4(4+1)][\hat{S}^2 - 1(1+1)]$ 作用在 $\Phi(2^+0^-)$ 上, 就把其中 $S = 1$ (3F 谱项) 和 $L = 4$ (1G 谱项) 成分除去, 只剩下 1D 谱项的成分了。

$$\begin{aligned} & [\hat{L}^2 - 4(4+1)][\hat{S}^2 - 2]\Phi(2^+0^-) \\ &= [\hat{L}^2 - 20][\Phi(2^+0^+) - \Phi(2^+0^-)] \\ &= 8\Phi(2^+0^-) - 4\sqrt{6}\Phi(1^+1^-) - 8\Phi(2^-0^+) \\ &= N\Psi(2200) \end{aligned} \quad (11.3-34)$$

由归一化条件得

$$64 + 96 + 64 = N^2, \quad N = \sqrt{224} \quad (11.3-35)$$

$$\begin{aligned} \Psi(2200) &= \frac{1}{\sqrt{224}} [8\Phi(2^+0^-) - 4\sqrt{6}\Phi(1^+1^-) - 8\Phi(2^-0^+)] \\ &= \frac{1}{\sqrt{7}} [\sqrt{2}\Phi(2^+0^-) - \sqrt{3}\Phi(1^+1^-) \\ &\quad - \sqrt{2}\Phi(2^-0^+)] \end{aligned} \quad (11.3-36)$$

结果与 (11.3-32) 式相同。

如果 $\Phi(M_L M_S)$ 中不包含 $^{2S_i+1}L_i$ 谱项成分, 则

$$\hat{P}(L_i S_i)\Phi(M_L M_S) \equiv 0.$$

如果某一谱项出现不只一次, 则用投影算符得不出唯一解, 即投影算符作用在不同的无微扰态上可能得出不同的 $\Psi(L_i S_i M_L M_S)$, 而它们的任意线性组合都是 $\hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{L}_z, \hat{S}_z$ 的共同本征函数 (本征值为 L_i, S_i, M_L, M_S)。例如 d^3 组态有两个 2D 谱项。用投影算

表 11.3 7 p^n 和 d^n 组态的本征函数(表中 $\phi_i \equiv \phi_i$) p^2 行列式波函数:

$$\phi_1 = (1^+ - 1^-), \phi_2 = (1^+ - 1^+), \phi_3 = (0^+ 0^-)$$

$$^3P = (2)^{-1/2}(\phi_1 + \phi_2)$$

$$^1D = (6)^{-1/2}(\phi_1 - \phi_2 + 2\phi_3)$$

$$^1S = (3)^{-1/2}(\phi_1 - \phi_2 - \phi_3)$$

 p^3 行列式波函数:

$$\phi_1 = (1^+ 0^+ - 1^-), \phi_2 = (1^+ 0^+ - 1^+), \phi_3 = (1^+ 0^- - 1^+)$$

$$^4S_c = (3)^{-1/2}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3)$$

$$^2D_0 = (6)^{-1/2}(\phi_1 + \phi_2 - 2\phi_3)$$

$$^2P_0 = (2)^{-1/2}(-\phi_1 + \phi_2)$$

 d^2 行列式波函数

$$\phi_1 = (2^+ - 2^-), \phi_2 = (2^+ - 2^+), \phi_3 = (1^+ - 1^-), \phi_4 = (1^+ - 1^+), \phi_5 = (0^+ 0^-)$$

$$^3F = (10)^{-1/2}(\phi_1 + \phi_2 + 2\phi_3 + 2\phi_4)$$

$$^3P = (10)^{-1/2}(2\phi_1 + 2\phi_2 - \phi_3 - \phi_4)$$

$$^1G = (70)^{-1/2}(\phi_1 - \phi_2 + 4\phi_3 - 4\phi_4 + 6\phi_5)$$

$$^1D = (14)^{-1/2}(2\phi_1 - 2\phi_2 + \phi_3 - \phi_4 - 2\phi_5)$$

$$^1S = (5)^{-1/2}(\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + \phi_4 + \phi_5)$$

 d^3 行列式波函数

$$\phi_1 = (2^+ 0^+ - 2^-), \phi_2 = (2^+ 0^+ - 2^+), \phi_3 = (2^+ 0^- - 2^+), \phi_4 = (1^+ 0^+ - 1^-)$$

$$\phi_5 = (1^+ 0^+ - 1^+), \phi_6 = (1^+ 0^- - 1^+), \phi_7 = (2^+ - 1^+ - 1^-), \phi_8 = (1^+ 1^- - 2^+)$$

$$^4F = (15)^{-1/2}(2\phi_1 + 2\phi_2 + 2\phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$$

$$^4P = (15)^{-1/2}(-\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 + 2\phi_5 + 2\phi_6)$$

$$^4H = (42)^{-1/2}[-\phi_1 - \phi_2 + 2\phi_3 - 2\phi_4 - 2\phi_5 + 4\phi_6 + (6)^{1/2}(-\phi_7 + \phi_8)]$$

$$^2G = (28)^{-1/2}[2\phi_1 - 2\phi_2 + 2\phi_3 - 2\phi_5 + (6)^{1/2}(\phi_7 + \phi_8)]$$

$$^2F = (60)^{-1/2}[2\phi_1 + 2\phi_2 - 4\phi_3 - 2\phi_4 - 2\phi_5 + 4\phi_6 + (6)^{1/2}(\phi_7 - \phi_8)]$$

$$^2D_1 = 1/2(-\phi_1 + \phi_2 + \phi_4 - \phi_5)$$

$$^2D_2 = (84)^{-1/2}[3\phi_1 - 3\phi_2 + 3\phi_4 - 3\phi_5 - 2(6)^{1/2}(\phi_7 + \phi_8)]$$

$$^2P = (210)^{-1/2}[-4\phi_1 - 4\phi_2 + 8\phi_3 - \phi_4 - \phi_5 + 2\phi_6 + 3(6)^{1/2}(\phi_7 - \phi_8)]$$

表 11.3-7 (续)

 d^4 行列式波函数:

$$\begin{aligned}
\phi_1 &= (2^+2^- - 2^+ - 2^-), \quad \phi_2 = (1^+1^- - 1^+ - 1^-), \quad \phi_3 = (2^+1^+ - 1^- - 2^-) \\
\phi_4 &= (2^-1^- - 1^+ - 2^+), \quad \phi_5 = (2^+1^- - 1^+ - 2^-), \quad \phi_6 = (2^-1^+ - 1^- - 2^+) \\
\phi_7 &= (2^-1^+ - 1^+ - 2^-), \quad \phi_8 = (2^+1^- - 1^- - 2^+), \quad \phi_9 = (2^+0^+0^- - 2^-) \\
\phi_{10} &= (2^-0^+0^- - 2^+), \quad \phi_{11} = (1^+0^+0^- - 1^-), \quad \phi_{12} = (1^-0^+0^- - 1^+) \\
\phi_{13} &= (2^+0^- - 1^+ - 1^-), \quad \phi_{14} = (2^-0^+ - 1^+ - 1^-), \quad \phi_{15} = (1^+1^-0^+ - 2^-) \\
\phi_{16} &= (1^+1^-0^- - 2^+)
\end{aligned}$$

$${}^3D = (6)^{-1/2}(-\phi_3 - \phi_4 - \phi_5 - \phi_6 - \phi_7 - \phi_8)$$

$$\begin{aligned}
{}^3H &= (84)^{-1/2}[\phi_3 - \phi_4 - 3\phi_7 + 3\phi_8 + 4\phi_9 + 4\phi_{10} + 2\phi_{11} + 2\phi_{12} \\
&\quad + (6)^{1/2}(-\phi_{13} - \phi_{14} - \phi_{15} - \phi_{16})]
\end{aligned}$$

$${}^3G = (56)^{-1/2}[4\phi_7 - 4\phi_8 + (6)^{1/2}(\phi_{13} + \phi_{14} - \phi_{15} - \phi_{16})]$$

$${}^3F_1 = (30)^{-1/2}(-\phi_3 + \phi_4 - 3\phi_5 + 3\phi_6 - \phi_9 - \phi_{10} - 2\phi_{11} - 2\phi_{12})$$

$$\begin{aligned}
{}^3F_2 &= (120)^{-1/2}[4\phi_3 - 4\phi_4 + 4\phi_5 + 4\phi_{10} - 4\phi_{11} - 4\phi_{12} + (6)^{1/2}(\phi_{13} \\
&\quad + \phi_{14} + \phi_{15} + \phi_{16})]
\end{aligned}$$

$${}^3D = (42)^{-1/2}[3\phi_7 - 3\phi_8 + (6)^{1/2}(-\phi_{13} - \phi_{14} + \phi_{15} + \phi_{16})]$$

$${}^3P_1 = (30)^{-1/2}(3\phi_3 - 3\phi_4 - \phi_5 + \phi_6 - 2\phi_9 - 2\phi_{10} + \phi_{11} + \phi_{12})$$

$$\begin{aligned}
{}^3P_2 &= (420)^{-1/2}[-5\phi_3 + 3\phi_4 - 5\phi_5 + 5\phi_6 + 2\phi_9 + 2\phi_{10} + 8\phi_{11} + 8\phi_{12} \\
&\quad + 3(6)^{1/2}(\phi_{13} + \phi_{14} + \phi_{15} + \phi_{16})]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
{}^1I &= (924)^{-1/2}[-4\phi_1 - 16\phi_2 + \phi_3 + \phi_4 - 9\phi_5 - 9\phi_6 + 8\phi_7 + 8\phi_8 + 6\phi_9 \\
&\quad - 6\phi_{10} + 6\phi_{11} - 6\phi_{12} + 3(6)^{1/2}(-\phi_{13} + \phi_{14} - \phi_{15} + \phi_{16})]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
{}^1G_1 &= (210)^{-1/2}(2\phi_1 - 8\phi_2 - 3\phi_3 - 3\phi_4 + 3\phi_5 + 3\phi_6 - 7\phi_9 + 7\phi_{10} + 2\phi_{11} \\
&\quad - 2\phi_{12})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
{}^1G_2 &= (9,240)^{-1/2}[40\phi_1 - 16\phi_2 + 12\phi_3 + 12\phi_4 + 24\phi_5 + 24\phi_6 - 36\phi_7 \\
&\quad - 36\phi_8 + 28\phi_9 - 28\phi_{10} + 28\phi_{11} - 28\phi_{12} + 3(6)^{1/2}(-\phi_{13} + \phi_{14} \\
&\quad - \phi_{15} + \phi_{16})]
\end{aligned}$$

$${}^1F = 1/2(-\phi_{13} + \phi_{14} + \phi_{15} - \phi_{16})$$

$${}^1D_1 = (42)^{-1/2}(4\phi_1 - 2\phi_2 + \phi_3 + \phi_4 - \phi_5 - \phi_6 - 3\phi_{11} + 3\phi_{12})$$

$$\begin{aligned}
{}^1D_2 &= (84)^{-1/2}[4\phi_1 + 4\phi_2 - 3\phi_3 - 3\phi_4 + \phi_5 + \phi_6 + 2\phi_7 + 2\phi_8 \\
&\quad + (6)^{1/2}(-\phi_{13} + \phi_{14} - \phi_{15} + \phi_{16})]
\end{aligned}$$

$${}^1S_1 = (10)^{-1/2}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 - \phi_5 - \phi_6 - \phi_9 + \phi_{10} + \phi_{11} - \phi_{12})$$

$$\begin{aligned}
{}^1S_2 &= (210)^{-1/2}[5\phi_1 - \phi_2 - 3\phi_3 - 3\phi_4 - \phi_5 - \phi_6 + 4\phi_7 + 4\phi_8 + 3\phi_9 \\
&\quad - 3\phi_{10} + 3\phi_{11} - 3\phi_{12} + 2(6)^{1/2}(\phi_{13} - \phi_{14} + \phi_{15} - \phi_{16})]
\end{aligned}$$

 d^2 行列式波函数:

$$\begin{aligned}
\phi_1 &= (2^+2^-0^+ - 2^+ - 2^-), \quad \phi_2 = (1^+1^-0^+ - 1^+ - 1^-), \quad \phi_3 = (2^+1^+0^+ - 1^- - 2^-) \\
\phi_4 &= (2^-1^-0^+ - 1^+ - 2^+), \quad \phi_5 = (2^+1^-0^+ - 1^+ - 2^-), \quad \phi_6 = (2^-1^+0^+ - 1^- - 2^+)
\end{aligned}$$

表 11.3-7 (续)

$$\begin{aligned}\phi_7 &= (2^- 1^+ 0^+ - 1^+ - 2^-), \quad \phi_8 = (2^+ 1^- 0^+ - 1^- - 2^+), \quad \phi_9 = (2^+ 1^+ 0^- - 1^+ - 2^-) \\ \phi_{10} &= (2^+ 1^+ 0^- - 1^- - 2^+), \quad \phi_{11} = (2^+ 1^- 0^- - 1^+ - 2^+), \quad \phi_{12} = (2^- 1^+ 0^- - 1^+ - 2^+) \\ \phi_{13} &= (2^+ 0^+ 0^- - 1^+ - 1^-), \quad \phi_{14} = (1^+ 1^- 0^+ 0^- - 2^+) \\ \phi_{15} &= (2^+ 2^- - 1^+ - 1^- - 2^+), \quad \phi_{16} = (2^+ 1^+ 1^- - 2^+ - 2^-)\end{aligned}$$

$${}^6S = (10)^{-1/2}(-\phi_3 - \phi_4 - \phi_5 - \phi_6 - \phi_7 - \phi_8 - \phi_9 - \phi_{10} - \phi_{11} - \phi_{12})$$

$${}^4G = (210)^{-1/2}(3\phi_3 + 3\phi_4 + 3\phi_5 + 3\phi_6 - 2\phi_7 + 5\phi_8 - 7\phi_9 - 2\phi_{10} - 2\phi_{11} - 7\phi_{12})$$

$${}^4F = (30)^{-1/2}(\phi_3 - \phi_4 - 3\phi_5 + 3\phi_6 - \phi_9 + 2\phi_{10} - 2\phi_{11} + \phi_{12})$$

$${}^4D = (42)^{-1/2}(\phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6 + 4\phi_7 - 2\phi_8 - 3\phi_{10} - 3\phi_{11})$$

$${}^4P = (30)^{-1/2}(3\phi_3 - 3\phi_4 + \phi_5 - \phi_6 + 2\phi_9 + \phi_{10} - \phi_{11} - 2\phi_{12})$$

$${}^2I = (924)^{-1/2}[8\phi_1 + 8\phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + 9\phi_5 + 9\phi_6 - 4\phi_7 - 16\phi_8 - 6\phi_9 \\ + 6\phi_{10} + 6\phi_{11} - 6\phi_{12} + 3(6)^{1/2}(-\phi_{13} - \phi_{14} - \phi_{15} - \phi_{16})]$$

$${}^2H = (84)^{-1/2}[\phi_3 - \phi_4 + 3\phi_5 - 3\phi_6 - 4\phi_9 + 2\phi_{10} - 2\phi_{11} + 4\phi_{12} \\ + (6)^{1/2}(-\phi_{13} + \phi_{14} + \phi_{15} - \phi_{16})]$$

$${}^2G_1 = (55)^{-1/2}[4\phi_1 - 4\phi_2 + (6)^{1/2}(\phi_{13} + \phi_{14} - \phi_{15} - \phi_{16})]$$

$${}^2G_2 = (9,240)^{-1/2}[36\phi_1 + 36\phi_2 - 12\phi_3 - 12\phi_4 + 24\phi_5 + 24\phi_6 - 40\phi_7 \\ + 16\phi_8 + 28\phi_9 - 28\phi_{10} - 28\phi_{11} + 28\phi_{12} \\ + 3(6)^{1/2}(\phi_{13} + \phi_{14} + \phi_{15} + \phi_{16})]$$

$${}^2F_1 = (120)^{-1/2}[4\phi_3 + 4\phi_4 - 4\phi_5 - 4\phi_{10} + 4\phi_{11} + 4\phi_{12} + (6)^{1/2}(\phi_{13} - \phi_{14} \\ - \phi_{15} + \phi_{16})]$$

$${}^2F_2 = 1/2(\phi_{13} - \phi_{14} + \phi_{15} - \phi_{16})$$

$${}^2D_1 = (6)^{-1/2}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 - \phi_5 - \phi_6)$$

$${}^2D_2 = (42)^{-1/2}[3\phi_1 - 3\phi_2 + (6)^{1/2}(-\phi_{13} - \phi_{14} + \phi_{15} + \phi_{16})]$$

$${}^2D_3 = (84)^{-1/2}[2\phi_1 + 2\phi_2 - 3\phi_3 - 3\phi_4 - \phi_5 - \phi_6 + 4\phi_7 + 4\phi_8 \\ + (6)^{1/2}(-\phi_{13} - \phi_{14} - \phi_{15} - \phi_{16})]$$

$${}^2P = (420)^{-1/2}[3\phi_3 - 3\phi_4 - 5\phi_5 + 5\phi_6 + 2\phi_9 - 8\phi_{10} + 8\phi_{11} - 2\phi_{12} \\ + 3(6)^{1/2}(-\phi_{13} + \phi_{14} + \phi_{15} - \phi_{16})]$$

$${}^2S = (210)^{-1/2}[4\phi_1 + 4\phi_2 - 3\phi_3 - 3\phi_4 + \phi_5 + \phi_6 + 5\phi_7 - \phi_8 - 3\phi_9 \\ + 3\phi_{10} + 3\phi_{11} - 3\phi_{12} + 2(6)^{1/2}(\phi_{13} + \phi_{14} + \phi_{15} + \phi_{16})]$$

符作用在无微扰态上，经过适当组合后，可得具有相同 LM_LSM_S 本征值的两个互相正交的本征函数

$$\begin{aligned}\Psi_1 \left(2 \ 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \right) &= \frac{1}{2} [-\Phi(2^+ 0^+ - 2^-) + \Phi(2^- 0^+ - 2^+) \\ &\quad + \Phi(1^+ 0^+ - 1^-) - \Phi(1^- 0^+ - 1^+)]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Psi_2 \left(2 \ 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \right) = & \frac{1}{\sqrt{84}} [3\Phi(2^+ 0^+ \rightarrow 2^-) - 3\Phi(2^- 0^+ \rightarrow 2^+) \\ & + 3\Phi(1^+ 0^+ \rightarrow 1^-) - 3\Phi(1^- 0^+ \rightarrow 1^+) \\ & - 2\sqrt{6}\Phi(2^+ \rightarrow 1^+ \rightarrow 1^-) \\ & - 2\sqrt{6}\Phi(1^+ 1^- \rightarrow 2^+)] \quad (11.3-37) \end{aligned}$$

通过阶梯算符,可以得到两组 $L = 2, S = \frac{1}{2}$, M_L 和 M_S 不同的本征函数.

表 11.3-7 列出 p^n 和 d^n 组态中 $\hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{L}_z, \hat{S}_z$ 的 $M_L = 0$, $M_S = 0$ 或 $\frac{1}{2}$ 的各种本征函数可供查阅. M_L 和 M_S 为其它数值的本征函数通过阶梯算符求得. 注意,当某一谱项出现数次时,一般它们不是 \hat{H}_0 的本征函数.

§ 11.4 谱项的能量

1. Slater 行列式波函数的矩阵元

一个 N 阶行列式展开有 $N!$ 项. 一个矩阵元中有两个行列式波函数,展开就有 $N!^2$ 项,直接展开来逐项计算就太麻烦了. 好在利用行列式的性质可以使计算大大简化.

定理: 如果算符 $\hat{F}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$ 是粒子坐标的对称函数,

$$\hat{P}\hat{F}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)\hat{P}^{-1} = \hat{F}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N),$$

则

$$\begin{aligned} & \langle \Phi'(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) | \hat{F}(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) | \Phi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) \rangle \\ &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-1)^p \hat{P}[\phi'_1(\mathbf{q}_1) \cdots \phi'_N(\mathbf{q}_N)] \middle| \hat{F} \middle| \right. \\ & \quad \left. \times \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-1)^p \hat{P}[\phi_1(\mathbf{q}_1) \cdots \phi_N(\mathbf{q}_N)] \right\rangle \\ &= \left\langle \phi'_1(\mathbf{q}_1) \cdots \phi'_N(\mathbf{q}_N) \middle| \hat{F} \middle| \sum_p (-1)^p \hat{P}[\phi_1(\mathbf{q}_1) \cdots \phi_N(\mathbf{q}_N)] \right\rangle \quad (11.4-1) \end{aligned}$$

式中 \hat{P} 表示对电子坐标的任意置换.

证明 将 (11.4-1) 式左边的行列式展开, 得到 $N!$ 项, 其中显然有一项为

$$\frac{1}{N!} \left\langle \phi'_1(\mathbf{q}_1) \cdots \phi'_i(\mathbf{q}_i) \phi'_{i+1}(\mathbf{q}_{i+1}) \cdots \phi'_N(\mathbf{q}_N) | \hat{F} \right|$$

$$\cdot \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{q}_1) \cdots \phi_i(\mathbf{q}_i) \phi_i(\mathbf{q}_{i+1}) \cdots \phi_i(\mathbf{q}_N) \\ \cdots \cdots \cdots \\ \phi_i(\mathbf{q}_1) \cdots \phi_i(\mathbf{q}_i) \phi_i(\mathbf{q}_{i+1}) \cdots \phi_i(\mathbf{q}_N) \\ \phi_{i+1}(\mathbf{q}_1) \cdots \phi_{i+1}(\mathbf{q}_i) \phi_{i+1}(\mathbf{q}_{i+1}) \cdots \phi_{i+1}(\mathbf{q}_N) \\ \cdots \cdots \cdots \\ \phi_N(\mathbf{q}_1) \cdots \phi_N(\mathbf{q}_i) \phi_N(\mathbf{q}_{i+1}) \cdots \phi_N(\mathbf{q}_N) \end{vmatrix} \quad (11.4-2)$$

考虑另一项 [(11.4-3) 式], 它和 (11.4-2) 式的差别只在于左边乘积中有两个相邻编号轨道 ϕ'_i 和 ϕ'_{i+1} 中的电子交换了位置. 因此与 (11.4-2) 式差一负号

$$-\frac{1}{N!} \left\langle \phi'_1(\mathbf{q}_1) \cdots \phi'_i(\mathbf{q}_{i+1}) \phi'_{i+1}(\mathbf{q}_i) \cdots \phi'_N(\mathbf{q}_N) | \hat{F} \right|$$

$$\cdot \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{q}_1) \cdots \phi_i(\mathbf{q}_i) \phi_i(\mathbf{q}_{i+1}) \cdots \phi_i(\mathbf{q}_N) \\ \cdots \cdots \cdots \\ \phi_i(\mathbf{q}_1) \cdots \phi_i(\mathbf{q}_i) \phi_i(\mathbf{q}_{i+1}) \cdots \phi_i(\mathbf{q}_N) \\ \phi_{i+1}(\mathbf{q}_1) \cdots \phi_{i+1}(\mathbf{q}_{i+1}) \phi_{i+1}(\mathbf{q}_i) \cdots \phi_{i+1}(\mathbf{q}_N) \\ \cdots \cdots \cdots \\ \phi_N(\mathbf{q}_1) \cdots \phi_N(\mathbf{q}_i) \phi_N(\mathbf{q}_{i+1}) \cdots \phi_N(\mathbf{q}_N) \end{vmatrix} \quad (11.4-3)$$

我们把 (11.4-3) 式中的积分变量重新编号, 使 \mathbf{q}_i 和 \mathbf{q}_{i+1} 互换, 得到

$$-\frac{1}{N!} \left\langle \phi'_1(\mathbf{q}_1) \cdots \phi'_i(\mathbf{q}_i) \phi'_{i+1}(\mathbf{q}_{i+1}) \cdots \phi'_N(\mathbf{q}_N) | \hat{F} \right|$$

$$\cdot \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{q}_1) \cdots \phi_i(\mathbf{q}_{i+1}) \phi_i(\mathbf{q}_i) \cdots \phi_i(\mathbf{q}_N) \\ \cdots \cdots \cdots \\ \phi_i(\mathbf{q}_1) \cdots \phi_i(\mathbf{q}_{i+1}) \phi_i(\mathbf{q}_i) \cdots \phi_i(\mathbf{q}_N) \\ \phi_{i+1}(\mathbf{q}_1) \cdots \phi_{i+1}(\mathbf{q}_{i+1}) \phi_{i+1}(\mathbf{q}_i) \cdots \phi_{i+1}(\mathbf{q}_N) \\ \cdots \cdots \cdots \\ \phi_N(\mathbf{q}_1) \cdots \phi_N(\mathbf{q}_{i+1}) \phi_N(\mathbf{q}_i) \cdots \phi_N(\mathbf{q}_N) \end{vmatrix} \quad (11.4-4)$$

(11.4-3) 与 (11.4-4) 式的积分值自然应该相同. 如果把 (11.4-4) 式右边的 i 和 $i+1$ 列交换位置, 就得到 (11.4-2) 式, 由此证明 (11.4-2) 和 (11.4-3) 式的积分值相等. 因为任意置换都可以表

示成相邻两个标号的对换之连乘积, 所以 (11.4-1) 式左边行列式展开得到的 $N!$ 项是彼此相等的, 于是有

$$\begin{aligned}
 & \langle \Phi(\mathbf{q}_1 \cdots \mathbf{q}_N) | \hat{\mathbf{F}} | \Phi(\mathbf{q}_1 \cdots \mathbf{q}_N) \rangle \\
 &= \left\langle \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-1)^p \hat{\mathbf{P}}[\phi'_1(\mathbf{q}_1) \cdots \phi'_N(\mathbf{q}_N)] \left| \hat{\mathbf{F}} \right| \right. \\
 &\quad \left. \times \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-1)^p \hat{\mathbf{P}}[\phi_1(\mathbf{q}_1) \cdots \phi_N(\mathbf{q}_N)] \right\rangle \\
 &= N! \frac{1}{N!} \left\langle \phi'_1(\mathbf{q}_1) \cdots \phi'_N(\mathbf{q}_N) \left| \hat{\mathbf{F}} \right| \right. \\
 &\quad \left. \times \sum_p (-1)^p \hat{\mathbf{P}}[\phi_1(\mathbf{q}_1) \cdots \phi_N(\mathbf{q}_N)] \right\rangle \\
 &= \left\langle \phi'_1(\mathbf{q}_1) \cdots \phi'_N(\mathbf{q}_N) \left| \hat{\mathbf{F}} \right| \right. \\
 &\quad \left. \times \sum_p (-1)^p \hat{\mathbf{P}}[\phi_1(\mathbf{q}_1) \cdots \phi_N(\mathbf{q}_N)] \right\rangle \quad (11.4-5) \\
 &\quad \quad \quad (\text{证毕})
 \end{aligned}$$

下面讨论两种特殊情况:

(1) $\hat{\mathbf{F}}$ 是单粒子算符 $\hat{\mathbf{F}} = \sum_i \hat{\mathbf{f}}(\mathbf{q}_i)$

① 对角矩阵元

$$\begin{aligned}
 & \langle \Phi(\mathbf{q}_1 \cdots \mathbf{q}_N) | \hat{\mathbf{F}} | \Phi(\mathbf{q}_1 \cdots \mathbf{q}_N) \rangle \\
 &= \left\langle \phi_1(\mathbf{q}_1) \cdots \phi_i(\mathbf{q}_i) \cdots \phi_N(\mathbf{q}_N) \left| \sum_k \hat{\mathbf{f}}(\mathbf{q}_k) \right| \right. \\
 &\quad \left. \times \sum_p (-1)^p \hat{\mathbf{P}}[\phi_1(\mathbf{q}_1) \cdots \phi_i(\mathbf{q}_i) \cdots \phi_N(\mathbf{q}_N)] \right\rangle \\
 &= \sum_k \left\langle \phi_1(\mathbf{q}_1) \cdots \phi_i(\mathbf{q}_i) \cdots \phi_N(\mathbf{q}_N) \left| \hat{\mathbf{f}}(\mathbf{q}_k) \right| \right. \\
 &\quad \left. \times \sum_p (-1)^p \hat{\mathbf{P}}[\phi_1(\mathbf{q}_1) \cdots \phi_i(\mathbf{q}_i) \cdots \phi_N(\mathbf{q}_N)] \right\rangle \quad (11.4-6)
 \end{aligned}$$

式中 $k = i$ 的一项为

$$\left\langle \phi_1(\mathbf{q}_1) \cdots \phi_i(\mathbf{q}_i) \cdots \phi_N(\mathbf{q}_N) \left| \hat{\mathbf{f}}(\mathbf{q}_i) \right| \right.$$

$$\times \sum_p (-1)^p \hat{P}[\phi_1(\mathbf{q}_1) \cdots \phi_i(\mathbf{q}_i) \cdots \phi_N(\mathbf{q}_N)] \rangle$$

这个式子展开有 $N!$ 项, 但是由于单粒子态 $\{\phi_i(\mathbf{q}_i)\}$ 的正交归一性质, 只有两边电子标号顺序相同的项不等于零, 即

$$\begin{aligned} & \langle \phi_1(\mathbf{q}_1) \cdots \phi_i(\mathbf{q}_i) \cdots \phi_N(\mathbf{q}_N) | \hat{f}(\mathbf{q}_i) | \\ & \quad \times \sum_p (-1)^p \hat{P}[\phi_1(\mathbf{q}_1) \cdots \phi_i(\mathbf{q}_i) \cdots \phi_N(\mathbf{q}_N)] \rangle \\ &= \langle \phi_1(\mathbf{q}_1) \cdots \phi_i(\mathbf{q}_i) \cdots \phi_N(\mathbf{q}_N) | \hat{f}(\mathbf{q}_i) | \\ & \quad \times \phi_1(\mathbf{q}_1) \cdots \phi_i(\mathbf{q}_i) \cdots \phi_N(\mathbf{q}_N) \rangle \\ &= \langle \phi_i(\mathbf{q}_i) | \hat{f}(\mathbf{q}_i) | \phi_i(\mathbf{q}_i) \rangle \\ &= \langle \phi_i(\mathbf{q}_i) | \hat{f}(\mathbf{q}_i) | \phi_i(\mathbf{q}_i) \rangle \end{aligned} \quad (11.4-7)$$

在最后的等式中, 把积分变量的标号任意地取为 1, 因为积分与电子的标号无关而只与单粒子态的标号有关. 注意 $i = 1, 2, \cdots$, (11.4-5) 式就可以写成

$$\begin{aligned} & \langle \phi(\mathbf{q}_1 \cdots \mathbf{q}_N) | \hat{F} | \phi(\mathbf{q}_1 \cdots \mathbf{q}_N) \rangle \\ &= \sum_k \langle \phi_k(\mathbf{q}_1) | \hat{f}(\mathbf{q}_1) | \phi_k(\mathbf{q}_1) \rangle \end{aligned} \quad (11.4-8)$$

这里求和是对有电子占据的轨道进行的.

②非对角矩阵元. 如果 ϕ' 和 ϕ 只有一个单粒子态不同, 例如 ϕ'_i 和 ϕ_i 不同,

$$\begin{aligned} \phi' &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-1)^p \hat{P}[\phi_1(\mathbf{q}_1) \cdots \phi'_i(\mathbf{q}_i) \cdots \phi_N(\mathbf{q}_N)] \\ \phi &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-1)^p \hat{P}[\phi_1(\mathbf{q}_1) \cdots \phi_i(\mathbf{q}_i) \cdots \phi_N(\mathbf{q}_N)] \end{aligned}$$

则

$$\begin{aligned} \langle \phi' | \hat{F} | \phi \rangle &= \langle \phi_1(\mathbf{q}_1) \cdots \phi'_i(\mathbf{q}_i) \cdots \phi_N(\mathbf{q}_N) | \sum_k \hat{f}(\mathbf{q}_k) | \\ & \quad \times \sum_p (-1)^p \hat{P}[\phi_1(\mathbf{q}_1) \cdots \phi_i(\mathbf{q}_i) \cdots \phi_N(\mathbf{q}_N)] \rangle \\ &= \langle \phi_1(\mathbf{q}_1) \cdots \phi'_i(\mathbf{q}_i) \cdots \phi_N(\mathbf{q}_N) | \hat{f}(\mathbf{q}_i) | \phi_1(\mathbf{q}_1) \cdots \\ & \quad \phi_i(\mathbf{q}_i) \cdots \phi_N(\mathbf{q}_N) \rangle \end{aligned}$$

$$= \langle \phi'_i(\mathbf{q}_1) | \mathbf{f}(\mathbf{q}_1) | \phi_i(\mathbf{q}_1) \rangle \quad (11.4-9)$$

即只有一项不等于零，因为其它项中一定包含有两个不同单粒子态函数的积分，而不同的单粒子态是正交的。

如果 Φ' 和 Φ 有两个以上单粒子态不同，则展开式中每一项至少都有一个因子是两个不同单粒子态的积分，所以 $\langle \Phi' | \hat{\mathbf{F}} | \Phi \rangle = 0$ 。容易看出，对于单粒子算符，用 Slater 行列式或 Hartree 乘积波函数，矩阵元是一样的。

$$(2) \text{ 双粒子算符 } \hat{\mathbf{F}} = \sum_{k < l} \hat{\mathbf{g}}(\mathbf{q}_k, \mathbf{q}_l)$$

① 对角矩阵元。根据与上面类似的讨论，即得

$$\begin{aligned} & \langle \Phi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) | \sum_{k < l} \hat{\mathbf{g}}(\mathbf{q}_k, \mathbf{q}_l) | \Phi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) \rangle \\ &= \langle \phi_1(\mathbf{q}_1) \cdots \phi_i(\mathbf{q}_i) \cdots \phi_j(\mathbf{q}_j) \cdots \phi_N(\mathbf{q}_N) | \sum_{k < l} \hat{\mathbf{g}}(\mathbf{q}_k, \mathbf{q}_l) | \\ & \quad \times \sum_p (-1)^p \hat{\mathbf{P}}[\phi_1(\mathbf{q}_1) \cdots \phi_i(\mathbf{q}_i) \cdots \phi_j(\mathbf{q}_j) \cdots \phi_N(\mathbf{q}_N)] \rangle \\ &= \sum_{i < j} [\langle \phi_i(\mathbf{q}_1) \phi_j(\mathbf{q}_2) | \hat{\mathbf{g}}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) | \phi_j(\mathbf{q}_1) \phi_i(\mathbf{q}_2) \rangle \\ & \quad - \langle \phi_i(\mathbf{q}_1) \phi_j(\mathbf{q}_2) | \hat{\mathbf{g}}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) | \phi_i(\mathbf{q}_2) \phi_j(\mathbf{q}_1) \rangle] \quad (11.4-10) \end{aligned}$$

共有 $N(N-1)$ 项。

② 非对角矩阵元。如果 Φ' 和 Φ 中只有一个单粒子态 ϕ'_i 与 ϕ_i 不同，则有 $2(N-1)$ 项不等于零

$$\begin{aligned} \langle \Phi' | \hat{\mathbf{F}} | \Phi \rangle &= \langle \phi_1(\mathbf{q}_1) \cdots \phi'_i(\mathbf{q}_i) \cdots \phi_N(\mathbf{q}_N) | \sum_{k < l} \hat{\mathbf{g}}(\mathbf{q}_k, \mathbf{q}_l) | \\ & \quad \times \sum_p (-1)^p \hat{\mathbf{P}}[\phi_1(\mathbf{q}_1) \cdots \phi_i(\mathbf{q}_i) \cdots \phi_N(\mathbf{q}_N)] \rangle \\ &= \sum_{j \neq i} [\langle \phi'_i(\mathbf{q}_i) \phi_j(\mathbf{q}_j) | \hat{\mathbf{g}}(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) | \phi_i(\mathbf{q}_i) \phi_j(\mathbf{q}_j) \rangle \\ & \quad - \langle \phi'_i(\mathbf{q}_i) \phi_j(\mathbf{q}_j) | \hat{\mathbf{g}}(\mathbf{q}_i, \mathbf{q}_j) | \phi_j(\mathbf{q}_i) \phi_i(\mathbf{q}_j) \rangle] \\ &= \sum_{j \neq i} [\langle \phi'_i(\mathbf{q}_1) \phi_j(\mathbf{q}_2) | \hat{\mathbf{g}}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) | \phi_i(\mathbf{q}_1) \phi_j(\mathbf{q}_2) \rangle \\ & \quad - \langle \phi'_i(\mathbf{q}_1) \phi_j(\mathbf{q}_2) | \hat{\mathbf{g}}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) | \phi_j(\mathbf{q}_1) \phi_i(\mathbf{q}_2) \rangle] \quad (11.4-11) \end{aligned}$$

如果 Φ' 和 Φ 中有两个单粒子态 (ϕ'_i, ϕ'_j 和 ϕ_i, ϕ_j) 不同, 就只有两项不等于零

$$\begin{aligned}\langle \Phi' | \hat{F} | \Phi \rangle &= \langle \phi'_i(\mathbf{q}_1) \phi'_j(\mathbf{q}_2) | \hat{g}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) | \phi_i(\mathbf{q}_1) \phi_j(\mathbf{q}_2) \rangle \\ &\quad - \langle \phi'_i(\mathbf{q}_1) \phi'_j(\mathbf{q}_2) | \hat{g}(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2) | \phi_j(\mathbf{q}_1) \phi_i(\mathbf{q}_2) \rangle\end{aligned}\quad (11.4-12)$$

如果 Φ' 和 Φ 有两个以上单粒子态不同, 则

$$\langle \Phi' | \hat{F} | \Phi \rangle = 0$$

2. 原子的能量矩阵元

利用以上结果, 就容易写出原子无微扰态的 Hamilton 矩阵元. (11.2-2) 式可写为

$$\begin{aligned}\mathbf{H}_0 &= \sum_i \hat{\mathbf{h}}(i) + \sum_{i < j} \sum \hat{\mathbf{g}}_{ij} \quad (11.4-13) \\ \hat{\mathbf{h}}(i) &= \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) \\ \hat{\mathbf{g}}_{ij} &= \frac{1}{r_{ij}}\end{aligned}$$

于是对角矩阵元为

$$\begin{aligned}\langle \hat{\mathbf{H}}_0 \rangle &= \langle \Phi | \mathbf{H}_0 | \Phi \rangle = \sum_i \langle \phi_i(\mathbf{q}_1) | \hat{\mathbf{h}}(\mathbf{q}_1) | \phi_i(\mathbf{q}_1) \rangle \\ &\quad + \sum_{i < j} \sum [\langle \phi_i(\mathbf{q}_1) \phi_j(\mathbf{q}_2) | \hat{\mathbf{g}}_{12} | \phi_i(\mathbf{q}_1) \phi_j(\mathbf{q}_2) \rangle \\ &\quad - \langle \phi_i(\mathbf{q}_1) \phi_j(\mathbf{q}_2) | \hat{\mathbf{g}}_{12} | \phi_j(\mathbf{q}_1) \phi_i(\mathbf{q}_2) \rangle] \quad (11.4-14)\end{aligned}$$

将单粒子态用中心场近似波函数 $\phi_i(\mathbf{q}_i) \equiv \phi_i(\mathbf{r}_i) \eta_i(\sigma_i) = R_{n_i l_i}(r_i) Y_{l_i m_{l_i}}(\theta_i, \phi_i) \eta_i(\sigma_i)$ 代入, 就可以具体求出能量矩阵元的表达式. 根据第九章的结果, 有

$$\begin{aligned}\langle \hat{\mathbf{H}}_0 \rangle &= \sum_i I(n_i l_i) + \sum_{i < j} \sum (J_{ij} - K_{ij}) \quad (11.4-15) \\ I(n_i l_i) &= \langle \phi_i(\mathbf{r}) | \hat{\mathbf{h}} | \phi_i(\mathbf{r}) \rangle \\ &= \left\langle \phi_i(\mathbf{r}) \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} \right| \phi_i(\mathbf{r}) \right\rangle\end{aligned}$$

$$= \int_0^\infty \left[\frac{1}{2} r^{2l_i+2} \frac{d}{dr} \left(\frac{R_{n_i l_i}(r)}{r^{l_i}} \right) \frac{d}{dr} \left(\frac{R_{n_i l_i}(r)}{r} \right) - Z r R_{n_i l_i}(r) R_{n_i l_i}(r) \right] dr \quad (11.4-16)$$

$$\begin{aligned} J_{ij} &= \langle \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2) | \hat{\mathbf{g}}_{12} | \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2) \rangle \\ &= \left\langle \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2) \right\rangle \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} a^k(l_i m_{l_i}; l_j m_{l_j}) F^k(n_i l_i; n_j l_j) \end{aligned} \quad (11.4-17)$$

其中

$$a^k(l_i m_{l_i}; l_j m_{l_j}) = c^k(l_i m_{l_i}; l_i m_{l_i}) \cdot c^k(l_j m_{l_j}; l_j m_{l_j}) \quad (11.4-18)$$

$$F^k(n_i l_i; n_j l_j) = \int_0^\infty \int_0^\infty R_{n_i l_i}^2(r_1) R_{n_j l_j}^2(r_2) \frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \quad (11.4-19)$$

$$\begin{aligned} K_{ij} &= \langle \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2) | \hat{\mathbf{g}}_{12} | \phi_j(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_2) \rangle \\ &= \left\langle \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_j(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_2) \right\rangle \\ &= \delta(m_i m_{l_i}) \sum_{k=0}^{\infty} b^k(l_i m_{l_i}; l_j m_{l_j}) G^k(n_i l_i; n_j l_j) \end{aligned} \quad (11.4-20)$$

其中

$$b^k(l_i m_{l_i}; l_j m_{l_j}) = [c^k(l_i m_{l_i}; l_i m_{l_i})]^2 \quad (11.4-21)$$

$$\begin{aligned} G^k(n_i l_i; n_j l_j) &= \int_0^\infty \int_0^\infty R_{n_i l_i}(r_1) R_{n_j l_j}(r_1) R_{n_i l_i}(r_2) \\ &\quad \times R_{n_j l_j}(r_2) \frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \end{aligned} \quad (11.4-22)$$

通常把 J_{ij} 称为 Coulomb 积分, K_{ij} 称为交换积分, F^k 和 G^k 称为 Slater 积分. 至于非对角元, 利用行列式函数矩阵元的计算规则和下面两个式子即可算出

$$\begin{aligned} \langle \phi_i(q) | \hat{\mathbf{h}} | \phi_i'(q) \rangle &= \delta(m_i, m_i') \left\langle \phi_i(\mathbf{r}) \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} \right| \phi_i'(\mathbf{r}) \right\rangle \\ &= \delta(l_i, l_i') \delta(m_{l_i}, m_{l_i}') \delta(m_{l_i}, m_{l_i}') \\ &\quad \times \int_0^\infty \left[\frac{1}{2} r^{2l_i+2} \frac{d}{dr} \left(\frac{R_{n_i l_i}(r)}{r^{l_i}} \right) \frac{d}{dr} \left(\frac{R'_{n_i l_i}(r)}{r^{l_i}} \right) \right. \end{aligned}$$

$$- Z r R_{n_i l_i}(r) R'_{n_i l_i}(r) \Big] dr \quad (11.4-23)$$

$$\begin{aligned} & \langle \phi_i(q_1) \phi_j(q_2) | \hat{\mathbf{g}}_{12} | \phi_r(q_1) \phi_t(q_2) \rangle \\ &= \delta(m_{s_i}, m_{s_r}) \delta(m_{s_j}, m_{s_t}) \left\langle \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_r(\mathbf{r}_1) \phi_t(\mathbf{r}_2) \right\rangle \\ &= \delta(m_{s_i}, m_{s_r}) \delta(m_{s_j}, m_{s_t}) \delta(m_{l_i} + m_{l_j}, m_{l_r} + m_{l_t}) \\ &\quad \times \sum_{k=0}^{\infty} c^k(l_i m_{l_i}; l_r m_{l_r}) c^k(l_t m_{l_t}; l_j m_{l_j}) R^k(ij; rt) \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned} R^k(ij; rt) &= \int_0^\infty \int_0^\infty R_{n_i l_i}(r_1) R_{n_j l_j}(r_2) R_{n_r l_r}(r_1) R_{n_t l_t}(r_2) \\ &\quad \times \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \end{aligned} \quad (11.4-24)$$

3. 谱项的能量

有了 $\hat{\mathbf{L}}^2, \hat{\mathbf{S}}^2, \hat{\mathbf{L}}_z, \hat{\mathbf{S}}_z$ 的本征函数, 利用上面叙述的方法, 即可求得谱项的 Hamilton 矩阵元. 如果在一个组态内某一谱项只出现一次, 则这一谱项的本征函数也是 Hamilton 量的近似本征函数, 求得的 Hamilton 量的对角元就是谱项的一级近似能量了. 不过, 这样做是相当麻烦的. 如果我们并不要求波函数而只要求能量, 则在一个组态内只出现一次的谱项能量, 用 Slater 的对角和规则比较容易得到. 其原理如下. 设想我们已造出关于无微扰态的 Hamilton 矩阵, 久期方程为

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & \cdots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} - E & \cdots & H_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \cdots & H_{nn} - E \end{vmatrix} = 0 \quad (11.4-25)$$

将上式展开, 得

$$E^n - E^{n-1}(H_{11} + H_{22} + \cdots + H_{nn}) + \cdots = 0 \quad (11.4-26)$$

根据 (1.6-8) 式, 可知

$$E_1 + E_2 + \cdots + E_n = H_{11} + H_{22} + \cdots + H_{nn} \quad (11.4-27)$$

也就是说,久期方程的根(能级值)之和等于 Hamilton 矩阵的对角元之和. 如果已经知道 $(n-1)$ 个能级值,则由 Hamilton 矩阵的对角元之和就可以求得第 n 个能级. 由于不同 M_L 和 M_S 值无微扰态的 \hat{H} 矩阵元为零,我们只需在具有相同 M_L 和 M_S 值的无微扰态之间去解久期方程. 下面就以求 $(2p)'(3p)'$ 组态各谱项的能量为例,说明这个方法. 已经知道这一组态包含的谱项有 $^1S, ^1P, ^1D, ^3S, ^3P, ^3D$. 容易看出,具有 $M_L = 2, M_S = 1$ 的无微扰态只有一个,它是 3D 的一个本征态,由 (11.4-14)–(11.4-22) 式得 3D 谱项的能量为

$$\begin{aligned} E(^3D) &= \langle \Phi(2p_1^+, 3p_1^+) | \hat{H}_0 | \Phi(2p_1^+, 3p_1^+) \rangle \\ &= I(2p) + I(3p) + F^0(2p, 3p) + \frac{1}{25} F^2(2p, 3p) \\ &\quad - G^0(2p, 3p) - \frac{1}{25} G^2(2p, 3p) \end{aligned} \quad (11.4-28)$$

再考虑 $M_L = 1, M_S = 1$ 的无微扰态,共有两个 $\Phi(2p_1^+, 3p_0)$ 和 $\Phi(2p_0^+, 3p_1^+)$, 由它们组合出 3D 和 3P 的本征函数各一个,所以它们的 Hamilton 矩阵的迹等于 $E(^3D) + E(^3P)$. 因为

$$\begin{aligned} &\langle \Phi(2p_1^+, 3p_0^+) | \hat{H}_0 | \Phi(2p_1^+, 3p_0^+) \rangle \\ &= \langle \Phi(2p_0^+, 3p_1^+) | \hat{H}_0 | \Phi(2p_0^+, 3p_1^+) \rangle \\ &= I(2p) + I(3p) + F^0(2p, 3p) \\ &\quad - \frac{2}{25} F^2(2p, 3p) + \frac{3}{25} G^2(2p, 3p) \end{aligned} \quad (11.4-29)$$

故

$$\begin{aligned} E(^3D) + E(^3P) &= 2I(2p) + 2I(3p) + 2F^0(2p, 3p) \\ &\quad - \frac{4}{25} F^2(2p, 3p) - \frac{6}{25} G^2(2p, 3p) \end{aligned} \quad (11.4-30)$$

减去 (11.4-28) 式,得

$$\begin{aligned} E(^3P) &= I(2p) + I(3p) + F^0(2p, 3p) - \frac{1}{5} F^2(2p, 3p) \\ &\quad + G^0(2p, 3p) - \frac{1}{5} G^2(2p, 3p) \end{aligned} \quad (11.4-31)$$

类似地, 由 $M_L = 0, M_S = 1$ 的三个无微扰态 $\Phi(2p_1^+, 3p_1^+)$, $\Phi(2p_{-1}^+, 3p_1^+)$ 和 $\Phi(2p_0^+, 3p_0^+)$ 的 Hamilton 矩阵的迹可求得 $E(^3D) + E(^3P) + E(^3S)$, 减去 $E(^3D)$ 和 $E(^3P)$ 就得到

$$E(^3S) = I(2p) + I(3p) + F^0(2p, 3p) + \frac{2}{5} F^2(2p, 3p) - G^0(2p, 3p) - \frac{2}{5} G^2(2p, 3p) \quad (11.4-32)$$

同理, 由 $M_L = 2, M_S = 0$ 的两个无微扰态 $\Phi(2p_1^+, 3p_1^-)$, $\Phi(2p_1^-, 3p_1^+)$ 可求得 $E(^3D) + E(^1D)$, 从而求得

$$E(^1D) = I(2p) + I(3p) + F^0(2p, 3p) + \frac{1}{25} F^2(2p, 3p) + G^0(2p, 3p) + \frac{1}{25} G^2(2p, 3p) \quad (11.4-33)$$

$E(^1P)$ 和 $E(^1S)$ 可类似求得.

如果某一谱项在一个组态中出现 N 次, $N > 1$, 上述方法就行不通了. 如前所述, N 个 $(LSM_L M_S)$ 相同的本征态可能发生偶合, \hat{H}_0 的近似本征态是它们的线性组合, 需要通过解久期方程的办法确定 \hat{H}_0 的本征态的组合系数和能量本征值, 这叫做谱项混合或谱项相互作用. 例如, $(nd)^3$ 组态中有两个 2D 谱项. (11.3-37) 式中的 $\Psi_1 \left(2 \ 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \right)$ 和 $\Psi_2 \left(2 \ 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \right)$ 是 $\hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{L}_z, \hat{S}_z$ 的共同本征函数, 但不是 \hat{H} 的近似本征函数. 因为, 容易验证

$$\begin{aligned} \hat{H}_0 \Psi_1 \left(2 \ 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \right) &= \left[3I(nd) + 3F^0(nd, nd) + \frac{1}{7} F^2(nd, nd) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{7} F^4(nd, nd) \right] \Psi_1 \left(2 \ 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \right) \\ &\quad + \sqrt{21} \left[\frac{3}{49} F^2(nd, nd) - \frac{5}{147} \right. \\ &\quad \left. \times F^4(nd, nd) \right] \Psi_2 \left(2 \ 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \right) \quad (11.4-34) \end{aligned}$$

$$\hat{H}_0 \Psi_2 \left(2 \ 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \right) = \left[3I(nd) + 3F^0(nd, nd) + \frac{3}{49} F^2(nd, nd) \right.$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{19}{147} F^4(nd, nd) \left] \Psi_2 \left(2 \ 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \right) \right. \\
& + \sqrt{21} \left[\frac{3}{49} F^2(nd, nd) - \frac{5}{147} F^4(nd, nd) \right] \\
& \times \Psi_1 \left(2 \ 0 \ \frac{1}{2} \ \frac{1}{2} \right) \quad (11.4-34')
\end{aligned}$$

为了求得两个³D谱项的能量,解下列久期方程($H_{ij} \equiv \langle \Psi_i | \hat{H}_0 | \Psi_j \rangle$)

$$\begin{vmatrix} H_{11} - \epsilon & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{aligned}
E(^3D) = & 3I(nd) + 3F^0(nd, nd) + \frac{5}{49} F^2(nd, nd) \\
& + \frac{3}{441} F^4(nd, nd) \pm \frac{1}{441} \{ 15633 [F^2(nd, nd)]^2 \\
& - 14850 F^2(nd, nd) F^4(nd, nd) \\
& + 8325 [F^4(nd, nd)]^2 \}^{\frac{1}{2}} \quad (11.4-35)
\end{aligned}$$

其它谱项的能量表达式可查阅文献[1]—[4].

4. 已充满壳层的作用和互补组态的能量

下面两个定理有助于深入了解原子能级的多重态结构和大为简化多重态结构的理论计算.

(1) 具有相同未充满亚层组态的原子,不论已充满壳层的情况如何,其能级的多重态结构相同.

上面已经说明,组态中已充满的亚层对于它包含的谱项的数目不起作用.现在要证明,组态中已充满的亚层对原子的多重态结构没有影响,即对于各谱项的相对能量没有影响,只是给每个谱项能量加上同样的一个常数.为此,我们要证明,当一个组态中添加一个充满的亚层 $(n_i l_i)^{2(2l_i+1)}$ 时,无微扰态行列式波函数的 Hamilton 矩阵的非对角元不变,对角元只差一个常数.

先考虑对角元.从(11.4-15)式知道,充满的亚层 $(n_i l_i)^{2(2l_i+1)}$ 对单电子积分的贡献为 $2(2l_i+1)I(n_i l_i)$,对每个对角元一样.再

看对双电子积分的贡献. 我们知道球函数加法定理是[参考(9.3-21)式]

$$P_l(\cos \gamma) = \sum_{m_l=-l}^l \frac{(l-|m_l|)!}{(l+|m_l|)!} P_l^{|m_l|}(\cos \theta_1) P_l^{|m_l|}(\cos \theta_2) \times \exp[i m_l(\phi_1 - \phi_2)] \quad (11.4-36)$$

这里, (θ_1, ϕ_1) 和 (θ_2, ϕ_2) 确定 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ 的方向, γ 则是 \mathbf{r}_1 和 \mathbf{r}_2 的夹角. 令 $\theta_1 = \theta_2 = \theta$, $\phi_1 = \phi_2 = \phi$, 则 $\gamma = 0$, $\cos \gamma = 1$, 得

$$P_l(1) = 1 = \sum_{m_l=-l}^l \frac{(l-|m_l|)!}{(l+|m_l|)!} [P_l^{|m_l|}(\cos \theta)]^2 \quad (11.4-37)$$

故

$$\begin{aligned} \sum_{m_l=-l}^l Y_{lm_l}^* Y_{lm_l} &= \sum_{m_l=-l}^l \frac{(2l+1)}{4\pi} \frac{(l-|m_l|)!}{(l+|m_l|)!} [P_l^{|m_l|}(\cos \theta)]^2 \\ &= \frac{2l+1}{4\pi} \\ \sum_{m_{l_j}=-l_j}^{l_j} \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_2) &= \frac{2l_j+1}{4\pi} [R_{n_j l_j}(\mathbf{r}_2)]^2 \quad (11.4-38) \end{aligned}$$

将 $\phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_i(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}}$ 乘 (11.4-38) 式两边, 对空间积分并对自旋求和, 注意 (11.4-17) 式和 $c^k(00;00) = \delta_{k0}$, 得

$$\sum_{m_{l_j}=-\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} \sum_{m_{l_i}=-l_i}^{l_i} J_{ij} = 2(2l_i+1) F^0(n_i l_i; n_j l_j) \quad (11.4-39)$$

上式说明, 一个电子与一个已充满壳层之间的 Coulomb 积分和这个电子所在轨道的 m_l 值无关. 再看交换积分. 利用球函数加法定理, 可得

$$\begin{aligned} \sum_{m_{l_j}=-l_j}^{l_j} \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \phi_j(\mathbf{r}_1) &= R_{n_j l_j}(r_2) R_{n_j l_j}(r_1) \sum_{m_{l_j}=-l_j}^{l_j} Y^*(\theta_2 \phi_2) Y(\theta_1 \phi_1) \\ &= \frac{2l_j+1}{4\pi} R_{n_j l_j}(r_2) R_{n_j l_j}(r_1) P_{l_j}(\cos \gamma) \quad (11.4-40) \end{aligned}$$

γ 是 \mathbf{r}_1 和 \mathbf{r}_2 的夹角. 由上式和 $\frac{1}{r_{12}}$ 的展开式可得

$$\begin{aligned}
& \sum_{m_{l_i}=-l_i}^{l_i} \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \phi_i(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \\
&= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2l_{j+1}}{4\pi} R_{n_j l_j}(r_1) R_{n_i l_i}(r_2) \frac{r_{\leq}^k}{r_{\geq}^{k+1}} P_k(\cos \gamma) P_{l_j}(\cos \gamma)
\end{aligned} \quad (11.4-41)$$

$P_k(\cos \gamma) P_{l_j}(\cos \gamma)$ 可用 Legendre 函数展开

$$P_k(\cos \gamma) P_{l_j}(\cos \gamma) = \sum_l A(k, l, l_j) P_l(\cos \gamma) \quad (11.4-42)$$

为了求得 $A(k, l, l_j)$, 用 $P_{l_j}(\cos \gamma) \sin \gamma$ 乘 (11.4-42) 式两边, 将 γ 从 0 到 π 积分, 注意 Legendre 函数的正交性, 得

$$\int_0^\pi P_{l_j}(\cos \gamma) P_k(\cos \gamma) P_{l_j}(\cos \gamma) \sin \gamma d\gamma = \frac{2A(k, l, l_j)}{2l_j + 1} \quad (11.4-43)$$

利用 Gaunt 积分公式以及 c^k 的定义, 得

$$A(k, l, l_j) = \sqrt{\frac{2l_j + 1}{2l_j + 1}} c^k(l_j 0; l_j 0) \quad (11.4-44)$$

将 (11.4-42) 和 (11.4-44) 式代入 (11.4-41) 式, 对 $P_l(\cos \gamma)$ 用 (11.4-36) 式, 得

$$\begin{aligned}
& \sum_{m_{l_i}=-l_i}^{l_i} \phi_j^*(\mathbf{r}_2) \phi_i(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \\
&= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m_l=-l}^l \sqrt{\frac{2l_j + 1}{2l + 1}} R_{n_j l_j}(r_1) R_{n_i l_i}(r_2) \\
&\quad \times \frac{r_{\leq}^k}{r_{\geq}^{k+1}} c^k(l 0; l 0) Y_{lm_l}(\theta_1 \varphi_1) Y_{lm_l}^*(\theta_2 \varphi_2)
\end{aligned} \quad (11.4-45)$$

两边乘 $\phi_i^*(\mathbf{r}_1) \phi_j(\mathbf{r}_2)$, 并对空间积分 [不用对自旋求和, 因为交换积分中存在 $\delta(m_{s_i}, m_{s_j})$], 得

$$\sum_{m_{l_i}=-l_i}^{l_i} K_{ij} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m_l=-l}^l \sqrt{\frac{2l_j + 1}{2l + 1}} c^k(l 0; l 0)$$

$$\begin{aligned}
& \propto \int R_{n_i l_i}(r_1) R_{n_j l_j}(r_2) R_{n_j l_j}(r_1) R_{n_i l_i}(r_2) \frac{r_1^k}{r_{12}^{k+1}} r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 \\
& \times \int Y_{l_i m_i}(\theta_1 \phi_1) Y_{l_i m_i}^*(\theta_1 \phi_1) d\Omega_1 \int Y_{l_j m_j}^*(\theta_2 \phi_2) Y_{l_j m_j}(\theta_2 \phi_2) d\Omega_2 \\
& = \sum_{k=0}^{\infty} \sqrt{\frac{2l_i+1}{2l_j+1}} c^k(l_i 0; l_j 0) G^k(n_i l_i; n_j l_j) \quad (11.4-46)
\end{aligned}$$

由此可见，一个电子和整个充满的亚层电子之间的排斥能与该电子所在轨道的 m_l 值无关。而因为 $J_{ii} - K_{ii}$ (当 $i = j$ 时) 为零，以上结论对于充满壳层内的一个电子来说也是成立的。因此，多一个充满的亚层 $(n_j l_j)^{2(2l_j+1)}$ ，无微扰态的 \hat{H} 矩阵对角元中双电子积分部分多出

$\sum_{i=1}^N \left[\sum_{m_{l_j}=-l_j}^{l_j} (J_{ii} - K_{ii}) \right]$ 来。对于一个组态内的不同无微扰态来说，各亚层的电子的数目相同，只是未充满壳层的电子占据轨道的 m_l 值不同。既然 $\left[\sum_{m_{l_j}=-l_j}^{l_j} (J_{ii} - K_{ii}) \right]$ 与 m_l 值无关，

$\sum_{i=1}^N \left[\sum_{m_{l_j}=-l_j}^{l_j} (J_{ii} - K_{ii}) \right]$ 对于各个无微扰态是一样的。这样，我们

证明了一个充满壳层对 \hat{H}_0 矩阵的各个对角元的贡献一样，即增加一个相同的常数。

再看非对角元。设 Φ 和 Φ' 只有一个单粒子态 ϕ_i 和 ϕ'_i 不同，对于同一个组态的各无微扰态来说，必有 $n_i = n'_i$, $l_i = l'_i$ 。由 (11.4-11) 和 (11.4-23), (11.4-24), (11.4-39), (11.4-46) 式可知，只有当 $m_{l_i} = m'_{l_i}$, $m_{l_j} = m'_{l_j}$ 时，

$$\left\langle \phi_i(q) \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} \right| \phi'_i(q) \right\rangle$$

和

$$\begin{aligned}
& \sum_{m_{l_j}=-l_j}^{l_j} \left[\left\langle \phi_i(\mathbf{q}_1) \phi_j(\mathbf{q}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi'_i(\mathbf{q}_1) \phi_j(\mathbf{q}_2) \right\rangle \right. \\
& \quad \left. - \left\langle \phi_i(\mathbf{q}_1) \phi_j(\mathbf{q}_2) \left| \frac{1}{r_{13}} \right| \phi_j(\mathbf{q}_1) \phi'_i(\mathbf{q}_2) \right\rangle \right]
\end{aligned}$$

才不等于零。根据 Pauli 原理,这是不可能的。若 Φ 和 Φ' 有两个单粒子态 (ϕ_i, ϕ_j 和 ϕ'_i, ϕ'_j) 不同,则根据 (11.4-12) 式可知, $\langle \Phi | \hat{F} | \Phi' \rangle$ 只与 $\phi_i, \phi'_i, \phi_j, \phi'_j$ 有关,但这些单粒子态不可能属于已充满壳层。因此,当只考虑一个组态时,已充满壳层对于非对角元的贡献为零。

这样,我们就证明了一个组态中增加一个已充满的亚层时,Hamilton 矩阵只是对角元增加一个相同的常数,只要作简单的变量变换 $E' = E + \text{常数}$ (这相当于改变能量的零点),就可使久期方程变得和未增加这个充满壳层时的情况一样,所以两种情况下的谱项能量相对值完全一样,即原子能级的多重态结构一样。例如, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2$ 组态中谱项 $^1G, ^3F, ^1D, ^3P, ^1S$ 的相对能量值可由 $3d^2$ 组态的各谱项求得(注意,当两个电子在同一亚层时, $G^k = F^k$)

$$\begin{aligned}
 E(^1G) &= \langle \Phi(3d_2^+, 3d_1^-) | \hat{H}_0 | \Phi(3d_1^+, 3d_2^-) \rangle + \text{常数} \\
 &= 2I(3d) + F^0(3d, 3d) + \frac{4}{49} F^2(3d, 3d) \\
 &\quad + \frac{1}{441} F^4(3d, 3d) + \text{常数} \\
 E(^3F) &= \langle \Phi(3d_2^+, 3d_1^+) | \hat{H}_0 | \Phi(3d_2^+, 3d_1^+) \rangle + \text{常数} \\
 &= 2I(3d) + F^0(3d, 3d) - \frac{8}{49} F^2(3d, 3d) \\
 &\quad - \frac{1}{49} F^4(3d, 3d) + \text{常数} \\
 E(^3P) &= \langle \Phi(3d_2^+, 3d_1^-) | \hat{H}_0 | \Phi(3d_2^+, 3d_1^-) \rangle \\
 &\quad + \langle \Phi(3d_1^+, 3d_2^-) | \hat{H}_0 | \Phi(3d_1^+, 3d_2^-) \rangle \\
 &\quad - E(^3F) + \text{常数} \\
 &= 2I(3d) + F^0(3d, 3d) + \frac{1}{7} F^2(3d, 3d) \\
 &\quad - \frac{12}{63} F^4(3d, 3d) + \text{常数} \quad (11.4-47)
 \end{aligned}$$

等等。

(2) 互补定理. 上面已经证明, 互补组态包含的谱项相同. 现在要进一步证明, 互补组态各谱项的相对能量值也相同, 即具有相同的多重态结构. 设互补组态为 $(nl)^{N_1}$ 和 $(nl)^{N_0-N_1}$, $N_0 =$

$2(2l+1)$, 则从图 11.4-1 可以得出

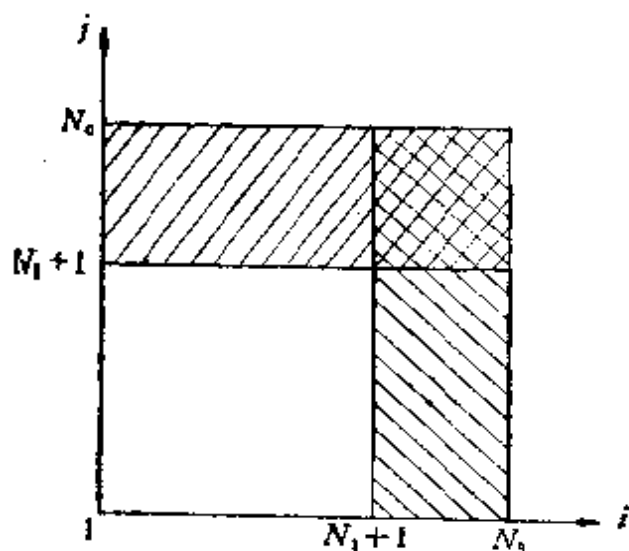


图 11.4-1 互补组态的能量关系

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_1} [J_{ij} - K_{ij}] \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_0} \sum_{j=1}^{N_0} [J_{ij} - K_{ij}] \\ &= \frac{1}{2} \sum_{j=N_1+1}^{N_0} \sum_{i=1}^{N_0} [J_{ij} - K_{ij}] \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=N_1+1}^{N_0} \sum_{j=1}^{N_0} [J_{ij} - K_{ij}] \end{aligned}$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i=N_1+1}^{N_0} \sum_{j=N_1+1}^{N_1} [J_{ij} - K_{ij}] \quad (11.4-48)$$

式中左边和右边第四项分别是 $(nl)^{N_1}$ 和 $(nl)^{N_0-N_1}$ 组态中对应无微扰态的电子排斥矩阵对角元, 而右边第一、第二和第三项都包括

态结构。还可以知道,只要未充满层的角量子数相同,即使主量子数不同,谱项相对能量的表达式一样,只不过 Slater 积分的数值不同而已。

5. 组态平均能量

在从头计算中,通常算出各谱项的总能量。在同一组态中,各谱项的总能量不同,但其差别相对说来是比较小的。把各谱项能量按权重 $(2L+1)(2S+1)$ 求平均值 E_{av} , 称为组态平均能量。可以认为 E_{av} 对应于 (11.2-4) 式中 \hat{H}_0 的期望值, 而一个组态中各谱项能级相对于 E_{av} 的分裂是由 \hat{H}' 微扰的结果。因为 $(2L+1)(2S+1)$ 是组态的久期方程的根的简并度, 所以组态平均能量等于它的 Hamilton 矩阵对角元的平均值。这一平均值可按以下方式求得。

考虑 $(nl)^{N_1}$ 亚层, 令 $N_0 = 2(2l+1)$ 。 N_1 个电子在 N_0 个轨道上的放置方式有 $w = \frac{N_0!}{N_1!(N_0-N_1)!}$ 种, 相应地有 w 个无微扰态行列式波函数。要求出这些函数的 Hamilton 矩阵对角元的平均值。单电子算符矩阵元与 m_l 值无关, 故其平均值即 $N_1 I(nl)$ 。双电子算符对角元之和是许多 $g(ij) \equiv (J_{ij} - K_{ij})$ 项之和。含有指定的一对单粒子态 (ϕ_i, ϕ_j) 的行列式有

$$\frac{(N_0-2)!}{(N_1-2)!(N_0-2-N_1+2)!} = \frac{(N_0-2)!}{(N_1-2)!(N_0-N_1)!}$$

个, 相应的 $g(ij)$ 项也将出现这样多次。求平均值时要用 w 去除, 所以平均值中 $g(ij)$ 项前的系数是

$$\frac{(N_0-2)!}{(N_1-2)!(N_0-N_1)!} \frac{(N_0-N_1)!N_1!}{N_0!} = \frac{N_1(N_1-1)}{N_0(N_0-1)}$$

记 $g(ij)$ 的全亚层平均值为 $[J_{ij} - K_{ij}]_{av}$, 则每对轨道对于能量平均值的贡献为

$$\frac{N_1(N_1-1)}{N_0(N_0-1)} [J_{ij} - K_{ij}]_{av}$$

N_0 个轨道共可配 $N_0(N_0 - 1)/2$ 对, 所以 $(nl)^{N_1}$ 层对于能量平均值的贡献为 $\frac{1}{2} N_0(N_0 - 1)[J_{ii} - K_{ii}]_{av}$. $[J_{ii} - K_{ii}]_{av}$, 容易求得, 只要将一个充满壳层的总电子排斥能除以两两轨道配对的数目就是. 根据 (11.4-39) 和 (11.4-46) 式, 得

$$\begin{aligned} [J_{ii} - K_{ii}]_{av} &= \frac{2}{N_0(N_0 - 1)} \frac{N_0}{2} \left[2(2l + 1)F^0(nl; nl) \right. \\ &\quad \left. - \sum_{k=0}^{\infty} c^k(l0; l0)F^k(nl; nl) \right] \\ &= F^0(nl; nl) - \frac{1}{4l + 1} \sum_{k \neq 0} c^k(l0; l0)F^k(nl; nl) \end{aligned} \quad (11.4-49)$$

再考虑不同亚层之间电子相互作用. 设两个亚层中分别有 N_1 和 N_2 个电子 $(n_1l_1)^{N_1}(n_2l_2)^{N_2}$, 两个亚层之间轨道配对的方式有 N_1N_2 种, 按照与上面相似的推理可知, 每对轨道在权重平均值中的权重相等. 因此, $(n_1l_1)^{N_1}$ 和 $(n_2l_2)^{N_2}$ 两个亚层之间的电子的总相互作用能为 $N_1N_2[J_{ij} - K_{ij}]_{av}$. 为了求得 $[J_{ij} - K_{ij}]_{av}$, 还是利用 (11.4-39) 和 (11.4-46) 式. 将两式相减, 两边再对 i 求和一次, 得到

$$\begin{aligned} \sum_{m_{l_1}} \sum_{m_{l_2}} \sum_{m_{s_1}} \sum_{m_{s_2}} (J_{ij} - K_{ij}) \\ = 2(2l_2 + 1) \times 2(2l_1 + 1)F^0(n_1l_1; n_2l_2) \\ - 2(2l_2 + 1) \sqrt{\frac{2l_1 + 1}{2l_2 + 1}} \sum_k c^k(l_10; l_20)G^k(n_1l_1; n_2l_2) \end{aligned}$$

除以两个亚层之间总的轨道配对数, 即得平均值

$$\begin{aligned} [J_{ij} - K_{ij}]_{av} &= F^0(n_1l_1; n_2l_2) - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{(2l_1 + 1)(2l_2 + 1)}} \\ &\quad \times \sum_k c^k(l_10; l_20)G^k(n_1l_1; n_2l_2) \end{aligned} \quad (11.4-50)$$

于是, 得出组态平均能量为

$$E_{av} = \sum_i I(nl) + \sum_{i < j} [J_{ij} - K_{ij}]_{av} \quad (11.4-51)$$

求和是对所有电子进行的,若 (i, i) 电子在同一亚层, $[J_{ij} - K_{ij}]_{av}$ 用 (11.4-49) 式,若在不同亚层, $[J_{ij} - K_{ij}]_{av}$ 用 (11.4-50) 式. 设组态为 $(n_1 l_1)^{N_1} \cdots (n_i l_i)^{N_i} \cdots (n_j l_j)^{N_j} \cdots (n_m l_m)^{N_m}$, 则 (11.4-51) 式可化为

$$\begin{aligned} E_{av} = & \sum_{i=1}^m N_i I(n_i l_i) + \sum_{i=1}^m \frac{N_i(N_i-1)}{2} \left[F^0(n_i l_i; n_i l_i) \right. \\ & \left. + \sum_{k \neq 0}^{2l_i} f_k(l_i, l_i) F^k(n_i l_i; n_i l_i) \right] \\ & + \sum_{i=j+1}^m \sum_{j=1}^m N_i N_j \left[F^0(n_i l_i; n_j l_j) \right. \\ & \left. + \sum_{k=|l_i-l_j|}^{l_i+l_j} g_k(l_i, l_j) G^k(n_i l_i; n_j l_j) \right] \end{aligned} \quad (11.4-52)$$

式中

$$\begin{aligned} f_k(l_i, l_i) &= -\frac{1}{4l_i+1} c^k(l_i 0; l_i 0) \\ g_k(l_i, l_j) &= -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{(2l_i+1)(2l_j+1)}} c^k(l_i 0; l_j 0) \end{aligned}$$

把谱项能量用组态平均能量表示出来是有好处的.

$$E(^{2S+1}L) = E_{av} + \Delta E(LS) \quad (11.4-53)$$

按照前面说过的方法求出 $E(^{2S+1}L)$ 和 E_{av} , 即可确定 $\Delta E(LS)$. 但还有更简便的办法. 先求出未充满壳层轨道对的电子相互作用能与其平均作用能之差值列成表 (表 11.4-1 列出一些轨道对的差值). 把无微扰态的所有电子占据轨道对之差值加起来, 再加上 E_{av} , 就得到 Hamilton 矩阵对角元. 由此求得的谱项能量就具有 (11.4-53) 的形式.

例如, $[1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2] 3d^2$ 组态的 3P 谱项能量为

$$\begin{aligned} E(^3P) = & \langle \Phi(3d_2^+, 3d_{-1}^+) | \hat{H}_0 | \Phi(3d_2^+, 3d_{-1}^+) \rangle \\ & + \langle \Phi(3d_1^+, 3d_0^+) | \hat{H}_0 | \Phi(3d_1^+, 3d_0^+) \rangle \end{aligned}$$

表 11.4-1 轨道对的电子排斥能与其平均值之差 $\Delta E(l_1 m_{l_1}, l_2 m_{l_2})$

等价电子		
(pp)	$F^2(pp)/25$	
自旋同向		
$E(1, 0)$	-3	
$E(1, -1)$	-3	
自旋反向		
$E(1, 1)$	3	
$E(1, 0)$	0	
$E(1, -1)$	3	
$E(0, 0)$	6	
(dd)	$F^2(dd)/441$	$F^4(dd)/441$
自旋同向		
$E(2, 1)$	-58	5
$E(2, 0)$	-58	5
$E(2, -1)$	-4	-25
$E(2, -2)$	50	-55
$E(1, 0)$	23	-40
$E(1, -1)$	-31	-10
自旋反向		
$E(2, 2)$	50	15
$E(2, 1)$	-4	10
$E(2, 0)$	-22	20
$E(2, -1)$	-4	10
$E(2, -2)$	50	15
$E(1, 1)$	23	30
$E(1, 0)$	32	-10
$E(1, -1)$	23	30
$E(0, 0)$	50	50
不等价电子		
(ss')	$G^0(ss')/2$	
自旋同向		

表 11.4-1 (续)

$E(0, 0)$	-1		
自旋反向			
$E(0, 0)$	1		
(sp)	$G'(sp)/6$		
自旋同向			
$E(0, 1)$	-1		
$E(0, 0)$	-1		
自旋反向			
$E(0, 1)$	1		
$E(0, 0)$	1		
(sd)	$G'(sd)/10$		
自旋同向			
$E(0, 2)$	-1		
$E(0, 1)$	-1		
$E(0, 0)$	-1		
自旋反向			
$E(0, 2)$	1		
$E(0, 1)$	1		
$E(0, 0)$	1		
(pp')	$F^2(pp')/25$	$G^0(pp')/6$	$G^2(pp')/75$
自旋同向			
$E(1, 1)$	1	-5	2
$E(1, 0)$	-2	1	-4
$E(1, -1)$	1	1	-13
$E(0, 0)$	4	-5	-7
(pp')	$F^2(pp')/25$	$G^0(pp')/6$	$G^2(pp')/75$
自旋反向			

表 11.4-1 (续)

$E(1, 1)$	1	1	5
$E(1, 0)$	-2	1	5
$E(1, -1)$	1	1	5
$E(0, 0)$	4	1	5

(pd)	$F^1(pd)/35$	$G^1(pd)/15$	$G^2(pd)/490$
--------	--------------	--------------	---------------

自旋同向

$E(1, 2)$	2	-5	15
$E(1, 1)$	-1	-2	3
$E(1, 0)$	-2	0	-15
$E(1, -1)$	-1	1	-39
$E(1, -2)$	2	1	-69
$E(0, 2)$	-4	1	-9
$E(0, 1)$	2	-2	-27
$E(0, 0)$	4	-3	-33

自旋反向

$E(1, 2)$	2	1	21
$E(1, 1)$	-1	1	21
$E(1, 0)$	-2	1	21
$E(1, -1)$	-1	1	21
$E(1, -2)$	2	1	21
$E(0, 2)$	-4	1	21
$E(0, 1)$	2	1	21
$E(0, 0)$	4	1	21

(dd')	$F^2(dd')/49$	$F^4(dd')/441$	$G^2(dd')/10$	$G^2(dd')/245$	$G^4(dd')/2, 205$
---------	---------------	----------------	---------------	----------------	-------------------

自旋同向

$E(2, 2)$	4	1	-9	-13	58
$E(2, 1)$	-2	-4	1	-23	38
$E(2, 0)$	-4	6	1	-13	-12
$E(2, -1)$	-2	-4	1	7	-112
$E(2, -2)$	4	1	1	7	-287
$E(1, 1)$	1	16	-9	2	-17
$E(1, 0)$	2	-24	1	2	-87
$E(1, -1)$	1	16	1	-23	-137
$E(0, 0)$	4	36	-9	-13	-117

表 11.4-1 (续)

(dd')	$F^2(dd')/49$	$F^4(dd')/441$	$G^2(dd')/10$	$G^4(dd')/245$	$G^4(dd')/2, 205$
自旋反向					
$E(2, 2)$	4	1	1	7	63
$E(2, 1)$	-2	-4	1	7	63
$E(2, 0)$	-4	6	1	7	63
$E(2, -1)$	-2	-4	1	7	63
$E(2, -2)$	4	1	1	7	63
$E(1, 1)$	1	16	1	7	63
$E(1, 0)$	2	-24	1	7	63
$E(1, -1)$	1	16	1	7	63
$E(0, 0)$	4	36	1	7	63

$$\begin{aligned}
& - \langle \Phi(3d_2^+, 3d_1^+ | \hat{H}_0 | \Phi(3d_2^+, 3d_1^+) \rangle \\
& = E_{av} + \Delta E(3d_2^+, 3d_0^+) + \Delta E(3d_1^+, 3d_0^+) \\
& \quad - \Delta E(3d_2^+, 3d_1^+) \quad (11.4-54)
\end{aligned}$$

由表 11.4-1 可查得

$$\begin{aligned}
\Delta E(3d_2^+, 3d_0^+) &= -\frac{4}{441} F^2(3d, 3d) - \frac{25}{441} F^4(3d, 3d) \\
\Delta E(3d_1^+, 3d_0^+) &= \frac{23}{441} F^2(3d, 3d) + \frac{40}{441} F^4(3d, 3d) \\
\Delta E(3d_2^+, 3d_1^+) &= -\frac{58}{441} F^2(3d, 3d) + \frac{5}{441} F^4(3d, 3d)
\end{aligned}$$

故

$$E(^3P) = E_{av} + \frac{11}{63} F^2(3d, 3d) - \frac{10}{63} F^4(3d, 3d) \quad (11.4-55)$$

(11.4-53) 式中的 $\Delta E(LS)$ 显然有以下性质:

(1) 当一个组态中只包含有一个光谱项时, $\Delta E(LS) = 0$, 例如, 闭壳层组态或只有一个未充满壳层且其中只有一个电子(或只差一个电子就充满)的组态就是这样.

(2) 根据互补定理

$$\Delta E(l^{N_1}, LS) = \Delta E(l^{2(2l+1)-N_1}, LS)$$

亦即互补组态的对应光谱项能量表示式完全相同, 只是 E_{av} 不同.

$$(3) \sum_{L,S} (2S+1)(2L+1) \Delta E(L, S) = 0$$

$\sum_{L,S}$ 表示对组态中的所有谱项求和。

表 11.4-2 列出用 E_{av} 表示出来的 p^n 和 d^n 组态的谱项能量公式。

表 11.4-2 p^n 和 d^n 组态的谱项能量公式 [$F_l^k \equiv F^k(l, l)$]

$$p^2 \quad E(^3P) = E_{av} - \frac{3}{25} F_p^2$$

$$E(^1D) = E_{av} + \frac{3}{25} F_p^2$$

$$E(^1S) = E_{av} + \frac{12}{25} F_p^2$$

$$p^3 \quad E(^4S) = E_{av} - \frac{9}{25} F_p^2$$

$$E(^1D) = E_{av}$$

$$E(^3P) = E_{av} + \frac{6}{25} F_p^2$$

$$d^2 \quad E(^3F) = E_{av} - \frac{58}{441} F_d^2 + \frac{5}{441} F_d^4$$

$$E(^3P) = E_{av} + \frac{77}{441} F_d^2 - \frac{70}{441} F_d^4$$

$$E(^1G) = E_{av} + \frac{50}{441} F_d^2 + \frac{15}{441} F_d^4$$

$$E(^1D) = E_{av} - \frac{13}{441} F_d^2 + \frac{50}{441} F_d^4$$

$$E(^1S) = E_{av} + \frac{140}{441} F_d^2 + \frac{140}{441} F_d^4$$

$$d^3 \quad E(^4F) = E_{av} - \frac{93}{441} F_d^2 - \frac{30}{441} F_d^4$$

$$E(^4P) = E_{av} + \frac{42}{441} F_d^2 - \frac{105}{441} F_d^4$$

$$E(^2H) = E_{av} - \frac{12}{441} F_d^2 + \frac{30}{441} F_d^4$$

$$E(^2G) = E_{av} - \frac{57}{441} F_d^2 + \frac{55}{441} F_d^4$$

$$E(^2F) = E_{av} + \frac{123}{441} F_d^2 - \frac{45}{441} F_d^4$$

表 11.4-2 (续)

$$\begin{aligned}
E(^2D_{1,2}) &= E_{av} + \frac{87}{441} F_d^2 + \frac{45}{441} F_d^4 \\
&\quad \pm \frac{1}{441} \sqrt{15633(F_d^2)^2 - 14850F_d^2F_d^4 + 8325(F_d^4)^2} \\
E(^2P) &= E_{av} - \frac{12}{441} F_d^2 + \frac{30}{441} F_d^4 \\
d^* \quad E(^3D) &= E_{av} - \frac{105}{441} F_d^2 - \frac{105}{441} F_d^4 \\
E(^3H) &= E_{av} - \frac{69}{441} F_d^2 + \frac{15}{441} F_d^4 \\
E(^3G) &= E_{av} - \frac{24}{441} F_d^2 - \frac{10}{441} F_d^4 \\
E(^3F_{1,3}) &= E_{av} + \frac{39}{441} F_d^2 + \frac{15}{882} F_d^4 \\
&\quad \pm \frac{1}{882} \sqrt{49572(F_d^2)^2 - 43740F_d^2F_d^4 + 20025(F_d^4)^2} \\
E(^3D) &= E_{av} + \frac{39}{441} F_d^2 - \frac{45}{441} F_d^4 \\
E(^3P_{1,3}) &= E_{av} + \frac{39}{441} F_d^2 + \frac{15}{882} F_d^4 \\
&\quad \pm \frac{1}{882} \sqrt{73872(F_d^2)^2 - 89640F_d^2F_d^4 + 38025(F_d^4)^2} \\
E(^1I) &= E_{av} - \frac{51}{441} F_d^2 + \frac{75}{441} F_d^4 \\
E(^1G_{1,3}) &= E_{av} + \frac{39}{441} F_d^2 + \frac{155}{882} F_d^4 \\
&\quad \pm \frac{1}{882} \sqrt{57348(F_d^2)^2 - 67500F_d^2F_d^4 + 30825(F_d^4)^2} \\
E(^1F) &= E_{av} + \frac{84}{441} F_d^2 \\
E(^1D_{1,3}) &= E_{av} + \frac{165}{441} F_d^2 + \frac{15}{882} F_d^4 \\
&\quad \pm \frac{1}{882} \sqrt{104976(F_d^2)^2 - 93960F_d^2F_d^4 + 30825(F_d^4)^2} \\
E(^1S_{1,3}) &= E_{av} + \frac{174}{441} F_d^2 + \frac{65}{441} F_d^4 \\
&\quad \pm \frac{1}{882} \sqrt{250128(F_d^2)^2 - 237600F_d^2F_d^4 + 133200(F_d^4)^2} \\
d^* \quad E(^6S) &= E_{av} - \frac{175}{441} F_d^2 - \frac{175}{441} F_d^4
\end{aligned}$$

表 11.4-2 (续)

$$E(^4G) = E_{av} - \frac{85}{441} F_d^2 - \frac{50}{441} F_d^4$$

$$E(^4F) = E_{av} + \frac{23}{441} F_d^2 - \frac{40}{441} F_d^4$$

$$E(^4D) = E_{av} - \frac{22}{441} F_d^2 - \frac{85}{441} F_d^4$$

$$E(^4P) = E_{av} - \frac{112}{441} F_d^2 + \frac{35}{441} F_d^4$$

$$E(^2I) = E_{av} - \frac{76}{441} F_d^2 + \frac{50}{441} F_d^4$$

$$E(^2H) = E_{av} - \frac{58}{441} F_d^2 + \frac{110}{441} F_d^4$$

$$E(^2G_1) = E_{av} + \frac{167}{441} F_d^2 - \frac{15}{441} F_d^4$$

$$E(^2G_2) = E_{av} + \frac{23}{441} F_d^2 - \frac{5}{441} F_d^4$$

$$E(^2F_1) = E_{av} - \frac{85}{441} F_d^2 + \frac{125}{441} F_d^4$$

$$E(^2F_2) = E_{av} + \frac{59}{441} F_d^2 - \frac{25}{441} F_d^4$$

$$E(^2D) = E_{av} + \frac{104}{441} F_d^2 + \frac{20}{441} F_d^4$$

$$E(^2D_{1,2}) = E_{av} + \frac{113}{441} F_d^2 + \frac{50}{441} F_d^4$$

$$\pm \frac{1}{441} \sqrt{41533(F_d^2)^2 - 40500F_d^2F_d^4 + 20700(F_d^4)^2}$$

$$E(^2P) = E_{av} + \frac{320}{441} F_d^2 - \frac{100}{441} F_d^4$$

$$E(^2S) = E_{av} + \frac{113}{441} F_d^2 - \frac{55}{441} F_d^4$$

注意, 有些书上原子光谱项能量是用 Slater-Condon 参数 F_k , G_k 表示的, $F_k = F^k/D_k$, $G_k = G^k/D_k$, 式中 D_k 是 a^k 或 b^k 中的分母 [参阅 (11.4-17) 和 (11.4-20) 式]. 对于 d^n 组态, 常用 Racah 参数 A, B, C 来表示

$$A = F^0(d, d) - \frac{49}{441} F^4(d, d)$$

$$B = \frac{f(d, d)}{49} - \frac{5}{441} F^4(d, d) \quad (11.4-56)$$

$$C = \frac{35}{441} F^4(d, d)$$

对于 f^n 组态, 则用 Racah 参数 E^0, E^1, E^2, E^3 表示

$$\begin{aligned} E^0 &= F^0(f, f) - \frac{10}{225} F^2(f, f) - \frac{33}{1089} F^4(f, f) - \frac{286}{736164} F^6(f, f) \\ E^1 &= \frac{7}{9} \left[\frac{10}{225} F^2(f, f) + \frac{33}{1089} F^4(f, f) + \frac{286}{736164} F^6(f, f) \right] \\ E^2 &= \frac{1}{9} \left[\frac{1}{225} F^2(f, f) - \frac{3}{1089} F^4(f, f) + \frac{7}{736164} F^6(f, f) \right] \\ E^3 &= \frac{1}{3} \left[\frac{5}{225} F^2(f, f) + \frac{6}{1089} F^4(f, f) - \frac{91}{736164} F^6(f, f) \right] \end{aligned} \quad (11.4-57)$$

Hund 根据光谱学实验资料总结出以下规则 (Hund 规则): 原子的基态光谱项是 S 值最大的谱项中的 L 值最大者. 例如, d^2 组态的基态谱项是 3F . 在 L - S 耦合方案适用的情况下, Hund 规则还没有发现过例外.

Hund 规则的另一种说法是, 在同一组态的各谱项中, S 值较大的谱项能量较低, 当 S 值相同时, L 值较大者能量较低. 但这只对于 p^n 组态是成立的, 对一般组态不成立, 例如, $V^{2+}(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 \cdot 3p^6 3d^3)$ 的能级顺序是 ${}^4F < {}^4P < {}^4P < {}^2G < {}^2D < {}^2H$. 不过, 粗略说来, S 大的谱项能量一般较低.

6. Slater 积分的实验拟合

Slater 积分 F^k, G^k 等可以从轨道径向波函数算出. 另一方面, 原子光谱项的能量可用 E_{av}, F^k, G^k 等表达出来. 我们可以从原子光谱求出原子光谱项的能量, 所以也能从光谱数据求出 F^k, G^k 的值. 谱项能级数据比有关的 F^k, G^k 的数目多, 而 (11.4-53) 式并不严格成立, 所以, 我们用加权最小二乘法求 F^k, G^k 的值, 以使由 (11.4-53) 式算得的谱项能量值与实验值的均方差达到极

小。现举例说明如下。

(1) $(np)^2$ 组态, 有三个谱项, 能量表达式为

$$\begin{aligned} E(^3P) &= E_{av} - \frac{3}{25} F^2(p, p) \\ E(^1D) &= E_{av} + \frac{3}{25} F^2(p, p) \\ E(^1S) &= E_{av} + \frac{12}{25} F^2(p, p) \end{aligned} \quad (11.4-58)$$

实验求得 $\text{Ni}^0(1s^2 2s^2 2p^3)$ 的三个光谱项的能量为

$$\begin{aligned} E(^3P) &= -54.07848 \text{ a.u.} \\ E(^1D) &= -54.00910 \text{ a.u.} \\ E(^1S) &= -53.92994 \text{ a.u.} \end{aligned}$$

若把以上数值代入 (11.4-58) 式, 就得到三个方程, 但只有两个未知数。这种方程组一般没有解 (除非有一个方程不是独立的), 要用最小二乘法求近似解。为了与上面对 E_{av} 的定义一致, 计算时给予谱项 (^{2S+1}L) 的权为 $(2S+1)(2L+1)$ 。具体计算求得

$$\begin{aligned} E_{av} &= -54.04545 \text{ a.u.} \\ F^2 &= 0.26140 \text{ a.u.} \end{aligned}$$

用这种方法求得的 E_{av} 正好是实验值的加权平均。

(2) $(nd)^2$ 组态, 有五个光谱项, 能量表达式由表 11.4-2 可以查得。实验求得 $\text{ZrI}(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^2 5s^2)$ 的五个谱项相对于基态谱项的能量为 (a. u.)

$$\begin{aligned} E(^3F) &= 0 \\ E(^3P) &= 0.016079 \\ E(^1G) &= 0.033421 \\ E(^1D) &= 0.019957 \\ E(^1S) &= 0.056590 \end{aligned}$$

据此可列出五个方程, 用最小二乘法可以求得

$$E_{av} = 0.013375 \text{ a.u. (相对于基态谱项 } ^3F \text{ 的能量)}$$

1) 光谱学家用 MI 代表中性 M 原子, MII 代表 M^+ 离子, 等等, 余类推。

$$F^2(4d, 4d) = 0.10207 \text{ a. u.}$$

$$F^4(4d, 4d) = 0.081671 \text{ a. u.}$$

关于如何从光谱数据求 Slater 积分的更详细的讨论, 可参考文献 [5, 6], 详细的原子光谱数据可查阅文献 [7, 8].

在半经验的理论计算中, 常将 F^k, G^k 作为参数, 由实验确定.

§ 11.5 磁相互作用

1. 考虑旋-轨耦合的氢原子

在第四章中我们详细讨论了氢原子和类氢离子的 Schrödinger 方程及其解, 但在 Hamilton 量中只考虑电子绕核运动的动能以及电子与核的 Coulomb 能. 事实上, 电子具有自旋和磁矩, 自旋磁矩和电子的轨道运动之间有相互作用, 这种相互作用称为旋-轨偶合作用 (Spin-orbit interaction). 因此类氢离子的 Schrödinger 方程应写为

$$\hat{H}\phi = E\phi \quad (11.5-1)$$

$$\left. \begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_0 + \hat{H}_{so} + \text{其它次要项} \\ \hat{H}_0 &= -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} \\ \hat{H}_{so} &= \text{旋-轨偶合作用} \end{aligned} \right\} \quad (11.5-2)$$

在氢原子中, $\hat{H}_{so} \ll \hat{H}_0$, 所以我们可以用微扰理论来解 (11.5-1) 式 (参看 §6.3).

类氢离子的无微扰的 Hamiltonian 算符为

$$\hat{H}_0 = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} \quad (11.5-3)$$

它的完备对易算符集合是

$$\hat{H}_0, \hat{\mathbf{L}}, \hat{\mathbf{S}}, \hat{L}_x, \hat{S}_x, \hat{\mathbf{P}} \quad (11.5-4)$$

式中 $\hat{\mathbf{P}}$ 为宇称算符. 这六个算符中的任意两个都可以对易, 因而它们有共同的本征函数

$$|nlm_l m_s\rangle \equiv \phi_{nlm_l m_s}(\mathbf{r}, \sigma) = R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \phi)\eta_{m_s}(\sigma) \quad (11.5-5)$$

又因这组算符集合是完备的, 所以它们只有这一个共同本征函数系. 换句话说, 完备算符集合(这里常常将对易两字略去)一定有而且只有一个共同本征函数系. 这六个算符的本征方程依次为

$$\left. \begin{aligned} \hat{H}_0 |nlm_l m_s\rangle &= E_0 |nlm_l m_s\rangle & E_0 &= -\frac{Z^2}{2n^2} \\ \hat{L}^2 |nlm_l m_s\rangle &= l(l+1) |nlm_l m_s\rangle & l &= 0, 1, 2, \dots, n-1 \\ \hat{S}^2 |nlm_l m_s\rangle &= \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} + 1 \right) |nlm_l m_s\rangle & s &= \frac{1}{2} \\ \hat{L}_z |nlm_l m_s\rangle &= m_l |nlm_l m_s\rangle & m_l &= 0, \pm 1, \dots, \pm l \\ \hat{S}_z |nlm_l m_s\rangle &= m_s |nlm_l m_s\rangle & m_s &= \pm \frac{1}{2} \\ \hat{P} |nlm_l m_s\rangle &= (-1)^l |nlm_l m_s\rangle \end{aligned} \right\} \quad (11.5-6)$$

现在把旋-轨偶合作用 \hat{H}_{so} 考虑进去. 原子体系中的旋-轨偶合作用本质上是一种相对论效应, 要根据相对论性波动方程 (Dirac 方程) 才能得出满意的解释 (参看文献 [1] 和 [9]). 在本书中我们从非相对论性波动方程出发讨论问题, 通过经典类比的方式引入旋-轨偶合作用. 当电子运动速度比光速小得多时, 这种处理方法是可行的.

考虑一个电子静止于其中的坐标系, 原子核在其中运动. 根据电磁学理论可知, 当电荷为 Z 的原子核以速度 \mathbf{v} 运动时, 它在电子所在点产生的磁场为 (Biot-Savart 定律)

$$\mathbf{H} = \frac{Z}{cr^3} [\mathbf{v} \times \mathbf{r}] \quad (11.5-7)$$

式中 \mathbf{r} 表示从原子核到电子的矢量, $r = |\mathbf{r}|$, c 为光速 (注意使用原子单位).

电子的自旋磁矩为 (§5.4-6)

$$\boldsymbol{\mu}_s = -\frac{1}{c} \mathbf{s} \quad (11.5-8)$$

它与原子核运动产生的磁场的相互作用能为

$$E_{so} = -\mathbf{H} \cdot \boldsymbol{\mu}_s = \frac{Z}{c^2 r^3} [\mathbf{v} \times \mathbf{r}] \cdot \mathbf{s} \quad (11.5-9)$$

实际上我们是在原子核静止的坐标系中处理旋-轨偶合作用的。按照相对论力学，当从电子静止坐标系变换到原子核静止坐标系时，(11.5-9)式变为(参看文献[13])

$$E_{so} = \frac{Z}{2c^2 r^3} [\mathbf{r} \times \mathbf{u}] \cdot \mathbf{s} \quad (11.5-10)$$

式中 \mathbf{u} 是电子相对于核的运动速度。因 $m_e = 1$ ，故 $\mathbf{u} = \mathbf{p}$ ， $[\mathbf{r} \times \mathbf{u}] = \mathbf{l}$ ，所以

$$E_{so} = \frac{Z}{2c^2 r^3} (\mathbf{l} \cdot \mathbf{s}) \quad (11.5-11)$$

写成算符的形式，得

$$\hat{H}_{so} = \frac{Z}{2c^2 r^3} (\hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}}) = \zeta_{nl}(r) \hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}} \quad (11.5-12)$$

式中

$$\zeta_{nl}(r) = \frac{Z}{2c^2 r^3} = \frac{1}{2c^2 r} \left(\frac{\partial U}{\partial r} \right) \quad (11.5-13)$$

U 为电子的势能。

当类氢离子的 Hamilton 量中包含旋-轨偶合项后，即

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{so} \quad (11.5-14)$$

时， $\hat{\mathbf{l}}$ ， $\hat{\mathbf{s}}$ 不再与 \hat{H} 对易。因为

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}} &= \hat{l}_x \hat{s}_x + \hat{l}_y \hat{s}_y + \hat{l}_z \hat{s}_z \\ &= \hat{l}_z \hat{s}_z + \frac{1}{2} (\hat{l}_+ \hat{s}_- + \hat{s}_+ \hat{l}_-) \end{aligned} \quad (11.5-15)$$

$$\begin{aligned} [\hat{l}_z, \hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}}] &= \frac{1}{i} [\hat{l}_z (\hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}}) - (\hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}}) \hat{l}_z] \\ &= (\hat{l}_y \hat{s}_x - \hat{l}_x \hat{s}_y) \end{aligned} \quad (11.5-16)$$

$$\begin{aligned} [\hat{s}_z, \hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}}] &= \frac{1}{i} [\hat{s}_z (\hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}}) - (\hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}}) \hat{s}_z] \\ &= (\hat{l}_x \hat{s}_y - \hat{l}_y \hat{s}_x) \end{aligned} \quad (11.5-17)$$

但 $(\hat{l}_x + \hat{s}_x)$ 与 Hamilton 量可对易，记 $\hat{j}_x = \hat{l}_x + \hat{s}_x$ ，则

$$[\hat{j}_x, (\hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}})] = 0$$

同理，记 $\hat{j}_x = \hat{l}_x + \hat{s}_x$ ， $\hat{j}_y = \hat{l}_y + \hat{s}_y$ ，则有

$$[\hat{j}_x, (\mathbf{l} \cdot \hat{\mathbf{s}})] = 0, [\hat{j}_y, (\mathbf{l} \cdot \hat{\mathbf{s}})] = 0 \quad (11.5-18)$$

从而有 $(\hat{j}^2 = \hat{j}_x^2 + \hat{j}_y^2 + \hat{j}_z^2)$

$$[\hat{j}^2, (\mathbf{l} \cdot \hat{\mathbf{s}})] = 0 \quad (11.5-19)$$

故 \hat{j}^2, \hat{j}_z 与 $\hat{\mathbf{H}}$ 对易. \hat{j} 称为一个电子的总角动量算符.

因此, 当旋-轨偶合作用比较强时, $\hat{\mathbf{l}}$ 和 $\hat{\mathbf{s}}$ 不再是运动常量, l, s, m_l, m_s 不再是描述电子状态的好量子数, \hat{j}^2 和 \hat{j}_z 才是运动常量. $\hat{\mathbf{H}}, \hat{j}^2, \hat{j}_z$ 构成体系的完备算符集合, 只可用它们的共同本征函数来描述体系的状态. 根据角动量的一般理论, 可知 \hat{j}^2, \hat{j}_z 有以下本征方程:

$$\hat{j}_z |j, m_j\rangle = m_j |j, m_j\rangle$$

$$\hat{j}^2 |j, m_j\rangle = j(j+1) |j, m_j\rangle$$

$$j = 0, \frac{1}{2}, 1, \dots, \frac{n}{2}, \dots \quad (n \text{ 为非负整数})$$

$$m_j = -j, \dots, 0, \dots, j \quad (11.5-20)$$

当旋-轨偶合作用很弱时, 可以取 n, l, s 确定的一组本征函数 $\{|n, l, m_l, s, m_s\rangle\}$ 的线性组合作为体系的近似本征函数. 此时

$$j = |l - s|, \dots, l + s; \quad m_j = -j, \dots, j$$

因为

$$\hat{j}^2 = (\hat{\mathbf{l}} + \hat{\mathbf{s}})(\hat{\mathbf{l}} + \hat{\mathbf{s}}) = \hat{\mathbf{l}}^2 + \hat{\mathbf{s}}^2 + 2\hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}} \quad (11.5-21)$$

所以

$$\hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}} = \frac{1}{2} (\hat{j}^2 - \hat{\mathbf{l}}^2 - \hat{\mathbf{s}}^2) \quad (11.5-22)$$

作为一级微扰, 旋-轨偶合作用能的近似值为

$$\begin{aligned} E_{so} &= \langle nlsjm_j | \xi(r) \hat{\mathbf{l}} \cdot \hat{\mathbf{s}} | nlsjm_j \rangle \\ &= \frac{1}{2} \xi_{nl} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \end{aligned} \quad (11.5-23)$$

式中

$$\xi_{nl} = \int_0^\infty [R_{nl}(r)]^2 \xi_{nl}(r) r^2 dr \quad (11.5-24)$$

称为旋-轨偶合常数, 显然它是只与 (nl) 有关的正值. 旋-轨偶合

作用使轨道能级分裂,由(11.5-23)式可知, $j = l + \frac{1}{2}$ 与

$j = \left| l - \frac{1}{2} \right|$ 的状态能量差值为

$$E_{so}\left(j = l + \frac{1}{2}\right) - E_{so}\left(\left| l - \frac{1}{2} \right|\right) = \frac{2l+1}{2} \xi_{nl} \quad (11.5-25)$$

将(11.5-13)式和类氢离子的波函数代入 ξ_{nl} 的定义式,可得

$$\xi_{nl} = \frac{1}{2c^2} \frac{Z^4}{n^3 l \left(l + \frac{1}{2}\right) (l+1)} \quad (11.5-26)$$

由此可见,类氢离子中的旋-轨偶合常数与核电荷的四次方成正比增加. 所以,对于核电荷 Z 大的类氢离子,旋-轨偶合作用很快地加强.

2. 多电子原子中的磁相互作用

上两节我们讨论多电子原子的结构时,忽略了磁相互作用,即(11.2-1)式中的 \hat{H}_m , 它包括:

- (1) 电子自旋与自身轨道运动的相互作用 (\hat{H}_{so}),
- (2) 电子自旋与其它电子轨道运动的相互作用 (\hat{H}_{soo}),
- (3) 各电子之间的自旋相互作用,
- (4) 各电子之间的轨道运动相互作用,
- (5) 电子自旋与核自旋的相互作用,
- (6) 电子轨道运动与核自旋的相互作用,

等等. 其中最重要的是第一项,即旋-轨偶合作用. 后面几项在原子光谱中也有所反映,但比较起来要弱得多,所以这里只讨论旋-轨偶合作用.

在多电子原子(或离子)中,在中心场近似下,旋-轨偶合作用算符为

$$\hat{H}_{so} = \sum_k \xi_{n_k l_k}(r_k) \hat{l}_k \cdot \hat{s}_k \quad (11.5-27)$$

这里忽略了 \hat{H}_{soo} . 象在类氢离子体系中一样,可以证明,包括旋-

轨偶合作用后, $\hat{\mathbf{L}}, \hat{\mathbf{S}}$ 不再与 \mathbf{H} 互易, 但 $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$ 和 $\hat{\mathbf{J}}^2$ 与 $\hat{\mathbf{H}}$ 对易. $\hat{\mathbf{J}}$ 是体系的总角动量算符, $\hat{\mathbf{H}}, \hat{\mathbf{J}}^2, \hat{\mathbf{J}}_z$ 构成完备对易算符集, 可以用它们的共同本征函数来描述体系的状态. 在 L - S 耦合方案中, 可由同一谱项中的本征函数 $|\alpha L S M_L M_S\rangle$ 组合出 $\hat{\mathbf{J}}^2$ 和 $\hat{\mathbf{J}}_z$ 的共同本征函数

$$|\alpha L S J M_J\rangle = \sum_{M_L, M_S} |\alpha L M_L S M_S\rangle \times \langle \alpha L M_L S M_S | \alpha L S J M_J \rangle \quad (11.5-28)$$

其本征值为

$$J = |L - S|, \dots, L + S \\ M_J = -J, \dots, J$$

根据群的置换定理(第八章), 注意到 $|L M_L S M_S\rangle$ 和 $\hat{\mathbf{L}}, \hat{\mathbf{S}}, \hat{\mathbf{l}}_k, \hat{\mathbf{s}}_k$ 都是旋转群的不可约表示基, 可得

$$\begin{aligned} & \langle \alpha L M_L S M_S | \sum_k \xi(r_k) \hat{\mathbf{l}}_k \cdot \hat{\mathbf{s}}_k | \alpha L M'_L S M'_S \rangle \\ &= \sum_k \sum_{\alpha'} \langle \alpha L M_L S M_S | \xi(r_k) \hat{\mathbf{l}}_k | \alpha' L M'_L S M'_S \rangle \\ & \quad \times \langle \alpha' L M'_L S M'_S | \hat{\mathbf{s}}_k | \alpha L M'_L S M'_S \rangle \\ &= \sum_k \sum_{\alpha'} \gamma_L(\alpha \alpha' L S) \gamma_S(\alpha \alpha' L S) \\ & \quad \langle \alpha L M_L S M_S | \hat{\mathbf{L}} | \alpha L M'_L S M'_S \rangle \\ & \quad \times \langle \alpha L M'_L S M'_S | \hat{\mathbf{S}} | \alpha L M'_L S M'_S \rangle \\ &= \lambda(\alpha L S) \langle \alpha L M_L S M_S | \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} | \alpha L M'_L S M'_S \rangle \quad (11.5-29) \end{aligned}$$

式中 $\lambda(\alpha L S) = \sum_k \gamma_L(\alpha \alpha' L S) \gamma_S(\alpha \alpha' L S)$ 是与 M_L, M'_L, M_S, M'_S 无关而只与谱项有关的参数. 由 $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{L}} + \hat{\mathbf{S}}$ 得

$$\mathbf{L} \cdot \hat{\mathbf{S}} = \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{J}}^2 - \mathbf{L}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2) \quad (11.5-30)$$

作为一级微扰, 旋-轨偶合能的近似值为

$$\begin{aligned}
E_{so} &= \langle \alpha LSJM_J | \hat{H}_{so} | \alpha SLJM_J \rangle \\
&= \lambda(\alpha LS) \langle \alpha LSJM_J | \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} | \alpha LSJM_J \rangle \\
&= \frac{1}{2} \lambda(\alpha LS) \langle \alpha LSJM_J | \hat{\mathbf{J}}^2 - \hat{\mathbf{L}}^2 - \hat{\mathbf{S}}^2 | \alpha LSJM_J \rangle \\
&= \frac{1}{2} \lambda(\alpha LS) [J(J+1) - L(L+1) - S(S+1)]
\end{aligned}
\tag{11.5-31}$$

在一个谱项内, $|\alpha LSJM_J\rangle$ 对于 \hat{H} 是对角化的, 所以上式就给出同一谱项内不同 J 值状态的近似旋-轨偶合能. E_{so} 与 J 有关, 故谱项能级分裂. 用符号 $^{2S+1}L_J$ 标记由 ^{2S+1}L 谱项得来的具有相同 J 值的 $(2J+1)$ 个本征态的集合, 称为光谱支项. $^{2S+1}L_J$ 与 $^{2S+1}L_{J-1}$ 之间的能量差为

$$E_{so}(J) - E_{so}(J-1) = \lambda(\alpha LS)J \tag{11.5-32}$$

即“ J 和 $(J-1)$ 两个相邻光谱支项的能量间距正比于 J ”, 这叫做 Landé 间距定律. 例如, VIII $3d^2$ 组态的 3F 谱项由于旋-轨偶合作用分裂为三个光谱支项, 能量间距之比为 $412:318 \approx 4:3$ (图 11.5-1). 由图 11.5-1 可近似求得 $\lambda(3d^2, ^3F) \approx 105 \text{ cm}^{-1} = 4.78 \times 10^{-4} \text{ a. u.}$. 按定义, ζ_{nl} 只与径向波函数 $R_{nl}(r)$ 有关, 因此, 从 $(nl)^N$ 组态的所有谱项求得的 ζ_{nl} 应当一样. 实际上, 并不严格如此, 因为以上推论只是一级近似. ζ_{nl} 一般是和 Slater 积分一起,

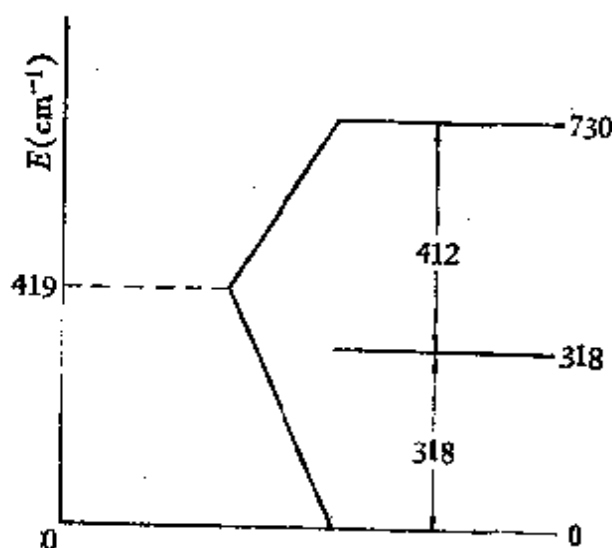


图 11.5-1 VIII $3d^2$ 3F 谱项的光谱支项

按最小二乘法原则,通过拟合光谱数据求出. 文献[1, 3, 6]列有部分 ξ_{nl} 的数据.

通过(11.5-29)式可以找出 $\lambda(\alpha SL)$ 与 ξ_{nl} 的关系.(11.5-29)式右边为

$$\begin{aligned} & \lambda(\alpha LS) \langle \alpha LSM_L M_S | \hat{\mathbf{L}} \cdot \hat{\mathbf{S}} | \alpha LSM_L M_S \rangle \\ &= \lambda(\alpha LS) \left\langle \alpha LSM_L M_S \left| \hat{\mathbf{L}}_z \hat{\mathbf{S}}_z + \frac{1}{2} (\hat{\mathbf{L}}_+ \hat{\mathbf{S}}_- + \hat{\mathbf{L}}_- \hat{\mathbf{S}}_+) \right| \alpha LSM_L M_S \right\rangle \\ &= \lambda(\alpha LS) M_L M_S \end{aligned} \quad (11.5-33)$$

若 $|\alpha LSM_L M_S\rangle$ 是一个单行列式波函数,则由单粒子算符的行列式波函数矩阵元计算规则得

$$\begin{aligned} & \langle \alpha LSM_L M_S | \sum_k \xi(r_k) \hat{\mathbf{l}}_k \cdot \hat{\mathbf{s}}_k | \alpha LSM_L M_S \rangle \\ &= \sum_k \xi_{n_k l_k} m_{l_k} m_{s_k} \end{aligned} \quad (11.5-34)$$

故

$$\lambda(\alpha LS) = \frac{1}{M_L M_S} \sum_k \xi_{n_k l_k} m_{l_k} m_{s_k} \quad (11.5-35)$$

式中

$$\xi_{nl} = \int_0^\infty [R_{nl}(r)]^2 \xi(r) r^2 dr \quad (11.5-36)$$

ξ_{nl} 近似地与轨道有效核电荷的四次方成比例增加. 例如, $(3d)^2$ 组态 3F 谱项 $M_L = 3, M_S = 1$ 的本征态为 $\phi(3d_2^+, 3d_1^+)$, 由(11.5-34)式可得

$$\begin{aligned} \lambda(3d^2, ^3F) &= \frac{1}{3 \cdot 1} \left(\xi_{3d} \cdot 2 \cdot \frac{1}{2} + \xi_{3d} \cdot 1 \cdot \frac{1}{2} \right) \\ &= \frac{1}{2} \xi_{3d} \end{aligned} \quad (11.5-37)$$

当 $|LSM_L M_S\rangle$ 是几个行列式波函数的线性组合时,只要知道组合系数, $\lambda(\alpha LS)$ 与 ξ_{nl} 的关系也可按类似方式求得.

我们知道 ξ_{nl} 总是正数,但 $\lambda(\alpha LS)$ 则可正可负. 对于基态,在一个亚层半充满以前,若波函数是单行列式,则 $\sum_k m_{n_k} = M_L$;

$\sum_k m_{s_k} = M_s, |M_s| = S,$ 由 (11.5-35) 式得

$$\lambda(\alpha LS) = \frac{1}{M_s M_L} \sum_k \xi_{nl} m_{l_k} \frac{1}{2} = \frac{\xi_{nl} M_L}{2 S M_L} = \frac{\xi_{nl}}{2S} \quad (11.5-38)$$

在半充满之后,根据互补组态理论,注意 (11.3-1) 式,有

$$\begin{aligned} \lambda(\alpha LS) &= \frac{1}{M_s M_L} \sum_k \xi_{nl} m_{l_k} \frac{1}{2} \\ &= \frac{\xi_{nl}}{2S} \cdot \frac{-M_L}{M_L} = -\frac{\xi_{nl}}{2S} \end{aligned} \quad (11.5-39)$$

所以,根据 (11.5-32) 式可知,在 $(nl)^{N_1}$ 组态的基态谱项中,在半充满以前 ($N_1 < 2l + 1$) 是 J 值最小的光谱支项能量最低,在半充满以后 ($N_1 > 2l + 1$) 是 J 值最大的光谱支项能量最低. 前者称为正常顺序,后者称为反转顺序. 这叫做 Hund 第二规则. 这一规则常有例外.

上面我们只限于在一个谱项之内来讨论旋-轨偶合问题. 当旋-轨偶合能比谱项之间的能量间距小得多 [即 $\hat{H}_m \ll \hat{H}'$, 参阅 (11.2-1) — (11.2-6) 式] 时,这已是足够好的近似. 不过,如果不是这种情况,就需要考虑由不同的谱项来的各 $|JM_J\rangle$ 态之间的相互混合,亦即要将同一组态中具有相同 J, M_J 量子数的态的 Hamilton 矩阵对角化. 在计算它的非对角矩阵元时,直接用算符 $\hat{H}_{so} = \sum_k \zeta(r_k) \hat{l}_k \cdot \hat{s}_k$ 比较方便一些. 混合态不再有确定的 L, S 量子数,原子光谱中关于 L 和 S 的选律就部分失效. 这是所谓中间偶合的情况,在重原子的光谱中经常出现. 例如 $\text{Er}^{3+} f^1$ 组态的基态波函数有人计算为

$$\Psi_{\text{混合}}(^4I_{15/2}) = 0.984\Psi(^4I_{15/2}) + 0.176\Psi(^2K_{15/2}) + 0.019\Psi(^2L_{15/2})$$

能量较高的光谱支项混合得更厉害.

3. $j-j$ 偶合

$L-S$ 偶合方案适合于电子静电排斥能 \hat{H}' 大大超过旋-轨偶合能 \hat{H}_{so} 的情况. 这对于轻元素大体上是成立的. 但 $\xi_{nl} \propto Z^{*4}$, 所

以,对于重元素,在某种情况下就有可能旋-轨耦合能 \hat{H}_{so} 超过静电排斥能 \hat{H}' . 这时就应在(11.2-2)式中先把 \hat{H}_m (主要是 \hat{H}_{so}) 作为一级微扰考虑,而把 \hat{H}' 作为更高一级的微扰. 在中心场近似下,先求出 $\hat{H}_{00} + H_{so}$, \hat{j}^2 , \hat{j}_z 的共同本征函数(单粒子态),用 n, j 和 m_j 标志, $j = \left| l + \frac{1}{2} \right|, \left| l - \frac{1}{2} \right|$, $m_j = -j, \dots, j$. 多电子体系的电子组态用 $(n_1 j_1)^{x_1}, \dots, (n_m j_m)^{x_m}$ 表示. 由于电子排斥作用 \hat{H}' 的微扰,各个电子的总角动量偶合为原子的总角动量 $\hat{J} = \sum \hat{j}_i$. 不同总角动量状态的能级不同,但具有相同总角动量的 $2J + 1$ 个状态仍是简并的(对应于 $L-S$ 偶合方案中的一个光谱支项). 图 11.5-3 右边画出 $(np)'((n+1)s)'$ 组态的 $j-j$ 偶合方案示意图. 由 p 轨道得出 $j_1 = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$ 轨道. 由 s 轨道得出 $j_2 =$

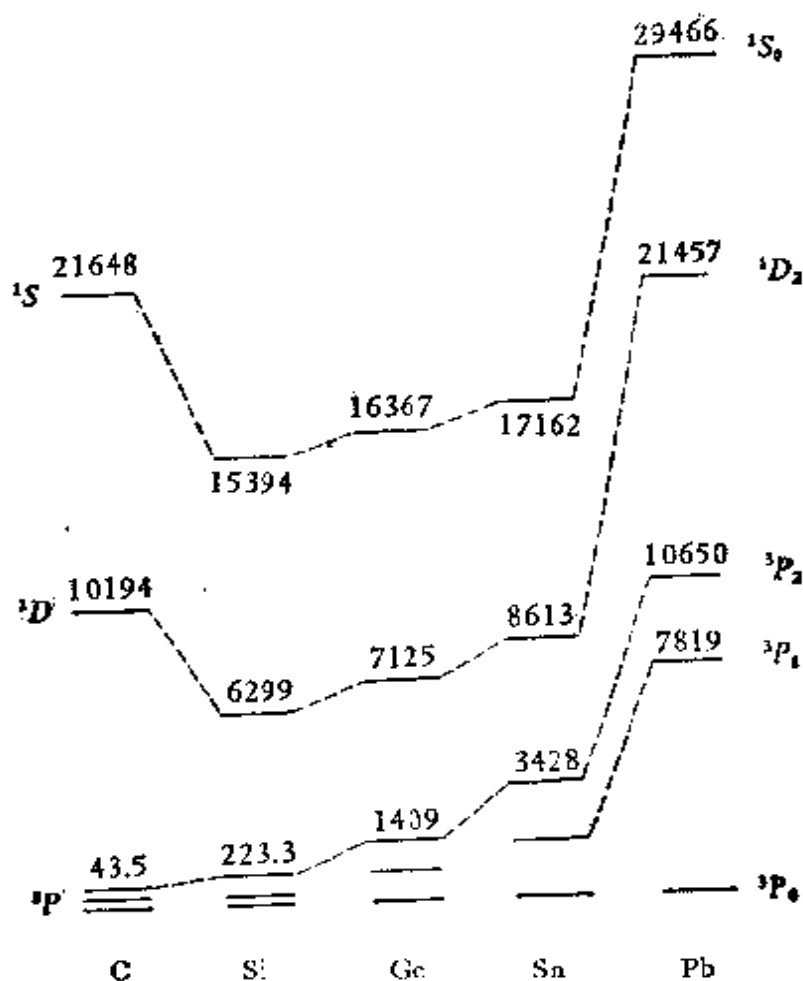


图 11.5-2 第四族元素的原子能级

$\frac{1}{2}$ 轨道。电子在 j_1 和 j_2 两组轨道中有两种放置方式 ($j-j$ 耦合的组态) $\left(\frac{3}{2}\right)^1 \left(\frac{1}{2}\right)^1$ 和 $\left(\frac{1}{2}\right)^1 \left(\frac{1}{2}\right)^1$, 分属两个能级。当考虑电子间斥力时, j_1 和 j_2 耦合为总角动量 J , 能级将发生分裂, 每个 J 值对应于一个光谱支项。

一般说来, 在原子的基态, 符合 $j-j$ 耦合方案的情况比较少见, $L-S$ 耦合方案还是比较好的近似。拿第四族元素 C, Si, Ge, Sn, Pb 的原子的 p^2 组态光谱为例, 图 11.5-2 示出各光谱支项的能级。从图可以看出, 即使对于最重的 Pb 原子, 谱项间能量间距还是比光谱支项间的能量间距大。

在重原子中也有典型的 $j-j$ 耦合情况。例如, 镧系元素的 $4f5s$ 组态, Pb 的 $6p7s$ 组态等。这是因为两个电子处于不同的亚层, 静电排斥作用较弱, 而重原子的旋-轨耦合又比较强的缘故。不过,

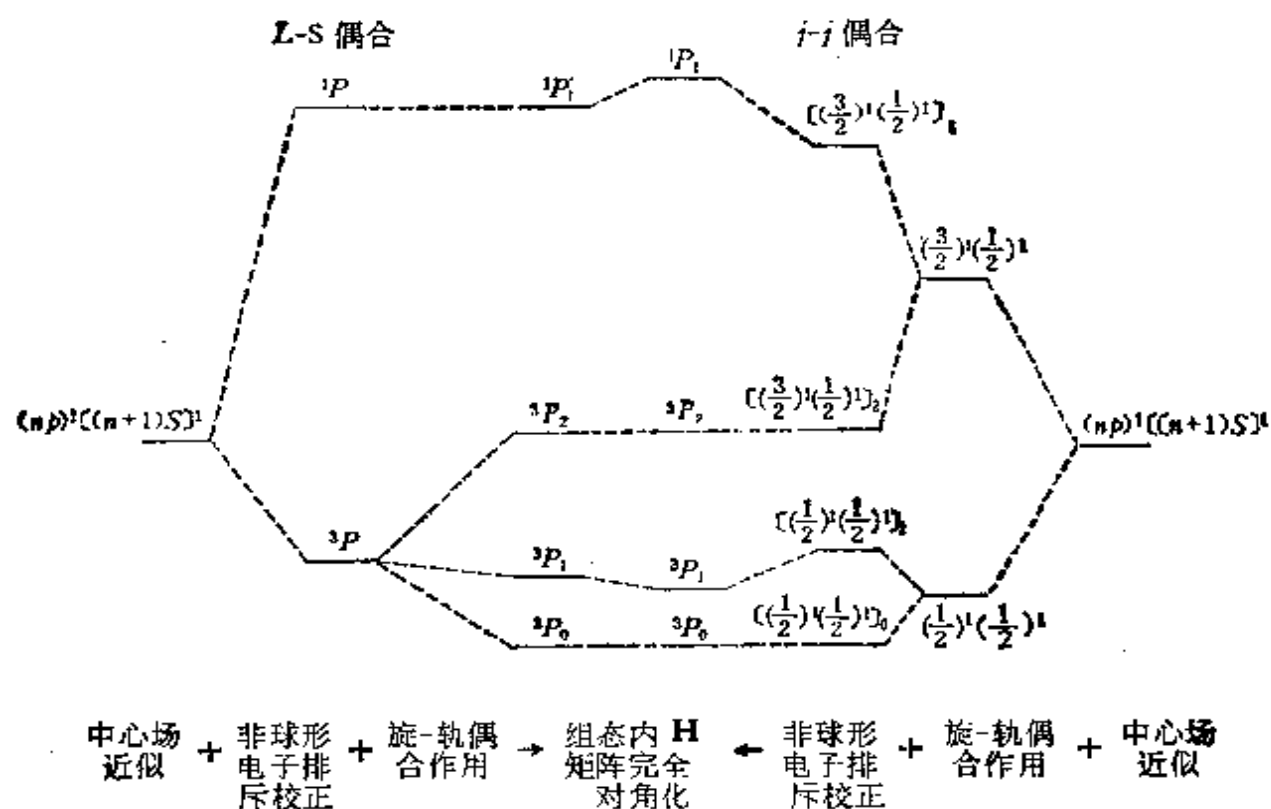


图 11.5-3 两种耦合方案的关系

大多数情况都属于中间偶合，或多或少地偏向某一方面，亦即 \hat{H}_s 和 \hat{H}' 是同数量级的量。在有几个开壳层的情况下，还可能出现在各开壳层内部 $\hat{H}' > \hat{H}_s$ ，而在各开壳层之间 $\hat{H}' < \hat{H}_s$ 的情况（例如稀土元素的 $4f^n 5d^2 6p$ 组态），所以，为了求得较准确的能级和波函数，必须将整个 Hamilton 矩阵对角化，而只要做到这一步，则不论 $L-S$ 偶合方案或 $j-j$ 偶合方案，最后结果一样。图 11.5-3 是 $(np)^1((n+1)s)^1$ 组态两种偶合方案关系示意图。不过，根据实际情况选择适当的偶合方案还是重要的，因为可以更清楚地显示出能级的结构。

这里，我们需要注意，以上关于复杂原子的电子结构的多重态理论是建立在独立粒子近似——中心场近似，单组态近似等一系列近似的基础上的。我们假定原子的波函数可以用来自一个组态的无微扰态的线性组合来表示，这当然是很粗糙的近似，因为来自一个组态的无微扰态并不是一个完全集合，只有来自所有组态的无微扰态的全体才构成完全集合。所以，为了得到更精确的结果，必须考虑来自不同组态的无微扰态之间的混合，这叫做组态混合或组态相互作用。由于 $(LM_L SM_S)$ 或 (JM_J) 量子数不同的态之间不能混合（非对角 Hamilton 矩阵元为零），我们只需要考虑由不同组态来的具有相同 $(LM_L SM_S)$ 或 (JM_J) 量子数的状态之间的混合就行了。

实验证明：单组态近似定性说来还是一个相当好的近似，一般可以根据由单组态近似求得的多重态结构对原子光谱进行理论分析和指认，但定量方面则是不够理想的。例如，MgI 的基态组态是 $[1s^2 2s^2 2p^6] 3s^2$ ，只有一个光谱项 1S ，能量最低的一个激发组态是 $3s 3d$ ，有两个谱项 3D 和 1D 。容易求得

$$E(^3D) = I(3s) + I(3d) + F^0(3s, 3d) - \frac{1}{5} G^2(3s, 3d)$$

$$E(^1D) = I(3s) + I(3d) + F^0 + \frac{1}{5} G^2(3s, 3d) \quad (11.5-40)$$

因为 $G^2(3s, 3d)$ 是正数，应当有 $E(^3D) < E(^1D)$ ，但实际情况正

好相反。这是因为 MgI 的更高激发组态 $3p^3$ 有三个谱项： 1S , 1D , 3P 。前面已经算出这三个谱项能量表示式，即

$$\left. \begin{aligned} E(3p^3, ^1S) &= 2I(3p) + F^0(3p, 3p) + \frac{10}{25} F^2(3p, 3p) \\ E(3p^3, ^1D) &= 2I(3p) + F^0(3p, 3p) + \frac{1}{25} F^2(3p, 3p) \\ E(3p^3, ^3P) &= 2I(3p) + F^0(3p, 3p) - \frac{5}{25} F^2(3p, 3p) \end{aligned} \right\} (11.5-41)$$

如果我们的近似波函数不是用来自一个组态的无微扰态的线性组合表示而是包括这三个组态的全部无微扰态，则即便使用 \hat{L}^2 , \hat{S}^2 , \hat{L}_z , \hat{S}_z 的共同本征函数作为基函数，Hamilton 矩阵仍然不是对角化的，还有 2×2 的对角块 ($3s^2^1S$, $3p^2^1S$, $3s3d^1D$, $3p^2^1D$)，把对角块再对角化，就相当于使来自不同组态而 (LM_LSM_S) 相同的两个态混合起来。两个 1D 态混合的结果， $3p^2^1D$ 的能量上升， $3s3d^1D$ 的能量下降，而 $3s3d^3D$ 能量不变，这样，前者就比后者更低了。

所以，虽然我们还是可以根据由单组态近似得到的多重态结构来指认原子光谱，因为组态相互作用并不改变应当存在的谱项的种类和数目，但是要注意，真正的谱项波函数并非来自唯一的一个组态而是来自两个或几个组态，不过，其中某一组态占更大的比重就是了。例如，上面的 MgI 1D 谱项中，来自 $3s3d$ 的 1D 占 $3/4$ ，而来自 $3p^2$ 的 1D 占 $1/4$ 。

4. Zeeman 效应

根据上面的讨论得知，当没有外磁场存在时，光谱支项 $^{2S+1}L_J$ 仍然是 $(2J+1)$ 重简并的。当外磁场存在时，这种简并态将分裂为 $(2J+1)$ 个非简并态。这种现象称为 Zeeman 效应。

我们知道，单个电子的轨道磁矩为 (μ_B 为 Bohr 磁子)

$$\mu_{l_i} = -l_i \mu_B$$

自旋磁矩为

$$\mu_{s_i} = -2s_i \mu_B$$

总磁矩为

$$\boldsymbol{\mu}_i = \boldsymbol{\mu}_{Li} + \boldsymbol{\mu}_{Si}$$

在外磁场 \mathbf{H} 存在时, 有相互作用能 $E_z = -\mathbf{H} \cdot \boldsymbol{\mu}_i$. 在多电子原子(或离子)中, 相应地有

$$\boldsymbol{\mu} = \sum_i \boldsymbol{\mu}_i = \boldsymbol{\mu}_L + \boldsymbol{\mu}_S$$

$$\boldsymbol{\mu}_L = -\mu_B \mathbf{L}$$

$$\boldsymbol{\mu}_S = -2\mu_B \mathbf{S}$$

$$E_z = -\mathbf{H} \cdot \boldsymbol{\mu} = -\mathbf{H} \cdot (\boldsymbol{\mu}_L + \boldsymbol{\mu}_S) \quad (11.5-42)$$

如果这一作用能比 E_{so} 小得多, 就可以作为微扰处理. 用 $|LSJM_J\rangle$ 作为零级波函数, 则近似作用能为(取 \mathbf{H} 的方向为 z 轴)

$$\begin{aligned} E_z &= \langle LSJM_J | \hat{H}_z (\hat{L}_z + 2\hat{S}_z) \mu_B | LSJM_J \rangle \\ &= \mu_B H_z \langle LSJM_J | \hat{J}_z + \hat{S}_z | LSJM_J \rangle \end{aligned} \quad (11.5-43)$$

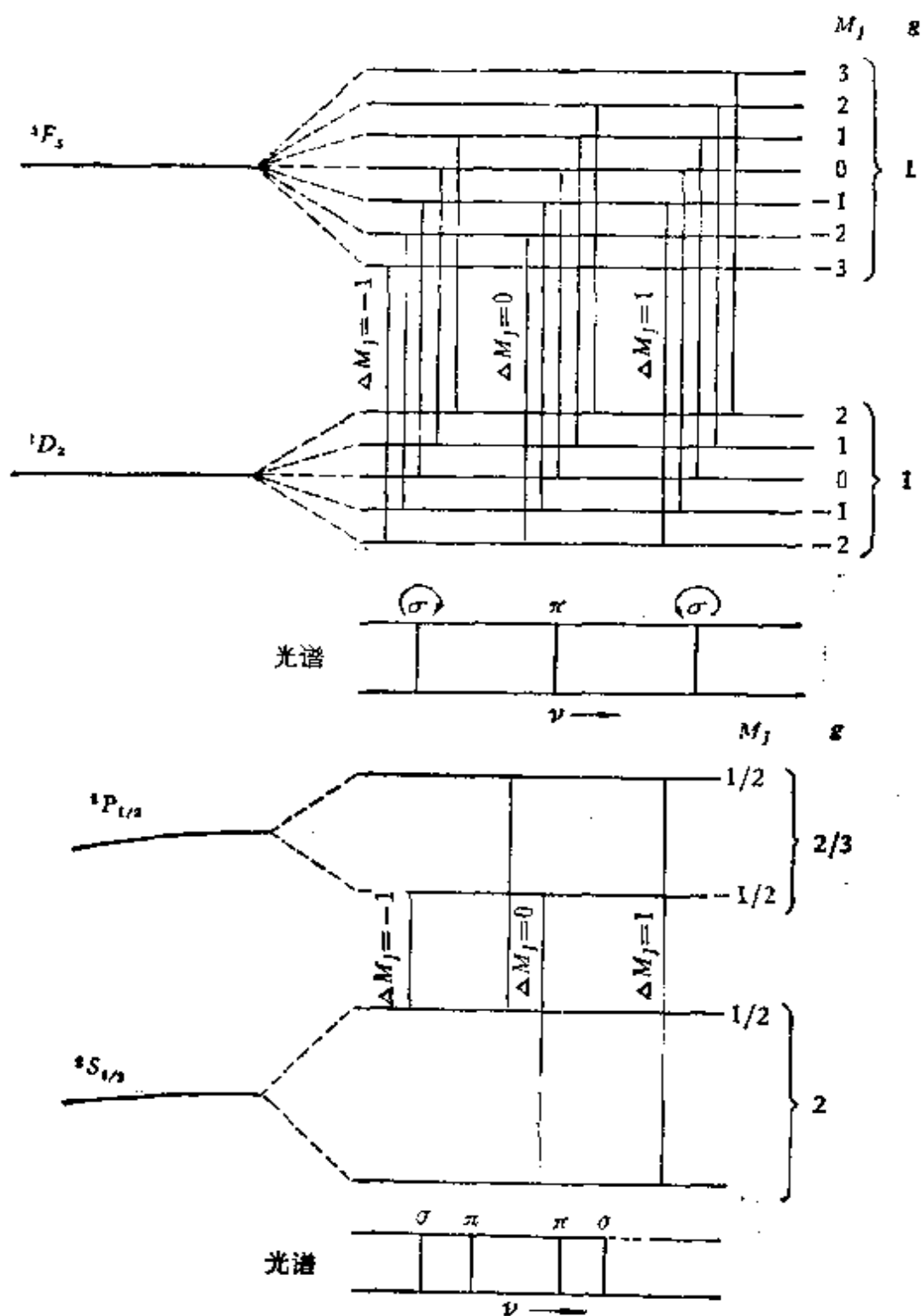
根据群的置换定理, 可得

$$\begin{aligned} E_z &= g\mu_B H_z \langle LSJM_J | \hat{J}_z | LSJM_J \rangle \\ &= g\mu_B M_J H_z \end{aligned} \quad (11.5-44)$$

式中 g 是与 M_J 无关的比例常数, 称为 Landé 因子. 利用旋转群理论可求得

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \quad (11.5-45)$$

从 (11.5-44) 式可以看出, 当外磁场存在时, 每个光谱支项能级都分裂为 $(2J+1)$ 个, 在一个光谱支项内, 分裂间距相同, 但不同光谱支项则不同. 对于单重态 ($S=0$), $g=1$, 能级分裂间距与 J 无关, 称为正常 Zeeman 效应. 对于其它多重态, g 与 L, S, J 有关, 就产生反常 Zeeman 效应. 在两种情况下, 光谱呈现出不同的特征, 可用图 11.5-4 作示意说明. 其中 (a) 属于正常 Zeeman 效应, 1F_3 和 1D_2 属于单重态, 由 (11.5-45) 式可求得 $g=1$. 在外磁场中, 两个光谱支项都按相同间距分裂. 根据光谱跃迁选律 $\Delta M_J = 0, \pm 1$ (参阅第六章), 可得三条谱线. (b) 属于反常 Zeeman 效应. 谱项 3P 和 3S 不是单重态, 由 (11.5-45) 式可求得



(a) 正常 Zeeman 效应 (b) 反常 Zeeman 效应

图 11.5-4 Zeeman 效应示意图

$g(^2P_{1/2}) = \frac{2}{3}$, $g(^2S_{1/2}) = 2$, 光谱选律仍是 $\Delta M_J = 0, \pm 1$, 但 ΔM_J 相同的跃迁, 能量不同, 光谱线就不止三条。

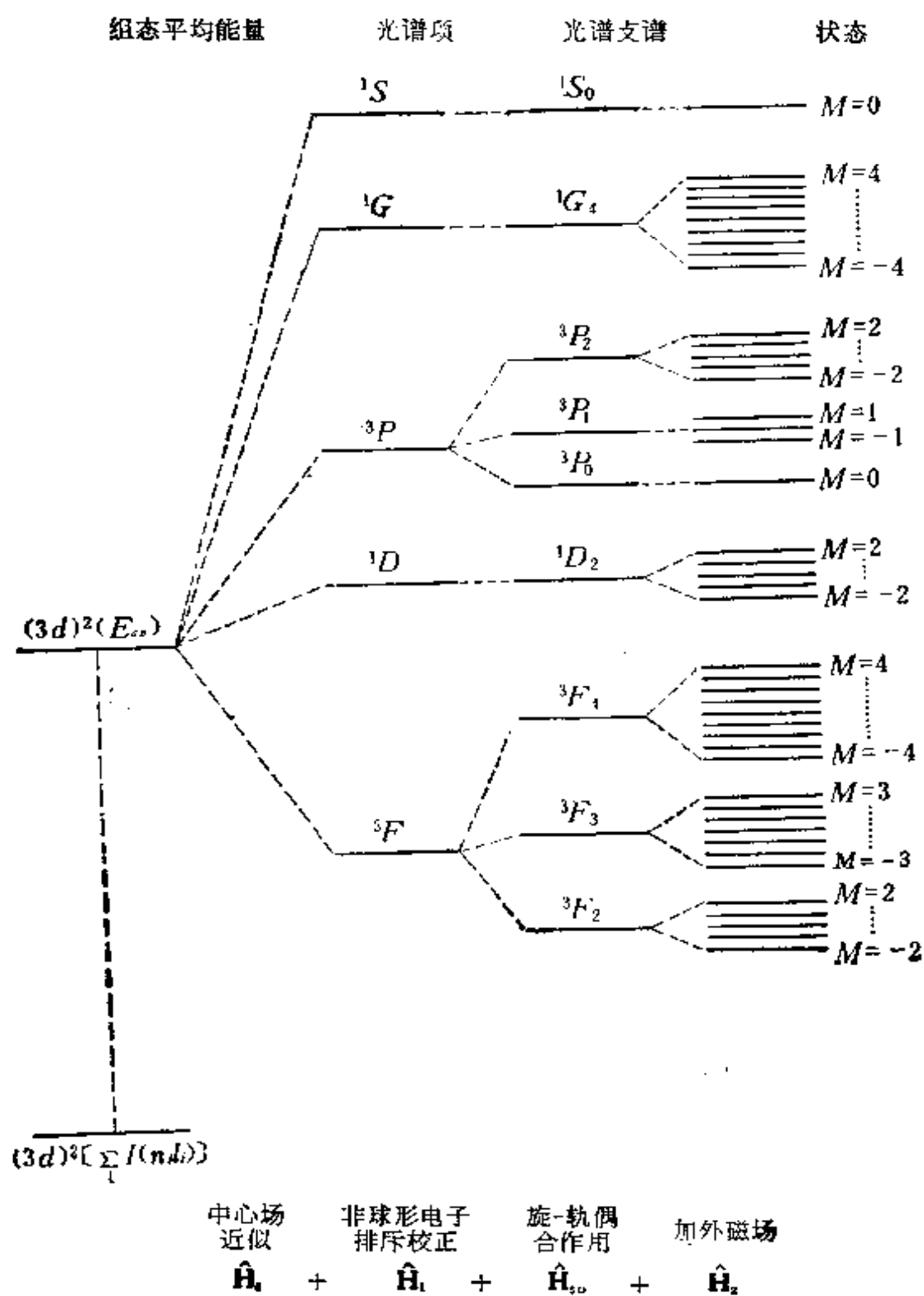


图 15.5-5 $(3d)^2$ 组态能级示意图

从 Zeeman 效应可以得到关于原子能级的信息,对于原子光谱的指认和原子电子结构的确定很有用处。

图 11.5-5 是原子能级在各种微扰作用下的分裂情况示意图。

当外加磁场加强, E_z 比 E_{so} 小得多的条件不再满足时,以上简单的微扰理论处理也就不是好的近似了,这时旋-轨偶合作用受到干扰或破坏,出现非线性磁效应(如 Paschen-Back 效应),需要作更精细的理论处理。请参看文献 [11]。

5. 原子光谱的指认

最后,我们简单讨论一下根据原子电子结构的多重态理论分析复杂原子光谱的问题,因为这是对理论是否正确的一个检验。

对于指定的原子,我们可以用以上讨论过的方法找出它可能存在的光谱项、光谱支项等,然后根据原子光谱选律,预测可能存在的光谱线,并与实验结果比较。为了对原子光谱线进行确切的指认,需要比较一系列等电子离子的光谱。等电子离子具有相同的多重态结构,而有关的参数应随原子序数连续变化。还要比较同一个元素的不同电离度离子的光谱,这样可以识别当增加(或减少)一个电子时新出现(或消失)的谱线。尽可能地利用其它辅助实验信息,特别是利用 Zeeman 效应提供的谱线分裂情况来确定其 J 值和 g 值。进一步还要根据光谱数据拟合出 Slater 参数 F^k , G^k , 旋-轨偶合常数 ζ_n 等,使根据这些参数计算出来的光谱与实验谱尽可能一致,为此,常常必须考虑相邻组态的混合作用。原子光谱的指认是一项相当细致的工作,详见文献 [5, 6, 10]。通常把原子能级及存在的跃迁用图解表示出来,称为 Grotrian 图解,例如图 11.5-6 是钠原子的 Grotrian 图解。更多的资料可查阅文献 [11]。

我们需要补充讨论一下原子光谱选律。在 §6.4-4 中已经指出电偶极跃迁的选律为

$$\Delta S = 0$$

$$\Delta L = 0, \pm 1$$

$$\Delta J = 0, \pm 1; \quad 0 \leftrightarrow 0$$

$$\Delta M_J = 0, \pm 1; \quad 0 \leftrightarrow 0 (\Delta J = 0 \text{ 时})$$

以上选律只当旋-轨偶合作用可以忽略时,才是严格起作用的. 当旋-轨偶合作用逐渐加强时,选律 $\Delta S = 0$ 和 $\Delta L = 0, \pm 1$ 就逐渐失效,因为 L 和(或) S 不同的态通过旋-轨偶合而成为具有确定 J, M_J 值的状态. L 和 S 本身不再是描述体系状态的好量子数,没有明确的含义,相应的选律也就失效了. 越是重原子,这个问题越突出. 例如,在轻原子中, $\Delta S \neq 0$ (自旋禁阻)的跃迁是很微弱的,但是,对于重原子(例如 Hg), $\Delta S \neq 0$ 的跃迁则相当强. 当达到 $j-j$ 偶合极限时, $\Delta S = 0$ 和 $\Delta L = 0, \pm 1$ 完全不起作用,选律为

$$\Delta J = 0, \pm 1; \quad 0 \leftrightarrow 0$$

$$\Delta M_J = 0, \pm 1; \quad 0 \leftrightarrow 0 (\text{当 } \Delta J = 0 \text{ 时})$$

由于原子的 Hamilton 量具有反演对称性,原子波函数的宇称必须为奇或偶. 电偶极算符 $D = \sum e r_i$ 具有奇的宇称,所以电偶极跃迁服从 Laporte 选律,即电偶极矩跃迁只能在奇宇称态和偶宇称态之间发生. 这是一个严格的选律. 因为来自同一组态的各光谱项具有相同的宇称,它们之间的跃迁是禁阻的. 在中心场近似下,总的状态波函数当 $\sum_i l_i = \text{奇数}$ 时为奇宇称而当 $\sum_i l_i = \text{偶数}$ 时为偶宇称(对 i 求和遍及所有电子占据的自旋轨道). 由于 $D = \sum_i e r_i$ 是单电子算符,如果两个态有两个以上的 $n_i l_i$ 值不同,则其矩阵元必为零,所以双电子跃迁是禁阻的,每次跃迁只涉及一个电子. 于是根据 Laporte 选律可知,这个电子在跃迁前后的角量子数必须改变 1,即 $\Delta l = \pm 1$. 注意, Laporte 选律是严格成立的,而 $\Delta l = \pm 1$,则有赖于中心场近似.

关于磁偶极跃迁,电四极跃迁等的选律,可作类似的讨论,这里从略.

参 考 文 献

- [1] J. C. Slater, "Quantum Theory of Atomic Structure", Vol. I, II, McGraw-Hill, 1960.
- [2] E. U. Condon and G. H. Shortly, "The Theory of Atomic Spectra",

- Cambridge University Press, 1953.
- [3] J. S. Griffith, "The Theory of Transition Metal Ions", Cambridge University Press, 1961.
 - [4] C. W. Nielson and G. F. Koster, "Spectroscopic Coefficients for the p^N , d^N and f^N Configurations", M. I. T. Press, 1963.
 - [5] T. Anno and H. Teruya, *J. Chem. Phys.*, **52**, 2840 (1970).
 - [6] K. A. Gschneider, Jr. and L. R. Eyring, "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", Vol. I. North-Holland Pub., 1978.
 - [7] C. E. Moore, "Atomic Energy Levels", Vol. I, II, III, Circular of the National Bureau of Standards, 1949, 1952, 1958.
 - [8] W. C. Martin, R. Zalubas and L. Hagan, "Atomic Energy Levels—The Rare-Earth Element", Government Printing Office, Washington, D. C., 1978.
 - [9] R. McWeeny and B. T. Sutcliffe, "Methods of Molecular Quantum Mechanics", Academic Press, 1969.
 - [10] S. Fraga, J. Karwowski and K. M. S. Saxena, "Atomic Energy Levels, Data for Parameters Calculations", Elsevier, 1979.
 - [11] S. Bashkin and J. O. Stoner Jr., "Atomic Energy Levels and Grottrian Diagrams", Vol. I, North-Holland Pub., 1975.
 - [12] R. F. Curl, Jr. and J. E. Kilpatrick, *Amer. J. Phys.*, **28**, 357 (1960); E. H. Kenneth, *J. Chem. Educ.*, **52**, 87 (1975).
 - [13] L. H. Thomas, *Nature*, **117**, 514 (1926).

习 题

1. 证明: 算符 $\hat{\theta}_A = \frac{1}{N!} \sum_p (-1)^p \hat{P}$ 为反对称投影算符而 $\hat{\theta}_s = \frac{1}{N!} \sum_p \hat{P}$ 为对称投影算符。它们作用在任意 N 粒子函数上, 即分别将其中的反对称成分和对称成份投影出来。取 $N = 3$ 为例验证之。
2. 计算 $p^3, s^2d^4, sf^3, f^3d, 1s^22s^22p^43s^23d^2$ 各组态中包含的微观状态数。
3. 证明由同一组态来的所有谱项的字称相同。
4. 指出由以下各组态产生的谱项的奇偶性: $sd^3, pd^2, p^2d, sp^3d^2, fdp^2, f^2d^2p^3$ 。指出表 11.3-5 中谱项奇偶性的规律。
5. 推算 f^2 组态中可能存在的光谱项。
6. 推算 $f d^2$ 组态中可能存在的光谱项。
7. 推算由 $sp^2, d^2s, sd p, f^2s$ 组态产生的光谱项。推而广之, 说明 f^2s 组态与 f^2 组态的谱项之间有什么联系。
8. 作出 p^2 组态 3P 谱项的全部波函数。
9. 作出 f^2 组态 3H 谱项的以下本征函数: $|5511\rangle, |5411\rangle, |5311\rangle, |5510\rangle, |551-1\rangle$ 。

10. 用投影算符方法作出 d^2 组态 3P 谱项的本征函数 $|1111\rangle$, 再用阶梯算符求出 3P 谱项的其余本征函数.
11. 根据定义, 推导 $c^k(lm_l; l'm'_l)$ 的下列性质
- $c^k(l - m_l; l' - m'_l) = c^k(lm_l; l'm'_l)$
 - $c^k(lm; l'm') = 0$, 除非 $|l - l'| \leq k \leq l + l'$
 - $c^k(lm; l'm') = 0$, 对于 $k < |m - m'|$
 - $c^k(lm; l'm') = 0$, 除非 $l + l' + k$ 是偶数
 - $c^0(lm; l'm') = \delta_{ll'}\delta_{mm'}$
 - $c^k(lm; 00) = (2l + 1)^{-\frac{1}{2}}\delta_{kl}$
12. 导出 $1s2p^2$ 组态各谱项的能量表达式.
13. 导出 $2p^3$ 和 $2s2p^3$ 组态各谱项的能量表达式, 通过组态平均能量表示.
14. 导出 d^2 组态各谱项的能量表达式, 通过组态平均能量表示.
15. 以 p^2, s^2p^2, s^2p^4 组态为例验证 §11.4-4 中的两个定理.
16. 验证 $1s2p^4$ 组态与 $1s2p^2$ 组态对应谱项的能量表达式相同, 只是 E_{av} 不同.
17. 表 11.4-1 中未包含 f 轨道, 请补充与 f 轨道有关的数据.
18. 计算 $2s2p^2, 2s2p^4, 2p^3, 2s2p^3, 3d^2$ 的组态平均能量, 再利用表 11.4-1 计算出各基态谱项的能量表达式并与前面各题直接计算的结果比较.
19. 计算 d^8 组态的平均能量以及各谱项的能量.
20. 如果只考虑组态的基态谱项, 则可证明
- $$E(l^{2l+1+x}) = E(l^{2l+1}) + E(l^x) + (2l + 1)x F^0(nl, nl) \quad (0 \leq x \leq 2l + 1)$$
21. 根据 Hund 第一规则, 写出稀土元素的原子基态光谱项及其波函数.
22. 证明: 如果 l^n 组态 $^{2S_0+1}L$ 谱项能量为 $E(^{2S_0+1}L)$, 该谱项与一个 s 电子结合得出两个谱项 $^{2S'+1}L$, 其 $S' = S_0 + \frac{1}{2}$ 和 $S' = S_0 - \frac{1}{2}$, 则两个谱项的能量差为 $E(^{2S_0+2}L) - E(^{2S_0}L) = -(2S_0 + 1) \frac{G^I(s, l)}{2l + 1}$. 进一步可以证明: 若将谱项能量用组态平均能量表达出来, 则只需在 $E(^{2S_0+1}L)$ 的表达式中分别加上 $-S_0 \frac{G^I(s, l)}{2l + 1}$ (对于 $S' = S_0 + \frac{1}{2}$) 和 $(S_0 + 1) \frac{G^I(s, l)}{2l + 1}$ (对于 $S' = S_0 - \frac{1}{2}$), 就得到 $E(^{2S'+1}L)$ 的能量表达式 (注意, l^n 与 l^ns 的组态平均能量不同). 这叫做 van vleck 定理 (参考文献 [1]).
23. 由于单组态近似是比较粗略的处理, 根据一个组态内各谱项的能量公式

来拟合光谱数据以求 Slater 积分, 结果误差较大. 若在各谱项能量表示式中加上一项 $\alpha L(L+1)$, 将 α 作为可调参数, 则拟合情况有较大改善. 这种添加项通常称为极化效应修正. 参考 F. Rohrlich, *Phys. Rev.*, **101**, 69 (1956). 试在 ZrI 的光谱数据拟合中添加极化效应修正, 重新拟合求 Slater 积分以及 α , 考察拟合方差减小的情况.

24. 证明: 互补组态的旋-轨偶合作用矩阵元数值相等, 符号相反.
25. 证明: l^n 组态的基态谱项由于旋-轨偶合作用产生的总的能级分裂间距为 $\Delta E = \left(l + \frac{1}{2}\right) \xi_{nl}$.
26. 计算在 10000G 外加磁场下, 氢原子的 $2p\ ^3P_{\frac{3}{2}}$ 谱项能级分裂的大小.
27. 已知 PrIV f^2 组态的光谱数据如下[参阅 J. Sugar, *J. Opt. Soc. Am.*, **55**, 1058 (1965)]:

光谱项	光谱支项	能级
3H	4	0.00
	5	2152.2
	6	4389.1
3F	2	4996.7
	3	6415.4
	4	6854.9
1G	4	9921.4
1D	2	17334.5
3P	0	21390.1
	1	22007.6
	2	23160.9
1I	6	22211.6
1S	0	—

- (a) 假定 $L-S$ 耦合方案近似成立, 按单组态近似, 拟合出 E_{av} , F^2 , F^4 和 F^6 .
- (b) 缺少的 1S 谱项的能级, 估计在什么地方?
- (c) 引入极化效应项 $\alpha L(L+1)$, 重复上两项运算.
- (d) 利用单个谱项的数据求 $\lambda(^3F^2/I)$ 和 ξ_{nl} .
- (e) 对 E_{av} , F^2 , F^4 , F^6 , α 和 ξ_{nl} 同时进行拟合, 与上面的结果比较.
28. 上题中, 若加上 10000G 的磁场, 计算 3H 各光谱支项的分裂.
29. 造出 $^2S_{1/2}$ 和 $^2P_{3/2}$ 能级的 Zeeman 效应跃迁图, 证明有六条谱线, 写出这

些谱线的一级近似能量表达式。

30. 试以 d^3 组态为例,通过下述几个问题,总结本章主要内容。

- (a) d^3 组态有多少个无微扰态行列式波函数? 列出具有各种 $(M_L M_S)$ 值的无微扰态的数目。
 - (b) 如果把具有相同 $(M_L M_S)$ 值的无微扰态排在一起,作出对所有无微扰态的 Hamilton 矩阵,则它的分块结构是怎样的? 如果直接把这个矩阵对角化,则对角矩阵元的数值分布有什么规律?
 - (c) 如果先把无微扰态组合成 $\hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{L}_z, \hat{S}_z$ 的共同本征函数 $|LM_L SM_S\rangle$, 那么可以得到哪些谱项的波函数?
 - (d) 把属于同一谱项的本征函数排在一起,用它们作基函数的 Hamilton 矩阵的结构如何? 还有哪些非对角矩阵元存在? 要最后得到 Hamilton 的全部本征函数还要进行什么运算?
 - (e) 如果旋-轨偶合作用比静电斥力小得多,当把它考虑进来时,以上 Hamilton 矩阵的结构有什么变化?
 - (f) 当旋-轨偶合作用越来越强时,上述 Hamilton 矩阵的结构将如何变化? 其极限情况(旋-轨偶合作用远大于静电斥力)如何? 为什么这时候应该改用 $j-j$ 耦合方案?
- 由此说明我们为什么不直接了当地解久期方程而要用 $L-S$ 耦合或 $j-j$ 耦合方案来处理这个简并态的微扰问题。

第十二章 原子结构的自洽场计算

§ 12.1 闭壳层组态的 Hartree-Fock 方程

1. 自洽场近似和 Hartree 方程

上面的讨论都是建立在独立粒子近似的基础上的。我们把多电子体系的状态波函数表示成反对称化的单粒子态函数乘积的线性组合。单粒子态函数选得越好,这种近似自然越好,所以单粒子态函数应尽可能接近实际体系中单个粒子的运动状态。一种合理的处理方案是把一个电子的单粒子态函数选为该电子在体系的其它粒子的平均作用势场下运动的 Schrödinger 方程的解。在这一章中我们讨论这种单粒子态函数的求法。

如果我们已经知道这些单粒子态,就知道了电荷的分布情况,可以计算出对于体系中各个电子的平均势场,而根据这个势场,又可以求出各电子的单粒子态函数,所以,单粒子态和平均势场是互相制约的。合理的要求是由单粒子态决定的平均势场与由平均势场确定的单粒子态要互相协调或“自洽”。满足这种要求的体系的平均势场,称为自洽势场。这种想法最早是由 Hartree 提出来的^[8],他实现这种想法的办法如下。

设原子体系有 N 个电子,根据 Pauli 原理,分布在各单粒子态中,第 i 个电子的单粒子态函数为 $\phi_i(\mathbf{r}_i)$, 电荷分布就是一 $|\phi_i(\mathbf{r}_i)|^2$, 它在第 j 个电子所在的空间 \mathbf{r}_j 点产生的静电势是

$$V^{(i)}(\mathbf{r}_j) = - \int \frac{1}{r_{ij}} |\phi_i(\mathbf{r}_i)|^2 d\tau_i$$
$$r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \quad (12.1-1)$$

除去第 j 个电子以外,其它电子在 \mathbf{r}_j 点产生的总静电势是

$$V'(\mathbf{r}_j) = - \sum_{i \neq j}^N \int \frac{1}{r_{ij}} |\phi_i(\mathbf{r}_i)|^2 d\tau_i \quad (12.1-2)$$

于是,在任意点 \mathbf{r} 的第 j 个电子受到核与其它电子的总作用势能为

$$V_j(\mathbf{r}) = -\frac{Z}{r} + \sum_{i \neq j}^N \int \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}|} |\phi_i(\mathbf{r}_i)|^2 d\tau_i \quad (12.1-3)$$

Hamilton 量是

$$\hat{H}_j \equiv -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} + \sum_{i \neq j}^N \int \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}|} |\phi_i(\mathbf{r}_i)|^2 d\tau_i \quad (12.1-4)$$

相应的定态 Schrödinger 方程是

$$\hat{H}_j \phi_j(\mathbf{r}) = \epsilon_j \phi_j(\mathbf{r}) \quad (j = 1, 2, \dots, N) \quad (12.1-5)$$

这个方程组称为 Hartree 方程,其解 ϕ_j 就是第 j 个电子的单粒子态函数.

为了解出方程组 (12.1-5), Hartree 进一步引用中心势场近似,对势场函数作球形平均,使势场只是 r 的函数. 在中心势场中单粒子 Schrödinger 方程的解形式为

$$\phi_i(\mathbf{r}_i) = R_{n_i l_i}(r_i) Y_{l_i m_{l_i}}(\theta_i, \phi_i) \quad (12.1-6)$$

相应的电荷分布的球形平均值为

$$\begin{aligned} |\phi_i(\mathbf{r}_i)|_{\text{av}}^2 &= \frac{1}{4\pi} [R_{n_i l_i}(r_i)]^2 \int Y_{l_i m_{l_i}}(\theta_i, \phi_i) Y_{l_i m_{l_i}}^*(\theta_i, \phi_i) d\Omega_i \\ &= \frac{1}{4\pi} [R_{n_i l_i}(r_i)]^2 \end{aligned} \quad (12.1-7)$$

由电荷球形平均产生的势场就是球形平均的势场, 根据静电学原理知道,它在半径为 r 的球面上任一点的值为

$$\bar{V}^i(r) = -\frac{1}{r} Y_0(n_i l_i, n_i l_i / r) \quad (12.1-8)$$

其中

$$\begin{aligned} Y_0(n_i l_i, n_i l_i / r) &= \int_0^r \left[\int |\phi_i(\mathbf{r}_i)|_{\text{av}}^2 d\Omega_i \right] r_i^2 dr_i \\ &\quad + \int_r^\infty \left[\int |\phi_i(\mathbf{r}_i)|_{\text{av}}^2 d\Omega_i \right] \frac{r}{r_i} \cdot r_i^2 dr_i \\ &= \int_0^r P_{n_i l_i}^2(r_i) dr_i + \int_r^\infty P_{n_i l_i}^2(r_i) \frac{r}{r_i} dr_i \end{aligned} \quad (12.1-9)$$

其中 $P_{n_i l_i}(r_i) = r_i R_{n_i l_i}(r_i)$, 除 j 电子以外, 其余电子在半径为 r 的球面上任一点产生的总球形平均势场为

$$\bar{V}_j(r) = \sum_{i \neq j}^N \frac{(-1)}{r} Y_0(n_i l_i, n_i l_i / r) \quad (12.1-10)$$

这样, 在半径为 r 的球面上任一点, j 电子的势能为

$$V_j(r) = -\frac{Z}{r} + \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{r} Y_0(n_i l_i, n_i l_i / r) \quad (12.1-11)$$

其单粒子 Hamilton 量为

$$\hat{H}_j = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} + \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{r} Y_0(n_i l_i, n_i l_i / r)$$

用变量分离法(参考 § 4.1-5) 即可得到相应的径向方程

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l_j(l_j+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{r} Y_0(n_i l_i, n_i l_i / r) \right] P_{n_j l_j}(r) = \epsilon_{n_j l_j} P_{n_j l_j}(r) \quad (j = 1, 2, \dots, N) \quad (12.1-12)$$

这就是原子的径向 Hartree 方程. 这个微分方程组, 比 (12.1-5) 式容易处理得多了, 不过仍然非常复杂. 它的每个方程都涉及所有电子的单粒子态函数, 是非线性的积分——微分方程, 只能用迭代逼近方法求解. 大致过程是先给出原始的势函数 $V_j^{(0)}(r)$, 代入 (12.1-12) 式, 就得到 N 个独立的常微分方程. 解之, 可求得 $P_{n_j l_j}^{(1)}(r)$ ($j = 1, 2, \dots, N$). 利用求出的 $\{P_{n_i l_i}(r)\}$ 函数集合, 根据 (12.1-11) 式计算 $V_j^{(1)}(r)$. 这是第一轮近似. 用 $V_j^{(1)}(r)$ 作第二轮计算, 代入 (12.1-12) 式求 $P_{n_j l_j}^{(2)}(r)$ ($j = 1, 2, \dots, N$), 再求出 $V_j^{(2)}(r) \dots$, 这样重复下去, 直到势函数 $V_j^{(n)}(r)$ 和 $V_j^{(n+1)}(r)$ ($j = 1, 2, \dots, N$) 之差达到要求的精确度为止, 这时的势场就是自洽势场了, $P_{n_j l_j}^{(n)}(r) \cong P_{n_j l_j}^{(n+1)}(r)$ 就是 (12.1-12) 式的解, 从 (12.1-6) 式即可求得单粒子态函数 $\phi_j(\mathbf{r})$ ($j = 1, 2, \dots, N$).

Hartree 最初是从直观想象得出 Hartree 方程的. 后来, Slater 发现, 只需把体系的总状态波函数取为各个电子的单粒子态函数的乘积, 可以通过变分原理, 严格导出 Hartree 方程. 满足 Hartree 方程的各单粒子态函数使体系的总能量达到最低, 所以根据变分

原理知道, Hartree 方程的解是这种形式变分函数下的最优单粒子态函数. 由此得到一个很重要的启示, 在指定变分函数形式的条件下, 为了求得最优单粒子态函数, 只需对由这种形式的函数造出的能量泛函变分, 使这一能量泛函取极小值的单粒子态就是最优的. 后来提出来的很多求单粒子态函数的方法都是遵从这个原则的.

简单的乘积波函数不满足反对称要求. Fock^[9] 和 Slater^[10] 考虑到这一要求, 独立地用反对称化的单粒子态乘积函数作变分函数, 导出单粒子态函数应满足的微分方程组, 通常称为 Hartree-Fock 方程. 因为 Fock 和 Slater 用的变分函数形式更符合实际, Hartree-Fock 方程的解比 Hartree 方程的解能给出更低的体系总能量, 所以它是在独立粒子近似下可能得到的最优单粒子态函数. 显然, Hartree-Fock 方法不仅适用于原子, 也适用于分子或固体. 在本节和下节, 我们先来讨论 Hartree-Fock 方法的一般原理.

2. 闭壳层组态的 Hartree-Fock 方程的变分推导

上章已经说明, 组态内一个谱项的本征函数是这个组态的无微扰态行列式的线性组合, 在特殊情况下可能只有一个行列式, 例如闭壳层组态的谱项就是这样. 现在先就这种比较简单的情况, 根据变分原理导出 Hartree-Fock 方程. 设体系有 p 个 α 自旋电子和 p 个 β 自旋电子, 它们按 Pauli 原理排布在能量最低的 $N = 2p$ 个单粒子态中, 则状态波函数为

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(2)\alpha(2) & \cdots & \psi_1(N)\alpha(N) \\ \psi_2(1)\alpha(1) & \psi_2(2)\alpha(2) & \cdots & \psi_2(N)\alpha(N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_p(1)\alpha(1) & \psi_p(2)\alpha(2) & \cdots & \psi_p(N)\alpha(N) \\ \psi_{p+1}(1)\beta(1) & \psi_{p+1}(2)\beta(2) & \cdots & \psi_{p+1}(N)\beta(N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_N(1)\beta(1) & \psi_N(2)\beta(2) & \cdots & \psi_N(N)\beta(N) \end{vmatrix} \quad (12.1-13)$$

其中 (ψ_1, \cdots, ψ_p) 是正交归一函数集合, $(\psi_{p+1}, \cdots, \psi_N)$ 也是正交归一函数集合, 但两组函数之间不一定要要求正交, 因为由自旋函

数的正交性可以保证不同自旋单粒子态函数相互正交。忽略磁相互作用，Hamilton 量可以写为

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{2p} \hat{h}(i) + \sum_{i < j} g(i, j) \quad (12.1-14)$$

式中 $\hat{h}(i)$ 为单电子算符，表示第 i 个电子的动能和核吸引能， $g(i, j)$ 为双电子算符，代表 (i, j) 两个电子之间的排斥能。根据行列式波函数矩阵元的计算规则 [参考 (11.4-14) 式]，可求得体系的能量表达式

$$\langle \hat{H} \rangle = \sum_i f_i + \sum_{i < j} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (12.1-15)$$

其中

$$f_i = \int \phi_i^*(1) \hat{h}(1) \phi_i(1) d\tau_1$$

$$J_{ij} = \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \hat{g}_{12} \phi_i(1) \phi_j(2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$K_{ij} = \delta(m_{s_i} m_{s_j}) \int \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \hat{g}_{12} \phi_j(1) \phi_i(2) d\tau_1 d\tau_2$$

为了求得 Hartree-Fock 方程，要求在保持上述正交条件下，调整单粒子态函数，使能量泛函取极小值。这是一个条件极值的变分问题。按照 Lagrange 不定乘子法^[2]，就是求泛函

$$W = \langle \hat{H} \rangle - \sum_{i < j} \delta(m_{s_i} m_{s_j}) s_{ij} \int \phi_i^*(1) \phi_j(1) d\tau_1 \quad (12.1-16)$$

的极值。设 ϕ_i 有变化 $\delta\phi_i$ ，则

$$\begin{aligned} \delta \langle \hat{H} \rangle = & \int \delta \phi_i^*(1) \hat{h}(1) \phi_i(1) d\tau_1 + \int \phi_i^*(1) \hat{h}(1) \delta \phi_i(1) d\tau_1 \\ & + \sum_j \left[\int \delta \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \hat{g}_{12} \phi_i(1) \phi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \right. \\ & \left. - \delta(m_{s_i} m_{s_j}) \int \delta \phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \hat{g}_{12} \phi_j(1) \phi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \right] \\ & + \sum_j \left[\phi_i^*(1) \phi_j^*(2) \hat{g}_{12} \delta \phi_i(1) \phi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \right. \\ & \left. - \delta(m_{s_i} m_{s_j}) \int \phi_i^*(1) \phi_j(2) \hat{g}_{12} \phi_j(1) \delta \phi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \int \delta \phi_i^*(1) \left\{ \hat{\mathbf{h}}(1) \phi_i(1) + \sum_j \left[\int \phi_j^*(2) \hat{\mathbf{g}}_{12} \phi_j(2) d\tau_2 \phi_i(1) \right. \right. \\
& \quad \left. \left. - \delta(m_{s_i} m_{s_j}) \int \phi_j^*(2) \hat{\mathbf{g}}_{12} \phi_i(2) d\tau_2 \phi_j(1) \right] \right\} d\tau_1 \\
& + \int \delta \phi_i(1) \left\{ \hat{\mathbf{h}}(1) \phi_i^*(1) + \sum_j \left[\int \phi_j^*(2) \hat{\mathbf{g}}_{12} \phi_j(2) d\tau_2 \phi_i^*(1) \right. \right. \\
& \quad \left. \left. - \delta(m_{s_i} m_{s_j}) \int \phi_i^*(2) \hat{\mathbf{g}}_{12} \phi_j(2) d\tau_2 \phi_j^*(1) \right] \right\} d\tau_1 \quad (12.1-17)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \delta \left(\sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} \int \phi_i^*(1) \phi_j(1) d\tau_1 \right) \\
& = \sum_j \varepsilon_{ij} \int \delta \phi_i^*(1) \phi_j(1) d\tau_1 \\
& + \sum_i \varepsilon_{ij} \int \phi_i^*(1) \delta \phi_j(1) d\tau_1 \\
& = \sum_j \varepsilon_{ij} \int \delta \phi_i^*(1) \phi_j(1) d\tau_1 \\
& + \sum_i \varepsilon_{ji} \int \phi_j^*(1) \delta \phi_i(1) d\tau_1 \quad (12.1-18)
\end{aligned}$$

等等。由 $\delta W = 0$ 得

$$\begin{aligned}
& \int \delta \phi_i^*(1) \left\{ \hat{\mathbf{h}}(1) \phi_i(1) + \sum_j \left[\int \phi_j^*(2) \hat{\mathbf{g}}_{12} \phi_j(2) d\tau_2 \phi_i(1) \right. \right. \\
& \quad \left. \left. - \delta(m_{s_i} m_{s_j}) \int \phi_j^*(2) \hat{\mathbf{g}}_{12} \phi_i(2) d\tau_2 \phi_j(1) \right] \right. \\
& \quad \left. - \sum \delta(m_{s_i} m_{s_j}) \varepsilon_{ij} \phi_j(1) \right\} d\tau_1 \\
& + \int \delta \phi_i(1) \left\{ \hat{\mathbf{h}}(1) \phi_i^*(1) + \sum_j \left[\int \phi_j^*(2) \hat{\mathbf{g}}_{12} \phi_j(2) d\tau_2 \phi_i^*(1) \right. \right. \\
& \quad \left. \left. - \delta(m_{s_i} m_{s_j}) \int \phi_i^*(2) \hat{\mathbf{g}}_{12} \phi_j(2) d\tau_2 \phi_j^*(1) \right] \right. \\
& \quad \left. - \sum_j \delta(m_{s_i} m_{s_j}) \varepsilon_{ji} \phi_j^*(1) \right\} d\tau_1 = 0 \quad (12.1-19)
\end{aligned}$$

因为 $\delta \phi_i(1)$ 和 $\delta \phi_i^*(1)$ 是任意的, 故有

$$\hat{\mathbf{h}}(1) \phi_i(1) + \sum_j \left[\int \phi_j^*(2) \hat{\mathbf{g}}_{12} \phi_j(2) d\tau_2 \phi_i(1) \right.$$

$$\begin{aligned}
& - \delta(m_{s_i} m_{s_j}) \left[\phi_j^*(2) \hat{g}_{12} \phi_j(2) d\tau_2 \right] \phi_i(1) \Big] \\
& = \sum_j \delta(m_{s_i} m_{s_j}) \epsilon_{ij} \phi_j(1) \quad (i = 1, \dots, N) \quad (12.1-20)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \hat{h}(1) \phi_i^*(1) + \sum_j \left[\left[\phi_j^*(2) \hat{g}_{12} \phi_j(2) d\tau_2 \right] \phi_i^*(1) \right. \\
& \quad \left. - \delta(m_{s_i} m_{s_j}) \left[\phi_i^*(2) \hat{g}_{12} \phi_j(2) d\tau_2 \right] \phi_j^*(1) \right] \\
& = \sum_j \delta(m_{s_i} m_{s_j}) \epsilon_{ji} \phi_j^*(1) \quad (12.1-21)
\end{aligned}$$

将 (12.1-21) 式取复数共轭并减去 (12.1-20) 式, 得

$$\sum_j (\epsilon_{ji}^* - \epsilon_{ij}) \phi_j(1) = 0 \quad (12.1-22)$$

因为 ϕ_i 是线性独立的, 故得到 $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}^*$, 即 $[\epsilon_{ij}]$ 是 Hermite 矩阵. 若定义 Coulomb 算符 \hat{J}_j 和交换算符 \hat{K}_j 为

$$\begin{aligned}
\hat{J}_j(1) \phi_i(1) &= \left[\int \phi_j^*(2) \hat{g}_{12} \phi_j(2) d\tau_2 \right] \phi_i(1) \\
\hat{K}_j(1) \phi_i(1) &= \left[\delta(m_{s_i} m_{s_j}) \int \phi_j^*(2) \hat{g}_{12} \phi_i(2) d\tau_2 \right] \phi_j(1) \quad (12.1-23)
\end{aligned}$$

则 (12.1-20) 式可写为

$$\hat{F}_i(1) \phi_i(1) = \sum_j \epsilon_{ij} \phi_j(1) \quad (i = 1, \dots, N) \quad (12.1-24)$$

式中

$$\hat{F}_i(1) \equiv \hat{h}(1) + \sum_j [\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)]$$

称为 Fock 算符. (12.1-20) 或 (12.1-24) 式称为 Hartree-Fock 方程.

(12.1-20) 式不是标准的本征值方程, 因为右边还有 $\epsilon_{ij} \neq 0$, 我们可以把它形式化简一些. 作酉变换

$$\psi'_a = \delta(m_{s_a} m_{s_j}) \sum_j \phi_j c_{ja}^* \quad (12.1-25)$$

则

$$\phi_i = \delta(m_{s_a} m_{s_j}) \sum_a c_{ja} \psi'_a \quad (12.1-26)$$

$$\begin{aligned} & \sum_j \delta(m_{s_i} m_{s_j}) \phi_j^*(2) \phi_j(1) \\ &= \sum_{ip, q} \delta(m_{s_i} m_{s_j}) \delta(m_{s_j} m_{s_p}) \delta(m_{s_j} m_{s_q}) c_{ip}^* c_{iq} \phi_p'^*(2) \phi_q'(1) \quad (12.1-27) \end{aligned}$$

但

$$\sum_j c_{ip}^* c_{iq} = \delta(p, q)$$

故

$$\begin{aligned} & \sum_j \delta(m_{s_i} m_{s_j}) \phi_j^*(2) \phi_j(1) \\ &= \sum_{q, p} \delta(m_{s_i} m_{s_j}) \delta(m_{s_j} m_{s_p}) \delta(m_{s_j} m_{s_q}) \phi_p'^*(2) \phi_q'(1) \delta_{pq} \\ &= \sum_q \delta(m_{s_i} m_{s_q}) \phi_q'^*(2) \phi_q'(1) \quad (12.1-28) \end{aligned}$$

同理有

$$\sum_j \phi_j^*(2) \phi_j(2) = \sum_q \phi_q'^*(2) \phi_q'(2) \quad (12.1-29)$$

对 (12.1-20) 式作以上酉变换, 得

$$\begin{aligned} & \sum_p c_{ip}^* \left\{ \hat{h}(1) \phi_p'(1) + \sum_q \left[\int \phi_q'^*(2) \hat{g}_{12} \phi_q'(2) d\tau_2 \phi_p'(1) \right. \right. \\ & \quad \left. \left. - \delta(m_{s_p} m_{s_q}) \int \phi_q'^*(2) \hat{g}_{12} \phi_p'(2) d\tau_2 \phi_q'(1) \right] \right\} \\ &= \sum_{q, i} \delta(m_{s_p} m_{s_q}) \epsilon_{ij} c_{jq}^* \phi_q'(1) \quad (12.1-30) \end{aligned}$$

两边乘以 c_{ip}^* 并对 i 求和, 得

$$\begin{aligned} & \hat{h}(1) \phi_p'(1) + \sum_q \left[\int \phi_q'^*(2) \hat{g}_{12} \phi_q'(2) d\tau_2 \phi_p'(1) \right. \\ & \quad \left. - \delta(m_{s_p} m_{s_q}) \int \phi_q'^*(2) \hat{g}_{12} \phi_p'(2) d\tau_2 \phi_q'(1) \right] \\ &= \sum_{q, i, j} \delta(m_{s_q} m_{s_p}) c_{ip}^* \epsilon_{ij} c_{jq}^* \phi_q'(1) \\ &= \sum_q \delta(m_{s_p} m_{s_q}) \epsilon_{pq} \phi_q'(1) \\ & \quad \epsilon_{pq} = \sum_{i, j} c_{ip} \epsilon_{ij} c_{jq}^* \quad (12.1-31) \end{aligned}$$

因为 $\sigma_{ij}^* = \sigma_{ji}$ 构成 Hermite 矩阵, 总可以通过酉变换对角化, 于是, 我们可以把 Hartree-Fock 方程写成 ($\varepsilon_{ij} \equiv \varepsilon_i$)

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{h}}(1)\phi_i(1) + \sum_j \left[\int \phi_j^*(2)\hat{\mathbf{g}}_{12}\phi_j(2)d\tau_2\phi_i(1) \right. \\ \left. - \delta(m_{s_i}m_{s_j}) \int \phi_j^*(2)\hat{\mathbf{g}}_{12}\phi_i(2)d\tau_2\phi_j(1) \right] \\ = \varepsilon_i\phi_i(1) \quad (i = 1, 2, \dots, N) \end{aligned} \quad (12.1-32)$$

或写成

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{F}}_i(1)\phi_i(1) &= \varepsilon_i\phi_i(1) \\ \hat{\mathbf{F}}_i(1) &\equiv \hat{\mathbf{h}}(1) + \sum_j (\hat{\mathbf{J}}_j(1) - \hat{\mathbf{K}}_j(1)) \\ &= \hat{\mathbf{h}}(1) + \sum_j \left[\int \phi_j^*(2)\hat{\mathbf{g}}_{12}\phi_j(2)d\tau_2 \right. \\ &\quad \left. - \delta(m_{s_i}m_{s_j}) \int \frac{\phi_j^*(2)\hat{\mathbf{g}}_{12}\phi_i(2)\phi_j(1)}{\phi_i(1)} d\tau_2 \right] \end{aligned} \quad (12.1-33)$$

(12.1-32) 或 (12.1-33) 式称为 Hartree-Fock 方程的正则形式, 相应的解称为正则解。

上面我们对单粒子态空间函数的限制条件是相同自旋单粒子态的空间函数相互正交, 与不同自旋函数配合的空间函数之间并没有加上什么限制, (12.1-32) 式实际上是两组方程

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_m^{(\alpha)}(1)\phi_m^{(\alpha)}(1) &= \left[\hat{\mathbf{h}}(1) + \sum_{l=1}^p \int \phi_l^{*(\alpha)}(2)\hat{\mathbf{g}}_{12}\phi_l^{(\alpha)}(2)d\tau_2 \right. \\ &\quad \left. + \sum_{l=p+1}^N \int \phi_l^{*(\beta)}(2)\hat{\mathbf{g}}_{12}\phi_l^{(\beta)}(2)d\tau_2 \right] \phi_m^{(\alpha)}(1) \\ &\quad - \sum_{l=1}^p \int \phi_l^{*(\alpha)}(2)\hat{\mathbf{g}}_{12}\phi_m^{(\alpha)}(2)d\tau_2\phi_l^{(\alpha)}(1) \\ &= \varepsilon_m^{(\alpha)}\phi_m^{(\alpha)}(1) \quad (m = 1, \dots, p) \quad (12.1-34) \\ \mathbf{F}_n^{(\beta)}(1)\phi_n^{(\beta)}(1) &= \left[\hat{\mathbf{h}}(1) + \sum_{l=1}^p \int \phi_l^{*(\alpha)}(2)\hat{\mathbf{g}}_{12}\phi_l^{(\alpha)}(2)d\tau_2 \right. \\ &\quad \left. + \sum_{l=p+1}^N \int \phi_l^{*(\beta)}(2)\hat{\mathbf{g}}_{12}\phi_l^{(\beta)}(2)d\tau_2 \right] \phi_n^{(\beta)}(1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{l=p+1}^N \int \phi_l^{*\beta}(2) \phi_n^{(\beta)}(2) d\tau_2 \phi_l^{(\beta)}(1) \\
&= \epsilon_n^{(\beta)} \phi_n^{(\beta)}(1) \quad (n = p+1, \dots, N) \quad (12.1-35)
\end{aligned}$$

因为 $p = \frac{N}{2}$, 即 α 自旋和 β 自旋电子的数目相同, 故 (12.1-34) 和 (12.1-35) 两组方程之间有一一对应关系, 即 $m = i$ 和 $n = p + i$ 两个方程的 Fock 算符是一样的, 解自然也一样. 所以单粒子态成对出现, 它们的空间部分相同, 只是自旋取向不同, 这和一个空间轨道容纳两个电子的概念是一致的. 显然, 在这种情况下, 只要考虑一组 Hartree-Fock 方程的解就可以了. 所有闭壳层组态都属于这种情况.

3. Hartree-Fock 方程的一些性质

(1) Hartree-Fock 方程是等效的单电子 Schrödinger 方程

(12.1-33) 式具有单电子 Schrödinger 方程的形式, Fock 算符相当于等效单电子 Hamilton 算符. 容易证明, 对于闭壳层组态, Fock 算符对于体系所属对称操作群的变换是不变的, 它的解构成该对称操作群的不可约表示的基函数. 所以, 通过解 Hartree-Fock 方程达到了把多电子体系问题转化为单电子问题处理的目的, 得到了很大的简化. 不过, 由于 Fock 算符本身依赖于 (12.1-33) 式的解, 所以, 它实际上是一组非常复杂的非线性积分——微分方程, 只能用迭代方法求解. 当 Fock 算符与它的解达到“自洽”标准时, 我们就得到自洽的等效势场和 Hartree-Fock 方程的近似解了.

从 (12.1-34) 式看, Hartree-Fock 方程给出 p 个解. 注意求各个解时势函数不尽相同 (即 Fock 算符有差异). 这 p 个解代表被 $2p$ 个电子占据的空间轨道. 不过它并不限于这 p 个解, 实际上它有无穷多个解. 从第 $p+1$ 个解以后, Fock 算符都一样. 这些解通常称为体系的虚轨道. 应当注意的是, 按照自洽场的概念, 把 $2p$ 个单粒子态中的一个换成一个由虚轨道构成的单粒子态, 并不

代表体系的激发态，因为这时势场也要改变。实际上虚轨道顶多只能看成是 $2p + 1$ 个电子的体系中的第 $2p + 1$ 个电子的轨道。如果 $2p$ 电子体系是中性原子或分子，则它的虚轨道就近似代表负离子的轨道。精确的 Hartree-Fock 计算表明，在这种情况下，束缚态中一般并不存在这种虚轨道。

(2) Hartree-Fock 方程的解不是唯一的

Hartree-Fock 方程是由能量取最小值的必要条件（而不是充分条件）推导出来的，因此，它的解给出的能量可能只是能量曲线上的局部极小值或鞍点而不是绝对极小值。

即使对于指定的组态，Hartree-Fock 方程的解仍然不是完全确定的。事实上，根据行列式的性质知道，行列式中任意一行乘以数再加到其中的另外一行上去，行列式的值不变。因此，体系的总能量是不因单粒子态的酉变换而改变的，体系的其它物理量也不会改变。（12.1-29）式就表明了总电荷密度不因酉变换而改变。如果某一组单粒子态使体系能量取极值，则取这些单粒子态的某种线性组合为新的单粒子态，体系能量仍取极值；若是酉变换，则仍保持单粒子态之间的正交性，只是各组单粒子态的函数形式不同。Hartree-Fock 方程的解的这种不确定性，正好被用在轨道的定域化描述中。选择（12.1-33）式为 Hartree-Fock 方程的标准形式并不是必需的。

(3) Hartree-Fock 方程的解构成正交归一的完全函数集合

容易证明，Hartree-Fock 方程的属于不同本征值的解互相正交。只需考虑自旋函数相同的单粒子态。令（12.1-33）式中 $\phi_i = \phi_m$ ，乘以 ϕ_n^* 并对 $d\tau_1$ 积分，得

$$\int \phi_n^*(1) \hat{F}_m(1) \phi_m(1) d\tau_1 = \epsilon_m \int \phi_n^*(1) \phi_m(1) d\tau_1 \quad (12.1-36)$$

取（12.1-33）式的复数共轭，令 $\phi_i^* = \phi_n^*$ ，乘以 ϕ_m 并对 $d\tau_1$ 积分，得

$$\int \phi_m(1) \hat{F}_n(1) \phi_n^*(1) d\tau_1 = \epsilon_n \int \phi_n^*(1) \phi_m(1) d\tau_1 \quad (12.1-37)$$

（12.1-36）式减（12.1-37）式，得

$$\begin{aligned}
& [\epsilon_m - \epsilon_n] \int \phi_n^*(1) \phi_m(1) d\tau_1 \\
&= \left[\int \phi_n^*(1) \hat{h}(1) \phi_m(1) d\tau_1 - \int \phi_m(1) \hat{h}^*(1) \phi_n^*(1) d\tau_1 \right] \\
&+ \left[\sum_j \int \phi_j^*(2) \phi_n^*(1) \hat{g}_{12} \phi_j(2) \phi_m(1) d\tau_1 d\tau_2 \right. \\
&- \sum_j \int \phi_j(2) \phi_m(1) \hat{g}_{12} \phi_j^*(2) \phi_n^*(1) d\tau_1 d\tau_2 \left. \right] \\
&+ \left[\sum_j \delta(m_{sj} m_{sn}) \int \phi_j^*(2) \phi_n^*(1) \hat{g}_{12} \phi_j(1) \phi_m(2) d\tau_1 d\tau_2 \right. \\
&- \sum_j \delta(m_{sj} m_{sm}) \int \phi_j(2) \phi_m(1) \hat{g}_{12} \phi_j^*(1) \phi_n^*(2) d\tau_1 d\tau_2 \left. \right] \\
&= 0
\end{aligned} \tag{12.1-38}$$

第一个方括号由于单粒子算符的 Hermite 性质等于零；第二个方括号显然为零；只需将第二项中的积分变量交换标号，且注意 $m_{sn} = m_{sm}$ ，亦可看出第三个方括号为零。这就证明了 Fock 算符的 Hermite 性质。所以，当 $\epsilon_n \neq \epsilon_m$ 时，属于它们的本征函数正交，并且 Hartree-Fock 方程的所有解构成一个正交归一的完全集合，任何坐标和自旋的品优函数都可以用它来展开。

显然，Hartree-Fock 方程的解构成的函数空间分解为两个正交的子空间，一个子空间是由有电子占据的轨道 $\phi_i (i = 1, 2, \dots, p)$ 构成的，另一个子空间则是由未占据的轨道 $\phi_a (a = p+1, \dots, \infty)$ 构成的。在这两个子空间内部的任意线性变换并不影响对体系的物理性质的计算结果。容易证明，对于任意的 ϕ_i 和 ϕ_a （并且不限于正则解），

$$\int \phi_a^*(1) \hat{F}_i(1) \phi_i(1) d\tau_1 = 0 \tag{12.1-39}$$

(12.1-39) 式称为 Hartree-Fock 条件。

(4) Fermi 相关和 Fermi 孔

Hartree-Fock 方程[(12.1-33)式]与 Hartee 方程[(12.1-5)式]的区别在于多了

$$\left[-\delta(m_{s_i}m_{s_j}) \sum_{j \neq i} \int \frac{\phi_j^*(2)\hat{g}_{12}\phi_j(2)\phi_i(1)}{\phi_i(1)} d\tau_2 \right]$$

这一项,它是由于总状态波函数的反对称性要求而出现的,是电子具有波动性的结果,因此没有经典的物理量可与之类比.把 $j = i$ 项包括进来,可以把它改写为

$$-\left[\delta(m_{s_i}m_{s_j}) \sum_j \int \frac{\phi_i^*(1)\phi_j^*(2)\hat{g}_{12}\phi_j(1)\phi_i(2)d\tau_2}{\phi_i^*(1)\phi_i(1)} \right]$$

它相当于电荷密度

$$\rho_{m_{s_i}}^{\text{ex}}(2) = \sum_j \delta(m_{s_i}m_{s_j}) \frac{\phi_i^*(1)\phi_j^*(2)\phi_j(1)\phi_i(2)}{\phi_i^*(1)\phi_i(1)} \quad (12.1-40)$$

对于在点 1 的 ϕ_i 电子的作用能. 因为这种作用能的总和等于交换积分,所以这种电荷密度称为对于在点 1 的 ϕ_i 电子的交换电荷密度. 可以看出,交换电荷有三个特点: (1) 如果 ϕ_i 是有电子占据的轨道,则交换电荷的总量等于一个电子的电荷的负值

$$\int \rho_{m_{s_i}}^{\text{ex}}(2)d\tau_2 = 1$$

如果 ϕ_i 是没有电子占据的轨道,则为零. 因为当 (12.1-40) 式对 $d\tau_2$ 积分时,由于 ϕ_i 和 ϕ_j 的正交关系,只剩下 $j = i$ 项不等于零. 若 ϕ_i 是有电子占据的轨道,和式中有 $j = i$ 这一项,积分值为 1. 若 ϕ_i 是没有电子占据的轨道,就没有 $j = i$ 项,积分值为零. (2) 从 $\delta(m_{s_i}m_{s_j})$ 可知,交换电荷密度是由与 ϕ_i 电子具有相同自旋取向的电子贡献的. (3) 交换电荷密度在 ϕ_i 电子所在点 1 的值,等于与这个电子具有相同自旋取向的电子在该点的总电荷密度的负值

$$\rho_{m_{s_i}}^{\text{ex}}(1) = \sum_j \delta(m_{s_i}m_{s_j})\phi_j^*(1)\phi_j(1) = -\rho_{m_{s_i}}(1)$$

因此, ϕ_i 轨道上的电子受到的作用能包括 (1) 原子核的作用能, (2) 所有具有相反自旋取向电子的作用能,和 (3) 除 ϕ_i 上的电子以外,其余具有相同自旋取向电子的作用能. 这是符合直观想象的. 有趣的是与 ϕ_i 电子具有相同自旋取向的电子电荷在该电子所

在点的值恒为零, 因为交换电荷正好把它抵消了. 这是由反对称原理引起的, 根据反对称的要求, 空间任意一点不可能同时出现两个自旋取向相同的电子[参考 (11.1-12) 式]. 所以, 对于相同自旋取向的电子来说, 每个电子所在地及其紧邻是其它电子的禁区. 一个电子运动到某处, 其它自旋取向相同的电子就自动让开, 在它周围形成一个“孔”. 这个孔称为 Fermi 孔. 图 12.1-1 是自由电子气的 Fermi 孔的示意图, $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 表示当有一个电子在 \mathbf{r}_1 时, 另一个自旋取向相同的电子在 \mathbf{r}_2 出现的几率, 横坐标以 $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|/R$ 为单位, R 的含义见下文. 在实际的原子或分子体系中, 由于电子密度是不均匀的, Fermi 孔的形状要复杂得多.

因此, 在 Hartree-Fock 近似中, 相同自旋取向的电子的运动并不是彼此“独立”的, 而是相互制约的. 这种相互制约性, 称为电子间的 Fermi 相关. Hartree 方程不能反映出这个特点, 所以用它的解作为单粒子态计算出来的总能量不如 Hartree-Fock 方程的好. 显然, 不同自旋取向电子之间也应该有“相关”性, 即每个电子所到之处, 不同自旋取向电子由于静电斥力也会“躲开”, 这叫做 Coulomb 相关 (形成的孔称为 Coulomb 孔). Hartree-Fock 方程不能反映这一点, 是它的缺陷. 这将在第十四章讨论.

从 (12.1-40) 式可知, 对于不同的单粒子态, 交换电荷密度不同, Fermi 孔的具体形状不同, 所以不同单粒子态中的电子是在不同势场中运动的. 不过, 既然交换电荷的总量都是 1, 当 \mathbf{r}_1 点与

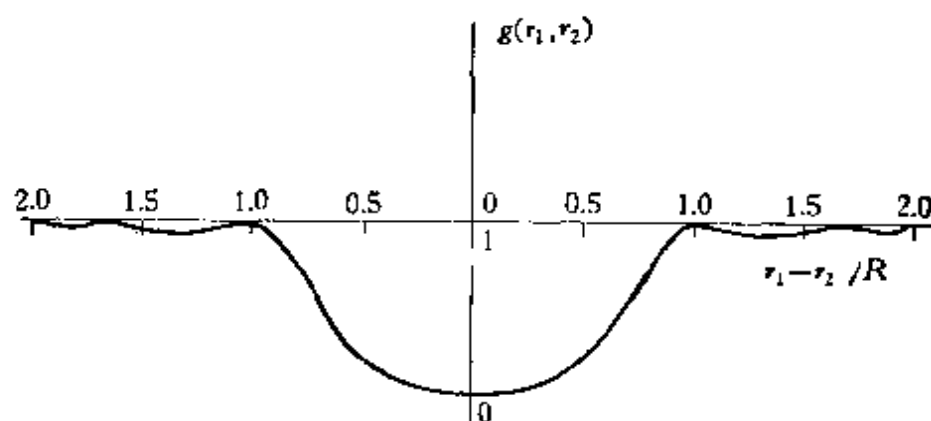


图 12.1-1 自由电子气的 Fermi 孔

\mathbf{r}_1 点重合时,其数值与单粒子态无关,故不同单粒子态的 Fermi 孔是差不太多的. 粗略地可以假定 Fermi 孔为球形,它的半径反比于相同自旋取向电子总密度绝对值的 $1/3$ 次方. 因为假定孔的半径为 R , 则其中容纳的总电荷量应等于 1 个电子的电荷,即

$$\frac{4}{3} \pi R^3 |\rho_{m_{i_j}}(\mathbf{r}_1)| = 1$$

故 $R \propto |\rho_{m_{i_j}}(\mathbf{r}_1)|^{-\frac{1}{3}}$. 注意, 从 (12.1-40) 式看, 即使对于虚单粒子态, Fermi 孔也是存在的.

4. Koopmans 定理^[11]

根据 (12.1-15) 式, 得

$$\begin{aligned} E &= \sum_i^N f_i + \sum_{i < j}^N \sum_j^N (J_{ij} - K_{ij}) \\ &= \sum_i^N f_i + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (12.1-15a) \end{aligned}$$

记

$$G_i = \sum_j^N (J_{ij} - K_{ij})$$

则上式可简化为

$$E = \sum_{i=1}^N \left(f_i + \frac{1}{2} G_i \right) \quad (12.1-41)$$

用 ϕ_i^* 乘 (12.1-24) 式, 积分并对 i 求和, 得(为了记号简单起见, 以下采取 Dirac 符号, 电子坐标规定按自然顺序排列, 但不写出)

$$\sum_{i=1}^N \epsilon_i = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \hat{\mathbf{F}}_i | \phi_i \rangle = \sum_{i=1}^N (f_i + G_i) \quad (12.1-42)$$

结合 (12.1-41) 和 (12.1-42) 式, 即得

$$E = \sum_i \left(\epsilon_i - \frac{1}{2} G_i \right) = \frac{1}{2} \sum_i (\epsilon_i + f_i) \quad (12.1-43)$$

显然, (12.1-41) — (12.1-43) 式并不限于用正则 Hartree-Fock 方程的解. 应注意的是体系总能量 $E \approx \sum_{i=1}^N \epsilon_i$, 因为 $\sum_i \epsilon_i$ 中

把电子之间的排斥作用算重复了,所以要减去 $\frac{1}{2} \sum_i G_i$. 这是与简单的单粒子模型不同之处.

上面已经说明, Hartree-Fock 方程并不一定要取正则形式 [(12.1-33) 式]. 不过,正则形式的本征值和本征函数有比较直观的物理意义. 这由 Koopmans 定理来说明.

Koopmans 定理: 正则 Hartree-Fock 方程的第 k 个本征值近似等于体系的第 k 个轨道上的电子的电离势之负值. 从 N 电子体系的 Slater 行列式波函数中抽去第 k 个正则轨道后得到的 Slater 行列式,是除去第 k 个电子之后的 $N-1$ 电子体系的较好的近似波函数.

证明: 设 N 电子体系的 Slater 行列式波函数为

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\phi_1 \phi_2 \cdots \phi_{k-1} \phi_k \phi_{k+1} \cdots \phi_N)$$

抽去第 k 个电子后, $N-1$ 电子体系的 Slater 行列式为

$$\Psi_k = \frac{1}{\sqrt{(N-1)!}} \det(\phi_1 \phi_2 \cdots \phi_{k-1} \phi_{k+1} \cdots \phi_N)$$

则按 (12.1-15) 式, $N-1$ 电子体系的 Hamilton 量的期望值为

$$\langle \hat{H}(N-1) \rangle = \sum_{i \neq k}^N f_i + \sum_{\substack{i < j \\ i, j \neq k}} (J_{ij} - K_{ij}) \quad (12.1-44)$$

从 (12.1-15) 式减去 (12.1-44) 式, 得

$$E(N) - \langle \hat{H}(N-1) \rangle = f_k + \sum_j (J_{kj} - K_{kj}) \quad (12.1-45)$$

在 (12.1-24) 式中取 $i = k$, 用 ϕ_k^* 乘两边并积分, 得

$$e_k = \langle \phi_k | \hat{F}_k | \phi_k \rangle = f_k + \sum_j (J_{kj} - K_{kj}) \quad (12.1-46)$$

故

$$E(N) - \langle \hat{H}(N-1) \rangle = e_k$$

或

$$\langle \hat{H}(N-1) \rangle = E(N) - \langle \phi_k | \hat{F}_k | \phi_k \rangle \quad (12.1-47)$$

以上推导不论 $\{\phi_i\}$ 是否正则轨道都成立. 我们还要证明, 在 N 电

子体系的占据子空间内, 只当 ϕ_k 为正则轨道时, $\langle \hat{H}(N-1) \rangle$ 才取极小值, 此时 ϕ_k 才是 $(N-1)$ 电子体系的好的近似解, $\langle \hat{H}(N-1) \rangle$ 才较好地近似代表 $N-1$ 电子体系的总能量 $E(N-1)$, ϵ_k 才具有 ϕ_k 轨道上的电子的电离势负值的意义. 设 $\{\phi_i^0\}$ 为一组正则轨道, 根据 Hartree-Fock 方程的解的性质, 总可以将 $\{\phi_i\}$ 表示为 $\{\phi_i^0\}$ 的线性组合

$$\phi_k = \sum_{i=1}^N c_{ik} \phi_i^0$$

代入 (12.1-47) 式, 得

$$\begin{aligned} \langle \hat{H}(N-1) \rangle &= E(N) - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N c_{ik}^* c_{jk} \langle \phi_i^0 | \hat{F}_j | \phi_j^0 \rangle \\ &= E(N) - \sum_i \sum_j c_{ik}^* c_{jk} \delta_{ij} \epsilon_j \end{aligned} \quad (12.1-48)$$

根据 ϕ_k 的归一条件有

$$\begin{aligned} \langle \phi_k | \phi_k \rangle &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N c_{ik}^* c_{jk} \langle \phi_i^0 | \phi_j^0 \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N c_{ik}^* c_{jk} \delta_{ij} \end{aligned} \quad (12.1-49)$$

在满足 (12.1-49) 条件下, 将 $\langle \hat{H}(N-1) \rangle$ 对 c_{ik}^* 变分, 得

$$\sum_{j=1}^N (-\delta_{ij} \epsilon_j - \lambda \delta_{ij}) c_{jk} = 0 \quad (i = 1, \dots, N) \quad (12.1-50)$$

从而有

$$\det(-\delta_{ij} \epsilon_j - \lambda \delta_{ij}) = 0 \quad (12.1-51)$$

(12.1-51) 式的解为

$$\lambda = -\epsilon_k \quad (k = 1, 2, \dots, N) \quad (12.1-52)$$

代入 (12.1-50) 式, 得

$$(\epsilon_k - \epsilon_i) c_{ik} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (12.1-53)$$

显然, 上式的非零解只有

$$c_{ik} = \delta_{ik} \quad (12.1-54)$$

故

$$\phi_k = \phi_k^0 \quad (12.1-55)$$

所以,当 ϕ_k 为正则轨道时, $\langle \mathbf{H}(N-1) \rangle = E(N-1)$, 从而有

$$\epsilon_k = E(N) - E(N-1) = -I_k \quad (12.1-56)$$

其中 I_k 为 k 轨道上的电子电离势. 这就证明了 Koopmans 定理. 因为 $E(N-1)$ 对于除 ϕ_k 以外的其余 $N-1$ 个轨道的任意酉变换是不变的, 所以 Koopmans 定理只要求被抽掉电子的单电子态必须为正则轨道. 反过来说, 如果从 Ψ_0 中除去的一个不是正则轨道, 则得到的 Ψ_k 将不是 $N-1$ 电子体系的近似波函数, 从而 $E(N) - \langle \hat{\mathbf{H}}(N-1) \rangle$ 不具有明确的物理意义, 对应的 ϵ_k 也就没有明确的物理意义. 所以, 虽然从体系总能量来看, Hartree-Fock 方程的正则解不占有特殊地位, 但从本征值看, 正则方程有其优越之处.

Koopmans 定理并不严格成立, 有两个原因: (1) 它假定当从 N 电子体系中取掉一个电子时, 其余电子的单粒子态不变, 即没有“松弛”作用(上面对 $\langle \hat{\mathbf{H}}(N-1) \rangle$ 的变分限制在 N 粒子体系的占据子空间之内的含义就在于此). 这是不符合实际的, 因为当少了一个电子以后, 整个自洽势场都改变了, 其它单粒子态不能不改变. 所以, $\langle \hat{\mathbf{H}}(N-1) \rangle$ 不是真正的绝对极小值, $\langle \mathbf{H}(N-1) \rangle >$

表 12.1-1 Ne 和 Ar 的电离势 (eV)^[12]

正离子中电离 掉一个电子后		电 离 势	
		Ne	Ar

$E(N-1)$. 这使得从 Koopmans 定理算得的电离势有正的偏差. (2) Hartree-Fock 计算没有考虑到电子的瞬时相关作用, 也引起偏差, 对于电离势的计算, 这种偏差可能是正的或负的. 我们从表 12.1-1 可以看出 Koopmans 定理成立的近似程度. 由正离子与中性原子自洽场总能量差值求得的电离势, 考虑了电子分布的“松弛”效应, 但与实验值仍有差距, 因为没有考虑电子瞬时相关作用, 也未进行相对论效应校正.

5. Brillouin 定理^[13]

这个定理说明 Hartree-Fock 方程的解的一个重要性质, 可叙述如下:

设 Ψ_0 是由占据的 Hartree-Fock 单粒子态构成的一个行列式波函数, Ψ_i^a 是用一个虚轨道 ϕ_a 代替 Ψ_0 中任意一个单粒子态 ϕ_i 得到的行列式波函数, 则 $\langle \Psi_i^a | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = 0$.

证明: 因 ϕ_a 为体系的某一个虚轨道, 根据计算行列式波函数矩阵元的规则, 得

$$\begin{aligned} \langle \Psi_i^a | \hat{H} | \Psi_0 \rangle &= \langle \phi_a | \hat{h} | \phi_i \rangle + \sum_{j=1}^N \left[\left\langle \phi_a \phi_i \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i \phi_j \right\rangle \right. \\ &\quad \left. - \delta(m_{i_a} m_{i_j}) \left\langle \phi_a \phi_j \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_i \phi_i \right\rangle \right] \\ &= \langle \phi_a | \hat{h} | \phi_i \rangle + \left\langle \phi_a \left| \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j - \hat{K}_j) \right| \phi_i \right\rangle \\ &= \langle \phi_a | \hat{F}_i | \phi_i \rangle \\ &= \sum_j \varepsilon_{ij} \langle \phi_a | \phi_j \rangle = 0 \end{aligned} \quad (12.1-57)$$

这里利用了 Hartree-Fock 方程的解的正交性质.

设 ϕ_x 为虚轨道的线性组合

$$\phi_x = \sum_a c_{ax} \phi_a$$

对于所有 ϕ_a , (12.1-57) 式都成立, 故有 $\langle \Psi_i^x | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = 0$, 此处 Ψ_i^x 为用 ϕ_x 代替 Ψ_0 中的 ϕ_i 得到的行列式波函数. 因此 Brillouin

定理对任何形式的虚轨道都成立。

从 Brillouin 定理可以得出一个重要的推论(又称为 Møller 和 Plesset 定理)^[14]: 用 Hartree-Fock 行列式函数 Ψ_0 为零级近似基态波函数计算出来的单电子算符的期望值正确到一级。

证明: 设将精确波函数 Ψ 按多电子函数的完全集合展开为

$$\Psi = \Psi_0 + \sum_i \sum_a c_i^a \Psi_i^a + \sum_{i < j} \sum_{a < b} c_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \cdots \quad (12.1-58)$$

其中 Ψ_i^a 表示用 ϕ_a 代替 Ψ_0 中的 ϕ_i 得到的行列式波函数, \cdots 余类推; $1 \leq i < j \cdots \leq N < a < b \cdots \infty$. 容易证明, Ψ_0 是零级 Hamilton $\hat{H}_0 = \sum_i \hat{F}_i$ 的本征函数, 即

$$\hat{H}_0 \Psi_0 = \left[\sum_{i=1}^N \epsilon_i \right] \Psi_0 \quad (12.1-59)$$

故

$$\langle \Psi_i^a | \hat{H}_0 | \Psi_0 \rangle = 0 \quad (12.1-60)$$

取 $\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}_0$ 为微扰 Hamilton 量, 则由 Brillouin 定理, $\langle \Psi_i^a | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = 0$ 可知

$$\langle \Psi_i^a | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle = 0 \quad (12.1-61)$$

根据微扰理论, 只有 $\langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi_0 \rangle \neq 0$ 的那些 Ψ' 成分才可能存在于一级波函数 $\Psi^{(1)}$ 中, 所以 Ψ_i^a 是不能在 $\Psi^{(1)}$ 中出现的, 即 $c_i^a = 0$, 故

$$\Psi^{(1)} = \Psi_0 + \sum_{i < j} \sum_{a < b} c_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} \equiv \Psi_0 + \sum_{\mu} c_{\mu} \Psi_{\mu} \quad (12.1-62)$$

对单电子算符, $\hat{Q} = \sum_i \hat{q}_i$

$$\langle \Psi_0 | \hat{Q} | \Psi_i^a \rangle = \langle \Psi_0 | \hat{Q} | \Psi_{\mu} \rangle = 0 \quad (12.1-63)$$

故 \hat{Q} 的期望值为

$$\begin{aligned} \frac{\langle \Psi | \hat{Q} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} &= \frac{\langle \Psi^{(1)} | \hat{Q} | \Psi^{(1)} \rangle}{\langle \Psi^{(1)} | \Psi^{(1)} \rangle} + \text{高级项} \\ &\approx Q_{00} + \frac{\sum_{\mu} |c_{\mu}|^2 (Q_{\mu\mu} - Q_{00}) + \sum_{\nu} \sum_{\mu \neq \nu} c_{\mu}^* c_{\nu} Q_{\mu\nu}}{1 + \sum_{\mu} |c_{\mu}|^2} \quad (12.1-64) \end{aligned}$$

式中 $Q_{uv} \equiv \langle \Psi_u | \hat{Q} | \Psi_v \rangle$. 实际上, 由于 (12.1—64) 式的第二项中的各项互相抵消, $\langle \Psi_0 | \hat{Q} | \Psi_0 \rangle$ 是 \hat{Q} 的相当好的近似期望值.

§ 12.2 开壳层组态的 Hartree-Fock 方法

1. 自旋非限制的 Hartree-Fock 方法

在开壳层组态中, 一般说来, 一个组态包含有几个谱项, 谱项波函数是几个 Slater 行列式的线性组合; 只有在特殊情况下 (例如锰原子的 $[Ar]3d^5 4s^2$ 组态的 6S 谱项), 谱项波函数才是单个的行列式. 但下面我们假定波函数可以取为单个的行列式.

与闭壳层组态不同, 现在 α 自旋电子和 β 自旋电子的数目不相等. 设有 p 个 α 电子, $N-p$ 个 β 电子, 行列式波函数为

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det(\phi_1 \alpha \phi_2 \alpha \cdots \phi_p \alpha \phi_{p+1} \beta \cdots \phi_N \beta) \quad (12.2-1)$$

沿用 §12.1—2 中的推导方法, 即对波函数 (12.2-1) 式求出 Hamilton 量的期望值, 再在保持 $\{\phi_1, \cdots, \phi_p\}$ 和 $\{\phi_{p+1}, \cdots, \phi_N\}$ 两组轨道各自相互正交的条件下变分, 即可得出 Hartree-Fock 方程

$$\begin{aligned} \hat{F}_i(1)\phi_i(1) &= \epsilon_i \phi_i(1) \\ \hat{F}_i(1) &= \hat{h}(1) + \sum_{j=1}^N (\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)) \quad (i = 1, 2, \cdots, N) \end{aligned} \quad (12.2-2)$$

可以把它写成两组方程

$$\begin{aligned} \hat{F}_k \phi_k &= \epsilon_k \phi_k \\ \hat{F}_k(1) &= \left[\hat{h}(1) + \sum_{i=1}^N \left\{ \phi_i^*(2) \phi_i(2) \hat{g}_{12} d\tau_2 \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \sum_{l=1}^p \left\{ \phi_l(2) \hat{g}_{12} \phi_l(2) d\tau_2 \frac{\phi_l(1)}{\phi_k(1)} \right\} \right] \right. \\ &\quad \left. (k = 1, \cdots, p) \right] \quad (12.2-3) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{F}_m \phi_m &= \epsilon_m \phi_m \\ \hat{F}_m(1) &= \left[\hat{h}(1) + \sum_{i=1}^N \left\{ \phi_i^*(2) \phi_i(2) \hat{g}_{12} d\tau_2 \right. \right. \end{aligned}$$

$$+ \sum_{n=p+1}^N \int \phi_n(2) \hat{g}_{12} \phi_m(2) d\tau_2 \frac{\phi_n(1)}{\phi_m(1)} \Big] \\ (m = p+1, \dots, N) \quad (12.2-4)$$

现在, $p \approx N - p$, 所以 (12.2-3) 式中的 Fock 算符与 (12.2-4) 式中的不相同, 因此, ϕ_i 与 ϕ_{p+i} 并不相同, 也就是说, 一个空间轨道容纳一对自旋方向相反的电子的传统看法被破坏了. 这是因为 α 电子的数目与 β 电子的数目不同, 从而两组电子的交换积分不同所致. 这种现象称为自旋极化. 在 (12.2-2) 式的推导中, 我们不强求 ϕ_i 和 ϕ_{p+i} 相同, 所以称为 (自旋) 非限制的 Hartree-Fock 方法 (spin unrestricted Hartree-Fock, 简称 SUHF 或 UHF).

SUHF 方法有自己的优点. 一是保持 Hartree-Fock 方法的简单性. 除了 ϕ_i 和 ϕ_{p+i} 不同以外, 闭壳层组态的 Hartree-Fock 方法的有关讨论对它也是成立的. 特别是 Koopmans 定理和 Brillouin 定理仍然成立. 二是用 SUHF 方法可以计算体系的自旋密度, 即空间任一点 α 自旋电子的密度 ρ_α 与 β 自旋电子的密度 ρ_β 之差 ($\rho_\alpha - \rho_\beta$), 结果和实验符合较好, 如果强求 $\phi_i = \phi_{p+i}$, 则 $\rho_\alpha - \rho_\beta$ 值与实验不符合. 所以在计算与自旋密度有关的课题时, 经常使用 SUHF 方法.

但是 SUHF 方法有一定缺点, 它的 Fock 算符不具有体系完全的对称性 (即不属于体系所属对称性群的恒等表示), 从而它的解不具有正确的对称性质. 特别是根据 \hat{S}^2 , \hat{S}^+ , \hat{S}^- 算符的性质可以证明, 除非 $\phi_i = \phi_{p+i}$, (12.2-1) 式所示的波函数不是 \hat{S}^2 的本征函数, 而是多种自旋态的混合, 其自旋本征值为 $S = \frac{N-2p}{2}$, $\frac{N-2p}{2} + 1, \dots$. 例如, 对于铁原子的 $[\text{Ar}]3d^64s^2 {}^3D$ 态的 SUHF 波函数, $S(S+1) = 6.018 > 2(2+1)$, 所以, 它主要是 3D 态, 但也混有少量 1D , ${}^5D, \dots$ 态.

为了得到纯自旋态波函数, 可以用自旋投影方法 (参见 § 11.3-6 和 § 13.2-5), 但是这样得到的波函数不是通过变分法直

接求得的, 所以不是最优的函数. 为了解决这个问题, 可以先用自旋投影算符从 Ψ 作出 \hat{S}^2 的本征函数 Ψ_s , 再用 Ψ_s 作变分函数. 这种方法叫做自旋推广的 Hartree-Fock 方法 (spin extended Hartree Fock, 简称 SEHF). 不过, 这样得出的 Ψ_s 不再是单个行列式, 而是多个行列式的线性组合. 当电子数目较多时, 问题变得很复杂, 实际上难以应用. 而且, 单粒子模型的图象也模糊了.

2. 限制的 Hartree-Fock 方法

根据群论可知, 一个体系的精确波函数应该表现出该体系的对称性质, 即是该体系所属对称性群的不可约表示的基函数. 具体地说, 如果旋-轨偶合作用可以忽略, 则波函数应该是 \hat{S}^2 的本征函数, 还应该是它所属的对称操作群的不可约表示的基. 按单粒子模型建立起来的解也应该满足这些一般性条件. 上面已经指出, 非限制的 Hartree-Fock 方法的解不能满足这些条件, 采取投影算符方法又太复杂. 为了保持单粒子模型的明晰性, 我们人为地加进一些限制. 为了保证波函数是 \hat{S}^2, \hat{S}_z 的本征函数, 我们规定一个空间轨道上可以容纳两个自旋方向相反的电子, 即在 (12.2-1) 式中强令 $\phi_i = \phi_{p+i}$, 这叫做自旋等价限制. 如果单粒子态是 n 重简并的, 求属于它的空间轨道为 $\phi_k, \phi_{k+1}, \dots, \phi_{k+n-1}$, 我们要求这 n 个空间轨道在对称操作下按一定的不可约表示变换, 这叫做对称性等价限制. 对变分函数加上这些限制的方法称为限制的 Hartree-Fock 方法 (RHF). 应当指出, 精确波函数一定满足对称性的要求, 但满足对称性要求的近似波函数的能量值不一定最接近真实值, 例如 RHF 方法的结果比 SUHF 方法的就差一些. 所以较合理的方法是推广的 Hartree-Fock 方法 (EHF), 取一个由不加任何限制的单粒子态构成的波函数, 通过投影算符作用得到具有所需对称性的变分函数, 再进行变分处理. 不过, 这样一来计算就变得非常复杂, 不切实可行了.

曾经提出过多种处理开壳层组态的限制的 Hartree-Fock 方法. 最简单的方法是只解 (12.2-3) 式 (假设 α 自旋电子数目比

β 自旋电子的多), 而让 β 电子轨道的空间部分与 α 电子的相同. 这是个近似可行的方法, 因为在一般情况下, (12.2-3) 和 (12.2-4) 式中的 Fock 算符的差别是不大的 (起主导作用的 \hat{h} 和 $\sum_{i=1}^N \hat{J}_i$ 算符相同, 交换项差别也不大), 所以 ϕ_i 和 ϕ_{p+i} 的差别也不会大, 但这毕竟不是严格的变分法. 现在最流行的还是 Roothaan 提出来的方法^[13], 下面我们来作介绍.

设有两组轨道函数, 一组为 $\{\phi_i\} (i = 1, \dots, p)$, 属于闭壳层子空间, 容纳 $2p$ 个电子. 另一组为 $\{\phi_j\} (j = p+1, \dots, p+q)$, 属于一个开壳层子空间, 其中的 q 个函数构成体系所属对称操作群的一组不可约表示的基. 设总电子数为 N , $2p < N < 2(p+q)$, 则从这两组轨道可以组成多个 Slater 行列式波函数 (包含 $2p$ 个闭壳层电子和 $N - 2p$ 个开壳层电子), 从这些行列式的线性组合可以得到各个谱项的波函数, 从而求得谱项能量的表达式 (参看第十一章). 在很多情况下, 能量表达式可以写成

$$\begin{aligned}
 E = & 2 \sum_{k=1}^p f_k + \sum_{k=1}^p \sum_{l=1}^p (2J_{kl} - K_{kl}) \\
 & + \nu \left[2 \sum_{m=p+1}^{p+q} f_m + \nu \sum_{m=p+1}^{p+q} \sum_{n=p+1}^{p+q} (2aJ_{mn} - bK_{mn}) \right. \\
 & \left. + \sum_{k=1}^p \sum_{m=p+1}^{p+q} (2J_{km} - K_{km}) \right] \quad (12.2-5)
 \end{aligned}$$

上式中用 $k, l (= 1, \dots, p)$ 标志闭壳层轨道, 用 $m, n (= p+1, \dots, p+q)$ 标志开壳层轨道, 而用 i, j 泛指任意一个轨道. 头两个求和项代表闭壳层的能量, 第三、四个求和项代表开壳层的能量, 而第五个求和项代表闭壳层与开壳层之间的相互作用能.

$0 < \nu = \frac{N - 2p}{2q} < 1$, 为开壳层的占据分数, a, b 为与谱项有关的系数. 例如, 对于半闭壳层 (q 个电子占据 q 个轨道且自旋平行), $\nu = \frac{1}{2}$, $a = 1$, $b = 2$.

为了导出 Hartree-Fock 方程, 我们必须对泛函 $W = \langle \hat{H} \rangle - \sum_{i=1}^{p+q} \sum_{j=1}^{p+q} 2\epsilon_{ij} \langle \phi_i | \phi_j \rangle$ 进行变分. 由 (12.2-5) 式得

$$\delta \langle \hat{H} \rangle = 2 \sum_k \left[\langle \delta \phi_k | \hat{\mathbf{F}}_c | \phi_k \rangle + \langle \phi_k | \hat{\mathbf{F}}_c | \delta \phi_k \rangle \right] + 2\nu \sum_m \left[\langle \delta \phi_m | \hat{\mathbf{F}}_0 | \phi_m \rangle + \langle \phi_m | \hat{\mathbf{F}}_0 | \delta \phi_m \rangle \right] \quad (12.2-6)$$

其中

$$\hat{\mathbf{F}}_c = \hat{\mathbf{h}} + \sum_k (2\hat{\mathbf{J}}_k - \hat{\mathbf{K}}_k) + \nu \sum_m (2\hat{\mathbf{J}}_m - \hat{\mathbf{K}}_m) \quad (12.2-7)$$

$$\hat{\mathbf{F}}_0 = \hat{\mathbf{h}} + \sum_k (2\hat{\mathbf{J}}_k - \hat{\mathbf{K}}_k) + 2u\nu \sum_m \hat{\mathbf{J}}_m - b\nu \sum_m \hat{\mathbf{K}}_m \quad (12.2-8)$$

都是 Hermite 算符. 而

$$\delta \left[\sum_i \sum_j 2\epsilon_{ij} \langle \phi_i | \phi_j \rangle \right] = \sum_i \sum_j \left[\epsilon_{ij} \langle \delta \phi_i | \phi_j \rangle + \epsilon_{ji} \langle \phi_j | \delta \phi_i \rangle \right] \quad (12.2-9)$$

令 $\delta W = 0$, 并注意到 $\delta \phi_i$ 和 $\delta \phi_i^*$ 的任意性, 得

$$\hat{\mathbf{F}}_c \phi_k = \sum_j \epsilon_{kj} \phi_j = \sum_l \epsilon_{kl} \phi_l + \sum_n \epsilon_{kn} \phi_n \quad (12.2-10)$$

$$\hat{\mathbf{F}}_c^* \phi_k^* = \sum_j \epsilon_{jk} \phi_j^* \quad (12.2-11)$$

$$\nu \hat{\mathbf{F}}_0 \phi_m = \sum_j \epsilon_{mj} \phi_j = \sum_l \epsilon_{ml} \phi_l + \sum_n \epsilon_{mn} \phi_n \quad (12.2-12)$$

$$\nu \hat{\mathbf{F}}_0^* \phi_m^* = \sum_j \epsilon_{jm} \phi_j^* \quad (12.2-13)$$

对于 (12.2-11) 和 (12.2-13) 式取复数共轭, 并分别减去 (12.2-10) 和 (12.2-12) 式, 得

$$\epsilon_{jk}^* = \epsilon_{kj}, \quad \epsilon_{jm}^* = \epsilon_{mj} \quad (12.2-14)$$

即 $\epsilon_{ij}^* = \epsilon_{ji}$, $[\epsilon_{ij}]$ 是 Hermite 矩阵. 在闭壳层组态或开壳层组态非限制的 Hartree-Fock 方法中, 我们可以利用 Fock 算符对于轨道的酉变换的不变性将所有的非对角元 $\epsilon_{ij} (i \neq j)$ 消去. 在开壳

层组态限制的 Hartree-Fock 方法中, 做不到这点, 因为增加了等价限制条件, 能量表达式 (12.2-5) 和 Fock 算符 [(12.2-7) 及 (12.2-8) 式] 对于所有占据轨道的任意酉变换不是不变的. 不过, \hat{F}_c 和 \hat{F}_o 分别对于闭壳层子空间内部和开壳层子空间内部的酉变换是不变的, 可以利用这点消去 $\sigma_{kl}(k \neq l)$ 和 $\sigma_{mn}(m \neq n)$. 于是, (12.2-10) 和 (12.2-12) 式可变成

$$\hat{F}_c \phi_k = \sigma_k \phi_k + \sum_m \sigma_{km} \phi_m \quad (12.2-15)$$

$$\nu \hat{F}_o \phi_m = \sigma_m \phi_m + \sum_k \sigma_{mk} \phi_k \quad (12.2-16)$$

其中 σ_k, σ_m 为实数, 且 $\sigma_{mk}^* = \sigma_{km}$.

因此, 对于开壳层组态, 用限制的 Hartree-Fock 方法, 在保持轨道正交的条件下, 没有办法得到单粒子本征值方程. 这给方程组 (12.2-15) 和 (12.2-16) 的求解造成一定困难. 不过, 可以用下述投影算符方法把它们变成准本征值方程. 这个方法的实质是把 (12.2-15) 和 (12.2-16) 式中的非对角项吸收到 Hamilton 算符中去.

用 ϕ_m^* 乘 (12.2-15) 式并积分, 得

$$\sigma_{km} = \langle \phi_m | \hat{F}_c | \phi_k \rangle \quad (12.2-17)$$

另一方面, 由 (12.2-16) 式可得

$$\sigma_{km} = \sigma_{mk}^* = \langle \phi_k | \nu \hat{F}_o | \phi_m \rangle^* = \langle \phi_m | \nu \hat{F}_o | \phi_k \rangle \quad (12.2-18)$$

取上两式的权重平均 (x 为待定权重因子)

$$\sigma_{km} = \langle \phi_m | \hat{F}_A | \phi_k \rangle \quad (12.2-19)$$

$$\hat{F}_A = x \hat{F}_c + (1-x) \nu \hat{F}_o. \quad (12.2-20)$$

对每个轨道 ϕ_j 引入一个投影算符 \hat{P}_j , 其定义为

$$\hat{P}_j \phi = \phi_j \langle \phi_j | \phi \rangle \quad (12.2-21)$$

对闭壳层轨道求和, 得出到闭壳层子空间的投影算符

$$\hat{Q}_c \phi = \sum_k \hat{P}_k \phi = \sum_k \phi_k \langle \phi_k | \phi \rangle \quad (12.2-22)$$

容易证明, \hat{Q}_c 是 Hermite 的和等幂的

$$\hat{Q}_c^H = \hat{Q}_c \quad \hat{Q}_c^2 = \hat{Q}_c \quad (12.2-23)$$

类似地,到开壳层子空间的投影算符为

$$\hat{Q}_o = \sum_m \hat{P}_m \quad (12.2-24)$$

它也是 Hermite 的和等幂的

$$\hat{Q}_o^\dagger = \hat{Q}_o \quad \hat{Q}_o^2 = \hat{Q}_o \quad (12.2-25)$$

\hat{Q}_c 和 \hat{Q}_o 对轨道的作用为

$$\hat{Q}_c \phi_k = \phi_k, \quad \hat{Q}_c \phi_m = 0 \quad (12.2-26)$$

$$\hat{Q}_o \phi_k = 0 \quad \hat{Q}_o \phi_m = \phi_m \quad (12.2-27)$$

于是,可将 (12.2-15) 式改写为

$$\hat{F}_c \phi_k = \epsilon_k \phi_k + \sum_m \phi_m \langle \phi_m | \hat{F}_A | \phi_k \rangle \quad (12.2-28)$$

$$\hat{F}_c \phi_k = \epsilon_k \phi_k + \hat{Q}_o \hat{F}_A \phi_k \quad (12.2-29)$$

即

$$(\hat{F}_c - \hat{Q}_o \hat{F}_A) \phi_k = \epsilon_k \phi_k \quad (12.2-30)$$

$\hat{Q}_o \hat{F}_A$ 不是 Hermite 的,不过, $\hat{Q}_o \hat{F}_A + \hat{F}_A \hat{Q}_o$ 是 Hermite 的,而且由 (12.2-27) 式可知 $\hat{F}_A \hat{Q}_o \phi_k = 0$. 因此, (12.2-30) 式可写成

$$[\hat{F}_c - (\hat{Q}_o \hat{F}_A + \hat{F}_A \hat{Q}_o)] \phi_k = \epsilon_k \phi_k \quad (12.2-31)$$

或

$$\hat{H}_c \phi_k = \epsilon_k \phi_k \quad (12.2-32)$$

其中

$$\hat{H}_c = [\hat{F}_c - (\hat{Q}_o \hat{F}_A + \hat{F}_A \hat{Q}_o)] \quad (12.2-33)$$

为有效 Hamilton 算符. 这样,我们就得到一组形式上的本征值方程或准本征值方程.

类似地,对于开壳层轨道,有

$$\hat{H}_o \phi_m = \eta_m \phi_m \quad (12.2-34)$$

其中 \hat{H}_o 为开壳层轨道的有效 Hamilton 算符

$$\hat{H}_o = \hat{F}_o - \frac{1}{\nu} (\hat{Q}_c \hat{F}_A + \hat{F}_A \hat{Q}_c) \quad (12.2-35)$$

$$\eta_m = \frac{1}{\nu} \epsilon_m \quad (12.2-36)$$

显然,有效 Hamilton 的选择有一定的任意性,这从 \hat{F}_A 的定义 [(12.2-30) 式] 中 x 的任意性可以看出. 实际上,设 \hat{R} 是任意的对于闭壳层子空间内部的酉变换不变的 Hermite 算符,则

$$\begin{aligned} [\hat{R} - (\hat{Q}_c \hat{R} + \hat{R} \hat{Q}_c)] \phi_k &= \hat{R} \phi_k - \hat{Q}_c \hat{R} \phi_k - \hat{R} \phi_k \\ &= -\hat{Q}_c \hat{R} \phi_k = -\sum_l \phi_l \langle \phi_l | \hat{R} | \phi_k \rangle \\ &= \sum_l \phi_l \xi_{kl} \end{aligned} \quad (12.2-37)$$

将 (12.2-32) 式和 (12.2-37) 式相加,得

$$\{\hat{H}_c + \hat{R} - (\hat{Q}_c \hat{R} + \hat{R} \hat{Q}_c)\} \phi_k = \sum_l (\xi_{kl} + \delta_{kl} \epsilon_k) \phi_l \quad (12.2-38)$$

因为方程左边的算符是 Hermite 的,且对于闭壳层子空间的酉变换不变,我们可以通过酉变换把右边的 Hermite 矩阵 $[\xi_{kl} + \delta_{kl} \epsilon_k]$ 对角化,再把 (12.2-38) 式变成准本征值方程. 所以,把算符 $[\hat{R} - (\hat{Q}_c \hat{R} + \hat{R} \hat{Q}_c)]$ 加到 \hat{H}_c 中去,只在闭壳层子空间内部引起一种酉变换,对方程的解没有本质的影响. 同理,若 \hat{T} 是 Hermite 算符,且对于开壳层子空间内部的酉变换不变,则把 $[\hat{T} - (\hat{Q}_c \hat{T} + \hat{T} \hat{Q}_c)]$ 加到 \hat{H}_o 中,也对方程 (12.2-34) 的解没有本质影响. 由此可见,本征值方程 (12.2-32) 和 (12.2-34) 不象闭壳层组态本征值方程那样有唯一确定的解,而只能确定到闭壳层子空间和开壳层子空间,在各个子空间内,解的选择有任意性. 利用这种任意性,适当选择 \hat{R} 和 \hat{T} , 可以使得开壳层轨道和闭壳层轨道的有效 Hamilton 相同.

不过,从实际计算的观点看,更方便的是让 \hat{H}_c 和 \hat{H}_o 不相同. 适当选择 x , 可使 \hat{F}_A 中的大部分项互相抵消. 由 \hat{F}_o 和 \hat{F}_A 的定义可知,若令

$$x + (1 - x)v = 0$$

即

$$x = -\frac{v}{1 - v}$$

则 \hat{F}_A 中就只剩下开壳层中的 Coulomb 和交换算符 \hat{J}_m 和 \hat{K}_m . 这

样, (12.2-33) 和 (12.2-35) 式可简化为

$$\hat{H}_c = \hat{h} + 2\hat{J}_c - \hat{K}_c + 2\hat{J}_o - \hat{K}_o + 2\alpha\hat{L}_c - \beta\hat{M}_o \quad (12.2-39)$$

$$\hat{H}_o = \hat{h} + 2\hat{J}_c - \hat{K}_c + 2a\hat{J}_o - b\hat{K}_o + 2\alpha\hat{L}_c - \beta\hat{M}_c \quad (12.2-40)$$

其中

$$\begin{aligned} \hat{J}_c &= \sum_k \hat{J}_k, & \hat{K}_c &= \sum_k \hat{K}_k \\ \hat{J}_o &= \nu \sum_m \hat{J}_m, & \hat{K}_o &= \nu \sum_m \hat{K}_m \\ \hat{L}_c &= \hat{Q}_c \hat{J}_o + \hat{J}_o \hat{Q}_c, & \hat{M}_c &= \hat{Q}_c \hat{K}_o + \hat{K}_o \hat{Q}_c \\ \hat{L}_o &= \nu(\hat{Q}_o \hat{J}_o + \hat{J}_o \hat{Q}_o), & \hat{M}_o &= \nu(\hat{Q}_o \hat{K}_o + \hat{K}_o \hat{Q}_o) \\ \alpha &= \frac{1-a}{1-\nu}, & \beta &= \frac{1-b}{1-\nu} \end{aligned} \quad (12.2-41)$$

$\hat{L}_c, \hat{M}_c, \hat{L}_o, \hat{M}_o$ 称为偶合算符. 这样选择 ν , 可以使偶合项 L, M 的作用较小.

用 ϕ_k^* 和 ϕ_m^* 分别乘 (12.2-32) 和 (12.2-34) 式并积分, 注意 (11.2-39) 和 (11.2-40) 式, 得

$$\epsilon_k = f_k + \sum_l (2J_{kl} - K_{kl}) + \nu \sum_m (2J_{km} - K_{km}) \quad (12.2-42)$$

$$\eta_m = f_m + \sum_k (2J_{km} - K_{km}) + \nu \sum_n (2aJ_{mn} - bK_{mn}) \quad (12.2-43)$$

将上两式与总能量表达式 (12.2-5) 比较, 即得

$$E = \sum_k (f_k + \epsilon_k) + \nu \sum_m (f_m + \eta_m) \quad (12.2-44)$$

与闭壳层组态的 (12.1-43) 式类似.

应当注意到, (12.2-5) 式中的第三、四、五个求和项是对整个简并轨道组(开壳层子空间)进行的, 尽管开壳层中电子不一定是半充满的. 因此, 能量表达式 (12.2-5) 对于闭壳层子空间和开壳层子空间内部的任意酉变换是不变的, 从而对于体系所属对称性群的变换是不变的. 由这个能量表达式导出的 Fock 算符也具有体系完全的对称性, 它的本征函数构成体系所属对称性群的不可约表示的基函数. 所以, 用这种方法处理, 能保证单粒子模型的解的对称性质符合群论原理的要求.

上面的推导是建立在能量可以表达成(12.2-5)式的基础上的。能满足以上条件的情况包括:

(1) 开壳层中只有一个电子或者只缺少一个电子。

(2) 半闭壳层,即一组简并轨道半充满,且电子自旋相互平行。

(3) 开壳层是二重或三重简并的。

虽然不是所有情况都能满足以上条件,但上述三种情况和闭壳层的情况加在一起,就包括了差不多所有原子、分子、离子和自由基的基态。所以 Roothaan 方法应用很广泛。把上述方法推广到有几个未充满层,但每个对称类型的未充满壳层只出现一次的情况,可参考文献^[16]。

§ 12.3 径向 Hartree-Fock 方程

1. 原子的 Hartree-Fock 计算

现在我们回到原子的电子结构计算问题上来。(12.1-33)或(12.2-32)和(12.2-34)式是非常复杂的,实际上仍无法求解,因此必须作进一步的简化处理。在原子问题中,我们可以利用球形对称性,引入中心场近似,假定势场是球形对称的,从而解具有 $R_{nl}(r)Y_{lm_l}(\theta, \phi)$ 形式。对于闭壳层组态,这不是额外引入的简化,因为这时电荷分布是球形对称的,势场本来就是球形对称的。对于其它情况,这是进一步的简化,即对实在的势场进行球形平均。将这种形式的解代入(12.3-33)式,分离 $Y_{lm_l}(\theta, \phi)$, 就得到 $R(r)$ 满足的方程——径向 Hartree-Fock 方程。这种一维方程可以用数值方法求解。

下面我们遵循 Hartree 提出来的方法^[17],取原子轨道的形式为 $R_{n_i l_i}(r)Y_{l_i m_{l_i}}(\theta, \phi)\eta_i(\sigma)$, 将原子光谱项的能量表达为 $R_{n_i l_i}(r)$ 的泛函的形式,再对径向函数 $R_{n_i l_i}(r)$ 变分,导出径向 Hartree-Fock 方程。先考虑较简单的闭壳层组态的情形。

根据(11.4-15), (11.4-39)和(11.4-46)式,可得闭壳层组态的能量表达式为(i, j 为亚层的标号)

$$\begin{aligned}
\langle \hat{H} \rangle = & \sum_i (4l_i + 2) \left\{ I(n_i l_i) \right. \\
& + \frac{1}{2} \sum_j (4l_j + 2) \left[F^0(n_i l_i, n_j l_j) \right. \\
& - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{(2l_i + 1)(2l_j + 1)}} \\
& \left. \left. \times \sum_k c^k(l_i 0, l_j 0) G^k(n_i l_i, n_j l_j) \right] \right\} \quad (12.3-1)
\end{aligned}$$

根据 $I(n_i l_i)$, $F^0(n_i l_i, n_j l_j)$ 和 $G^k(n_i l_i, n_j l_j)$ 的表达式 (11.4-16), (11.4-19) 和 (11.4-22) 可知, $\langle \hat{H} \rangle$ 只是 $P_{n_i l_i}(r) = r R_{n_i l_i}(r)$ 的泛函. 在保持 $P_{n_i l_i}(r)$ 正交的条件下变分, 使 $\langle \hat{H} \rangle$ 取极小值, 得

$$\begin{aligned}
\delta \left[\langle \hat{H} \rangle - \sum_i (4l_i + 2) \epsilon_{ii} \int_0^\infty P_{n_i l_i}^2(r) dr \right. \\
- \sum_{i \neq j} \Sigma \delta(l_i, l_j) 2(4l_i + 2)(4l_j + 2) \epsilon_{ij} \\
\left. \times \int_0^\infty P_{n_i l_i}(r) P_{n_j l_j}(r) dr \right] = 0 \quad (12.3-2)
\end{aligned}$$

这里只考虑 l 相同的径向函数之间的正交要求, 因为不同 l 值的波函数, 其角度部分已经正交. 因

$$\begin{aligned}
\delta I(n_i l_i) &= \int_0^\infty \delta P_{n_i l_i}(r) \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l_i(l_i + 1)}{2r^2} \right. \\
&\quad \left. - \frac{Z}{r} \right] P_{n_i l_i}(r) dr + \int_0^\infty P_{n_i l_i}(r) \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} \right. \\
&\quad \left. + \frac{l_i(l_i + 1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} \right] \delta P_{n_i l_i}(r) dr \\
&= 2 \int_0^\infty \delta P_{n_i l_i}(r) \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l_i(l_i + 1)}{2r^2} \right. \\
&\quad \left. - \frac{Z}{r} \right] P_{n_i l_i}(r) dr \\
\delta F^k(n_i l_i, n_j l_j) &= 4 \int_0^\infty \delta P_{n_i l_i}(r) P_{n_j l_j}(r) \\
&\quad \times \frac{1}{r} Y_k(n_i l_i, n_j l_j | r) dr
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\delta F^k(n_i l_i, n_j l_j) &= 2 \int_0^\infty \delta P_{n_i l_i}(r) P_{n_j l_j}(r) \frac{1}{r} Y_k(n_i l_i, n_j l_j / r) dr \\
\delta G^k(n_i l_i, n_j l_j) &= 2 \int_0^\infty \delta P_{n_i l_i}(r) P_{n_j l_j}(r) \frac{1}{r} Y_k(n_i l_i, n_j l_j / r) dr \\
\delta \int_0^\infty P_{n_i l_i}^2(r) dr &= 2 \int_0^\infty \delta P_{n_i l_i}(r) P_{n_i l_i}(r) dr \\
\delta \int_0^\infty P_{n_i l_i}(r) P_{n_j l_j}(r) dr &= \int_0^\infty \delta P_{n_i l_i}(r) P_{n_j l_j}(r) dr \\
&\quad (i \neq j, l_i = l_j) \quad (12.3-3)
\end{aligned}$$

式中

$$\begin{aligned}
Y_k(n_i l_i, n_j l_j / r) &= \frac{1}{r^k} \int_0^r P_{n_i l_i}(r') P_{n_j l_j}(r') r'^k dr' \\
&\quad + r^{k+1} \int_r^\infty P_{n_i l_i}(r') P_{n_j l_j}(r') r'^{-k-1} dr' \quad (12.3-4)
\end{aligned}$$

将以上各式代入 (12.3-2) 式, 得

$$\begin{aligned}
&\int_0^\infty \delta P_{n_i l_i}(r) 2(4l_i + 2) \left\{ \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l_i(l_i + 1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} \right. \right. \\
&\quad \left. \left. + \sum_j (4l_j + 2) \frac{1}{r} Y_0(n_j l_j, n_j l_j / r) \right] P_{n_i l_i}(r) \right. \\
&\quad \left. - \sum_j \sqrt{\frac{2l_j + 1}{2l_i + 1}} \sum_k c^k(l_i 0, l_j 0) \frac{1}{r} Y_k(n_i l_i, n_j l_j / r) P_{n_j l_j}(r) \right. \\
&\quad \left. - \delta_{ii} P_{n_i l_i}(r) - \sum_{j \neq i} \delta(l_i, l_j) (4l_j + 2) \delta_{ij} P_{n_j l_j}(r) \right\} dr \\
&= 0 \quad (12.3-5)
\end{aligned}$$

令花括号内的式子等于零, 即得

$$\begin{aligned}
&\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l_i(l_i + 1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + \sum_j (4l_j + 2) \right. \\
&\quad \left. \times \frac{1}{r} Y_0(n_j l_j, n_j l_j / r) \right] P_{n_i l_i}(r) - \sum_j \sqrt{\frac{2l_j + 1}{2l_i + 1}} \\
&\quad \times \sum_k c^k(l_i 0, l_j 0) \frac{1}{r} Y_k(n_i l_i, n_j l_j / r) P_{n_j l_j}(r) \\
&= \delta_{ii} P_{n_i l_i}(r) + \sum_{j \neq i} \delta(l_i, l_j) (4l_j + 2) \delta_{ij} P_{n_j l_j}(r) \quad (12.3-6)
\end{aligned}$$

可以象对 (12.1-24) 式一样证明, 非对角元 $\epsilon_{ij} (i \neq j)$ 通过酉变换能够消除. 于是, 得到闭壳层组态的径向 Hartree-Fock 方程为

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{1}{2} q_{n_i l_i}(r) \right] P_{n_i l_i}(r) \\ = \epsilon_{n_i l_i} P_{n_i l_i}(r) + \frac{1}{r} X_{n_i l_i}(r) \quad (12.3-7)$$

式中

$$q_{n_i l_i}(r) = \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} - \frac{2}{r} \left[Z - \sum_j (4l_j + 2) Y_0(n_j l_j, n_j l_j / r) \right] \quad (12.3-8)$$

$$X_{n_i l_i}(r) = \sum_j \sqrt{\frac{2l_j + 1}{2l_i + 1}} \sum_k c^k(l_i 0, l_j 0) Y_k(n_i l_i, n_j l_j / r) P_{n_j l_j}(r) \quad (12.3-9)$$

对于开壳层组态, 可以按同样的方式处理. 具体的步骤和闭壳层组态类似, 将总能量表达为径向函数的泛函, 变分求极值, 就得到径向 Hartree-Fock 方程. 与闭壳层组态不同的是, 这时我们对变分函数加上自旋等价和对称性等价限制, 所以非对角 Lagrange 因子不能够通过酉变换消除, 这在上节已经讨论过了. 举一个简单的例子, 考虑 Li 的 $1s^2 2s^1$ 组态 (2S 谱项), 容易写出能量泛函表达式

$$\langle \hat{H} \rangle = 2I(1s) + I(2s) + F^0(1s, 1s) \\ + 2F^0(1s, 2s) - G^0(1s, 2s) \quad (12.3-10)$$

由

$$\delta[\langle \hat{H} \rangle - 2\epsilon_{11} \int P_{1s}^2(r) dr - 4\epsilon_{12} \int P_{1s}(r) P_{2s}(r) dr \\ - \epsilon_{22} \int P_{2s}^2(r) dr] = 0 \quad (12.3-11)$$

得

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{2}{r} + \frac{1}{r} Y_0(1s, 1s/r) + \frac{1}{r} Y_0(2s, 2s/r) \right] P_{1s}(r) \\ = \epsilon_{11} P_{1s}(r) + \epsilon_{12} P_{2s}(r) + \frac{1}{2r} Y_0(1s, 2s/r) P_{2s}(r) \quad (12.3-12)$$

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{Z}{r} + \frac{2}{r} Y_0(1s, 1s/r) \right] P_{2s}(r) \\ = 2\epsilon_{12}P_{1s}(r) + \epsilon_{22}P_{2s}(r) + \frac{1}{r} Y_0(1s, 2s/r)P_{1s}(r) \quad (12.3-13)$$

以上方程组可以求解,但 ϵ_{12} 消不掉. 因为以 $P_{2s}(r)$ 乘 (12.3-12) 式, $P_{1s}(r)$ 乘 (12.3-13) 式相减,并对 r 积分,根据 $P_{1s}(r)$ 和 $P_{2s}(r)$ 的正交性质,得

$$\epsilon_{12} = -\frac{1}{2} \int_0^\infty \int_0^\infty P_{1s}(r)P_{2s}(r)P_{2s}^2(r') \frac{2}{r_{>}} dr dr' \quad (12.3-14)$$

($r_{>}$ 表示 r, r' 中之大者), 可见 $\epsilon_{12} \approx 0$. 但是, 上式相当于电荷 $P_{2s}^2(r)$ 和重叠电荷 $P_{1s}(r)P_{2s}(r)$ 之间的静电相互作用. 重叠电荷 $P_{1s}(r)P_{2s}(r)$ 的总值为零, 所以 ϵ_{12} 一般很小.

2. 超 Hartree-Fock 方法

Hartree 的开壳层处理方法,即对各个谱项能量单独变分求径向函数,虽然可以得到较低的总能量,但计算量很大,而且求得的同一组态不同谱项的单粒子态函数稍有不同,不便于应用. 例如, Be 的 $1s^2 2s 2p$ 组态,有 $^1P, ^3P$ 两个谱项. 从 1P 或 3P 谱项的能量表达式出发进行 Hartree-Fock 计算,得到的 $2s, 2p$ 轨道示于图 12.3-1. 显然,两组轨道有些差别. 如果我们要计算与两个谱项有关的量,就比较麻烦. 因此,Shortley 提出另一种处理方法,对组态平均能量变分求极值,导出单粒子态满足的微分方程. 这种方法有时叫做超 Hartree-Fock 方法. 用这种方法计算出的总能量比按谱项能量变分求得的稍高一些(~ 0.002 a. u.), 波函数也稍有差别,但它没有 Hartree-Fock 方法的缺点,而且能量表达式和 Fock 算符是旋转不变的,满足原子球形对称的要求. 具体的处理步骤与对闭壳层组态的处理没有什么不同.

根据 (11.4-52) 式可以写出组态平均能量作为径向函数的泛函,然后对函数

$$W = \left[\langle \hat{H} \rangle - \sum_i N_i \epsilon_{ii} \right] P_{n_i l_i}^2(r) dr$$

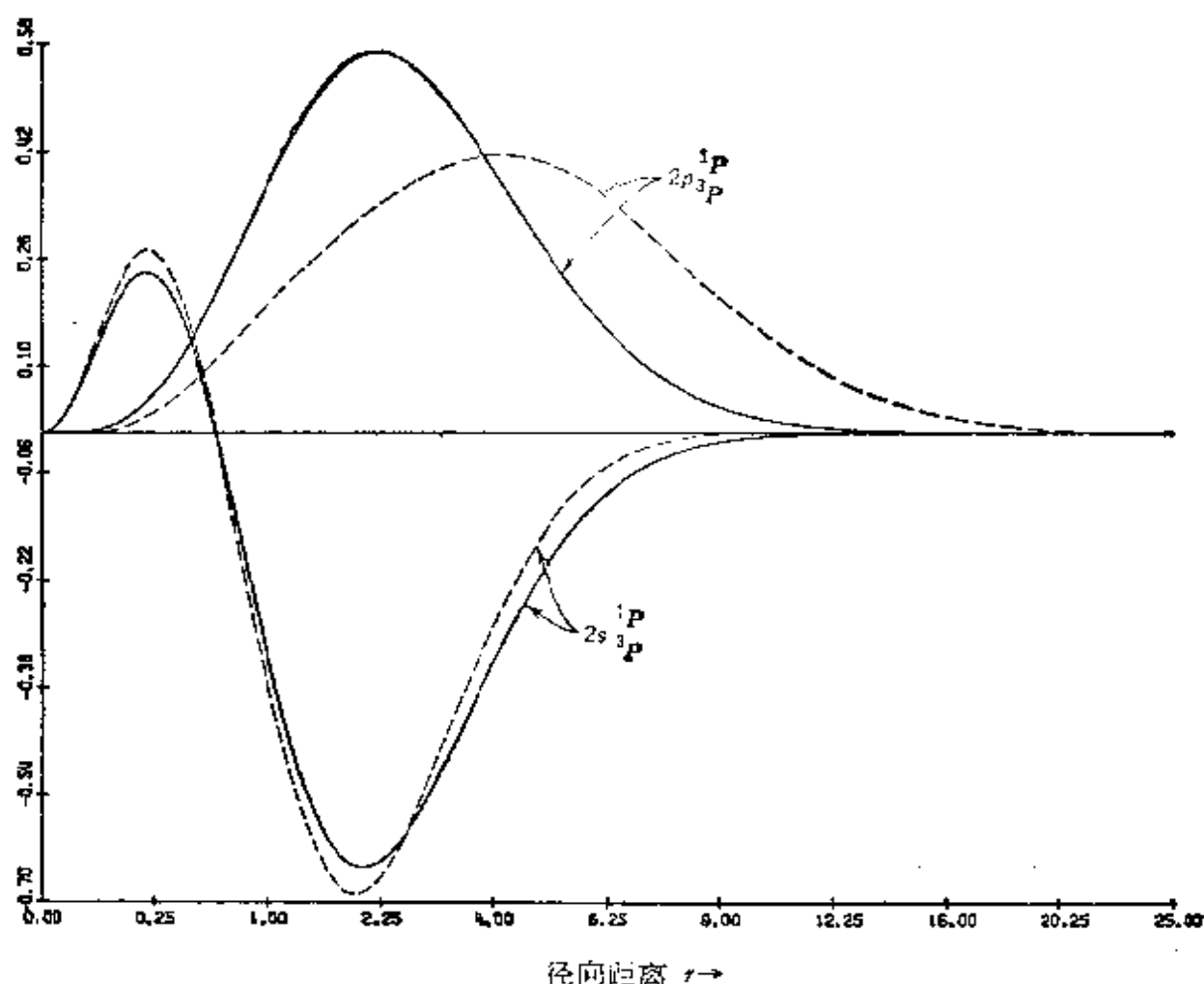


图 12.3-1 Be $1s^2 2s 2p$ 组态 1P 和 3P 谱项的 Hartree-Fock $2s$, $2p$ 径向波函数

$$- 2 \sum_{i < j} \delta(l_i, l_j) N_i N_j g_{ij} \left[P_{n_i l_i}(r) P_{n_j l_j}(r) dr \right] \quad (12.3-15)$$

变分, 即得

$$\begin{aligned} & \left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l_i(l_i+1)}{2r^2} - \frac{1}{r} \left[Z - \sum_j N_j Y_0(n_i l_i, n_j l_j / r) \right. \right. \\ & \quad \left. \left. + Y_0(n_i l_i, n_i l_i / r) - (N_i - 1) \right] \right\} P_{n_i l_i}(r) \\ & = -\frac{1}{r} \sum_{j \neq i} N_j \sum_k g_k(l_i, l_j) Y_k(n_i l_i, n_j l_j / r) P_{n_j l_j}(r) \\ & \quad + g_{ii} P_{n_i l_i}(r) + \sum_{j \neq i} \delta(l_i, l_j) N_j g_{ij} P_{n_j l_j}(r) \quad (12.3-16) \end{aligned}$$

式中

$$f_k(l_i, l_i) = -\frac{1}{4l_i + 1} c^k(l_i 0, l_i 0)$$

$$g_k(l_i, l_j) = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{(2l_i + 1)(2l_j + 1)}} c^k(l_i 0, l_j 0) \quad (12.3-17)$$

i, j 为亚层的标号, N_i 为 $n_i l_i$ 亚层内的电子数. 除非是闭壳层组态, 一般 $s_{ij} \neq 0$, 因为已加上自旋限制和对称性限制条件. 用 $P_{n_i l_i}(r)$ 乘上式两边并对 r 积分, 可得 ($j \neq i, l_i = l_i$)

$$s_{ij} = N_j^{-1} \left\{ \int_0^\infty P_{n_i l_i}(r) \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l_i(l_i + 1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} \right] P_{n_j l_j}(r) dr \right.$$

$$+ (N_i - 1) R^0(ii, ij) + N_i R^0(jj, ji) + \sum_{s \neq i, j} N_s R^0(js, is)$$

$$+ (N_i - 1) \sum_{k \neq 0} f_k(l_i, l_i) R^k(ii, ij)$$

$$+ N_j \sum_k g_k(l_i, l_j) R^k(jj, ji)$$

$$\left. + \sum_{s \neq i, j} N_s \sum_k g_k(l_i, l_s) R^k(ji, ss) \right\} \quad (12.3-18)$$

$R^k(ij, st)$ 的定义见 (11.4-24) 式.

在开壳层组态中, 由于 α 和 β 自旋电子的数目可能不同, 有时需要考虑自旋极化. 类似上面的推理, 容易知道, 考虑自旋极化时的能量表达式为 (用 l_i, l_j 标志已充满的亚层, l 标志未充满的亚层, N_i 表示电子数, 假定只有一个未充满亚层)

$$\langle \hat{H} \rangle = I + V$$

$$I = \sum_i (2l_i + 1) [I(n_i l_i \alpha) + I(n_i l_i \beta) + N_\alpha I(n l \alpha)$$

$$+ N_\beta I(n l \beta)]$$

$$V = \sum_i l_i (2l_i + 1) [F^0(n_i l_i \alpha, n_i l_i \alpha) + F^0(n_i l_i \beta, n_i l_i \beta)]$$

$$+ \sum_i (2l_i + 1)^2 F^0(n_i l_i \alpha, n_i l_i \beta) + \sum_{i < j} (2l_i + 1)(2l_j$$

$$\begin{aligned}
& + 1) [F^0(n_i l_i \alpha, n_i l_i \alpha) + F^0(n_i l_i \alpha, n_i l_i \beta) \\
& + F^0(n_i l_i \beta, n_i l_i \alpha) + F^0(n_i l_i \beta, n_i l_i \beta)] \\
& + \sum_i (2l_i + 1) \{N_\alpha [F^0(n_i l_i \alpha, n l \alpha) + F^0(n_i l_i \beta, n l \alpha)] \\
& + N_\beta [F^0(n_i l_i \alpha, n l \beta) + F^0(n_i l_i \beta, n l \beta)]\} \\
& + \frac{1}{2} [N_\alpha (N_\alpha - 1) F^0(n l \alpha, n l \alpha) + 2 N_\alpha N_\beta F^0(n l \alpha, n l \beta) \\
& + N_\beta (N_\beta - 1) F^0(n l \beta, n l \beta)] \\
& - \sum_i \frac{1}{2} (2l_i + 1) \sum_{k \neq 0} c^k(l_i 0, l_i 0) [F^k(n_i l_i \alpha, n_i l_i \alpha) \\
& + F^k(n_i l_i \beta, n_i l_i \beta)] \\
& - \sum_{i < j} [(2l_i + 1)(2l_j + 1)]^{\frac{1}{2}} \sum_k c^k(l_i 0, l_j 0) \\
& \times [G^k(n_i l_i \alpha, n_j l_j \alpha) + G^k(n_i l_i \beta, n_j l_j \beta)] \\
& - \frac{1}{2l} \sum_{k \neq 0} c^k(l 0, l 0) \left[\frac{1}{2} N_\alpha (N_\alpha - 1) \right. \\
& \times F^k(n l \alpha, n l \alpha) + \frac{1}{2} N_\beta (N_\beta - 1) F^k(n l \beta, n l \beta) \Big] \\
& - \sum_i \left[\frac{(2l_i + 1)}{(2l + 1)} \right]^{\frac{1}{2}} c^k(l_i 0, l 0) [N_\alpha G^k(n_i l_i \alpha, n l \alpha) \\
& + N_\beta G^k(n_i l_i \beta, n l \beta)] \quad (12.3-19)
\end{aligned}$$

由此即可求得自旋极化的超 Hartree-Fock 方程如下，对于已充满亚层

$$\begin{aligned}
& \left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l_i(l_i + 1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + \frac{2l_i}{r} Y_0(n_i l_i \alpha, n_i l_i \alpha / r) \right. \\
& + \frac{(2l_i + 1)}{r} Y_0(n_i l_i \beta, n_i l_i \beta / r) \\
& + \sum_{i \neq j} \frac{(2l_i + 1)}{r} [Y_0(n_i l_i \alpha, n_j l_j \alpha / r) + Y_0(n_i l_i \beta, n_j l_j \beta / r)] \\
& + \frac{N_\alpha}{r} Y_0(n l \alpha, n l \alpha / r) + \frac{N_\beta}{r} Y_0(n l \beta, n l \beta / r) \\
& \left. - \sum_{k \neq 0} c^k(l_i 0, l_i 0) \frac{1}{r} Y_k(n_i l_i \beta, n_i l_i \alpha / r) \right\} P_{n_i l_i \alpha}(r)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \sum_{j \neq i} \left(\frac{2l_j + 1}{2l_i + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \sum_k c^k(l_i 0, l_j 0) \frac{1}{r} Y_k(n_i l_i \alpha, n_j l_j \alpha / r) \\
& \times P_{n_j l_j \alpha}(r) - N_\alpha [(2l_i + 1)(2l_j + 1)]^{-\frac{1}{2}} \sum_k c^k(l_i 0, l_j 0) \\
& \times \frac{1}{r} Y_k(n_i l_i \alpha, n_l \alpha / r) P_{n_l \alpha}(r) \\
& = \epsilon_{n_i l_i \alpha} P_{n_i l_i \alpha}(r) \quad (12.3-20)
\end{aligned}$$

对于未充满亚层

$$\begin{aligned}
& \left\{ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} - \frac{Z}{r} + (N_\alpha - 1) \frac{1}{r} Y_0(n_l \alpha, n_l \alpha / r) \right. \\
& + N_\beta \frac{1}{r} Y_0(n_l \beta, n_l \beta / r) + \sum_i (2l_i + 1) \frac{1}{r} \\
& \times [Y_0(n_i l_i \alpha, n_i l_i \alpha / r) + Y_0(n_i l_i \beta, n_i l_i \beta / r)] \\
& - \frac{(N_\beta - 1)}{2l} \sum_{k \neq 0} c^k(l 0, l 0) \frac{1}{r} Y_k(n_l \alpha, n_l \alpha / r) \Big\} P_{n_l \alpha}(r) \\
& - \sum_i \left[\frac{2l_i + 1}{2l + 1} \right]^{\frac{1}{2}} \sum_k c^k(l_i 0, l 0) \frac{1}{r} Y_k(n_i \alpha_i \alpha, n_l \alpha / r) P_{n_i l_i \alpha}(r) \\
& = \epsilon_{n_l \alpha} P_{n_l \alpha}(r) \quad (12.3-21)
\end{aligned}$$

对于 β 自旋态的空间轨道,有类似公式.从(12.3-20)和(12.3-21)式容易求得轨道能量.总能量可通过轨道能量表示为

$$\begin{aligned}
E = & \frac{2l_i + 1}{2} \sum_i [\epsilon_{n_i l_i \alpha} + I(n_i l_i \alpha) + \epsilon_{n_i l_i \beta} \\
& + I(n_i l_i \beta)] + \frac{1}{2} \{N_\alpha [\epsilon_{n_l \alpha} + I(n_l \alpha)] \\
& + N_\beta [\epsilon_{n_l \beta} + I(n_l \beta)]\} \quad (12.3-22)
\end{aligned}$$

§ 12.4 径向 Hartree-Fock 方程的求解^[3,4]

1. 径向 Hartree-Fock 方程的性态

下面我们具体讨论径向 Hartree-Fock 方程的解法.为此,首先要了解它的一般性态.(12.3-16)式可写成

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} + \frac{2}{r} (Z - Y_{n_i l_i}(r)) - \lambda_i \right] P_{n_i l_i}(r)$$

$$= \frac{2}{r} X_{n_i l_i}(r) + \sum_{\substack{j \neq i \\ l_j = l_i}} \lambda_{ij} P_{n_j l_j}(r) \quad (12.4-1)$$

式中

$$Y_{n_i l_i}(r) = \sum_j N_j Y_0(n_j l_j, n_i l_i / r) - Y_0(n_i l_i, n_i l_i / r) \\ - (N_i - 1) \sum_{k \neq 0} f_k(l_i, l_i) Y_k(n_i l_i, n_i l_i / r) \quad (12.4-2)$$

$$X_{n_i l_i}(r) = - \sum_{j \neq i} N_j \sum_k g_k(l_i, l_i) Y_k(n_i l_i, n_j l_j / r) P_{n_j l_j}(r) \quad (12.4-3)$$

$$\lambda_i = -2e_{ii} \quad (12.4-4)$$

$$\lambda_{ij} = -2N_i e_{ij} \delta(l_i, l_j) \quad (12.4-5)$$

解 $\{P_{n_i l_i}(r)\}$ 满足边界条件和正交归一条件

$$P(0) = 0, \quad P(\infty) \rightarrow 0 \quad (12.4-6)$$

$$\int_0^\infty P_{n_i l_i}(r) P_{n_j l_j}(r) dr = \delta(n_i, n_j) \quad (12.4-7)$$

这是一个非线性的积分微分方程，只能用迭代方法求解。假定前一轮计算已经求得一组 $\{P_{n_j l_j}(r)\}$ ，则代入 (12.3-4)，(12.4-2)，(12.4-3)，(12.3-18) 和 (12.4-5) 式即可求得 $Y_{n_i l_i}(r)$ 和 $X_{n_i l_i}(r)$ 以及 $\sum_{j \neq i} \lambda_{ij} P_{n_j l_j}(r)$ ，所以在解方程的过程中，可以认为它们是 r 的已知函数，即 (12.4-1) 式转化成二阶线性非齐次微分方程。

当 (12.4-1) 式右边等于零时，得到齐次方程（若再弃去 $k \neq 0$ 的 Y_k 项，就得到径向 Hartree 方程）

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} - \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} + \frac{2}{r} [Z - Y_{n_i l_i}(r)] \right\} P_{n_i l_i}(r) \\ = \lambda_i(r) P_{n_i l_i}(r) \quad (12.4-8)$$

这是一个 Sturm-Liouville 型本征方程。根据常微分方程理论^[5] 知道，它的解有以下性质（对于固定的 l_i 值）：（1）只当 λ_i 取某些特定值时，才有非零解，这些 λ_i 值就是要求的本征值，相应的非零解是本征函数。（2）有无限多个本征值 $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \dots$ ，若将本征值按大小顺序排列起来，相应本征函数的节点数等于排列的序数减 1。

n_i 可以作为序号标志, $n_i = l_i + 1$ 对应于最低的本征值, $n_i = l_i + 2$ 对应于次低的本征值, ..., 本征函数的节点数为 $n_i - l_i - 1$. n_i 相当于类氢离子体系中的主量子数. (3) 属于不同本征值的本征函数互相正交, 本征函数的全体构成一个完全集合.

从 (12.3-4) 式知道,

$$\begin{aligned} Y_k(n_i l_i, n_i l_i / r) &\xrightarrow{r \rightarrow 0} \sim r^{k+1} \\ Y_k(n_i l_i, n_i l_i / r) &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sim \frac{1}{r^k} \end{aligned} \quad (12.4-9)$$

故

$$\begin{aligned} Y_{n_i l_i}(r) &\xrightarrow{r \rightarrow 0} \sim r \\ Y_{n_i l_i}(r) &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} (N - 1) \end{aligned} \quad (12.4-10)$$

由此知道方程 (12.4-8) 的解的渐近性质. 当 $r \rightarrow 0$ 时, 它有类氢离子形式的解, $P_{n_i l_i}(r) \sim r^{(l_i+1)}$, 因为这时的势函数与核电荷为 Z 的类氢离子的势函数相同. 同理, 当 $r \rightarrow \infty$ 时, 势函数变为 $\frac{Z - N + 1}{r}$, 故解渐近于核电荷为 $(Z - N + 1)$ 的类氢离子的波函数. 容易想象 在中间区域, 当 r 越来越大时, 势函数相当于核电荷数越来越小的类氢离子体系的势函数, 其解亦类似于核电荷越来越小的类氢离子体系的波函数. 我们知道, 不同核电荷的类氢离子有类似形状的解 (有相同的节点数和类似的渐近行为), 只不过伸展的区域不同, Z 越大, 收缩得越厉害. 于是, 我们知道, 径向齐次方程的解的形状类似于类氢离子的具有相同 $n_i l_i$ 值的解, 节点数相同, 只不过越靠近原子核, 波函数收缩得越厉害 (似 Z^+ 离子的波函数), 逐渐远离原子核, 波函数就逐渐变成原子序数较小的类氢离子波函数, 当 $r \rightarrow \infty$ 时, 其渐近性态与核电荷为 $(Z - N + 1)$ 的类氢离子波函数相同.

当 (12.4-1) 式右边不等于零时, 其解可表示为^[5]

$$P_{n_i l_i}(r) = \int_0^\infty K(r, x, \lambda) U(x) dx \quad (12.4-11)$$

式中

$$U(x) \equiv \frac{2}{x} X_{n_i l_i}(x) + \sum_{\substack{j \neq i \\ l_j = l_i}} \lambda_{ij} P_{n_j l_j}(x) \quad (12.4-12)$$

$K(r, x, \lambda)$ 是 Green 函数 (C 为常数)

$$K(r, x, \lambda) = C \begin{cases} w_1(r)w_2(x) & r < x \\ w_2(r)w_1(x) & r \geq x \end{cases} \quad (12.4-13)$$

$w_1(r)$ 和 $w_2(r)$ 是相应齐次方程的解, 但 $w_1(r)$ 只满足 $r = 0$ 处的边界条件, $w_2(r)$ 只满足 $r = \infty$ 时的边界条件. 只有 λ 和 C 取特定值时才有满足条件 (12.4-6) 和 (12.4-7) 式的唯一解. 象 (12.4-8) 式一样, 解的节点数是 $n_i - l_i - 1$, $(n_i - l_i)$ 是 λ 值按大小排列的序号.

现在看 (12.4-1) 式的解的渐近行为. 注意 (12.4-9) 式以及

$$\begin{aligned} Y_k(n_i l_i, n_j l_j / r) &\xrightarrow{r \rightarrow 0} \sim r^{k+1} \\ Y_k(n_i l_i, n_j l_j / r) &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sim \frac{1}{r^k} \end{aligned} \quad (12.4-14)$$

可知(注意, 最小的 k 值 k_{\min} 等于 $|l_i - l_j|$)

$$\begin{aligned} X_{n_i l_i}(r) &\xrightarrow{r \rightarrow 0} \sim r^{k_{\min}+1} \cdot r^{l_j+1} \leq r^{l_i+2} \\ X_{n_i l_i}(r) &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sim r^{-k_{\min}} P_{n_i l_i}(\infty) \end{aligned} \quad (12.4-15)$$

$P_{n_i l_i}(\infty)$ 为 $P_{n_j l_j}(r) (j \neq i)$ 中当 $r \rightarrow \infty$ 时绝对值最大的一个.

当 $r \rightarrow 0$ 时,

$$\begin{aligned} X_{n_i l_i}(r)/r &\leq \sim r^{l_i+1} \\ \sum_{\substack{j \neq i \\ l_j = l_i}} \lambda_{ij} P_{n_j l_j}(r) &\rightarrow \sim r^{l_i+1} \end{aligned} \quad (12.4-16)$$

用级数展开求解方法可以证明这两项对 $P_{n_i l_i}(r)$ 的贡献只是 $\sim r^{l_i+3}$ 级的, 而 $P_{n_i l_i}(r)$ 本身是 $\sim r^{l_i+1}$ 级的, 因此可以忽略不计. 由此可知, 非齐次方程 (12.4-1) 在 $r \rightarrow 0$ 时渐近解亦具有类氢离子解的形式.

当 r 很大时, (12.4-1) 式可写成

$$\frac{d^2}{dr^2} P_{n_i l_i}(r) = \lambda_i P_{n_i l_i}(r) + \sum_{\substack{j \neq i \\ l_j = l_i}} \lambda_{ij} P_{n_j l_j}(r)$$

$$+ \sum_j \sum_k \beta(n_i l_i, n_j l_j, k) r^{-(k+1)} P_{n_j l_j}(r) \quad (12.4-17)$$

此处, $\beta(n_i l_i, n_j l_j, k)$ 为有关系数, 我们可以把 (12.4-17) 式写成矩阵形式

$$\mathbf{P}'' = \mathbf{A}(r)\mathbf{P} \quad (12.4-18)$$

$\mathbf{A}(r)$ 矩阵的矩阵元是 r 的函数, \mathbf{P} 是元素为 $P_{n_i l_i}(r)$ 的列矢量. 当 r 很大时, $\mathbf{A}(r)$ 的变化比较平缓, 假定在一个很窄的 r 范围内, 可以把 $\mathbf{A}(r)$ 看成常数矩阵, 而且是正定的, 则可以把它对角化. 设本征值矩阵为 $\mathbf{D} = [\zeta_i]$, 本征矢矩阵为 \mathbf{U} , 即

$$\begin{aligned} \mathbf{U}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{U} &= \mathbf{D} \\ \text{设} \quad \mathbf{Q} &= \mathbf{U}^{-1}\mathbf{P} \end{aligned} \quad (12.4-19)$$

则 (12.4-18) 式可化为

$$\mathbf{Q}'' = \mathbf{D}\mathbf{Q}$$

或

$$Q_i'' = \zeta_i Q_i \quad (12.4-20)$$

故

$$\begin{aligned} Q_i(r) &\sim e^{-\sqrt{\zeta_i}r} \\ P_{n_i l_i}(r) &= \sum_j U_{ij}(r) Q_j(r) \end{aligned} \quad (12.4-21)$$

令 ζ 为 ζ_i 中的最小者, 则当 r 很大时,

$$P_{n_i l_i}(r) \sim e^{-\sqrt{\zeta}r} \quad (12.4-22)$$

因此, 当 $r \rightarrow \infty$ 时, (12.4-1) 的解也按指数律下降 (但指数并不一定是 $\sqrt{\lambda_i}$).

2. 数值方法

方程 (12.4-1) 的解可以用函数值表给出, 即以表格形式给出当 r 取某些值时相应的 $P_{n_i l_i}(r)$ 的数值. 对这种函数的微分、积分等运算, 需用数值方法进行. 下面简单介绍一点数值方法的内容, 详细的可参考文献[6].

(1) 有限差分

设函数 $f(x)$ 在一串间距相等的点 $a + mh$, $h > 0$, $m = 0, 1, \dots, n$ 上的值 $f(a + mh)$ 为已知, 称 $\Delta f(a + mh) = f(a + (m+1)h) - f(a + mh)$ 为函数 $f(x)$ 在点 $(a + mh)$ 的一阶差分. 把一阶差分的一阶差分称为二阶差分, 即

$$\begin{aligned}\Delta^2 f(a + mh) &= \Delta(\Delta f(a + mh)) \\ &= \Delta f(a + (m+1)h) - \Delta f(a + mh) \\ &= f(a + (m+2)h) - 2f(a + (m+1)h) \\ &\quad + f(a + mh)\end{aligned}$$

类似地定义三阶差分、四阶差分等.

更常用的是中心差分. 一阶中心差分 $\delta f(x)$ 的定义为

$$\delta f(x) = f\left(x + \frac{h}{2}\right) - f\left(x - \frac{h}{2}\right) \quad (12.4-23)$$

二阶中心差分的定义为

$$\begin{aligned}\delta^2 f(x) &= \delta f\left(x + \frac{h}{2}\right) - \delta f\left(x - \frac{h}{2}\right) \\ &= f(x + h) - 2f(x) + f(x - h) \quad (12.4-24)\end{aligned}$$

余类推.

(2) 插式公式

函数值表只给出特定点的函数值, 不在特定点上的函数值可用插值公式求出. 所谓插值公式就是一个较简单的函数 $\phi(x)$ (一般取为多项式), 在指定的 $(n+1)$ 个点 a_0, a_1, \dots, a_n 上计算出来的 $\phi(x)$ 值与在这 $(n+1)$ 个点上由函数值表给出的 $f(x)$ 的值相同. a_0, a_1, \dots, a_n 点称为插值点, $[a_0, a_n]$ 称为插值区间, $\phi(x)$ 称为插值函数. 插值函数在区间的中心最准确. 插值公式很多, 可举 Stirling 公式为例. 设 $x = x_i + sh$, 则 Stirling 公式为

$$\begin{aligned}f(x) = f(x_i + sh) &\cong f(x_i) + \frac{s}{2} \left[\delta f\left(x_i + \frac{h}{2}\right) + \delta f\left(x_i - \frac{h}{2}\right) \right] \\ &\quad + \frac{s^2}{2!} \delta^2 f(x_i) + \frac{s(s^2 - 1^2)}{3!} \cdot \frac{1}{2} \left[\delta^3 f\left(x_i + \frac{h}{2}\right) \right. \\ &\quad \left. + \delta^3 f\left(x_i - \frac{h}{2}\right) \right] + \frac{s^2(s^2 - 1^2)}{4!} \delta^4 f(x_i) + \dots\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{s^2(s^2-1^2)\cdots(s^2-(m-1)^2)}{(2m)!} \delta^{2m}f(x_i) \\
& + \frac{s(s^2-1^2)\cdots(s^2-m^2)}{(2m+1)!} \cdot \frac{1}{2} \left[\delta^{2m+1}f\left(x_i + \frac{h}{2}\right) \right. \\
& \left. + \delta^{2m+1}f\left(x_i - \frac{h}{2}\right) \right] + \cdots
\end{aligned} \tag{12.4-25}$$

(3) 数值微分

即求由函数表给出的函数 $f(x)$ 在指定点的微分. 办法是, 利用 $f(x)$ 的插值多项式 $\phi(x)$ 的微分来逼近 $f(x)$ 的微分. 若 $\phi(x)$ 用 Stirling 公式, 则令 $\phi(x_i + sh)$ 对 s 微分, 再令 $s \rightarrow 0$, 得

$$\begin{aligned}
f'(x_i) = \frac{1}{h} \left\{ \frac{1}{2} \left[\delta f\left(x_i + \frac{h}{2}\right) + \delta f\left(x_i - \frac{h}{2}\right) \right] \right. \\
- \frac{1}{12} \left[\delta^3 f\left(x_i + \frac{h}{2}\right) + \delta^3 f\left(x_i - \frac{h}{2}\right) \right] \\
\left. + \frac{1}{60} \left[\delta^5 f\left(x_i + \frac{h}{2}\right) + \delta^5 f\left(x_i - \frac{h}{2}\right) \right] + \cdots \right\}
\end{aligned} \tag{12.4-26}$$

$$f''(x_i) = \frac{1}{h^2} \left\{ \left(\delta^2 - \frac{1}{12} \delta^4 + \frac{1}{90} \delta^6 - \frac{1}{560} \delta^8 \right) f(x_i) + \cdots \right\} \tag{12.4-27}$$

(12.4-27) 式可改写成

$$\delta^2 f(x_i) = h^2 \left[1 + \frac{1}{12} \delta^2 - \frac{1}{240} \delta^4 + \frac{31}{60480} \delta^6 - \cdots \right] f''(x_i) \tag{12.4-28}$$

(4) 数值积分

即根据被积函数在积分区间上的一些点的值来计算定积分的近似值. 我们可以在积分区间内分段用插值多项式 $\phi(x)$ 逼近被积函数 $f(x)$, 取 $\int_a^b \phi(x) dx \approx \int_a^b f(x) dx$. 这样得到的积分公式叫做插值求积公式. 最简单的就是梯形公式(在 a, b 两点间用线性内插公式)

$$\phi(x) = f(a) + (x-a) \frac{f(b)-f(a)}{b-a}$$

$$\int_a^b f(x)dx \approx \int_a^b \phi(x)dx = \frac{1}{2}(b-a)[f(a) + f(b)]$$

梯形公式不够准确。常用的是 Simpson 公式

$$\int_a^b f(x)dx \approx \frac{b-a}{6} \left[f(a) + 4f\left(\frac{a+b}{2}\right) + f(b) \right]$$

把 Simpson 公式用于整个积分区域 $[A, B]$, 就得到大 Simpson 公式[设积分区域分为 n (偶数)等分, $h = \frac{B-A}{n}$ 称为积分步长]

$$\begin{aligned} \int_A^B f(x)dx \approx \frac{(B-A)}{3n} \{ & f(A) + 4[f(A+h) + f(A+3h) + \cdots \\ & + f(A+(n-1)h)] + 2[f(A+2h) + f(A \\ & + 4h) + \cdots + f(A+(n-2)h)] + f(B) \} \end{aligned} \quad (12.4-29)$$

更精确一些的是 Newton-Cotes 公式

$$\begin{aligned} \int_a^b f(x)dx &= (b-a) \sum_{k=0}^n \alpha_k f\left[a + \frac{k}{n}(b-a)\right] \\ &= nh \sum_{k=0}^n \alpha_k f[a + kh] \end{aligned} \quad (12.4-30)$$

这里把 $[a, b]$ 分为 n 等分, 步长 $h = \frac{b-a}{n}$, α_k 值如下表所示。

n	α_0	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6
1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$					
2	$\frac{1}{6}$	$\frac{4}{6}$	$\frac{1}{6}$				
3	$\frac{1}{8}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{1}{8}$			
4	$\frac{7}{90}$	$\frac{16}{45}$	$\frac{2}{15}$	$\frac{16}{45}$	$\frac{7}{90}$		
5	$\frac{19}{288}$	$\frac{25}{96}$	$\frac{25}{144}$	$\frac{25}{144}$	$\frac{25}{96}$	$\frac{19}{288}$	
6	$\frac{41}{840}$	$\frac{9}{35}$	$\frac{9}{280}$	$\frac{34}{105}$	$\frac{9}{280}$	$\frac{9}{35}$	$\frac{41}{840}$

显然,当 $n = 2$ 时,即还原为 Simpson 公式.

3. 齐次方程的数值解法

令

$$q_{n_i l_i}(r) = \frac{l_i(l_i + 1)}{r^2} - \frac{2}{r} [Z - Y_{n_i l_i}(r)] \quad (12.4-31)$$

则 (12.4-8) 式可写为

$$\frac{d^2}{dr^2} P_{n_i l_i}(r) - q_{n_i l_i}(r) P_{n_i l_i}(r) = \lambda_i P_{n_i l_i}(r) \quad (12.4-32)$$

设把 $P_{n_i l_i}(r)$ 不等于零的区域 $[0, R]$ 分为 M 等分, $h = \frac{R}{M}$ 即为步长. 从零开始, 第 k 等分的终点用 r_k 表示, 称为结点或网格点. 记 $P_{n_i l_i}(r_k) \equiv P_k$, $q_{n_i l_i}(r_k) \equiv q_k$, $\lambda_i \equiv \lambda$. 如果只取 (12.4-28) 式的第一项, 则由 (12.4-24) 式可知, (12.4-32) 式可用以下近似差分方程逼近

$$\frac{1}{h} (P_{k+1} - 2P_k + P_{k-1}) - q_k P_k = \lambda P_k \quad (12.4-33)$$

或

$$P_{k+1} = -P_{k-1} + (2 + q_k h^2 + \lambda h^2) P_k \quad (12.4-34)$$

边界条件 (12.4-6) 式就是

$$P_0 = 0, \quad P_M \approx 0 \quad (12.4-35)$$

我们知道解当 $r \rightarrow 0$ 时的渐近形式, 因此可用级数展开的办法求得 P_1, P_2 等开头几点的值. 只要步长 h 足够小, 这几点的数值可以足够精确. 而从 (12.4-34) 式可知, 给定一个 λ 值, 知道了 P_0 和 P_1 的值, 就可以求出 P_2 的值, 从 P_1 和 P_2 可求出 P_3 的值, \dots , 直到 P_M . 当 λ 取任意数值时, P_M 将会是 $+\infty$ 或 $-\infty$ 而非零. 但只要选择适当的 λ 值, 就可以获得 $P_M \approx 0$ 的解. 这时的 λ 值就是方程 (12.4-32) 的近似本征值, 而数组 (P_0, P_1, \dots, P_M) 给出了相应的本征函数. 乘上适当常数可以使它满足归一条件 [(12.4-7) 式]. 于是, 我们原则上解决了求方程 (12.4-32) 的近似解和近似本征值的问题. 只要步长取得足够小, 解及本征值可以足够精确. 不过, 为

了提高效率和解的精度,在实际中用数值方法求解(12.4-32)式时还要仔细考虑一些具体问题.下面我们详细讨论求解方程(12.4-32)的实际方法^[3].分为以下几个问题考虑.

(1) 网格剖分

为了把微分方程用差分方程逼近,首先要确定取结点的方式,即如何把区间 $[0, R]$ 划分成网格. 径向函数在 r 小的地方变化很剧烈,在 r 大的地方(过了最后一个峰值以后)变化比较平缓.为了得到足够精确的解,在 r 小的地方步长必须很小.但径向函数不等于零的区间延伸得相当宽广,如果步长取得太小,结点太多,计算量就太大.因此,比较合理的网格剖分方式是在 r 小处步长取小, r 大处步长取大.为了达到这一目的,通常用两种方法.一种方法是作变量变换, $\rho = \log r$,再将 ρ 均匀剖分.因为 $\Delta \rho \cong \frac{\Delta r}{r}$, $\Delta r \cong r \Delta \rho$, $\Delta \rho$ 为常数, Δr 就随 r 而增大.另一个方法是把 $[0, R]$ 区分为 m 段,各段的步长不同^[7].例如,将 $[0, R]$ 分为11—15段,各段按 r 从小到大编号.设第一段的步长为 Δr ,第二段的步长就增大一倍,取为 $2\Delta r$,第三段的步长再加大一倍,取为 $2^2\Delta r, \dots$,第 m 段的步长取为 $2^{m-1}\Delta r$.一般将每段再分为40等份,即每段内有41个结点(包括始末两点).下面我们只考虑后一种方法

(2) 方程的差分化

(12.4-33)所示的差分方程不够精确,至少需取至(12.4-28)式的第二项,这就是 Numerov 的差分化方法

$$\delta^2 f(x_k) = h_k^2 \left(1 + \frac{1}{12} \delta^2\right) f''(x_k) \quad (12.4-36)$$

故

$$\begin{aligned} \delta^2 P_{n_i l_i}(r_k) &= h_k^2 \left(1 + \frac{1}{12} \delta^2\right) P''_{n_i l_i}(r_k) \\ &= h_k^2 \left(1 + \frac{1}{12} \delta^2\right) [\lambda_i + q_{n_i l_i}(r_k)] P_{n_i l_i}(r_k) \end{aligned} \quad (12.4-37)$$

式中 k 为结点序号, h_k 表示 k 点处的步长, $h_k = r_{k+1} - r_k$. 记 $P_{n_i l_i}(r_k) \equiv P_k$, $q_{n_i l_i}(r_k) \equiv q_k$, $\lambda_i \equiv \lambda$, 若 k 点在一段内部, 有

$$\begin{aligned} & \left(1 - \frac{h_k^2}{12} q_{k-1}\right) P_{k-1} - \left(2 + \frac{5}{6} h_k^2 q_k\right) P_k + \left(1 - \frac{1}{12} h_k^2 q_{k+1}\right) P_{k+1} \\ &= \lambda h_k^2 \left(\frac{1}{12} P_{k-1} + \frac{5}{6} P_k + \frac{1}{12} P_{k+1}\right) \end{aligned}$$

而当 k 点为两段的交界点时, 有

$$\begin{aligned} & \left(1 - \frac{1}{12} h_k q_{k-2}\right) P_{k-2} - \left(2 + \frac{5}{6} h_k^2 q_k\right) P_k + \left(1 - \frac{1}{12} h_k^2 q_{k+1}\right) P_{k+1} \\ &= \lambda h_k^2 \left(\frac{1}{12} P_{k-2} + \frac{5}{6} P_k + \frac{1}{12} P_{k+1}\right) \quad (12.4-38) \end{aligned}$$

或合并写成

$$\begin{aligned} & b_{k-\alpha}(h_k) P_{k-\alpha} + d_k(h_k) P_k + b_{k+1}(h_k) P_{k+1} \\ &= \lambda h_k^2 \left(\frac{1}{12} P_{k-\alpha} + \frac{5}{6} P_k + \frac{1}{12} P_{k+1}\right) \quad (k = 1, \dots, M) \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned} b_k(h_k) &= 1 - \frac{1}{12} h_k^2 q_k \\ d_k(h_k) &= - \left[2 + \frac{5}{6} h_k^2 q_k\right] \quad (12.4-39) \end{aligned}$$

k 点为两段的交界点时, $\alpha = 2$, 在各段内部, $\alpha = 1$.

若要求更高的精确度, 就需取 (12.4—28) 式的更高次项, 类似地, 可写出差分方程.

(3) $Y_{n_i l_i}(r)$ 的计算

$q_{n_i l_i}(r)$ 中包含 $Y_{n_i l_i}(r)$ 一项,

$$\begin{aligned} Y_{n_i l_i}(r) &= \sum_j N_j Y_0(n_i l_j, n_j l_j/r) - Y_0(n_i l_i, n_i l_i/r) \\ &\quad - (N_i - 1) \sum_{k \neq 0} f_k(l_i, l_i) Y_k(n_i l_i, n_i l_i/r) \quad (12.4-40) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Y_k(n_i l_i, n_j l_j/r) &= r^{-k} \int_r^r P_{n_i l_i}(r') P_{n_j l_j}(r') r'^k dr' \\ &\quad + r^{k+1} \int_r^\infty P_{n_i l_i}(r') P_{n_j l_j}(r') r'^{-k-1} dr' \quad (12.4-41) \end{aligned}$$

但直接按以上公式计算 Y_k 很麻烦, 因为对于每个结点 r_k , 都要进行一次 $[0, R]$ 区间上的数值积分. Hartree 提出以下方便的方法, 令

$$Z_k(n_i l_i, n_j l_j / r) = \int_0^r \left(\frac{r'}{r} \right)^k P_{n_i l_i}(r') P_{n_j l_j}(r') dr' \quad (12.4-42)$$

容易证明, Z_k 和 Y_k 满足方程

$$\frac{d}{dr} Z_k(n_i l_i, n_j l_j / r) = P_{n_i l_i}(r) P_{n_j l_j}(r) - \frac{k}{r} Z_k(n_i l_i, n_j l_j / r) \quad (12.4-43)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dr} Y_k(n_i l_i, n_j l_j / r) = & \frac{1}{r} [(k+1) Y_k(n_i l_i, n_j l_j / r) \\ & - (2k+1) Z_k(n_i l_i, n_j l_j / r)] \end{aligned} \quad (12.4-44)$$

边界条件为

$$\begin{aligned} Z_k(n_i l_i, n_j l_j / r)_{r=0} &= 0 \\ Y_k(n_i l_i, n_j l_j / r) &\xrightarrow{r \rightarrow \infty} Z_k(n_i l_i, n_j l_j / r) \end{aligned} \quad (12.4-45)$$

这是 $y' = f(x, y)$ 型的一阶微分方程, 边界条件为 $y(x_0) = y_0$, 很容易用数值方法求解. 例如, 可用 Runge-Kutta 方法, 积分公式为 (参考文献 [6])

$$y_{n+1} = y_n + \frac{h}{6} (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4) \quad (12.4-46)$$

式中

$$\begin{aligned} k_1 &= f(x_n, y_n) \\ k_2 &= f\left(x_n + \frac{1}{2}h, y_n + \frac{1}{2}hk_1\right) \\ k_3 &= f\left(x_n + \frac{1}{2}h, y_n + \frac{1}{2}hk_2\right) \\ k_4 &= f(x_n + h, y_n + hk_3) \end{aligned} \quad (12.4-47)$$

$h = x_{n+1} - x_n$ 是积分步长 (注意两段交界点处步长的变化). 不在结点上的函数值可用插值公式求得. y 在第一点的值由边界条件给出, 从第一点出发可求第二点的值, 再求第三点的值, \cdots , 最后得出用函数表给出的 y 函数. 由此可见, 只要把方程 (12.4-43)

和 (12.4-44) 积分一次, 就可以求得在 $[0, R]$ 区间上的 Y_k 值了. 知道函数 Y_k 即不难求得 $q_{n_i l_i}(r)$.

(4) $r \rightarrow 0$ 时的波函数值

在原子核的紧邻, 径向波函数变化很剧烈, 用数值方法较难处理. 但是, 我们知道这时势函数和解的渐近形式, 所以, 可用级数展开方法求得在零附近几点的波函数值. 设 $\frac{1}{r} Y_{n_i l_i}(r)$ 可展开成 r 的幂级数

$$\frac{1}{r} Y_{n_i l_i}(r) = a_0 + a_1 r + \cdots \quad (12.4-48)$$

则

$$\begin{aligned} \frac{1}{h_1} Y_{n_i l_i}(h_1) &= a_0 + a_1 h_1 + \cdots \\ \frac{1}{2h_1} Y_{n_i l_i}(2h_1) &= a_0 + 2a_1 h_1 + \cdots \end{aligned} \quad (12.4-49)$$

由此可以解出

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{1}{2h_1} [4Y_{n_i l_i}(h_1) - Y_{n_i l_i}(2h_1)] \\ a_1 &= \frac{1}{2h_1} [Y_{n_i l_i}(2h_1) - 2Y_{n_i l_i}(h_1)] \end{aligned} \quad (12.4-50)$$

因为 $Y_{n_i l_i}(h_1)$ 和 $Y_{n_i l_i}(2h_1)$ 为已知值, 故 a_0, a_1 可以求得. 径向波函数在零附近有类氢离子形式的解, 设其级数展开形式为

$$P_{n_i l_i}(r) = A_0 r^{l+1} (1 + A_1 r + A_2 r^2 + A_3 r^3 + \cdots) \quad (12.4-51)$$

将 (12.4-48) 和 (12.4-51) 式代入 (12.4-31) 和 (12.4-32) 式, 比较 r 的同次幂的系数, 可得

$$\begin{aligned} A_1 &= -\frac{Z}{l+1} \\ A_2 &= \frac{1}{2(l+1)(2l+3)} [2Z^2 + (l+1)(2a_0 + \lambda_l)] \\ A_3 &= \frac{-1}{6(l+1)(l+2)(2l+3)} [2Z^3 + (3l+4)(2a_0 \\ &\quad + \lambda_l)Z - 2(l+1)(2l+3)a_1] \end{aligned} \quad (12.4-52)$$

a_0, a_1 为已知量, 预给一个 λ_i 值, A_1, A_2, A_3 即可求得. A_0 可暂取为 1, 最后再由归一条件决定. 只要步长 h 取得足够小, 用 (12.4-51) 式计算开头凡点的波函数值可以很准确.

(5) r 很大时的波函数值

当 r 很大时 (越过径向函数最后一个峰值以后), $q_{n_i l_i}(r)$ 的变化比较平缓. 在这一区域内, (12.4-32) 式可写成

$$\frac{d^2}{dr^2} P_{n_i l_i}(r) = F_i(r) P_{n_i l_i}(r) \quad (12.4-53)$$

$$F_i(r) = q_{n_i l_i}(r) + \lambda_i$$

$F_i(r)$ 必为正值, 且当 $r \rightarrow \infty$ 时, $F_i(r) \rightarrow \lambda_i$, 设 (12.4-53) 式的近似解为

$$P_{n_i l_i}(r) = A(r) \exp \left[- \int_{r_0}^r \frac{K}{[A(x)]^2} dx \right] \quad (12.4-54)$$

K 为待定常数, r_0 为某一足够大的 r 值. 代入 (12.4-53) 式, 得

$$\frac{d^2}{dr^2} A(r) = F_i(r) A(r) - \frac{K^2}{[A(r)]^3} \quad (12.4-55)$$

当 $r \rightarrow \infty$ 时, $A(\infty)$ 为常数. 故 $\frac{d^2}{dr^2} A(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} 0$, 又因 $F_i(r) \rightarrow \lambda_i$, 故得 $K = \sqrt{\lambda_i} [A(\infty)]^3$, 假定在 r 很大的区域, $A''(r)/A(r) \cong 0$, 则 $A(r) = \frac{K^{\frac{1}{2}}}{F_i(r)^{\frac{1}{4}}}$, 从而有

$$P_{n_i l_i}(r) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} K^{\frac{1}{2}} [F_i(r)]^{-\frac{1}{4}} \exp \left[- \int_{r_0}^r F_i(x)^{\frac{1}{2}} dx \right] \quad (12.4-56)$$

于是, 第 $M+1$ 点和第 M 点 $P_{n_i l_i}(r)$ 函数值之比为

$$\frac{P_{M+1}}{P_M} \approx \left(\frac{F_M}{F_{M+1}} \right)^{\frac{1}{4}} \exp \left[- F_M^{\frac{1}{2}} (r_{M+1} - r_M) \right] \quad (12.4-57)$$

此处 $F_M \equiv F_i(r_M)$.

由 $P_{n_i l_i}(r)$ 的渐近性质得知, 只当 $r \rightarrow \infty$ 时才有 $P_{n_i l_i}(r) \rightarrow 0$. 因此把 r 很大时的边界条件取为 (12.4-57) 式比取为 $P_M = 0$ 更合理.

(6) 差分方程 (12.4-39) 的求解——打靶法

方程 (12.4-39) 显然是一种递推关系式, 只要知道任意相邻两点的函数值, 即可求得各点的函数值. Hartree 就利用这种性质来解方程 (12.4-39), 方法如下.

取一个试用的本征值 λ_i , 从 $r = 0$ 开始向外积分, 用级数展开方法求开头四至五个点的 P_i 值. 利用 (12.4-39) 式, 即可求得以后各点直到 M 点的值 P_M . 如果 λ_i 选得合适, 则求得的 $P_{n_i l_i}(r)$ 函数具有 $(n_i - l_i - 1)$ 个节点. 当 r 越过最后一个峰值后, 绝对值即指数式下降, 到 r 足够大时 P_{i+1}/P_i 符合 (12.4-57) 式. 这时 $\{P_i\}$ 数组就是要求的相应于本征值 λ_i 的本征函数了. 常数 A_0 由归一化条件确定. 这个方法的特点是从一端的边界条件出发, 积分到另一端, 要求解恰巧能满足另一端的边界条件, 象瞄准目标射击一样, 故称为打靶法. λ_i 值要选得合适. 若 λ_i 值选得与指定 $n_i l_i$ 轨道的本征值相差太远, 则 $\{P_i\}$ 函数的节点数不等于 $n_i - l_i - 1$; λ_i 值太小时, 节点数过多, λ_i 值太大则节点数不足. 即使差得不远, 节点数不错, 当 $r \rightarrow \infty$ 时, $P_{n_i l_i}(r) \rightarrow \pm \infty$, 也不对. 在 $P_i(r) > 0$ 的区域, 数值过程不稳定, 累积误差很大. 为了克服这一困难, 通常采取由两端向中间积分的方法. 由 $r = 0$ 开始, 向外积分到 r 越过 $P_{n_i l_i}(r)$ 的最后一个峰值以后的 K 点停止 (假定节点数符合要求, 否则, 改变 λ_i 值重新由 $r = 0$ 开始向外积分). 记求得的函数为 $P_{\text{向外}}$, 在 K 点, 设其值为 P_{K_1} , 其一阶导数值为 P'_{K_1} . 然后从 $r = R$ (R 足够大, 以保证 (12.4-57) 式成立) 开始, 任意给一个数值 P_{M+1} , 利用 (12.4-57) 式确定 P_M , 再用 (12.4-38) 式确定 P_{M-1}, P_{M-2}, \dots 直到 K 点. 记求得的函数为 $P_{\text{向内}}$. 设在此点函数的值为 P_{K_2} , 一阶导数为 P'_{K_2} . 因为 (12.4-32) 式是线性齐次方程, 其解乘以任意常数仍为解. 假定我们用 $P_{K_1}^{-1}$ 遍乘由向外积分得到的解, $P_{K_2}^{-1}$ 遍乘向内积分得到的解, 则两种解在 K 点的值都是 1, 互相接合. 如果两种解是一个真正解的两部分, 则在接合点的一阶导数也应该相等. 亦即应有

$$P'_{K_1}/P_{K_1} = P'_{K_2}/P_{K_2} \quad (12.4-58)$$

或者说在 K 点的对数微商相等. 若不满足 (12.4-58) 式, 则求得的 $P_{\text{向外}}$ 和 $P_{\text{向内}}$ 不是满足条件的解, 重新选定一个 λ_i 的修正值再进行计算. 容易证明^[3], 当 λ_i 与真正本征值相差不太大时, $\Delta\lambda$ 与 $(P'_{K_1}/P_{K_1} - P'_{K_2}/P_{K_2})$ 有近似线性关系

$$\Delta\lambda = \left[\frac{P'_{K_2}}{P_{K_2}} - \frac{P'_{K_1}}{P_{K_1}} \right] / \left[\frac{\int_0^{r_K} P_{\text{向外}}^2(r) dr}{P_{K_1}^2} + \frac{\int_{r_K}^{\infty} P_{\text{向内}}^2(r) dr}{P_{K_2}^2} \right] \quad (12.4-59)$$

由 (12.4-59) 式即可求得下一次计算应选取的修正的 λ_i 值. 重复以上过程, 直到 $\Delta\lambda_i$ 小于规定的误差限度为止.

(7) 差分方程 (12.4-39) 式的求解——直接解法

我们也可以把 (12.4-39) 式当作一个代数本征值问题来处理. 先处理边界条件, 第一个方程是

$$\begin{aligned} & \left(1 - \frac{1}{12} h_1^2 q_0\right) P_0 - \left(2 + \frac{5}{6} h_1^2 q_1\right) P_1 + \left(1 - \frac{1}{12} h_1^2 q_2\right) P_2 \\ & = \lambda h_1^2 \left(\frac{1}{12} P_0 + \frac{5}{6} P_1 + \frac{1}{12} P_2\right) \end{aligned} \quad (12.4-60)$$

因为

$$\begin{aligned} P_0 &= 0 \\ q_0 P_0 &= \begin{cases} -2Z A_0 & l=0 \\ 2A_0 & l=1 \\ 0 & l \geq 2 \end{cases} \end{aligned} \quad (12.4-61)$$

根据级数展开式, 得知

$$A_0 = P_1 \left[h_1^{l+1} \left(1 - \frac{Z h_1}{(l+1)} \right) \right]^{-1} \quad (12.4-62)$$

将 (12.4-61) 和 (12.4-62) 式代入 (12.4-60) 式, 得

$$d_1^* P_1 + \left(1 - \frac{1}{12} h_1^2 q_2\right) P_2 = \lambda h_1^2 \left(\frac{5}{6} P_1 + \frac{1}{12} P_2\right) \quad (12.4-63)$$

$$d_1^* = \begin{cases} -\left(2 + \frac{5}{6} h_1^2 q_1\right) + \frac{h_1 Z}{6(1-Z h_1)} & l=0 \\ -\left(2 + \frac{5}{6} h_1^2 q_1\right) - \left[6 \left(1 - \frac{1}{2} Z h_1\right)\right]^{-1} & l=1 \\ -\left(2 + \frac{5}{6} h_1^2 q_1\right) & l \geq 2 \end{cases} \quad (12.4-64)$$

最末一个方程是(设 $r_{M+1} - r_M = r_M - r_{M-1} = h_M$)

$$\begin{aligned} & \left(1 - \frac{1}{12} h_M^2 q_{M-1}\right) P_{M-1} - \left(2 + \frac{5}{6} h_M^2 q_M\right) P_M \\ & + \left(1 - \frac{1}{12} h_M^2 q_{M+1}\right) P_{M+1} \\ & = \lambda h_M^2 \left(\frac{1}{12} P_{M-1} + \frac{5}{6} P_M + \frac{1}{12} P_{M+1} \right) \end{aligned} \quad (12.4-65)$$

当给定 λ 值时, 利用 (12.4-57) 式, 可确定 P_{M+1}/P_M 的比值, 设为 c

$$\frac{P_{M+1}}{P_M} = c \quad (12.4-66)$$

将其代入 (12.4-65) 式, 得

$$\begin{aligned} & \left(1 - \frac{1}{12} h_M^2 q_{M-1}\right) P_{M-1} + \left[- \left(2 + \frac{5}{6} h_M^2 q_M\right) \right. \\ & \quad \left. + c \left(1 - \frac{1}{12} h_M^2 q_{M+1}\right) \right] P_M \\ & = \lambda h_M^2 \left[\frac{1}{12} P_{M-1} + \left(\frac{5}{6} + \frac{c}{12} \right) P_M \right] \end{aligned} \quad (12.4-67)$$

这样, 方程组 (12.4-39) 可写成矩阵形式

$$\mathbf{A}\mathbf{P} = \lambda\mathbf{B}\mathbf{P} \quad (12.4-68)$$

矩阵 \mathbf{A} , \mathbf{B} , \mathbf{P} 的形式分别为

$$\begin{aligned} & \text{在一段} \\ & \text{内部} \rightarrow \left[\begin{array}{cccc} d_1^* & b_2 & & \\ b_1 & d_2 & b_3 & \\ 0 & b_2 & d_3 & b_4 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ & b_{k-2} & d_{k-1} & b_k \\ 0 & b_{k-2} & 0 & d_k & b_{k+1} \\ & b_k & d_{k+1} & b_{k+2} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ & & & b_{M-1} & d_M^* \end{array} \right] \\ & \mathbf{A} = \text{在两段} \\ & \text{交界点} \rightarrow \end{aligned} \quad (12.4-69)$$

其中 $b_k \equiv b_k(h_k)$ 和 $d_k \equiv d_k(h_k)$, $k = 1, \dots, m-1$, 由 (12.4-39) 式定义, d_1^* 由 (12.4-64) 式定义, 而 d_M^* 为

$$d_M^* = - \left(2 + \frac{5}{6} h_M^2 q_M \right) + c \left(1 - \frac{1}{12} h_M^2 q_M \right) \quad (12.4-70)$$

在一段 → 内部	$ \begin{array}{ccc} \frac{5}{6} h_1^2 & \frac{1}{12} h_1^2 & \\ \frac{1}{12} h_1^2 & \frac{5}{6} h_1^2 & \frac{1}{12} h_1^2 \\ 0 & \frac{1}{12} h_1^2 & \frac{5}{6} h_1^2 & \frac{1}{12} h_1^2 \end{array} $	
B =	$ \begin{array}{ccc} \frac{1}{12} h_{k-1}^2 & \frac{5}{6} h_{k-1}^2 & \frac{1}{12} h_{k-1}^2 \\ \frac{1}{12} h_k^2 & 0 & \frac{5}{6} h_k^2 & \frac{1}{12} h_k^2 \\ \frac{1}{12} h_k^2 & \frac{5}{6} h_k^2 & \frac{1}{12} h_k^2 & \frac{1}{12} h_k^2 \end{array} $	
在两段 → 交界点	$ \frac{1}{12} h_M^2 \left(\frac{5}{6} + \frac{c}{12} \right) h_M^2 $	(12.4-71)

$$\mathbf{P} = [P_1, \dots, P_M]^T \quad (12.4-72)$$

(12.4-68) 式是一个广义本征值问题, 我们要求的只是少数几个本征值和相应的本征矢. 下面介绍两种比较适合这种要求的解法.

一种是 Newton-Raphson 迭代法. 把方程 (12.4-68) 写成

$$(\mathbf{A} - \lambda \mathbf{B})\mathbf{P} = 0 \quad (12.4-73)$$

假定 \mathbf{A} 和 \mathbf{B} 是对称的, \mathbf{B} 还是正定的. 设本征矢的第一个分量最大, 其值为 P_1 . 把矢量 \mathbf{P} 记作 $\mathbf{P} = [P_1, \mathbf{V}^T]^T$, $\mathbf{V} = [P_2, P_3, \dots, P_M]^T$. 把 (12.4-73) 式用分块矩阵表示, 令

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & \mathbf{A}_{12} \\ \mathbf{A}_{12}^T & \mathbf{A}_{22} \end{bmatrix} \quad \mathbf{B} = \begin{bmatrix} b_{11} & \mathbf{B}_{12} \\ \mathbf{B}_{12}^T & \mathbf{B}_{22} \end{bmatrix}$$

则

$$(a_{11}P_1 + \mathbf{A}_{12}\mathbf{V}) - \lambda(b_{11}P_1 + \mathbf{B}_{12}\mathbf{V}) = 0 \quad (12.4-74)$$

$$(\mathbf{A}_{12}^T P_1 + \mathbf{A}_{22}\mathbf{V}) - \lambda(\mathbf{B}_{12}^T P_1 + \mathbf{B}_{22}\mathbf{V}) = 0 \quad (12.4-75)$$

假定已给出一个 λ 值, 由 (12.4-75) 式可以求得 \mathbf{V} , 如果 λ 正好是 (12.4-73) 式的本征值, 则 (12.4-74) 式成立, 即 λ 是该方程的根. 如果 λ 不是本征值, 则 (12.4-74) 式不成立, 设此时右边不等于零而是 $f(\lambda)$.

$$f(\lambda) = (a_{11}P_1 + \mathbf{A}_{12}\mathbf{V}) - \lambda(b_{11}P_1 + \mathbf{B}_{12}\mathbf{V}) \quad (12.4-76)$$

找本征值 λ 相当于找函数 $f(\lambda)$ 的零点. Newton-Raphson 迭代法找函数零点的公式为

$$\lambda^{(k+1)} = \lambda^{(k)} - \frac{f(\lambda^{(k)})}{f'(\lambda^{(k)})} \quad (12.4-77)$$

$\lambda^{(k)}$ 表示 λ 的第 k 次迭代近似值. 假定预给一个 $\lambda^{(k)}$, 由 (12.4-75) 式可以求出 \mathbf{V} . 注意 (12.4-75) 式是一个非齐次线性方程组,

$$(\mathbf{A}_{22} - \lambda \mathbf{B}_{22})\mathbf{V} = \lambda \mathbf{B}_{12}^T P_1 - \mathbf{A}_{12}^T P_1$$

其解容易求得(参考 § 1.5-3). 将 \mathbf{V} 代入 (12.4-76) 式, 可求得 $f(\lambda^{(k)})$, 再代入 (12.4-77) 式, 即可求得修正的 λ 值 $\lambda^{(k+1)}$. 式中的 $f'(\lambda^{(k)})$ 按以下方法求得. 对于给定的 λ , 有

$$(\mathbf{A} - \lambda \mathbf{B})\mathbf{P} = [f(\lambda), 0, \dots, 0]^T \quad (12.4-78)$$

注意, $\mathbf{P} = [P_1, \mathbf{V}^T]^T$, \mathbf{V} 满足 (12.4-75) 式, 用 \mathbf{P}^T 左乘 (12.4-78)

式,得

$$P_J f(\lambda) = \mathbf{P}^T(\mathbf{A} - \lambda \mathbf{B})\mathbf{P} \quad (12.4-79)$$

故

$$P_J f'(\lambda) = \left[\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \lambda} \right]^T (\mathbf{A} - \lambda \mathbf{B})\mathbf{P} + \mathbf{P}^T(\mathbf{A} - \lambda \mathbf{B}) \left[\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \lambda} \right] - \mathbf{P}^T \mathbf{B} \mathbf{P}$$

因 $\mathbf{P}^T(\mathbf{A} - \lambda \mathbf{B}) \left[\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \lambda} \right]$ 是一个标积,转置不变,故

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^T(\mathbf{A} - \lambda \mathbf{B}) \left[\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \lambda} \right] &= \left[\mathbf{P}^T(\mathbf{A} - \lambda \mathbf{B}) \left[\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \lambda} \right] \right]^T \\ &= \left(\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \lambda} \right)^T (\mathbf{A} - \lambda \mathbf{B})\mathbf{P} \quad (12.4-80) \end{aligned}$$

这里用的 \mathbf{A} 和 \mathbf{B} 是对称矩阵. 因为 P_J 为常数,故

$$\left[\frac{\partial \mathbf{P}}{\partial \lambda} \right]^T = \left[0, \frac{\partial P_2}{\partial \lambda}, \dots, \frac{\partial P_M}{\partial \lambda} \right] \quad (12.4-81)$$

将(12.4-78)和(12.4-81)式代入,可知(12.4-80)式右边等于零,于是

$$f'(\lambda) = -\mathbf{P}^T \mathbf{B} \mathbf{P} / P_J$$

故

$$\lambda^{(k+1)} = \lambda^{(k)} + \frac{\mathbf{P}^T(\mathbf{A} - \lambda^{(k)} \mathbf{B})\mathbf{P}}{\mathbf{P}^T \mathbf{B} \mathbf{P}} = \frac{\mathbf{P}^T \mathbf{A} \mathbf{P}}{\mathbf{P}^T \mathbf{B} \mathbf{P}} \quad (12.4-82)$$

$\frac{\mathbf{P}^T \mathbf{A} \mathbf{P}}{\mathbf{P}^T \mathbf{B} \mathbf{P}}$ 称为矢量 \mathbf{P} 的 Rayleigh 商.

总结起来,(12.4-73)式的解法如下: 设第 k 级近似本征值为 $\lambda^{(k)}$, 近似本征矢为 $\mathbf{P}^{(k)} \equiv [P_J, \mathbf{V}^{(k)T}]^T$, 则迭代过程可表示为

$$\left. \begin{aligned} [\mathbf{A}_{22} - \lambda^{(k)} \mathbf{B}_{22}] \mathbf{V}^{(k+1)} &= \lambda^{(k)} \mathbf{B}_{21}^T P_J - \mathbf{A}_{21}^T P_J \\ \mathbf{P}^{(k+1)} &= [P_J, \mathbf{V}^{(k+1)T}]^T \\ \lambda^{(k+1)} &= \lambda^{(k)} + \frac{\mathbf{P}^{(k+1)T}(\mathbf{A} - \lambda^{(k)} \mathbf{B})\mathbf{P}^{(k+1)}}{\mathbf{P}^{(k+1)T} \mathbf{B} \mathbf{P}^{(k+1)}} = \frac{\mathbf{P}^{(k+1)T} \mathbf{A} \mathbf{P}^{(k+1)}}{\mathbf{P}^{(k+1)T} \mathbf{B} \mathbf{P}^{(k+1)}} \end{aligned} \right\} \quad (12.4-83)$$

($k = 0, 1, \dots$)

即从已知的 $\lambda^{(k)}$, 由第一个式子解出 $\mathbf{V}^{(k+1)}$, 由第二个式子作出 $\mathbf{P}^{(k+1)}$, 代入第三个式子得 $\lambda^{(k+1)}$, 再用 $\lambda^{(k+1)}$ 作新的一轮计算, 直

到 $\lambda^{(k+1)} - \lambda^{(k)}$ 达到要求的精确度为止. Newton-Raphson 方法收敛较快, 但开始的 $\lambda^{(0)}$ 值要选得足够精确, 否则 $\lambda^{(k)}$ 不收敛到最邻近的本征值. 注意, 本方法要求第一个分量最大, 否则解的误差较大.

在以上推导中, 假定 **A** 和 **B** 为对称矩阵, 而实际上并非如此. 不过, 它们还是接近于对称的, 这样处理问题不大. 另外, 还假定本征矢的第一个分量最大, 而 $P_{n,l_i}(r)$ 不是这样. 为了解决这个问题, 我们可以把这个方法和打靶法联合使用. 对于给定的一个 λ 值, 我们从 $r = 0$ 开始积分, 一直到 $P_{n,l_i}(r)$ 的最后一个峰值(当然, 首先要确定所用的 λ 值能给出具有正确节点数的径向波

代入 (12.4-84) 式, 可得

$$\gamma_i = \beta_i / (\lambda - \lambda_i) \quad (12.4-86)$$

若 λ 接近于 λ_i , 则任给函数 \mathbf{Y} , 解方程 (12.4-84) 得出的函数 \mathbf{Z} 中包含的 $\mathbf{P}_{n_i l_i}$ 成分比原来的函数 \mathbf{Y} 中包含的 $\mathbf{P}_{n_i l_i}$ 成分增大 $1/(\lambda - \lambda_i)$ 倍, 即 \mathbf{Z} 比 \mathbf{Y} 更接近 $\mathbf{P}_{n_i l_i}$. 如 λ 和 λ_i 足够接近, 则归一化后的 \mathbf{Z} 实际上就是 $\mathbf{P}_{n_i l_i}$ 了. 若把第 k 次的解 $\mathbf{P}_{n_i l_i}^{(k)}$ 当作 \mathbf{Y} , 解 (12.4-84) 式求得的解 $\mathbf{Z}^{(k+1)}$ 归一化后当作 $\mathbf{P}_{n_i l_i}^{(k+1)}$, 则 $\mathbf{P}_{n_i l_i}^{(k+1)}$ 当然比 $\mathbf{P}_{n_i l_i}^{(k)}$ 更接近真解 $\mathbf{P}_{n_i l_i}$. 利用求得的 $\mathbf{P}_{n_i l_i}^{(k+1)}$ 值可求得精确的 $\lambda_{n_i l_i}^{(k+1)}$, 代入 (12.4-84) 式再求 $\mathbf{P}_{n_i l_i}^{(k+2)}, \dots$. 迭代过程可总结为以下公式

$$\left. \begin{aligned} [\mathbf{A} - \lambda_i^{(k)} \mathbf{B}] \mathbf{Z}^{(k+1)} &= \mathbf{B} \mathbf{P}_{n_i l_i}^{(k)} \\ \mathbf{P}_{n_i l_i}^{(k+1)} &= \frac{\mathbf{Z}^{(k+1)}}{\|\mathbf{Z}^{(k+1)}\|} \\ \lambda_i^{(k+1)} &= \frac{\mathbf{P}_{n_i l_i}^{(k+1)T} \mathbf{A} \mathbf{P}_{n_i l_i}^{(k+1)}}{\mathbf{P}_{n_i l_i}^{(k+1)T} \mathbf{B} \mathbf{P}_{n_i l_i}^{(k+1)}} \end{aligned} \right\} (k = 0, 1, 2, \dots) \quad (12.4-87)$$

式中 $\|\mathbf{Z}^{(k+1)}\|$ 是本征矢 $\mathbf{Z}^{(k+1)}$ 的模, 即

$$\|\mathbf{Z}^{(k+1)}\| = (\mathbf{Z}^{(k+1)T} \cdot \mathbf{Z}^{(k+1)})^{\frac{1}{2}}$$

为了保证收敛到指定的 λ_i 值, 要求初值 $\lambda_i^{(0)}$ 离 λ_i 足够近. 只要 $|\lambda_i^{(0)} - \lambda_i|$ 足够小, 这个方法收敛很快. 这个方法可以推广到 \mathbf{A} 不是对称矩阵的情况.

为了验证数值方法及计算机程序的正确性, 可用数值方法解类氢离子的波动方程, 再将数值解与精确解进行比较.

4. 径向 Hartree-Fock 方程的数值解法

满足相同边界条件和归一条件的非齐次方程的解与相应齐次方程的解有类似的地方. 对于给定的 $n_i l_i$ 值, 解的节点数相同, $r \rightarrow 0$ 和 $r \rightarrow \infty$ 的渐近行为相似. 在 $r \rightarrow 0$ 附近, 解也可以用级数展开为

$$P_{n_i l_i}(r) = A_0 r^{l_i+1} (1 + A_1 r + A_2 r^2 + A_3 r^3 + \dots)$$

因为 $\frac{1}{r} X_{n_i l_i}(r) \sim r^{l_i+1}$, 它对 $P_{n_i l_i}(r)$ 的贡献只是 $\sim r^{l_i+3}$ 级的, 而

$P_{n_i l_i}(r)$ 本身是 $\sim r^{l_i+1}$ 级的, 所以在开头几点, $X_{n_i l_i}(r)$ 的作用可以忽略. 非齐次方程由 $r=0$ 向外或由 $r=\infty$ 向内积分的手续是类似的. 非齐次方程的解除了满足边界条件和归一条件以及有正确的节点数以外, 按习惯还要求 $r \rightarrow 0$ 时函数取正值, 即 $P_{n_i l_i}(r)/r^{l_i+1} = A_0 > 0$.

但是非齐次方程解的情况比相应的齐次方程的要复杂一些. (1) 因为方程对于 $P_{n_i l_i}(r)$ 不是齐次的, 解不能乘以任意常数, 所以不能用先求出满足边界的解再归一化的办法, 必须在求解过程中同时使边界条件和正交归一条件得到满足. (2) λ_i 的初值更难以寻找, 因为解的节点数不是随 λ_i 的减小而单调增加的. 即使选择的 λ_i 值能给出具有正确节点数的解, 它在 $r=0$ 附近却不一定取正值. 另外, 由于非齐次项的存在, 在解的尾部可能出现假节点,

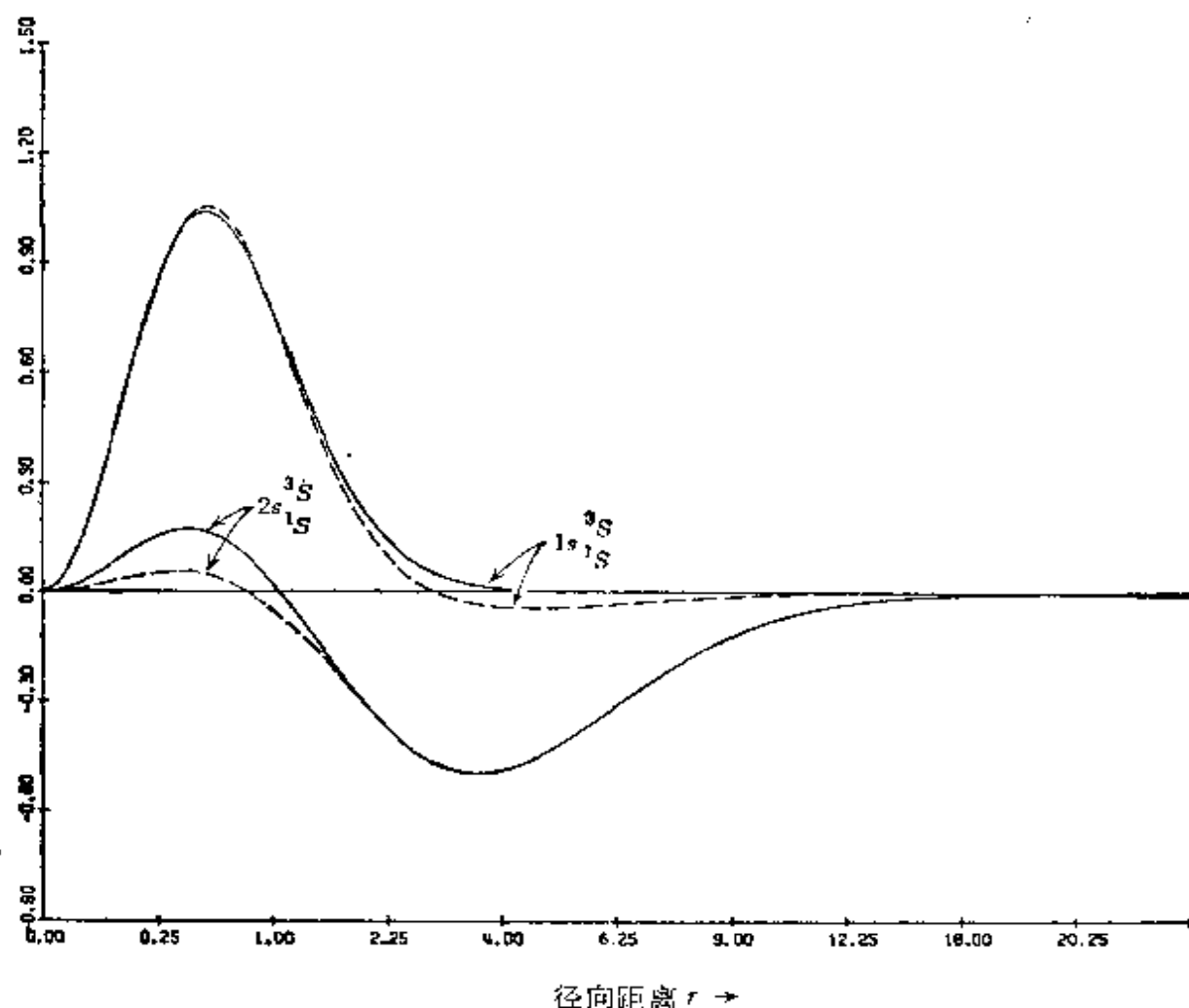


图 12.4-1 He $1s2s^1S$ 谱项的径向波函数 ($P_{1s}(r)$ 的尾部出现假节点)

即在过了它的最后一个峰值以后还出现新的节点和新的峰。但这种峰一般比较小,容易识别(参见图 12.4-1)。在计算解的节点时,这种假节点应除外。

(12.4-1) 式可改写为

$$\begin{aligned}\frac{d^2 P_{n_i l_i}(r)}{dr^2} &= F_i(r) P_{n_i l_i}(r) + G_i(r) \\ F_i(r) &= \frac{l_i(l_i+1)}{r^2} - \frac{2}{r} (Z - Y_{n_i l_i}(r)) + \lambda_i \\ G_i(r) &= \frac{2}{r} X_{n_i l_i}(r) + \sum_{\substack{j=1 \\ l_j \neq l_i}}^{\infty} \lambda_{ij} P_{n_j l_j}(r)\end{aligned}\quad (12.4-88)$$

$$\begin{aligned}P_{n_i l_i}(0) &= 0, \quad P_{n_i l_i}(\infty) \rightarrow 0 \\ \int_0^\infty P_{n_i l_i}(r) P_{n_j l_j}(r) dr &= \delta(n_i, n_j)\end{aligned}\quad (12.4-89)$$

按 Numerov 方法差分化,可以得到以下差分方程

$$t_{j-\alpha}(h_j) P_{j-\alpha} + s_j(h_j) P_j + t_{j+1}(h_j) P_{j+1} = c_j(h_j) \quad (j = 1, 2, \dots, M) \quad (12.4-90)$$

其中

$$\left. \begin{aligned}t_j(h_j) &= 1 - \frac{1}{12} h_j^2 F_j \\ s_j(h_j) &= -\left(2 + \frac{5}{6} h_j^2 F_j\right) \\ c_j(h_j) &= \frac{1}{12} h_j^2 (G_{j-\alpha} + 10G_j + G_{j+1}) \\ P_j &\equiv P_{n_i l_i}(r_j) \\ F_j &\equiv F_i(r_j) \\ G_j &\equiv G_i(r_j) \\ h_j &= r_{j+1} - r_j\end{aligned} \right\} \quad (12.4-91)$$

当 j 点在一段之内时, $\alpha = 1$; 当 j 点是两段的交界点时, $\alpha = 2$ 。这一差分方程的解法也有两种,现分别介绍如下。

(1) 打靶法

设 (12.4-88) 式满足 $r = 0$ 边界条件的特解为 $\bar{P}_{n_i l_i}(r)$, $\bar{P}_{n_i l_i}(0)/r^{l_i+1} = \bar{A}_0$ 。一般说来, $\bar{P}_{n_i l_i}(r)$ 不满足 $r = \infty$ 的边界

条件, 需要调整 \bar{A}_0 才能使它满足. 注意到 $P_{n_i l_i}(r)$ 对于 A_0 是线性的, 可设同时满足两端边界条件的解为

$$P_{n_i l_i}(r) = \bar{P}_{n_i l_i}(r) + \Delta A \left(\frac{\partial P_{n_i l_i}(r)}{\partial A_0} \right) \quad (12.4-92)$$

代入 (12.4-88) 式, 得

$$\frac{d^2}{dr^2} \left(\frac{\partial P_{n_i l_i}(r)}{\partial A_0} \right) = F_i(r) \left(\frac{\partial P_{n_i l_i}(r)}{\partial A_0} \right) \quad (12.4-93)$$

所以 $\frac{\partial P_{n_i l_i}(r)}{\partial A_0} \equiv Q_{n_i l_i}$ 是相应齐次方程的解, 并且满足 $r=0$ 的边界条件. 由 $P_{n_i l_i}(r)$ 满足边界条件 $P_{n_i l_i}(\infty) \cong P_{M+1} = 0$, 得

$$\Delta A = -\frac{\bar{P}_{M+1}}{Q_{M+1}} \quad (12.4-94)$$

这样, 我们只要由方程 (12.4-88) 和 (12.4-93) 求出满足 $r=0$ 边界条件的解, 直到 r_{M+1} 点的值 \bar{P}_{M+1} 和 Q_{M+1} , 再利用 (12.4-94) 和 (12.4-92) 式即可求得满足两端边界条件的解. 但是, 象齐次方程的情况一样, 直接由 $r=0$ 向外积分到 r_{M+1} , 数值过程不稳定. 因此也需要采取从两端向中间积分, 在中间接合的办法. 具体做法如下.

选定试用值 λ_i 和 \bar{A}_0 , 由 $r=0$ 开始向外积分方程 (12.4-88) 和 (12.4-93), 直到 r 越过最后一个峰值所在点, 到达某点 r_{K+1} , 这样求得的函数 $\bar{P}^{(1)}(r)$ 和 $Q^{(1)}(r)$ 满足 $r=0$ 点的边界条件. 设它们在 r_K 和 r_{K+1} 点的值分别为 $\bar{P}_K^{(1)}, Q_K^{(1)}$ 和 $\bar{P}_{K+1}^{(1)}, Q_{K+1}^{(1)}$. 再从 $r=r_{M+1}$ (r_{M+1} 选得足够大, 以保证函数值满足 (12.4-57) 式或接近于零) 开始向内积分方程 (12.4-88) 和 (12.4-93), 直到 r_K 点, 这样求得的函数 $\bar{P}^{(2)}(r)$ 和 $Q^{(2)}(r)$ 满足 $r \rightarrow \infty$ 时的边界条件. 设它们在 r_K 和 r_{K+1} 点的值分别为 $\bar{P}_K^{(2)}, Q_K^{(2)}$ 和 $\bar{P}_{K+1}^{(2)}, Q_{K+1}^{(2)}$. 显然, 对于任意常数 α 和 β , $\bar{P}^{(1)}(r) + \alpha Q^{(1)}(r)$ 是满足 $r=0$ 边界条件的解, $\bar{P}^{(2)}(r) + \beta Q^{(2)}(r)$ 是满足 $r \rightarrow \infty$ 边界条件的解. 为了求得同时满足两端边界条件的解, 我们让这两个解接合起来. 这只要令两点的函数值相等

$$\bar{P}_{K+1}^{(1)} + \alpha O_{K+1}^{(1)} = \bar{P}_{K+1}^{(2)} + \beta O_{K+1}^{(2)} \quad (12.4-95)$$

$$\alpha = \beta = (\bar{P}_{K+1}^{(1)} - \bar{P}_{K+1}^{(2)}) / (Q_{K+1}^{(2)} - Q_{K+1}^{(1)})$$

\bar{A}_0 值原则上可以任意选取, 不过, 最好选取接近 $A_0 = \lim_{r \rightarrow 0} (r^{l_i+1} \psi_i(r)/r^{l_i+1})_{r=0}$ 的值, 这样, 系数 α 和 β 就很小, 有利于进行数值计算。

把边界条件考虑进去 [参考 (12.4-61), (12.4-64) 和 (12.4-65)], 则 (12.4-90) 式可写成矩阵形式

$$\hat{H} \Rightarrow \begin{bmatrix} s_1^* & t_2 & & & \\ t_1 & s_2 & t_3 & & \\ & t_2 & s_3 & t_4 & \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \\ & t_{j-2} & s_{j-1} & t_j & \\ & t_{j-2} & 0 & s_j & t_{j+1} \\ & & & t_j & s_{j+1} & t_{j+2} \\ & & & & \ddots & \ddots & \ddots \\ & & & & & t_{m-1} s_m^* \end{bmatrix} \quad (12.4-97)$$

$$\left. \begin{aligned} s_1^* &= s_1 + \frac{h_1 Z}{6(1 - Zh_1)} & l &= 0 \\ &= s_1 - \frac{1}{6 \left(1 - \frac{1}{2} Zh\right)} & l &= 1 \\ &= s_1 & l &\geq 2 \end{aligned} \right\} \quad (12.4.98)$$

$$P = [P_1, P_2, \dots, P_M]^T \quad (12.4-99)$$

$$C = [c_1, c_2, \dots, c_M]^T \quad (12.4-100)$$

\bar{H} 矩阵不是三对角的, 不过容易把它变成三对角阵. 设 r_i 是两段的边界点, 则第 $j-1$ 和第 j 个方程是

$$t_{j-2}(h_{j-1})P_{j-2} + s_{j-1}(h_{j-1})P_{j-1} + t_j(h_{j-1})P_j = c_{j-1}(h_{j-1}) \quad (12.4-101)$$

$$t_{j-2}(h_j)P_{j-2} + s_j(h_j)P_j + t_{j+1}(h_j)P_{j+1} = c_j(h_j) \quad (12.4-102)$$

从 (12.4-102) 式减去 $t_{j-1}(h_j)/t_{j-2}(h_{j-1}) \equiv m_j$ 与 (12.4-101) 式的乘积, 得

$$\begin{aligned} & -m_j s_{j-1}(h_{j-1})P_{j-1} + \{s_j(h_j) - m_j t_j(h_{j-1})\}P_j + t_{j+1}(h_j)P_{j+1} \\ & = c_j(h_j) - m_j c_{j-1}(h_{j-1}) \end{aligned} \quad (12.4-103)$$

在各段的交接点处, 用 (12.4-103) 式代替 (12.4-102) 式, 就将 \bar{H} 化为三对角阵 H 了. (12.4-96) 式变为

$$HP = D \quad (12.4-104)$$

$$H = \begin{bmatrix} s_1^* & t_2 & & & \\ a_1 & s_2 & t_3 & & \\ & a_2 & s_3 & t_4 & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots \\ & & & a_{m-1} & s_M^* \end{bmatrix} \quad (12.4-105)$$

$$D = [d_1, d_2, \dots, d_M]^T \quad (12.4-106)$$

在各段内部

$$\left. \begin{aligned} a_{j-1} &\equiv t_{j-1}(h_j) \\ s_j &\equiv s_j(h_j) \\ t_{j+1} &\equiv t_{j+1}(h_j) \\ d_j &\equiv c_j(h_j) \\ r_{i+1} - r_i &= r_j - r_{j-1} = h_j \end{aligned} \right\} \quad (12.4-107)$$

在两段的交界点上,

$$\begin{aligned} a_{j-1} &= -m_j s_{j-1}(h_{j-1}), & s_j &= s_j(h_j) - m_j t_j(h_{j-1}) \\ t_{j+1} &\equiv t_{j+1}(h_j), & d_j &= c_j(h_j) - m_j c_{j-1}(h_{j-1}) \\ m_j &= t_{j-2}(h_j)/t_{j-2}(h_{j-1}) \end{aligned}$$

$$r_{j+1} - r_j = h_j = 2(r_j - r_{j-1}) = 2h_{j-1} \quad (12.4-103)$$

(12.4-104) 式可以用 Gauss 消去法求解(参考 §1.5-3).

打靶法对于 (12.4-88) 式中 $F_i(r) < 0$ 的区域稳定而代数方法则在 $F_i(r) > 0$ 的区域稳定, 所以也可以把两种方法结合起来用, 用打靶法从 $r = 0$ 向外积分, 到波函数通过最后一个极值(不算假节点), 接下去再用代数方法求出满足 $r \rightarrow \infty$ 的边界条件的解. 然后把这两个区域的解接合起来.

这样求得的解 $[P_1, \dots, P_M]^T$ 满足两端的边界条件, 为了使它同时满足归一条件, 还需要调整 λ_i , 这可用迭代逼近的方法来完成(类似于齐次方程的情况, 详细可参考文献 [4], 292 页).

以上我们所讨论的都是一轮计算中的问题, 即假定势函数为已知, 求各单粒子态的径向函数. 在一轮计算中, 可以求出足够数目的本征值和相应的原子轨道, 以容纳体系的全部电子(在不违反 Pauli 原理的前提下). 利用这一轮得出的轨道, 可以重新计算 ϵ_{ij} , $X_{n_i l_i}(r)$, $Y_{n_i l_i}(r)$ 等函数, 再进行下一轮的计算. 重复进行下去, 直到相继两次的结果的差别达到要求的精确度为止. 所需迭代次数当然与原始波函数(或势函数)有关, 所以要尽可能选择接近实际的输入波函数(或势函数). 比较粗糙的办法是选用适当有效核电荷的类氢离子波函数作为原始输入函数. 更好一些的办法是从周期表中邻近原子(或离子)的波函数估计某一原子的近似波函数. 例如, 我们已知原子序数为 Z_2 的原子的径向波函数, 则原子序数为 Z_1 的原子径向波函数近似为

$$P_{n_i l_i}(Z_1, r) \cong \sqrt{\frac{Z_1^*}{Z_2^*}} P_{n_i l_i}\left(Z_2, \frac{Z_1^*}{Z_2^*} r\right)$$

这里 Z_1^* 和 Z_2^* 分别是两个原子的相应轨道的有效核电荷. 用这个方法得出的 $P_{n_i l_i}(r)$ 估计值比用有效核电荷为 Z^* 的类氢离子波函数好.

表 12.4-1 列出对硅和磷原子的 Hartree-Fock 计算结果. 通常把符合维里定理的程度作为近似解精确度的一种量度, 所以也列出势能和动能的比值.

表 12.4-1 硅和磷原子的 Hartree-Fock 计算结果

(a) Si, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, 3P							
nl	ϵ	$A_0(nl)$	σ_{nl}	$\langle r^{-3} \rangle$	$\langle r^{-1} \rangle$	$\langle r \rangle$	$\langle r^2 \rangle$
1s	137.62491	101.56302	0.539		3.58115	0.11143	0.01670
2s	12.31307	27.03049	3.342		2.59040	0.56294	0.37726
2p	8.51210	85.19440	4.661	47.26726	2.45638	0.53541	0.35968
3s	1.07968	6.92400	7.883		0.60323	2.20709	5.67627
3p	0.59423	18.20280	9.458	2.05423	0.47803	2.75221	8.98090

总能量 = -288.85435

动能 = 288.85437

势能/动能 = -1.999999976

势能 = -577.70873

(b) P, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$, 4S

nl	ϵ	$A_0(nl)$	σ_{nl}	$\langle r^{-3} \rangle$	$\langle r^{-1} \rangle$	$\langle r \rangle$	$\langle r^2 \rangle$
1s	159.93942	112.81807	0.550		14.57355	0.10381	0.01449
2s	15.02219	30.63161	3.364		2.83171	0.51566	0.31592
2p	10.80191	105.50483	4.657	62.14451	2.70627	0.48340	0.29180
3s	1.39283	8.41455	8.015		0.69473	1.93269	4.34712
3p	0.78342	25.07447	9.618	3.31116	0.57015	2.32271	6.38964

总能量 = -340.71878

动能 = 340.71878

势能/动能 = -1.999999996

势能 = -681.43756

说明: ϵ , 轨道能级; $A_0(nl) = P(nl; r)/r^{l+1}$, $r \rightarrow 0$; $\sigma_{nl} = Z - \frac{\langle r_{nl}^{-1} \rangle}{\langle r_{nl} \rangle}$, 其中 Z 为原子序数, $\langle r_{nl}^{-1} \rangle$ 为氢原子径向函数的平均

半径;

能量单位为 a. u. .

图 12.4-2 是 Ar 原子的径向波函数及电荷密度的径向分布函数。原子的 Hartree-Fock 计算已经用得相当广泛, 对所有原子都进行过计算, 例如参考文献 [17, 18].

5. 径向 Hartree-Fock 方程的分析解法

径向 Hartree-Fock 方程也可用分析方法求近似解。选取一组基函数(例如 $r^n e^{-ar}$ 型函数), 把原子轨道表达成它们的线性组合, 将总能量用这些原子轨道的组合系数表达出来, 然后在保持原

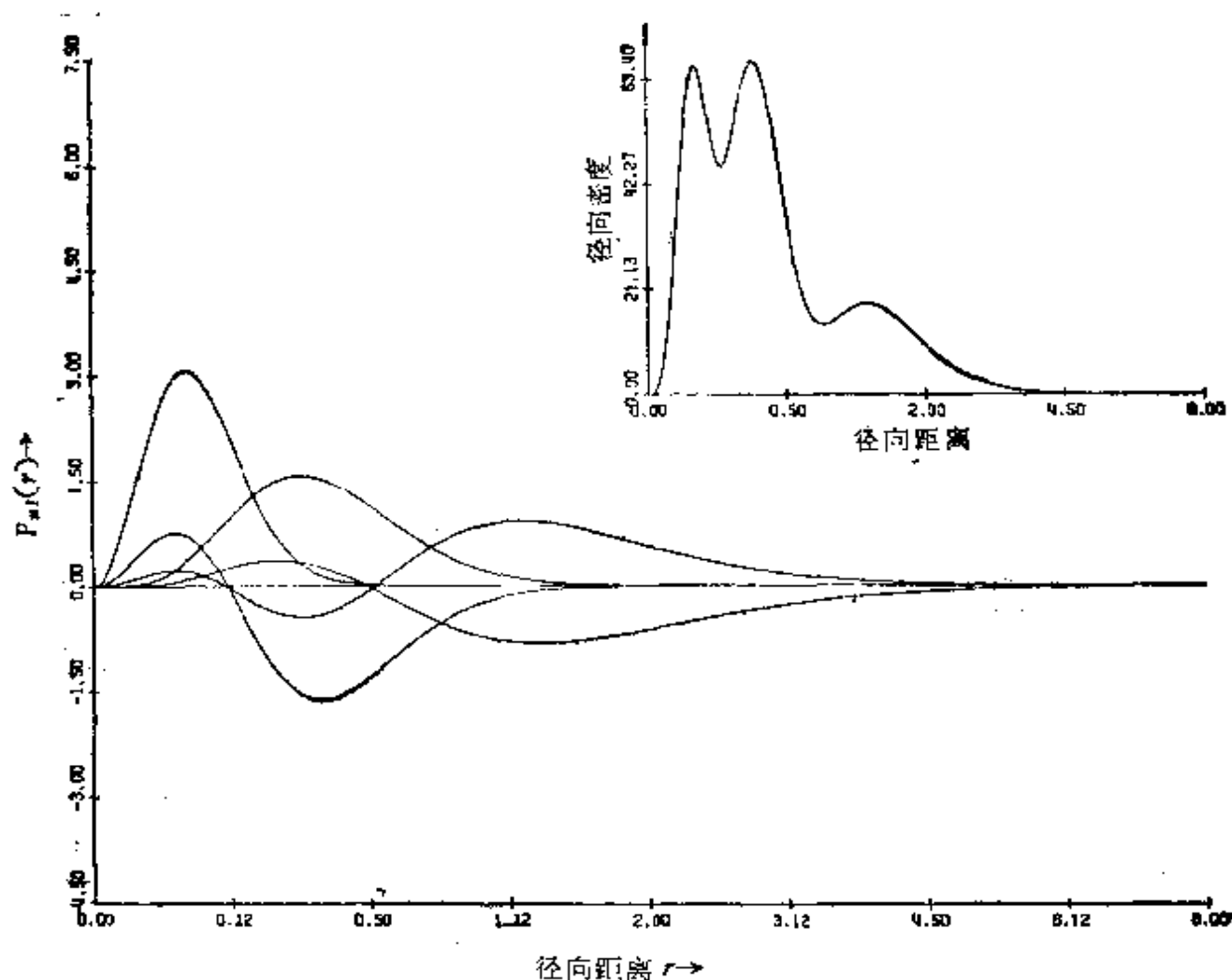


图 12.4-2 Ar 原子的径向波函数及电荷密度的径向分布函数

子轨道正交的条件下,对组合系数变分,使总能量取极小值,由此得到关于组合系数的代数方程组,称为 Roothaan 方程^[19,20]。我们在下一章中再详细讨论这个方程的推导。用自洽迭代方法解 Roothaan 方程,即可求得轨道能量和组合系数,从而求得在这组基函数中体系总能量的极小值。然后,调整基函数的指数,进行新一轮计算,直到总能量不能再降低为止,就得到用最佳指数基函数组合出来的原子轨道的近似分析解了。很多人用这种方法对很多原子和离子进行过计算,尤以 Clementi 的工作详细和系统。文献 [21] 列有从 He 到 Xe 的原子自洽场分析波函数。

求解径向 Hartree-Fock 方程的数值方法和分析方法各有优缺点。数值方法原则上能得到更精确的解。随着电子数的增加,

计算量只是线性地增加,而且计算方法统一,不论原子和离子都适用,计算误差可以从理论上估计(改变步长 h ,外推可求得极限值)。缺点是得到的波函数只能以数表的形式给出,不便于应用。分析解通过基函数的指数和系数表达,用起来方便一些。但分析解的精确度稍低一些,而且基函数最优指数因原子或电离度不同而异,不易选择。随着电子数的增加,计算量迅速增大,而且计算误差也难以估计。

分析 Hartree-Fock 波函数对于一般应用来说太复杂了。Clementi 发现^[21,22],只要基函数组中对应于每个径向波函数用两个指数型 (Slater 型) 函数,适当选择指数和组合系数,即可获得相当精确的解,计算出来的原子总能量值接近于精确的 Hartree-Fock 值(对于轻原子,误差小于万分之一)。例如,对于 $N(1s^2 2s^2 2p^3)^4S$ 谱项,基函数为

$$\begin{aligned} \chi_{1s} &= \exp(-8.49597r) \\ \chi'_{1s} &= \exp(-5.98644r) \\ \chi_{2s} &= r \exp(-2.26086r) \\ \chi'_{2s} &= r \exp(-1.42457r) \\ \chi_{2p} &= r \exp(-3.24933r) \\ \chi'_{2p} &= r \exp(-1.49924r) \end{aligned}$$

原子轨道径向函数为

$$\begin{aligned} \phi_{1s} &= 0.27067\chi_{1s} + 0.73875\chi'_{1s} - 0.00293\chi_{2s} + 0.00253\chi'_{2s} \\ \epsilon_{1s} &= -15.62541 \text{ a.u.} \\ \phi_{2s} &= 0.01358\chi_{1s} - 0.28392\chi'_{1s} + 0.72969\chi_{2s} + 0.34546\chi'_{2s} \\ \epsilon_{2s} &= -0.94316 \text{ a.u.} \\ \phi_{2p} &= 0.28810\chi_{2p} + 0.72826\chi'_{2p} \\ \epsilon_{2p} &= -0.56587 \text{ a.u.} \end{aligned}$$

原子总能量为 -54.397951 a.u. , 精确的 Hartree-Fock 值为 -54.400924 a.u. (分析解) 或 -54.400934 a.u. (数值解)。这种基函数组称为双 ζ 基组,它不算太复杂,不但在用于构成原子轨道时,能使计算出的原子总能量及其它原子性质相当符合实际,而且

在用于构成分子轨道时,不用重新优化指数,计算出的分子性质也相当符合实际,所以应用较广。

比双 ζ 基组更简化的就是单 ζ 基组,对应于每个径向函数只用一个 Slater 型函数^[21,23,24]。单 ζ 基组的计算结果精确度较低,但较简单,便于推广应用。

参 考 文 献

- [1] J. C. Slater, "Quantum Theory of Atomic Structure", Vol. I, Vol II, McGraw-Hill, 1960.
- [2] Л. Э. 艾利斯可尔兹著,李世晋译,《变分法》,高等教育出版社, 1958.
- [3] D. R. Hartree, "The Calculation of Atomic Structures", John Wiley and Sons, New York, 1957.
- [4] C. F. Fischer, "The Hartree-Fock Method for Atoms", John Wiley and Sons, 1977.
- [5] B. 弗里特曼著,曾祖繁译,《应用数学原理与方法》,高等教育出版社, 1965.
- [6] 胡祖炘,《计算方法》,高等教育出版社, 1959.
- [7] F. Herman and S. Skillman, "Atomic Structure Calculations", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1963.
- [8] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **24**, 89, 111 (1928).
- [9] V. Fock, *Z. Physik*, **61**, 126 (1930).
- [10] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **35**, 210 (1930).
- [11] T. A. Koopmans, *Physica*, **1**, 104 (1933).
- [12] H. F. Schaeffer III, "The Electronic Structure of Atoms and Molecules", P. 93, Addison-Wesley, 1972.
- [13] L. Brillouin, *J. Phys.*, **3**, 373 (1932).
- [14] C. Møller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.*, **46**, 618 (1934).
- [15] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 179 (1960).
- [16] C. C. J. Roothaan and R. S. Bagus, "Methods in Computational Physics", Vol. 2, P. 47, Academic Press, 1963.
- [17] J. B. Mann, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **12**, 1 (1973).
- [18] C. F. Fischer, *Atomic Data*, **4**, 302 (1972); *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **12**, 87 (1973).
- [19] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951).
- [20] J. Hinze and C. C. J. Roothaan, *Progr. Theoret. Phys., Supp.*, No. 40, 36 (1967).
- [21] E. Clementi and C. Roetti, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **14**, 177 (1974).
- [22] C. Roetti and E. Clementi, *J. Chem. Phys.*, **60**, 4725 (1974).
- [23] E. Clementi and D. L. Raimondi, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2686 (1963).
- [24] E. Clementi, D. L. Raimondi and W. P. Reinhardt, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1300 (1967).

习 题

1. 取多电子体系波函数的变分函数为单电子态函数的乘积, 根据变分原理导出 Hartree 方程。

2. 证明: 若对行列式波函数

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{(2P)!}} \det(\phi_1 \alpha \phi_1 \beta \phi_2 \alpha \phi_2 \beta \cdots \phi_P \alpha \phi_P \beta)$$

作线性变换

$$\phi'_i = \sum_{j=1}^P \phi_j T_{ji},$$

则

$$\begin{aligned} \Psi' &= \frac{1}{\sqrt{(2P)!}} \det(\phi'_1 \alpha \phi'_1 \beta \phi'_2 \alpha \phi'_2 \beta \cdots \phi'_P \alpha \phi'_P \beta) \\ &= (\det T)^2 \Psi \end{aligned}$$

其中 $\det T$ 是变换矩阵 $[T_{ji}]$ 的行列式。

从而证明, 闭壳层组态的总状态波函数不因正交变换而变化。

3. 证明: 闭壳层组态的 Fock 算符对于体系所属的对称性群的变换是不变的, 从而它的解构成该对称性群的不可约表示基函数。
4. 证明: Fock 算符是 Hermite 算符。
5. 以 Li 原子 ($1s^2 2s$) 为例, 验证当 $\phi_{1s} \neq \phi'_{1s}$ 时, SUHF 波函数不是 \hat{S}^2 的本征函数。
6. 证明: 单行列式波函数不是 \hat{S}^2 的本征函数, 除非允许两个自旋方向相反的电子占据同一空间轨道。[参见 P. O. Löwdin, *Advan. Chem. Phys.*, **2**, 207 (1959).]
7. 论证 SUHF 方法的 Fock 算符一般不具有体系完全的空间对称性。在什么条件下, 它能具有体系完全的空间对称性?
8. 写出 p^2 组态的能量表达式并表示成 (12.2-5) 的形式, 从而求出不同谱项的 ν, a, b 值 (注意: 从一个谱项波函数求出的能量表达式不具有 (12.2-5) 的形式, 要对从所有波函数求出的能量表达式求平均。)
9. 讨论开壳层组态中按 Roothaan 方法求得的本征值 ϵ_k 和轨道电离能的关系。
10. 证明: (12.4-43) 和 (12.4-44) 式
11. 证明: (12.4-59) 式。

12. 讨论径向 Hartree-Fock 方程和它的解当 $r \rightarrow 0$ 和 $r \rightarrow \infty$ 时的渐近性质.
 13. 原子和离子的势场 $V(r)$ 可近似表示为

$$V(r) = 2[(N-1)(1-Q(r)-Z)]/r$$

$$\text{其中 } Q(r) = \left[\left(\frac{\eta_m}{\varepsilon_m} \right) (\varepsilon^{\varepsilon_m r} - 1) + 1 \right]^{-1}$$

$$\varepsilon_m = \varepsilon_0 + \varepsilon_1(Z-N)$$

$$\eta_m = \eta_0 + \eta_1(Z-N)$$

式中 Z 为原子序数, N 为电子数, m 为电离度. $\eta_0, \eta_1, \varepsilon_0, \varepsilon_1$ 是与 N 有关的常数. 用这种模型势代入 Schrödinger 方程可以求得原子轨道. 用优选的 $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \eta_0, \eta_1$ 值求得的波函数计算的体系总能量只比精确的 Hartree-Fock 能量高 ~ 50 ppm. 所以用这种近似势函数来计算原子的近似自洽场轨道颇方便. 参见 R. H. Garvey, C. H. Jackman and A. E. S. Green, *Phys. Rev.*, **A12**, 1144 (1975). J. D. Talman, P. S. Ganas and A. E. S. Green, *Intern. J. Quantum Chem.*, **S13**, 67 (1979).

对于 Be 原子 $1s^2 2s^2$ 组态, $N = 4$, $\varepsilon_0 = 1.300$, $\varepsilon_1 = 0.6465$, $\eta_0 = 1.880$, $\eta_1 = 0.5547$.

①请根据此写出 Be 原子的模型势单电子 Schrödinger 方程.

②按二阶差分格式 [(12.4-34) 式] 将以上方程差分化(网格剖分方式参阅正文, 将积分区间分为 3 段, 每段再分 10 等分).

③用打靶法求出 Be 原子的 $1s$ 和 $2s$ 轨道.

④用直接解法求出 Be 原子的 $1s$ 和 $2s$ 轨道.

14. ①根据上题的势能公式和数据, 写出 Be^{2+} 的模型势单电子 Schrödinger 方程.

②按 Numerov 差分格式 [(12.4-38) 和 (12.4-39) 式] 将以上方程差分化(网格剖分方式同上题).

③用打靶法求 Be^{2+} 的 $1s, 2s, 2p$ 轨道.

④用代数方程组法求 Be^{2+} 的 $1s, 2s, 2p$ 轨道.

第十三章 分子的自洽场计算

§ 13.1 分子电子结构概述

1. Born-Oppenheimer 近似与单粒子近似

分子作为一个多粒子体系，从量子力学的角度来看与原子体系并无区别，所以在上两章中关于原子问题的许多论述，例如交换对称性和 Pauli 原理、单粒子近似、多重态、自洽场近似方法和 Hartree-Fock 方程等，对于分子也同样是成立的。但是，具体也有不同之处，突出的有两点。

(1) 分子体系的运动形式更为复杂。一个分子中有两个或两个以上的原子核和若干个电子。在考虑体系的运动状态时，必须同时考虑电子和原子核的运动，包括分子整体的平动和转动，分子内部各原子核之间的相对运动(振动)，电子在各原子核势场和相互排斥作用下的运动以及这几种运动形式之间的相互偶合，等等(参看 § 6.1-2)。更精细一点，则还应包括电子的旋-轨偶合作用，电子自旋-核自旋相互作用，核自旋-核自旋相互作用等。要同时考虑这些运动是太复杂了，必须分清主次，作合理的简化。最重要的简化是引入 Born-Oppenheimer 近似。考虑到电子质量比原子核的质量小三个数量级以上，电子的运动速度比核的运动速度大得多，可以假定，在任何瞬间，原子核处于某种相对位置时，分子的电子状态与原子核长期固定在该位置时的电子状态一样，亦即核的运动与电子的运动是相对独立的。因此，我们可以把分子整体的平动、转动和振动与电子的运动分开处理，而把电子运动与原子核运动之间的相互影响作为微扰。这叫做 Born-Oppenheimer 近似。因为当考虑分子中电子的运动时，我们假定原子核是固定的，所以又称为固定核近似，参见 § 6.1-3。下面我们将只讨论在固定核近似下的电子运动，有关分子中原子核运动的量子力学处理可

在分子光谱理论中找到。

(2) 分子体系中电子所处的势场不具有球形对称性，而只具有点群对称性。因此，分子体系的电子状态不能用角动量理论(或旋转群)来描述，而只能用点群来描述，为了标志分子的电子状态，就不能用角量子数和磁量子数，而要用分子所属点群的不可约表示记号(参见 §8.5-1)。

注意到以上两个特点，我们就可以把原子量子理论中的许多概念和方法引用到分子体系来了。首先是存在交换对称性和 Pauli 原理，即在分子体系中，总电子波函数对于交换任意一对电子必须是反对称的。其次，对于分子体系也可以采用单粒子近似，即假定每个电子都在各原子核和其它电子的平均作用势场中独立地运动，其运动状态用单电子函数描述。这种单电子函数称为分子轨道，是采用平均势场的单电子 Schrödinger 方程的解。我们假定单个电子所处的平均势场具有分子骨架的对称性，因而单电子 Schrödinger 方程的 Hamilton 量与分子所属对称群的操作可对易，分子轨道构成相应点群的不可约表示基。用 (λ, t) 标志它，指明它属于 λ 不可约表示的 t 行基。若属于某个不可约表示的分子轨道有很多组，则另加一个数字 n 来区别。通常假定一个空间轨道可以容纳两个自旋取向相反的电子，每个单电子态还要用一个自旋量子数 m_s 来描述。这样，每个单电子态也是用四个量子数 n, λ, t, m_s 标志，例如，属于 T_d 群的分子可以有 $1a_1\alpha, 1a_1\beta, 2a_1\alpha, 2a_1\beta, \dots, 1e_g\alpha, \dots, 1t_{2g}\beta, \dots$ 单电子态(通常用小写的不可约表示记号标志单电子态，而用大写字母标志分子的总电子态)。同一组不可约表示基的单电子态是简并的，构成分子电子结构的一个“亚层”。第三，作为零级近似，分子的电子结构可以用电子组态来描述，即指明电子在各个亚层中分布情况。例如， O_2 分子($D_{\infty h}$ 群)的基态电子组态为

$$(1\sigma_g^+)^2(1\sigma_u^+)^2(2\sigma_g^+)^2(2\sigma_u^+)^2(3\sigma_g^+)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2$$

NO($C_{\infty v}$ 群)的基态电子组态为

$$(1\sigma^+)^2(2\sigma^+)^2(3\sigma^+)^2(4\sigma^+)^2(1\pi)^4(5\sigma^+)^2(2\pi)^1$$

$\text{H}_2\text{O}(\text{C}_{2v})$ 的基态电子组态为

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_1)^2(3a_1)^2(1b_2)^2$$

$\text{CH}_4(T_d)$ 的基态电子组态为

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1t_2)^6$$

而激发态电子组态则有

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1t_2)^5(2t_2)$$

或

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1t_2)^5(3a_1)^1$$

等。我们把每个亚层都充满的组态称为闭壳层组态，如上例中 H_2O 和 CH_4 的基态，而把有一个以上亚层未充满的组态称为开壳层组态，如 O_2 , NO 的基态组态和 CH_4 的两个激发组态。根据分子的电子组态，可以写出分子的零级近似波函数——由电子占据的分子轨道构成的 Slater 行列式，可称之为分子的无微扰态，如 CH_4 基态的 Slater 行列式波函数为

$$|1a_1\alpha, 1a_1\beta, 2a_1\alpha, 2a_1\beta, 1t_{2x}\alpha, 1t_{2x}\beta, 1t_{2y}\alpha, 1t_{2y}\beta, 1t_{2z}\alpha, 1t_{2z}\beta|$$

显然，由闭壳层组态只能写出一个无微扰态函数，是非简并态，而由开壳层组态则能构成多个无微扰态，故为简并态。象在原子体系中一样，设组态为 $(n_1\lambda_1)^{x_1}(n_2\lambda_2)^{x_2}\cdots(n_k\lambda_k)^{x_k}$ ，则其无微扰态的简并度为

$$w = \prod_k \frac{N_k}{(N_k - x_k)! x_k!}$$

其中 N_k 为 k 壳层全充满时电子的数目。显然，已充满的壳层对于简并度并没有贡献，在计算 w 时可以不考虑。

以上几点从原子体系到分子体系的推广是直截了当的。

2. 分子的多重态和谱项

作为从原子体系向分子体系推广的另一个内容，我们来讨论分子的多重态。在固定核近似下，由 N 个原子组成的共有 n 个电子的分子体系的 Hamilton 量可以写成

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{s=1}^N \frac{Z_s}{r_{is}} + \sum_{i < j}^n \sum_{j=1}^n \frac{1}{r_{ij}} + H_M \quad (13.1-1)$$

这个式子对应于 (11.2-1) 式, 其中 H_M 代表磁相互作用项. 在分子的电子理论中, 重点要考虑的是分子的价层电子, 因为它决定分子的主要化学和物理性质. 内层电子集中在各个原子核的附近, 其状态从该局部来看与自由原子的情况差别很小, 因为在某一原子核附近的势场主要由该核对电子的吸引和在该处的电子排斥决定, 其它处的原子核和电子对这一区域势场的影响只能算一个小的微扰. 对于价层电子来说, 磁相互作用比起电子间的静电排斥来要小得多, 因此可以把静电斥力作为一级微扰而把磁相互作用作为二级微扰处理. 这相当于原子体系中的 LS 偶合, 有时也称为 AS 偶合. 这样, 我们可以把 (13.1-1) 式改写为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \quad (13.1-2)$$

其中

$$\hat{H}_0 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_i V_i(\mathbf{r}_i) \quad (13.1-3)$$

$V_i(\mathbf{r}_i)$ 为第 i 个电子所处的等效势场, 分子轨道 ϕ_i 就是在这一势场下的 Schrödinger 方程的解. 而

$$\hat{H}_1 = \sum_i \left\{ V_i(\mathbf{r}_i) - \sum_{s=1}^N \frac{Z_s}{r_{is}} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \frac{1}{r_{ij}} \right\} \quad (13.1-4)$$

为实际势场与单电子势场之差. 我们选择单电子势场, 使得 \hat{H}_1 极小, 因而可以作为微扰处理.

在 \hat{H}_1 的微扰下, 开壳层组态的简并态将发生分裂. 在 \hat{H}_1 微扰下仍不分裂的一组状态称为分子的谱项 (偶然简并除外). \hat{H}_1 中虽不显含与电子自旋有关的算符, 由于电子的交换作用, 电子自旋取向的不同将影响谱项的能量, 所以分子谱项也具有自旋多重度. 下面说明如何导出分子组态的谱项.

(1) 闭壳层组态的谱项总属于分子所属对称群的恒等表示, 且必为单重态. 例如, H_2O 的基态为 1A_1 .

证明: 设闭壳层组态的波函数为

$$\Psi_0 = |\phi_1\alpha\phi_1\beta\phi_2\alpha\phi_2\beta\cdots\phi_M\alpha\phi_M\beta| \quad (13.1-5)$$

分子轨道是对称群不可约表示的基. 设在对称操作下发生变换

$$\hat{R}\phi_i = \sum_j^f \phi_j T_{ji} \quad (13.1-6)$$

其中 $[T_{ji}]$ 为正交矩阵(一般把分子轨道选为实函数). 由于是闭壳层, ϕ_i 将不能越出 ϕ_1, \cdots, ϕ_f 的范围(对称操作只引起同一组不可约表示基之间的线性变换). 根据行列式的性质, 容易证明(参见十二章习题 2)

$$\hat{R}\Psi_0 = (\det T)^2 \Psi_0 = \Psi_0 \quad (13.1-7)$$

因为正交矩阵的行列式 $\det T = 1$. 再看自旋角动量算符的作用, 因为每个空间轨道中电子成对, 显然有

$$\hat{S}_z \Psi_0 = 0 \quad (13.1-8)$$

而

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_+ \hat{S}_- + \hat{S}_z^2 - \hat{S}_z \quad (13.1-9)$$

$$\hat{S}_- = \sum_i \hat{S}_-(i) \quad (13.1-10)$$

$$\hat{S}_-(i)\phi(i)\alpha(i) = \phi(i)\beta(i) \quad (13.1-11)$$

$$\hat{S}_-(i)\phi(i)\beta(i) = 0 \quad (13.1-12)$$

所以 \hat{S}_- 作用在 Ψ_0 上, 其各项或因 (13.1-12) 式而直接得零, 或因 (13.1-11) 式使行列式有两行相同而为零, 所以有

$$\hat{S}^2 \Psi_0 = 0 \quad (13.1-13)$$

即 Ψ_0 为自旋单重态. 根据以上证明可知, 闭壳层在对称操作下是不变的, 对自旋多重度的贡献为零. 所以在讨论开壳层组态波函数的变换性质时, 已充满的壳层可以不必考虑.

(2) 若开壳层中只有一个电子, 则谱项所属不可约表示就是该开壳层轨道所属不可约表示, 且为二重态. 由 (1) 的证明, 这是显然的. 例如 NO 的基态为 $^2\Pi$. 大部分自由基都属于这种情况.

(3) 考虑一个开壳层中有两个电子的情况. 假定此开壳层有 f 个空间轨道, 共有 $2f$ 个单粒子态, 则共可作出 $\frac{2f(2f-1)}{2}$ 个无微扰态行列式. 根据 Pauli 原理, $M_s = 1$ 和 $M_s = -1$ 的态各有

$\frac{f(f-1)}{2}$ 个,行列式为 $|\phi_i\alpha\phi_j\alpha|$ 或 $|\phi_i\beta\phi_j\beta|$ ($i < j = 2, \dots, f$),

而 $M_s = 0$ 的态有 f^2 个,行列式为 $|\phi_i\alpha\phi_j\beta|$ ($i, j = 1, 2, \dots, f$). 由于对称操作不影响电子的自旋态, 所以 M_s 相等的一组无微扰态张成分子对称群的一个表示空间. 为了将此空间约化, 需知道这些可约表示的特征标. 先看 $M_s = 1$ 的情况. 设 ϕ_i 在 \hat{R} 作用下按

$$\hat{R}\phi_i = \sum_{i'=1}^f \phi_{i'} D_{ii'}^{(1)}(R) \quad (13.1-14)$$

变换, 则

$$\hat{R}|\phi_i\alpha\phi_j\alpha| = \sum_{i'=1}^f \sum_{j'=1}^f |\phi_{i'}\alpha\phi_{j'}\alpha| D_{ii'}^{(1)}(R) D_{jj'}^{(1)}(R) \quad (13.1-15)$$

注意, 上式中若 $i = j, i' = j'$, 则行列式为零, 而当 $i' \neq j'$ 时,

$$|\phi_{j'}\alpha\phi_{i'}\alpha| = -|\phi_{i'}\alpha\phi_{j'}\alpha| \quad (13.1-16)$$

故可简化为

$$\begin{aligned} \hat{R}|\phi_i\alpha\phi_j\alpha| &= \sum_{i' < j'}^f \{D_{ii'}^{(1)}(R) D_{jj'}^{(1)}(R) - D_{ji'}^{(1)}(R) D_{ij'}^{(1)}(R)\} |\phi_{i'}\alpha\phi_{j'}\alpha| \\ &= \sum_{i' < j'}^f \sum_{j'=1}^f \left| \frac{D_{ii'}^{(1)}(R) D_{jj'}^{(1)}(R)}{D_{ji'}^{(1)}(R) D_{ij'}^{(1)}(R)} \right| |\phi_{i'}\alpha\phi_{j'}\alpha| \end{aligned} \quad (13.1-17)$$

所以对应于操作 R 的特征标为

$$\begin{aligned} \chi(R)_{M_s=1} &= \sum_{i < j}^f \sum_{j'=1}^f \left| \frac{D_{ii'}^{(1)}(R) D_{jj'}^{(1)}(R)}{D_{ji'}^{(1)}(R) D_{ij'}^{(1)}(R)} \right| \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f \sum_{j=1}^f [D_{ii}^{(1)}(R) D_{jj}^{(1)}(R) - D_{ji}^{(1)}(R) D_{ij}^{(1)}(R)] \\ &= \frac{1}{2} \{\chi^{(1)}(R)^2 - \chi^{(1)}(R^2)\} \end{aligned} \quad (13.1-18)$$

再看 $M_s = 0$ 的情况

$$\hat{R}|\phi_i\alpha\phi_j\beta| = \sum_{i'=1}^f \sum_{j'=1}^f D_{ii'}^{(1)}(R) D_{jj'}^{(1)}(R) |\phi_{i'}\alpha\phi_{j'}\beta| \quad (13.1-19)$$

其特征标为

$$\chi(R)_{M_S=0} = \sum_{i=1}^f \sum_{j=1}^f D_{ii}^{(s)}(R) D_{jj}^{(s)}(R) = \chi^{(s)}(R)^2 \quad (13.1-20)$$

注意, $M_S = 1$ 的态全部属于 $S = 1$ 的谱项而 $M_S = 0$ 的态来自 $S = 1$ 和 $S = 0$ 两个谱项. 扣除来自 $S = 1$ 的谱项的贡献后, 得到 $S = 0$ 的谱项的态荷载的表示的特征标为

$$\chi(R)_{S=0} = \frac{1}{2} [\chi^{(s)}(R)^2 + \chi^{(s)}(R^2)] \quad (13.1-21)$$

容易看出, (13.1-18) 式是 $D^{(s)} \otimes D^{(s)}$ 的反对称积的特征标而 (13.1-21) 式是 $D^{(s)} \otimes D^{(s)}$ 的对称积的特征标(参看 §8.3-2). 这个结果可以这样来理解, 从空间函数考虑, 同一表示的两组基的乘积集合构成直积空间的一组基, 可以分解为对称积和反对称积两个子空间. 从自旋函数考虑, $S = 1$ 的谱项自旋函数对于交换电子是对称的, 而 $S = 0$ 的谱项为反对称. 但总波函数必须是反对称的, 所以与 $S = 1$ 配合的应为反对称积而与 $S = 0$ 配合的应为对称积. 于是, 我们得知, 当一个属于 $D^{(s)}(G)$ 表示的开壳层中有两个电子时, 由它可导出谱项 ${}^3D^{(s)}(G)$ 和 ${}^1D^{(s)}(G)$, 其中 $D^{(s)}(G)$ 包含在反对称积 $\{D^{(s)} \otimes D^{(s)}\}$ 中而 $D^{(s)}(G)$ 包含在对称积 $[D^{(s)} \otimes D^{(s)}]$ 中. 例如 $D_{\infty h}$ 群分子 O_2 的基态组态为 $(1\pi_g)^2$, 而

$$\{\pi_g \otimes \pi_g\} = \Sigma_g^- \quad (13.1-22)$$

$$[\pi_g \otimes \pi_g] = \Sigma_g^+ \oplus \Delta_g \quad (13.1-23)$$

故由 $(\pi_g)^2$ 组态导出的谱项有 ${}^3\Sigma_g^-$, ${}^1\Sigma_g^+$, ${}^1\Delta_g$. 又如, 对于 T_d 群分子, 由于 $\{E \otimes E\}$ 中包含表示 A_2 而 $[E \otimes E]$ 中包含表示 A_1 和 E , 所以由 e^2 组态导出的谱项有 3A_2 , 1A_1 和 1E .

(4) 考虑一个开壳层中有三个电子的情况. 通过类似的讨论可以得到 $M_S = \frac{3}{2}$ 的 $\frac{f(f-1)(f-2)}{6}$ 个形如 $|\phi_i \alpha \phi_j \alpha \phi_k \alpha|$ ($i < j < k = 3, \dots, f$) 的行列式荷载的表示的特征标为

$$\chi(R)_{M_S=\frac{3}{2}} = \chi(R)_{S=\frac{3}{2}} = \sum_{i < j < k} \begin{vmatrix} D_{ii}^{(s)}(R) & D_{jj}^{(s)}(R) & D_{kk}^{(s)}(R) \\ D_{ji}^{(s)}(R) & D_{jj}^{(s)}(R) & D_{jk}^{(s)}(R) \\ D_{ki}^{(s)}(R) & D_{kj}^{(s)}(R) & D_{kk}^{(s)}(R) \end{vmatrix}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{6} \sum_i^f \sum_j^f \sum_k^f \{ D_{ii}^{(\lambda)}(R) D_{jj}^{(\lambda)}(R) D_{kk}^{(\lambda)}(R) \\
&\quad - [D_{ii}^{(\lambda)}(R) D_{jk}^{(\lambda)}(R) D_{kj}^{(\lambda)}(R) + D_{jj}^{(\lambda)}(R) D_{ij}^{(\lambda)}(R) D_{kk}^{(\lambda)}(R) \\
&\quad + D_{ki}^{(\lambda)}(R) D_{jk}^{(\lambda)}(R) D_{ij}^{(\lambda)}(R)] + [D_{ii}^{(\lambda)}(R) D_{jk}^{(\lambda)}(R) D_{ki}^{(\lambda)}(R) \\
&\quad + D_{ik}^{(\lambda)}(R) D_{jj}^{(\lambda)}(R) D_{kj}^{(\lambda)}(R)] \} \\
&= \frac{1}{6} \{ \chi^{(\lambda)}(R)^3 - 3\chi^{(\lambda)}(R)\chi^{(\lambda)}(R^2) + 2\chi^{(\lambda)}(R^3) \} \quad (13.1-24)
\end{aligned}$$

由 $\frac{1}{2} f(f-1)$ 个 $M_s = \frac{1}{2}$ 的形如 $|\phi_i \alpha \phi_j \alpha \phi_k \beta| (i < j = 2, \dots, f; k = 1, \dots, f)$ 的行列式荷载的表示特征标为

$$\begin{aligned}
\chi(R)_{M_s=\frac{1}{2}} &= \sum_{i < j}^f \sum_{k=1}^f \begin{vmatrix} D_{ii}^{(\lambda)}(R) & D_{ij}^{(\lambda)}(R) \\ D_{ji}^{(\lambda)}(R) & D_{jj}^{(\lambda)}(R) \end{vmatrix} D_{kk}^{(\lambda)}(R) \\
&= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^f \sum_{j=1}^f \sum_{k=1}^f [D_{ii}^{(\lambda)}(R) D_{jj}^{(\lambda)}(R) - D_{ij}^{(\lambda)}(R) D_{ji}^{(\lambda)}(R)] D_{kk}^{(\lambda)}(R) \\
&= \frac{1}{2} \{ \chi^{(\lambda)}(R)^3 - \chi^{(\lambda)}(R)\chi^{(\lambda)}(R^2) \} \quad (13.1-25)
\end{aligned}$$

或

$$\begin{aligned}
\chi(R)_{s=\frac{1}{2}} &= \chi(R)_{M_s=\frac{1}{2}} - \chi(R)_{s=\frac{3}{2}} \\
&= \frac{1}{3} \{ \chi(R)^3 - \chi(R^3) \} \quad (13.1-26)
\end{aligned}$$

根据 (13.1-24) 和 (13.1-26) 式计算出特征标, 即可将可约表示分解, 再配以相应的自旋多重度, 就得出由 $(\lambda)^3$ 组态导出的谱项。例如, 由 O_h 群 $(t_{2g})^3$ 组态导出的谱项有 ${}^4A_{2g}$, 2E_g , ${}^2T_{1g}$, ${}^2T_{2g}$ 。

(5) 互补定理。象原子体系一样, 容易证明在分子多重态理论中也存在互补定理, 开壳层组态 $(\lambda)^p$ 和它的互补组态 $(\lambda)^{P-p}$ (P 为该壳层容纳的最大电子数目) 具有相同的谱项, 且谱项的相对能量值相同。

这样, 有关具有一个开壳层组态的谱项问题就全部解决了, 因为分子对称群的不可约表示最高维数为 3 (除个别情况如属于 T_h 群的硼多面体以外)。

(6) 有两个以上开壳层的组态. 在过渡金属络合物或激发组态中常会碰到这种情况. 处理这种情况的办法如下: 先作出由各个开壳层组态导出的谱项, 然后将不同壳层中的各谱项两两组合, 由点群表示的直积的分解求得各谱项所属的不可约表示, 而由自旋偶合规则求得允许出现的自旋多重度, 两者再配合起来即得出可能存在的谱项. 例如, 对于 $D_{\infty h}$ 分子 O_2 的激发组态 $(\pi_u^3 \pi_g^3)$, 由 π_u^3 导出的谱项为 ${}^3\Pi_u$, 由 π_g^3 导出的谱项为 ${}^3\Pi_g$, 而

$$\Pi_u \otimes \Pi_g = \Sigma_u^+ \oplus \Sigma_u^- \oplus \Delta_u \quad (13.1-27)$$

$$S = 0, 1 \quad (13.1-28)$$

故由 $\pi_u^3 \pi_g^3$ 组态导出的谱项为

$${}^3\Sigma_u^+, {}^3\Sigma_u^-, {}^3\Delta_u, {}^1\Sigma_u^+, {}^1\Sigma_u^-, {}^1\Delta_u$$

又如, 对于苯分子 (D_{6h}) 的 $(e_{1g})^3(e_{2u})^1$ 激发组态, 由

$$(e_{1g})^3 \rightarrow (e_{1g})^1 \rightarrow {}^2E_{1g}, {}^1e_{2u} \rightarrow {}^2E_{2u},$$

得

$${}^2E_{1g} \otimes {}^2E_{2u} = {}^3B_{1u} \oplus {}^3B_{2u} \oplus {}^3E_{1u} \oplus {}^1B_{1u} \oplus {}^1B_{2u} + {}^1E_{1u} \quad (13.1-29)$$

对于甲烷的激发组态 $(1t_2)^5(2t_2)^1$, 由

$$(1t_2)^5 \rightarrow (1t_2)^1 \rightarrow {}^2T_2, (2t_2)^1 \rightarrow {}^2T_2,$$

得

$$\begin{aligned} (1t_2)^5(2t_2)^1 &\rightarrow {}^2T_2 \otimes {}^2T_2 \\ &= {}^1A_1 \oplus {}^1E \oplus {}^1T_1 \oplus {}^1T_2 + {}^3A_1 \oplus {}^3E \oplus {}^3T_1 \oplus {}^3T_2 \end{aligned} \quad (13.1-30)$$

3. 分子谱项的能量和波函数

象在原子体系中一样, 谱项的一级近似波函数取为无微扰态行列式的线性组合, 因此计算分子谱项能量的办法与计算原子谱项能量的办法完全类似. 实际上, 比较 (13.1-1) 和 (11.2-1) 式可知, 只要适当重新定义单电子算符, 则用分子行列式波函数求出的 Hamilton 矩阵元与原子体系的 Hamilton 矩阵元形式上完全一样. 因此, 只要能计算出 Hamilton 算符对于分子轨道的矩阵元, 即易于求得谱项能量, 这里就不详述了.

造分子谱项波函数的办法与造原子谱项波函数的办法也类

似,只不过是用于对称操作的算符代替角动量升降算符,形式上差别稍大一些. 这个问题相当于要将两个或多个表示空间的直积分解为不可约表示子空间. 解决这个问题的标准方法是投影算符方法,在 § 8.2-7 中讨论过了. 因为我们暂不考虑旋-轨耦合,所以可把自旋空间和坐标空间分开处理,即用点群的投影算符造出点群的不可约表示基,而用自旋投影算符作出自旋角动量的本征函数. 这个方法原理上是很清楚的,不过,对于对称性比较高的体系,计算量相当大. 如果只要求造出具体某个体系的波函数,也可用比较简单的办法. 举两个例子.

(1) 由 O_2 的基态组态 $(\pi_x)^2$ 来的各谱项的波函数. 上面已经指出,共有三个谱项 ${}^3\Sigma_g^-$, ${}^1\Sigma_g^+$, ${}^1\Delta_g$. 有 $\omega = \frac{4!}{2!2!} = 6$ 个无微扰态行列式

$$\left. \begin{aligned} D_1 &= |\pi_{g1}\alpha\pi_{g-1}\alpha| & M_L &= 0, & M_S &= 1 \\ D_2 &= |\pi_{g1}\alpha\pi_{g1}\beta| & M_L &= 2, & M_S &= 0 \\ D_3 &= |\pi_{g1}\alpha\pi_{g-1}\beta| & M_L &= 0, & M_S &= 0 \\ D_4 &= |\pi_{g-1}\alpha\pi_{g1}\beta| & M_L &= 0, & M_S &= 0 \\ D_5 &= |\pi_{g-1}\alpha\pi_{g-1}\beta| & M_L &= -2, & M_S &= 0 \\ D_6 &= |\pi_{g1}\beta, \pi_{g-1}\beta| & M_L &= 0, & M_S &= -1 \end{aligned} \right\} \quad (13.1-31)$$

显然, D_2 和 D_5 是 ${}^1\Delta_g$ 的 $M_L = \pm 2$ 的波函数. D_1 和 D_6 是 \hat{S}_z 的 $M_S = \pm 1$ 的本征函数,而根据

$$\hat{I} |\pi_{g1}\alpha\pi_{g-1}\alpha| = |\pi_{g1}\alpha\pi_{g-1}\alpha| \quad (13.1-32)$$

$$\hat{O}_v |\pi_{g1}\alpha\pi_{g-1}\alpha| = -|\pi_{g1}\alpha\pi_{g-1}\alpha| \quad (13.1-33)$$

可知它们属于 ${}^3\Sigma_g^-$. 用 \hat{S}_- 作用在 D_1 上可得 ${}^3\Sigma_g^-$ 的 $M_S = 0$ 的波函数为 $\frac{1}{\sqrt{2}} \{D_3 - D_4\}$. 最后, ${}^1\Sigma_g^+$ 的波函数应有 $M_S = 0$,

$M_L = 0$, 且与 ${}^3\Sigma_g^-$ 的波函数正交, 它只能是 $\frac{1}{\sqrt{2}} \{D_3 + D_4\}$.

(2) 考虑 T_d 群分子的 e^2 组态. 由 e^2 组态能导出 3A_2 , 1A_1 , 1E 三个谱项. 设在 T_d 群中, A_1 , A_2 和 E 表示的基函数在生成元 \hat{S}_i 和 \hat{C}_3 作用下按以下方式变换(参考 § 8.4-3),

不可约表示	基记号	\hat{S}_x	\hat{S}_y
A_1	a_1	1	1
A_2	a_2	-1	1
E	ξ	ξ	$-\frac{1}{2}\xi + \frac{\sqrt{3}}{2}\eta$
	η	$-\eta$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}\xi - \frac{1}{2}\eta$

把两个电子放在 ξ, η 两个分子轨道上, 按 Pauli 原理可以得到六个无微扰态行列式

$$\left. \begin{aligned} D_1 &= |\xi\alpha\xi\beta| & M_s &= 0 \\ D_2 &= |\xi\alpha\eta\alpha| & M_s &= 1 \\ D_3 &= |\xi\alpha\eta\beta| & M_s &= 0 \\ D_4 &= |\eta\alpha\xi\beta| & M_s &= 0 \\ D_5 &= |\xi\beta\eta\beta| & M_s &= -1 \\ D_6 &= |\eta\alpha\eta\beta| & M_s &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (13.1-34)$$

因为只有 M_s 相同的态才能组合, 可知 D_2 和 D_5 属于 3A_2 谱项, 用 \hat{S}_x 和 \hat{C}_3 作用, 证明确实是这样.

$$\hat{S}_x |\xi\alpha\eta\alpha| = -|\xi\alpha\eta\alpha| \quad (13.1-35)$$

$$\begin{aligned} \hat{C}_3 |\xi\alpha\eta\alpha| &= \left| \left(-\frac{1}{2}\xi + \frac{\sqrt{3}}{2}\eta \right) \alpha \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}\xi - \frac{1}{2}\eta \right) \alpha \right| \\ &= \frac{1}{4} |\xi\alpha\eta\alpha| - \frac{3}{4} |\eta\alpha\xi\alpha| = |\xi\alpha\eta\alpha| \end{aligned} \quad (13.1-36)$$

用 \hat{S}_x 作用在 D_2 上, 可以得出 ${}^3A_2, M_s = 0$ 的波函数为

$$\Psi({}^3A_2, M_s = 0) = \frac{1}{\sqrt{2}} (D_3 - D_4) \quad (13.1-37)$$

与之正交的一个基函数是 $D_7 = \frac{1}{\sqrt{2}} (D_3 + D_4)$. 1A_1 和 1E 的波

函数应由 D_1, D_6, D_7 组合而成. 设

$$\Psi({}^1A_1) = C_1 D_1 + C_6 D_6 + C_7 D_7 \quad (13.1-38)$$

用 \hat{S}_x 作用

$$\hat{S}_1 \Psi(^1A_1) = \Psi(^1A_1)$$

$$C_1 D_1 + C_6 D_6 - C_7 D_7 = C_1 D_1 + C_6 D_6 + C_7 D_7 \quad (13.1-39)$$

比较上式两边, 得知 $C_7 = 0$, 用 \hat{C}_3 作用, 得

$$\hat{C}_3 \phi(^1A_1) = \phi(^1A_1)$$

$$\begin{aligned} D_1 \left(\frac{C_1}{4} + \frac{3}{4} C_6 \right) - \frac{\sqrt{3}}{4} D_3 (C_1 - C_6) - \frac{\sqrt{3}}{4} D_4 (C_1 - C_6) \\ + D_6 \left(\frac{3}{4} C_1 + \frac{1}{4} C_6 \right) \\ = C_1 D_1 + C_6 D_6 \end{aligned} \quad (13.1-40)$$

为了使上式成立, 要求 $C_1 = C_6$. 加上归一条件, 可得

$$\Psi(^1A_1) = \frac{1}{\sqrt{2}} (D_1 + D_6) \quad (13.1-41)$$

显然, $D_8 = \frac{1}{\sqrt{2}} (D_6 - D_1)$ 和 D_7 就是 1E 的两个波函数, 用 \hat{S}_1

和 \hat{C}_3 作用在 D_8 和 D_7 上可以证明, D_8 和 D_7 分别象 $|E\xi\rangle$ 和 $|E\eta\rangle$ 一样变换.

§ 13.2 分子轨道的自洽场方程

1. LCAO-MO 近似

确定最优分子轨道的方法和求最优原子轨道的方法类似, 就是把体系总能量表达为分子轨道的泛函, 在保持分子轨道正交归一的条件下变分求极值, 导出分子体系的单电子 Schrödinger 方程; 解之, 得出分子轨道函数和轨道能量. § 12.1 和 § 12.2 中关于 Hartree-Fock 方法的论述同样适用于分子体系.

但是, 原子体系和分子体系的自洽场计算也有不同的地方. 原子有球形对称性, 其 Hartree-Fock 方程可以简化为径向方程, 用数值方法求解, 而分子体系一般不可能做到这点. 对于分子体系, 除了双原子分子以外, 用数值方法求解其 Hartree-Fock 方程, 至少在目前是不切实际的.

为了解决计算上的困难, 我们把分子轨道按某个选定的完全

基函数集合(简称基组)展开,适当选取基组,可以用有限项展开式按一定精确度要求逼近精确的分子轨道,这样,对分子轨道的变分就转化为对展开系数的变分,Hartree-Fock 方程就从一组非线性的积分-微分方程转化为一组数目有限的代数方程——Hartree-Fock-Roothaan 方程^[9]对于原子体系,当然也可以这样做(参见 § 12.4-5),但对于分子体系,实际上非这样做不可]. 这组方程仍然是非线性方程,只能用迭代方法求解,不过比微分方程的求解容易多了. 当然,这种解只是近似的,因为要精确逼近任意函数,必须用无限多项,而我们实际上只能取有限项. 通常把严格满足 Hartree-Fock 方程的解称为 Hartree-Fock 轨道,而把在选定的有限基组下满足 Hartree-Fock-Roothaan 方程的解称为自洽场分子轨道. 自洽场轨道的极限精确值就是 Hartree-Fock 轨道. 目前,除极简单的分子之外,严格的分子 Hartree-Fock 轨道是得不到的. 通常把精确度足够高的自洽场轨道称为近似 Hartree-Fock 轨道 (near Hartree-Fock orbitals).

基组的选择是任意的,总的原则是“提高效率”,即要求基函数的数目尽可能小,而逼近精确度尽可能地高. 人们最早想到的是将基组选为组成分子的原子轨道集合. 将分子轨道表达为原子轨道线性组合的方法称为 LCAO-MO 方法. 这种选择是很合理的,因为根据实验知道,当原子组成分子时,它的内层电子分布变化很小,而只有价电子层变化较大. 用 LCAO 方法,能够只用很小的基组就把分子轨道的特征表达出来,这是用别的基组办不到的. 另外, LCAO 方法还能把分子的性质和原子的性质联系起来,对于寻找化学现象的规律是很有帮助的. 不过,从计算量子化学的角度看,用精确的原子轨道集合作基组也并不是最有效的,因为分子轨道毕竟不是原子轨道的简单叠加. 由原子形成分子时,电荷分布有较大的变化,对于价电子层更是这样. 所以,基组也不一定要和原子轨道集合发生联系,只要效率高,选择其它形式的基组也是完全允许的.

2. 闭壳层组态的 Hartree-Fock-Roothaan 方程

显然, Hartree-Fock-Roothaan 方程就是 Hartree-Fock 方程在某种函数空间中的矩阵表示. 所以, 只要把 Hartree-Fock 方程中的算符和分子轨道用矩阵表示出来, 就得到 Hartree-Fock-Roothaan 方程了. 下面导出它的具体形式, 首先考虑闭壳层组态的情况.

设分子有 N 个原子核和 n 个电子. 根据限制性 Hartree-Fock 方法的假定, 每个空间轨道可以容纳两个自旋取向不同的电子. 记空间轨道为 $\{\phi_i\} (i = 1, 2, \dots, \frac{n}{2})$, 则可写出行列式波函数为

$$\Psi_0 = |\phi_1\alpha(1)\phi_1\beta(2)\cdots\phi_{\frac{n}{2}}\alpha(n-1)\phi_{\frac{n}{2}}\beta(n)| \quad (13.2-1)$$

根据 (13.1-1) 式(略去磁相互作用项 \hat{H}_m), 定义单电子算符为

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{s=1}^N \frac{Z_s}{r_{is}} \quad (13.2-2)$$

双电子算符为

$$\hat{g}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}} \quad (13.2-3)$$

其中 Z_s 为第 s 个原子核的电荷, r_{is} 为电子 i 至核 s 之间的距离, r_{ij} 为电子 i 与 j 之间的距离. 根据计算行列式波函数矩阵元的规则, 可得到与原子体系完全类似的能量表达式.

$$E = 2 \sum_i f_i + \sum_i^{\frac{n}{2}} \sum_j^{\frac{n}{2}} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (13.2-4)$$

式中

$$\begin{aligned} f_i &= \langle \phi_i | \hat{h}_i | \phi_i \rangle \\ J_{ii} = J_{ii} &= \langle \phi_i | \hat{J}_i | \phi_i \rangle = \langle \phi_i \phi_i | \hat{g}_{ii} | \phi_i \phi_i \rangle \\ K_{ij} = K_{ji} &= \langle \phi_i | \hat{K}_j | \phi_i \rangle = \langle \phi_i \phi_j | \hat{g}_{ji} | \phi_j \phi_i \rangle \end{aligned} \quad (13.2-5)$$

设分子轨道用基函数(通常取实函数)展开为

$$\phi_i = \sum_{\mu}^m c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (13.2-6)$$

则

$$f_i = \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{\mu i}^* c_{\nu i} h_{\mu\nu} \quad (13.2-7)$$

$$J_{ij} = \sum_{\mu} \sum_{\lambda} \sum_{\nu} \sum_{\sigma} c_{\mu i}^* c_{\lambda j}^* c_{\nu i} c_{\sigma j} (\mu\nu | \lambda\sigma) \quad (13.2-8)$$

$$K_{ij} = \sum_{\mu} \sum_{\lambda} \sum_{\nu} \sum_{\sigma} c_{\mu i}^* c_{\lambda j}^* c_{\nu i} c_{\sigma j} (\mu\sigma | \lambda\nu) \quad (13.2-9)$$

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \sum_{\mu\nu} c_{\mu i}^* c_{\nu j} S_{\mu\nu} \quad (13.2-10)$$

其中

$$h_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}(1) \hat{h}(1) \chi_{\nu}(1) d\tau_1 \quad (13.2-11)$$

$$(\mu\nu | \lambda\sigma) = \iint \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1) g_{12} \chi_{\lambda}(2) \chi_{\sigma}(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (13.2-12)$$

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_{\mu}(1) \chi_{\nu}(1) d\tau_1 \quad (13.2-13)$$

(13.2-4) 式变成

$$E = 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_i c_{\mu i}^* c_{\nu i} h_{\mu\nu} + \sum_{\mu} \sum_{\lambda} \sum_{\nu} \sum_{\sigma} \sum_i \sum_j c_{\mu i}^* c_{\nu i} c_{\lambda j}^* c_{\sigma j} \times [2(\mu\nu | \lambda\sigma) - (\mu\sigma | \lambda\nu)] \quad (13.2-14)$$

为了求系数 $c_{\mu i}$ 在满足 $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$ 条件下的最优值, 需对泛函

$$W = E - 2 \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} \langle \phi_i | \phi_j \rangle$$

变分求极值, 假定基组已经固定, 则由

$$\delta \phi_i = \sum_{\mu} \delta c_{\mu i} \chi_{\mu}$$

得

$$\begin{aligned} \delta W &= \delta E - 2 \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} \delta \langle \phi_i | \phi_j \rangle \\ &= 2 \sum_i \sum_{\mu} \sum_{\nu} \delta c_{\mu i}^* c_{\nu i} h_{\mu\nu} + \sum_i \sum_j \sum_{\mu} \sum_{\lambda} \sum_{\nu} \sum_{\sigma} (\delta c_{\mu i}^* c_{\lambda j}^* c_{\nu i} c_{\sigma j} \\ &\quad + c_{\mu i}^* \delta c_{\lambda j}^* c_{\nu i} c_{\sigma j}) [2(\mu\nu | \lambda\sigma) - (\mu\sigma | \lambda\nu)] \\ &= 2 \sum_i \sum_j \sum_{\mu} \sum_{\nu} \epsilon_{ji} \delta c_{\mu i}^* c_{\nu j} S_{\mu\nu} + \text{复共轭} = 0 \end{aligned} \quad (13.2-15)$$

因为 $\delta c_{\mu i}^*$ 是任意的, 故得

$$\begin{aligned} \sum_{\nu} \{ c_{\nu i} h_{\mu \nu} + \sum_j \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} c_{\lambda i}^* c_{\nu i} c_{\sigma j} [2(\mu \nu | \lambda \sigma) - (\mu \sigma | \lambda \nu)] \} \\ = \sum_j e_{ji} \sum_{\nu} c_{\nu j} S_{\mu \nu} \end{aligned} \quad (13.2-16)$$

容易证明, $[e_{ji}]$ 是 Hermite 矩阵, 可以通过适当酉变换使它的非对角元为零, 于是得

$$\sum_{\nu} (F_{\mu \nu} - e_i S_{\mu \nu}) c_{\nu i} = 0 \quad (\mu = 1, \dots, m; i = 1, \dots, m) \quad (13.2-17)$$

(13.2-17) 式称为 Hartree-Fock-Roothaan (HFR) 方程, 其中

$$F_{\mu \nu} = h_{\mu \nu} + G_{\mu \nu} \quad (13.2-18)$$

$$\begin{aligned} G_{\mu \nu} &= \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} \left(\sum_j c_{\sigma j} c_{\lambda j}^* \right) [2(\mu \nu | \lambda \sigma) - (\mu \sigma | \lambda \nu)] \\ &= \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} [2(\mu \nu | \lambda \sigma) - (\mu \sigma | \lambda \nu)] P_{\sigma \lambda} \end{aligned} \quad (13.2-19)$$

$$P_{\sigma \lambda} = \sum_j c_{\sigma j} c_{\lambda j}^* \quad (13.2-20)$$

我们可以把以上结果用矩阵的形式表达:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}\mathbf{c} &= \mathbf{S}\mathbf{c}\epsilon \\ \mathbf{F} &= \mathbf{h} + \mathbf{G} \end{aligned} \quad (13.2-21)$$

通常把 \mathbf{F} , \mathbf{h} 和 \mathbf{G} 矩阵分别称为 Fock 矩阵、Hamilton 矩阵和电子排斥矩阵, 矩阵元分别由 (13.2-18), (13.2-11) 和 (13.2-19) 式给出. 矩阵 $\mathbf{P} \equiv [P_{\sigma \lambda}]$ 称为密度矩阵, $\mathbf{S} \equiv [S_{\mu \nu}]$ 称为重叠矩阵. (13.2-21) 形式上是一个广义的本征方程, $\epsilon \equiv [e_i \delta_{ij}]$ 是 \mathbf{F} 的广义本征值矩阵, \mathbf{c} 是相应的本征矢矩阵. 解广义本征方程 (13.2-21) 相当于要寻找一个变换矩阵 \mathbf{c} , 它同时将 \mathbf{S} 矩阵变为单位矩阵 \mathbf{I} , 将 \mathbf{F} 矩阵变为对角矩阵 ϵ , 即

$$\begin{aligned} \mathbf{c}^H \mathbf{S} \mathbf{c} &= \mathbf{I} \\ \mathbf{c}^H \mathbf{F} \mathbf{c} &= \epsilon \end{aligned} \quad (13.2-22)$$

对角矩阵 ϵ 的矩阵元就是需求的本征值——分子轨道能级, 而变

换矩阵 \mathbf{c} 的每一列就是一个分子轨道的组合系数。

为了便于寻找矩阵 \mathbf{c} ，我们需先将 (13.2-21) 变为标准本征方程，这相当于将基组正交化。作变换

$$\mathbf{x}^r = \mathbf{X} \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} \quad (13.2-23)$$

式中 \mathbf{x}^r 和 \mathbf{X} 为基组行矩阵， $\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}$ 为 \mathbf{S}^{-1} 的平方根矩阵（参考 § 1.3-12）

$$(\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}})^T \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} = \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} (\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}})^T = \mathbf{S}^{-1} \quad (13.2-24)$$

则 \mathbf{x}^r 是正交归一基组

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{x}_\mu^r | \mathbf{x}_\nu^r \rangle &= \left\langle \sum_\lambda \chi_\lambda (\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}})^T_{\mu\lambda} \middle| \sum_\sigma \chi_\sigma (\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}})_{\sigma\nu} \right\rangle \\ &= \sum_\lambda \sum_\sigma (\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}})^T_{\mu\lambda} \mathbf{S}_{\lambda\sigma} (\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}})_{\sigma\nu} \\ &= [(\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}})^T \mathbf{S} \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}]_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} \end{aligned} \quad (13.2-25)$$

若 $\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} = (\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}})^T$ ，变换 (13.2-23) 式就是 Löwdin 的对称正交化^[10]。用 $\{\mathbf{x}_\mu^r\}$ 为基组，展开式 (13.2-6) 式中的系数矩阵和 Fock 矩阵相应地变为

$$\mathbf{c}^r = \mathbf{S}^{\frac{1}{2}} \mathbf{c} \quad (13.2-26)$$

$$\mathbf{F}^r = (\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}})^T \mathbf{F} \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} \quad (13.2-27)$$

(13.2-21) 式变为标准本征方程

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^r \mathbf{c}^r &= (\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}})^T \mathbf{F} \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{S}^{\frac{1}{2}} \mathbf{c} \\ &= (\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}})^T \mathbf{F} \mathbf{c} = (\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}})^T \mathbf{S} \mathbf{c} \boldsymbol{\epsilon} \\ &= \mathbf{S}^{\frac{1}{2}} \mathbf{c} \boldsymbol{\epsilon} = \mathbf{c}^r \boldsymbol{\epsilon} \end{aligned} \quad (13.2-28)$$

解方程 (13.2-28) 相当于对基组 $\{\mathbf{x}_\mu^r\}$ 作酉变换，使 \mathbf{F}^r 对角化（参考 §1.6），即

$$\begin{aligned} (\mathbf{c}^r)^H \mathbf{c}^r &= \mathbf{I} \\ (\mathbf{c}^r)^H \mathbf{F} \mathbf{c}^r &= \boldsymbol{\epsilon} \end{aligned} \quad (13.2-29)$$

求得 \mathbf{c}^r 后，按 (13.2-26a) 式可求得矩阵 \mathbf{c}

$$\mathbf{c} = \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{c}^r \quad (13.2-26a)$$

当然，方程 (13.2-28) 只在形式上是本征方程。实际上，因为 Fock 矩阵本身是分子轨道组合系数 $\{c_{\mu i}\}$ 的二次函数，它是关于

$\{c_{\mu i}\}$ 的三次方程, 目前只能用迭代方法求近似解. 求得本征值 ϵ 和本征矢 \mathbf{c} 后, 即可计算体系的电子总能量 E

$$\begin{aligned} E &= 2\text{tr}(\mathbf{P}\mathbf{h}) + \text{tr}(\mathbf{P}\mathbf{G}) \\ &= 2\text{tr} \left[\mathbf{P} \left(\mathbf{h} + \frac{1}{2} \mathbf{G} \right) \right] \\ &= \text{tr}[\mathbf{P}(\mathbf{h} + \mathbf{F})] \end{aligned} \quad (13.2-30)$$

因为 $\mathbf{F} = \mathbf{h} + \mathbf{G}$, 由 (13.2-22) 和 (13.2-20) 式可得

$$\begin{aligned} \sum_i^k (\mathbf{c}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{c})_{ii} &= \sum_i^k \epsilon_i \\ \sum_i^k \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{i\mu}^* F_{\mu\nu} c_{\nu i} &= \sum_i^k \epsilon_i \\ \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\nu\mu} F_{\mu\nu} &= \sum_i^k \epsilon_i \end{aligned}$$

或

$$\text{tr}(\mathbf{P}\mathbf{F}) = \text{tr}\epsilon \quad (13.2-31)$$

对 ϵ 的求迹只计及占据轨道, 于是电子总能量又可通过轨道能量表示为

$$\begin{aligned} E &= \sum_{i=1}^k \epsilon_i + \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\nu\mu} h_{\mu\nu} \\ &= 2 \sum_{i=1}^k \epsilon_i - \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\nu\mu} G_{\mu\nu} \end{aligned} \quad (13.2-32)$$

或

$$\begin{aligned} E &= \text{tr}\epsilon + \text{tr}(\mathbf{P}\mathbf{h}) \\ &= 2\text{tr}\epsilon - \text{tr}(\mathbf{P}\mathbf{G}) \end{aligned} \quad (13.2-33)$$

(13.2-32) 式表明, 电子的总能量并不等于电子的轨道能量之和, 而是要减去电子的排斥能 $\sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\nu\mu} G_{\mu\nu}$. 这是因为在计算每个电子的轨道能量时都考虑到其它电子的排斥作用, 在全部电子轨道能量之和, 每对电子的排斥作用能就被计算了两次. 所以计算体系电子的总能量时应该从轨道能量之和减去多计算了的电

子排斥能。

3. 开壳层组态的限制的 Hartree-Fock-Roothaan 方程

下面推导开壳层组态的限制的 Hartree-Fock-Roothaan 方程^[11]。设 N 个原子的分子有 n 个电子，其中有 $2p$ 个填充在闭壳层轨道 $\{\phi_i\}(i=1, \dots, p)$ 中，有 $n-2p$ 个填充在开壳层轨道 $\{\phi_i\}(i=p+1, \dots, p+q)$ 中，可以证明，在很多情况下，分子谱项能量可以表示为(参考 (12.2-5) 式)

$$\begin{aligned} E = & 2 \sum_k f_k + \sum_k^p \sum_l^p (2J_{kl} - K_{kl}) \\ & + \gamma \left[2 \sum_m f_m + \gamma \sum_m \sum_n (2aJ_{mn} - bK_{mn}) \right. \\ & \left. + 2 \sum_k \sum_m (2J_{km} - K_{km}) \right] \end{aligned} \quad (13.2-34)$$

这里用 i, j 标记一般分子轨道，用 $k, l (=1, \dots, p)$ 标记闭壳层轨道，而用 $m, n (=p+1, \dots, p+q)$ 标记开壳层轨道。 a, b 为与谱项有关的常数，而 $\gamma = \frac{n-2p}{2q}$ ，是开壳层的电子占据分数， $0 \leq \gamma \leq 1$ 。将 ϕ_i 的展开式代入，得

$$\begin{aligned} E = & 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\nu\mu}^c h_{\mu\nu} + \sum_{\mu\nu} \sum_{\lambda\sigma} P_{\nu\mu}^c P_{\sigma\lambda}^c [2(\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\sigma|\lambda\nu)] \\ & + \gamma \left\{ 2 \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\nu\mu}^c h_{\mu\nu} + \gamma \sum_{\mu\nu} \sum_{\lambda\sigma} P_{\nu\mu}^c P_{\sigma\lambda}^c [2a(\mu\nu|\lambda\sigma) \right. \\ & \left. - b(\mu\sigma|\lambda\nu)] + 2 \sum_{\mu\nu} \sum_{\lambda\sigma} P_{\nu\mu}^c P_{\sigma\lambda}^c [2(\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\sigma|\lambda\nu)] \right\} \end{aligned} \quad (13.2-35)$$

其中

$$P_{\nu\mu}^c = \sum_{k=1}^p c_{\nu k} c_{\mu k}^* \quad (13.2-36)$$

$$P_{\nu\mu}^c = \sum_{m=p+1}^{p+q} c_{\nu m} c_{\mu m}^* \quad (13.2-37)$$

分别为闭壳层和开壳层的密度矩阵元。对泛函

$$W = E - \sum_{i=1} \sum_{j=1} \sum_{\mu} \sum_{\nu} 2s_{ji} c_{\mu i}^* c_{\nu j} S_{\mu\nu}$$

变分,即得到开壳层组态的限制的 Hartree-Fock-Roothaan 方程

$$\mathbf{F}^c \mathbf{c}_k = \sum_j \mathbf{S} \mathbf{c}_j s_{jk} \quad (13.2-38)$$

$$\gamma \mathbf{F}^o \mathbf{c}_m = \sum_j \mathbf{S} \mathbf{c}_j s_{jm} \quad (13.2-39)$$

其中

$$\mathbf{F}^c = \mathbf{h} + \sum_k (2\mathbf{J}_k - \mathbf{K}_k) + \gamma \sum_m (2\mathbf{J}_m - \mathbf{K}_m) \quad (13.2-40)$$

$$\mathbf{F}^o = \mathbf{h} + \sum_k (2\mathbf{J}_k - \mathbf{K}_k) + 2a\gamma \sum_m \mathbf{J}_m - b\gamma \sum_m \mathbf{K}_m \quad (13.2-41)$$

\mathbf{c}_k 和 \mathbf{c}_m 分别表示闭壳层和开壳层分子轨道的系数矩阵, \mathbf{h} 为 Hamilton 矩阵, \mathbf{J}_j 和 \mathbf{K}_j 分别为 Coulomb 算符和交换算符的矩阵表示

$$(\mathbf{J}_j)_{\mu\nu} = \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} c_{\lambda j}^* c_{\sigma j} (\mu\nu | \lambda\sigma) \quad (13.2-42)$$

$$(\mathbf{K}_j)_{\mu\nu} = \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} c_{\lambda j}^* c_{\sigma j} (\mu\sigma | \lambda\nu)$$

为了消去非对角元 $s_{ij} (i \neq j)$, 采用与 §12.2 类似的方法。对闭壳层和开壳层分别进行酉变换以消去各自内部的非对角元 $s_{kl} (k \neq l)$ 和 $s_{mn} (m \neq n)$ 。但闭壳层与开壳层之间的非对角元 s_{km} 是消不掉的。为了得到形式上的本征值方程, Roothaan 提出了以下的处理办法。利用正交关系

$$\sum_{\mu\nu} c_{\mu i}^* c_{\nu j} S_{\mu\nu} = \delta_{ij} \quad (13.2-43)$$

可得

$$s_{mk} = \mathbf{c}_m^H \mathbf{F}^c \mathbf{c}_k = \mathbf{c}_m^H \gamma \mathbf{F}^o \mathbf{c}_k = \mathbf{c}_m^H \mathbf{F}^A \mathbf{c}_k \quad (13.2-44)$$

其中

$$\mathbf{F}^A = x\mathbf{F}^c + (1-x)\gamma\mathbf{F}^o \quad (13.2-45)$$

于是 (13.2-38) 式变成

$$\begin{aligned}\mathbf{F}^c \mathbf{c}_k &= \mathbf{S} \mathbf{c}_k \epsilon_k + \sum_m \mathbf{S} \mathbf{c}_m \mathbf{c}_m^H \mathbf{F}^A \mathbf{c}_k \\ &= \mathbf{S} \mathbf{c}_k \epsilon_k + \sum_m (\mathbf{S} \mathbf{c}_m \mathbf{c}_m^H \mathbf{F}^A \mathbf{c}_k + \mathbf{F}^A \mathbf{c}_m \mathbf{c}_m^H \mathbf{S} \mathbf{c}_k) \\ &= \mathbf{S} \mathbf{c}_k \epsilon_k + (\mathbf{S} \mathbf{P}^o \mathbf{F}^A + \mathbf{F}^A \mathbf{P}^o \mathbf{S}) \mathbf{c}_k\end{aligned}\quad (13.2-46)$$

或

$$\mathbf{H}^c \mathbf{c}_k = \mathbf{S} \mathbf{c}_k \epsilon_k \quad (13.2-47)$$

其中

$$\mathbf{H}^c = \mathbf{F}^c - (\mathbf{S} \mathbf{P}^o \mathbf{F}^A + \mathbf{F}^A \mathbf{P}^o \mathbf{S}) \quad (13.2-48)$$

同样, 由 (13.2-39) 式得

$$\mathbf{H}^o \mathbf{c}_m = \mathbf{S} \mathbf{c}_m \eta_m \quad (13.2-49)$$

其中

$$\begin{aligned}\mathbf{H}^o &= \mathbf{F}^o - \frac{1}{\gamma} (\mathbf{S} \mathbf{P}^o \mathbf{F}^A + \mathbf{F}^A \mathbf{P}^o \mathbf{S}) \\ \eta_m &= \frac{1}{\gamma} \epsilon_m\end{aligned}\quad (13.2-50)$$

若取 $x = -\gamma/(1-\gamma)$, 则 \mathbf{F}^A 中只剩下来自开壳层轨道的 Coulomb 项与交换项, 有效 Hamilton 简化为

$$\mathbf{H}^c = \mathbf{h} + 2\mathbf{J}^c - \mathbf{K}^c + 2\mathbf{J}^o - \mathbf{K}^o + 2\alpha\mathbf{L}^o - \beta\mathbf{M}^o \quad (13.2-51)$$

$$\mathbf{H}^o = \mathbf{h} + 2\mathbf{J}^c - \mathbf{K}^c + 2a\mathbf{J}^o - b\mathbf{K}^o + 2a\mathbf{L}^c - \beta\mathbf{M}^c \quad (13.2-52)$$

其中

$$\begin{aligned}\mathbf{J}^c &= \sum_k \mathbf{J}_k, \quad \mathbf{K}^c = \sum_k \mathbf{K}_k, \quad \mathbf{J}^o = \gamma \sum_m \mathbf{J}_m, \quad \mathbf{K}^o = \gamma \sum_m \mathbf{K}_m \\ \mathbf{L}^c &= \mathbf{S} \mathbf{P}^c \mathbf{J}^o + \mathbf{J}^o \mathbf{P}^c \mathbf{S}, \quad \mathbf{M}^c = \mathbf{S} \mathbf{P}^c \mathbf{K}^o + \mathbf{K}^o \mathbf{P}^c \mathbf{S}, \\ \mathbf{L}^o &= \gamma (\mathbf{S} \mathbf{P}^o \mathbf{J}^o + \mathbf{J}^o \mathbf{P}^o \mathbf{S}), \quad \mathbf{M}^o = \gamma (\mathbf{S} \mathbf{P}^o \mathbf{K}^o + \mathbf{K}^o \mathbf{P}^o \mathbf{S}) \\ \alpha &= \frac{1-a}{1-\gamma} \quad \beta = \frac{1-b}{1-\gamma}\end{aligned}\quad (13.2-53)$$

方程 (13.2-47) 或 (13.2-48) 形式上也是广义的本征方程, 求解时 also 需先化为标准本征方程. 与闭壳层组态的情况类似, 可求得的总电子能量与分子轨道能级的关系为

$$\begin{aligned}
E &= \sum_k (f_k + \epsilon_k) + \gamma \sum_m (f_m + \eta_m) \\
&= \sum_{\sigma, \lambda} P_{\sigma\lambda}^c h_{\lambda\sigma} + \sum_{\sigma, \lambda} \gamma P_{\sigma\lambda}^o h_{\lambda\sigma} + \sum_k \epsilon_k + \sum_m \epsilon_m \quad (13.2-54)
\end{aligned}$$

或

$$E = \text{tr}[(\mathbf{P}^c + \gamma \mathbf{P}^o) \mathbf{h}] + \text{tr}(\boldsymbol{\epsilon}_k + \boldsymbol{\epsilon}_m) \quad (13.2-55)$$

以上推导也适用于由组态平均能量导出 Hartree-Fock-Roothaan 方程。实际上,若开壳层有 q 个轨道,容纳 $n - 2p$ 个电子,则容易证明,组态平均能量为

$$\begin{aligned}
E_{av} &= 2 \sum_k f_k + \sum_k \sum_l (2J_{kl} - K_{kl}) \\
&\quad + \frac{n-2p}{2q} \left[2 \sum_m f_m + \frac{n-2p-1}{2q-1} \sum_m \sum_m (2J_{mm} - K_{mm}) \right] \\
&\quad + \frac{n-2p}{q} \left[\sum_k \sum_m (2J_{km} - K_{km}) \right] \quad (13.2-56)
\end{aligned}$$

取 $\gamma = \frac{n-2p}{2q}$, $a = b = \frac{2q}{n-2p} \cdot \frac{n-2p-1}{2q-1}$, 则 (13.2-56) 式就与 (13.2-34) 式完全一样了。

4. 非限制的 Hartree-Fock-Roothaan 方程

这里只讨论单行列式自旋非限制的 Roothaan 方程 (UHFR) 的推导。设体系有 u 个 α 电子和 v 个 β 电子 ($u > v$), 行列式波函数为

$$\Psi = |\phi_1^a(1) \cdots \phi_u^a(u) \phi_1^b(u+1) \cdots \phi_v^b(u+v)| \quad (13.2-57)$$

其中 ϕ_1^a 不一定等于 ϕ_1^b , 余类推。容易求得体系的总能量

$$E = \sum_{i=1}^{u+v} f_i + \frac{1}{2} \left(\sum_i^{u+v} \sum_j^{u+v} J_{ij} - \sum_i^u \sum_j^u K_{ij}^a - \sum_i^v \sum_j^v K_{ij}^b \right) \quad (13.2-58)$$

这里求和 \sum_i^u 和 \sum_i^v 分别遍及 α 和 β 轨道,而

$$K_{ij}^a = \int \phi_i^{a*}(1) \phi_j^{a*}(2) \hat{g}_{12} \phi_i^a(1) \phi_j^a(2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (13.2-59)$$

K_{ii}^{β} 与此类似。将分子轨道用基函数展开

$$\begin{aligned}\phi_i^{\alpha} &= \sum_{\mu} c_{\mu i}^{\alpha} \chi_{\mu} \\ \phi_i^{\beta} &= \sum_{\mu} c_{\mu i}^{\beta} \chi_{\mu}\end{aligned}\quad (13.2-60)$$

代入 (13.2-58) 式, 并定义

$$\begin{aligned}P_{\nu\mu}^{\alpha} &= \sum_{i=1}^n c_{\nu i}^{\alpha} c_{\mu i}^{\alpha*} & P_{\nu\mu}^{\beta} &= \sum_{i=1}^n c_{\nu i}^{\beta} c_{\mu i}^{\beta*} \\ P_{\nu\mu}^i &= P_{\nu\mu}^{\alpha} + P_{\nu\mu}^{\beta}\end{aligned}\quad (13.2-61)$$

则有

$$\begin{aligned}E &= \sum_{\mu\nu} P_{\nu\mu}^i h_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \sum_{\lambda\sigma} [P_{\nu\mu}^i P_{\sigma\lambda}^i (\mu\nu | \lambda\sigma) \\ &\quad - (P_{\nu\mu}^{\alpha} P_{\sigma\lambda}^{\alpha} + P_{\nu\mu}^{\beta} P_{\sigma\lambda}^{\beta}) (\mu\sigma | \lambda\nu)] \\ &= \text{tr}(\mathbf{P}^i \mathbf{h}) + \frac{1}{2} \text{tr}(\mathbf{P}^{\alpha} \mathbf{G}^{\alpha}) + \text{tr}(\mathbf{P}^{\beta} \mathbf{h}) \\ &\quad + \frac{1}{2} \text{tr}(\mathbf{P}^{\beta} \mathbf{G}^{\beta})\end{aligned}\quad (13.2-62)$$

其中

$$\begin{aligned}G_{\mu\nu}^{\alpha} &= \sum_{\sigma\lambda} [P_{\sigma\lambda}^i (\mu\nu | \lambda\sigma) - P_{\sigma\lambda}^{\alpha} (\mu\sigma | \lambda\nu)] \\ G_{\mu\nu}^{\beta} &= \sum_{\sigma\lambda} [P_{\sigma\lambda}^i (\mu\nu | \lambda\sigma) - P_{\sigma\lambda}^{\beta} (\mu\sigma | \lambda\nu)]\end{aligned}\quad (13.2-63)$$

在保持 α, β 两组轨道各自正交归一的条件下, 通过对 α, β 轨道的独立变分, 得到

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu}^{\alpha} - \delta_{\mu}^{\alpha} S_{\mu\nu}) c_{\nu i}^{\alpha} = 0 \quad (13.2-64)$$

$$\sum_{\nu} (F_{\mu\nu}^{\beta} - \delta_{\mu}^{\beta} S_{\mu\nu}) c_{\nu i}^{\beta} = 0 \quad (13.2-65)$$

其中

$$\begin{aligned}F_{\mu\nu}^{\alpha} &= h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} [P_{\sigma\lambda}^i (\mu\nu | \lambda\sigma) - P_{\sigma\lambda}^{\alpha} (\mu\sigma | \lambda\nu)] = h_{\mu\nu} + G_{\mu\nu}^{\alpha} \\ F_{\mu\nu}^{\beta} &= h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} [P_{\sigma\lambda}^i (\mu\nu | \lambda\sigma) - P_{\sigma\lambda}^{\beta} (\mu\sigma | \lambda\nu)] = h_{\mu\nu} + G_{\mu\nu}^{\beta}\end{aligned}\quad (13.2-66)$$

写成矩阵的形式

$$\mathbf{F}^a \mathbf{c}^a = \mathbf{S} \mathbf{c}^a \epsilon^a \quad (13.2-67)$$

$$\mathbf{F}^b \mathbf{c}^b = \mathbf{S} \mathbf{c}^b \epsilon^b \quad (13.2-68)$$

$$\mathbf{F}^a = \mathbf{h} + \mathbf{G}^a \quad \mathbf{F}^b = \mathbf{h} + \mathbf{G}^b \quad (13.2-69)$$

其中 \mathbf{h} , \mathbf{G}^a , \mathbf{G}^b 的矩阵元分别为 $h_{\mu\nu}$, $G_{\mu\nu}^a$, $G_{\mu\nu}^b$. 显然, (13.2-67) 和 (13.2-68) 式是互相耦合的, 因为它们都与 $P'_{\nu\mu}$ 有关系. 所以对 a 和 b 轨道的求解要联合进行, 直到两组轨道都得到自洽解为止. 电子总能量和轨道能量的关系式与闭壳组态的 (13.2-33) 式很类似

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} \left(\sum_{\nu\mu} P'_{\nu\mu} h_{\mu\nu} + \sum_i \epsilon_i^a + \sum_i \epsilon_i^b \right) \\ &= \frac{1}{2} (\text{tr}(\mathbf{P}'\mathbf{h}) + \text{tr}\epsilon^a + \text{tr}\epsilon^b) \end{aligned} \quad (13.2-70)$$

对 ϵ^a 和 ϵ^b 的求迹只计及占据轨道.

5. 自旋态的纯化

自旋非限制的 Hartree-Fock 方法的优点是求得的自旋密度分布

$$\begin{aligned} \rho'(\mathbf{r}) &= \rho^a(\mathbf{r}) - \rho^b(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mu\nu} (P_{\nu\mu}^a - P_{\nu\mu}^b) \chi_\mu(\mathbf{r}) \chi_\nu(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (13.2-71)$$

比较符合实际, 可以说明自旋极化现象. 例如, 在原子体系中, 即使未充满壳层的 $l \neq 0$, 处于这一壳层的电子在原子核处的密度恒为零, 但原子核处的自旋密度却不是零, 而按照限制的 Hartree-Fock 方法, 这是不可能的.

但是, 自旋不限制的 Slater 行列式一般不是自旋角动量算符 $\hat{\mathbf{S}}^2$ 的本征函数^[22]. 对于单行列式波函数, 根据自旋角动量算符的性质, $\langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle$ 可表示为

$$\hat{\mathbf{S}}^2 = S'(S' + 1) + \nu + \sum_{i_1}^{\alpha} \sum_{i_1}^{\beta} \hat{\mathbf{P}}_{i_1 i_1} \quad (13.2-72)$$

其中 $S' = \frac{1}{2}(u - v)$, $\mathbf{P}_{i_1 i_2}^z$ 的作用是交换第 i_1 个 α 自旋轨道与第 i_2 个 β 自旋轨道. 设 Ψ_{UHF} 为单行列式波函数, 其分子轨道 ϕ_i^z 展开为 ($\eta = \alpha, \beta$; $\{\chi_\nu^z\}$ 为正交归一基组)

$$\phi_i^z = \sum_\nu c_{\nu i}^z \chi_\nu^z$$

则有

$$\begin{aligned} \langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle_{\text{UHF}} &= \langle \Psi_{\text{UHF}} | \hat{\mathbf{S}}^2 | \Psi_{\text{UHF}} \rangle \\ &= S'(S' + 1) + u - \text{tr}(\mathbf{P}^\alpha \mathbf{P}^\beta) \quad (13.2-73) \end{aligned}$$

若波函数为纯的 $S = S'$ 自旋态, 则应有 $\langle \mathbf{S}^2 \rangle = S'(S' + 1)$. 因 $u \geq \text{tr}(\mathbf{P}^\alpha \mathbf{P}^\beta)$, 故 $\langle \mathbf{S}^2 \rangle_{\text{UHF}} \geq S'(S' + 1)$, 即 Ψ_{UHF} 为 $S = S', S' + 1, \dots, \frac{u+v}{2}$ 态的混合物. 容易看出, $u \geq v$ 的单个行列式波函数为纯自旋态的条件是有 v 个轨道是双占据的 (即 α 电子的前 v 个轨道与 β 电子的 v 个轨道重合), 因为此时 $v = \text{tr}(\mathbf{P}^\alpha \mathbf{P}^\beta)$.

为了从 Ψ_{UHF} 获得纯自旋态波函数, 可用自旋投影算符方法, 亦即用算符

$$\hat{\mathbf{A}}_S = \prod_{k \neq S'} \frac{\hat{\mathbf{S}}^2 - k(k+1)}{S'(S'+1) - k(k+1)}$$

作用在函数 Ψ_{UHF} 上. 但是这样得到的波函数是很多行列式的线性组合, 非常复杂. 经验证明, 主要的自旋多重度沾污来自 $S' + 1$ 态. 只要把它除去, 就得到几乎纯 $S = S'$ 的自旋态了^[13,14]. 为此, 只需用算符 $\hat{\mathbf{A}}_{S'+1} \equiv \hat{\mathbf{S}}^2 - (S' + 1)(S' + 2)$ 作用在 Ψ_{UHF} 上. 设

$$\Psi_{\text{UHF}} = \sum_{S=S'} c_S \Psi_S \quad (13.2-74)$$

$$\hat{\mathbf{S}}^2 \Psi_S = S(S+1) \Psi_S$$

则

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{A}}_{S'+1} \Psi_{\text{UHF}} &= \sum_{S=S'} c_S \{S(S+1) - (S' + 1)(S' + 2)\} \Psi_S \\ &= -2(S' + 1) c_{S'} \Psi_{S'} + 2(S' + 2) c_{S'+2} \Psi_{S'+2} + \dots \quad (13.2-75) \end{aligned}$$

由此得到消除 $\Psi_{S'+1}$ 态以后 $\hat{\mathbf{S}}^2$ 的期望值为

$$\langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle_{\text{av}} = \frac{\langle \hat{\mathbf{A}}_{S'+1} \Psi_{\text{UHF}} | \hat{\mathbf{S}}^2 | \hat{\mathbf{A}}_{S'+1} \Psi_{\text{UHF}} \rangle}{(\hat{\mathbf{A}}_{S'+1} \Psi_{\text{UHF}} | \hat{\mathbf{A}}_{S'+1} \Psi_{\text{UHF}})}$$

$$= \frac{\langle \hat{\mathbf{S}}^6 \rangle_{\text{UHF}} - 2(S' + 1)(S' + 2)\langle \hat{\mathbf{S}}^4 \rangle_{\text{UHF}} + (S' + 1)^2(S' + 2)^2\langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle_{\text{UHF}}}{\langle \hat{\mathbf{S}}^4 \rangle_{\text{UHF}} - 2(S' + 1)(S' + 2)\langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle_{\text{UHF}} + (S' + 1)^2(S' + 2)^2} \quad (13.2-76)$$

其中 $\langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle_{\text{UHF}}$ 由 (13.2-73) 式给出, 而

$$\begin{aligned} \langle \hat{\mathbf{S}}^4 \rangle_{\text{UHF}} &= B^2 + uv + 2\{\text{tr}^2(\mathbf{P}^\alpha \mathbf{P}^\beta) - \text{tr}(\mathbf{P}^\alpha \mathbf{P}^\beta \mathbf{P}^\alpha \mathbf{P}^\beta)\} \\ &\quad - \{2B + u + v - 2\}\text{tr}(\mathbf{P}^\alpha \mathbf{P}^\beta) \end{aligned} \quad (13.2-77)$$

$$\begin{aligned} \langle \hat{\mathbf{S}}^6 \rangle_{\text{UHF}} &= B^3 + Buv + uv(2B + u + v - 2) \\ &\quad - \{3B^2 + 3B(u + v - 2) + (u + v - 2)^2 \\ &\quad + uv + 4(u - 1)(v - 1)\} \times \text{tr}(\mathbf{P}^\alpha \mathbf{P}^\beta) \\ &\quad + 2\{3B + 3(u + v) - 10\}\{\text{tr}^2(\mathbf{P}^\alpha \mathbf{P}^\beta) \\ &\quad - \text{tr}(\mathbf{P}^\alpha \mathbf{P}^\beta \mathbf{P}^\alpha \mathbf{P}^\beta)\} - 6\{\text{tr}^3(\mathbf{P}^\alpha \mathbf{P}^\beta) \\ &\quad - 3\text{tr}(\mathbf{P}^\alpha \mathbf{P}^\beta)\text{tr}(\mathbf{P}^\alpha \mathbf{P}^\beta \mathbf{P}^\alpha \mathbf{P}^\beta) + 2\text{tr}(\mathbf{P}^\alpha \mathbf{P}^\beta \mathbf{P}^\alpha \mathbf{P}^\beta \mathbf{P}^\alpha \mathbf{P}^\beta)\} \end{aligned} \quad (13.2-78)$$

其中 $B = S'(S' + 1) + v$, (13.2-75) 式中的展开系数为

$$c_{S'+1}^2 \approx (\langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle_{\text{UHF}} - \langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle_{aa}) / 2(S' + 1) \quad (13.2-79)$$

$$\begin{aligned} c_{S'+2}^2 &\approx (\langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle_{aa} - \langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle_{\text{UHF}} + \frac{1}{X} \{[u - \text{tr}(\mathbf{P}^\alpha \mathbf{P}^\beta)][v - \text{tr}(\mathbf{P}^\alpha \mathbf{P}^\beta)] \\ &\quad + 2\text{tr}(\mathbf{P}^\alpha \mathbf{P}^\beta - \mathbf{P}^\alpha \mathbf{P}^\beta \mathbf{P}^\alpha \mathbf{P}^\beta)\}) (1 - c_{S'+1}^2) / 4(2S' + 3) \\ &= [\langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle_{aa} - \langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle_{\text{UHF}} + \frac{1}{X} (\langle \hat{\mathbf{S}}^4 \rangle_{\text{UHF}} - \langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle_{\text{UHF}}^2)] \\ &\quad \times (1 - c_{S'+1}^2) / 4(2S' + 3) \end{aligned} \quad (13.2-80)$$

其中

$$\begin{aligned} X &= (S' + 1)(S' + 2) - \langle \hat{\mathbf{S}}^2 \rangle_{\text{UHF}} \\ &= 2(S' + 1) - v + \text{tr}(\mathbf{P}^\alpha \mathbf{P}^\beta) \end{aligned} \quad (13.2-81)$$

通常 $c_{S'}$ 比 $c_{S'+1}$ 大 1—2 个数量级, 后者又比 $c_{S'+2}$ 大 1—2 个数量级。所以消除 $\Psi_{S'+1}$ 态以后, 得到的就是相当纯的 $\Psi_{S'}$ 自旋态了。

消除 $S = S' + 1$ 态以后, 其密度矩阵为

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{aa}^\alpha &= \mathbf{P}^\alpha - 2\{\mathbf{P}^\alpha \mathbf{P}^\beta \mathbf{P}^\alpha - (\mathbf{P}^\alpha \mathbf{P}^\beta + \mathbf{P}^\beta \mathbf{P}^\alpha) / 2\} / X \\ \mathbf{P}_{aa}^\beta &= \mathbf{P}^\beta - 2\{\mathbf{P}^\beta \mathbf{P}^\alpha \mathbf{P}^\beta - (\mathbf{P}^\beta \mathbf{P}^\alpha + \mathbf{P}^\alpha \mathbf{P}^\beta) / 2\} / X \end{aligned} \quad (13.2-82)$$

自旋密度为

$$\begin{aligned}\rho_{aa}^s(\mathbf{r}) &= (\rho_{aa}^\alpha(\mathbf{r}) - \rho_{aa}^\beta(\mathbf{r})) = \sum_{\mu, \nu} (\mathbf{P}_{aa}^\alpha - \mathbf{P}_{aa}^\beta)_{\nu\mu} \chi_\mu(\mathbf{r}) \chi_\nu(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\mu} \sum_{\nu} [\mathbf{P}^\alpha \mathbf{P}^\beta - 2(\mathbf{P}^\alpha \mathbf{P}^\beta \mathbf{P}^\alpha - \mathbf{P}^\beta \mathbf{P}^\alpha \mathbf{P}^\beta)/X]_{\nu\mu} \chi_\mu(\mathbf{r}) \chi_\nu(\mathbf{r})\end{aligned}\quad (13.2-83)$$

在以上推导中忽略了 $\left(\frac{c_{S'+1}}{c_{S'}}\right)^2$ 和 $\frac{c_{S'+2}}{c_{S'}}$ 项。一般 \mathbf{P}_{aa}^α 与 \mathbf{P}^α , \mathbf{P}_{aa}^β 与 \mathbf{P}^β 差别很小, 但 ρ_{aa}^α 与 ρ^α 则可能差别较大, 因为它是两个大的量值之差, 忽略高级项引起的相对误差比较大。因此, 当 $c_{S'+1}/c_{S'}$ 不太小时(例如激发态, S_z 不取极大值时 $c_{S'+1}/c_{S'} \approx 1$), 上式误差可能很大, 不能使用。

总电子密度投影前后差别很小, 总能量的变化也很小, 近似为

$$E_{aa} = [\text{tr}(\mathbf{P}_{aa}^\alpha + \mathbf{P}_{aa}^\beta)\mathbf{h} + \text{tr}(\mathbf{P}_{aa}^\alpha \mathbf{F}^\alpha) + \text{tr}(\mathbf{P}_{aa}^\beta \mathbf{F}^\beta)]/2 + Y \quad (13.2-84)$$

$$Y = - \left\{ \sum_{\mu} \sum_{\nu} \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} (\mathbf{P}^\alpha - \mathbf{P}^\alpha \mathbf{P}^\beta)_{\lambda\mu} (\mathbf{P}^\alpha \mathbf{P}^\beta - \mathbf{P}^\beta)_{\nu\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) \right\} / X \quad (13.2-85)$$

式中 \mathbf{h} 和 \mathbf{F}^α , \mathbf{F}^β 分别为 Hamilton 矩阵和 Fock 矩阵, $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ 为电子排斥积分, 一般 Y 是小的。最近, Kato 等^[5]指出 RHF 和 UHF 能量之间存在简单的关系。

注意, 以上讨论是按正交基组进行的, 如果用的是非正交基, 则需先将基组正交化, 或者用 $(\mathbf{P}'\mathbf{S})$ 代替以上各式中之 \mathbf{P} , 这里 \mathbf{P}' 是按非正交基组造的密度矩阵, \mathbf{S} 为重叠矩阵。

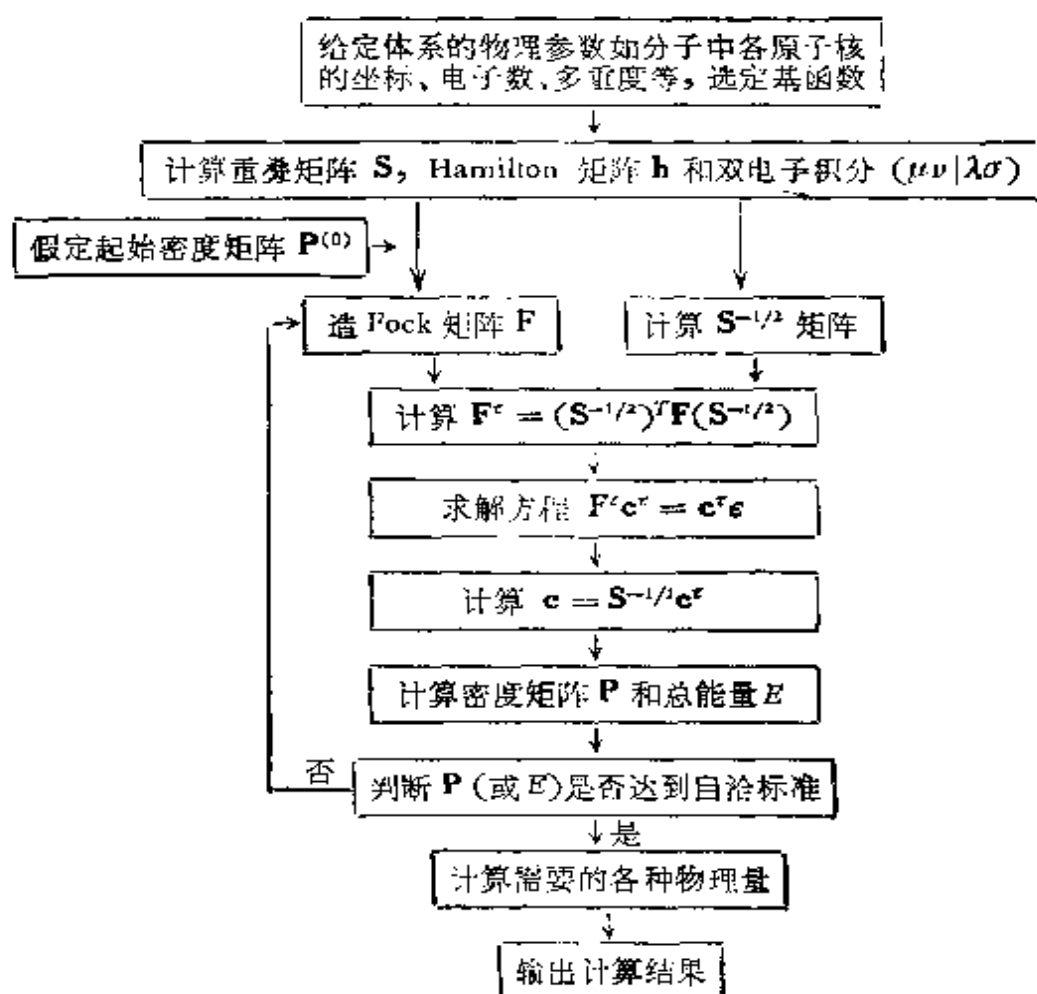
§ 13.3 计算过程和结果的解释

1. 自洽场计算过程

Hartree-Fock-Roothaan 方程是非线性代数方程组(对于 $c_{\mu i}$ 是三次的), 只能用迭代方法求解。大体步骤是, 首先把单电子积分和双电子积分计算出来。然后假定一个起始密度矩阵, 以便造出起始的 Fock 矩阵(最简单的方法是取起始密度矩阵为零, 即用 Hamilton 矩阵为起始的 Fock 矩阵)。由起始 Fock 矩阵可以求得

第一轮计算的本征值和本征矢 \mathbf{c} , 由 \mathbf{c} 可计算密度矩阵 \mathbf{P} , 再由 \mathbf{P} 可以造出第二轮计算的 Fock 矩阵, \cdots , 如此循环下去, 直到相继两轮计算的密度矩阵或总能量的差别到达指定的自洽标准为止, 这时就得到 HFR 方程的解(本征值和本征矢)了。由求得的分子轨道造出体系的总状态波函数, 可以计算各种需要的物理量。

开壳层组态和闭壳层组态自洽场计算的过程差不多。所不同的是在开壳层组态的情况下, 如果采用 UHF 方法, 则在每一轮迭代计算中, 需把两个 Fock 矩阵对角化[一个 \mathbf{F}^α , 一个 \mathbf{F}^β , 参见 (13.2-67) 和 (13.2-68) 式]。这两个矩阵方程的解是相互耦合的。如果采用限制性 Hartree-Fock 方法, 则需注意造 \mathbf{P}^α 矩阵时要用由解方程 (13.2-47) 得出的 p 个最低能量轨道, 而造 \mathbf{P}^β 矩阵时要用解方程 (13.2-49) 得来的第 $p+1$ 到 $p+q$ 个轨道。计算过程可用框图表示如下:



目前国际上有一些流行的大型量子化学计算程序,如 POLYATOM/II, GAUSSIAN-70, GAUSSIAN-76, IBMOL/IV, HONDO-80 等,可用以进行自洽场计算.国内也已编出几种自洽场从头计算程序,参看文献[33].

根据本征矢矩阵可以对分子轨道进行分类,即确定各分子轨道所属的不可约表示.这只要考察各分子轨道在分子所属点群的生成元的作用下变换矩阵的特征标就行了.对于一维表示,这是很简单的,因为这种分子轨道在对称操作下变为它自身(最多只差一个相因子),所以等价基函数(在对称操作下互换位置的基函数)的分子轨道组合系数一定相等(或差一个符号).多维表示复杂一些,不过点群的生成元最多不超过三个,完成这项工作也并不困难.属于一个多维表示的一组分子轨道能级应该简并,所以根据本征值的简并情况也可确定是否多维表示(但有出现偶然简并的可能).

在自洽迭代过程中,如果造密度矩阵时机械地取能量最低的前若干个分子轨道为占据轨道,则有时候,会出现分子轨道对称性不符合群论原理要求的情况,例如,不是分子所属对称群的不可约表示基,或者属于一个不可约表示的一组分子轨道能级不简并.对于 UHF 计算,由于它的 Fock 算符不一定对于分子所属点群的对称操作不变,出现分子轨道对称性不符合要求的情况是容易理解的.但在 RHF 计算中有时也会遇到这种情况.这是因为在迭代过程中出现过能级顺序不合理,使一组简并轨道跨在最高占据轨道(highest occupied molecular orbitals, HOMO)和最低未占据轨道(lowest unoccupied molecular orbitals, LUMO)之间.由于电子没有充满一个亚层,造出的密度矩阵和计算出来的势场就不具有分子骨架的对称性质,得到的解的对称性就不符合群论原理的要求了.只要在迭代过程中出现过一次这种情况,在以后的迭代计算中势场的对称性就不能再恢复,最后虽然可能得到形式上自洽的解,却没有所需要的对称性质.伴随这种现象发生的必然还有电荷分布不合理,能级发生不应有的分裂等现象.这种解自然

应该摒弃。计算机数字的精确度不够，也会造成解的对称性质的轻微破坏。

在体系物理参数固定的前提下，通常认为电子总能量越低的解越好。因为按照最低能量原理(参见 §6.2-1)，变分计算得到的电子总能量是精确能量值的上界。计算值越低自然越接近精确值，相应的波函数(从而构成波函数的分子轨道)也就越好。

从 Hartree-Fock-Roothaan 方程的推导过程可以知道，它的解只是能量取极值的必要条件而不是充分条件，更不是取绝对极小值(最小值)的充分条件。因此自洽场计算的解可能对应于鞍点或一般极小值而非绝对极小值。关于判断得到的解是否对应于能量最小值或者解是否唯一的等问题，现在还没有简单的方法可以解决，因为 HFR 方程是复杂的非线性方程组，而且变量可能多达数百个。目前，判断求得的波函数质量优劣的通用办法是按“实验”标准，即看计算的物理量是否符合实验结果。不过，“电子总能量最低”标准与“实验”标准可能不一致，因为总能量对于原子核近邻波函数的质量很敏感而其它一些物理量则可能对价电子的分布更敏感。评定波函数品质的优劣时，应该全面考虑。

2. 一个具体的例子——氨的自洽场计算

下面以 NH_3 分子为例，说明自洽场计算的过程。

(1) NH_3 分子体系的物理参数

基态 NH_3 为闭壳层组态分子，自旋多重度为 1，共有 10 个电子。几何参数为：N—H 键长 1.014 \AA ，H—N—H 键角 106.8° ，

原子 \ 坐标	x	y	z
N	0.30926	0.30926	0.30926
H ⁽¹⁾	2.17510	0.00000	0.00000
H ⁽²⁾	0.00000	2.17510	0.00000
H ⁽³⁾	0.00000	0.00000	2.17510

属于 C_{3v} 点群。为了便于利用对称性质简化分子积分计算(参见 §13.5-1),选择各原子的坐标如上表(单位 a. u., 参看图 13.3-1)。

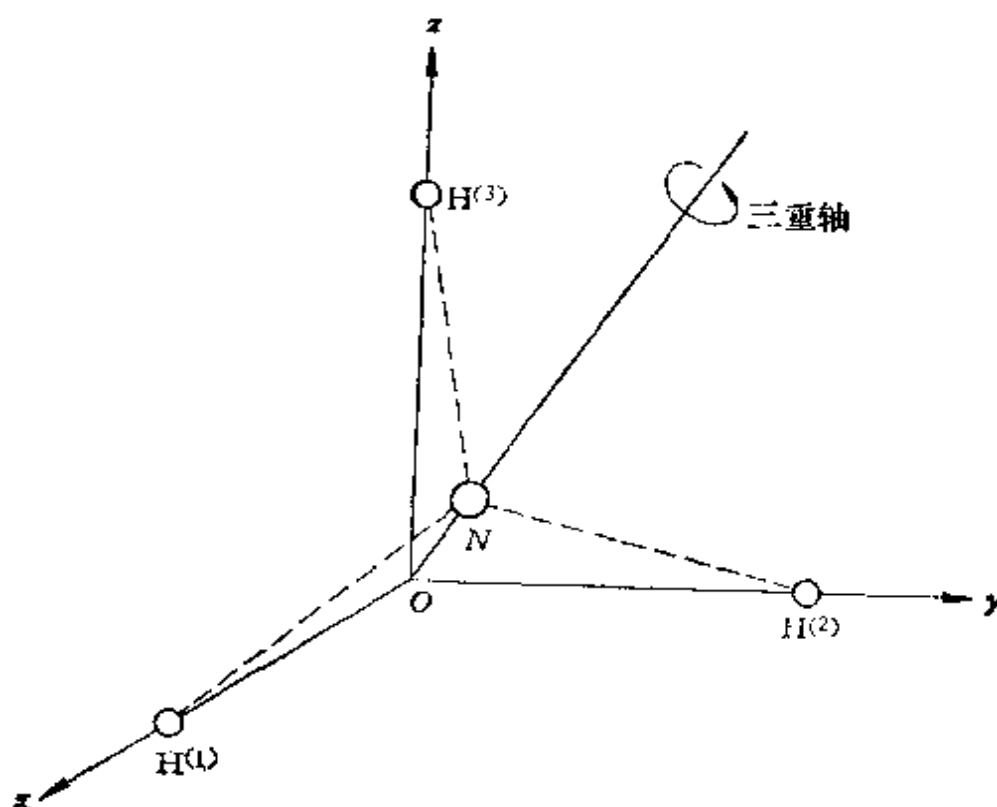


图 13.3-1 NH_3 分子中各原子的坐标

(2) 基函数

采用 LCAO-MO 方法,选择原子轨道(基函数)如下:

$$\begin{aligned}\chi(\text{N}_{1s}) &= 0.1543[22.5377 \exp(-99.9997r^2)] \\ &\quad + 0.5353[6.2840 \exp(-18.2151r^2)] \\ &\quad + 0.4446[2.3579 \exp(-4.9297r^2)] \\ \chi(\text{N}_{2s}) &= -0.09997[1.9323 \exp(-3.7805r^2)] \\ &\quad + 0.3995[0.6467 \exp(-0.8785r^2)] \\ &\quad + 0.7001[0.2785 \exp(-0.2857r^2)]\end{aligned}$$

$$\chi(\text{N}_{2p_x}) = x\chi_p^0$$

$$\chi(\text{N}_{2p_y}) = y\chi_p^0$$

$$\chi(\text{N}_{2p_z}) = z\chi_p^0$$

$$\chi_p^0 = 0.1559[7.5140 \exp(-3.7805r^2)]$$

$$\begin{aligned}
& + 0.6077[1.2123 \exp(-0.8785r^2)] \\
& + 0.3920[0.2978 \exp(-0.2857r^2)] \\
\chi(H_{1s}) = & 0.1543[1.7083 \exp(-3.2078r^2)] \\
& + 0.5353[0.4763 \exp(-0.5843r^2)] \\
& + 0.4446[0.1787 \exp(-0.1581r^2)]
\end{aligned}$$

各原子轨道编号如下: $N_{1s}(1)$, $N_{2s}(2)$, $N_{2p_x}(3)$, $N_{2p_y}(4)$, $N_{2p_z}(5)$, $H_{1s}^{(1)}(6)$, $H_{1s}^{(2)}(7)$, $H_{1s}^{(3)}(8)$.

(3) 重叠矩阵 $[S_{\mu\nu}]$

$\mu \backslash \nu$	1	2	3	4
1	1.000000	0.233458	0.000000	0.000000
2	0.233458	1.000000	0.000000	0.000000
3	0.000000	0.000000	1.000000	0.000000
4	0.000000	0.000000	0.000000	1.000000
5	0.000000	0.000000	0.000000	0.000000
6	0.059355	0.502163	0.424000	-0.070277
7	0.059355	0.502163	-0.070277	0.424000
8	0.059355	0.502163	-0.070277	-0.070277

$\mu \backslash \nu$	5	6	7	8
1	0.000000	0.059355	0.059355	0.059355
2	0.000000	0.502163	0.502163	0.502163
3	0.000000	0.424000	-0.070277	-0.070277
4	0.000000	-0.070277	0.424000	-0.070277
5	1.000000	-0.070277	-0.070277	0.424000
7	-0.070277	1.000000	0.230288	0.230288
6	-0.070277	0.230288	1.000000	0.230288
8	0.424000	0.230288	0.230288	1.000000

(4) Hamilton 矩阵 $[h_{\mu\nu}]$

$\mu \backslash \nu$	1	2	3	4
1	-25.770146	-5.915384	-0.010155	-0.010155
2	-5.915384	-7.789240	-0.117933	-0.117933
3	-0.010155	-0.117933	-6.441312	-0.037447
4	-0.010155	-0.117933	0.037447	-6.441312
5	-0.010155	-0.117933	0.037447	0.037447
6	-1.515078	-3.381957	-2.448212	0.362767
7	-1.515078	-3.381957	0.362767	-2.448212
8	-1.515078	-3.381957	0.362767	0.362767

$\mu \backslash \nu$	5	6	7	8
1	-0.010155	-1.515078	-1.515078	-1.515078
2	-0.117933	-3.381957	-3.381957	-3.381957
3	0.037447	-2.448212	0.362767	0.362767
4	0.037447	0.362767	-2.448212	0.362767
5	-6.441312	0.362767	0.362767	-2.448212
6	0.362767	-4.655449	-1.351552	-1.351552
7	0.362767	-1.351552	-4.655449	-1.351552
8	-2.448212	-1.351552	-1.351552	-4.655449

(5) 电子排斥积分 $(\mu\nu|\lambda\sigma)$

电子排斥积分 $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ 共有 $8^4 = 4096$ 个, 但其中只有一小部分不等于零且互不相等, 兹列出如下.

$\mu \nu \lambda \sigma$	$(\mu\nu \lambda\sigma)$	$\mu \nu \lambda \sigma$	$(\mu\nu \lambda\sigma)$
1 1 1 1	4.185383	3 2 3 2	0.156449
2 1 1 1	0.639249	3 3 1 1	0.967205
2 1 2 1	0.116363	3 3 2 1	0.219571
2 2 1 1	0.969969	3 3 2 2	0.708087
2 2 2 1	0.219532	3 3 3 3	0.762805
2 2 2 2	0.708246	4 3 4 3	0.041118
3 1 3 1	0.020721	4 4 3 3	0.680568
3 2 3 1	0.032152	6 1 1 1	0.165087

表 (续)

$\mu \nu \lambda \sigma$	$(\mu\nu \lambda\sigma)$	$\mu \nu \lambda \sigma$	$(\mu\nu \lambda\sigma)$
6 1 2 1	0.029789	6 3 6 2	0.155794
6 1 2 2	0.055803	6 3 6 3	0.168222
6 1 3 1	0.001469	6 4 1 1	-0.045792
6 1 3 2	0.002748	6 4 2 1	-0.010617
6 1 3 3	0.056046	6 4 2 2	-0.039983
6 1 4 1	-0.000243	6 4 3 3	-0.040126
6 1 4 2	-0.000455	6 4 4 1	0.009269
6 1 4 3	-0.000062	6 4 4 2	0.053693
6 1 4 4	0.055684	6 4 4 3	0.010966
6 1 5 4	0.000010	6 4 4 4	-0.041652
6 1 6 1	0.007746	6 4 5 1	0.000122
6 2 1 1	0.379783	6 4 5 2	0.001051
6 2 2 1	0.086910	6 4 5 4	-0.001818
6 2 2 2	0.307138	6 4 5 5	-0.038129
6 2 3 1	0.006855	6 4 6 1	-0.002912
6 2 3 2	0.051472	6 4 6 2	-0.025815
6 2 3 3	0.317596	6 4 6 3	-0.024081
6 2 4 1	-0.001136	6 4 6 4	0.026927
6 2 4 2	-0.008531	6 5 6 4	0.003991
6 2 4 3	-0.002697	6 6 1 1	0.503764
6 2 4 4	0.301768	6 6 2 1	0.117123
6 2 5 4	0.000447	6 6 2 2	0.471026
6 2 6 1	0.022773	6 6 3 1	0.012403
6 2 6 2	0.164593	6 6 3 2	0.124855
6 3 1 1	0.276273	6 6 3 3	0.510315
6 3 2 1	0.064053	6 6 4 1	-0.002056
6 3 2 2	0.241230	6 6 4 2	-0.020694
6 3 3 1	0.013592	6 6 4 3	-0.010091
6 3 3 2	0.090917	6 6 4 4	0.451104
6 3 3 3	0.263343	6 6 5 4	0.001673
6 3 4 1	-0.000737	6 6 6 1	0.031058
6 3 4 2	-0.006344	6 6 6 2	0.310555
6 3 4 3	-0.003814	6 6 6 3	0.331423
6 3 4 4	0.230044	6 6 6 4	-0.054933
6 3 5 4	0.000340	6 6 6 6	0.749621
6 3 6 1	0.017568	7 1 6 1	0.007596

表 (续)

$\mu \nu \lambda \sigma$	$(\mu\nu \lambda\sigma)$	$\mu \nu \lambda \sigma$	$(\mu\nu \lambda\sigma)$
7 1 6 2	0.021897	7 6 2 1	0.032443
7 1 6 3	0.016002	7 6 2 2	0.122029
7 1 6 4	-0.001900	7 6 3 1	0.001722
7 1 6 5	-0.002802	7 6 3 2	0.014632
7 1 6 6	0.029404	7 6 3 3	0.123260
7 1 7 1	0.007746	7 6 4 3	0.001495
7 2 6 1	0.021897	7 6 5 1	-0.000684
7 2 6 2	0.130690	7 6 5 2	-0.005814
7 2 6 3	0.100165	7 6 5 3	-0.001146
7 2 6 4	0.000202	7 6 5 5	0.119442
7 2 6 5	-0.019941	7 6 6 1	0.008391
7 2 6 6	0.201687	7 6 6 2	0.062769
7 3 6 3	0.017012	7 6 6 3	0.057303
7 3 6 4	0.000870	7 6 6 4	-0.002192
7 3 6 5	-0.000072	7 6 6 5	0.010949
7 3 6 6	0.015918	7 6 6 6	0.116983
7 4 6 1	0.016002	7 6 7 6	0.028657
7 4 6 2	0.100165	7 7 6 6	0.320105
7 4 6 3	0.075850	8 1 7 6	0.008131
7 4 6 5	-0.014970	8 2 7 6	0.051437
7 4 6 6	0.152232	8 3 7 6	-0.001891
7 5 6 5	0.020505	8 5 7 6	0.038971
7 5 6 6	-0.033408	8 6 7 6	0.023935
7 6 1 1	0.140830	8 6 7 7	0.080335

(6) 达到自洽标准后的密度矩阵 $[P_{\mu\nu}]$

$\mu \backslash \nu$	1	2	3	4
1	1.042070	-0.167537	0.031491	0.031491
2	-0.167537	0.746988	-0.173970	-0.173970
3	0.031491	-0.173970	0.501714	0.156520
4	0.031491	-0.173970	0.156520	0.501715
5	0.031491	-0.173970	0.156520	0.156520
6	-0.030823	0.059621	0.318845	-0.044976
7	-0.030823	0.059621	-0.044976	0.318845
8	-0.030823	0.059621	-0.044976	-0.044976

表 (续)

$\mu \backslash \nu$	5	6	7	8
1	0.031491	-0.030823	-0.030823	-0.030823
2	-0.173970	0.059621	0.059621	0.059621
3	0.156520	0.318845	-0.044976	-0.044976
4	0.156520	-0.044976	0.318845	-0.044976
5	0.501715	-0.044976	-0.044976	0.318845
6	-0.044976	0.295801	-0.087652	-0.087652
7	-0.044976	-0.087652	0.295801	-0.087652
8	0.318845	-0.087652	-0.087652	0.295801

(7) 达到自洽标准后的 Fock 矩阵 $[F_{\mu\nu}]$

$\mu \backslash \nu$	1	2	3	4
1	-15.303167	-3.893170	-0.014332	-0.014332
2	-3.893170	-1.938740	-0.068879	-0.068879
3	-0.014332	-0.068879	-0.331281	-0.009896
4	-0.014332	-0.068879	-0.009896	-0.331280
5	-0.014332	-0.068879	-0.009896	-0.009896
6	-1.003647	-0.896639	-0.481726	0.049194
7	-1.003647	-0.896639	0.049194	-0.481726
8	-1.003647	-0.896639	0.049194	0.049194

$\mu \backslash \nu$	5	6	7	8
1	-0.014332	-1.003647	-1.003647	-1.003647
2	-0.068879	-0.896639	-0.896639	-0.896639
3	-0.009896	-0.481726	0.049194	0.049194
4	-0.009896	0.049194	-0.481726	0.049194
5	-0.331280	0.049194	0.049194	-0.481726
6	0.049194	-0.561438	-0.347714	-0.347714
7	0.049194	-0.347714	-0.561438	-0.347714
8	-0.481726	-0.347714	-0.347714	-0.561438

(8) 本征值(分子轨道能级) ϵ_i

	$1a_1$	$2a_1$	$1e$	
ϵ_i	-15.312358	-1.096354	-0.579213	-0.579213
	$3a_1$	$4a_1$	$2e$	
ϵ_i	-0.360887	0.591624	0.700539	0.700539

(9) 本征矢(分子轨道系数)矩阵 $[C_{\mu i}]$

$\mu \backslash i$	$1a_1$	$2a_1$	$1e$	
1	-0.992857	-0.219941	0.000000	0.000000
2	-0.034848	0.736394	0.000000	0.000000
3	-0.003049	0.079144	-0.415448	0.239859
4	-0.003049	0.079144	0.415448	0.239859
5	-0.003049	0.079144	0.000000	-0.479718
6	0.007327	0.157274	-0.437866	0.252802
7	0.007327	0.157274	0.437866	0.252802
8	0.007327	0.157274	0.000000	-0.505604
$\mu \backslash i$	$3a_1$	$4a_1$	$2e$	
1	-0.089055	-0.184147	0.000000	0.000000
2	0.451106	1.271133	0.000000	0.000000
3	-0.515084	0.324697	0.748265	-0.432010
4	-0.515084	0.324697	-0.748265	-0.432010
5	-0.515084	0.324697	0.000000	0.864022
6	-0.124004	-0.709589	-0.871736	0.503296
7	-0.124004	-0.709589	0.871736	0.503296
8	-0.124004	-0.709589	0.000000	-1.006595

(10) 迭代过程中电子总能量的变化

迭代次数	电子总能量(a.u.)
1	-64.7193276
2	-67.2970392
3	-67.3837447
4	-67.3866713
5	-67.3868622
6	-67.3868882
7	-67.3868920
8	-67.3868935
9	-67.3868930
10	-67.3868930

在这一计算中，自洽标准取为相继两次迭代的电子总能量之差小于 $1.0 \times 10^{-6} \text{ a. u.}$ 。

(11) 计算出来的一些物理量

分子总势能 $V = -110.847152$ 总动能 $T = 55.393501$

分子总能量 $E = -55.453651$ 维里比 $\frac{V}{T} = -2.001085$

偶极矩 1.7419D

分子总能量实验值为 -56.554 a. u. ，分子偶极矩实验值为 1.4280 D. ，因此计算值与实验值的差别还比较大。这是因为基函数组不够大和没有考虑电子相关作用的缘故，在 § 13.4 和第十四章再详细讨论这些问题。

3. 电离能和激发能

分子电离后和电离前的总能量之差即为其电离能

$$I_p = E^+ - E \quad (13.3-1)$$

按单粒子近似，它等于从某个分子轨道上取掉一个电子需要花费的能量。为了计算电离能，应该进行两次自洽场计算。对于闭壳层体系，作为粗略的近似，通常用 Koopmans 定理来估计电离能。关

表 13.3-1 垂直电离势与轨道能量的关系(单位: eV)

分 子	电子状态	电离轨道	$-e$	HF 能量差	实 验 值
N ₂	${}^1\Sigma_g^+$	$3\sigma_g$	17.36	16.03	15.78
		$1\pi_u$	17.10	15.40	16.98
		$2\sigma_u$	20.92	19.95	18.91
P ₂	${}^1\Sigma_g^+$	$1\pi_g$	17.71	16.27	15.83
		$3\sigma_g$	21.29	19.60	—
		$1\pi_u$	22.54	21.19	18.80
		$2\sigma_u$	40.17	38.79	—
CH ₄	1A_1	$1a_1$	304.76	—	290.61
		$2a_1$	25.69	—	22.86
		$1t_2$	14.86	—	14.39
H ₂ O	1A_1	$1b_1$	13.79	11.08	12.6
		$3a_1$	15.84	13.34	14.8
		$1b_2$	19.56	17.61	18.3
NH ₃	1A_1	$3a_1$	11.64	—	10.85
		$1e$	17.28	—	15.8
H ₂ CO	1A_1	$2b_2$	11.98	—	10.9
		$1b_1$	14.53	—	14.38
		$3a_1$	17.70	—	16.0

于 Koopmans 定理的局限性,在 § 12.1-4 中已经讨论过了. 对于分子体系,经验表明,如果失去电子的分子轨道主要是由 s 和 p 原子轨道组成的,则 Koopmans 定理大体上成立(参看表 13.2-1). 但如果失去电子的分子轨道主要是由 d 原子轨道组成的,则轨道能级与 $\Delta E_{\text{SCF}} = E^+ - E$ 可能差别很大,因为电子重排能相当大,不能忽略(参看表 13.2-2).

在开壳层组态的情况下,对于 UHF 方法, Koopmans 定理是有效的,但对于限制的 Hartree-Fock 方法它并不成立,因为它的轨道本征值有任意性(参看 § 12.2-2),本征矢不能唯一地确定. 不过,按 Roothaan 建议的方法选取 x , 耦合项 L 和 M 的作用通常较小,由 (13.2-47) 和 (13.2-49) 式求得的本征矢相当好地代表单电离态的分子轨道. 这样,我们仍然可以从 ϵ_k 和 η_m 求得垂直电离势,只

表 13.3-2 CuCl_4^{2-} (D_{4h} 构型) 的轨道能量与 HF 能量差值的比较 (单位: eV)^[16]

电离轨道	电子状态	ϵ_i	ΔE_{SCF}
$6b_{1g}(3d)$	$^1A_{1g}$	21.61	11.89
$2a_{1g}$	$^1B_{1g}$	10.67	10.37
$9e_u$	1E_u	11.37	—
$2b_{2u}$	$^1A_{2u}$	11.54	11.32
$3e_g$	1E_g	11.89	—
$4a_{2u}$	$^1B_{2u}$	12.54	12.33
$3b_{2g}$	$^1A_{2g}$	13.01	12.79
$5b_{1g}$	$^1A_{1g}$	13.06	—
$8e_u$	1E_u	13.28	—
$9a_{1g}$	$^1B_{1g}$	14.01	13.99
$8a_{1g}(3d)$	$^1B_{1g}$	20.93	11.48
$2e_g(3d)$	1E_g	21.33	11.56
$2b_{1g}(3d)$	$^1A_{2g}$	22.56	11.54

要加上适当的校正项。

激发能是指使分子从基态转变为激发态所需的能量。按单粒子近似, 就是使电子从基态的某个分子轨道跃迁到能量较高的分子轨道时需要的能量 (这里不讨论同一组态内不同谱项间的激发)。如果基态为闭壳层组态, 波函数为 Ψ , 其中 ϕ_k 轨道上的电子激发到能量更高的 ϕ_a 轨道, 则可能得到三重态或单重态。设 ϕ_k 和 ϕ_a 是非简并轨道, 激发态波函数为 $^3\Psi_{k \rightarrow a}$ 或 $^1\Psi_{k \rightarrow a}$ 。为了求激发能应该对激发组态进行一次自洽场计算, 求其总能量

$$\begin{aligned} {}^3E_{k \rightarrow a} &= \langle {}^3\Psi_{k \rightarrow a} | \hat{H} | {}^3\Psi_{k \rightarrow a} \rangle \\ {}^1E_{k \rightarrow a} &= \langle {}^1\Psi_{k \rightarrow a} | \hat{H} | {}^1\Psi_{k \rightarrow a} \rangle \end{aligned} \quad (13.3-2)$$

激发能等于 ${}^3E_{k \rightarrow a} - {}^1E_0$ 或 ${}^1E_{k \rightarrow a} - {}^1E_0$ (1E_0 为基态总能量)。但人们经常不作激发组态的自洽场计算而假定 ϕ_a 是闭壳组态的一个虚轨道, 且激发时分子轨道保持不变; 亦即 ${}^3\Psi_{k \rightarrow a}$ 或 ${}^1\Psi_{k \rightarrow a}$ 与 Ψ 的差别, 只在于用 $\phi_a\alpha$ 或 $\phi_a\beta$ 代替了 Ψ 中的 $\phi_k\alpha$ 。这称为虚轨道近似。于是可以求得

$$\begin{aligned}
{}^1,3E_{k \rightarrow a} &= \langle {}^1,3\Psi | \hat{H} | {}^1,3\Psi \rangle \\
&= \sum_{i=1}^m \left[2f_i + \sum_{j=1}^m (2J_{ij} - K_{ij}) \right] - f_k \\
&\quad - \sum_{i=1}^m (2J_{ik} + K_{ik}) + f_a \\
&\quad + \sum_{i=1}^m (2J_{ia} - K_{ia}) - J_{ka} + K_{ka} \pm K_{ka} \\
&= {}^1E_0 + (\epsilon_a - \epsilon_k) - (J_{ka} - K_{ka}) \pm K_{ka} \quad (13.3-3)
\end{aligned}$$

式中的求和是对 Ψ 中的所有轨道进行的。由此可得

$$\begin{aligned}
{}^1E_{k \rightarrow a} - {}^1E_0 &= \epsilon_a - \epsilon_k - J_{ka} + 2K_{ka} \\
{}^3E_{k \rightarrow a} - {}^1E_0 &= \epsilon_a - \epsilon_k - J_{ka} \quad (13.3-4)
\end{aligned}$$

所以激发到三重态或单重态，二者的激发能差为 $2K_{ka}$ 。由于 K_{ka} 为正值，故三重态能量较低，符合 Hund 规则。在完全忽略电子排斥的粗略近似中就没有了这种区别，即

$$\Delta E = \epsilon_a - \epsilon_k \quad (13.3-5)$$

应该指出，这种虚轨道近似虽然在普遍使用，但它的理论基础是有问题的，因为虚轨道并不代表激发态分子的一个轨道，最多只能代表分子负离子的基态的一个轨道，而精确的自洽场计算表明，负离子的最高占据轨道常处在连续谱中。通常只因为基组不够大，才出现虚假的分立虚轨道能级。

虚轨道近似亦用于开壳层组态的激发能计算，计算公式稍微复杂一些。

4. 电荷密度分布

电荷密度的空间分布为

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \hat{\rho}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle \quad (13.3-6)$$

其中 $\hat{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ 为密度算符。对于单行列式波函数

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{\tilde{n}} n_i \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu}^i \chi_\mu(\mathbf{r}) \chi_\nu(\mathbf{r}) \quad (13.3-7)$$

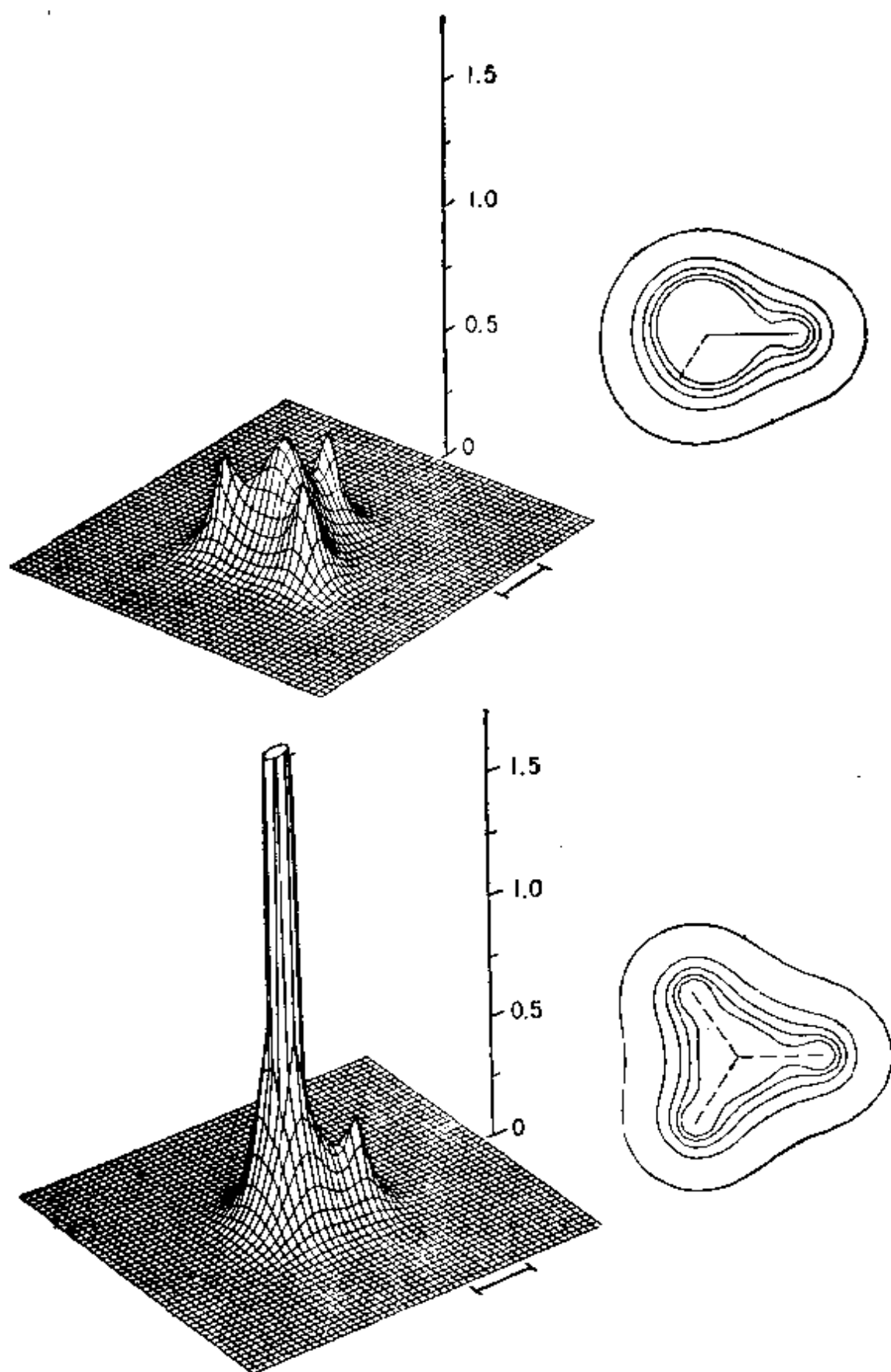
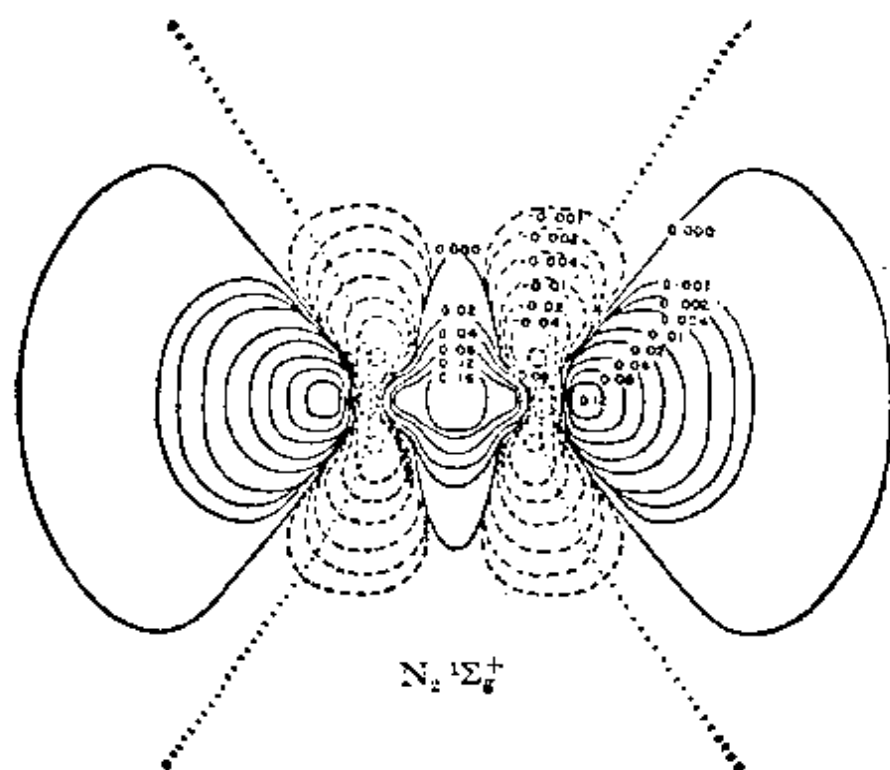
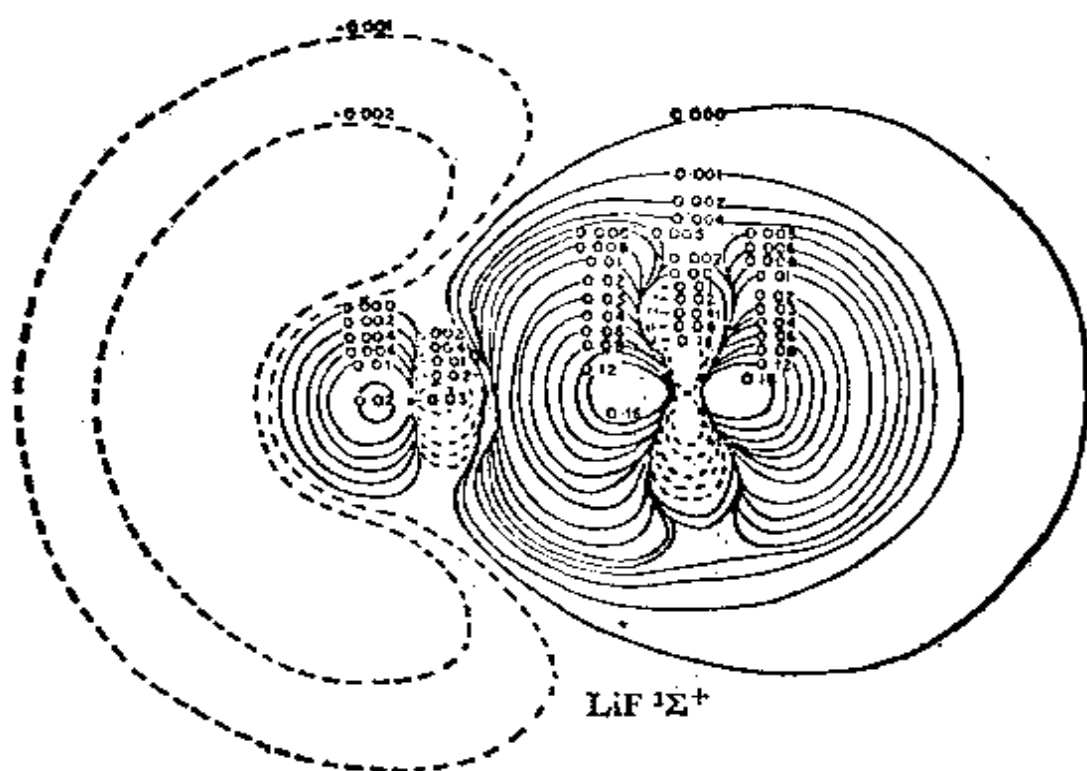


图 13.3-2 NH_3 的电子密度分布图(——表示 10a. u. 长度)
 上: $\text{H}-\text{N}$ -孤对平面 下: 氢平面 左: 密度图 右: 等密度线图(密度值:
 0, 0.1, 0.07, 0.13, 0.19, 0.25, 实线表示 $\text{N}-\text{H}$ 键, 虚线表示 $\text{N}-\text{H}$ 键的投影)



(a)



(b)

图 13.3-3 电子密度差等值线图
(a) $N_2, \ 1\Sigma_g^+$ 态 (b) $LiF, \ 1\Sigma^+$ 态

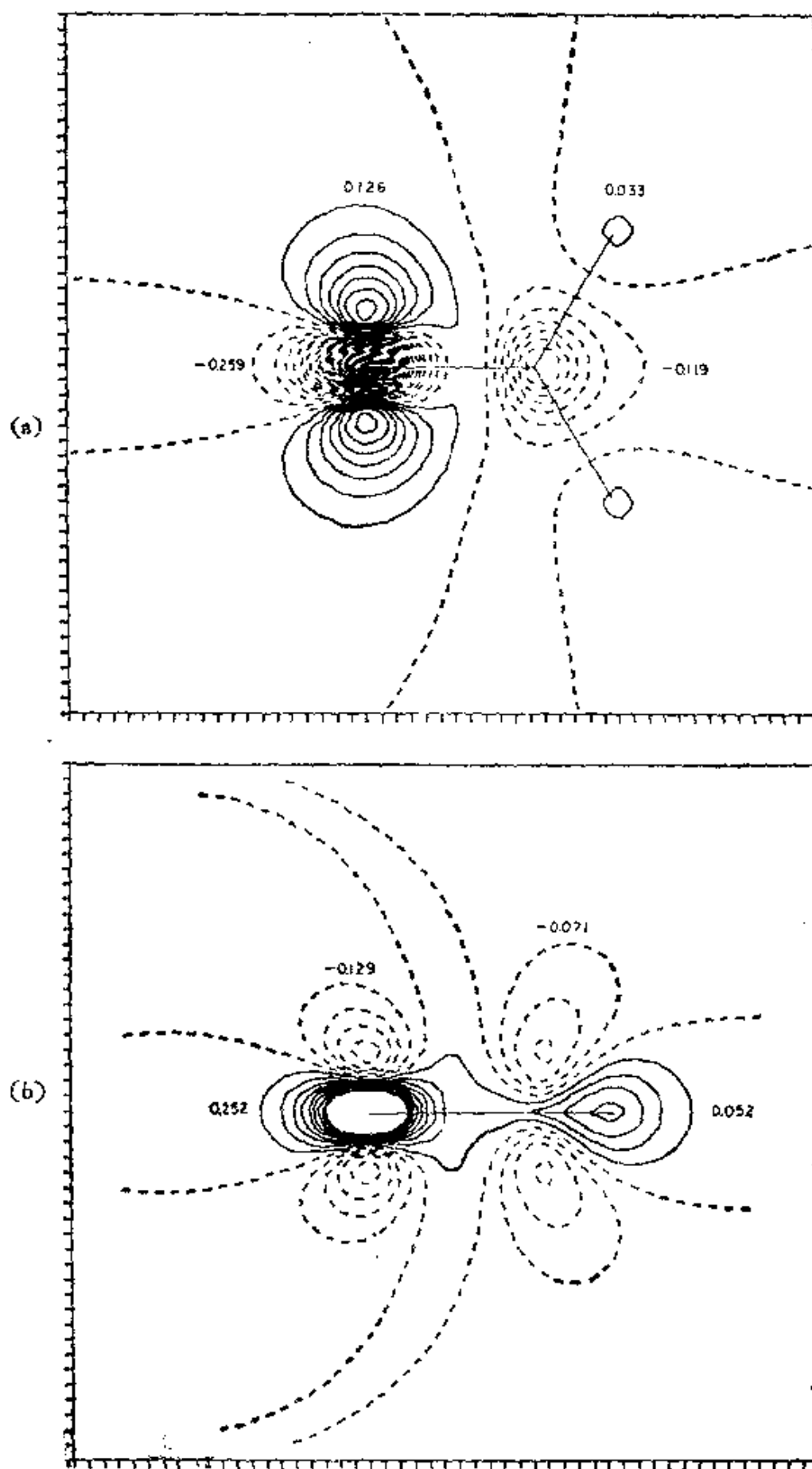


图 13.3-4 甲醛分子 ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$ ($n \rightarrow \pi^*$) 跃迁的电子密度变化等值线图
 线值从 -0.18 (虚线) 到 +0.18 (实线), 相邻线值差 0.02 ($e/a.u.^2$)

(a) 分子平面 (b) π 平面

式中 n_i 是分子轨道 ϕ_i 的电子占据数。通常用等电子密度线图或立体图形表示 $\rho(\mathbf{r})$ 。例如,图 13.3-2 是氮分子的等电子密度线图和电子密度分布图。

电子密度差图表明,当原子化合成分子时电荷重新分布的情况

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \sum_{\text{原子}} \rho_{\text{原子}}(\mathbf{r}) \quad (13.3-8)$$

图 13.3-3(a) 和 (b) 分别是 $\text{N}_2^1\Sigma_g^+$ 态和 $\text{LiF}^1\Sigma^+$ 态的电子密度差等值线图,其中实线表示电子密度增加区,虚线表示电子密度降低区。从图可以清楚地看出,当形成共价化合物时电荷向成键区集中和当形成离子化合物时电荷向负离子集中的倾向。不过应当指出,形成分子时电荷转移的详细情况是比较复杂的。例如,形成 N_2 分子时, $\text{N}-\text{N}$ 原子核间也有电荷密度降低的区域,氮分子的两端也有电荷密度增加的区域;形成 LiF 分子时,锂原子区也有电荷增加区域。这是与化学家早先的推测不一致的。

类似地,可作出激发时电子密度变化图,表明分子激发时电荷重新分布的情况。例如图 13.3-4 是甲醛分子的 1A_1 态与 1A_2 态的电子密度差等值线图,表明 $n \rightarrow \pi^*$ 激发时电子密度的变化。从图可以看出电荷从氧原子的孤对轨道转移到 $\text{C}-\text{O} \pi$ 轨道的情况。

对于开壳层组态,如果进行 UHF 计算,则由 $P_{\mu\nu}^\alpha$ 和 $P_{\mu\nu}^\beta$ 可以计算自旋密度分布 $\rho^s(\mathbf{r})$

$$\begin{aligned} \rho^s(\mathbf{r}) &= \rho^\alpha(\mathbf{r}) - \rho^\beta(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\nu\mu} (P_{\nu\mu}^\alpha - P_{\nu\mu}^\beta) \chi_\nu(\mathbf{r}) \chi_\mu(\mathbf{r}) \\ &= \sum_{\nu\mu} P_{\nu\mu}^s \chi_\nu(\mathbf{r}) \chi_\mu(\mathbf{r}) \end{aligned} \quad (13.3-9)$$

式中 $P_{\nu\mu}^s$ 为自旋密度矩阵元。

5. 布居数分析

电子密度分布图能很好地表达分子中电荷的空间分布,但是作图方法比较麻烦,并且没有把分子与其组成原子联系起来。为

了表明电荷在各组成原子之间的分布情况, Mulliken 提出了“布居数分析”的方法^[17]。

按照分子轨道理论, 分子的电荷密度是由各分子轨道上的电子贡献的, 一个分子轨道上, 或者没有电子, 或者有整数个电子。但是, 我们也可以把分子电荷密度看成是由组成分子的原子的原子轨道上的电子组成的。从原子轨道的角度看, 每个轨道上的电子数不一定为整数, 电子在各原子轨道上有一个分布或者“布居”。分析这种布居, 对于了解分子中原子的成键情况是有帮助的, 与化学家传统的认为分子是由原子组成的观点也比较一致。

先看双原子分子的情况。设 $\{\chi_\mu\}$ 和 $\{\chi_\lambda\}$ 是两组原子轨道, 分别属于原子 A 和原子 B。设分子轨道为

$$\phi_i = \sum_{\mu}^A c_{\mu i} \chi_{\mu} + \sum_{\lambda}^B c_{\lambda i} \chi_{\lambda} \quad (13.3-10)$$

(式中 \sum_{μ}^A 表示对 μ 的求和遍及 A 原子的所有原子轨道, 余类推), 则

$$\begin{aligned} \phi_i^* \phi_i &= \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^A c_{\mu i}^* c_{\nu i} \chi_{\mu} \chi_{\nu} + \sum_{\lambda}^B \sum_{\sigma}^B c_{\lambda i}^* c_{\sigma i} \chi_{\lambda} \chi_{\sigma} \\ &+ \sum_{\mu}^A \sum_{\lambda}^B c_{\mu i}^* c_{\lambda i} \chi_{\mu} \chi_{\lambda} \\ &+ \sum_{\lambda}^B \sum_{\mu}^A c_{\lambda i}^* c_{\mu i} \chi_{\lambda} \chi_{\mu} \end{aligned} \quad (13.3-11)$$

积分上式并乘以 n_i , 假定同一原子内各轨道是正交的, 则得

$$n_i = n_i \left[\sum_{\mu}^A |c_{\mu i}|^2 + \sum_{\lambda}^B |c_{\lambda i}|^2 + 2 \sum_{\mu}^A \sum_{\lambda}^B c_{\mu i}^* c_{\lambda i} S_{\mu\lambda} \right] \quad (13.3-12)$$

其中 n_i 为分子轨道 ϕ_i 上的电子数。上式表示, ϕ_i 上的 n_i 个电子, 有 $n_i \sum_{\mu}^A |c_{\mu i}|^2$ 个在 A 原子中, 有 $n_i \sum_{\lambda}^B |c_{\lambda i}|^2$ 个电子在 B 原子中, 而有 $2n_i \sum_{\mu}^A \sum_{\lambda}^B c_{\mu i}^* c_{\lambda i} S_{\mu\lambda}$ 个在两个原子的轨道重叠区。这

重叠布居部分可以和成键作用联系起来。对所有分子轨道求和，可得

$$n = \sum_{\mu}^A P'_{\mu\mu} + \sum_{\lambda}^B P'_{\lambda\lambda} + 2 \sum_{\mu}^A \sum_{\lambda}^B P'_{\lambda\mu} S_{\mu\lambda} \quad (13.3-13)$$

其中 $P'_{\lambda\mu} = \sum_i n_i c_{\mu i}^* c_{\lambda i}$ ，上式右边三项依次代表电子在原子 A，原子 B 和重叠区的电子数。

现在讨论一般情况，设分子有 N 个原子(用 A, B, ... 标记)， n 个电子，分子轨道为

$$\phi_i = \sum_A \sum_{\mu} c_{A\mu i} \chi_{A\mu} \quad (13.3-14)$$

其中 $\chi_{A\mu}$ 表示 A 原子的 μ 轨道。我们有

$$\phi_i^* \phi_i = \sum_A \sum_B \sum_{\mu} \sum_{\nu} c_{A\mu i}^* c_{B\nu i} \chi_{A\mu} \chi_{B\nu} \quad (13.3-15)$$

两边积分，并乘以 n_i 可得

$$n_i = n_i \sum_A \sum_{\mu} |c_{A\mu i}|^2 + 2n_i \sum_{A>B} \sum_{\mu} \sum_{\lambda}^B c_{A\mu i}^* c_{B\lambda i} S_{A\mu, B\lambda} \quad (13.3-16)$$

利用这个式子可以作出电荷分布的分析如下：

(1) 分子轨道 ϕ_i 中的电子，分布在原子轨道 $\chi_{A\mu}$ 上的电荷为

$$n(i, A\mu) = n_i |c_{A\mu i}|^2 \quad (13.3-17)$$

(2) 对 i 求和，得到的原子轨道 $\chi_{A\mu}$ 上的电荷为

$$n(A\mu) = \sum_i n(i, A\mu) = \sum_i n_i |c_{A\mu i}|^2 = P'_{\mu\mu} \quad (13.3-18)$$

(3) 对 A 原子的所有原子轨道求和，得到的 A 原子上的电荷为

$$n(A) = \sum_{\mu} n(A\mu) = \sum_{\mu} P'_{\mu\mu} \quad (13.3-19)$$

(4) 分子轨道 ϕ_i 中，属于 A 原子的 μ 轨道和 B 原子的 λ 轨道的重叠区电荷为

$$n(i, A\mu, B\lambda) = 2n_i c_{A\mu i}^* c_{B\lambda i} S_{A\mu, B\lambda} \quad (13.3-20)$$

(5) 对分子轨道 i 求和，得到的 A 原子的 μ 轨道和 B 原子的

λ 轨道的总重叠电荷为

$$\begin{aligned} n(A\mu, B\lambda) &= \sum_i n(i, A\mu, B\lambda) \\ &= \sum_i 2n_i c_{A\mu i}^* c_{B\lambda i} S_{A\mu, B\lambda} \\ &= 2P_{\lambda\mu}' S_{\mu\lambda} = 2\rho_{\lambda\mu} \end{aligned} \quad (13.3-21)$$

通常把 $[\rho_{\lambda\mu}]$ 称为按原子轨道的布居矩阵。

(6) 对 A 和 B 原子的所有轨道求和, 得到的 A 和 B 原子间的总重叠电荷为

$$n(A, B) = 2 \sum_{\lambda}^B \sum_{\mu}^A P_{\lambda\mu}' S_{\mu\lambda} = 2 \sum_{\lambda}^B \sum_{\mu}^A \rho_{\lambda\mu} \quad (13.3-22)$$

Mulliken 指出, $n(A, B)$ 的数值反映 A 和 B 原子间形成共价键的程度。若 $n(A, B)$ 较大, 则 A 和 B 原子间有共价键存在, 若 $n(A, B)$ 很小, 则表示 A 和 B 原子间或者不存在化学键或者是离子键。所以通常把按原子的布居矩阵 $[M_{AB}]$ $\left(M_{AB} = \sum_{\lambda}^B \sum_{\mu}^A \rho_{\lambda\mu} \right)$ 称为 Mulliken 键级矩阵。

(7) 最后, 对分子中所有原子求和, 自然得到

$$\begin{aligned} n &= \sum n(A) + \sum_{A>B} \sum n(A, B) \\ &= \sum_A \sum_{\mu}^A P_{\mu\mu}' + 2 \sum_{A>B} \sum_{\lambda}^B P_{\lambda\mu}' S_{\mu\lambda} \end{aligned} \quad (13.3-23)$$

或

$$n = \sum_{\sigma} \sum_{\nu} P_{\sigma\nu}' S_{\nu\sigma} = \sum_{\sigma} \sum_{\nu} \rho_{\sigma\nu} \quad (13.3-24)$$

(13.3-24) 式中的求和遍及所有原子轨道。

Mulliken 把重叠区电荷平均分配给有关原子轨道。对布居矩阵的 μ 行求和, 得到的 A 原子 μ 轨道上的总电荷为

$$\begin{aligned} n_{A\mu} &= \rho_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\nu \neq \mu} \rho_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\nu \neq \mu} \rho_{\nu\mu} \\ &= \rho_{\mu\mu} + \sum_{\mu \neq \nu} \rho_{\mu\nu} = \sum_{\nu} \rho_{\mu\nu} \end{aligned} \quad (13.3-25)$$

因为 $\rho_{\mu\nu} = \rho_{\nu\mu}$, 引入 $\frac{1}{2}$ 是由于只有一半重叠电荷分给原子 A 的 μ 轨道. 对属于原子 A 的所有轨道求和, 得到的 A 原子上的总电荷为

$$n_A = \sum_{\mu}^A n_{\mu} = \sum_{\mu}^A \sum_{\nu}^A \rho_{\mu\nu} \quad (13.3-26)$$

于是, 原子 A 上的净电荷为 $q_A = Z_A - n_A$.

例如, 根据 § 13.3-2 中的密度矩阵和重叠矩阵, 可以求得 NH_3 分子的按原子轨道的布居矩阵 $[\rho_{\lambda\mu}]$ 为¹⁾

$\lambda \backslash \mu$	1	2	3	4
1	2.084140	-0.078226	0	0
2	-0.078266	1.493976	0	0
3	0	0	1.003430	0
4	0	0	0	1.003430
5	0	0	0	0
6	-0.003658	0.059878	0.270380	0.006322
7	-0.003658	0.059878	0.006322	0.270380
8	-0.003658	0.059878	0.006322	0.006322

$\lambda \backslash \mu$	5	6	7	8
1	0	-0.003658	-0.003658	-0.003658
2	0	0.059878	0.059878	0.059878
3	0	0.270380	0.006322	0.006322
4	0	0.006322	0.270380	0.006322
5	1.003430	0.006322	0.006322	0.270380
6	0.006322	0.591602	-0.040370	-0.040370
7	0.006322	-0.040370	0.591602	-0.040370
8	0.270380	-0.040370	-0.040370	0.591602

按原子的布居矩阵 (Mulliken 键级矩阵) $[M_{AB}]$ 为

1) 由于 $\text{N}(1s)$ 和 $\text{N}(2s)$ 不正交, 氮原子内部的重叠布居 $\rho_{12} = \rho_{21} \neq 0$.

	N	H ⁽¹⁾	H ⁽²⁾	H ⁽³⁾
N	6.431954	0.339244	0.339244	0.339244
H ⁽¹⁾	0.339244	0.591602	-0.040370	-0.040370
H ⁽²⁾	0.339244	-0.040370	0.591602	-0.040370
H ⁽³⁾	0.339244	-0.040370	-0.040370	0.591602

氮原子和氢原子的总电荷分别为 7.4497 和 0.8501, 净电荷分别为 -0.4497 和 0.1499.

很多现象与原子电荷分布有联系. 例如, 含碳化合物的光电子能谱中, 碳的 $1s$ 峰的位置与按 Mulliken 布居数分析得出的碳原子上的电荷数目有一定关系. 假定 C_{1s} 轨道和其它原子轨道的重叠可以忽略, 则各原子上的电荷对 C_{1s} 电子的作用, 在于产生一个静电势场. 与孤立的碳原子比较, 分子中碳原子的 C_{1s} 轨道能量的变化为^[18]

$$-\Delta\epsilon \approx kq(C) + \sum_{A \neq C} q(A)/R_{CA} + X \quad (13.3-27)$$

其中 $q(C)$ 和 $q(A)$ 分别为碳原子和其它原子 (A) 上的净电荷, R_{CA} 为碳原子与 A 原子间的距离, k 和 X 为常数. 光电子能谱中碳原子 $1s$ 峰的位移 δE_{1s} 反映 C_{1s} 电子结合能的变化 $-\Delta\epsilon$. 将 $\left(\delta E_{1s} - \sum_{A \neq C} q(A)/R_{AC}\right)$ 对 $q(C)$ 作图, 确实得到良好的直线, 如图 13.3-5 所示. ESCA 中 δE_i 与原子电荷间的这类关系式已经得到很多实验证实. 在核磁共振谱中, C^{13} 的化学位移与碳原子上的净电荷之间也有明显的关系. 因此, Mulliken 提出的布居数分析方法在一定程度上是反映客观实际的.

但是, Mulliken 的方法也有一些严重的缺点, 主要表现在以下四方面.

(1) 固定地把 $2c_{\mu i}^*c_{2i}S_{\mu\lambda}$ 平均分配给轨道 χ_{μ} 和 χ_{λ} 是不合理的, 特别是对于极性键和孤对电子, 因为电荷显然是偏向一边的.

(2) 从电荷的空间分布看, 某些原子的外层轨道扩展得很远.

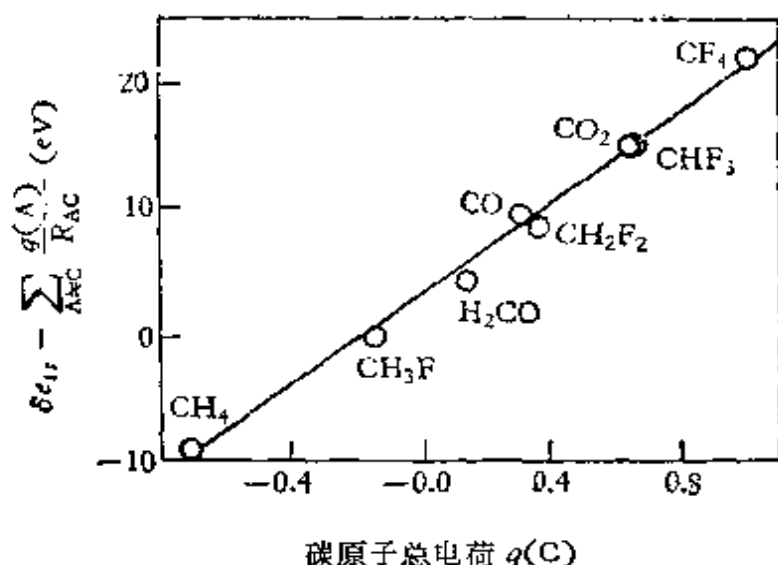


图 13.3-5 不同碳化合物中碳原子的 1s 峰位置与其净电荷的关系

A 原子某些轨道的主要电荷分布区很可能在 B 原子的核附近，把这部分电荷归给 A 原子，从空间分布看并不合理，因为它和 B 核的作用比 A 核还强。

(3) 在某种情况下，会得到不合理的数值，某些轨道中的电子数目是负的，而另一些轨道中的电子数目又可能超过 2，违反 Pauli 原理。例如，设想一个只有一个占据轨道的双原子分子，该轨道为

$$\phi = c_A \chi_A + c_B \chi_B = \sqrt{N_R} (\chi_A + p \chi_B)$$

$\sqrt{N_R}$ 为归一系数，由 $\langle \phi | \phi \rangle = 1$ 决定为

$$N_R = \frac{1}{1 + p^2 + 2pS_{AB}} \quad (13.3-28)$$

按照 Mulliken 分析，在 A 原子上的电荷为

$$q_A = 2(c_A^2 + c_A c_B S_{AB}) = 2N_R(1 + pS_{AB}) \quad (13.3-29)$$

设 $S_{AB} > 0$ ，则当 $-S_{AB} < p < 0$ 时

$$q_A = \frac{2(1 + pS_{AB})}{1 + p^2 + 2pS_{AB}} > 2 \quad (13.3-30)$$

$$q_B = 2p(p + S_{AB}) < 0 \quad (13.3-31)$$

这显然是不合理的。这种不合理现象，对于稳态分子并不突出，但对于激发态(反键轨道)则较严重。

(4) 电荷分布的具体数值对基组(原子轨道)的依赖性很大。

因为基组是可以任意选择的，所以电荷分布的主观任意性很大。两个给出几乎同样电子密度的基组，布居分析的结果可能很不相同。进一步说，如果基组与原子轨道没有比较直接的联系，根本就不能进行这种分析。

由于分子中原子带有不同量的电荷这个概念在化学中扎根很深，所以有很多人在设法解决 Mulliken 方法中存在的问题，大致从以下几个方面着手

(1) 解决 $2c_{\mu i}^*c_{\lambda i}S_{\mu\lambda}$ 的分配问题。有人提出将重叠区电荷在两原子间加权分配^[19]。例如将 (13.3-29) 式改写为

$$q_A = 2 \left[c_A^2 + \frac{c_A^2}{c_A^2 + c_B^2} (2c_Ac_BS_{AB}) \right] = \frac{2}{1 + p^2} \quad (13.3-32)$$

Pollak 等^[20]则提出，将重叠电荷按 Löwdin^[21] 提出的保持重叠电荷偶极矩不变的原则分配。例如，令

$$\begin{aligned} \chi_A\chi_B &= \lambda_A\chi_A^2 + \lambda_B\chi_B^2 \\ \lambda_A + \lambda_B &= S_{AB} \end{aligned} \quad (13.3-33)$$

设 A 和 B 原子的坐标分别为 $\left(-\frac{R}{2}, 0, 0\right)$ 和 $\left(+\frac{R}{2}, 0, 0\right)$ ，根据保持重叠电荷偶极矩不变的原则，可求得

$$\begin{aligned} \lambda_A &= S_{AB} \left(\frac{1}{2} - \frac{\langle x \rangle}{R} \right) \\ \lambda_B &= S_{AB} \left(\frac{1}{2} + \frac{\langle x \rangle}{R} \right) \end{aligned} \quad (13.3-34)$$

其中

$$\langle x \rangle = \frac{\int x\chi_A\chi_B d\tau}{S_{AB}}$$

故

$$\begin{aligned} q_A &= 2 \left[c_A^2 + \left(1 - \frac{2\langle x \rangle}{R} \right) c_Ac_BS_{AB} \right] \\ q_B &= 2 \left[c_B^2 + \left(1 + \frac{2\langle x \rangle}{R} \right) c_Ac_BS_{AB} \right] \end{aligned} \quad (13.3-35)$$

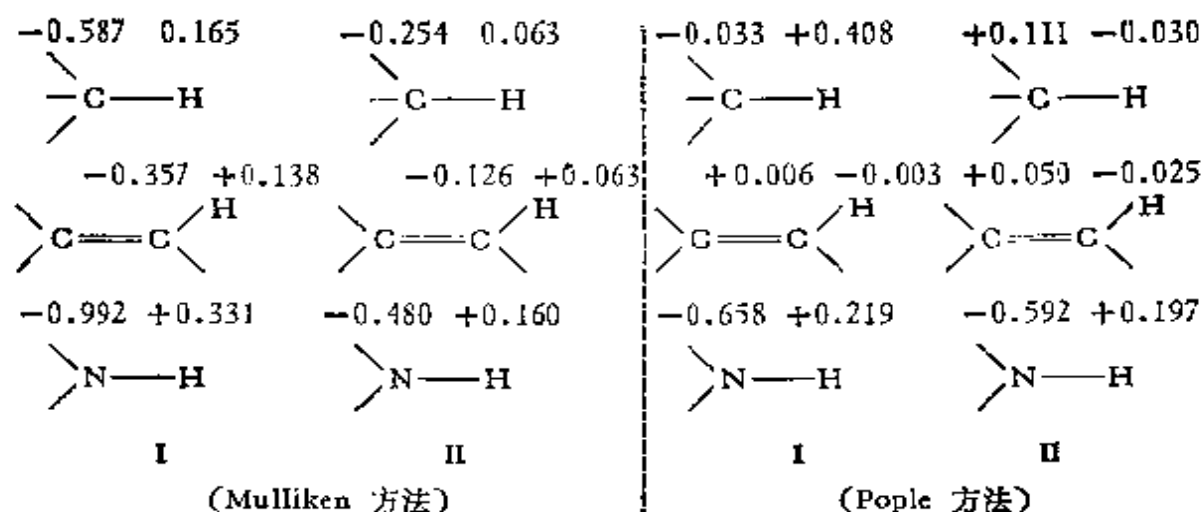
这两种分配方法虽然从物理概念上看更合理一些, 仍然会出现 Mulliken 方法中的其它问题.

Davidson^[22] 提出干脆将基组按 Löwdin 对称正交化方法先行正交化, 重叠项自然就不存在了. 不过, 这样得到的正交基是多中心的, 无法说在它上面的电荷属于哪个原子.

(2) 把电荷按空间分配给各个原子. 例如, Politzer 和 Harris^[23] 提出以下分配方案, 给每个原子划定一个区域, 当假定分子电荷是由自由原子电荷叠加而成时, 该区域内的电荷数等于自由原子的电荷数. 然后, 根据分子的实际电子分布, 求出各个原子区域中的电子数, 减去原子的核电荷数, 就得到该原子拥有的净电荷. 例如, HF 分子, 在 H—F 连线的某点中置一垂直于该轴线的平面, 将空间分为两部分, 一部分属于氢, 一部分属于氟. 平面的位置按上述原则确定. 然后, 根据具体分子波函数计算两个区域中的电荷数. 当然还有人提出其它空间分配方案. 对这类方法提出的异议是, 空间分配方案是任意的, 没有一个客观的标准, 而且具体计算也比较麻烦.

(3) 把分子电荷投影到指定的基组中去. 例如, Pople 等^[24] 提出, 把分子电荷密度 $\rho(\mathbf{r})$ 按规定的一组函数 $\{Q_i(\mathbf{r})\}$ 分配, 即令 $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i p_i Q_i(\mathbf{r})$ 与 $\rho(\mathbf{r})$ 拟合, 求出在 $Q_i(\mathbf{r})$ 上的电子布居数 p_i . 这样不论波函数是用什么基组给出的, 只要 $\rho(\mathbf{r})$ 相同, 则布居数相同. 如果选 $Q_A(\mathbf{r})$ 为孤立 A 原子的电子密度函数, 则由 p_A 可以确定在分子中的 A 原子内的电荷数, 而且, 只要拟合时加上条件 $p_i \geq 0$, $\sum_i p_i = n$, 就可以保证不会出现不合理的电荷分布. 当然, Q_i 函数也可以选为各原子轨道或各亚层, 从而求得电子在各原子轨道或亚层上的分布. 例如, 用这个方法和 Mulliken 方法求得的 CH_4 , C_2H_2 , NH_3 分子的电荷分布如下.

下页图中, I 和 II 表示用两种不同的基组. 显然, Mulliken 方法随基组的变化要大得多. 当然, 对本方法同样可以提出异议, 因为 Q_i 的选择是任意的.



除上面讲过的处理方法以外,还提出过其它许多种方案,但迄今还没有一种能令人完全满意. 由于简便易行,又在一定程度上反映客观实际, Mulliken 方法仍然是目前很流行的一种方法.

§ 13.4 实际计算中的一些问题

1. 基函数的选择

基函数的选择对于 SCF 的计算结果至关重要. 如果基组选择不当,则无论用什么方法结果都不会好. 这很容易理解,因为它是展开的基础. 任何理论上的完全函数集合都可以选为基组,问题只在于“效率”,即要求基组小,计算量小,而结果尽可能好. 实际上,这些要求常常不能同时得到满足,只能根据实际需要作某种折衷处理. 历史上最早用的基组是分子中原子的近似原子轨道[由此得 LCAO-MO (用原子轨道的线性组合构成分子轨道)之名]. 现在,最常用的是 Slater 函数基组和 Gauss 函数基组.

(1) Slater 函数

Slater 函数最早是 Slater 提出来的,其形式为(作为近似的原子轨道时,函数原点取在各原子中心处)

$$\chi_{nlm}(\mathbf{r}) = N_s R_n(\zeta, r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (13.4-1)$$

其中 N_s 为归一常数, $N_s = \frac{(2\zeta)^{(2n+1)/2}}{\sqrt{(2n)!}}$, $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 为球谐函数,

而 $R_n(\zeta, r) = r^{n-1} \exp(-\zeta r)$, 其中 ζ 为与 (n, l) 有关的参数.

表 13.4-1 用直角坐标表示的 Slater 函数

n	l	m	标 记	函 数
1	0	0	$1s$	$(\xi^3/\pi)^{1/2}\exp(-\xi r)$
2	0	0	$2s$	$(\xi^3/3\pi)^{1/2}\exp(-\xi r)$
2	1	0	$2p_z$	$(\xi^3/\pi)^{1/2}z\exp(-\xi r)$
2	1	± 1	$2p_x$	$(\xi^3/\pi)^{1/2}x\exp(-\xi r)$
2	1	± 1	$2p_y$	$(\xi^3/\pi)^{1/2}y\exp(-\xi r)$
3	0	0	$3s$	$(2\xi^3/45\pi)^{1/2}r^2\exp(-\xi r)$
3	1	0	$3p_z$	$(2\xi^3/15\pi)^{1/2}z\exp(-\xi r)$
3	1	± 1	$3p_x$	$(2\xi^3/15\pi)^{1/2}xr\exp(-\xi r)$
3	1	± 1	$3p_y$	$(2\xi^3/15\pi)^{1/2}yr\exp(-\xi r)$
3	2	0	$3d_{z^2}$	$(\xi^3/18\pi)^{1/2}(3z^2 - r^2)\exp(-\xi r)$
3	2	± 1	d_{xz}	$(2\xi^3/3\pi)^{1/2}xz\exp(-\xi r)$
3	2	± 1	$3d_{yz}$	$(2\xi^3/3\pi)^{1/2}yz\exp(-\xi r)$
3	2	± 2	$3d_{x^2-y^2}$	$(2\xi^3/3\pi)^{1/2} \frac{(x^2 - y^2)}{2} \exp(-\xi r)$
3	2	± 2	$3d_{xy}$	$(2\xi^3/3\pi)^{1/2}xy\exp(-\xi r)$
4	0	0	$4s$	$(\xi^3/315\pi)^{1/2}r^3\exp(-\xi r)$
4	1	0	$4p_z$	$(\xi^3/105\pi)^{1/2}zr^2\exp(-\xi r)$
4	1	± 1	$4p_x$	$(\xi^3/105\pi)^{1/2}xr^2\exp(-\xi r)$
4	1	± 1	$4p_y$	$(\xi^3/105\pi)^{1/2}yr^2\exp(-\xi r)$
4	2	0	$4d_{z^2}$	$(\xi^3/252\pi)^{1/2}(3z^2 - r^2)r\exp(-\xi r)$
4	2	± 1	$4d_{xz}$	$(\xi^3/21\pi)^{1/2}x zr\exp(-\xi r)$
4	2	± 1	$4d_{yz}$	$(\xi^3/21\pi)^{1/2}y zr\exp(-\xi r)$
4	2	± 2	$4d_{x^2-y^2}$	$(\xi^3/21\pi)^{1/2} \frac{(x^2 - y^2)}{2} r\exp(-\xi r)$
4	2	± 2	$4d_{xy}$	$(\xi^3/21\pi)^{1/2}xyr\exp(-\xi r)$
4	3	0	$4f_{z^3}$	$(\xi^3/180\pi)^{1/2}z(5z^2 - r^2)\exp(-\xi r)$
4	3	± 1	$4f_{xz^2}$	$(\xi^3/120\pi)^{1/2}x(5z^2 - r^2)\exp(-\xi r)$
4	3	± 1	$4f_{yz^2}$	$(\xi^3/120\pi)^{1/2}y(5z^2 - r^2)\exp(-\xi r)$
4	3	± 2	$4f_{(x^2-y^2)z}$	$(\xi^3/3\pi)^{1/2} \frac{(x^2 - y^2)z}{2} \exp(-\xi r)$
4	3	± 2	$4f_{xyz}$	$(\xi^3/3\pi)^{1/2}xyz\exp(-\xi r)$
4	3	± 3	$4f_{x^3}$	$(\xi^3/72\pi)^{1/2}y(y^2 - 3x^2)\exp(-\xi r)$
4	3	± 3	$4f_{y^3}$	$(\xi^3/72\pi)^{1/2}x(x^2 - 3y^2)\exp(-\xi r)$

n, l, m 取整数值, 变化范围与原子轨道中三个量子数的相同, 即

$$l \geq 0, n \geq l + 1, -l \leq m \leq l$$

与原子轨道不同之点在于它是没有节点的函数, 具有相同 l, m 值的 χ_{nlm} 是不正交的. 我们可以把它们用 Schmidt 方法正交化, 从而得到正交的近似原子轨道. 但是, 从作为基组的角度看, STO 比有节点的正交原子轨道更好. 两者的完备性是相同的, 因为它们之间存在线性变换关系. 但 STO 更能适应由分子环境引起的变化. 环境会使原子的轨道发生形变, 内层电子变形较小, 外层变形较大, 所以应当把原子轨道的内层部分和外层部分分开处理, 例如, 当从原子形成分子时反映内层电子的基函数的指数和系数可以少变或不变, 反映外层电子的基函数的指数和系数改变大一些或再多加一个基函数. 显然, 用 STO 基组更容易满足上述要求.

STO 中的指数 ζ 最初是按一定经验规则给出的. 俟后, 有人 (特别是 Clementi) 用 STO 基组作原子的 SCF 计算, 根据使总能量最低的原则选择 ζ , 求出了所有元素的电子占据轨道的 ζ_{ni} (参见 §12.4-5). 原则上, 当 STO 用于分子计算时, ζ 应重新优选 (即选取 ζ , 使分子总能量最低), 但这样做计算量太大而收效并不显著, 所以在一般计算中不作这种优选.

在分子计算中通常取实基函数. 用直角坐标表示的常见实 Slater 型基函数列于表 13.4-1.

对于组成原子的价电子层以下的每个原子轨道用一个 STO 代表的基组, 称为最小基组. 例如, 碳原子的最小基组是 $1s(5.6727)$, $2s(1.6083)$, $2p_z(1.2107)$, $2p_x(1.2107)$, $2p_y(1.2107)$ (括号内的数字指 ζ 值). 用最小基组的好处是能使分子轨道与组成原子的轨道有清晰的联系, 对于定性讨论分子中原子间的成键是方便的. 用于计算, 结果一般能满意地预测分子几何构型, 也能给出相似分子的某些性质的正确相对值及变化趋势. 但是, 用它一般不能得出有定量意义的结果. Clementi 发现, 若对每个原子轨道用两个 ζ 不同的 STO 代表, 则对原子 SCF 计算的结果大为改善. 对分子计算也得到同样的结果. 这种基组称为双 ζ 基组,

显然，它比最小基组大一倍。例如，碳原子的双 ζ 基组是 $1s(7.4831)$, $1s'(5.1117)$, $2s(1.8366)$, $2s'(1.1635)$, $2p_z(2.7238)$, $2p_x(2.7238)$, $2p_y(2.7238)$, $2p_z'(1.2549)$, $2p_x'(1.2549)$, $2p_y'(1.2549)$ 。

基组越大，计算结果当然越好。任何大于双 ζ 基组的基组都称为扩展基组。扩展基组中最重要的是加“极化函数”的基组。所谓极化函数是指角量子数比价层角量子数大 1 或 1 以上的 STO。例如，第二周期元素的极化函数是五个 $3d$ 轨道。一般极化函数的 ζ 指数对结果影响不大，不必优选，根据经验，选择一定数值即可，例如，对于第二周期元素，取 $\zeta_{3d} = 1.5-3.0$ 。经验表明，“双 ζ 加极化”基组能得出相当接近 Hartree-Fock 极限的结果。可以说，基组在达到了双 ζ 等级以后，最重要的扩充是加极化基。极化基的用处是照顾原子轨道的变形，因为分子中的电荷分布并不能看成原子电荷的简单叠加，毕竟有质的变形。可以想象，为了反映这种变形，可以使 STO 基的中心浮动。通常把中心在价键区域的基函数称为键函数，基组中添加键函数也象添加极化函数一样能有效地描述由原子形成分子时电子云的变化。但键函数的最优中心位置和指数随不同分子而异，比较难以预见。

当 $r \rightarrow 0$ 和 $r \rightarrow \infty$ 时，STO 基具有正确波函数的渐近行为。特别是 $r \rightarrow 0$ 时的渐近行为保证它具有较好的“品质”。精确的原子轨道 ϕ_{lm} 在原点满足所谓“歧点条件” (cusp condition)^[25]

$$\left[\left(\frac{\partial f_{lm}}{\partial r_{1A}} \right) / f_{lm} \right]_{r_{1A}=0} = -Z_A/l + 1$$

$$f_{lm} = r_{1A}^{-l} \int Y_{lm}^*(\Omega_A) \phi_{lm} d\Omega_A \quad (13.4-2)$$

其中 Z_A 为 A 原子的核电荷， r_{1A} 为电子与 A 核的距离(参考 §12.4-1 的讨论)。在原子核的近邻，电子动能变为无穷大，势能也趋无穷大。基组满足歧点条件能保证两者近似相消，否则求得的总能量误差就比较大。STO 基组满足歧点条件是它的重要优点。

由于使用 STO 基时计算三中心和四中心分子积分很困难，所以目前对于非线性分子的严格 SCF 计算仍很少直接用 STO 基组。

对于双原子分子和线型分子,由于有较简便的方法计算分子积分,使用 STO 基组的较多。

(2) Gauss 函数

Gauss 函数是 Boys^[26] 首先提出来的,它的形式为

$$\begin{aligned}\chi_{n_g l m} &= N_g R_{n_g}(\alpha, r) Y_{lm}(\theta, \phi) \\ R_{n_g}(\alpha, r) &= r^{n_g-1} \exp(-\alpha r^2) \\ N_g &= \left(\frac{\alpha^{2n_g+1} \cdot 2^{4n_g+3}}{\pi(2n_g-1)!!^2} \right)^{\frac{1}{4}}\end{aligned}\quad (13.4-3)$$

式中 α 为与 (n_g, l) 有关的参数, n_g, l, m 具有 STO 中相应量子数的含义,使用类似的标记,例如 $(1s)_G, (2p_0)_G$ 等。实际计算中用直角坐标的 GTO 更方便一些,其形式为(未计及归一化常数)

$$\chi_{pqt}(r) = \begin{cases} \chi^p y^q z^t \exp[-\alpha(x^2 + y^2 + z^2)] & (n-l) \text{ 为奇} \\ \chi^p y^q z^t r \exp[-\alpha(x^2 + y^2 + z^2)] & (n-l) \text{ 为偶} \end{cases}\quad (13.4-4)$$

其中 $p+q+t=n-1$ ($n-l$ 为奇)或 $p+q+t=n-2$ ($n-l$ 为偶)。Boys 证明,对于 $(n-l)$ 为奇数的 GTO,两个中心不同的函数可以合并为一个新的 Gauss 函数,因此多中心积分可以简化为单中心积分,从而解决了计算多中心积分的困难。关于 GTO 基组的分子积分已在第十章中详细讨论过了。实际应用时,只用最小的允许 n_g 值, $n_g = l+1$, 即只用

$$\begin{aligned}(1s)_G: & \exp(-\alpha r^2) \\ (2p)_G: & x \exp(-\alpha r^2), y \exp(-\alpha r^2), z \exp(-\alpha r^2) \\ (3d)_G: & x^2 \exp(-\alpha r^2), y^2 \exp(-\alpha r^2), z^2 \exp(-\alpha r^2) \\ & xz \exp(-\alpha r^2), yz \exp(-\alpha r^2), xy \exp(-\alpha r^2) \\ (4f)_G: & x^3 \exp(-\alpha r^2), y^3 \exp(-\alpha r^2), z^3 \exp(-\alpha r^2) \\ & x^2 y \exp(-\alpha r^2), x^2 z \exp(-\alpha r^2), x y^2 \exp(-\alpha r^2) \\ & x z^2 \exp(-\alpha r^2), y^2 z \exp(-\alpha r^2), y z^2 \exp(-\alpha r^2) \\ & x y z \exp(-\alpha r^2)\end{aligned}$$

等等。

象 Slater 函数一样, Gauss 函数的最优指数也可通过原子的

SCF 计算决定。将原子总能量表达为 GTO 指数 $\{\alpha_i\}$ 和组合系数 $\{c_{\mu i}\}$ 的函数, 调节 $\{\alpha_i\}$ 和 $\{c_{\mu i}\}$, 使总能量取极小值, 从而确定它们的数值。或者先用数值方法或分析方法求出精确的 H-F 原子轨道, 再按最小二乘法用 GTO 的线性组合去拟合它们, 从而确定最优的组合系数和指数值。

当待优选的非线性参数(如 GTO 的轨道指数)较多时, 优选工作是相当难作的。Raffenetti 和 Ruedenberg^[27] 提出过一种简化的处理方案。他们不让各 Gauss 函数的指数独立变化, 而让他们之间有固定的比例关系。具体说来, 他们把原子轨道表示为

$$\begin{aligned}\phi_{lm} &= \sum_k^M d_{kn_g l} \chi_{n_g l m}^{(k)} \\ \chi_{n_g l m}^{(k)} &= N_l(\alpha_{lk}) r^l \exp(-\alpha_{lk} r^2) Y_{lm}(\theta, \phi) \\ N_l &= \left\{ \frac{\alpha_{lk}^{l+3} \cdot 2^{l+7}}{\pi [(2l+1)!!]^2} \right\}^{\frac{1}{4}}\end{aligned}$$

$$\alpha_{lk} = \alpha_l \beta_l^k \quad (\alpha_l > 0, \beta_l > 1, k = 1, \dots, M) \quad (13.4-5)$$

不管 n 值如何, 当 l 相同时用同样的 α_l, β_l 值, 只是组合系数 $d_{kn_g l}$ 不同, 例如 $1s, 2s, 3s, \dots$ 的 α_s, β_s 值一样, $2p, 3p, \dots$ 的 α_p, β_p 值一样。一般 β_l 比 α_l 约大两个数量级, 随展开长度而变化, 近似地有

$$\begin{aligned}\ln \ln \beta_l &= b_l \ln M + b'_l \\ \ln \alpha_l &= a_l \ln(\beta_l - 1) + a'_l\end{aligned}$$

故给出 a_l, a'_l, b_l, b'_l , 任意展开长度时的 α_l 及 β_l 皆可求得, 而且, 虽然 α_l 和 β_l 是随展开长度 M 改变的, 展开式总是该条件下的最优值。 M 越大, 越逼近真正的 Hartree-Fock 轨道。利用这点可求极限 Hartree-Fock 能量值。

这种处理办法由于各 GTO 指数不能独立变化, 灵活性差一些, 就相同长度的展开式来看, 精确度低一些。但实际计算表明^[28], 两者的差别是很小的, 而由于独立指数只有两个, 指数优化所需计算量小很多, 而且比较容易收敛到真极小值。

另一种 Gauss 型函数是所谓 Gauss 瓣函数 (Gauss lobe function,

GLO), 它把所有基函数都表示成 SGTO 的组合. 中心在 (X, Y, Z) 处的 SGTO 可写成

$$(1s)_G = \exp\{\alpha[(x-X)^2 + (y-Y)^2 + (z-Z)^2]\} \quad (13.4-6)$$

其它 GTO 可由 $(1s)_G$ 对坐标 X, Y, Z 微分求得. 例如, 对 X 微分, 可得

$$\begin{aligned} \frac{d}{dX} \exp\{-\alpha[(x-X)^2 + (y-Y)^2 + (z-Z)^2]\} \\ = 2\alpha(x-X) \exp\{-\alpha[(x-X)^2 + (y-Y)^2 + (z-Z)^2]\} \\ = 2\alpha(2p_x)_G \end{aligned} \quad (13.4-7)$$

若将微分用差分代替, 就得到拉开不远的两个 SGTO 的叠加. 例如, 在 $X = Y = Z = 0$ 附近, 有

$$\begin{aligned} (2p_x)_G \approx (4\alpha\delta)^{-1} \{ \exp[-\alpha((x-\delta)^2 + y^2 + z^2)] \\ - \exp[-\alpha((x+\delta)^2 + y^2 + z^2)] \} \end{aligned} \quad (13.4-8)$$

即 $(2p_x)_G$ 是两个位于 $(\pm\delta, 0, 0)$ 处的 SGTO 的叠加. 类似地, 有

$$\begin{aligned} (3d_{xy})_G \approx (4\alpha\delta)^{-2} \{ \exp[-\alpha((x-\delta)^2 + (y-\delta)^2 + z^2)] \\ - \exp[-\alpha((x+\delta)^2 + (y-\delta)^2 + z^2)] \\ - \exp[-\alpha((x-\delta)^2 + (y+\delta)^2 + z^2)] \\ + \exp[-\alpha((x+\delta)^2 + (y+\delta)^2 + z^2)] \} \end{aligned} \quad (13.4-9)$$

图 13.4-1 画出几个 Gauss 瓣函数的简图.

Gauss 瓣函数的中心可根据需要浮动. 当中心距离较大时, 它

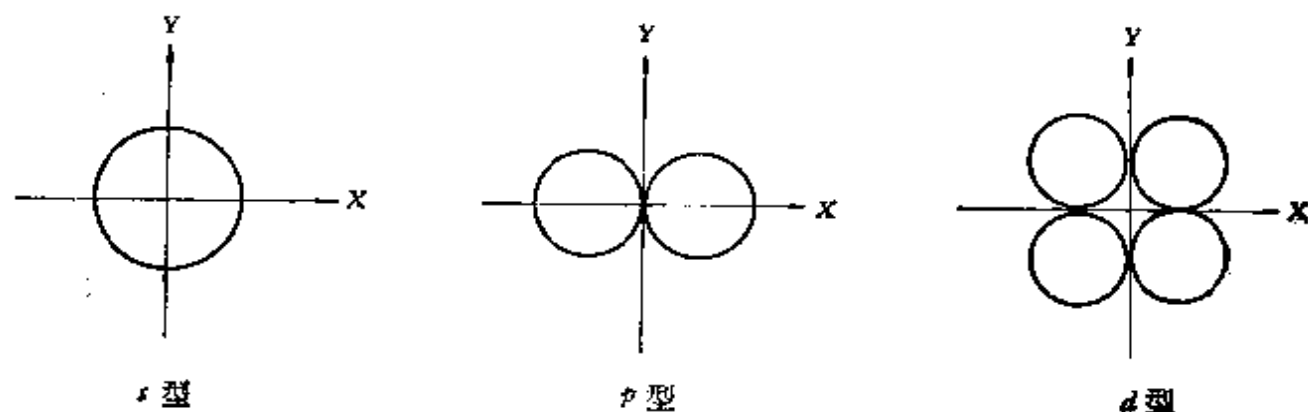


图 13.4-1 Gauss 瓣函数

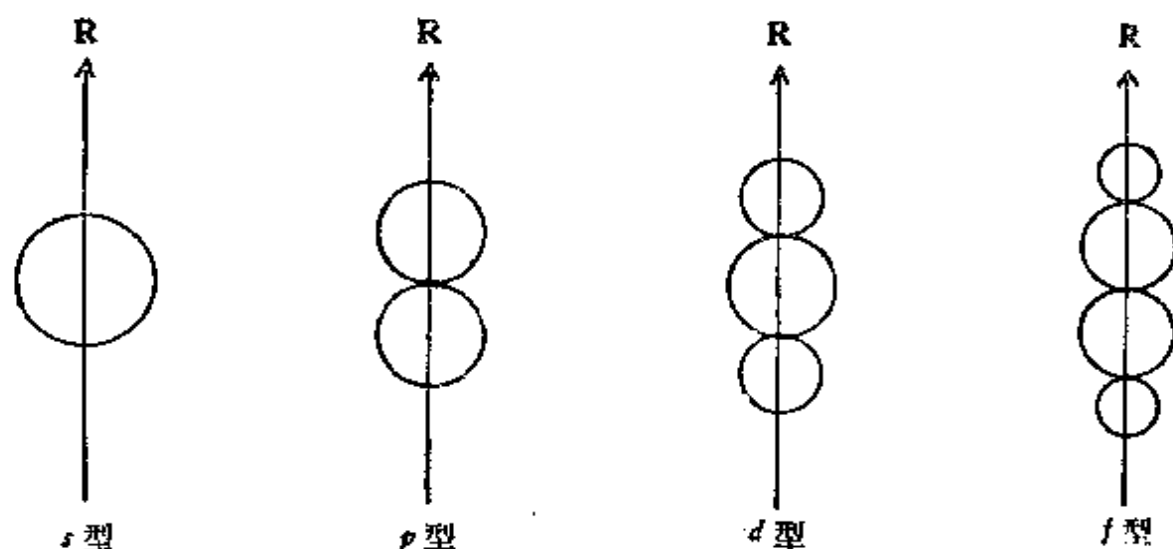


图 13.4-2 轴 Gauss 瓣函数

表达不出原子轨道的正确角度分布。不过，常用的 δ 很小，这个误差不大。Le Rouzo 等^[29]通过多极展开证明，其它球函数的沾污，对于 p 轨道 $\sim 5 \times 10^{-8}$ ，对于 d 轨道 $\sim 10^{-5}$ 。还证明了 GLO 和 GTO 是很接近的，所以对 GTO 求得的最优指数对 GLO 也差不多是最优的。

以上确定 GLO 中 SGTO 的数目和位置的方法，当 $l > 2$ 以后就不利了，因为 SGTO 的数目很快增加 ($l = 2, N = 19$; $l = 3, N = 44$; \dots)。Schmelzer^[30]曾证明 l 阶球谐函数空间的基可以选为 $(2l + 1)$ 个等价的圆轴形函数。Le Rouzo 提出用 $(2l + 1)$ 个 Y_{l0} 型的 GLO (称为轴 Gauss 瓣函数, AGLO) 为 l 阶球函数空间的基。一个 AGLO 用 $l + 1$ 个 SGTO，故造出 l 阶球函数空间的基只需 $(2l + 1) \times (l + 1)$ 个 SGTO，其数目随 l 的增大就不那么快了。例如， $l = 2, N = 15$ (实际上只有 11 个，原因见下面)； $l = 3, N = 28, l = 4, N = 45$ (实际上是 37 个)。

轴 Gauss 瓣函数的形状如图 13.4-2 所示，其表达式为

$$|G_{l0}\rangle = N_A \sum_{i=1}^M c_i (|a_i, \mathbf{R}_i\rangle + \sigma |a_i - \mathbf{R}_i\rangle) \quad (13.4-10)$$

其中 a_i 和 \mathbf{R}_i 分别为第 i 个 SGTO 的指数和中心位置矢量， N_A 为归一常数， $\sigma = (-1)^l$ ；当 $l = \text{偶数}$ 时，SGTO(1) 和 SGTO(-1)

溶合为一个 ($R_i = 0$)。Le Rouzo 给出 $l = 1, 2, 3$ 时的最优参数以及其它 l 成分的沾污如下。

参 数	$p(l=0)$	$p(l=1)$	$d(l=2)$	$f(l=3)$
c_0	1	—	0.94743936	—
a_0	α_s	—	$0.9590190\alpha_d$	—
R_0	0	—	0	—
c_1	—	1	1	1.5547726
a_1	—	$1.0004008\alpha_p$	$1.319223\alpha_d$	$0.9524235\alpha_f$
R_1	—	$(1000.4008\alpha_p)^{-1/2}$	$(9.3811118\alpha_d)^{-1/2}$	$(6.4790714\alpha_f)^{-1/2}$
c_2	—	—	—	1
a_2	—	—	—	$1.091178\alpha_f$
R_2	—	—	—	$(2.2268941\alpha_f)^{-1/2}$
N	1	15.8193	8.3125	10.1942
沾污成分	0	7×10^{-8}	5×10^{-4}	1×10^{-2}

α_i 为相应 GTO 的最优指数。

GLO 或 AGLO 的优点是计算分子积分方便,尤其是当需要利用分子的对称性简化分子积分计算和忽略微小的积分时,这点更突出。但是,GTO 也有严重的缺点,它没有正确的 $r \rightarrow 0$ 和 $r \rightarrow \infty$ 的渐近行为。特别是当 $r \rightarrow 0$ 时,它不满足原子轨道的歧点条件,为了正确表达原子轨道的行为,必须用很多个 GTO,即展开收敛很慢。计算实践表明,一般说来,要用 3—5 个 GTO 才能抵得上一个 STO。这样,在用 GTO 基组时,为了得到正确的结果,必须用很大的基组,这引起另外的困难。首先是分子积分的数目增加很快,双电子积分的数目差不多与基函数的数目的四次方成正比,当基组增大时,这个数目惊人地增长。如果一个原子轨道用 5 个 GTO,则即使对于甲烷这样简单的分子也要算 $\sim \frac{1}{8} (5 \times 9)^4 \sim 50$ 万个积分。这样,巨大数目的积分的计算和存贮都成问题。其次,迭代求解时,每次要对角化巨大的矩阵,也很费时间。所以,直接使用 GTO 基组效率并不高。

表 13.4-2 列出几种基组对第二周期原子计算的精确度比较。

其中 $\Delta = E_{\text{SCF}} - E_{\text{HF}}$, $\{j, k\}$ 或 (j, k) 表示基组中包含 j 个 s 型轨道, k 个 p 型轨道. $\{SZ\}$, $\{DZ\}$ 分别表示单 ζ 和双 ζ 基组, $\{BA\}$ 表示最优的原子基组.

表 13.4 2 不同基组的展开效率

原子 谱项	H-F 能 量 a. u.	$\Delta \times 10^4 \text{ a. u.}$								
		STO				GTO				GLO
		$\{2,1\}$ $\{SZ\}$	$\{4,2\}$ $\{DZ\}$	$\{4,3\}$ $\{BA\}$	$\{5,4\}$ $\{BA\}$	$(5,3)$ $\approx(SZ)$	$(7,4)$ $\approx(SZ)$	$(9,5)$ $\approx(DZ)$	$(10,6)$ $\approx(DZ)$	$(10,5)$ $\approx DZ$
$\text{Li } 2S$	-7.43273	142	0	0	0	—	—	4	2	15
$\text{Be } 1S$	-14.57302	163	7	0	0	—	—	10	4	27
$\text{B } 2P$	-24.52906	307	12	1	0	645	106	19	8	50
$\text{C } 3P$	-37.68862	662	19	1	0	1095	192	34	13	81
$\text{N } 4S$	-54.40093	1320	30	1	0	1710	284	56	20	127
$\text{O } 3P$	-74.80938	2690	52	2	0	2580	474	91	31	179
$\text{F } 2P$	-99.40933	4672	81	4	0	3697	706	137	44	270
$\text{Ne } 1S$	-128.5471	7348	123	6	0	—	—	203	61	368

(3) 简缩Gauss基组 (contracted Gaussian type orbitals, CGTO)

为了利用 GTO 的优点而避免其缺点, 人们想出用 GTO 的线性组合作基函数的方法. 这种基组称为简缩 Gauss 基组(单个的 GTO 称为原 Gauss 函数). 简缩 Gauss 基函数可表示为

$$(\chi_{nlm})_{\text{CGTO}} = \left[\frac{\left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} 2^{(2l+3)}}{(2l+1)!!} \right]^{\frac{1}{2}} r^l Y_{lm}(\theta, \phi) \times \sum_{k=1}^K d_k \alpha_k^{(2l+3)/4} \exp(-\alpha_k r^2) \quad (13.4-11)$$

其中 d_k 为展开系数, α_k 为 GTO 的指数. d_k 和 α_k 值可通过原子或分子的 SCF 计算优选. 文献上提出过多种简缩方案, 给出不同的 d_k 和 α_k 值. 可参阅文献 [5] 和 [8] 的有关章节.

一种很常用的方法是用 K 个 GTO 的线性组合逼近一个 STO. 在 §10.2 中已经讨论过这个问题. 这种基组通常称为 STO-KG 基

表 13.4-3 STO 用 GTO 展开的计算结果

计算项目	分子	CGTO					STO
		K = 2	3	4	5	6	
SCF 总能量 (a. u.)	NH ₃	-53.8350	-55.4536	-55.8490	-55.9553	-55.9874	-56.0050
	HCN	-88.9456	-91.6622	-92.3275	-92.5058	-92.5608	-92.5903
	HF	-95.5572	-98.5274	-99.2204	-99.3969	-99.4501	-99.4785
	H ₂ CO	-109.0037	-112.3295	-113.1362	-113.3497	-113.4146	-113.4496
SCF 原子化能 (a. u.)	NH ₃	0.3482	0.3085	0.2999	0.3003	0.3000	0.2999
	HCN	0.2879	0.2396	0.2270	0.2270	0.2271	0.2266
	HF	0.0683	0.0492	0.0476	0.0469	0.0469	0.0469
	H ₂ CO	0.4129	0.3491	0.3383	0.3387	0.3384	0.3381
偶极矩 (D)	NH ₃	1.617	1.742	1.769	1.766	1.765	1.76
	HCN	1.858	2.099	2.122	2.122	2.121	2.11
	HF	0.496	0.850	0.874	0.880	0.879	0.878
	H ₂ CO	0.545	0.941	1.003	1.008	1.008	1.006

组。例如，我们在 §13.3-2, NH_3 的计算中用的就是 STO-3G 基组。用一个 STO-KG 代替 K 个 GTO 进行分子计算，需要计算的 GTO 积分数目并未减少，但需要存贮的分子积分数目(现在是按 STO 数目计算了)则少许多，Fock 矩阵的阶数也小得多。STO-KG 基组的灵活性没有 GTO 基组好。不过，实际计算表明，这种损失不大而计算量大为减少。因此，这种简缩 Gauss 基组用得很多。

表 13.4-3 列出一些用 STO-KG 基组计算的结果。可以看出，即使是 STO-6G, SCF 总能量仍比 STO 基的高约 1eV。但对于化学问题，能量之差值比其绝对值更重要。从原子化能和偶极矩的计算结果看，用 STO-4G 就差不多可以了。

值得指出的是，虽然 Stewart^[31] 建议的 STO-KG 基组得到广泛的应用，但其展开系数和指数并不是最好的。通过进一步优化参数，计算结果还可以改善很多，例如，用我们建议的 STO-3G 基组，可以得到接近于 Stewart 的 STO-4G 基组的结果^[32]。具体结果列于表 13.4-4，表 13.4-5 和表 13.4-6。

表 13.4-4 STO-3G (新)基组的指数和展开系数

STO	组合系数 d_k	轨道指数 α_k
1s	0.0698365	4.6966
	0.397715	0.70591
	0.660575	0.15215
2s	-0.110929	1.4445
	0.328459	0.30180
	0.781939	0.074533
2p	0.129077	同 α_{2s}
	0.470572	
	0.601256	

比 STO-KG 更好一些的基组是所谓“分裂价基”，其中每个内层轨道用一个 STO-KG 逼近而每个价层轨道用两个 STO-KG 逼

表 13.4-5 STO-4G (新)基组的指数和展开系数

STO	展开系数 d_k	轨道指数 α_k
1s	0.0194103	13.7935
	0.134228	2.07922
	0.457624	0.465675
	0.529819	0.122876
2s	-0.0656354	2.77186
	-0.0583524	0.658946
	0.590729	0.191924
	0.527482	0.0550625
2p	0.0521739	同 α_{2s}
	0.231972	
	0.492605	
	0.452810	

表 13.4-6 新、旧 STO-KG 基组计算结果比较^a

能值 (a. u.) 分子 基 组	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF
STO-3G	-39.7153	-55.4536	-74.9643	-98.5274
STO-3G (新)	-39.9227	-55.7966	-75.4930	-99.3397
STO-4G	-39.9985	-55.8490	-75.4968	-99.2204
STO-4G (新)	-40.0880	-56.0474	-75.8517	-99.8347
STO-6G	-40.1011	-55.9874		-99.4501

^a 除氢的 $\xi_{1s} = 1.3$ 以外,其余 ξ 采用按 Slater 规则给出的数值。

近。作这种安排,是因为预计当形成分子时,原子的内层轨道变化较小,而外层轨道变化较大。Gauss-70 程序中用的 4-31G 基组就属于这一类,它用一个 STO-4G 逼近内层轨道而用一个 STO-3G 和一个 STO-1G 逼近价层轨道,例如,碳原子 4-31 G 基组的组合系数和轨道指数如下页表所示。

更精确一些的基组就是双 ξ 等级的简缩 Gauss 基,即每个轨

STO	组合系数 (d_k)	轨道指数 (α_k)
1s	0.0175983	486.867
	0.122846	73.3711
	0.433782	16.4135
	0.561418	4.34498
2s	-0.117489	8.67353
	-0.213994	2.09662
	1.17450	0.604651
2p	0.0640203	8.673530
	0.311203	2.09662
	0.752748	0.604651
2s'	1.000	0.183558
2p'	1.000	0.183558

道用两个 STO-KG 逼近, 内层轨道取较大的 K 值(为了逼近歧点性质), 外层轨道取较小的 K 值. 例如 $(9s, 5p/4s, 2p)$ (或记作 $(9s, 5p)/[4s, 2p]$) 基组由 9 个 1s 型 GTO 简缩为 4 个 s 型函数, 再用以组合出 1s 和 2s 原子轨道; 由 5 个 2p 型 GTO 简缩为两个 p 型函数, 用以描述 2p 原子轨道. 这样做, 可以在总的 GTO 增加不太多(从而计算分子积分不必增加很多时间)的情况下, 计算结果有较大的改进. 例如, 对于 CH_4 , 若用 STO-5G 基组, 总共用 45 个 GTO, 总能量为 -40.0771a. u. , 改用双 ζ 型简缩 Gauss 基, 总共只用 41 个 GTO, 总能量降至 $-40.1823\text{a.u.}^{[33]}$.

简缩 Gauss 基组加极化基, 结果有较大改进. 由于 GTO 的原点很容易浮动, 所以加 GTO 型键基函数也很方便. 例如, 在 CH_4 的计算中, 在双 ζ 基组的基础上再在每个 C-H 键轴上离碳原子 0.6874a. u. 的位置分别加一个 s 型 GTO 键函数, 总能量从 -40.1823a. u. 降至 $-40.1928\text{a.u.}^{[37]}$. 表 13.4-7 是不同等级的简缩 Gauss 基组计算结果的比较.

表 13.4-8 列出对水分子的计算结果, 以比较不同基组对结果

表 13.4 7 不同等级的简缩 Gauss 基组的计算结果^a

分子	STO-3G	4-31G	6-31G	6-31G*	6-31G**	12% ^b	精确值
H ₂	-1.1175	-1.1268	-1.1268	-1.1268	-1.1313	-1.1266	-1.1336
N ₂	-107.501	-108.747	-108.868	-108.942	-108.942	-108.870	-108.997
O ₂	-147.634	-149.392	-149.545	-149.614	-149.614	—	—
F ₂	-195.982	-198.449	-198.646	-198.673	-198.673	-198.693	-198.770
HF	-98.573	-99.887	-99.983	-100.003	-100.011	-100.015	-100.071
H ₂ O	-74.966	-75.908	-75.981	-76.010	-76.023	-76.004	-76.065
NH ₃	-55.455	-56.105	-56.163	-56.184	-56.195	-56.171	-56.225
CH ₄	-39.727	-40.140	-40.180	-40.195	-40.202	-40.182	-40.214
C ₂ H ₂	-75.856	-76.711	-76.793	-76.817	-76.821	-76.792	-76.848
C ₂ H ₄	-77.074	-77.921	-78.003	-78.030	-78.038	-78.005	-78.062
C ₂ H ₆	-78.306	-79.115	-79.197	-79.228	-79.237	-79.198	-79.259
CH ₃ F	-137.169	-138.857	-138.992	-139.035	-139.040	—	—
CH ₂ O	-112.354	-113.692	-113.808	-113.864	-113.867	-113.821	—
HCN	-91.675	-92.731	-98.828	-92.873	-92.875	-92.829	-92.920

^a 6-31G*: 在 6-31G 的基础上, 再在除氢原子以外的其它原子上加 3d 型极化基, 6-31G**: 在 6-31G* 的基础上, 再对氢原子加上 2p 型极化基。

的精确度的影响。

表 13.4-8 不同基组对水分子计算结果的影响(实验几何构型)

基 组	基组等级	总能量 (a. u.)	离解能 (eV)	偶极矩 (D)	四极矩 θ_{xx} θ_{yy} (a. u.)	
O (2s, 1p)	最小 STO 基组	-75.7033	4.43	1.921	1.110	-1.104
H (1s)	指数对 H ₂ O 优化					
O (9s, 5p/4s, 2p)	双 ζ 性质简缩	-76.0093	5.73	2.683	1.859	-1.732
H (4s/2s)	GTO 基组					
O (9s, 5p, 2d/4s, 2p, 1d)	双 ζ GTO 加极化基组	-76.0491	6.81	2.079	1.864	-1.830
H (4s, 1p/2s, 1p)						
O (10s, 6p, 2d)	不简缩的 GTO 基组	-76.0594	6.89	1.995	1.882	-1.801
H (4s, 2p)						
O (11s, 7p, 2d/6s, 5p, 2d)	大的简缩 GTO 基组	-76.0621	6.91	2.084	1.924	-1.875
H (5s, 1p/3s, 1p)						
O (5s, 4p, 1d)	大的 STO 基组	-76.0631	6.90	2.71	—	—
H (3s, 1p)						
估计 HF 极限值		-76.066 ± 0.002				

关于使用其它形式的函数作为基组的可能性。近年来，有不少的探索性工作，例如，有提出使用椭球 Gauss 函数^[34]。

$$\begin{aligned} \chi_{nlm} &= X^l Y^m Z^n \exp(-\alpha x^2 - \beta y^2 - \gamma z^2) \\ &= x^l y^m z^n \exp(-\delta r^2) \left[\sum_i \sum_j \sum_k A_{ijk} x^{2i} y^{2j} z^{2k} \right] \quad (13.4-12) \end{aligned}$$

希望它具有双 ζ 等级的精确度。有人提出用约化 Bessel 函数 (reduced Bessel function)^[35]，

$$\hat{K}_\nu(\alpha r) = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} (\alpha r)^\nu K_\nu(\alpha r) \quad (13.4-13)$$

其中 α 为参数， $\nu > 0$ ， K_ν 为修正的第二类 Bessel 函数。 \hat{K}_ν 具有容易在另一中心展开的优点。还有人提出用 Hermite Gauss 函数或约化 Gauss 函数^[36]。

$$g(u, v, w, \mathbf{r}, \mathbf{R}) = N \frac{\partial^l}{\partial X^u \partial Y^v \partial Z^w} \exp[-\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R})^2]$$

$$= N' H_u[\sqrt{\alpha}(x - X)] H_v[\sqrt{\alpha}(y - Y)] H_w[\sqrt{\alpha}(z - Z)] \exp[-\alpha(\mathbf{r} - \mathbf{R})^2] \quad (13.4-14)$$

其中 $l = u + v + w$, x, y, z 和 X, Y, Z 分别为 \mathbf{r} 和 \mathbf{R} 的分量, $H_n(t)$ 为 n 阶 Hermite 多项式, N 为归一系数, 即

$$N = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} [\alpha^l (2u-1)!! (2v-1)!! (2w-1)!!]^{-1/2} = \alpha^{-l/2} N'$$

用这种基函数易于计算 l 较大时的分子积分。虽然未能得到满意的结果, 没有得到普遍的重视, 这种努力仍在继续。

(4) 选择基组时应该注意几个问题

(a) 基组应该平衡。对分子中不同原子, 应该选择逼近程度相似的基组, 不要对一部分原子很精细, 对另一部分原子很粗糙。否则, 计算量无谓地增加很多, 结果并不会好。

(b) 对基组大小的要求, 视不同情况而异。根据计算实践得知, 用比较小的基组(例如最小基组或 STO-3G), 就可以得出关于分子几何构型的正确结论(至少定性如此)。对于分子轨道能级, 则需用双 ζ 基或分裂价基才能得出较好的结果。为了得到极限的 RHF 能量, 至少要采用双 ζ 加极化基。对于对波函数质量很敏感的单电子性质(如偶极矩), 不加极化基一般得不到正确的结果。对于某些类型的计算(如极化度, Rydberg 态等)还要根据情况, 添加特定类型的基函数。在达到要求的前提下, 选择小的基组可以节省计算时间。如果精确度要求高, 必须用大的基组, 否则结果不可靠。

(c) 根据变分原理, 使体系总能量达到更低数值的波函数更逼近真正的波函数。但实际上, 当基组不够大时, 使体系的总能量值更低的波函数, 用以计算其它分子性质(如偶极矩), 结果不一定更好。Brillouin 定理虽然说明, HF 波函数对单电子性质正确到一级, 但基组不够大时, SCF 波函数与极限 RHF 波函数相差尚远, 用它计算某些单电子性质, 误差仍然可能很大。

(d) 当要求计算精确度较低时,用 STO-KG 代替 STO,能节省不少计算时间,因为一般说来,计算一个 STO 多中心积分比计算相应的 GTO 多中心积分,需要的时间多 100—1000 倍,而 GTO 积分数目只比 STO 积分数目多 2^4-3^4 ,即 16—81 倍.但若要求计算精确度很高(例如 $\sim 10^{-5}$ a. u.),则需用 STO-5G 以上的基组,积分数目增加很快 ($5^4 \sim 625$ 倍),STO-KG 基组的优点就不突出了.因此,寻找 STO 多中心积分的方法,目前仍是一个有意义的研究课题.

2. 分子积分的存贮和使用

为了造出 Fock 矩阵,需要分子积分 $h_{\mu\nu}$ 和 $(\mu\nu|\lambda\sigma)$,它的数量是巨大的.如果基的数目为 m ,则 $h_{\mu\nu}$ 有 m^2 个,考虑对称性 $h_{\mu\nu} = h_{\nu\mu}$,实际上需计算 $\Sigma_1 = \frac{1}{2} m(m+1)$ 个.同理, $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ 有 m^4 个,考虑到对称性

$$\begin{aligned} (\mu\nu|\lambda\sigma) &= (\nu\mu|\lambda\sigma) = (\nu\mu|\sigma\lambda) = (\mu\nu|\sigma\lambda) \\ &= (\lambda\sigma|\mu\nu) = (\sigma\lambda|\mu\nu) = (\sigma\lambda|\nu\mu) = (\lambda\sigma|\nu\mu) \end{aligned} \quad (13.4-15)$$

实际上需计算

$$\begin{aligned} \Sigma_2 &= \frac{1}{2} m(m+1) \left[\frac{1}{2} m(m+1) + 1 \right] / 2 \\ &= \frac{1}{8} (m^4 + 2m^3 + 3m^2 + 2m) \end{aligned} \quad (13.4-16)$$

个积分.以苯为例,取最小基组,就有 $m = 36$, $\Sigma_1 = 666$ 个, $\Sigma_2 = 222,111$ 个,取双 ζ 基组,则 $m = 72$, $\Sigma_1 = 2,628$ 个, $\Sigma_2 = 3,454,506$ 个.提高计算、存贮和使用如此巨大数量的分子积分的效率,是当前量子化学计算中的卡脖子的问题.这方面已有人做过大量工作,并提出过很多巧妙的处理办法.关于分子积分的计算,已经在第九和第十两章中讨论过了. $\{h_{\mu\nu}\}$ 按二维数组的方式很容易存贮和使用,所以这里只讨论双电子排斥积分的存贮和使用问题.

从提高计算效率的角度考虑,双电子积分最好以四维数组的

形式存贮在高速内存区，但由于要求高速内存量太大，目前这个办法行不通，所以必须利用外部设备(磁盘)存贮。把分子积分整体分为若干块，每次将一块调出或调入高速内存区。由于存在(13.3-15)式所示的对称性，对于指定的 $\mu, \nu, \sigma, \lambda$ ，有 1, 2, 4 或 8 个双电子积分的数值与 $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ 相等(视四个指标相等的情况而定)，只需计算和存贮数值不等的那些。为此，可给 $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ 规定一个标准顺序，例如，可取

$$\mu \geq \nu, \lambda \geq \sigma, [\mu\nu] \geq [\lambda\sigma] \quad (13.4-17)$$

其中 $[\mu\nu] = \frac{1}{2} \mu(\mu-1) + \nu$ ，例如，对于

$$\begin{aligned} & (12|34), (21|34), (12|43), (21|43), \\ & (34|12), (43|12), (34|21), (43|21) \end{aligned}$$

八个积分，我们只计算和存贮 $(43|21)$ 这一个。这相当于把四维数组变成准二维矩阵，并只处理它的下三角阵。我们可以直接按矩阵的形式，把它存贮起来，由存贮位置标志 $\mu, \nu, \lambda, \sigma$ 指标。例如，对于 $m=4$ 的体系，可按下页表排列双电子积分 ($[\mu\nu]=1$ 至 10)。

还可以把它们按 $[[\mu\nu][\lambda\sigma]]$ 的顺序从小到大排列成一维数组。这个方法的缺点是，即使相同的或等于零的分子积分也要占据一个存贮位置，否则 $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ 与位置之间就失去对应关系了。

另一种贮存方法是把指标 $\mu, \nu, \lambda, \sigma$ 和 $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ 的数值一并存贮起来(在 §13.3-2, NH_3 分子的计算中，双电子积分就是按这种方式列出的)。这种方法的缺点是标号 $\mu, \nu, \lambda, \sigma$ 要占据存贮位置，但数值为零或相等的 $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ 不需要再占据位置。比较起来，这后一种方法可能优点多一些。

如何从贮存的双电子排斥积分来计算 Fock 矩阵中的 $G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [2(\mu\nu|\sigma\lambda) - (\mu\lambda|\sigma\nu)]$ [参考 (13.2-19) 式]，最直接的方法就是逐个计算 $G_{\mu\nu}$ 。这样每次都要查遍全部双电子积分，并将积分的指标顺序按需要还原，效率很低，利用外部设备存贮时更

$(\lambda\sigma)[\lambda\sigma]$ $(\mu\nu)[\mu\nu]$	$(\lambda\sigma)[\lambda\sigma]$									
	(11)	(21)	(22)	(31)	(32)	(33)	(41)	(42)	(43)	(44)
1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(11) 1	(11 11)									
(21) 2	(21 11)	(21 21)								
(22) 3	(22 11)	(22 21)	(22 22)							
(31) 4	(31 11)	(31 21)	(31 22)	(31 31)						
(32) 5	(32 11)	(32 21)	(32 22)	(32 31)	(32 32)					
(33) 6	(33 11)	(33 21)	(33 22)	(33 31)	(33 32)	(33 33)				
(41) 7	(41 11)	(41 21)	(41 22)	(41 31)	(41 32)	(41 33)	(41 41)			
(42) 8	(42 11)	(42 21)	(42 22)	(42 31)	(42 32)	(42 33)	(42 41)	(42 42)		
(43) 9	(43 11)	(43 21)	(43 22)	(43 31)	(43 32)	(43 33)	(43 41)	(43 42)	(43 43)	
(44) 10	(44 11)	(44 21)	(44 22)	(44 31)	(44 32)	(44 33)	(44 41)	(44 42)	(44 43)	(44 44)

加不利。比较好的方法是逐个取出 $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ ，每取出一个，就把它还原为指标不同的几个积分，然后直接送到包括这些积分的矩阵元中去。这样，每个双电子积分就只需从外部设备调入一次。这种方法对于研究忽略某些双电子积分对结果的影响很方便，只要不读取被忽略的积分就行了。包括双电子积分 $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ 的 **G** 矩阵的矩阵元的数目，视 $\mu, \nu, \lambda, \sigma$ 四个指标相等的情况不同而异。例如，若四个指标相等， $(\mu\nu|\lambda\sigma) \rightarrow (\mu\mu|\mu\mu)$ ，它就只出现在一个 **G** 矩阵的矩阵元 ($G_{\mu\mu}$) 中。若四个指标不同，它出现在六个 **G** 的矩阵元中(注意 **G** 矩阵的对称性)

$$\begin{aligned} G_{\mu\nu} &= \sum_{\sigma\lambda} P_{\sigma\lambda} [2(\underline{\mu\nu}|\underline{\lambda\sigma}) - (\mu\sigma|\lambda\nu)] \\ G_{\lambda\sigma} &= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} [2(\underline{\lambda\sigma}|\underline{\nu\mu}) - (\lambda\mu|\nu\sigma)] \\ G_{\nu\sigma} &= \sum_{\mu\lambda} P_{\mu\lambda} [2(\nu\sigma|\lambda\mu) - (\underline{\nu\mu}|\underline{\lambda\sigma})] \\ G_{\nu\lambda} &= \sum_{\mu\sigma} P_{\mu\sigma} [2(\nu\lambda|\sigma\mu) - (\underline{\nu\mu}|\underline{\sigma\lambda})] \\ G_{\mu\sigma} &= \sum_{\nu\lambda} P_{\nu\lambda} [2(\mu\sigma|\lambda\nu) - (\underline{\mu\nu}|\underline{\lambda\sigma})] \\ G_{\mu\lambda} &= \sum_{\nu\sigma} P_{\nu\sigma} [2(\mu\lambda|\sigma\nu) - (\underline{\mu\nu}|\underline{\sigma\lambda})] \end{aligned} \quad (13.4-18)$$

上式中用横线标出数值等于 $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ 的双电子积分，注意在 $G_{\mu\nu}$ 和 $G_{\lambda\sigma}$ 中，它是出现两次的。

另一种较好的方法是把分子积分组合成一种超矩阵来存贮和使用^[2]。(13.2-19)式可以改写为

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda} \sum_{\sigma} P'_{\lambda\sigma} D_{\mu\nu, \lambda\sigma} \quad (13.4-19)$$

其中

$$\begin{aligned} P'_{\lambda\sigma} &= 4P_{\lambda\sigma} \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\lambda\sigma} \right) \\ &= 4 \sum_i^N c_{\lambda i} c_{\sigma i}^* \left(1 - \frac{1}{2} \delta_{\lambda\sigma} \right) \end{aligned} \quad (13.4-20)$$

$D_{\mu\nu,\lambda\sigma}$ 是超矩阵 \mathbf{D} 的矩阵元

$$D_{\mu\nu,\lambda\sigma} = [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{4}(\mu\lambda|\nu\sigma) - \frac{1}{4}(\mu\sigma|\nu\lambda)] \\ \times \left(1 - \frac{1}{2}\delta_{[\mu\nu],[\lambda\sigma]}\right) \quad (13.4-21)$$

显然有

$$P'_{\lambda\sigma} = P'_{\sigma\lambda} \quad (13.4-22)$$

$$D_{\mu\nu,\lambda\sigma} = D_{\nu\mu,\lambda\sigma} = D_{\mu\nu,\sigma\lambda} = D_{\lambda\sigma,\mu\nu} = \dots \quad (13.4-23)$$

所以,我们只需计算和贮存 $\mu \geq \nu$, $\lambda \geq \sigma$ 和 $[\mu\nu] \geq [\lambda\sigma]$ 的那些矩阵元. 算出 $(\mu\nu|\lambda\sigma)$, $(\mu\lambda|\nu\sigma)$, $(\mu\sigma|\nu\lambda)$ 就可以计算 $D_{\mu\nu,\lambda\sigma}$, $D_{\mu\lambda,\nu\sigma}$ 和 $D_{\mu\sigma,\nu\lambda}$. 超矩阵 \mathbf{D} 可以准二维矩阵的形式存贮. 矩阵元 $D_{\mu\nu,\lambda\sigma}$ 在两个 \mathbf{G} 矩阵的矩阵元 ($G_{\mu\nu}$, $G_{\lambda\sigma}$) 中出现. \mathbf{D} 矩阵只需结合分子积分计算一次, 利用它和密度矩阵 P'_μ 造 \mathbf{G} 矩阵比按 (13.2-19) 式简单, 因此可以减少迭代过程中造 Fock 矩阵所费的时间.

双电子积分的数量非常巨大,但其中有许多数值是很小的,特别是三中心和四中心积分,数量非常多,而当各中心距离较远时,数值很小. 它们对于总能量的贡献很小,而计算它们需要花费很多时间. 因此,把这部分积分判别出来,舍弃不算,可以省去很多计算时间而计算精确度降低很少. 最早明确提出以上想法的是 Clementi^[38]. 他建议把分子积分分为三类,区别对待: (1) 对于某种数值 (例如 $\geq 10^{-5}$ a. u.) 以上的积分作精确的计算,用双精确度贮存. (2) 对于小一些的积分 (例如,在 10^{-7} — 10^{-5} a. u. 之间者),只作粗略的计算,例如,用一个 GTO 代替整个 CGTO,用单精确度贮存. (3) 对于更小的积分 (例如 $< 10^{-7}$ a. u.), 忽略不计. 这样,可以减少很多计算分子积分的时间,内存也可以减少,而精确度降低很少 (若按以上数值标准,则总能量误差为 $\sim 10^{-6}$ a. u.). 为实现以上想法,关键在于有简便办法判断积分属于哪种情况. 据 Clementi 宣称,他把这种方法用于大分子,能节省成百倍的计算时间.

有不少人在按照这种想法进行研究工作,下面简单介绍 Ahlrichs^[39] 关于处理 Gauss 瓣函数分子积分的方法.

设 χ_i 为简缩 Gauss 瓣函数, \mathbf{r}_i 为一个 Gauss 瓣 (SGTO)

$$\chi_i = \sum_j c_j \chi_j \quad (13.4-24)$$

$$\chi_j(\mathbf{r}) = \left(\frac{2\eta_j}{\pi}\right)^{3/4} \exp[-\eta_j(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)^2] \quad (13.4-25)$$

双电子积分 $(IJ|KL) \equiv (\chi_i \chi_j | \chi_k \chi_l)$, 可写成

$$(IJ|KL) = \sum_{kl} t_{kl} \sum_{ij} t_{ij} B^{\frac{1}{2}} F[B(\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}_{kl})^2] \quad (13.4-26)$$

其中

$$\begin{aligned} t_{ij} &= c_i c_j \int \chi_i \chi_j d\tau \\ &= c_i c_j (4\eta_i \eta_j)^{\frac{1}{4}} (\eta_i + \eta_j)^{-\frac{3}{2}} \exp\left[-\frac{\eta_i \eta_j}{\eta_i + \eta_j} (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2\right] \end{aligned} \quad (13.4-27)$$

$$\mathbf{r}_{ij} = \frac{\eta_i \mathbf{r}_j + \eta_j \mathbf{r}_i}{\eta_i + \eta_j} \quad (13.4-28)$$

$$B = (q_{ij} + q_{kl})^{-1} \quad (13.4-29)$$

$$q_{ij} = (\eta_i + \eta_j)^{-1} \quad (13.4-30)$$

$$F(x) = x^{-\frac{1}{2}} \operatorname{erf}(x^{\frac{1}{2}}) \quad (13.4-31)$$

$\operatorname{erf}(x)$ 为误差函数.

现在要检验积分是否小于某一阈值. 因为 $F(x)$ 是 x 的缓慢变化函数, 可以先不考虑. 而

$$B = (q_{ij} + q_{kl})^{-1} \leq (4q_{ij}q_{kl})^{-\frac{1}{2}} \quad (13.4-32)$$

引入记号

$$u_{ij} = |t_{ij}| q_{ij}^{-\frac{1}{4}}$$

并注意到 $F(x) \leq (2\pi)^{-\frac{1}{2}}$, 可得

$$|t_{ij} t_{kl} B^{\frac{1}{2}} F[B(\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{r}_{kl})^2]| \leq \left(\frac{2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} u_{ij} u_{kl} \quad (13.4-33)$$

我们可以弃去积分中所有 $u_{ij} u_{kl}$ 小于选定阈值 T 的项. 但更方便的是引入

$$v_{ij} = \ln u_{ij} \quad (13.4-34)$$

$$V_{IJ} = \max_{ij} v_{ij} \quad (13.4-35)$$

$$V_M = \max_{IJ} V_{IJ} \quad (13.4-36)$$

$$TT = \ln T \quad (13.4-37)$$

以上条件可取为整数,用半字长贮存. 计算分子积分之前作判断. 若

$$V_{IJ} + V_M < TT \quad (13.4-38)$$

则所有 $(IJ|K'L')$ 积分皆可弃去 (对于任意的 $K'L'$), 因为这些积分的贡献都不会大于 T . 若

$$V_{IJ} + V_{KL} < TT \quad (13.4-39)$$

则 $(IJ|KL)$ 可以不算. 若

$$V_{IJ} + v_{kl} < TT \quad (13.4-40)$$

则 (13.4-26) 式中所有包括 (kl) 的项可以不算. 若

$$v_{kl} + v_{ij} < TT \quad (13.4-41)$$

则 (13.4-26) 式中 $(ij|kl)$ 的贡献可以不计. 所以, 用 V_{ij} , V_{IJ} 和 V_M , TT 四组量, 即可随时判断小的可弃积分值. T 值由试算决定. 例如, 对于乙烯, 若取 $T = 10^{-5} - 10^{-7}$ a. u., 则总能量误差小于 $10T$. Ahlrichs 还证明, 对于中等以上的分子, 使用以上近似方法, 需要计算的分子积分数目只大约正比于 m^2 而非 m^4 . 这个推论对于 STO 也是成立的. 因此, 从头计算法中的 m^4 分子积分问题, 看来并不象原先设想的那么严重.

3. 本征值方程的求解

Hartree-Fock-Roothaan 方程的一般形式为

$$\mathbf{F}\mathbf{c} = \mathbf{S}\mathbf{c}\epsilon \quad (13.4-42)$$

第一步要将它变为标准本征值方程. 作变换 $\mathbf{F}^r = (\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}})^r \mathbf{F} \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}$ 和 $\mathbf{c}^r = \mathbf{S}^{\frac{1}{2}} \mathbf{c}$, 方程 (13.4-42) 变为

$$\mathbf{F}^r \mathbf{c}^r = \mathbf{c}^r \epsilon \quad (13.4-43)$$

矩阵 $\mathbf{S}^{\frac{1}{2}}$ 为重叠矩阵的“平方根”.

求解本征值方程 (13.4-43) 就是寻找本征矢矩阵 \mathbf{c}^r , 使得

$$\begin{aligned}(\mathbf{c}^r)^H \mathbf{c}^r &= \mathbf{I} \\ (\mathbf{c}^r)^H \mathbf{F}^r \mathbf{c}^r &\equiv \epsilon\end{aligned}\quad (13.4-44)$$

矩阵 \mathbf{c}^r 的每列给出一个分子轨道的组合系数 (在对称正交化基组中的“坐标”), ϵ 给出本征值. 解决这个问题的办法之一是 Jacobi 方法, 详见 §1.6-4. Jacobi 方法基于对矩阵进行多次二维旋转变换, 每次变换使一对非对角元变为零. 但是, 不同的二维旋转之间存在干扰, 即当消去指定的一对非角元时, 原来已经消除的非对角元又会出现. 好在这种干扰是小的, 即当逐对消去非对角元时, 虽然有些已被消去的非对角元会重新出现, 但总的趋势是其数值越来越小. 于是, 可以持续进行变换, 直到所有非对角元都小于某一指定值为止. Jacobi 方法的优点是数值过程很稳定, 也适用于简并本征值的情况, 但收敛很慢, 花费的计算时间与 Fock 矩阵阶数的四次方成正比.

比较好的另一种方法是不直接通过二维旋转变换把矩阵对角化而是首先把它三对角化, 这样可以避免各次变换之间的干扰. 然后再通过其它方法进一步把三对角阵对角化. 这种方法效率较高, 花费的计算时间只与 Fock 矩阵阶数的三次方成比例, 是目前量子化学计算中常用的方法. 具体说来, 就是第一步先用 Householder 变换将 Fock 矩阵三对角化, 第二步再用 QL 方法 (或其它方法) 将三对角阵对角化. 现简单介绍如下:

(1) 将实对称矩阵化为三对角阵的 Householder 变换^[40]. Householder 变换是相继进行 $n-2$ 次正交变换, 将 n 阶实对称矩阵变为三对角阵

$$\mathbf{F}^{(2)} = \mathbf{P}_1 \mathbf{F}^{(1)} \mathbf{P}_1, \mathbf{F}^{(3)} = \mathbf{P}_2 \mathbf{F}^{(2)} \mathbf{P}_2, \dots, \mathbf{F}^{(i+1)} = \mathbf{P}_i \mathbf{F}^{(i)} \mathbf{P}_i \quad (13.4-45)$$

第 i 次变换的变换矩阵是

$$\mathbf{P}_i = \mathbf{I} - 2\mathbf{W}_i \mathbf{W}_i^T \quad (13.4-46)$$

其中 \mathbf{I} 为 n 阶单位矩阵, \mathbf{W}_i 为 n 维列向量, 且 $\mathbf{W}_i^T \mathbf{W}_i = \mathbf{I}$. 例如, 对于五阶矩阵, 可通过三次变换变为三对角阵 (每次消去除三对角元素以外的一行和一列)

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{bmatrix} \times & \times & \times & \times & \times \\ \times & \times & \times & \times & \times \\ \times & \times & \times & \times & \times \\ \times & \times & \times & \times & \times \\ \times & \times & \times & \times & \times \end{bmatrix} & \xrightarrow{\text{第一次变换}} & \begin{bmatrix} \times & \times & \times & \times & 0 \\ \times & \times & \times & \times & 0 \\ \times & \times & \times & \times & 0 \\ \times & \times & \times & \times & \times \\ 0 & 0 & 0 & \times & \times \end{bmatrix} \\
 \begin{bmatrix} \times & \times & \times & 0 & 0 \\ \times & \times & \times & 0 & 0 \\ \times & \times & \times & \times & 0 \\ 0 & 0 & \times & \times & \times \\ 0 & 0 & 0 & \times & \times \end{bmatrix} & \xrightarrow{\text{第三次变换}} & \begin{bmatrix} \times & \times & 0 & 0 & 0 \\ \times & \times & \times & 0 & 0 \\ 0 & \times & \times & \times & 0 \\ 0 & 0 & \times & \times & \times \\ 0 & 0 & 0 & \times & \times \end{bmatrix}
 \end{array}
 \xrightarrow{\text{第二次变换}}$$

容易证明, \mathbf{P}_i 为对称正交矩阵. 现在让我们来找出它的具体形式, 为此, 只需找到 \mathbf{W}_i . 先看第一次变换.

$$\mathbf{F}^{(2)} = (\mathbf{I} - 2\mathbf{W}_1\mathbf{W}_1^T)\mathbf{F}^{(1)}(\mathbf{I} - 2\mathbf{W}_1\mathbf{W}_1^T) \quad (13.4-47)$$

我们要选择 \mathbf{W}_1 , 使得 $\mathbf{F}^{(2)}$ 的第 n 行和第 n 列中的非三对角元素为零. 若选 \mathbf{W}_1 的第 n 个分量为零, 则根据矩阵运算规则可知 $\mathbf{I} - 2\mathbf{W}_1\mathbf{W}_1^T$ 的第 n 列为 $(0, 0, \dots, 0, 1)^T$. 因此, $\mathbf{F}^{(2)}$ 的第 n 列 $\mathbf{F}_n^{(2)}$, 就是 $(\mathbf{I} - 2\mathbf{W}_1\mathbf{W}_1^T)\mathbf{F}^{(1)}$ 的第 n 列. 所以, 若 $\mathbf{F}_n^{(1)}$ 是 $\mathbf{F}^{(1)}$ 的第 n 列, 而 $\mathbf{F}_n^{(2)}$ 具有形式 $\mathbf{F}_n^{(2)T} = [0, 0, \dots, 0, \times, \times]$, 则我们要在 $\mathbf{W}_1\mathbf{W}_1^T = \mathbf{I}$ 和 $\mathbf{W}_1^T = [\times, \times, \dots, \times, 0]$ 的限制下选取 \mathbf{W}_1 , 使得 $(\mathbf{I} - 2\mathbf{W}_1\mathbf{W}_1^T)\mathbf{F}_n^{(1)} = \mathbf{F}_n^{(2)}$. 可以证明, 这样的 \mathbf{W}_1 是存在的, 并且是唯一的(确定到差一正负号).

定理: 设有 \mathbf{x} 和 \mathbf{y} 两个列向量, $\mathbf{x} \neq \mathbf{y}$, 但 $\|\mathbf{x}\| = \|\mathbf{y}\|$, 则总存在列向量 \mathbf{W} , $\|\mathbf{W}\| = \pm 1$, 使得

$$(\mathbf{I} - 2\mathbf{W}\mathbf{W}^T)\mathbf{x} = \mathbf{y} \quad (13.4-48)$$

而

$$\mathbf{W} = \frac{(\mathbf{x} - \mathbf{y})}{\|\mathbf{x} - \mathbf{y}\|}$$

就是使上式成立的唯一向量(确定到差一符号).

证明: 由 $\|\mathbf{x}\| = \|\mathbf{y}\|$ 得 $\mathbf{x}^T\mathbf{x} = \mathbf{y}^T\mathbf{y}$, 显然有 $\mathbf{x}^T\mathbf{y} = \mathbf{y}^T\mathbf{x}$.

将 $\mathbf{W} = \frac{(\mathbf{x} - \mathbf{y})}{\|\mathbf{x} - \mathbf{y}\|}$ 代入 (13.3-48) 式, 得

$$\begin{aligned} \left[\mathbf{I} - \frac{2(\mathbf{x} - \mathbf{y})(\mathbf{x} - \mathbf{y})^T}{\|\mathbf{x} - \mathbf{y}\|^2} \right] \mathbf{x} &= \mathbf{x} - (\mathbf{x} - \mathbf{y}) \frac{2(\mathbf{x} - \mathbf{y})^T \mathbf{x}}{(\mathbf{x} - \mathbf{y})^T (\mathbf{x} - \mathbf{y})} \\ &= \mathbf{x} - (\mathbf{x} - \mathbf{y}) \frac{2(\mathbf{x}^T \mathbf{x} - \mathbf{y}^T \mathbf{x})}{\mathbf{x}^T \mathbf{x} + \mathbf{y}^T \mathbf{y} - \mathbf{y}^T \mathbf{x} - \mathbf{x}^T \mathbf{y}} \\ &= \mathbf{x} - \mathbf{x} + \mathbf{y} = \mathbf{y} \end{aligned} \quad (13.4-49)$$

这就证明了 \mathbf{W} 的存在性. 再证明唯一性. 设有另一矩阵 \mathbf{W}' , 满足 $\mathbf{W}'^T \mathbf{W}' = \mathbf{I}$, 且

$$(\mathbf{I} - 2\mathbf{W}'\mathbf{W}'^T)\mathbf{x} = \mathbf{y} = (\mathbf{I} - 2\mathbf{W}\mathbf{W}^T)\mathbf{x}, \quad (13.4-50)$$

则有

$$(\mathbf{W}'\mathbf{W}'^T)\mathbf{x} = (\mathbf{W}\mathbf{W}^T)\mathbf{x} \quad (13.4-51)$$

因为 $\mathbf{x} \neq \mathbf{y}$, 故 $\mathbf{W}^T \mathbf{x} \neq 0$, $\mathbf{W}'^T \mathbf{x} \neq 0$, 从而 $\mathbf{W} = k\mathbf{W}'$, 而 $\|\mathbf{W}\| = \|\mathbf{W}'\| = 1$, 故 $k = \pm 1$. 即 \mathbf{W} 是唯一的(确定到差一正负号). (证毕)

现在回过头来求 \mathbf{W}_1 . 因为 \mathbf{W}_1 的第 n 个分量为零, 故 $\mathbf{F}_n^{(2)}$ 的第 n 个分量必为 $F_{nn}^{(1)}$, 又因 $\|\mathbf{F}_n^{(2)}\| = \|\mathbf{F}_n^{(1)}\|$, 故应有

$$\mathbf{F}_n^{(2)T} = [0, 0, \dots, 0, \pm\sigma, F_{nn}^{(1)}] \quad (13.4-52)$$

其中

$$\sigma^2 = \|\mathbf{F}_n^{(1)}\|^2 - F_{nn}^{(1)2} = \sum_{i=1}^{n-1} F_{in}^{(1)2} \quad (13.4-53)$$

如果 $\mathbf{F}_n^{(1)}$ 具有 (13.4-52) 式右边的形式, 则 $\mathbf{F}^{(1)}$ 的第 n 列已满足三对角形的要求. 否则, 根据以上定理, 取

$$\begin{aligned} \mathbf{W}_1^T &= \frac{[\mathbf{F}_n^{(1)} - \mathbf{F}_n^{(2)}]^T}{\|\mathbf{F}_n^{(1)} - \mathbf{F}_n^{(2)}\|} \\ &= \frac{(F_{n,1}^{(1)}, F_{n,2}^{(1)}, \dots, F_{n,n-2}^{(1)}, F_{n,n-1}^{(1)} \pm \sigma, 0)}{\|\mathbf{F}_n^{(1)} - \mathbf{F}_n^{(2)}\|} \end{aligned} \quad (13.4-54)$$

作 (13.4-47) 式的变换, 即可将 $\mathbf{F}_n^{(1)}$ 变为 (13.4-52) 式所示的形式. σ 前的正负号可取与 $F_{n,n-1}^{(1)}$ 的符号一致.

以上讨论第一次变换的情况, 处理的是 n 阶矩阵. 第二次变

换就是按照类似方式处理由第一次变换得到的, 除去第 n 行 n 列以外的 $n-1$ 阶矩阵. 依此类推, 第 i 次变换就是处理 $n-(i-1)$ 阶矩阵

$$\mathbf{F}^{(i+1)} = (\mathbf{I} - 2\mathbf{W}_i\mathbf{W}_i^T)\mathbf{F}^{(i)}(\mathbf{I} - 2\mathbf{W}_i\mathbf{W}_i^T) \quad (13.4-55)$$

由于 $\mathbf{F}^{(i)}$ 的右下 $(i-1)$ 阶子矩阵是三对角阵, 而 \mathbf{W}_i 的后 i 个分量取为零, 故变换只影响 $\mathbf{F}^{(i)}$ 的左上 $n-(i-1)$ 阶子矩阵. 第 i 次变换的具体公式如下. 记

$$\begin{aligned} 2\mathbf{W}_i\mathbf{W}_i^T &= \frac{\mathbf{u}_i\mathbf{u}_i^T}{H_i} \\ H_i &= \frac{1}{2}\mathbf{u}_i^T\mathbf{u}_i \\ \mathbf{u}_i^T &= [F_{l,1}^{(i)}, \dots, F_{l,l-2}^{(i)}, F_{l,l-1}^{(i)} \pm \sigma_i, 0, \dots, 0] \\ l &= n-i+1 \\ \sigma_i^2 &= F_{l,1}^{(i)^2} + F_{l,2}^{(i)^2} + \dots + F_{l,l-1}^{(i)^2} \end{aligned} \quad (13.4-56)$$

若令

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_i &= \frac{\mathbf{F}^{(i)}\mathbf{u}_i}{H_i} \\ k_i &= \frac{\mathbf{u}_i^T\mathbf{p}_i}{2H_i} \\ \mathbf{q}_i &= \mathbf{p}_i - \mathbf{u}_i k_i \end{aligned} \quad (13.4-57)$$

则

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^{(i+1)} &= (\mathbf{I} - 2\mathbf{W}_i\mathbf{W}_i^T)\mathbf{F}^{(i)}(\mathbf{I} - 2\mathbf{W}_i\mathbf{W}_i^T) \\ &= \left(\mathbf{I} - \frac{\mathbf{u}_i\mathbf{u}_i^T}{H_i}\right)\mathbf{F}^{(i)}\left(\mathbf{I} - \frac{\mathbf{u}_i\mathbf{u}_i^T}{H_i}\right) \\ &= \mathbf{F}^{(i)} - \frac{\mathbf{u}_i\mathbf{u}_i^T\mathbf{F}^{(i)}}{H_i} - \frac{\mathbf{F}^{(i)}\mathbf{u}_i\mathbf{u}_i^T}{H_i} + \frac{\mathbf{u}_i\mathbf{u}_i^T\mathbf{F}^{(i)}\mathbf{u}_i\mathbf{u}_i^T}{H_i^2} \\ &= \mathbf{F}^{(i)} - \mathbf{u}_i\mathbf{p}_i^T - \mathbf{p}_i\mathbf{u}_i^T + 2\mathbf{u}_i k_i \mathbf{u}_i^T \\ &= \mathbf{F}^{(i)} - \mathbf{u}_i(\mathbf{p}_i^T - k_i \mathbf{u}_i^T) - (\mathbf{p}_i - \mathbf{u}_i k_i)\mathbf{u}_i^T \\ &= \mathbf{F}^{(i)} - \mathbf{u}_i\mathbf{q}_i^T - \mathbf{q}_i\mathbf{u}_i^T \end{aligned} \quad (13.4-58)$$

根据 \mathbf{u}_i 和 $\mathbf{F}^{(i)}$ 的形式, 可知 \mathbf{p}_i 和 \mathbf{q}_i 的形式分别为

$$\mathbf{p}_i^T = [p_{i,1} p_{i,2} \dots p_{i,l-1} p_{i,l}, 0, \dots, 0] \quad (13.4-59)$$

$$\mathbf{q}_i^T = [p_{i,1} - k_i u_{i,1}, \dots, p_{i,i-1} - k_i u_{i,i-1}, p_{i,i}, 0, \dots, 0] \quad (13.4-60)$$

第 i 次变换的具体计算顺序为

$$\mathbf{F}^{(i)} \rightarrow \sigma_i \rightarrow \mathbf{u}_i^T \rightarrow H_i \rightarrow \mathbf{p}_i \rightarrow k_i \rightarrow \mathbf{q}_i \rightarrow \mathbf{F}^{(i+1)}$$

在完成 $(n-2)$ 次变换之后,即得到三对角阵.

(2) 用 QL 方法将实对称三对角阵对角化^[4]. QL 方法以下述事实为基础,即若 $\mathbf{A} = \mathbf{QL}$, $\mathbf{B} = \mathbf{LQ}$, 其中 \mathbf{Q} 为正交矩阵, \mathbf{L} 为下三角阵,则

$$\mathbf{B} = \mathbf{LQ} = \mathbf{Q}^T \mathbf{A} \mathbf{Q} \quad (13.4-61)$$

\mathbf{B} 与 \mathbf{A} 相似. QL 算法就是不断重复上述过程. 若记初始矩阵为 \mathbf{A}_1 , 经过 s 次变换后为 \mathbf{A}_{s+1} , 则

$$\mathbf{A}_s = \mathbf{Q}_s \mathbf{L}_s, \mathbf{A}_{s+1} = \mathbf{L}_s \mathbf{Q}_s = \mathbf{Q}_s^T \mathbf{A}_s \mathbf{Q}_s \quad (s = 1, 2, \dots) \quad (13.4-62)$$

矩阵序列 $\{\mathbf{A}_s\}$ 中的每个矩阵皆与 \mathbf{A}_1 相似. 若 \mathbf{A}_1 具有不同模的本征值,则矩阵序列收敛于一个下三角阵,其主对角线元素便是按模从小到大顺序排列的 \mathbf{A}_1 的本征值. 若 \mathbf{A}_1 有 a 个本征值的模相等,则极限矩阵不是下三角阵而是块三角阵,有一个 a 阶主对角块,其本征值趋于相应的 a 个本征值.

为了改进收敛速度,可采取原点移动方法,即按以下方式进行变换:

$$\mathbf{A}_s - k_s \mathbf{I} = \mathbf{Q}_s \mathbf{L}_s, \mathbf{A}_{s+1} = \mathbf{L}_s \mathbf{Q}_s + k_s \mathbf{I} \quad (13.4-63)$$

$$\mathbf{A}_{s+1} = \mathbf{Q}_s^T \mathbf{A}_s \mathbf{Q}_s \quad (13.4-64)$$

故 \mathbf{A}_{s+1} 仍与 \mathbf{A}_1 相似. 因为第 s 次变换对 (i, j) 元素收敛的贡献由 $(\lambda_i - k_s)/(\lambda_j - k_s)$ 确定 (λ_i 为 \mathbf{A}_1 的本征值), 所以, 若取 $k_s \approx \lambda_1$ (最小模本征值), 则除主对角元素以外, 第一行元素便迅速变小, 而 λ_1 就是一个本征值, 其余的本征值是余下的 $n-1$ 阶主对角矩阵的本征值.

上面是关于 QL 方法的一般介绍. 下面考虑 \mathbf{A}_1 为实对称三对角阵的情况, 这时问题特别简单. 因为本征值是实的, 等模的本征值一定相等或者只差一个符号. 并且, 若三对角阵有一个 a 重简并的本征值, 则它一定至少有 $a-1$ 个零非对角元, 因此在一般情

况下矩阵序列极限中出现主对角块矩阵的问题就不存在了。把算法改为

$$\mathbf{Q}_s(\mathbf{A}_s - \mathbf{K}_s \mathbf{I}) = \mathbf{L}_s \quad (13.4-65)$$

$$\mathbf{A}_{s+1} = \mathbf{L}_s \mathbf{Q}_s^T \quad (13.4-66)$$

这里没有回加 $k_s \mathbf{I}$, 所以 \mathbf{A}_s 与 $(\mathbf{A}_1 - \sum_s \mathbf{k}_s \mathbf{I})$ 而不是与 \mathbf{A}_1 相似。

\mathbf{Q}_s 可用下面的矩阵乘积表示

$$\mathbf{Q}_s = \mathbf{P}_1^{(s)} \mathbf{P}_2^{(s)} \cdots \mathbf{P}_{n-1}^{(s)} \quad (13.4-67)$$

其中 $\mathbf{P}_i^{(s)}$ 是按 $\mathbf{P}_{n-1}^{(s)}, \cdots, \mathbf{P}_1^{(s)}$ 的次序确定的, 而 $\mathbf{P}_i^{(s)}$ 是为了消除 $(i, i+1)$ 元素所作的旋转变换, 即

$$\mathbf{P}_i^{(s)} = \begin{bmatrix} 1 & & & & & \\ & \ddots & & & & \\ & & 1 & & & \\ & & & \cos \theta & -\sin \theta & \\ & & & \sin \theta & \cos \theta & \\ & 0 & & & & 1 & \ddots & \\ & & & & & & \ddots & 1 \end{bmatrix} \begin{matrix} \cdots \text{第 } i \text{ 行} \\ \cdots \text{第 } i+1 \text{ 行} \end{matrix} \quad (13.4-68)$$

故

$$\mathbf{P}_1^{(s)} \mathbf{P}_2^{(s)} \cdots \mathbf{P}_{n-1}^{(s)} (\mathbf{A}_s - k_s \mathbf{I}) = \mathbf{L}_s$$

$$\mathbf{A}_{s+1} = \mathbf{L}_s \mathbf{P}_{n-1}^{(s)T} \cdots \mathbf{P}_2^{(s)T} \mathbf{P}_1^{(s)T} \quad (13.4-69)$$

矩阵 \mathbf{L}_s 的形式为

$$\mathbf{L}_s = \begin{bmatrix} r_1 & & & & & \\ \omega_2 & r_2 & & & & \\ z_3 & \omega_3 & r_3 & & & \\ & z_4 & \omega_4 & r_4 & & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & & z_{n-1} & \omega_{n-1} & r_{n-1} \\ 0 & & & & z_n & \omega_n & r_n \end{bmatrix} \quad (13.4-70)$$

用 $\mathbf{P}_{n-1}^{(s)T} \cdots \mathbf{P}_1^{(s)T}$ 右乘它, 只产生一条上次对角线非零元素, 根据对称性, \mathbf{A}_{s+1} 的主对角线下的第二条次对角线上的元素必为零, 因此不必去确定它, 而只需计算主对角线下的第一条次对角元素. \mathbf{L}_s 的变换过程与确定 \mathbf{A}_{s+1} 的过程可以同时进行.

按照上述原理, 通过详细的代数运算, 可得到以下具体的算式. 设 $d_i^{(s)} (i = 1, \cdots, n)$ 和 $e_i^{(s)} (i = 1, \cdots, n-1)$ 分别为经过 $s-1$ 次变换后的矩阵的主对角元素和次对角元素, 从 n 开始, 依次计算以下各个量:

$$p_n = d_n^{(s)} - k_s, \quad c_n = 1, \quad s_n = 0 \quad (13.4-71)$$

$$\left. \begin{aligned} r_{i+1} &= (p_{i+1}^2 + e_i^{(s)2})^{\frac{1}{2}} \\ g_{i+1} &= c_{i+1}e_i^{(s)} \\ h_{i+1} &= c_{i+1}p_{i+1} \\ e_{i+1}^{(s+1)} &= s_{i+1}r_{i+1} \\ c_i &= p_{i+1}/r_{i+1} \\ s_i &= e_i^{(s)}/r_{i+1} \\ p_i &= c_i(d_i^{(s)} - k_s) - s_i g_{i+1} \\ d_{i+1}^{(s+1)} &= h_{i+1} + s_i[c_i g_{i+1} + s_i(d_i^{(s)} - k_s)] \end{aligned} \right\} (i = n-1, \cdots, 1) \quad (13.4-72)$$

$$e_1^{(s+1)} = s_1 p_1, \quad d_1^{(s+1)} = c_1 p_1 \quad (13.4-73)$$

式中 $c_i \equiv \cos \theta_i$, $s_i \equiv \sin \theta_i$, 从 (13.4-71)~(13.4-73) 式的计算是对 \mathbf{A}_s 矩阵进行的第 s 次变换, 它的目的是确定 c_i, s_i , 使 $e_i^{(s+1)}$ 被消去. 若一次运算没有达到要求, 再从 (13.4-71) 式开始进行第二次运算, 经过若干次运算使 $e_1^{(s+1)}$ 被消去后, $d_1^{(s+1)} + \sum_r k_r$ 便是一个本征值. 然后再用同样方法处理余下的 $n-1$ 阶矩阵, 直到最后.

如果矩阵中有某一个次对角元 $e_i^{(s)}$ 可以忽略, 则矩阵分解为较低阶子矩阵元之直和, 可以分别求各子矩阵的本征值, 这样可以节省计算时间. 当原来的实对称矩阵具有简并的或很接近的本征值时, 经 Householder 方法三对角化后就会出现这种情况. 忽略 $e_i^{(s)}$ 的标准, 可取为

$$\begin{aligned} |e_j^{(s)}| &\leq b_j = \max h_j \\ h_j &= \varepsilon(|d_j^{(s)}| + |e_j^{(s)}|) \end{aligned} \quad (j = 1, 2, \dots, f) \quad (13.4-74)$$

其中 ε 为某一小的正数, 视所需的计算精确度确定.

k_s 可按以下方式求得. 设要处理的是从 f 行开始的子矩阵, 则可取 k_s 为 2×2 矩阵

$$\begin{bmatrix} d_f^{(s)} & e_f^{(s)} \\ e_f^{(s)} & d_{f+1}^{(s)} \end{bmatrix}$$

的接近 $d_f^{(s)}$ 的本征值, 例如, 取

$$k_s = \begin{cases} d_f^{(s)} - e_f^{(s)} / (q - \sqrt{1 + q^2}) & (q < 0) \\ d_f^{(s)} - e_f^{(s)} / (q + \sqrt{1 + q^2}) & (q \geq 0) \end{cases} \quad (13.4-75)$$

其中 $q = (d_{f+1}^{(s)} - d_f^{(s)}) / 2e_f^{(s)}$. 这样选取 k_s , 通常可得到三次方的收敛速度.

由于使用能级移动方法, 找出的本征值的顺序有任意性, 不再是按模从小到大排列, 必要时需把它们重新排列一次.

当三对角阵的对角化完成后, 将所有在三对角化与对角化过程中使用过的变换矩阵连乘起来, 就得到 \mathbf{F}^r 矩阵的本征矢矩阵 \mathbf{c}^r , 由 \mathbf{c}^r 即不难求得 Fock 矩阵的本征矢矩阵 \mathbf{c} .

4. 收敛问题

用迭代方法求解 Hartree-Fock-Roothaan 方程时会碰到不收敛的问题. 这可能有两种情况. 一种是起始函数选得不合适, 在迭代过程中出现振荡或发散. 另一种是问题的性质决定了得不到收敛解, 也就是找不到一种起始函数使迭代结果收敛, 即使用与自洽解只差无穷小的函数作起始函数, 迭代结果也会与收敛解偏离越来越大. 这后一种情况被说成是内禀发散的, 在开壳层组态的计算中常会遇到.

为了解决收敛问题, Hartree 提出衰减办法. 设第 n 次迭代的输入为 $I^{(n)}$, 输出为 $R^{(n)}$, 则第 $n+1$ 次的输入为

$$I^{(n+1)} = \lambda R^{(n)} + (1 - \lambda) I^{(n)} \quad (13.4-76)$$

λ 称为收敛因子, 这种方法很简单, 能有效地解决由于起始函数

选择不当造成的不收敛问题, 所以用得很多. Saunders 等^[42]提出的能级移动法, 能有效地解决收敛问题包括内禀发散性的不收敛问题. 兹介绍如下.

以闭壳层组态为例. 设有 n 个正交基函数 $\chi \equiv [\chi_1, \dots, \chi_n]$, 组合出 n 个分子轨道 $\phi \equiv [\phi_1, \dots, \phi_n]$, 体系的 $2m_1$ 个电子填充了 m_1 个分子轨道(以 ϕ_1 表示), 还有 $m_2 = n - m_1$ 个分子轨道是空的(以 ϕ_2 表示),

$$\phi_1 = \chi T_1, \quad \phi_2 = \chi T_2 \quad (13.4-77)$$

$$\phi = [\phi_1 : \phi_2] = \chi [T_1 : T_2] = \chi T \quad (13.4-78)$$

其中 $\phi = [\phi_1 : \phi_2]$ 为行矩阵, 竖虚线划分占据空间和非占据空间. 体系波函数对于占据空间与非占据空间内部的酉变换是不变的, 只有这两个空间的混合才会使总能量发生变化. 设使 ϕ_1 有微小变化

$$\phi_1 \rightarrow \phi'_1 = [\phi_1 : \phi_2] \begin{bmatrix} \mathbf{I} \\ \Delta \end{bmatrix} = [\phi_1 : \phi_2] \mathbf{Q}_1 \quad (13.4-79)$$

其中 \mathbf{I} 为 $m_1 \times m_1$ 单位矩阵, Δ 为 $m_2 \times m_1$ 混合矩阵, 假定它的矩阵元是小的. 能量的变化为

$$\Delta E = 4 \sum_a \sum_i \Delta_{ai} F_{ai}^{m0} + \text{高级项} \quad (13.4-80)$$

其中 F_{ai}^{m0} 是空轨道 ϕ_a 与占据轨道 ϕ_i 之间的 Fock 矩阵元. 显然, 若选择 Δ_{ai} 的符号与 F_{ai}^{m0} 的相反, 则第一项恒为负; 只要高级项足够小(其绝对值恒小于第一项的绝对值), 则 ΔE 总小于零, 亦即 $\phi_1 \rightarrow \phi'_1$ 的结果, 总使能量降低. 向收敛解逼近一步.

考虑 Hartree-Fock-Roothaan 方法中的第 n 次迭代. 设由第 $n-1$ 次迭代得到的密度矩阵造出的在正交基函数空间中的 Fock 矩阵为 $\mathbf{F}^{(n)}$, 把它对角化, 得

$$\mathbf{c}^{(n)H} \mathbf{F}^{(n)} \mathbf{c}^{(n)} = \epsilon^{(n)} \quad (13.4-81)$$

则 $\epsilon^{(n)H}$ 和 $\mathbf{c}^{(n)}$ 就是第 n 次迭代中得到的本征值和本征矢矩阵. 设 $\epsilon^{(n)}$ 的对角元素是从小到大排列的, 前 m_1 个最小的本征值排在前面, 则 $\mathbf{c}^{(n)}$ 分解为占据空间和非占据空间 $\mathbf{c}^{(n)} = (\mathbf{c}_1^{(n)} : \mathbf{c}_2^{(n)})$

另一方面, 我们也可以用第 $n-1$ 次迭代得出的本征矢矩阵对 $\mathbf{F}^{(n)}$ 预先作变换

$$\mathbf{V}^{(n)} = \mathbf{c}^{(n-1)\dagger} \mathbf{H} \mathbf{F}^{(n)} \mathbf{c}^{(n-1)} \quad (13.4-82)$$

$\mathbf{V}^{(n)}$ 就是在 $(n-1)$ 次迭代得出的分子轨道空间中的 Fock 矩阵, 其形式为

$$\begin{aligned} \mathbf{V}^{(n)} &= \begin{bmatrix} \mathbf{V}_0^{(n)} & \mathbf{V}_{\text{int}}^{(n+1)} \\ \mathbf{V}_{\text{int}}^{(n)} & \mathbf{V}_v^{(n)} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} \mathbf{c}_1^{(n-1)\dagger} \mathbf{H} \mathbf{F}^{(n)} \mathbf{c}_1^{(n-1)} & \mathbf{c}_1^{(n-1)\dagger} \mathbf{H} \mathbf{F}^{(n)} \mathbf{c}_2^{(n-1)} \\ \mathbf{c}_2^{(n-1)\dagger} \mathbf{H} \mathbf{F}^{(n)} \mathbf{c}_1^{(n-1)} & \mathbf{c}_2^{(n-1)\dagger} \mathbf{H} \mathbf{F}^{(n)} \mathbf{c}_2^{(n-1)} \end{bmatrix} \quad (13.4-83) \end{aligned}$$

其中 $\mathbf{V}_0^{(n)}$ 是占据轨道的 Fock 矩阵块, $\mathbf{V}_v^{(n)}$ 是非占据轨道的 Fock 矩阵块, $\mathbf{V}_{\text{int}}^{(n)}$ 表示相互作用矩阵元, 反映占据空间与非占据空间的相互作用. $\mathbf{V}_0^{(n)}$ 和 $\mathbf{V}_v^{(n)}$ 不一定是对角块, 不过, 我们可以在占据空间和非占据空间内各自进行酉变换, 使之对角化, 而这并不影响体系的总波函数, 也不影响密度矩阵和总能量, 所以我们可以把它们按对角块处理.

然后, 我们将 $\mathbf{V}^{(n)}$ 对角化

$$\mathbf{Q}^{(n)\dagger} \mathbf{V}^{(n)} \mathbf{Q}^{(n)} = \boldsymbol{\epsilon}^{(n)} \quad (13.4-84)$$

则 $\mathbf{Q}^{(n)}$ 是以 $\boldsymbol{\phi}^{(n-1)} = \mathbf{x} \mathbf{c}^{(n-1)}$ 为基的本征矢矩阵, 而 $\boldsymbol{\epsilon}^{(n)}$ 为本征值. 将它按升序排列, 则 \mathbf{Q} 可分解为占据空间与非占据空间, 显然

$$\mathbf{c}^{(n)} = [\mathbf{c}_1^{(n)}; \mathbf{c}_2^{(n)}] = [\mathbf{c}_1^{(n-1)}; \mathbf{c}_2^{(n-1)}] [\mathbf{Q}_1^{(n)}; \mathbf{Q}_2^{(n)}] \quad (13.4-85)$$

现在我们来分析一下 $\mathbf{V}^{(n)}$. 如果 $\mathbf{V}_{\text{int}}^{(n)} = \mathbf{0}$, 那么就是到达收敛解了, $\mathbf{Q}^{(n)} = \mathbf{I}$. 如果 $\mathbf{V}_{\text{int}}^{(n)} \neq \mathbf{0}$, 但是足够小, 而整个 $\mathbf{V}^{(n)}$ 的对角元还是按升序排列的, 则第 n 次迭代得到的占据空间与第 $n-1$ 次迭代得到的占据空间只有小的差别, 根据微扰理论, 变换 (13.4-84) 的结果, 可表示为

$$\boldsymbol{\phi}_1^{(n)} = [\boldsymbol{\phi}_1^{(n-1)}; \boldsymbol{\phi}_2^{(n-1)}] \begin{bmatrix} \mathbf{I} \\ \boldsymbol{\Delta} \end{bmatrix} \quad (13.4-86)$$

其中

$$\Delta_{ai} = \frac{V_{ai}^{(n)}}{V_{ii}^{(n)} - V_{aa}^{(n)}} + \text{高级项} \quad (13.4-87)$$

能量的变化为

$$\begin{aligned}\Delta E &= 4 \sum_a^{\text{未占}} \sum_i^{\text{占}} \Delta_{ai} V_{ai}^{(n)} + \text{高级项} \\ &= 4 \sum_a \sum_i \frac{|V_{ai}^{(n)}|^2}{V_{ii}^{(n)} - V_{aa}^{(n)}} + \text{高级项} \quad (13.4-88)\end{aligned}$$

因 $V_{ii}^{(n)} - V_{aa}^{(n)} < 0$, 故 ΔE 为负值, 即能量降低, 解向收敛极限靠近. 如果 $\mathbf{V}_0^{(n)}$ 不太小, 高级项不能忽略, ΔE 仍可能为正值, 但只要将 $\mathbf{V}_0^{(n)}$ 乘上足够小的正数 λ , 使高级项可以忽略, 则上式变为

$$\Delta E \approx 4 \sum_a \sum_i \frac{\lambda^2 |V_{ai}^{(n)}|^2}{V_{ii}^{(n)} - V_{aa}^{(n)}} \quad (13.4-89)$$

ΔE 仍可保持为负值, 从而逐渐趋向收敛极限. 这相当于 Hartree 的衰减法, λ 起收敛因子的作用. 但是, 如果 Φ_{n-1} 与 Φ_n 差别很大, 则不能保证 $\mathbf{V}_0^{(n)}$ 的对角元素都小于 $\mathbf{V}_0^{(n)}$ 的对角元素, 在填充电子时产生非占据轨道与占据轨道“交换”的现象, ΔE 就不能保证为负值了. 即使对 $V_{ai}^{(n)}$ 乘上收敛因子, ΔE 仍可能为正值 (因为分母中不保证 $V_{ii}^{(n)} < V_{aa}^{(n)}$). 在迭代过程中, 若不断发生空轨道与占据轨道之间的大规模混合, 就出现解的剧烈振荡, 不能收敛.

如果考虑一个新的 Fock 矩阵 $\mathbf{V}^{(n)'}$, 它与 $\mathbf{V}^{(n)}$ 的差别在于在 $\mathbf{V}_0^{(n)}$ 的对角元素中加上足够大的数 b , $\mathbf{V}^{(n)'} = \mathbf{V}^{(n)} + b \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{I} \end{bmatrix}$, 则根据微扰理论, 可以求得

$$\Phi_1^{(n)} = [\Phi_1^{(n-1)} \Phi_2^{(n-1)}] \begin{bmatrix} \mathbf{I} \\ \Delta \end{bmatrix} \quad (13.4-90)$$

$$\Delta E \approx 4 \sum_a \sum_i \Delta_{ai} V_{ai}^{(n)} \quad (13.4-91)$$

其中

$$\Delta_{ai} \approx \frac{V_{ai}^{(n)}}{(V_{ii}^{(n)} - V_{aa}^{(n)} - b)} \quad (13.4-92)$$

可以看出, 只要 b 足够大, 即使 $\mathbf{V}_0^{(n)}$ 的对角元素不是都大于 $\mathbf{V}_0^{(n)}$ 的对角元素, 仍可保证 Δ_{ai} 与 $V_{ai}^{(n)}$ 符号相反, 从而使 ΔE 为负值, 而且不会发生占据轨道与虚轨道之间大规模混合的现象. 因此, 每次迭代的结果, 都向收敛极限趋近一步, 最后总可以达到能量曲面

的极小点,虽然不一定是最低点,所以能级移动法能使收敛过程稳定和有保障.自然,应该从 $\mathbf{V}^{(n)}$ 求得的非占据轨道的本征值中减去常数 b 才是空轨道的本征值.

在实际的计算过程中不必先求出 $\mathbf{V}^{(n)}$ 和 $\mathbf{V}^{(n)T}$, 因为用 $\mathbf{c}^{(n-1)}$ 将 $\mathbf{V}^{(n)T}$ 变换回到基函数空间,即得

$$\mathbf{F}^{(n)'} = \mathbf{F}^{(n)} + b \left(\mathbf{I} - \frac{1}{2} \mathbf{P}^{(n-1)} \right) \quad (13.4-93)$$

其中 \mathbf{I} 为单位矩阵, $\mathbf{P}^{(n-1)}$ 为第 $n-1$ 次迭代得到的密度矩阵.也就是说,只要在由第 $n-1$ 次迭代得到的 Fock 矩阵中加上 $b \left(\mathbf{I} - \frac{1}{2} \mathbf{P}^{(n-1)} \right)$, 再进行第 n 次迭代运算就行了. 开始迭代时 b 可选得大一些,以后可选得小一些.

容易看出,灵活地运用能级移运技巧,还可以有效地加快收敛速度.从 (13.4-88) 式可以看出,只要保证其各项分母恒为负值,则能保证 $\Delta E < 0$. 加 b 的目的就是为了保证各项分母恒为负值.但是,如果本来就有 $V_{ii}^{(n)} \ll V_{jj}^{(n)}$, 则加上大的正数 b , 反而使 $|\Delta E|$ 减小,即能量下降的速度减慢.若在保证使 (13.4-88) 式各项分母为负数的条件下选择负的 b 值,使 $|\Delta E|$ 尽可能地大,收敛速度就快了.

不难将以上讨论推广到开壳层组态的 RHF 和 UHF 计算中去,请参考文献 [43, 44]. 注意在以上讨论中我们假定基组是正交的.如果用的不是正交基组,其重叠矩阵为 \mathbf{S} , 则 (13.4-93) 式应改为

$$\mathbf{F}^{(n)'} = \mathbf{F}^{(n)} + b \left[\mathbf{S} - \frac{1}{2} (\mathbf{S}^{\dagger})^T \mathbf{P}^{(n-1)} (\mathbf{S})^{\dagger} \right] \quad (13.4-94)$$

§ 13.5 对称性的利用

1. 简化分子积分的计算

如果两个积分能通过对应于某种对称操作的酉变换联系起来(称为对称性等价的), 则其数值必定相等. 先考虑比较简单的情

况, 设对称操作 $\hat{\mathbf{R}}$ 只是使基函数作简单的置换

$$\hat{\mathbf{R}}\chi_\mu = \chi_{\mu'}, \quad \hat{\mathbf{R}}\chi_\nu = \chi_{\nu'} \quad (13.5-1)$$

则

$$\begin{aligned} h_{\mu\nu} &= \int \chi_\mu \hat{\mathbf{h}} \chi_\nu d\tau = \int \hat{\mathbf{R}}[\chi_\mu \hat{\mathbf{h}} \chi_\nu] d\tau \\ &= \int \chi_{\mu'} \hat{\mathbf{h}} \chi_{\nu'} d\tau = h_{\mu'\nu'} \end{aligned} \quad (13.5-2)$$

$$\begin{aligned} (\mu\nu | \lambda\sigma) &= \int \chi_\mu \chi_\nu \frac{1}{r_{12}} \chi_\lambda \chi_\sigma d\tau_1 d\tau_2 \\ &= \int \hat{\mathbf{R}} \left(\chi_\mu \chi_\nu \frac{1}{r_{12}} \chi_\lambda \chi_\sigma \right) d\tau_1 d\tau_2 \\ &= (\mu'\nu' | \lambda'\sigma') \end{aligned} \quad (13.5-3)$$

如果 $(\mu'\nu' | \lambda'\sigma') = -(\mu\nu | \lambda\sigma)$, 则可判断该积分为零.

以 H_2O 分子为例. H_2O 分子属于 C_{2v} 点群, 有 $\hat{\mathbf{E}}$, $\hat{\mathbf{C}}_2$, $\hat{\sigma}_v^{(y)}$, $\hat{\sigma}_v^{(x)}$ 四个对称操作. 设原子坐标确定(如图 13.5-1 所示), 则在对称操作作用下, 各原子轨道(基函数)按下页表 13.5-1 变换.

由于 $\hat{\mathbf{h}}$ 和 $\frac{1}{r_{12}}$ 对于对称操作是不变的, 显然有以下类型的等式成立:

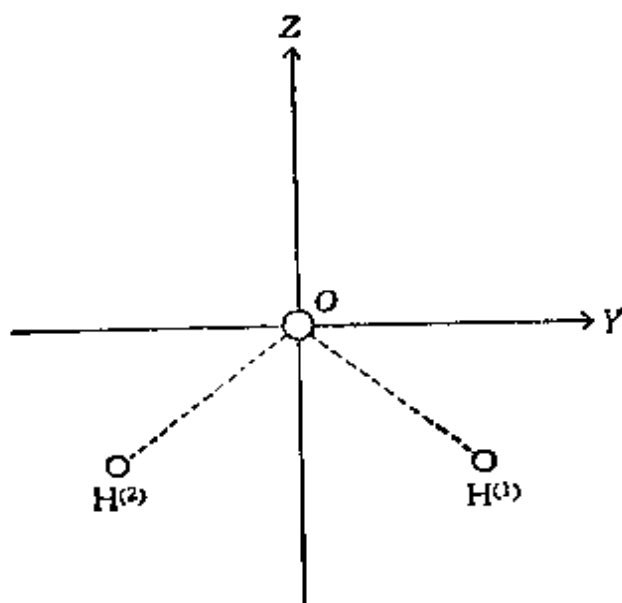


图 13.5-1 水分子中各原子的坐标

$$\begin{aligned}
h_{16} &= \hat{C}_2(h_{16}) = h_{17} \\
h_{66} &= \hat{C}_2(h_{66}) = h_{77} \\
h_{36} &= \hat{C}_2(h_{36}) = -h_{37} \\
&= \hat{\sigma}_v^{(y)}(h_{36}) = h_{37} = 0
\end{aligned} \tag{13.5-4}$$

表 13.5-1 在对称操作下水分子中各原轨道的变换情况

原子轨道 χ (编号)	对称操作	\hat{E}	\hat{C}_2	$\hat{\sigma}_v^{(y)}$	$\hat{\sigma}_v^{(x)}$
O(1s) (1)		1	1	1	1
O(2s) (2)		2	2	2	2
O(2p _x) (3)		3	-3	3	-3
O(2p _y) (4)		4	-4	-4	4
O(2p _z) (5)		5	5	5	5
H ⁽¹⁾ (1s) (6)		6	7	7	6
H ⁽²⁾ (1s) (7)		7	6	6	7

$$\begin{aligned}
(\chi_1\chi_2|\chi_3\chi_4) &= (\hat{\sigma}_v^{(y)}\chi_1\hat{\sigma}_v^{(y)}\chi_2|\hat{\sigma}_v^{(y)}\chi_3\hat{\sigma}_v^{(y)}\chi_4) \\
&= -(\chi_1\chi_2|\chi_3\chi_4) = 0 \\
(\chi_3\chi_4|\chi_6\chi_7) &= (\hat{\sigma}_v^{(x)}\chi_3\hat{\sigma}_v^{(x)}\chi_4|\hat{\sigma}_v^{(x)}\chi_6\hat{\sigma}_v^{(x)}\chi_7) \\
&= -(\chi_3\chi_4|\chi_6\chi_7) = 0 \\
(\chi_4\chi_4|\chi_6\chi_6) &= (\hat{C}_2\chi_4\hat{C}_2\chi_4|\hat{C}_2\chi_6\hat{C}_2\chi_6) \\
&= (\chi_4\chi_4|\chi_7\chi_7) \\
(\chi_5\chi_5|\chi_6\chi_6) &= (\hat{C}_2\chi_5\hat{C}_2\chi_5|\hat{C}_2\chi_6\hat{C}_2\chi_6) \\
&= (\chi_5\chi_5|\chi_7\chi_7)
\end{aligned} \tag{13.5-5}$$

因此,分子积分中有很多是对称性等价的,其数值必定相等;有很多是零。例如,在 §13.3-2 NH₃ 分子的计算中,指标置换不等价的双电子积分有 666 个,实际上数值不相等的非零积分只有 136 个。如果预先作出判断,只对不为零的和对称性不等价的积分进行计

算,实际需要计算的分子积分就少得多了.

现在我们来讨论一下,对于具有点群 G 的对称性的分子和给定的基组,由对称性确定的独立的非零分子积分有多少个. 基组 $\{\phi_i\}$ ($i = 1, 2, \dots, N$) 应当荷载点群 G 的一个 N 维表示 $D(G)$, 它可以分解为若干个不可约表示 $D^{(\lambda)}(G)$ 的直和

$$D(G) = \sum_{\lambda}^{\oplus} n_{\lambda} D^{(\lambda)}(G)$$

设表示 $D(G)$ 中对应于群 G 的操作 \hat{R} 的特征标为 $\chi_1(R)$, 则

$$n_{\lambda} = \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(\lambda)*}(R) \chi_1(R) \quad (13.5-6)$$

其中 g 为群 G 的阶. 单电子积分 $\langle \phi_i^{(\lambda)} | \hat{h} | \phi_j^{(\lambda')} \rangle$ 只当 $\phi_i^{(\lambda)}$ 和 $\phi_j^{(\lambda')}$ 属于相同不可约表示的同行基时才可能不等于零, 而其数值与基的行序无关. 因此, 不论 $D^{(\lambda)}(G)$ 的维数如何, n_{λ} 个 $D^{(\lambda)}(G)$ 表示的基产生的独立的非零积分有 $\frac{1}{2} n_{\lambda}(n_{\lambda} + 1)$ 个 (注意, \hat{h} 算符的 Hermite 性质), 总的独立非零单电子积分有 Σ'_1 个, 即

$$\Sigma'_1 = \sum_{\lambda} \frac{1}{2} n_{\lambda}(n_{\lambda} + 1) \quad (13.5-7)$$

同理, $\{\phi_i\}$ 的直积集合 $\{\phi_i \phi_j\}$ 构成群 G 的表示 $D(G)$ 的对称积 $[D(G) \otimes D(G)]$ 的基. 对称积表示可分解为

$$[D(G) \otimes D(G)] = \sum_{\mu} n_{\mu} D^{(\mu)}(G)$$

$$n_{\mu} = \frac{1}{g} \sum_R \chi^{(\mu)*}(R) \chi_2(R) \quad (13.5-8)$$

其中 $\chi_2(R)$ 为 $[D(G) \otimes D(G)]$ 表示中对应于操作 \hat{R} 的特征标, 根据 (8.3-16) 式, 易知为

$$\chi_2(R) = \frac{1}{2} [\chi_1(R)^2 + \chi_1(R^2)] \quad (13.5-9)$$

双电子积分 $\langle [\phi_i \phi_j]^{(\lambda)} | [\phi_k \phi_l]^{(\lambda')} \rangle$ 也只当 $[\phi_i \phi_j]^{(\lambda)}$ 和 $[\phi_k \phi_l]^{(\lambda')}$ 属

于相同不可约表示的同行基时才不等于零, 而其数值与表示的行序无关, 故独立的非零双电子积分的数目为

$$\Sigma'_2 = \sum_{\mu} \frac{1}{2} n_{\mu}(n_{\mu} + 1) \quad (13.5-10)$$

因此, 对于给定的分子和基组, 只要求出 $\chi_1(R)$, 就很容易求出独立的非零分子积分的数目. 当基函数取为 $\phi_{nlm}^{(A)} = R_n(r_A) \cdot Y_{lm}(\theta_A, \phi_A)$ 的形式时, $\chi_1(R)$ 可按以下考虑求得. 由于进行对称操作时只有等价原子或基函数的原点之间可以调换位置, 我们可以把等价的基函数划为一组, 使得每组对于群 G 的所有对称操作为一不变子集合. 例如, 在等价原点上的 N_A 组基函数 $\{\phi_{nlm}^{(A_i)}\}$ [$\phi_{nlm}^{(A_i)} = R_n(r_{A_i}) Y_{lm}(\theta_{A_i}, \phi_{A_i})$ ($i = 1, \dots, N_A; m = -l, \dots, l$)] 的集合构成一个 $N_A(2l + 1)$ 维子空间, 这里等价基函数的径向部分 $R_n(r_{A_i})$ 相同, 但定义各组基函数的局部坐标系的取向可以是任意的. 容易论证, $\{\phi_{nlm}^{(A_i)}\}$ 对于群 G 中任意对称操作是封闭的, 因为任意一个对称操作可看成分两步进行, 首先在保持局部坐标系取向不变的条件下移动基函数的原点, 再在固定的原点变换局部坐标系的取向. 既然等价基函数的径向部分是一样的, 原点是等价的, 而 $(2l + 1)$ 个 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 对于任意旋转是封闭的, $\hat{R}(\phi_{nlm}^{(A_i)})$ 一定在 $\{\phi_{nlm}^{(A_i)}\}$ 空间内部. 由整个基组张成的可约表示空间可以分解成若干个不变子空间的直和

$$\{\phi_i\} = \sum_{A_i, n, l}^{\oplus} \{\phi_{nlm}^{(A_i)}\}$$

现在来求对称操作 \hat{R} 在子空间 $\{\phi_{nlm}^{(A_i)}\}$ 中的表示矩阵 $\mathbf{D}(R)$ 的迹. 设 R 使原点 $A_i \rightarrow A_j$, 若 A_i 与 A_j 不重合, 则 $\mathbf{D}(R)$ 中的相应对角块必为零, 这种原点对于 $\mathbf{D}(R)$ 的迹没有贡献. 若 A_i 和 A_j 为同一点, 则相应的对角块不为零, 每一对角块相应于原点固定的一种对称操作, 其表示矩阵的迹容易求得. 例如

$$\chi_1^{(l)}[\hat{C}(\theta)] = \frac{\sin[(2l + 1)\theta/2]}{\sin(\theta/2)} \quad (13.5-11)$$

$$\chi_1^{(l)}(\sigma) = 1$$

若有 $\chi_i^{(A)}$ 个原点不动, 则在子空间 $\{\phi_{ilm}^{(A)}\}$ 中的表示矩阵的迹为 $\chi_i^{(A)}(R)\chi_i^{(B)}(R)$, 于是在由整个基组构成的空间中的表示矩阵的迹为

$$\chi_1(R) = \sum_{A \neq B} \chi_i^{(A)}(R)\chi_i^{(B)}(R)$$

知道了 $\chi_1(R)$, 即容易求出 Σ'_1 和 Σ'_2 . 举一个具体的例子. 设对于 NH_3 分子, 取“双 ζ 加极化”基组 (N: $4s, 2p, 1d$; H: $2s, 1p$). 此时, $G = C_{3v}$, 基组分为 10 个子集合, 根据 (13.5-11) 式容易求得各子集合中表示矩阵的特征标以及 $\chi_1(R)$ 和 $\chi_2(R)$ 如下.

原 子	基 组	\hat{E}	$2\hat{C}_3$	$3\hat{C}_2$
N	4 组 s	1	1	1
	2 组 p	3	0	1
	1 组 d	5	-1	1
H	2 组 s	3	0	1
	1 组 p	9	0	1
	$\chi_1(R)$	30	3	10
	$\chi_2(R)$	465	6	65

利用 (13.5-6) 和 (13.5-8) 式, 可知有以下分解:

$$\{\phi_i\} = 11A_1 \oplus 1A_2 \oplus 9E$$

$$\{\phi_i\phi_j\} = 112A_1 \oplus 47A_2 \oplus 153E$$

故

$$\Sigma'_1 = \frac{1}{2} [11 \times 12 + 1 \times 2 + 9 \times 10] = 112$$

$$\Sigma'_2 = \frac{1}{2} [112 \times 113 + 47 \times 48 + 153 \times 154] = 19,237$$

而根据 (13.4-16) 式,

$$\Sigma_1 = 465, \quad \Sigma_2 = 108,345$$

所以, 即使对于对称性并不太高的分子, Σ'_1 和 Σ'_2 也分别比 Σ_1 和 Σ_2 小得多. 如果我们能够只计算 Σ'_1 和 Σ'_2 , 计算量就减少了很多.

显然,分子对称性越高,基组越大,这种节省就越显著。例如,容易证明,对于 T_d 群分子,独立的非零分子积分只占分子积分总数的 5% 以下。当然,如果我们使用的基函数不是分子点群的不可约表示基(对称性匹配基),则对称性不等价的非零分子积分数目将会比理论上的独立分子积分数目多,但比分子积分的总数还是少很多的。

对于只有一维表示的低对称性点群,用上面介绍过的简单方法就可以实现只计算非对称性等价非零分子积分的设想。但对于较高对称性的点群,一个对称操作可能不是使一个基函数简单地与另一个基函数调换而是变成几个基函数的线性组合。尤其是在使用 CGTO 基时,为了计算分子积分的方便,规定各局部坐标系互相平行,更容易出现这种情况。这时上述简单方法就行不通了。自然,我们可以推广以上方法,只计算最基本的分子积分而把其余积分表示为这些积分的线性组合。不过,这样一来就要贮存一套组合系数,对节省内存不利,计算机程序也较复杂。如果采取避开引起基函数混合的对称操作的方法,即若 $\hat{R}x_i$ 不是另一个基函数,就把结果作废,则程序虽较简单,却不能充分利用由对称性提供的关系式,需要计算大于 $\Sigma_i + \Sigma_j$ 数量的分子积分。

Le Rouzo^[45] 指出,如果不用 CGTO 而改用 GLO 或 AGLO,则可以不要求各局部坐标系平行,而造出对任意点群的任意对称操作都不会产生轨道混合的基组,这样就可以有效地利用以上简单的轨道置换方法了。当然,在安置 AGLO 时,要注意到基组的完全性,即要求一组 AGLO 能有效地张成一个球函数子空间 $Y_{lm}(m = -l, \dots, l)$ 。这是很容易做到的,但有时为此得多用一些基函数。

双电子积分计算是自洽场计算中最费时间的一步,利用对称性减少计算双电子积分所需的时间有重要意义。即使整体对称性很低的分子也还是有对称性质可以利用的。例如,对于单中心积分,总可以利用球形对称性;对于双中心积分,总可以利用轴对称性;对于三中心积分,至少有一个对称平面;而对于四中心积分,还

有可能利用局部的对称性,例如,计算“甲基”的四中心积分时就可以利用它的 C_{3v} 对称性。

2. 节省内存

为了节省内存,最好只存贮对称性不等价的非零分子积分。在造 Fock 矩阵时,只要先把每个存贮的分子积分“复原”,即找出所有和它对称性等价的分子积分,就可以使用 § 13.4-2 中叙述的方法了。但这种做法要花费一定“复原”的时间。Dacre^[46] 提出了更巧妙的方法,能有效地用于在对称操作下不出现基函数混合的情况。具体说来,就是根据上述简单的置换方法计算不等价的非零分子积分,每个积分皆除以和它等价的分子积分的数目再贮存。在造 Fock 矩阵时,先根据这些分子积分造出一个矩阵,然后用所有分子对称操作作用在各矩阵元上,就得到正确的 Fock 矩阵了。下面以水分子为例作具体说明。

先考察单电子积分 (Hamilton 矩阵)。如上所述,对于水分子,当采取最小基组(氧 $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$; 氢₁ $1s$, 氢₂ $1s$) 时,不为零与非对称性等价的单电子积分只有 14 个, $h_{11}, h_{12}, h_{13}, h_{16} = h_{17}, h_{22}, h_{23}, h_{26} = h_{27}, h_{33}, h_{44}, h_{46} = -h_{47}, h_{55}, h_{56} = h_{57}, h_{66} = h_{77}, h_{67}$ 。利用这些分子积分并根据 Hamilton 矩阵的对称性,可造出以下矩阵:

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{ccccccc}
 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 \\
 \begin{array}{l} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \end{array} & \left[\begin{array}{ccccccc}
 h_{11} & h_{12} & 0 & 0 & h_{15} & h_{16} & 0 \\
 h_{12} & h_{22} & 0 & 0 & h_{25} & h_{26} & 0 \\
 0 & 0 & h_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & h_{44} & 0 & h_{46} & 0 \\
 h_{15} & h_{25} & 0 & 0 & h_{55} & h_{56} & 0 \\
 h_{16} & h_{26} & 0 & h_{46} & h_{56} & h_{66} & h_{67} \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & h_{67} & 0
 \end{array} \right]
 \end{array}
 \end{array}$$

根据表 13.5-1, 用对称操作作用在每个矩阵元上,并将结果相加,可得到以下矩阵:

$$\begin{array}{c}
\begin{array}{ccccccc}
& 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 \\
\begin{array}{l} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \end{array} & \left[\begin{array}{ccccccc}
4h_{11} & 4h_{12} & 0 & 0 & 4h_{15} & 2h_{16} & 2h_{17} \\
4h_{12} & 4h_{22} & 0 & 0 & 4h_{25} & 2h_{26} & 2h_{27} \\
0 & 0 & 4h_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
0 & 0 & 0 & 4h_{44} & 0 & 2h_{46} & -2h_{47} \\
4h_{15} & 4h_{25} & 0 & 0 & 4h_{55} & 2h_{56} & 2h_{57} \\
2h_{16} & 2h_{26} & 0 & 2h_{46} & 2h_{56} & 2h_{66} & 4h_{67} \\
2h_{17} & 2h_{27} & 0 & -2h_{47} & 2h_{57} & 4h_{67} & 2h_{66}
\end{array} \right]
\end{array}
\end{array}$$

显然，如果先将每个单电子积分除以它在 C_{2v} 的全体（四个）对称操作作用下重复出现的次数，再进行以上工作，得出来的就正好是正确的 Hamilton 矩阵。

再考虑双电子积分 (\mathbf{G} 矩阵)

$$\begin{aligned}
G_{\mu\nu} &= \sum_{\lambda\sigma} P_{\sigma\lambda} [2(\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\sigma|\lambda\nu)] \\
P_{\sigma\lambda} &= \sum_{i=1}^5 c_{\lambda i} c_{\sigma i}
\end{aligned} \tag{13.5-12}$$

设在对称操作下，

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{R}}\chi_{\mu} &= \theta_{\mu\mu'}\chi_{\mu'} \\
\hat{\mathbf{R}}\chi_{\nu} &= \theta_{\nu\nu'}\chi_{\nu'} \\
&\dots
\end{aligned}$$

$\theta_{\mu\mu'} = \pm 1$ 等，显然有

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{R}}P_{\sigma\lambda} &= \theta_{\sigma\sigma'}\theta_{\lambda\lambda'}P_{\sigma'\lambda'} \\
\hat{\mathbf{R}}(\mu\nu|\lambda\sigma) &= \theta_{\mu\mu'}\theta_{\nu\nu'}\theta_{\lambda\lambda'}\theta_{\sigma\sigma'}(\mu'\nu'|\lambda'\sigma')
\end{aligned} \tag{13.5-13}$$

故有

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{R}}(G_{\mu\nu}) &= \theta_{\sigma\sigma'}\theta_{\lambda\lambda'}\theta_{\mu\mu'}\theta_{\nu\nu'}\theta_{\lambda\lambda'}\theta_{\sigma\sigma'}G_{\mu'\nu'} \\
&= \theta_{\mu\mu'}\theta_{\nu\nu'}G_{\mu'\nu'}
\end{aligned} \tag{13.5-14}$$

因为 $\theta_{\sigma\sigma'}^2 = \theta_{\lambda\lambda'}^2 = 1$ ，由此可见， \mathbf{G} 矩阵在对称操作作用下，象单电子积分矩阵一样变换，所以可同样处理。而 Fock 矩阵为

$$\mathbf{F} = \mathbf{h} + \mathbf{G}(\mathbf{P})$$

因此也可以象 Hamilton 矩阵一样处理。于是，我们得到了上面说过的利用不等价的非零分子积分造 Fock 矩阵的规则。注意，这里只涉及由分子对称性引起的相同分子积分的处理问题。至于

(13.4-15) 式所示的分子积分的指标置换对称性, 仍象不考虑分子对称性时一样处理。

对于在对称操作下包含有基函数混合的情况, 以上简单方法就不好用了, 但处理问题的原则仍然有效。Elder^[47] 已具体将 Dacre 的方法推广到这种情况。

3. 简化久期方程的求解

当基函数取为分子所属对称群的不可约表示基时, 由于 Fock 算符对于对称变换是不变的 (至少对于闭壳层组态和开壳层组态中的 RHF 方法是如此), Fock 矩阵将分成对角块, 每块属于一个不可约表示的同一行基 (适当排列基函数, 参考 §8.5-6)。重叠矩阵也是如此。设在一般基函数空间 $\{\chi_\mu\}$ 中的 Fock 方程为

$$\mathbf{F}\mathbf{c} = \mathbf{S}\mathbf{c}\epsilon \quad (13.5-15)$$

若把一般基函数组合成对称性匹配基, 变换方程为 (考虑到基函数的适当排列, 参考 §8.5-7)

$$\bar{\chi}_\mu = \sum_\lambda \chi_\lambda Q_{\lambda\mu} \quad (13.5-16)$$

则

$$\begin{aligned} \bar{F}_{\mu\nu} &= \langle \bar{\chi}_\mu | \hat{\mathbf{F}} | \bar{\chi}_\nu \rangle = \sum_{\lambda\sigma} Q_{\mu\lambda}^\dagger \langle \chi_\lambda | \hat{\mathbf{F}} | \chi_\sigma \rangle Q_{\sigma\nu} \\ &= (\mathbf{Q}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{Q})_{\mu\nu} \end{aligned}$$

即

$$\bar{\mathbf{F}} = \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{Q} \quad (13.5-17)$$

同样

$$\bar{\mathbf{S}} = \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{Q} \quad (13.5-18)$$

对 (13.5-15) 式作变换, 可得

$$\begin{aligned} (\mathbf{Q}^\dagger \mathbf{F} \mathbf{Q})(\mathbf{Q}^\dagger \mathbf{c}) &= (\mathbf{Q}^\dagger \mathbf{S} \mathbf{Q})(\mathbf{Q}^\dagger \mathbf{c})\epsilon \\ \bar{\mathbf{F}}\bar{\mathbf{c}} &= \bar{\mathbf{S}}\bar{\mathbf{c}}\epsilon \end{aligned} \quad (13.5-19)$$

其中 $\bar{\mathbf{c}} = \mathbf{Q}^\dagger \mathbf{c}$ 。再作左乘 $\bar{\mathbf{S}}^{-\frac{1}{2}}$ 的变换, 得标准本征值方程

$$(\bar{\mathbf{S}}^{-\frac{1}{2}})^\dagger \bar{\mathbf{F}} \bar{\mathbf{S}}^{-\frac{1}{2}} \bar{\mathbf{S}}^{\frac{1}{2}} \bar{\mathbf{c}} = \bar{\mathbf{S}}^{-\frac{1}{2}} \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{c}}\epsilon \quad (13.5-20)$$

$$\bar{\mathbf{F}}^r \bar{\mathbf{c}}^r = \bar{\mathbf{c}}^r \epsilon \quad (13.5-21)$$

可以把两步变换合并起来,用 $\mathbf{D} = \mathbf{Q}(\mathbf{Q}^H \mathbf{S} \mathbf{Q})^{-\frac{1}{2}}$ 作变换矩阵

$$\begin{aligned} \mathbf{D}^H \mathbf{F} \mathbf{D} &= [(\mathbf{Q}^H \mathbf{S} \mathbf{Q})^{-\frac{1}{2}}]^H \mathbf{Q}^H \mathbf{F} \mathbf{Q} (\mathbf{Q}^H \mathbf{S} \mathbf{Q})^{-\frac{1}{2}} \\ &= \bar{\mathbf{F}}^r \end{aligned} \quad (13.5-22)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{D}^H \mathbf{S} \mathbf{D} &= [(\mathbf{Q}^H \mathbf{S} \mathbf{Q})^{-\frac{1}{2}}]^H \mathbf{Q}^H \mathbf{S} \mathbf{Q} (\mathbf{Q}^H \mathbf{S} \mathbf{Q})^{-\frac{1}{2}} \\ &= \mathbf{I} \end{aligned} \quad (13.5-23)$$

$$\mathbf{D}^{-1} \mathbf{c} = (\mathbf{Q}^H \mathbf{S} \mathbf{Q})^{\frac{1}{2}} \mathbf{Q}^H \mathbf{c} = \bar{\mathbf{c}}^r \quad (13.5-24)$$

$$\mathbf{c} = \mathbf{L} \bar{\mathbf{c}}^r = \mathbf{Q} (\mathbf{Q}^H \mathbf{S} \mathbf{Q})^{-\frac{1}{2}} \bar{\mathbf{c}}^r \quad (13.5-25)$$

也就是说,只要用 \mathbf{D} 矩阵代替 $\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}$ 进行变换,则得到的标准本征值方程中 Fock 矩阵具有分块结构,相当于变成许多较小的方程组。求得的本征矢可以表示成对称性匹配基的线性组合 ($\bar{\mathbf{c}}$ 为组合系数矩阵),或者一般基函数的线性组合 (\mathbf{c} 为组合系数矩阵)。

把矩阵分块可以节省对角化所需要的时间,因为矩阵对角化所需要的时间正比于 m^3 或 m^4 (m 为矩阵阶数),而 $m^3 \geq \sum_a m_a^3$ ($\sum_a m_a = m$)。上面我们是先按一般方式造出 Fock 矩阵,再通过变换使它分块的。如果我们直接造出对称性匹配基的 Fock 矩阵元,不但可以省去一次矩阵变换,而且需要计算和贮存的矩阵元也可以减少,因为有很多零矩阵块。不过,按通常方式从一般基函数的分子积分变到对称性匹配基的分子积分,涉及多重变换;特别是双电子积分,涉及四重变换,是比较费事的。为了克服这个困难, Pitzer^[48] 提出了一种直接从一般基函数的分子积分计算对称性匹配基分子积分的方法。他提出以下定理:“由对称性联系起来的一般基函数的分子积分,对于被积函数为全对称的对称性匹配基分子积分的贡献相等。”根据是,若把被积函数展开,则因为它全是全对称的,由对称性联系起来的一般基函数乘积(或其线性组合)一定是同样的函数,除了空间位置和(或)取向不同以外,而这不影响积分数值的。利用投影算符的性质也可以证明以上论点。需要指出的是,这个定理对被积函数的要求比鉴别积分是否为零的要求更苛刻,后者只要求被积函数中包含有全对称成分。

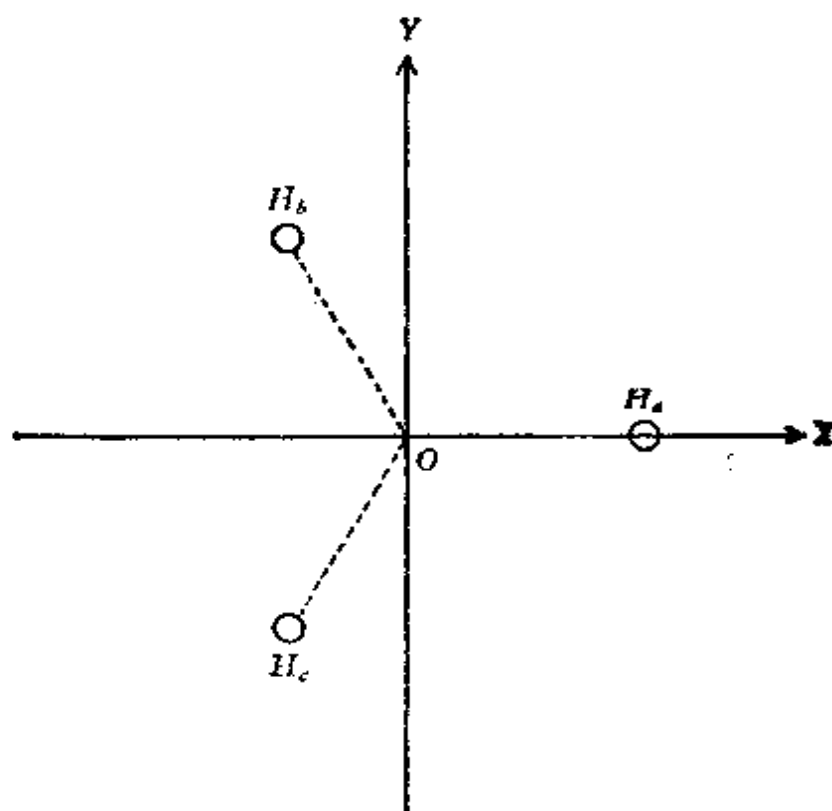


图 13.5-2 NH_3 分子中氢原子的坐标

例如, NH_3 分子, 属 C_{3v} 点群. 取 C_3 轴为 z 轴, 三个氢在 xy 平面上(图 13.5-2), 则容易求得, 由三个 H 的 $1s$ 轨道能够构成的对称性匹配基为

$$\phi(a_1) = \frac{1}{\sqrt{3}}(s_a + s_b + s_c) \quad (13.5-26)$$

$$\phi(e_x) = \frac{1}{\sqrt{6}}(2s_a - s_b - s_c) \quad (13.5-27)$$

$$\phi(e_y) = \frac{1}{\sqrt{2}}(s_b - s_c) \quad (13.5-28)$$

它们的单电子积分计有 $\langle a_1 | \hat{h} | a_1 \rangle$; $\langle e_x | \hat{h} | e_x \rangle$, $\langle e_y | \hat{h} | e_y \rangle$, 第一个是全对称的, 第二和第三个不是, 不过, 按对称性要求应该相等. 若定义 $\langle e | \hat{h} | e \rangle = \frac{1}{2} [\langle e_x | \hat{h} | e_x \rangle + \langle e_y | \hat{h} | e_y \rangle]$, 则它是全对称的, 将 (13.5-26) — (13.5-28) 式代入, 不难求出各对称性匹配基单电子积分中包含的一般基函数单电子积分成分, 如下表所示.

一般基函数 积分 对称性 匹配基积分	$\langle s_a \hat{h} s_a \rangle$	$\langle s_b \hat{h} s_b \rangle$	$\langle s_c \hat{h} s_c \rangle$	$\langle s_a \hat{h} s_b \rangle$	$\langle s_b \hat{h} s_c \rangle$	$\langle s_c \hat{h} s_a \rangle$
$\langle a_1 \hat{h} a_1 \rangle$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{2}{3}$
$\langle e_x \hat{h} e_x \rangle$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{6}$	$-\frac{2}{3}$	$\frac{1}{3}$	$-\frac{2}{3}$
$\langle e_y \hat{h} e_y \rangle$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	-1	0
$\langle e \hat{h} e \rangle$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}$	$-\frac{1}{3}$

可见各个一般基函数单电子积分对于被积函数为全对称的对称性匹配基的单电子积分的贡献是相等的，而各个一般基函数单电子积分之间由对称操作有以下联系：

$$\begin{aligned}\langle s_a | \hat{h} | s_a \rangle &= \langle s_b | \hat{h} | s_b \rangle = \langle s_c | \hat{h} | s_c \rangle \\ \langle s_a | \hat{h} | s_b \rangle &= \langle s_b | \hat{h} | s_c \rangle = \langle s_c | \hat{h} | s_a \rangle\end{aligned}\quad (13.5-29)$$

因此，只要计算两个单电子积分（例如 $\langle s_a | \hat{h} | s_a \rangle$ 和 $\langle s_a | \hat{h} | s_b \rangle$ ）就行了。我们有

$$\begin{aligned}\langle a_1 | \hat{h} | a_1 \rangle &= [\langle s_a | \hat{h} | s_a \rangle + 2\langle s_a | \hat{h} | s_b \rangle] \\ \langle e | \hat{h} | e \rangle &= \langle e_x | \hat{h} | e_x \rangle - \langle e_y | \hat{h} | e_y \rangle \\ &= [\langle s_a | \hat{h} | s_a \rangle - \langle s_a | \hat{h} | s_b \rangle]\end{aligned}\quad (13.5-30)$$

因此，利用 Pitzer 提出来的定理，我们很容易从对称性不等价的一般基函数单电子积分得到对称性匹配基的单电子积分。

为了同样处理电子排斥积分，需要给对称性匹配基定义特定的偶合系数，使它们的双电子积分的被积函数成为全对称的，详细的说明请参考文献 [49]。这样，我们就容易从一般基函数的分子积分直接造出对称性匹配基的 Fock 矩阵，省去费时间的四重变换。Davidson 更进一步发展了 Pitzer 的方法，详见文献 [50]。

§ 13.6 定域分子轨道

1. 正则(离域)分子轨道与定域分子轨道的等价性

上面我们用 Hartree-Fock 方程的正则解讨论问题，并且指出

正则分子轨道 (canonical molecular orbitals, CMO) 的优越性。它有明确的数学定义(标准本征值方程的解); 它是分子所属对称群的不可约表示基, 具有正确的变换性质; 占据轨道能级近似等于该轨道上的电子电离势的负值 (Koopmans 定理), 虚轨道近似具有激发态轨道的性质, 因此用正则分子轨道讨论电离和激发过程特别方便, 等等。这些性质是 Hartree-Fock 方程其它形式的解所没有的。不过, 我们也指出, Hartree-Fock 方程的解不是唯一的, 满足方程 $\hat{F}_i \phi_i = \sum_j \lambda_{ij} \phi_j$ 的任意解都和正则解等价。

正则分子轨道一般是离域的, 即遍布整个体系, 各原子轨道对它都有或多或少的贡献(除了因对称性限制而等于零者以外)。这和化学中的传统观念(例如, 两个原子之间有电子对键, 某些原子带具有反应活性的孤对电子等观念)是不一致的。大量事实表明, 分子有许多性质是与这种定域电子相联系的。这类性质有明显的“加和性”和“恒定性”: 分子整体的性质相当精确地等于局部性质之和, 而这种局部性质与某种局部结构单元有相当固定的联系, 即不论该局部结构单元出现在什么分子中, 它对分子这种性质的贡献几乎是不变的。例如, 所有饱和烃中的 C—H 和 C—C 键的键能几乎都是一样的, 分子的总键能几乎严格等于各键键能之和。分子这类具有定域特征的性质, 用定域轨道 (localized molecular orbitals, LMO), 也就是说, 只分布在分子某一局部区域的轨道来描述应该是更合适的。

当然, 定域轨道和正则轨道描述的差异只是表面上的。既然它们描述相同的客观情况, 它们之间一定存在某种变换关系。我们可以把定域轨道看成是正则轨道的“杂化”, 正如由原子轨道的杂化可以构成价键轨道一样。事实上, Coulson^[51] 早就指出, 甲烷分子的四个正则轨道 ($2a_1, 1t_2$) 可以通过正交变换变成四个定域在 C—H 键区的定域轨道, 对应于价键理论的四个 C—H 键。

由于总波函数不随分子轨道的酉变换而改变, 通过酉变换联系起来的定域轨道与正则轨道对于由电子整体决定的分子性质的

描述是完全等价的，只不过表达的方式不同。以电子密度为例，设总波函数为

$$\Psi = |\phi_1\alpha\phi_1\beta\cdots\phi_m\alpha\phi_m\beta| \quad (13.6-1)$$

其中 $\{\phi_i\}$ 为正则分子轨道。作正交变换(设分子轨道是实函数)

$$u_i = \sum_j \phi_j T_{ji} \quad (i = 1, 2, \cdots, m) \quad (13.6-2)$$

$\{u_i\}$ 为定域轨道，相应的总波函数为

$$U = |u_1\alpha u_1\beta\cdots u_m\alpha u_m\beta| \quad (13.6-3)$$

则

$$\begin{aligned} U &= \left| \left(\sum_j \phi_j T_{j1} \right) \alpha \left(\sum_j \phi_j T_{j1} \right) \beta \cdots \right. \\ &\quad \left. \left(\sum_j \phi_j T_{jm} \right) \alpha \left(\sum_j \phi_j T_{jm} \right) \beta \right| \\ &= |\det T|^2 |\phi_1\alpha\phi_1\beta\cdots\phi_m\alpha\phi_m\beta| \\ &= |\phi_1\alpha\phi_1\beta\cdots\phi_m\alpha\phi_m\beta| = \Psi \end{aligned} \quad (13.6-4)$$

$$\rho(u_i) = UU^* = 2 \sum_{i=1}^m u_i^2 \quad (13.6-5)$$

$$\rho(\phi_i) = \Psi\Psi^* = 2 \sum_{i=1}^m \phi_i^2 \quad (13.6-6)$$

$$\rho(u_i) = \rho(\phi_i) \quad (13.6-7)$$

设 u_i 是假想的极端定域轨道，即不同轨道占据不同的空间区域，彼此完全不重叠，则 (13.6-5) 式认为总电子云是由空间不同区域的各块电子云“拼”成的，而 (13.6-6) 式认为总电子云是由遍布整个分子的各个分子轨道的电子云“叠加”成的，而不论认为是“拼”成的或“叠加”出来的，电子云整体完全一样。

如果描述的是与单个电子有关的过程，例如电离过程，情况就有所不同。可以设想，当从正则分子轨道上取去一个电子时，电子在整个体系中的分布仍近似是均衡的，电子云不需要作大的调整就可以达到新的平衡状态，Koopmans 定理关于电离过程中分子轨道不“松弛”的假定近似成立，从而使轨道本征值具有明确的物

理意义,即近似等于电离能的负值.如果是从定域轨道上取去一个电子,则一般说来,电子云的空间分布就失去均衡.为了达到新的均衡分布,必须有大的调整,Koopmans 定理关于轨道基本上不变形的假定不成立,电子重新分布放出很大的能量.虽然定域轨道也可看成某种平均势场下的单电子态函数,其本征值与电离能一般就没有简单的关系了.所以,由酉变换联系起来的定域轨道描述与离域轨道描述,若涉及的是与电子整体有关的性质,两者是完全等价的;若涉及单个电子的过程,正则分子轨道描述与有关物理量的联系比较直接;若涉及与分子的空间结构有关的特性,则定域分子轨道描述较为直观.定域轨道具有与传统化学观念更融洽的优点,化学家乐于使用.

从计算量子化学的角度看,定域分子轨道描述的一个很吸引人的地方是它的“恒定性”.化学家早就从经验确定的某些分子性质(例如键能、键矩等)的几乎严格的“恒定性”,在单粒子近似中相当于定域分子轨道的“恒定性”.如果这种“恒定性”存在,则从小分子得到的计算结果将可移用于大分子中,对于减少大分子的计算量是很有意义的.这方面已经做过很多研究,结论基本上是肯定的,例如参考文献[52,53].另外,在电子相关能的计算中定域轨道基组也有一定优点.

2. 定域准则

定域分子轨道既要有空间分布定域化的特征,又要满足某种等效的单电子 Schrödinger 方程.有两种方法可以得到它.一种方法是先求出正则轨道再通过酉变换变为定域轨道,另一种方法是直接求解某种单电子 Schrödinger 方程.这两种方法都要求有一个定域准则,以确定从正则轨道到定域轨道的变换矩阵或者有关的单电子 Schrödinger 方程.曾经提出过各种各样的定域准则,可参阅文献[54,55].在这些准则中,有些是根据问题的特征,人为地指定定域轨道的形状和位置.例如,根据传统的化学观念和分子的对称性质,认为氨分子应有相当于氮原子的内层电子和孤

对电子的两个定域轨道，还有三个位于 N—H 键区的对称性等价的定域轨道。这五个定域轨道的相对大小，再根据别的考虑确定。这种准则称为外部定域准则，显然，它的任意性很大。从理论分析的角度看，应当有一个唯一的、客观的准则。这种准则称为内禀定域准则。现在得到比较普遍接受的内禀定域准则是 Foster 和 Boys^[56] 提出的轨道中心距离最大准则(互斥轨道)，以及 Edmiston 和 Ruedenberg^[57] 提出的使各轨道内部电子排斥能之和最大的准则(能量定域轨道)。

Foster 和 Boys 的准则是要求各个定域轨道的中心之间的距离在保持轨道正交的条件下尽可能地大。轨道 ϕ_i 的中心用

$$\mathbf{R}_i = \int \phi_i^* \mathbf{r} \phi_i d\tau$$

定义。互斥轨道满足

$$\prod_{i < j} |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|^2 \quad (13.6-8)$$

取极大值的条件。按这个准则确定定域轨道，只需计算偶极矩算符关于各分子轨道的期望值，比较简单，可以应用于大的分子。具体的做法是，令

$$u_i = \sum_r A_{ri} \phi_r$$

u_i 和 ϕ_r 分别为定域轨道和正则轨道。改变 $\{A_{ri}\}$ ，在保持 $(u_i | u_j) = \delta_{ij}$ 的条件下使 (13.6-8) 式得到满足，从而确定定域轨道。

Boys 方法的缺点是在某些情况下不能应用，例如，不能用于同一个原子的两个 s 轨道，因为它们的中心总是重合的。

Edmiston 和 Ruedenberg 的准则是使各定域轨道内部电子排斥能之和取极大值，也就是说，使交换能取极小值，从而使能量取尽可能接近经典的表达式。以闭壳层组态为例，能量表达式为 (m 为占据轨道数)

$$E_0 = 2 \sum_{i=1}^m f_i + 2 \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m J_{ij} - \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m K_{ij} \quad (13.6-9)$$

或

$$E_0 = 2 \sum_{i=1}^m f_i + \sum_{i=1}^m J_{ii} + 2 \sum_{i \neq j}^m \sum_{j=1}^m J_{ij} - \sum_{i \neq j}^m \sum_{j=1}^m K_{ij} \quad (13.6-10)$$

由于 $\rho(1, 2) = 2 \sum_{i=1}^m \phi_i^*(1)\phi_i(2)$ 对于正交变换是不变的, 所以(13.6-9)式中各项对于正交变换是不变的, 而(13.6-10)式的后三项之和虽然是不变的, 但后两项各自则不能保持不变. 若对轨道作正交变换, 使轨道内部电子互斥能之和最大(这相当于使一个轨道内的电子尽可能地密集, 即定域化), 则(13.6-10)式后两项(轨道之间的总 Coulomb 能和总交换能)就取极小值. 如果能使交换能为零, 能量表达式就和经典的由若干块电子云拼成的体系的能量表达式一样了. 实际上做不到 $\sum_{i \neq j} K_{ij} = 0$, 但这种定域轨道确使能量取尽可能接近经典的表达式.

下面考察使 $\sum_i J_{ii}$ 取极大值的条件. 记

$$D \equiv \sum_{i=1}^m J_{ii}$$

$$D(u) = \sum_{i=1}^m (u_i u_i | u_i u_i) \quad (13.6-11)$$

u_i 为定域轨道. 作无穷小变换

$$u'_i = u_i + \delta u_i = \sum_{j=1}^m u_j T_{ij} \quad (13.6-12)$$

$$T_{ij} = \delta_{ij} + t_{ij} \quad (13.6-13)$$

其中 t_{ij} 为无穷小量. 因为是正交变换, 所以

$$\sum_k T_{ik} T_{jk} = \delta_{ij} \quad (13.6-14)$$

取到一级无穷小, 可得

$$t_{ij} = -t_{ji} \quad (13.6-15)$$

$D(u)$ 取极大值的必要条件是

$$\delta D(u) = 0$$

$$= 4 \sum_{i=1}^m (\delta u_i u_i | u_i u_i)$$

$$\begin{aligned}
&= 4 \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m t_{ji} (u_j u_i | u_i u_i) \\
&= 4 \sum_{i < j}^m t_{ji} [(u_j u_i | u_i u_i) - (u_i u_j | u_i u_i)] \quad (13.6-16)
\end{aligned}$$

因为 t_{ji} 可取任意值, 故有

$$(u_j u_i | u_i u_i) = (u_i u_j | u_i u_i) \quad (i < j = 2, \dots, m) \quad (13.6-17)$$

设定域轨道与正则轨道之间的变换矩阵为 \mathbf{B} , (13.6-17) 式提供 $m(m-1)/2$ 个方程. 加上正交变换条件

$$\sum_k B_{ik} B_{jk} = \delta_{ij} \quad (i, j = 1, \dots, m) \quad (13.6-18)$$

提供的 $m(m+1)/2$ 个方程, 正好足以确定变换矩阵 \mathbf{B} 的 m^2 个矩阵元. 当这些方程以 B_{ij} 表达出来时, 得到二次以上的方程组, 不只有一组解. 其中对应于使 D 取极小值的解必定很接近于正则解. 例如, 考虑碳原子的 $2s$ 和 $2p_z$ 轨道. 设定域轨道为

$$\begin{aligned}
u_1 &= c\phi_{2s} + s\phi_{2p_z}, \quad u_2 = -s\phi_{2s} + c\phi_{2p_z} \\
c^2 + s^2 &= 1
\end{aligned} \quad (13.6-19)$$

代入 $(u_1^2 | u_1 u_2) = (u_2^2 | u_1 u_2)$ 式中, 得

$$(c^2 - s^2)cs(J_{2s,2s} + J_{2p_z,2p_z} - 2J_{2s,2p_z} - 4K_{2s,2p_z}) = 0 \quad (13.6-20)$$

上式有两组解:

$$(1) \quad c = 1, s = 0; \text{ 或 } c = 0, s = 1$$

$$(2) \quad c^2 - s^2 = \frac{1}{2} \quad (13.6-21)$$

解 (1) 相当于 D 取极小值, 显然是正则轨道, 解 (2) 是使 D 取极大值的定域轨道, 相当于 sp 杂化轨道.

原则上, 我们可以通过解关于 B_{ij} 的方程组求得使 D 取极大值的解, 即定域轨道. 但这样做比较麻烦. Edmiston 和 Ruedenberg 提出一种比较简单的直接计算 D , 使它取极大值以确定定域轨道的办法, 介绍如下.

先考虑只有两个轨道的情况. 设正则轨道为 ϕ_1 和 ϕ_2 , 作变换

$$\begin{aligned}u_1 &= \phi_1 \cos \gamma + \phi_2 \sin \gamma \\u_2 &= -\phi_1 \sin \gamma + \phi_2 \cos \gamma\end{aligned}\quad (13.6-22)$$

则

$$\begin{aligned}D(u_1, u_2) &= D(\phi_1, \phi_2) + A_{12} \\&\quad + (A_{12}^2 + B_{12}^2)^{\frac{1}{2}} \cos 4(\gamma - \alpha)\end{aligned}\quad (13.6-23)$$

其中

$$\begin{aligned}D(u_1, u_2) &= (u_1^2 | u_1^2) + (u_2^2 | u_2^2) \\D(\phi_1, \phi_2) &= (\phi_1^2 | \phi_1^2) + (\phi_2^2 | \phi_2^2) \\A_{12} &= (\phi_1 \phi_2 | \phi_1 \phi_2) - \frac{1}{4}(\phi_1^2 - \phi_2^2 | \phi_1^2 - \phi_2^2) \\B_{12} &= (\phi_1^2 - \phi_2^2 | \phi_1 \phi_2) \\\cos 4\alpha &= -\frac{A_{12}}{(A_{12}^2 + B_{12}^2)^{\frac{1}{2}}}\end{aligned}\quad (13.6-24)$$

交换积分为

$$\begin{aligned}(u_1 u_2 | u_1 u_2) &= (\phi_1 \phi_2 | \phi_1 \phi_2) \\&\quad - \frac{1}{2} A_{12} - \frac{1}{2} (A_{12}^2 + B_{12}^2)^{\frac{1}{2}} \cos 4(\gamma - \alpha)\end{aligned}\quad (13.6-25)$$

显然, 当 $\gamma = \alpha, \alpha + \frac{\pi}{2}, \alpha + \frac{3}{2}\pi$ 时, $D(u_1, u_2)$ 取极大值, 而当 $\gamma = \alpha + \frac{\pi}{4}, \alpha + \frac{3}{4}\pi, \alpha + \frac{5}{4}\pi, \alpha + \frac{7}{4}\pi$ 时, $D(u_1, u_2)$ 取极小值, 即

$$D_{\max}(u_1, u_2) = D(\phi_1, \phi_2) + A_{12} + (A_{12}^2 + B_{12}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (13.6-26)$$

$$D_{\min}(u_1, u_2) = D(\phi_1, \phi_2) + A_{12} - (A_{12}^2 + B_{12}^2)^{\frac{1}{2}} \quad (13.6-27)$$

交换积分则相应地取极小或极大值. 此时,

$$\begin{aligned}u_1 &= \phi_1 \cos \alpha_0 + \phi_2 \sin \alpha_0 \\u_2 &= -\phi_1 \sin \alpha_0 + \phi_2 \cos \alpha_0\end{aligned}\quad (13.6-28)$$

α_0 可由以下方法求得. 先由 A_{12}, B_{12} 求得 $\cos 4\alpha_0$, 根据三角学公式, 容易求得

$$\cos \alpha_0 = \sqrt{\frac{1}{2} \left\{ 1 \pm \left[\frac{1}{2} (1 + \cos 4\alpha_0) \right]^{\frac{1}{2}} \right\}}$$

$$\sin \alpha_0 = \sqrt{1 - \cos^2 \alpha_0} \quad (13.6-29)$$

显然,两对中有一对使 $D(u_1 u_2)$ 取极大值. 取满足

$$4 \cos \alpha_0 \sin \alpha_0 (\cos^2 \alpha_0 - \sin^2 \alpha_0) = \sin 4\alpha_0 \quad (13.6-30)$$

的一对 $(\cos \alpha_0, \sin \alpha_0)$.

现在考虑有 n 个轨道的情况. 取一对轨道 (ϕ_i, ϕ_j) , 按上述方法变换,使 D 取极大值. 容易看出,在此过程中, $\sum_{\substack{n < m \\ n \neq i \\ m \neq j}} (\phi_n \phi_m | \phi_n \phi_m)$

与 $\sum_{n \neq i, j} [(\phi_n \phi_i | \phi_n \phi_i) + (\phi_n \phi_j | \phi_n \phi_j)]$ 是保持不变的, 所以交

换积分的总变化等于 $(\phi_i \phi_j | \phi_i \phi_j)$ 单独的变化, 也就是说, $[(\phi_i^2 | \phi_i^2) + (\phi_j^2 | \phi_j^2)]$ 的变化等于 D 的变化. 设我们已先求出正则轨道的 D . 变换一对 (ϕ_i, ϕ_j) , 求出 D 的增量(即 $[D(u_i, u_j) - D(\phi_i \phi_j)]$), 加到 D 上去, 再处理另一对 (ϕ_i, ϕ_j) , 求更大的 D 值. 将所有 (ϕ_i, ϕ_j) 对处理完一遍之后[作 $n(n-1)/2$ 次变换]再作第二遍逐对变换, 直到 D 的增量都小于某一数值为止. 将变换过程的矩阵乘起来, 就得到从 CMO 到 LMO 的变换矩阵, 从而求得 LMO 的 LCAO 表达式.

Edmiston-Ruedenberg 的计算方法类似于 Jacobi 方法, 它的数值过程稳定, 收敛亦较快, 一般经 5—8 次迭代即达到要求. 但它需要的计算时间大约正比于基函数数目的六次方, 用于大分子是很费时间的.

表 13.6-1 是用 Edmiston-Ruedenberg 方法处理水分子得到的结果. 从正则轨道变到定域轨道, 总交换能从 0.6573 a. u. 降到 0.3441 a. u., 从定域轨道的 LCAO 展开系数可以清楚看出各定域轨道的特征.

Edmiston-Ruedenberg 方法有比较好的理论依据. 它不但可用于单行列式波函数, 也可用于多行列式波函数, 还可以只把一部分正则轨道变换为定域轨道而保持另一部分正则轨道不动. 用这个方法求得的定域轨道自然满足分子对称性的要求, 还能得到只根

表 13.6-1 水分子的定域轨道^a

(a) 从正则轨道到定域轨道的变换矩阵					
正则轨道 \ 定域轨道	i (氧内层轨道)	l_1 (氧孤对电子)	l_2 (氧孤对电子)	b (O—H ⁽¹⁾)	b (O—H ⁽²⁾)
$1a_1$	0.990	-0.090	-0.090	-0.044	-0.044
$2a_1$	0.127	0.424	0.424	0.559	0.559
$3a_1$	0.063	0.559	0.559	-0.432	-0.432
$1b_2$	0	0	0	0.707	-0.707
$1b_1$	0	0.707	-0.707	0	0

(b) 定域轨道的 LCAO 展开系数

轨 道	i	l_1	l_2	$b(\text{O—H}^{(1)})$	$b(\text{O—H}^{(2)})$
O_{1s}	0.992	0.095	0.095	0.014	0.014
O_{2s}	-0.120	0.653	0.653	0.226	0.226
O_{2p_z}	0.035	-0.376	-0.376	0.414	0.414
O_{2p_x}	0	0	0	0.412	-0.412
O_{2p_y}	0	0.707	-0.707	0	0
$H_1^{(1)}$	-0.004	-0.102	-0.102	0.566	-0.160
$H_2^{(1)}$	-0.004	-0.102	-0.102	-0.160	0.566

a y 轴垂直分子平面, z 轴为二重轴。

据对称性等价准则得不到的一些有意思的结果。例如, 对乙烯中的 $\text{C}=\text{C}$ 双键早就提出过两种表达方式, 即 σ 键 (由 sp^2 杂化轨道组成) 加 π 键 (由 p_z 轨道组成), 或者两个等价的弯 (香蕉) 键。用 Edmiston-Ruedenberg 方法得到的结果是, 除碳的内层 $1s$ 轨道以外, 乙烯中存在四个 $\text{C—H}\sigma$ 键和两个 $\text{C}=\text{C}$ 间的弯键 [参见图 13.6-1 (a)]。类似地, 对乙炔求得的结果是有两个 $\text{C—H}\sigma$ 键、三个 C—C 间弯键和各个碳原子的内层 $1s$ 轨道^[58]。对二硼烷的计算结果也是有意思的^[59], 它表明除了硼内层 $1s$ 轨道和四个 $\text{B—H}\sigma$ 端键以外, 还存在两个 B—H—B 三中心键 [参见图 13.6-1(b)]

能量定域轨道与化学家提出来的用以解释分子几何构型的“电子对排斥模型”显然有密切的联系。极端的定域轨道描述 (完

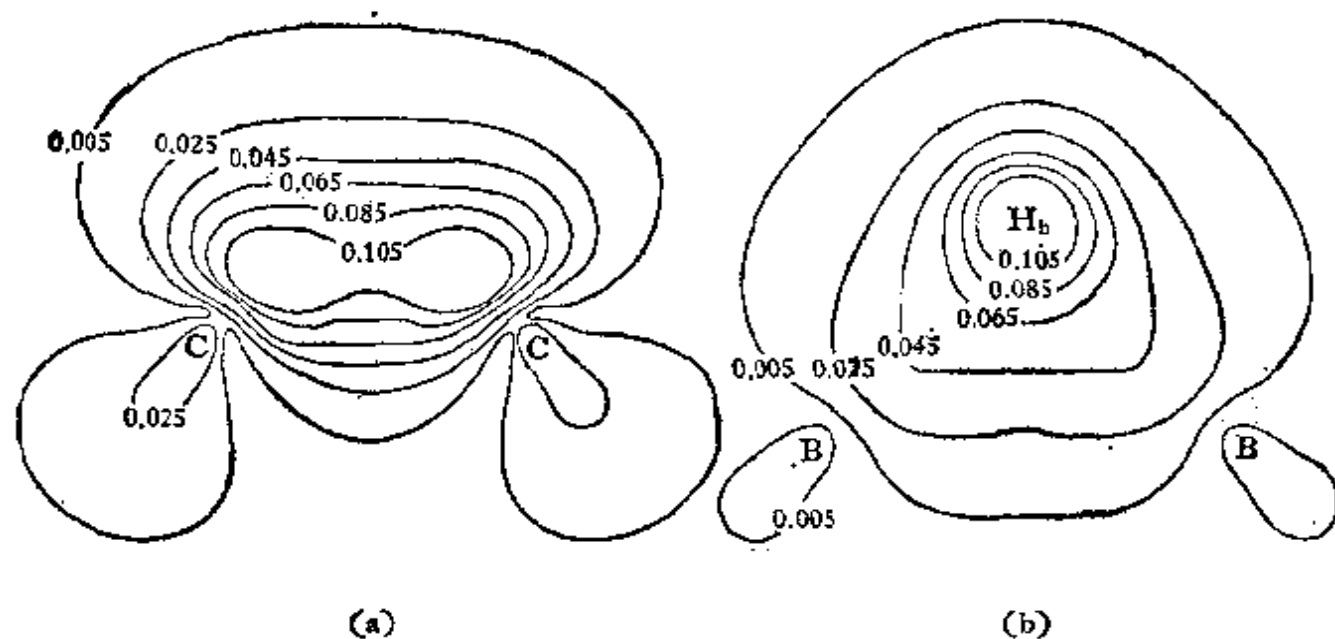


图 13.6-1 乙烯和乙硼烷中的定域 SCF 轨道

(a) 乙烯中的 C—C 键

(b) 乙硼烷中的 B—H—B 三中心键

全消除交换积分)使电子间的排斥能量取经典的表达式

$$V_{e-e} = \sum_i \int \frac{u_i^2(1)u_i^2(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 + 2 \sum_{i \neq j} \sum \frac{u_i^2(1)u_j^2(2)}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \quad (13.6-31)$$

为了使电子排斥能降低,各定域轨道要尽可能地远离,从而决定分子的几何构型。这可以作为对“电子对排斥模型”的理论说明。

值得指出的是,不可能把共轭 π 轨道变换成良好地定域于两个原子之间的定域轨道。例如,对于苯,若把它的三个占据 π 分子轨道除外,其余正则轨道可以变换成良好定域的六个 C—C σ 键、六个 C—H σ 键和各碳原子的内层 $1s$ 轨道。但三个占据 π 轨道却不能变换成三个良好定域于两个碳原子之间的轨道(每个“定域”轨道至少明显地散布到三个碳原子上)^[60]。这说明对于具有离域键(共轭 π 键)的化合物,不可能只用定域轨道作满意的描述。这与化学家早就发现了的事实是一致的。

以上事实说明“能量定域轨道”与化学家传统的定域化学键相当接近。不过,应当指出,这种定域轨道只是从能量上看使总交换能取极小值的轨道。从轨道的空间分布看,各轨道之间的重叠仍然是很大的,并不象化学家的定域键概念设想的那样,不重叠地分布在不同的空间区域。

3. 直接求自洽场定域轨道的方法

先求出正则轨道再转换成定域轨道的方法比较麻烦,所以早就有人提出过各种直接求 SCF-LMO 的方法。Gilbert 曾就此作过总结^[54],他指出只要在正则 Hartree-Fock 方程的 Fock 算符中加入适当的项(相当于进行某些酉变换),就得到对应于某种定域势的算符,由此即能直接求得定域轨道。还有人提出利用 Brillouin 定理直接求外部定域 SCF-LMO 的方法^[61,63]。目前,直接求自洽场定域轨道仍然是很多人的努力目标,下面只介绍一种简化的根据外部定域准则求 LMO 的方法。

由 RHF 方程的推导过程可以知道,对于用什么函数作基函数并无限制,虽然基函数的选择对结果的精确度有影响。我们可以选键函数(看作定域分子轨道)为基函数以求解 RHF 方程。如果键函数选得正好和严格求出的定域轨道一样,则只要基函数的数目等于电子对的数目,就可以得出正确的 SCF 计算结果。我们无法预先知道 LMO,但从变分原理知道,在指定的函数形式范围内,只要使键函数的参数对总能量优化,就得到近似的定域轨道。

按传统的化学概念,电子对键可以看成一个旋转椭圆电子云球。具有这种形状的函数可近似写成 $u = \exp[-\alpha(x-X)^2 - \alpha(y-Y)^2 - \gamma(z-Z)^2]$, 其中心在 (X, Y, Z) 处, α 和 γ 则表征椭圆的两个轴。这种键轨道自然不是正交的,不过并不难使之正交化。如果我们取键函数的数目等于电子对的数目(这种基组称为绝对最小基组),每个键函数放一对电子,则行列式波函数为

$$U = |u_1\alpha(1)u_1\beta(2)\cdots u_m\alpha(2m-1)u_m\beta(2m)| \quad (13.6-32)$$

对于正交基,能量表达式为

$$E = 2 \sum_{\mu} f_{\mu} + \sum_{\mu} \sum_{\nu} (2J_{\mu\nu} - K_{\mu\nu}) \quad (13.6-33)$$

按照 Löwdin 对称正交化方法, 设正交基为 $\{\chi_{\mu}\}$, 则

$$\chi_{\mu} = \sum_i u_i (\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}})_{i\mu} \quad (13.6-34)$$

故

$$\begin{aligned} \sum_{\mu} f_{\mu} &= \sum_{\mu} \langle \chi_{\mu} | \hat{\mathbf{h}} | \chi_{\mu} \rangle \\ &= \sum_{\mu} \sum_i \sum_j \langle u_i | \hat{\mathbf{h}} | u_j \rangle (\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}})_{\mu i} (\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}})_{j\mu} \\ &= \sum_i \sum_j \langle u_i | \hat{\mathbf{h}} | u_j \rangle (\mathbf{S}^{-1})_{ji} \\ &= \sum_i \sum_j h_{ij} (\mathbf{S}^{-1})_{ji} \\ \sum_{\mu} \sum_{\nu} J_{\mu\nu} &= \sum_{\mu} \sum_{\nu} (\mu\mu | \nu\nu) \\ &= \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l (ij | kl) (\mathbf{S}^{-1})_{ji} (\mathbf{S}^{-1})_{lk} \\ \sum_{\mu} \sum_{\nu} K_{\mu\nu} &= \sum_{\mu} \sum_{\nu} (\mu\nu | \nu\mu) \\ &= \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l (ij | kl) (\mathbf{S}^{-1})_{ik} (\mathbf{S}^{-1})_{jl} \quad (13.6-35) \end{aligned}$$

代入 (13.6-33) 式, 得

$$\begin{aligned} E &= 2 \sum_i \sum_j \langle u_i | \hat{\mathbf{h}} | u_j \rangle (\mathbf{S}^{-1})_{ji} \\ &\quad + \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l (ij | kl) [2(\mathbf{S}^{-1})_{ji} (\mathbf{S}^{-1})_{lk} \\ &\quad - (\mathbf{S}^{-1})_{ik} (\mathbf{S}^{-1})_{jl}] \\ &= 2 \sum_i \sum_j h_{ij} (\mathbf{S}^{-1})_{ji} + \sum_i \sum_j \sum_k \sum_l [2\langle ij | kl \rangle \\ &\quad - \langle il | kj \rangle] (\mathbf{S}^{-1})_{ik} (\mathbf{S}^{-1})_{jl} \quad (13.6-36) \end{aligned}$$

求定域轨道就是寻找使总能量 E 取极小值的 $\{u_i\}$. 这里 $\{u_i\}$ 是单一的函数, 没有组合系数作为变分参量, 变分参量是 α, γ, X ,

Y, Z 等键函数的参数。这种非线性变分问题,目前只能用数值方法求解。

4. 浮动球 Gauss 函数法和分子片法

Frost 将以上设想简化,取 $\alpha = r$, 提出浮动的球 Gauss 函数法 (FSGO)^[5,63]。例如,对于 CH_4 , 用五个球 Gauss 函数作基,

$$\chi = \left(\frac{2}{\pi \rho^3} \right)^{3/4} \exp[-(\mathbf{r} - \mathbf{R})^2/\rho^2]$$

其中一个代表碳原子的内层轨道, $\rho = 0.328 \text{ a.u.}$, 四个代表 C—H 键轨道, 中心距碳核 1.256 a.u. , $\rho = 1.694 \text{ a.u.}$ (CH 键长为 2.107

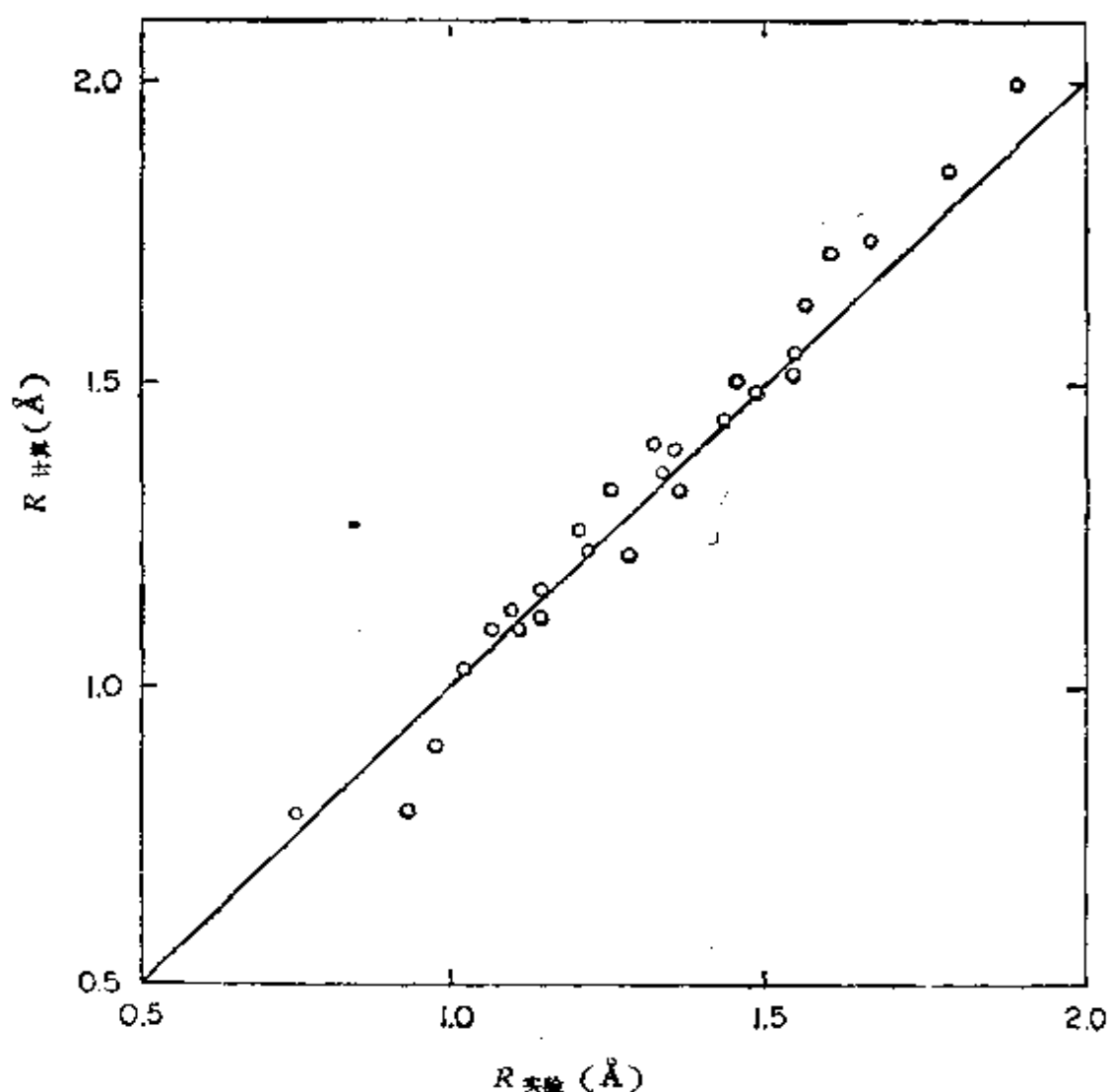


图 13.6-2 用 FSGO 法计算出来的双原子分子与多原子分子中的键长值和实验值的比较

a. u.), ρ 被称为轨道半径, 在以 ρ 为半径的球之内, 电子的数量为在该轨道上的电子总数的 $\sim 74\%$. 实际计算表明, FSGO 方法计算量比较小, 用以预测分子几何构型相当成功, 特别是对于饱和烃 (参见图 13.6-2). 一般是当键特别长和特别短时误差较大. 预测分子构象也得到合理的结果. 但 FSGO 方法用以计算分子的总能量结果不好, 一般只有 Hartree-Fock 极限值的 $82-85\%$. 用以计算其它分子性质 (例如旋转势垒、力常数、偶极矩等性质) 也不好, 因为用一个球 Gauss 函数逼近一个定域轨道是太粗糙了.

FSGO 方法中存在轨道中心会“溶合”的问题. 例如, 乙烯的双键, 若用两个球 GTO 代表, 让中心浮动, 则两个轨道的中心会重合起来, 得不出类似于两个弯键或 $\sigma + \pi$ 键的图象. 为了克服这种困难, 只好人为地规定两个轨道中心保持一定距离. 还有, 对于典型的离域键化合物 (如苯), 这种方法也不成功, 显然, 这是因为对这类分子光用定域键不可能作很好的描述.

有许多人在对 FSGO 方法作进一步的研究. 不少人企图改善 FSGO 方法的结果. 例如, 定域轨道不限于占据轨道, 也包括虚轨道; 使用杂化原子轨道, 使用 GTO 的线性组合作为键函数, 使用椭球 GTO 等, 但都没有得到满意的结果. 自然, 经过适当修改可以得出更好的计算结果, 但计算量增大许多, 失去 FSGO 的简易性了, 甚至得不偿失, 总的说来还是比不上简单的 FSGO 方法. 另一部分人则把 FSGO 方法推广到更多的体系, 例如开壳层组态、高聚物晶体等. 其中以 Christoffersen 提出的适用于大分子的分子片法得到较肯定的评价^[64].

Christoffersen 方法是先计算出分子片的 FSGO, 然后固定下来作为整个分子的基组, 再按一般的分子轨道法处理. 分子片不一定是稳定的东西. 从不多的分子片就能构成很多分子. 例如, 对 CH_4 的 FSGO 计算为饱和烃提供了一组适当的球 GTO 基组. 当我们要计算乙烷时, 用两个 CH_4 的 FSGO 轨道作基函数 (按分子几何构型放置两组 FSGO, 每组 FSGO 的位置及指数用相对于 CH_4 优化的值), 作自洽场计算, 求出分子轨道和能级. 自然, 这

样求得的就不是定域轨道而是正则轨道了,而且也出现了空轨道。类似地,平面 CH_3 的 FSGO 计算结果用于不饱和烃,四面体 NH_3 的计算结果用于平面胺,平面 NH_2 的计算结果用于酰胺和吡咯,“四面体”水(价 FSGO 按四面体排列)的计算结果用于酯和醇,“平面”水(一个孤对占据氧的 π 轨道)的计算结果用于呋喃等。在平面 CH_3 , NH_3 和 H_2O 中,原子的 π 轨道是两个相同的 FSGO 的组合,它们分别在分子平面的上、下等距离处(两瓣)。Christoffersen 和 Frost 方法的差别在于 (a) Christoffersen 的基组没有对整个分子完全优化。(b) 求得的是由 SGTO 组成的正则分子轨道,包括有空轨道,也就是说,用的不是绝对最小基组。两种方法给出差不多相近的总能量和几何构型。分子片法已用于很多分子甚至很大的分子。

参 考 文 献

- [1] 唐敖庆等著,《量子化学》,科学出版社,1982。
- [2] A. C. Hurley, "Introduction to the Electron Theory of Small Molecules", Academic Press, 1976.
- [3] E. Steiner, "The Determination and Interpretation of Molecular Wave Functions", Cambridge University Press, 1976.
- [4] D. B. Cook, "AB Initio Valence Calculations in Chemistry", Butterworths, 1974.
- [5] H. F. Schaefer III (ed.), "Methods of Electronic Structure Theory", Plenum Press, 1977.
- [6] F. G. 克赛兹梅狄雅著,戴乾圆等译,《有机分子轨道计算的理论与实践》,科学出版社,1980。
- [7] H. F. Schaefer III, "The Electronic Structure of Atoms and Molecules", Addison-Wesley, 1972.
- [8] P. Carsky and M. Urban, "AB Initio Calculations Methods and Applications in Chemistry", Springer, 1980.
- [9] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951).
- [10] P. O. Löwdin, *J. Chem. Phys.*, **18**, 365 (1950).
- [11] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 179 (1960).
- [12] P. O. Löwdin, *Advan. Chem. Phys.*, **2**, 201 (1959).
- [13] T. Amos and L. C. Snyder, *J. Chem. Phys.*, **41**, 1773 (1964); A. T. Amos and G. G. Hall, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A263**, 483 (1961).
- [14] A. D. Bacon and M. C. Zerner, *Theoret. Chim. Acta*, **53**, 21 (1979).
- [15] H. Kato, K. Yamashita and K. Kimihiko, *Theoret. Chim. Acta*, **55**, 225 (1980)

- [16] J. Demuyck, A. Veillard and U. Wahlgren, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5563 (1973).
- [17] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1833 (1955).
- [18] D. A. Shirley, *Advan. Chem. Phys.*, **23**, 116 (1973).
- [19] R. E. Christoffersen and K. A. Baker, *Chem. Phys. Letters*, **8**, 4(1971)
- [20] M. Pollak and R. Rein, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2045 (1967).
- [21] P. O. Löwdin, *J. Chem. Phys.*, **21**, 374 (1953).
- [22] E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.*, **46**, 3320 (1967).
- [23] P. Politzer and R. R. Harris, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6451 (1970).
- [24] M. Yaūze, R. F. Stewart and J. A. Pople, *Acta Cryst.*, **A34**, 641(1978)
- [25] R. T. Pack and W. B. Brown, *J. Chem. Phys.*, **45**, 556 (1966).
- [26] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A200**, 542 (1950).
- [27] R. C. Raffenetti, *J. Chem. Phys.*, **59**, 5936 (1973); R. C. Raffenetti and K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.*, **59**, 5950 (1973).
- [28] M. W. Schmidt and K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.*, **71**, 3951 (1979).
- [29] H. Le Rouzo and B. Silvi, *Intern. J. Quantum Chem.*, **13**, 297 (1978).
- [30] A. Schmelzer, *Intern. J. Quantum Chem.*, **11**, 561 (1977).
- [31] R. F. Stewart, *J. Chem. Phys.*, **52**, 431 (1970).
- [32] 吾榕之、徐光宪、黎乐民、王秀珍、朱芝仙,科学通报, **27**(12), 766(1982).
- [33] 王德民、邓坤杰、朱芝仙、韩玉真、施乃、吾榕之、黎乐民、徐光宪,高等学校化学学报, **3**, 251(1982).
- [34] D. Cohen and H. Basch, *Theoret. Chim. Acta*, **42**, 199 (1976); *ibid*, **50**, 263 (1978).
- [35] E. O. Steinborn and E. J. Weniger, *Intern. J. Quantum Chem.*, **S11**, 509 (1977); *ibid*, **S 12**, 103 (1978).
- [36] A. Golebiewski and J. Mrozek, *Intern. J. Quantum Chem.*, **7**, 623 (1973); *ibid*, **7**, 1021 (1973).
- [37] R. C. Raffenetti, *Chem. Phys. Letters*, **20**, 335 (1973).
- [38] E. Clementi, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **69**, 2942 (1972).
- [39] R. Ahlrichs, *Theoret. Chim. Acta*, **33**, 157 (1974).
- [40] J. H. Wilkinson, "The Algebraic Eigenvalues Problem", Oxford University Press, 1965.
- [41] H. Bowdler, R. S. Martin, C. Reinsch and J. H. Wilkinson, *Numer. Math.*, **11**, 293 (1968).
- [42] V. R. Saunders and I. H. Hillier, *Intern. J. Quantum Chem.*, **7**, 699 (1973).
- [43] G. Pongar, *Chem. Phys. Letters*, **24**, 603 (1974).
- [44] S. P. Bhattacharyya, *Chem. Phys. Letters*, **56**, 395 (1978).
- [45] H. Le Rouzo, *Intern. J. Quantum Chem.*, **15**, 57 (1979).
- [46] P. D. Dacre, *Chem. Phys. Letters*, **7**, 47 (1970).
- [47] M. Elder, *Intern. J. Quantum Chem.*, **7**, 75 (1973).
- [48] R. M. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, **58**, 3111 (1973).
- [49] R. M. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, **59**, 3308 (1973).
- [50] E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.*, **62**, 400 (1975).
- [51] C. A. Coulson, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 388 (1937).
- [52] B. O'Leary, B. J. Buke and J. E. Eilers, *Advan. Quantum Chem.*, **9**,

- 1 (1975).
- [53] K. Kapuy, G. Kozmutza, R. Daudel and M. E. Stephens, *Theoret. Chem. Acta*, **53**, 147 (1979).
- [54] T. L. Gilbert, in "Molecular Orbitals in Chemistry, Physics and Biology", P. O. Löwdin and B. Pullman (eds.), p. 405 Academic Press, 1964.
- [55] Ph. Millié, B. Lévy and G. Berthier, in "Localization and Delocalization in Quantum Chemistry", Vol. 1, O. Chalvet, R. Daudel, S. Diner and J. P. Malrieu (eds.), p. 53 D. Reidel, 1975.
- [56] J. M. Foster and S. F. Boys, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 300 (1960).
- [57] C. Edmiston and K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 457 (1963).
- [58] U. Kaldor, *J. Chem. Phys.*, **46**, 1981 (1967).
- [59] E. Switkes, R. M. Stevens, W. N. Lipscomb and M. D. Newton, *J. Chem. Phys.*, **51**, 2085 (1969).
- [60] W. England and K. Ruedenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 8769 (1973); *Theoret. Chim. Acta*, **22**, 196 (1971).
- [61] D. L. Wilhite and J. L. Whitten, *J. Chem. Phys.*, **58**, 948 (1973).
- [62] J. P. Daudey, *Chem. Phys. Letters*, **24**, 574 (1974).
- [63] A. A. Frost, *J. Chem. Phys.*, **47**, 3707 (1967).
- [64] R. E. Christoffersen, *Advan. Quantum Chem.*, **6**, 333 (1972).

习 题

1. 写出 H_2O 分子的完全 Hamilton 量和电子 Hamilton 量, 考察 Born Oppenheimer 近似忽略了哪些项? 是否合理?
2. 导出 T_d 群 $(t_2)^4$ 和 $(t_2)^3e$ 组态的谱项.
3. 导出 O_h 群 $t_{1g}e_g$ 组态的谱项及其波函数.
4. 求 O_2 分子基态组态 $(\pi_g)^2$ 各谱项的相对能量值的表达式.
5. 求出 C_{3v} 群 e^2 组态的谱项, 波函数及各谱项的相对能量值的表达式.
6. 证明: 分子多重态理论中的互补定理.
7. 在分子中, 旋-轨偶合作用应如何考虑?
8. 验证: T_d 点群 t_2^3 组态的各谱项能量表达式可以写成 (13.2-34) 的形式.
9. 验证 O_h 点群 t_{2g}^3 组态平均能量可以表示成 (13.2-56) 式.
10. 根据总自旋角动量算符的定义, 证明 (13.2-72) 式.
11. 证明 $\langle \hat{S}^2 \rangle_{UHF}$ 和 $\langle \hat{S}'^2 \rangle_{UHF}$ 的表达式 [(13.2-73) 和 (13.2-77) 式].
12. 推导消除 $S = S' + 1$ 态后的“纯” S' 态的密度矩阵 P'_{ii} 和 P'_{ij} 的表达式 (13.2-82).
13. 推导消除最低自旋激发态污染后的能量表达式 (13.2-84).

14. 证明: 闭壳层组态的 Fock 算符和开壳层组态 RHF 方法的 Fock 算符具有分子所属对称性群完全的对称性。
15. 论证: UHF 方法的 Fock 算符一般不具有分子点群完全的对称性。在什么条件下可以有完全的对称性?
16. 考察虚轨道的物理意义。在什么条件下才可合理地取为近似的激发轨道?
17. 证明正确波函数一定满足归一化条件

$$\left[\left(\frac{\partial f_{lm}}{\partial r_{iA}} \right) / f_{lm} \right]_{r_{iA} \rightarrow \infty} = -Z_A/l + 1$$

$$f_{lm} = r_{iA}^{-l} \int Y_{lm}(\Omega_A) \psi_{lm} d\Omega_A$$

验证 STO 满足这一条件, GTO 不满足这一条件。

18. 在分子计算中用单中心函数作基组或平面波函数作基组的效果都不好, 收敛很慢, 试探讨其原因。
19. 找出包含有分子积分 $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ 的 G 矩阵的矩阵元。
20. 由 $\mathbf{V}^{(s)'} = \mathbf{V}^{(s)} + b \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{I} \end{bmatrix}$ 导出 (13.4-93) 和 (13.4-94) 式。
21. 试证明: $\{Y_{lm}\}$ 子空间的基可取为 $(2l+1)$ 个取向不同的 Y_{l0} 型函数。
22. 比较 STO, GTO, CGTO, GLO, AGLO 基组的优缺点。
23. 设

$$\mathbf{A} = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 2 & 3 \\ 1 & 9 & -1 & 2 \\ 2 & -1 & 7 & 3 \\ 3 & 2 & 3 & 12 \end{vmatrix}$$

请先用 Householder 方法三对角化, 再用 QL 方法求本征值和本征矢矩阵(非对角元 $\leq 10^{-3}$)

24. 设求解 Hartree-Fock-Roothaan 方程已得出本征值和本征矢。如何确定其所属不可约表示? 试以 NH_3 为例子说明之。
25. 计算 $\text{C}_6\text{H}_6(D_{6h})$ 和 $\text{MnO}_4^-(T_d)$ 取最小基组时非零独立分子积分的数目。
26. 设 NH_3 分子中各原子的坐标按图 13.5-1 确定。请作出对称操作表并找出与 $(63|21)$, $(64|63)$, $(72|62)$, $(74|66)$, $(81|76)$ 等值的积分。
27. NH_3 的基态组态为 $(1a_1)^2(2a_1)^2(3a_1)^2(1e)^4$ 。要求出一组定域轨道, 其

中三个N—H键是等价的,另有一个内层轨道和一个孤对电子。

(1) 按 E—R 定域标准写出要求解的方程组。

(2) 写出用迭代方法求解的公式。

(3) 作出N原子的不等性 sp^3 杂化轨道,试讨论它和定域轨道的联系。

28. 氧的 STO 指数为 $\xi(1s) = 7.70$, $\xi(2s) = 2.275$ 。请用 Schmidt 方法, Löwdin 方法使之正交化,并用 E—R 方法使之定域。求出四种情况下的交换能和 Coulomb 能的值,比较各自定域的情况。

第十四章 电子相关问题

§ 14.1 电子相关作用

1. 物理图象

在前面讨论过的自洽场方法中, 我们假定一个电子在由原子核和其它电子形成的平均势场中独立地运动, 所以考虑了粒子之间时间平均的相互作用, 但没有考虑电子之间的瞬时相关, 即在平均势场中独立地运动的两个自旋反平行的电子有可能在某一瞬间在空间的同一点出现. 由于电子间的 Coulomb 排斥, 这是不可能的, 因此电子实际上并不能“独立”地运动, 当一个电子处于空间某一点时, 这一点的紧邻是“禁止”其它电子进入的, 每个电子在自己的周围建立起一个“Coulomb 孔”, 降低其它电子靠近的几率. 电子之间的这种相互制约作用称为电子运动的瞬时相关性或电子的动态相关效应. 这种作用直接影响电子的势能, 由于维里定理也影响电子的动能. 单组态自洽场方法没有计及这种电子相关作用, 导致相关误差. 从数学上说, 它反映出双粒子算符不能精确地用某种等效的单粒子算符之和来代替的事实.

我们可以从两个电子同时出现的几率的角度来考察电子相关作用. 设 $P_1(\mathbf{r}_1)$ 是任一个电子在 \mathbf{r}_1 出现的几率, $P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 是任何两个电子分别同时在 \mathbf{r}_1 和 \mathbf{r}_2 出现的几率, 则条件几率 $\frac{P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{P_1(\mathbf{r}_2)}$ 就是当已知有一个电子在 \mathbf{r}_2 时, 在 \mathbf{r}_1 发现一个电子的几率. 因为电子之间有 Coulomb 排斥作用, $\frac{P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{P_1(\mathbf{r}_2)}$ 一定比 $P_1(\mathbf{r}_1)$ 小. 函数

$$F_{r_2}(\mathbf{r}_1) = \frac{P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)}{P_1(\mathbf{r}_2)} - P_1(\mathbf{r}_1)$$

取负值, $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ 越小, 其值越负, 因此它确定一个环绕位于 \mathbf{r}_2 的电子的“相关孔”, 表明在 \mathbf{r}_2 的紧邻画了一个“禁区”, 其它电子不得“自由”进入. 显然, 如果电子是独立地运动的, 则 $P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = P_1(\mathbf{r}_1)P_1(\mathbf{r}_2)$, $F_{r_1}(\mathbf{r}_1) = 0$. 引入相关函数 $f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$,

$$F_{r_1}(\mathbf{r}_1) = P_1(\mathbf{r}_1)f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$$

则

$$P_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = P_1(\mathbf{r}_1)P_1(\mathbf{r}_2)[1 + f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)]$$

对于闭壳层组态, α 自旋取向和 β 自旋取向电子在空间任一点出现的几率相等, $f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 可分解为

$$f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{2} [f^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + f^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)]$$

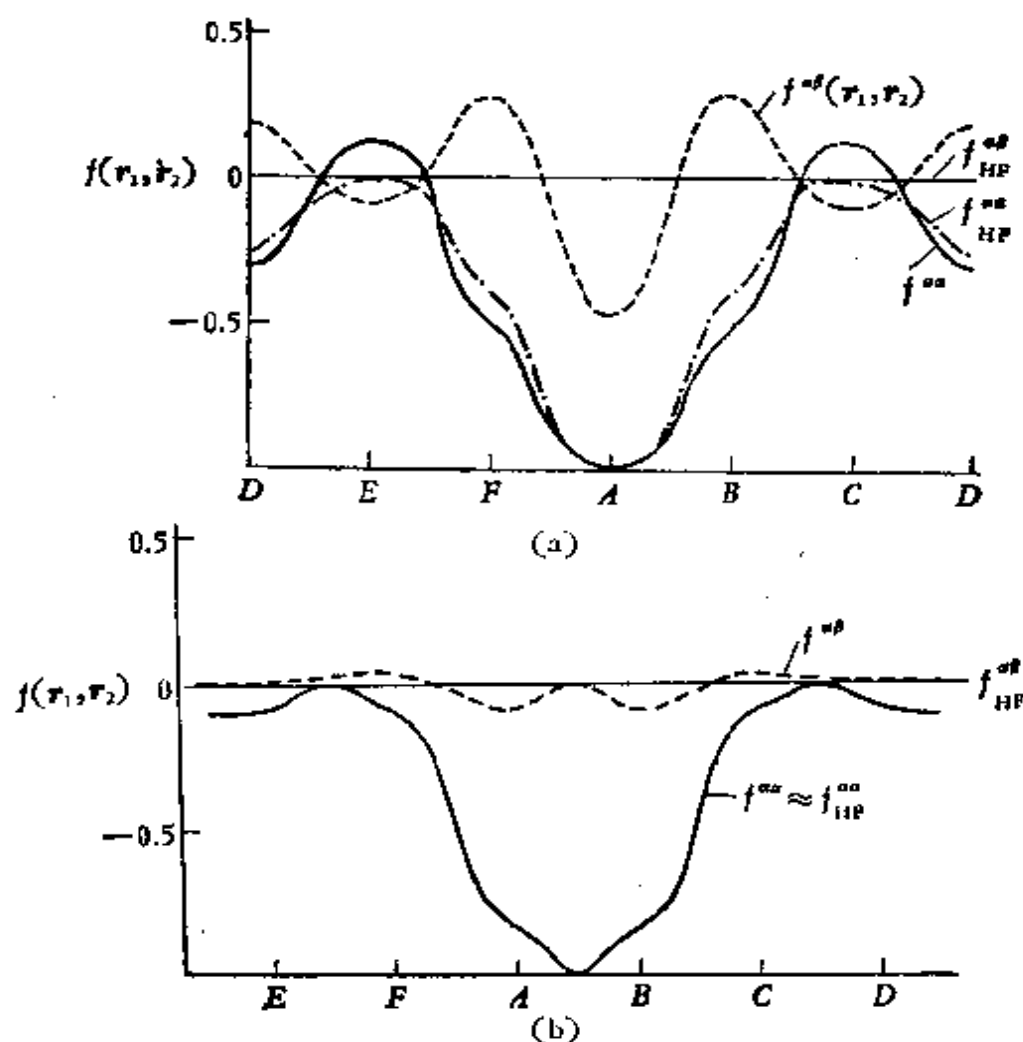


图 14.1-1 正六边形 H_6 分子的相关函数
(a) \mathbf{r}_2 点在一个氢核上 (b) \mathbf{r}_2 点在两个氢核中间

式中 $f^{\alpha\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv f^{\beta\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 为两个自旋平行电子的相关函数, 主要反映一个电子周围的 Fermi 孔; $f^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv f^{\beta\alpha}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 为两个自旋反平行电子的相关函数, 反映一个电子周围的 Coulomb 孔。

在 Hartree-Fock 方法中, 由于 Pauli 原理的限制, 自旋平行的两个电子不可能在空间同一点出现, 基本上正确地反映出一个电子周围有一个 Fermi 孔的情况, 只是没有反映电子周围还有一个 Coulomb 孔, 所以相关误差主要来自自旋反平行电子的相关作用。关于 Fermi 孔和 Coulomb 孔的形状和性质, 文献上有过不少讨论, 但由于得到准确的 $f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 需要知道体系的精确波函数和 Hartree-Fock 极限解, 这种要求在一般情况下达不到, 因此对 $f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 难以了解得很仔细。图 14.1-1 为假想的环状 H_6 分子的电子相关函数图。图中横坐标取为 H_6 环线, A, B, C, D, E, F 标志六个氢核的位置, f_{HF} 表示由 Hartree-Fock 波函数算出的相关函数。由图显然可以看出, $f^{\alpha\alpha} \approx f_{\text{HF}}^{\alpha\alpha}$, 即 Hartree-Fock 波函数已经基本上包括了自旋平行电子的相关作用, 而 $f_{\text{HF}}^{\alpha\beta} \equiv 0$, 完全没有反映出 Coulomb 孔的存在。

2. 电子相关能

单组态自洽场方法没有考虑电子的 Coulomb 相关, 求得的体系总能量比实际值要高一些。因为它在计算能量时过高地估计了两个电子相互接近的几率, 使计算出的电子排斥能过高。电子相关能就是指 Hartree-Fock 能量的这种偏差。现在一般接受 Löwdin 提出的定义^[10]:

“指定的一个 Hamilton 量的某个本征态的电子相关能, 是指该 Hamilton 量的该状态的精确本征值和它的限制的 Hartree-Fock 极限期望值之差”。

相关能反映了独立粒子模型的偏差, 由 Hartree-Fock 方法的变分性质可知它一定是负值。显然, Hamilton 算符的精确度等级不同, 相关能也不同。一般在相关能计算时, Hamilton 量中只计及 Coulomb 作用而忽略磁效应。在目前许多自洽场计算中实际

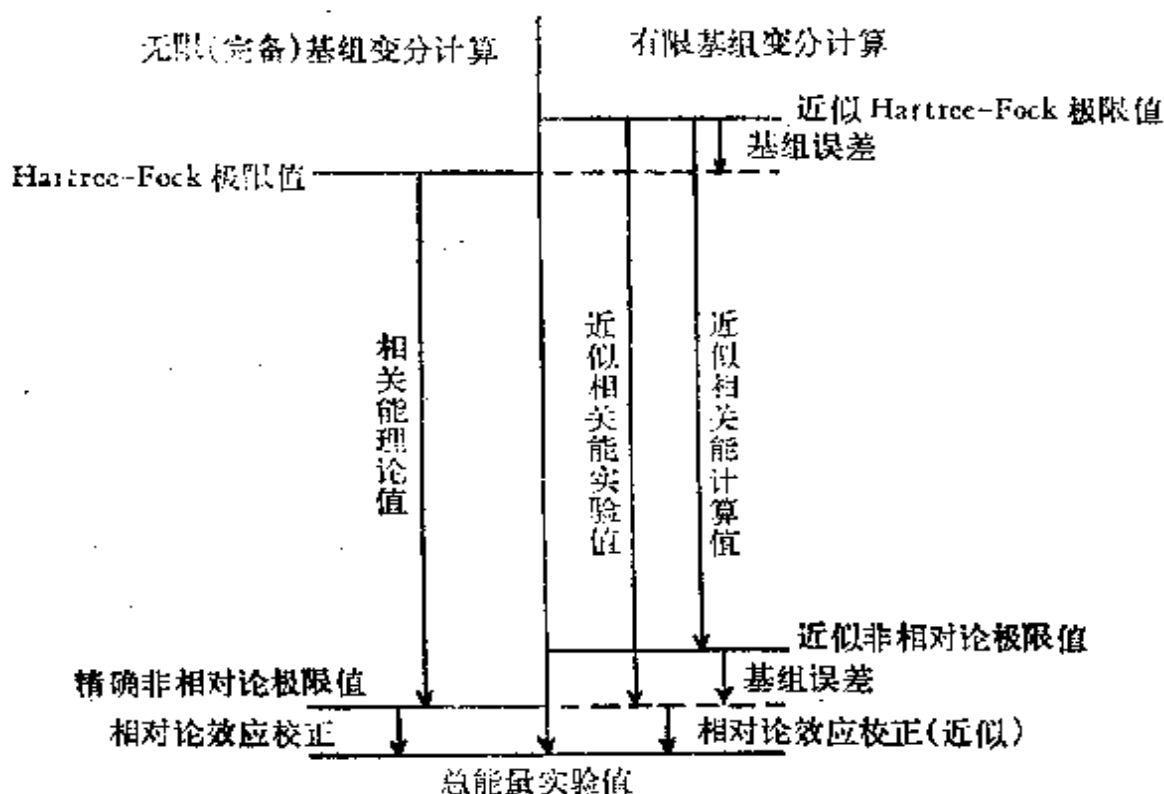


图 14.1-2 各种能量值的关系

上并未求得 Hartree-Fock 极限能量值,而且 Hamilton 量的精确本征值是由实验值扣除相对论校正后得到的,而现在尚无法进行精确的相对论校正,因此给出的相关能值只是一种近似值。各种能量值的关系如图 14.1-2 所示。

电子相关能在体系总能量中占的比例并不大,大约只占 0.3—1% (参看表 14.1-1),因此独立粒子模型 (Hartree-Fock 方法)就其总能量的相对误差来看应该说是一种相当好的近似。不幸的是,化学和物理过程涉及的常是能量的差值。相关能的数值与一般化学过程的反应热或活化能具有相同的数量级,甚至大一个数量级 (例如 H_2O 的相关能几乎等于它的键能,约占总能量的 0.5%)。因此,对于化学问题来说, Hartree-Fock 方法中的相关能偏差是一个严重的问题,除非所考虑的化学过程的始态和终态的相关能几乎一样,从而相互抵消,否则由 Hartree-Fock 方法提供的计算结果将完全是不可靠的。虽然在不少情况下发现存在体系相关能近似守恒的“规律”,但在一般情况下这种“规律”是不成立的,特别是关

表 14.1-1 某些原子和分子基态的相关能 (a. u.)

原子或分子	谱 项	Hartree-Fock 总能量	电子相关能
He	1S	-2.8617	-0.0420
Li	2S	-7.4327	-0.0454
Be	1S	-14.5730	-0.0940
B	2P	-24.5291	-0.1240
C	3P	-37.6886	-0.1551
N	4S	-54.4009	-0.1861
O	3P	-74.8094	-0.2539
F	2P	-99.4093	-0.3160
Ne	1S	-128.5470	-0.381
Na	2S	-161.8589	-0.386
Mg	1S	-199.6146	-0.428
Al	2P	-241.8767	-0.459
Si	3P	-288.8543	-0.494
P	4S	-340.7187	-0.521
S	3P	-397.5048	-0.595
Cl	2P	-459.4189	-0.667
Ar	1S	-526.8173	-0.732
H ₂	$^1\Sigma_g^+$	-1.3334	-0.0410
LiH	$^1\Sigma^+$	-7.9878	-0.0827
BeH	$^2\Sigma^+$	-15.1536	-0.111
BH	$^1\Sigma^+$	-25.1320	-0.155
CH	$^3\Pi$	-38.2801	-0.199
NH	$^3\Sigma^-$	-54.9789	-0.249
OH	$^2\Pi$	-75.4218	-0.313
FH	$^1\Sigma^+$	-100.0710	-0.381
H ₂ O	1A	-76.070	-0.368
NH ₃	1A	-56.225	-0.338
CH ₄	1A	-40.220	-0.293

于电子激发、反应途径(势能面)和分子离解等化学家非常感兴趣的过程的计算,相关误差使 Hartree-Fock 方法显现出致命的弱点,

有时连定性结论也不正确。因此解决电子相关能问题在量子化学研究中占有重要地位，成为目前最活跃的研究领域之一。本章下面的内容就是介绍计算电子相关能的方法。这里我们只介绍几种主要的计算稳态分子电子相关能的方法，动态过程中电子相关能的计算留待以后讨论。

§ 14.2 组态相互作用

1. 波函数的组态展开

组态相互作用 (configuration interaction, CI) 又称为组态混合 (configuration mixing) 或组态叠加 (superposition of configuration), 这是最早提出来的计算电子相关能的方法之一。1928 年 Hylleraas^[11] 就用这种方法相当准确地计算出氢原子的电子总能量。这种方法观念上很简单，实际上是一种线性变分法。设 $\{\phi_k(x)\}$ 为完全集合，则任意单变量函数皆可展开为

$$\Psi(x_1) = \sum_{k_1=1}^{\infty} c_{k_1} \phi_{k_1}(x_1)$$

对于二变量函数 $\Psi(x_1, x_2)$ 我们可以先把 x_2 当作参数，将它对 x_1 展开，展开系数 $c_k(x_2)$ 将是 x_2 的函数，再将它对 x_2 展开，就得到

$$\Psi(x_1, x_2) = \sum_{k_1=1}^{\infty} c_{k_1}(x_2) \phi_{k_1}(x_1) = \sum_{k_1, k_2}^{\infty} c_{k_1, k_2} \phi_{k_1}(x_1) \phi_{k_2}(x_2)$$

依此类推， $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ 可展开为

$$\begin{aligned} & \Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \\ &= \sum_{k_1, \dots, k_N}^{\infty} c_{k_1, \dots, k_N} \phi_{k_1}(x_1) \phi_{k_2}(x_2) \cdots \phi_{k_N}(x_N) \end{aligned}$$

如果 $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ 是多电子波函数，则它是反对称的，在反对称投影算符 \hat{O}_A 作用下不变，故

$$\hat{O}_A \Psi = \frac{1}{N!} \sum_p (-1)^p \hat{P} \Psi = \Psi$$

$$\begin{aligned}
\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) &= (N!)^{-1} \sum_{k_1 \dots k_N}^{\infty} c_{k_1 \dots k_N} \sum_P (-1)^P \hat{P} \phi_{k_1} \\
&\quad \times (x_1) \phi_{k_2}(x_2) \cdots \phi_{k_N}(x_N) \\
&= (N!)^{-1} \sum_{k_1 \dots k_N}^{\infty} c_{k_1 \dots k_N} \det \{ \phi_{k_1}(x_1) \phi_{k_2}(x_2) \\
&\quad \cdots \phi_{k_N}(x_N) \} \\
&= \sum_{k_1 < k_2 < \dots < k_N}^{\infty} c_{k_1 \dots k_N} \det \{ \phi_{k_1}(x_1) \phi_{k_2}(x_2) \\
&\quad \cdots \phi_{k_N}(x_N) \} \\
&= \sum_K^{\infty} c_K \Phi_K \tag{14.2-1}
\end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned}
c_K &= (N!)^{\frac{1}{2}} c_{k_1 \dots k_N} \\
\Phi_K &= (N!)^{-\frac{1}{2}} \det \{ \phi_{k_1}(x_1) \phi_{k_2}(x_2) \cdots \phi_{k_N}(x_N) \}
\end{aligned}$$

因此从一组完全的单电子基函数 $\{\phi_k(x)\}$ 出发, 可以造出一个完全的行列式函数集合 $\{\Phi_k\}$ 任何多电子波函数都可以用它来展开. 通常将 $\{\phi_k(x)\}$ 称为轨道空间, $\{\Phi_k\}$ 称为组态空间.

在组态相互作用方法中, 将多电子波函数近似展开为有限个行列式波函数的线性组合 (CI 展开)

$$\Psi = \sum_{s=0}^M c_s \Phi_s \tag{14.2-2}$$

并按变分法确定系数 c_s , 即选取 c_s 使体系能量取极小值 (参看 § 6.2-6). 我们得到广义本征值方程

$$\mathbf{Hc} = \mathbf{ScE} \tag{14.2-3}$$

其中 $H_{st} = \langle \Phi_s | \hat{H} | \Phi_t \rangle$, $S_{st} = \langle \Phi_s | \Phi_t \rangle$, \mathbf{c} 为系数矩阵, 满足以下条件

$$\mathbf{c}_p^H \mathbf{Sc}_q \equiv \sum_{s,t} c_{sp} S_{st} c_{tq} = \delta_{pq} \tag{14.2-4}$$

若 $\{\Phi_i\}$ 为正交归一集合, 则 (14.2-3) 和 (14.2-4) 式变为

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = \mathbf{c}\mathbf{E} \quad (14.2-5)$$

$$\mathbf{c}_p^\dagger \mathbf{c}_q = \delta_{pq} \quad (14.2-6)$$

若我们把能量本征值 E_i 从低到高排列

$$E_1 \leq E_2 \cdots \leq E_M$$

则各个 E_i 为 $\hat{\mathbf{H}}$ 的相应精确本征值的上界, 当 $M \rightarrow \infty$ 时两者即相等.

组态叠加方法是一种非常普遍的方法, 它既适用于闭壳层组态, 也适用于开壳层组态, 既适用于基态, 又适用于激发态, 适用于体系的平衡几何构型, 也适用于远离平衡的构型, 等等, 对 $\{\Phi_i\}$ 原则上也没有苛刻的要求, 这对于势能面等与化学反应过程有关的计算是很重要的.

在组态相互作用方法中, 把 Φ_i 称为组态函数 (configuration state functions), 简称组态. 注意不要把它和以前定义过的“电子组态”这一名词混淆. Φ_i 是一种行列式函数, 对它的形式原则上没有特殊要求. 但是为了提高计算效率, Φ_i 的形式是否选择得当很重要. 一般让它满足一定的对称性条件, 诸如反对称条件 (把 Φ_i 取为行列式函数就是为满足这个条件)、自旋匹配条件 (取 Φ_i 为 $\hat{\mathbf{S}}^2$ 及 $\hat{\mathbf{S}}_z$ 的本征值与 Ψ 相同的本征函数)、对称匹配条件 (Φ_i 和 Ψ 为分子对称性群的相同类型不可约表示的基) 等. 例如, 由 H_2O 的激发电子组态 $[(1a_1^2 2a_1^2 | b_2^2 | b_1^2) 3a_1 4a_1]$ 可构成四个 Slater 行列式函数 (略去双占据轨道不写)

$$\Phi'_1 = |3a_1\alpha 4a_1\alpha|$$

$$\Phi'_2 = |3a_1\beta 4a_1\alpha|$$

$$\Phi'_3 = |3a_1\alpha 4a_1\beta|$$

$$\Phi'_4 = |3a_1\beta 4a_1\beta|$$

可以组合出四个对称性匹配的组态函数

$$\Phi_1 = \Phi'_1, \quad \Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi'_2 + \Phi'_3), \quad \Phi_3 = \Phi'_4$$

(对称性为 3A_1), $\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Phi'_2 - \Phi'_3)$ (对称性为 1A_1). 若 Ψ 属于

3A_1 , 则展开式中只需取 Φ_1 , Φ_2 和 Φ_3 三个组态函数.

我们知道对于平衡几何构型的闭壳层组态分子, Hartree-Fock 解是体系相当好的近似, 因此我们如果选取体系的 Hartree-Fock 波函数作为展开式的第一项, 则它占的比重一定很大, 其余各项只起小的修正作用, 这对简化计算很有好处. 在一般情况下, CI 展开式中可能不只是第一项起主要作用, 而有若干项都较重要(例如展开系数都在 0.1 以上). 通常把这部分 Φ_i 称为根组态函数或参考组态函数, 由它们张成的空间称为根组态空间(或参考组态空间). 从组态相互作用的观点看来, Hartree-Fock 波函数的局限性在于它仅仅取了精确波函数近似展开式中的首项, 而完全的展开是应该有无限项的.

2. 非动态相关能的计算, 多组态自洽场方法

Hartree-Fock 方法对于平衡构型的闭壳层组态分子是相当好的近似, 但如果体系有几个组态是近乎简并的(在远离平衡构型的体系中经常会遇到), 情况就不同了, Hartree-Fock 近似的缺点变得很突出. 根据用 Hartree-Fock 方法计算出来的势能面预测分子的离解行为, 连定性结论都可能不正确. 这样的例子很多, 最简单而又著名的例子是 Hartree-Fock 方法计算出来的 H_2 的势能曲线预示它的离解产物为两个氢原子和 H^- 及 H^+ 的混合物, 而实验的结果是两个氢原子. 参看图 14.2-1, 图中点线是实验势能曲线, 实线是 Hartree-Fock 方法的计算结果, 它在平衡键长附近 (1.4 a. u.) 是定性(或半定量)正确的, 但在核间距 ~ 3 a. u. 以后就完全不对了.

如果我们不把基态波函数取为 $\Phi(\sigma_g^2)^1\Sigma_g^+$, 而取为 $\Phi(\sigma_g^2)^1\Sigma_g^+$ 和 $\Phi(\sigma_u^2)^1\Sigma_u^+$ 的组合

$$\Psi = \Phi(\sigma_g^2) + \mu\Phi(\sigma_u^2) \quad (14.2-7)$$

μ 通过变分确定, 则得到的势能曲线如图 14.2-1 中短线所示. 从

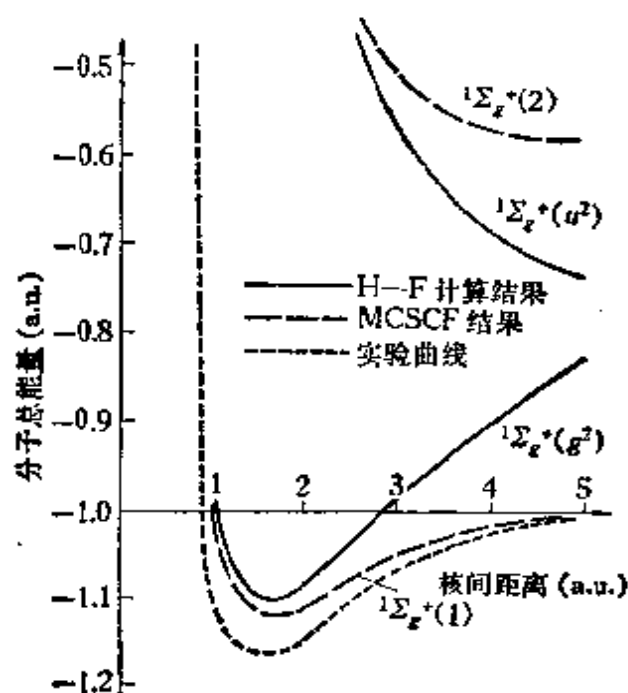


图 14.2-1 H_2 分子的势能曲线

图中可以看出， $1\Sigma_g^+(1)$ 曲线虽然定量上与实验值仍有差距，但在定性预言离解产物方面是正确的。有意思的是，如果我们把分子轨道取为两个 H 的 $1s$ 轨道的线性组合

$$\sigma_g = \frac{(1s)_a + (1s)_b}{\sqrt{2(1 + S_{ab})}} \quad \sigma_u = \frac{(1s)_a - (1s)_b}{\sqrt{2(1 - S_{ab})}}$$

$S_{ab} = \langle (1s)_a | (1s)_b \rangle$ ，当 $\mu = -\frac{1 - S_{ab}}{1 + S_{ab}}$ 时， Ψ 正好是 Heitler-London 早在 1927 年就提出来的价键波函数^[12]。众所周知，他们的很简单的价键波函数能相当正确地描述氢分子的离解行为。

容易看出，在上述例子中 Hartree-Fock 方法之所以失败，是由于当核间距离加大时， $E(\sigma_g^2)$ 和 $E(\sigma_u^2)$ 能级趋于简并，光用 $\Phi(\sigma_g^2)1\Sigma_g^+$ 一项来逼近精确波函数是太粗糙了，展开式中至少有两项 $[\Phi(\sigma_g^2), \Phi(\sigma_u^2)]$ 具有可以比拟的展开系数。也就是说，没有一种单电子模型能很好地描述这种体系，因为两个分子轨道既然是简并的，两个电子不应放在其中的一个轨道上而空出来另外一个。所以体系有几个对称性相同的组态函数接近于简并将导致 Hartree-Fock 方法完全失效，这称为非动态相关效应或一级组态相

互作用,以区别于前面说过的动态相关效应。通过 H_2 的例子,我们可以猜想,非动态相关是比较容易处理的,因为能量接近的组态函数不会很多, (14.2-2) 式中不会有很多项的系数都大,只要取少数组态函数就行,实际情况正是这样。当然,动态和非动态相关效应是不能截然分开的,不过两者性质是有所不同。非动态相关能随环境变化较大,但用有限的组态就可以较精确地计算出;而动态相关能则很难精确计算,但随环境变化很小,具有“恒定性”,可以参数化,这在势能面的计算中是很重要的。

处理非动态相关效应的最有效的方法是多组态自洽场方法 (MCSCF)。在一般的 CI 方法中, Φ_i 是预先确定的,通过变分求线性展开系数 c_i 。在传统的 Hartree-Fock 方法中,只取展开式 (14.2-2) 的第一项,而让 Φ_0 中的分子轨道变分使总能量取最小值。多组态自洽场方法是将这两种方法结合起来,把总能量同时作为组态展开系数和分子轨道的泛函变分求极值。对展开系数变分得到通常的久期方程,而对分子轨道变分则导致一组积分——微分方程(类似于 Hartree-Fock 方程);通过选择适当的基组可以把它变为代数方程(类似于 Hartree-Fock-Roothaan 方程)。两组方程是互相耦合的,因而需要用迭代方法求解。MCSCF 波函数比起组态函数的数目相同的 CI 波函数自然精确得多。

设体系 MCSCF 波函数为

$$\Psi = \sum_I c_I \Phi_I \quad (14.2-8)$$

Φ_i 为组态函数,其中的分子轨道 $\{\phi_k\}$ 用基函数 $\{\chi_r\}$ 展开

$$\phi_k = \sum_r c_{rk} \chi_r \quad (14.2-9)$$

则 MCSCF 方法中的 Fock 方程可写为

$$\mathbf{F}_i(\{c_I\}, \{c_{rk}\})\mathbf{c}_i = \epsilon_i \mathbf{S} \mathbf{c}_i + \sum_{j \neq i} \epsilon_{ji} \mathbf{S} \mathbf{c}_j \quad (14.2-10)$$

其中 \mathbf{c}_i 为 c_{rk} 系数列矩阵, \mathbf{S} 为重叠矩阵, $S_{pq} = \langle \chi_p | \chi_q \rangle$, $\mathbf{F}_i(\{c_I\}, \{c_{rk}\})$ 表示 Fock 矩阵 \mathbf{F}_i 是 c_I 系数和 c_{rk} 系数的函数, ϵ_i 和 ϵ_{ij} 是

为使分子轨道满足条件

$$\mathbf{c}_i^H \mathbf{S} \mathbf{c}_j = \delta_{ij} \quad (14.2-11)$$

引进的 Lagrange 乘子,

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji}^* \quad (14.2-12)$$

方程 (14.2-10) 可以用 Roothaan 处理开壳层组态 SCF 的方法简化为准本征值方程. 由 (14.2-10) 和 (14.2-11) 式得

$$\mathbf{c}_j^H \mathbf{F}_i \mathbf{c}_i = \varepsilon_{ji} \quad (14.2-13)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i \mathbf{c}_i &= \varepsilon_i \mathbf{S} \mathbf{c}_i + \sum_{j \neq i} \mathbf{S} \mathbf{c}_j \mathbf{c}_j^H \mathbf{F}_i \mathbf{c}_i \\ &= \varepsilon_i \mathbf{S} \mathbf{c}_i + \sum_{j \neq i} [\mathbf{S} \mathbf{c}_j (\mathbf{F}_i \mathbf{c}_i)^H + \mathbf{F}_i \mathbf{c}_i (\mathbf{S} \mathbf{c}_j)^H] \mathbf{c}_j \end{aligned} \quad (14.2-14)$$

方括号内第二项作用在 \mathbf{c}_i 上为零, 加进去是为了使方括号的表示式具有 Hermite 性质. 若定义

$$\mathbf{R}_i = \sum_{j \neq i} [\mathbf{S} \mathbf{c}_j (\mathbf{F}_i \mathbf{c}_i)^H + \mathbf{F}_i \mathbf{c}_i (\mathbf{S} \mathbf{c}_j)^H] \quad (14.2-15)$$

则 (14.2-10) 式可写成

$$(\mathbf{F}_i - \mathbf{R}_i) \mathbf{c}_i = \varepsilon_i \mathbf{S} \mathbf{c}_i \quad (14.2-16)$$

其中 \mathbf{R}_i , \mathbf{F}_i 和 \mathbf{S} 都是实对称矩阵. 一般由 (14.2-11) 和 (14.2-16) 式不能完全确定 \mathbf{c}_i 和 ε_i , 需要加上关于 \mathbf{c}_i 的限制条件. 从 (14.2-12) 和 (14.2-13) 式可得

$$\mathbf{c}_i^H (\mathbf{F}_i - \mathbf{F}_j) \mathbf{c}_i = 0 \quad (14.2-17)$$

表面看起来, 可以用类似单组态自洽场的方法迭代求解 (14.2-16) 式, 但实际上这样常常得不到符合要求的收敛解. 因此进行多组态自洽场计算的关键问题之一是克服发散困难. 这是目前活跃的研究课题 (参考文献 [13, 14]). 下面介绍一种利用推广的 Brillouin 定理的解法, 在很多情况下, 它能较快地收敛.

设 Ψ 是 MCSCF 波函数, 则由变分原理有

$$\langle \delta \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = 0 \quad (14.2-18)$$

但 $\Psi = \sum_I c_I \Phi_I$, 故 $\delta \Psi = \sum_I (\delta c_I \Phi_I + c_I \delta \Phi_I)$, 由于 c_I 也满足变分方程, 故

$$\sum_I \sum_J \delta c_I c_J \langle \Phi_I | \mathbf{H} | \Phi_J \rangle = 0 \quad (14.2-19)$$

联立 (14.2-18) 和 (14.2-19) 式, 得

$$\sum_I c_I \langle \delta \Phi_I | \hat{\mathbf{H}} | \Psi \rangle = 0 \quad (14.2-20)$$

Φ_I 的变分由构成它的轨道的改变完成. 在保持正交归一条件下, 轨道的变分形式为

$$\delta \phi_i = \sum_{j \neq i} u_{ji} \phi_j \quad u_{ij} + u_{ji} = 0 \quad (14.2-21)$$

若令 $u_{ji} = 0$, 除非 $i = i', j = j'$, 则

$$\delta \Phi_I = [\Phi_I(i' \rightarrow j') - \Phi_I(j' \rightarrow i')] u_{j'p} \quad (14.2-22)$$

式中 $\Phi_I(i' \rightarrow j')$ 表示从 $\phi_{i'} \rightarrow \phi_{j'}$ 的单电子激发, 即将 Φ_I 中的 $\phi_{i'}$ 轨道用 $\phi_{j'}$ 代替, 如果这种改变是不允许的 (例如 $\phi_{i'}$ 或 $\phi_{j'}$ 不是 Φ_I 中的占据轨道, 或者由于 Pauli 原理的限制), 则令该项为零. 将 (14.2-22) 式代入 (14.2-20) 式, 得到推广的 Brillouin 定理

$$\left\langle \sum_I c_I [\Phi_I(i \rightarrow j) - \Phi_I(j \rightarrow i)] | \hat{\mathbf{H}} | \Psi \right\rangle = 0 \quad (14.2-23)$$

我们可以利用这个定理来确定 c_I 和 Φ_I , 即要求 Ψ 的单重激发态和 Ψ 之间 $\hat{\mathbf{H}}$ 的矩阵元皆为零. 为此, 可采用以下迭代方式.

(1) 将基组正交化, 构成一组起始的分子轨道 $\{\phi_i^{(0)}\}$, 从中造出组态函数 $\{\Phi_i^{(0)}\}$, 解一个 CI 久期方程, 求得 $\{c_I\}$ 系数, 即求得 $\Psi^{(0)}$.

(2) 构造单重激发态函数 $\Psi(i \rightarrow j)$, 并造出新的 CI 波函数

$$\Psi^{(0)'} = \Psi^{(0)} + \sum_{i \neq j} u_{ji} \Psi^{(0)}(i \rightarrow j)$$

再解关于 $\Psi^{(0)'}$ 的久期方程, 求得 u_{ji} 系数.

(3) 构成新的一组轨道 $\{\phi_i^{(1)}\}$ (必要时进行正交化)

$$\phi_i^{(1)} = \phi_i^{(0)} + \sum_{j \neq i} u_{ji} \phi_j^{(0)} \quad u_{ij} = -u_{ji}$$

(4) 用 $\{\phi_i^{(1)}\}$ 代替 $\{\phi_i^{(0)}\}$, 回到步骤 (1), 造出 $\Psi^{(1)}$, 开始新

的一轮迭代,直到收敛。此时 $\Psi^{(n)}$ 满足广义的 Brillouin 定理,也就是 MCSCF 方法的解。上述迭代收敛的条件是 u_{ij} 足够小,适当选取起始分子轨道 $\{\phi_i^{(0)}\}$,这一条件可以得到满足。

MCSCF 方法是计算出部分相关能的最有效方法,在势能曲线(或曲面)的计算中,用这种方法最合适。选择最优的价层组态(optimized valence configuration, OVC),只需用不多几个组态,就可算得相当好的光谱常数。以 F_2 为例,单重组态 Hartree-Fock 计算给出 F_2 的离解能为 -1.37 eV ,即 F_2 为不稳定分子,显然这是不合理的。但只要采用表 14.2-1 中的 1, 2 两个组态,就得到 $F_2 \rightarrow 2F$ 的离解能为 0.54 eV ,这个结果至少定性上是正确的。若采用表

表 14.2-1 用于 F_2 MCSCF 计算的组态

编号	相对于基态组态 ψ_0 的激发 ^b	组态函数
1 ^a	...	$[1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u] 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4$
2	$3\sigma_g^2 \rightarrow 3\sigma_u^2$	$[1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u] 3\sigma_u^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4$
3	$1\pi_u^2 \rightarrow 3\sigma_u^2$	$[1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2] 3\sigma_g^2 3\sigma_u^2 1\pi_u^2 1\pi_g^4$
4	$1\pi_g^2 \rightarrow 3\sigma_u^2$	$[1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2] 3\sigma_g^2 3\sigma_u^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$
5	$3\sigma_g 1\pi_u \rightarrow 3\sigma_u 2\pi_g$	$[1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2] 3\sigma_g 3\sigma_u 1\pi_u^3 1\pi_g^4 2\pi_g$
6	$3\sigma_g 1\pi_g \rightarrow 3\sigma_u 2\pi_u$	$[1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2] 3\sigma_g 3\sigma_u 1\pi_u^3 1\pi_g^3 2\pi_u$

a 单组态 Hartree-Fock 计算中使用的组态,取作基态组态 ψ_0 。

b $i \rightarrow j$ 激发表示将基态组态中的 i 轨道换成 j 轨道。

14.2-1 中的六个组态,计算的光谱常数已相当好。表 14.2-2 列出详细的计算结果,表中也列出更全面计算相关能的结果,以资比较。

表 14.2-2 F_2 的 MCSCF 计算结果(光谱常数)

计算方法	总能量 (a. u.) ($R = 2.68$ a. u.)	R_e (a. u.)	D_e (eV)	ω_e (cm^{-1})	α_e	B_e
Hartree-Fock	-198.776	2.50	-1.05	1257	0.0108	—
二组态 MCSCF	-198.843	2.74	0.54	678	—	—
六组态 MCSCF	-198.885	2.64	1.82	986	0.0159	0.90
全面考虑电子相关	-198.981	2.67	1.67	942	0.0160	0.88
实验值	—	2.68	1.68	932	0.0146	0.89

应当指出, MCSCF 方法虽然能得到相当精确的光谱常数和正确地描述了分子的离解行为, 但只计算出分子的相关能的一小部分. MCSCF 方法只是计算出随核间距离改变而变化的那一部分相关能. 这部分相关能对于分子结构的改变是敏感的, 在势能面的计算中很重要, 因此 MCSCF 方法最适宜于势能面的计算. 但是要用这种方法计算体系相关能的全部或大部分是不现实的, 因为随着所包含的组态增加, 计算量很快加大, 而且收敛困难也越来越大. 不过将它和一般的 CI 方法结合起来用却能有效地缩短 CI 展开式的长度, 即改善 CI 方法的收敛性.

这里附带指出, 在非动态相关效应很重要的情况下, Löwdin 的电子相关能定义是有缺陷的, 因为此时有几种组态的能量是接近简并的, 应当选择哪一种组态进行 Hartree-Fock 计算? 不论选择哪一种组态, 结果也距离实际很远. 因此有人建议, 在这种情况下, 以 MCSCF 的能量为起点计算相关能更合理(这相当于只考虑电子动态相关能). 不过, 这个定义也有含混之处, 因为动态相关与非动态相关有时是不能截然分开的. 到底在 MCSCF 中要选多少组态? 少到一个就回到 Löwdin 的定义了, 而增至足够多个, 原则上可以包括全部电子相关能.

3. 波函数的歧点条件

现在来讨论计算电子动态相关能的问题. 这部分相关能的计算要困难得多. 实际计算表明, 为了得到体系的绝大部分(例如 90% 以上)相关能, 需要成百上千甚至上万个组态函数, 更不必说要得到全部相关能了; 越是最后的百分之几越难以得到. 这是因为当两个电子之间的距离 $r_{ij} \rightarrow 0$ 时, 波函数有歧性所致. 这有点类似于对 δ 函数作 Fourier 展开, 对于有歧性的函数, 级数展开收敛极慢. 首先我们考察一下 H_2 分子的情况, 以便得到具体印象. H_2 的 Schrödinger 方程为 (a, b 标志氢核, 1, 2 标志电子)

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{1a}} - \frac{1}{r_{1b}} - \frac{1}{r_{2a}} - \frac{1}{r_{2b}} + \frac{1}{r_{12}}\right)\Psi$$

$$= E\psi \quad (14.2-24)$$

当两个电子并不在氢核的紧邻而 $r_{12} \rightarrow 0$ 时, 相对的核吸引项可以忽略, 于是有

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{2} \nabla_2^2 + \frac{1}{r_{12}}\right) \psi = 0 \quad (14.2-25)$$

作变换

$$\mathbf{R} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2) \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 \quad r = r_{12} \quad (14.2-26)$$

代入 (14.2-25) 式, 可得

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + \frac{1}{2r}\right) \psi = 0 \quad (14.2-27)$$

方程 (14.2-27) 的任何有界的解都可以按球谐函数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 展开为

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l r^l f_{lm}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (14.2-28)$$

而且对于单重态, 波函数的空间部分应该对于交换 \mathbf{r}_1 和 \mathbf{r}_2 不变, 即

$$\psi(-\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) \quad (14.2-29)$$

这意味着展开式 (14.2-28) 中, l 为奇数的项不会出现, 因此

$$\psi(\mathbf{r}) = f_{00}(r) + o(r^2) \quad (14.2-30)$$

设把 $f_{00}(r)$ 展开为级数

$$f_{00}(r) = a + br + cr^2 + \cdots \quad (14.2-31)$$

代入 (14.2-27) 式, 让两边 r^{-1} 项系数相等, 可得

$$b = \frac{1}{2} a \quad (14.2-32)$$

因此, 在 $r_{12} = 0$ 的邻域, 波函数可展开为

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi_{r_{12}=0}(\mathbf{r}) \left\{ 1 + \frac{1}{2} r_{12} + o(r_{12}^2) \right\} \quad (14.2-33)$$

(14.2-33) 式表明波函数在 $r_{12} \rightarrow 0$ 处满足的歧点条件, 它和波函数在原子核所在点满足的歧点条件是类似的. 波函数的这个性质

保证了电子在该点的无限大势能和动能相互抵消而保持势函数的连续性。(14.2-33)式的推导只是针对一种特例作的, Kato^[19]曾一般地证明, 当 $r_{12} \rightarrow 0$ 时, 波函数 Ψ 满足歧点条件 (Kato cusp condition)

$$\left(\frac{\partial \Psi_{av}}{\partial r_{12}} \right)_{r_{12} \rightarrow 0} = \frac{1}{2} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{R}, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (14.2-34)$$

其中 Ψ_{av} 是 $\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{R}, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)$ 对 r_{12} 所有方向求平均, 上式可以写成

$$\begin{aligned} \Psi = \Psi_{r_{12} \rightarrow 0}(\mathbf{R}, \mathbf{R}, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) & \left(1 + \frac{1}{2} r_{12} \right) \\ & + \mathbf{r}_{12} \cdot \mathbf{C}(\mathbf{R}, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N) + O(r_{12}^2) \end{aligned} \quad (14.2-35)$$

其中 \mathbf{C} 是一个矢量函数, 当电子密度均匀时为零。

由于波函数歧点条件的存在, 用不包含 r_{ij} 坐标的函数集合来展开它, 收敛就特别慢。CI 的具体计算表明, 要获得一部分相关能是容易的, 要获得全部相关能就极其困难, 越是接近完全, 收敛越慢, 展开效率越低。组态函数的数目大量增加, 计算出的相关能却增加很少。这是 CI 方法的致命弱点。CI 计算的基本问题之一就是如何做到选择尽可能少的组态函数而获得能满足一定要求的相关能。

4. 动态相关能的计算

现在我们来讨论用组态相互作用方法计算电子动态相关能的问题。设我们有一个分子自旋轨道的完全集合 $(\tilde{\phi}_1, \tilde{\phi}_2, \dots, \tilde{\phi}_i, \dots, \tilde{\phi}_j, \dots, \tilde{\phi}_n, \tilde{\phi}_{n+1}, \dots, \tilde{\phi}_a, \dots, \tilde{\phi}_b, \dots)$, 把分子轨道按能级从低到高排列:

$$\varepsilon_1 \leq \varepsilon_2 \leq \dots \leq \varepsilon_i \leq \dots \leq \varepsilon_j \leq \dots \leq \varepsilon_n \leq \varepsilon_{n+1} \leq \dots \leq \varepsilon_a \leq \dots \leq \varepsilon_b \leq \dots$$

假定有 n 个电子, 按能量从低到高填充到分子自旋轨道中, 得到的 Slater 行列式波函数记为 $\Phi_0 = |\tilde{\phi}_1 \tilde{\phi}_2 \dots \tilde{\phi}_i \dots \tilde{\phi}_j \dots \tilde{\phi}_n|$ (如果处理的是开壳层组态, 则 Φ_0 取为自旋和空间对称性匹配的线性组合, 参看 § 13.1-3), 然后依次取其单电子激发态 Φ_i^a (Φ_0 中的占据轨

道 i 用一个空轨道 a 替换, 即 $\Phi_i^a = |\tilde{\phi}_1 \tilde{\phi}_2 \cdots \tilde{\phi}_a \cdots \tilde{\phi}_i \cdots \tilde{\phi}_n|$, 双电子激发态 Φ_{ij}^{ab} (Φ_0 中的 i, j 轨道分别用空轨道 a, b 替换, 即 $\Phi_{ij}^{ab} = |\tilde{\phi}_1 \tilde{\phi}_2 \cdots \tilde{\phi}_a \cdots \tilde{\phi}_b \cdots \tilde{\phi}_i \cdots \tilde{\phi}_j \cdots \tilde{\phi}_n|$) 为各 Φ_i 项, 则展开式 (14.2-2) 变为

$$\begin{aligned} \Psi &= \Phi_0 + \sum_a \sum_i c_i^a \Phi_i^a + \sum_{a < b} \sum_{i < j} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \\ &\quad \sum_{a < b < c} \sum_{i < j < k} c_{ijk}^{abc} \Phi_{ijk}^{abc} + \cdots \\ &= \Phi_0 + \sum_i \sum_j c_i^j \Phi_i^j + \left(\frac{1}{2!}\right) \sum_{a \neq b} \sum_{i \neq j} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \\ &\quad + \left(\frac{1}{3!}\right) \sum_{a \neq b \neq c} \sum_{i \neq j \neq k} c_{ijk}^{abc} \Phi_{ijk}^{abc} + \cdots \end{aligned} \quad (14.2-36)$$

在第二个等号中我们利用了 c 系数和 Φ 函数对于上(下)指标置换的反对称性质. Ψ 为 \hat{H} 算符的精确波函数, 满足 Schrödinger 方程

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (14.2-37)$$

为了方便起见, 这里令 $c_0 = 1$. 如果 $\{\Phi_i\}$ 是正交归一集合, 即 $\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \delta_{ij}$, 则 $\langle \Phi_0 | \Psi \rangle = 1$, 归一常数为 $(\langle \Psi | \Psi \rangle)^{-\frac{1}{2}} = (1 + \langle X | X \rangle)^{-\frac{1}{2}}$, 其中 $X = \Psi - \Phi_0$, 为波函数的相关部分.

假定 $\{\Phi_i\}$ 是正交归一集合, 用 Ψ 作变分函数, 容易导出

$$\sum_i H_{ii} c_i = E c_i \quad (i = 0, 1, 2, \cdots) \quad (14.2-38)$$

其中 $H_{ii} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_i \rangle$. 因为 \hat{H} 中最多只涉及双电子算符, 根据 Slater 行列式矩阵元计算规则, 对于 $\Phi_i = \Phi_0$, 这一方程是

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \sum_a \sum_i c_i^a \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_i^a \rangle \\ + \sum_{i < j} \sum_{a < b} \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle c_{ij}^{ab} = E \end{aligned} \quad (14.2-39)$$

或写成

$$\begin{aligned} E &= E_0 + \sum_i \epsilon_i + \sum_{i < j} \epsilon_{ij} \\ E_c &= E - E_0 = \sum_i \epsilon_i + \sum_{i < j} \epsilon_{ij} \end{aligned} \quad (14.2-40)$$

其中

$$\begin{aligned} E_0 &= \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle \\ \varepsilon_i &= \sum_a \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_i^a \rangle c_i^a \\ \varepsilon_{ij} &= \sum_{a < b} \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle c_{ij}^{ab} \end{aligned} \quad (14.2-41)$$

(14.2-39) 式表明, 为了得到体系的精确能量, 只要知道展开式 (14.2-36) 中双电子激发组态以前的各项就行了, 但不要误认为 (14.2-36) 式只要展开到 Φ_{ij}^{ab} 以前的各项, 因为以后各项的系数通过波函数 Ψ 的归一条件牵制 c_i^a , c_{ij}^{ab} 等的数值. 实际上, 我们取 (14.2-38) 式中的 Φ_i 分别为 Φ_i^a 和 Φ_{ij}^{ab} , 就可以得到

$$\begin{aligned} &\langle \Phi_i^a | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \sum_j \sum_b \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j^b \rangle c_j^b \\ &+ \sum_{i < k} \sum_{b < c} \langle \Phi_i^a | \hat{H} | \Phi_{jk}^{bc} \rangle c_{jk}^{bc} \\ &+ \sum_{i < k < l} \sum_{b < c < d} \langle \Phi_i^a | \hat{H} | \Phi_{kl}^{bcd} \rangle c_{kl}^{bcd} - E c_i^a \end{aligned} \quad (14.2-42)$$

$$\begin{aligned} &\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \sum_k \sum_c \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Phi_k^c \rangle c_k^c \\ &+ \sum_{k < l} \sum_{c < d} \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Phi_{kl}^{cd} \rangle c_{kl}^{cd} \\ &+ \sum_{k < l < m} \sum_{c < d < e} \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Phi_{klm}^{cde} \rangle c_{klm}^{cde} \\ &+ \sum_{k < l < m < n} \sum_{c < d < e < f} \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Phi_{klmn}^{cdef} \rangle c_{klmn}^{cdef} \\ &= E c_{ij}^{ab} \end{aligned} \quad (14.2-43)$$

由上式可见, 想要从 (14.2-42) 式计算 c_i^a , 得知道 c_{ij}^{ab} , c_{ijk}^{abc} , 而想要从 (14.2-43) 式计算 c_{ij}^{ab} , 得知道 c_{ijk}^{abc} , c_{ijkl}^{abcd} 等, 实际上就是要完全解方程组 (14.2-38) 才行. 不过, 单激发和双激发组态仍然是展开式中最重要项, 只要展开到单激发组态和双激发组态就可以计算出 95% 以上的相关能.

(14.2-40) 式表明, 电子相关能 E_c 可分解为单电子贡献与双电子贡献之和. 如果我们把分子轨道选取为 Hartree-Fock 轨道 (不论是正则轨道或定域轨道), 则根据 Brillouin 定理, $\langle \phi_i | \hat{H} | \phi_i \rangle = 0$, (14.2-40) 式简化为

$$E = E_0 + \sum_{i < j} \varepsilon_{ij} \quad (14.2-44)$$

或

$$\begin{aligned} E_c = E - E_0 &= \sum_{i < j} \varepsilon_{ij} \\ &= \sum_{i < j} \sum_{a < b} \langle \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j | \hat{\mathbf{R}} | \tilde{\phi}_a \tilde{\phi}_b \rangle c_{ij}^{ab} \end{aligned} \quad (14.2-45)$$

式中 $\hat{\mathbf{R}} = \frac{1}{r_{12}} (1 - \hat{\mathbf{P}}_{12})$, $\hat{\mathbf{P}}_{12}$ 为电子 1 和 2 的置换算符. (14.2-45)

式说明, 电子相关能是由激发轨道与占据轨道电子间的相互作用贡献的. 从 (14.2-39) 式还可以看出, 只要

$$c_i^a = 0 \quad (14.2-46)$$

则 (14.2-40) 式也可简化为 (14.2-44) 式. (14.2-46) 式称为 Brueckner 条件, 而定义满足这一条件的分子轨道为 Brueckner 轨道. 容易证明, 由 Brueckner 轨道构成的单组态波函数与精确波函数具有最大的重叠^[16], 所以 Brueckner 轨道是实现最优 CI 展开的一种轨道, 至少对于展开到一级为止是这样. 但 Brueckner 轨道是通过精确波函数 Ψ 来定义的, 实际上无法求得. 通常把能使近似 CI 展开式中不出现 $\{\phi_i\}$ 项的分子轨道当作近似的 Brueckner 轨道. 对于闭壳层组态, Brueckner 轨道很接近 Hartree-Fock 轨道. 对于一级组态相互作用强烈的场合, 它的含义比 Hartree-Fock 轨道明确. 注意, Hartree-Fock 轨道或 Brueckner 轨道虽然都简化 (14.2-40) 式, 但含义不同, 用 Hartree-Fock 轨道时, 展开式中 $c_i^a \neq 0$, 只是

$$\langle \phi_i | \hat{\mathbf{H}} | \phi_i \rangle = 0$$

§ 14.3 组态相互作用计算中的一些具体问题

1. 概述

现在讨论 CI 计算中的一些具体问题, CI 计算的过程大致如下:

(1) 选定基函数组 $\{\chi_p\} (p = 1, 2, \dots, m')$, 计算基组的分子积分, 进行 Hartree-Fock 计算, 求得分子轨道(表示为基函数的线性组合)

$$\phi_i = \sum_{p=1}^{m'} \chi_p U_{pi} \quad (i = 1, 2, \dots, m; m \leq m')$$

(2) 选择分子轨道基组 $\{\phi_i\}$, 并由基函数的分子积分计算分子轨道的分子积分. 可以直接用 Hartree-Fock 轨道, 也可以转换为其它类型的轨道(参看下节). 我们把由分子轨道基组构成的空间称为分子轨道空间. 一般选择为正交归一组, 以简化计算.

(3) 造出具有正确对称性的组态函数. 由造出来的组态函数集合构成组态空间. CI 计算就是在组态空间中的变分计算. 若 CI 展开式中包括全部由 $\{\phi_i\}$ 可能造出的组态函数, 则称为完全的

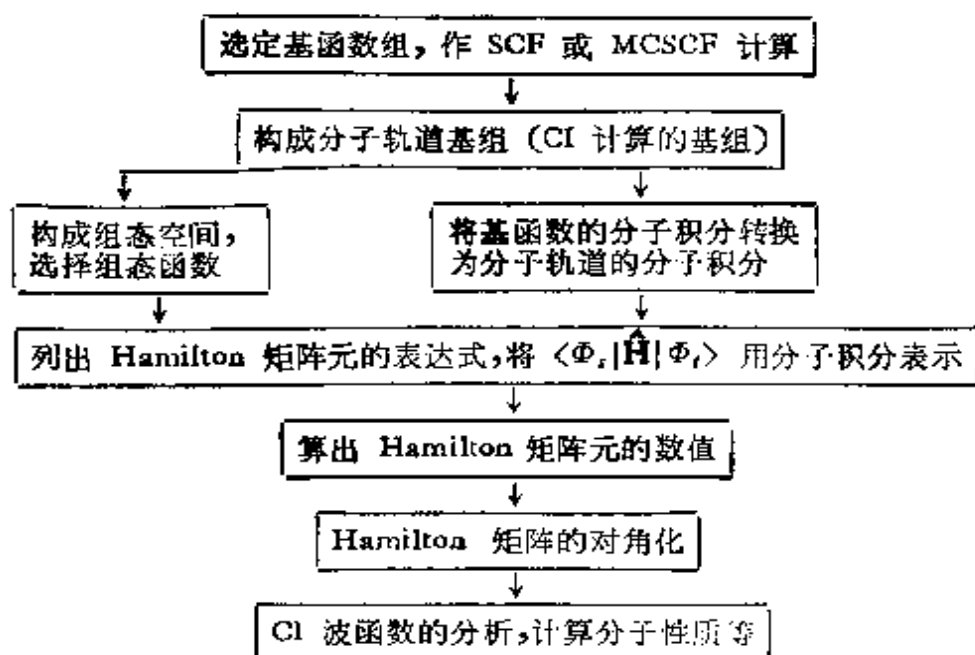


图 14.3-1 CI 计算过程框图

CI 计算。完全的 CI 计算对于电子数稍多的体系是很困难的,因此需要选择出在展开式中起作用较大的组态而忽略其余项。

(4) 造 CI Hamilton 矩阵,即计算 (14.2-38) 式中的 H_{mn} , 这个过程需要用分子轨道的分子积分(见 § 14.3-7)。

(5) 将 Hamilton 矩阵对角化。

(6) 计算所需要的体系的各种物理量的期望值。

整个 CI 计算过程,可用图 14.3-1 所示的框图表示。

在以上各步中,费时最多的是计算基函数和分子轨道的分子积分和造组态函数的 Hamilton 矩阵。有一些具体计算中的问题在上章自洽场计算中已经讨论过了,下面只讨论在 CI 计算中新出现的问题。

2. 基组选择

基组在 SCF 计算中很重要,在 CI 计算中更加需要小心选择。基组的质量决定了 CI 计算可能达到的最高精确度。基组选择不当,无论如何也不可能得到好的结果。选择 CI 基组自然要计及 SCF 计算的要求,但也有所不同。例如在 SCF 计算中,基函数的分子积分花费最多的时间,所以选择基组时优先采用便于计算分子积分的函数,例如 GTO 用得最多。在 CI 计算中,这一运算步骤占的时间比重相对地降低了,别的因素就突出。例如,有人认为对于太规模的精确 CI 计算,用 STO 基组比 GTO 基组效率高,虽然就电子排斥积分计算而言,STO 比 GTO 费时多一个数量级以上。选用的基组自然要能给出好的 SCF 占据轨道。为了能对电子相关有合适的描述,还必须能从基组造出好的相关轨道,后者应该出现在电子占据轨道的同一空间范围,但要有更多的节面。例如环绕原子的节面提供径向相关(内外相关),处于两个原子之间的节面提供侧向相关(左右相关),通过分子平面的节面提供上下相关,通过原子中心或分子轴的节面提供角向相关等。一般说来,为了提供较好的相关轨道,必须用包括极化函数的扩展基组,而它们的指数需要和 SCF 计算中所用的相近。如果要计算体系

的总相关能(即包括原子内层电子的相关能),则对原子内层轨道也需要增加极化基,例如,对于K层要增加 p 函数(指数和 $1s$ 函数的差不多),对于L层要增加指数接近 $2s$ 函数的 d 函数等.如果要计算激发态,还要增加适宜于描述该激发态的函数.

3. 分子轨道基组的选择

在完全的CI计算中,计算结果完全由基组决定,与分子轨道的形式无关,即对于分子轨道的任意非奇异线性变换不变.这是容易理解的,因为完全CI计算是在由分子轨道基组确定的整个组态空间中进行的变分计算,而用不同形式的分子轨道只相当于基的选择不同,不影响计算结果.类似地可以知道,如果由分子轨道基组决定的轨道空间可以分解为几个相互正交的子空间,则组态函数可按电子在各子空间中的分布来分类.如果各类组态函数,或者完全包括在CI波函数中,或者完全不包括进去,则CI波函数对于在各子空间内部的任意非奇异线性变换不变.例如,闭壳层组态的SCF轨道空间可以分为占据轨道空间和虚空间,两者相互正交.组态函数可以按激发程度(即电子在两个空间中的分布情况)分类.若CI展开中全部包括或完全不包括某一激发程度相同的组态函数,则计算结果对于在占据空间和虚空间内部的任意非奇异线性变换不变.后一种CI计算可称为完全类的CI计算(full-class CI).子空间的分法自然是任意的.一种常见的分法是把分子轨道空间分为内层空间(在CI计算中每个自旋轨道的占据数为1),价层空间(包括占据轨道和空价轨道,它们基本上是由价层原子轨道组成的),以及其余虚空间(对相关能计算贡献不大,必要时可以忽略).例如,在 F_2 分子中, $1\sigma_g$ $1\sigma_u$ $2\sigma_g$ $2\sigma_u$ 构成内层空间, $3\sigma_g$ $3\sigma_u$ $1\pi_g$ $1\pi_u$ $2\pi_g$ $2\pi_u$ 构成价层空间,更高能量的轨道构成其余虚空间.这类计算的结果与子空间的分法有关,与各子空间的基的选取无关.不过,各子空间内轨道选择不同的形式,不但使CI波函数形式上不同,而且可以使展开式中有重要作用的组态函数的数目不同,如果我们不是作完全类的CI计算

而只希望选取一部分组态函数，这显然就有意义了。可以说，基函数组的质量决定了可能取得的最优结果，而分子轨道形式的选择决定 CI 计算的收敛速度，后者在实际计算中无疑是很重要的。

SCF 轨道是 CI 计算中最常用的分子轨道形式，但其空轨道并不太适于用作相关轨道，因为在大基组 SCF 计算中（一般 CI 计算都用大基组）空价层轨道过分弥散，其分布与电子占据轨道不在同一空间区域，因而不能有效地起相关轨道的作用。这是因为 SCF 的占据轨道是在 $N - 1$ 个电子的等效势场下得到的，而空轨道是由 N 个电子的等效势场产生的。为了克服这一缺点，有人提出用包含 $(N - 1)$ 个电子的等效势场的 Hamilton 求空轨道，并保持这些空轨道与原 Hamilton 的占据轨道空间正交。这种轨道更接近于实际的激发轨道，确能计算出更多的电子相关能。此外，也有人尝试过用定域轨道。当然，从理论说最好首先将 SCF 轨道转换为自然轨道（参见下节）。如果要计算激发态相关能，则最好用由对该激发态的 SCF 计算得到的轨道，而不要简单地用基态 SCF 轨道。如果是计算势能面，则最好用多组态自洽场的分子轨道。MCSCF 轨道的相关轨道和占据轨道集中在相同的空间区域，能较有效地描述相关。用 MCSCF 方法求得全部相关能是不经济的，不过，MCSCF 与 CI 方法结合起来却比较有效，即用较少的组态作 MCSCF 计算，再用这样得到的轨道作大规模 CI 计算，效率比较高。

为了计算 Hamilton 矩阵元的方便，一般都选用正交归一轨道。若用 SCF 轨道或自然轨道，这个条件基本上是得到满足的，不过最好用 Schmidt 方法再正交化一次，因为如果正交归一化的精确度不够高，误差传播到 Hamilton 矩阵元中可能变得相当大（参看 § 14.3-5）。另外，分子轨道的位相最好能按一定规则固定，以保证多维不可约表示的各个基按规定的不可约表示矩阵变换。最简单的办法就是每种对称类型选定一个基函数，规定它在分子轨道中的系数总取正号。

4. 组态函数的选择

完全 CI 计算具有对分子轨道基组的任意非奇异线性变换不变的优点, 能够得到由基组品质确定的最佳结果. 但完全 CI 计算的组态函数随体系的增大而迅速增加. 若分子轨道数为 m , 电子数为 N , 则可构成 Slater 行列式的数目为 $\frac{(2m)!}{N!(2m-N)!}$, 例如, 有 10 个分子轨道, 5 个电子, 则有 $\frac{20!}{15!5!} = 15504$ 项, 即使这样小的体系, 行列式数已过万了. 考虑自旋对称性限制(不考虑空间对称性限制), 则总自旋为 S 的组态函数的数目为^[27]

$$n(N, S, m) = \frac{2S+1}{m+1} \binom{m+1}{\frac{1}{2}(N-2S)} \binom{m+1}{\frac{1}{2}(N+2S)+1} \quad (14.3-1)$$

例如

$$n\left(5, \frac{1}{2}, 10\right) = 3300$$

$$n\left(5, \frac{3}{2}, 10\right) = 1848$$

$$n\left(5, \frac{5}{2}, 10\right) = 252$$

总状态数为

$$252 \times 6 + 1848 \times 4 + 3300 \times 2 = 15504$$

虽然加上自旋对称匹配限制以后展开式短了许多, 但项数仍然很多. 显然, 只有对极小的体系和很小的分子轨道基组才可能进行完全的 CI 计算. 另一方面, 实际计算表明, 若组态函数选择得好, 只要取其中很少一部分, 就已能获得大部分相关能. 所以选择 CI 组态函数是进行 CI 计算的重要技巧, 既不能把有重要作用的组态函数漏掉, 又要使选用的组态函数尽可能地少.

Φ_0 的重要性可以从它在 CI 展开式中的系数或者对相关能的贡献来考察. 对于平衡构型附近的闭壳层组态来说, Φ_0 取为

Hartree-Fock 波函数是很好的,其余各项的系数要小得多.但对于远离平衡的构型或激发态,单组态 Hartree-Fock 方法不太适用,应该用 MCSCF 波函数, Φ_i 中有若干项的系数相当大,这时要把它们都包括在根组态空间中.最简单的例子是当研究 H_2 的解离时,除 $(1\sigma_g)^2$ 基态组态以外,还应当包括 $(1\sigma_u)^2$ 在根组态空间中.根组态函数的选择可根据物理设想和试算决定.

对于平衡构型附近的闭壳层组态,如果 Φ_i 是由 RHF 轨道构成的,则它在 CI 展开式中的系数的量级一般说来由激发程度(即根组态函数中占据轨道被空轨道置换的数目)决定.由于 $\langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_j \rangle$ 当 Φ_i 和 Φ_j 有两个以上轨道不同时为零,根据微扰理论可知,有三个以上激发轨道的 Φ_i 的作用一定很小.又由 Brillouin 定理可知,单重激发组态也不重要.因此对 SCF 波函数的一级校正只能来自双重激发组态.二级校正将来自单重激发组态、三重激发组态和四重激发组态,因为只有它们与一级波函数的 Hamilton 矩阵元不为零.

对于开壳层组态,单重激发组态也是重要的 (Brillouin 定理不成立).就是在闭壳层组态计算中,一般也包括它,因为它的数目不多,增加计算量不大,而在计算单电子性质时起重要作用.

由于组态函数随激发程度的增加而迅速增加,一般只能考虑到双重激发组态,最多只能考虑到三重激发组态.即使这样,组态函数仍然太多,需要进一步筛选.例如,在同一激发等级内,把组态函数分类(根据占据数把分子轨道分成子集合),而将不重要的类完全弃去(通过物理推断和试算).例如,当把分子轨道基组分成内层占据轨道、价层轨道、内层相关轨道时,不考虑内层电子的激发(这相当于不考虑内层电子内部和内层电子之间的相关能),只考虑价层电子的激发,而且只激发到空价层轨道而不激发到其余空轨道等.当然,这种区分要根据计算的目的.例如,如果计算的是化学反应过程中相关能之差,则不考虑内层电子的相关能是合适的;如果要计算总相关能或者涉及内层电子的过程,这种办法就不合适了.

对留下的组态函数的进一步筛选,很多时候要凭经验.例如,根据组态函数中包含的分子轨道对相关作用的重要性来估计.一种有章可循的办法是通过微扰理论.根据 Rayleigh-Schrödinger 微扰公式,展开式中组态 Φ_i 的系数 c_i 为

$$c_i = \frac{H_{0i}}{H_{00} - H_{ii}} \quad (14.3-2)$$

其中 $H_{ii} = \langle \Phi_i | \hat{H} | \Phi_i \rangle$ (假定各 Φ_i 正交归一, Φ_0 是根组态空间中的一个组态函数或几个组态函数的线性组合). 它对二级微扰能的贡献为

$$\Delta E_i = \frac{|H_{0i}|^2}{H_{00} - H_{ii}} \quad (14.3-3)$$

只要 Φ_0 是 Ψ 的好的零级近似函数,而 Φ_i 的贡献主要是通过 Φ_0 的直接作用产生的,则以上估计式子是相当好的近似. 计算出矩阵元 H_{0i} 和 H_{ii} , 就可以求出 c_i 和 ΔE_i , 从而确定 Φ_i 是否重要. 如果 c_i 不是很小,以上两式不是足够好的近似,则可以先对根组态空间和要检验的组态函数解一次本征值的问题(忽略矩阵元 H_{ii} , 其中 Φ_i 和 Φ_j 都是要检验的组态),以求得 c_i , 然后利用下式求 ΔE_i ,

$$\Delta E_i = |c_i|^2 (H_{00} - H_{ii}) \quad (14.3-4)$$

这个式子不包括 H_{0i} , 即使 $H_{0i} = 0$, ΔE_i 也不一定等于零,所以包括了 Φ_i 的更高级贡献. 因为 $[c_i]$ 是 \hat{H} 的本征矢, 容易推得,若从 Ψ 的展开式中抽去一个 Φ_i 而保持其余展开系数不变,则计算的总能量的变化为

$$\Delta E_i = \frac{(E - H_{ii})|c_i|^2}{(\langle \Psi | \Psi \rangle - |c_i|^2)} \quad (14.3-5)$$

当 $|c_i|^2 \ll 1$ 时,就得到 (14.3-4) 式. (14.3-5) 式也适用于 Φ_i 是根组态空间中的一个函数的情况,亦即可以用于判断每个组态函数对相关能的贡献. 这在根组态空间还未确定的场合是重要的. 从 (14.3-2) 和 (14.3-3) 式看,根据 $|c_i|$ 或 ΔE_i 的大小选择组态函数,有时结论会有些不同,因为即使 c_i 较小(由于 $H_{00} - H_{ii}$ 较

大),若 H_{0i} 较大,则 Φ_i 仍会有相当大的能量贡献.就相关能的计算而言,能量标准更合适一些,但在选择根组态空间时根据展开系数更合理,因为它涉及与零级函数作用的其它函数的作用效果, $|c_i|$ 或 ΔE_i 多大的组态才保留,当然视要求的精确度而定,一般可取 $\Delta E_i < 10^{-4} - 10^{-5}$ a. u., 改变舍弃标准,作一系列计算,还可以通过外推对计算的精确度作一估计.

一般说来,对于较小的分子,只要选择适当的根组态空间以及在相对于根组态空间为单重激发和双重激发的组态中根据 ΔE_i 的大小选择组态函数, CI 计算的结果将很接近于完全不加选择地包括全部类组态的计算结果,而且与所选择的分子轨道形式没有很大关系.当然,分子轨道形式的选择,对展开式长度有很大影响,从而影响计算工作量.

5. 分子积分的计算和变换

在 CI 计算中,造 Hamilton 矩阵时需要用分子轨道的分子积分.通常是首先计算出基函数的分子积分,再变换为分子轨道的分子积分.在 CI 计算中,这是费时最多的环节.基函数的分子积分的计算和存贮问题在第十三章中已经讨论过了. CI 计算对基函数的分子积分的精确度要求更高,特别是当使用大基组或者基函数之间有近似的线性关系时.在 SCF 计算中,基函数的分子积分只通过占据分子轨道进入 Fock 矩阵影响计算结果,而占据轨道是比较平缓的函数(分子轨道系数基本上在 1 的量级上下),当从基函数的分子积分变换为分子轨道的分子积分时,误差不会通过传播放大很多.在 CI 计算中要在空轨道空间中造出相关轨道.这些轨道会剧烈起伏,某些分子轨道系数会比 1 大 1—2 个数量级,因而在计算这些轨道的分子积分时,基函数的分子积分的误差会放大很多.因此,基组的分子积分要有很高的精确度.有时需要删去少数起伏特别大的轨道(即删去包含很大正负组合系数的分子轨道)以减少误差.

设分子轨道用基函数表示为

$$\phi_i = \sum_{p=1}^{m'} \chi_p c_{pi} \quad (i = 1, 2, \dots, m) \quad (14.3-6)$$

分子轨道的分子积分为

$$\begin{aligned} f_{ij} &\equiv \langle \phi_i(\mathbf{r}_1) | \hat{\mathbf{h}} | \phi_j(\mathbf{r}_2) \rangle \\ g_{ijkl} &\equiv \left\langle \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_k(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_j(\mathbf{r}_1) \phi_l(\mathbf{r}_2) \right\rangle \\ &\equiv \langle ij | kl \rangle \end{aligned} \quad (14.3-7)$$

而基函数的分子积分为

$$\begin{aligned} \bar{h}_{pq} &= \langle \chi_p | \hat{\mathbf{h}} | \chi_q \rangle \\ \bar{g}_{pqrs} &= \left\langle \chi_p(\mathbf{r}_1) \chi_r(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \chi_q(\mathbf{r}_1) \chi_s(\mathbf{r}_2) \right\rangle \\ &\equiv \langle pq | rs \rangle \end{aligned} \quad (14.3-8)$$

从基函数的分子积分变换为分子轨道的分子积分的运算为

$$\begin{aligned} h_{ij} &= \sum_{p,q} c_{pi} c_{qj} \bar{h}_{pq} \\ g_{ijkl} &= \sum_{p,q,r,s} c_{pi} c_{qj} c_{rk} c_{sl} \bar{g}_{pqrs} \end{aligned} \quad (14.3-9)$$

若直接按上式进行变换,则需计算 $\frac{1}{8} m^4 (m')^4$ 项,当 m 较大时,计算量极大。若改用分步变换,即依次作变换

$$\begin{aligned} A_{pqrl} &= \sum_{s=1}^{m'} c_{sl} \bar{g}_{pqrs} \\ B_{pqkl} &= \sum_{r=1}^{m'} c_{rk} A_{pqrl} \\ C_{pikl} &= \sum_{q=1}^{m'} c_{qj} B_{pqkl} \\ g_{ijkl} &= \sum_{p=1}^{m'} c_{pi} C_{pikl} \end{aligned} \quad (14.3-10)$$

则计算量正比于 $m(m')^4 + m^2(m')^3 + m^3(m')^2 + m^4 m'$, 亦即大致

正比于 m^3 (设 $m \approx m'$), 比 $m^4 m'^3$ 大为减少. 要将这些式子程序化需要一定技巧, 主要是因为 \bar{g}_{pqrs} 和 g_{ijkl} 的数量极大, 内存是一个问题. 尽量减少高速内存与外部设备之间的传输成为提高效率的重要方面. 有兴趣的读者请参阅有关文献^[18].

如果分子具有一定对称性, 则不但可以利用来减少计算基函数的分子积分的时间, 也可以利用来减少积分变换的工作量. 如果基函数可以按对称性分为互不混合的几组, 则转换矩阵有分块结构 (只有相同对称类型的函数才能组合), $\bar{\mathbf{g}}$ 矩阵也会是稀疏的或分块的, 当从 $\bar{\mathbf{g}}$ 变换到 \mathbf{g} 时, (14.3-9) 式中的求和就不是从 1 到 m' 而只是某一部分, 有时还可以分块独立进行, 每块的阶数比 m' 小. 这样对计算机内存的要求和计算时间都大大减少. 一种有效的办法是把积分变换分两步进行, 首先把基函数变换为对称性匹配基, 再由后者组成分子轨道, 这一步的变换矩阵完全是分块的. 从基组的分子积分到对称性匹配基的分子积分的变换矩阵较小, 容易进行. 如果使用直接从一般基组的分子积分算出对称性匹配基的分子积分的方法 (参看 § 13.5) 则更省事. 从对称性匹配基的分子积分变换到分子轨道的分子积分, 由于变换矩阵分块, 也容易得多. 关于进一步提高积分变换效率的方法, 请参考有关文献, 例如 [19, 20].

6. 构成有正确对称性的组态函数

可以把组态函数写成

$$\begin{aligned} \Phi_{(G\Lambda)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \\ = \hat{\mathbf{A}}\Xi_r(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)\Theta_\Lambda(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_N) \end{aligned} \quad (14.3-11)$$

的形式, 其中 \mathbf{x}_i 表示空间和自旋坐标, \mathbf{r}_i 为空间坐标, σ_i 为自旋坐标, $\hat{\mathbf{A}} = (N!)^{-1} \sum_P (-1)^P \hat{\mathbf{P}}$ 为反对称化算符, Ξ_r 和 Θ_Λ 分别为波函数的空间部分和自旋部分.

波函数首先要满足交换反对称性 (Pauli 原理). 这点很重要. 自旋对称性和空间对称性即使不满足, 也只增加计算量, 对计

算结果并无影响,而交换对称性若不满足,则结果肯定不对. 电子波函数对于电子坐标的交换一定是反对称的,即属于置换群的全反对称不可约表示. 许多物理上不存在的态(属于置换群的其它不可约表示)具有比全反对称不可约表示低得多的能量. 因此,若波函数不是反对称的,则计算出来的能量不是实际体系能量的上界,求得波函数也不是实际波函数的近似. 不过,反对称条件很容易达到,只要使用 Slater 行列式波函数或者用反对称化算符 \hat{A} 作用在试用函数上就行,而这并不引起计算 Hamilton 矩阵元的任何困难.

使组态函数满足自旋和空间对称性,则主要是为了简化 Hamilton 矩阵元的计算. 空间对称性匹配的函数,可以用群论方法通过投影算符作用在原始函数上得出,这在第十三章中已经讨论过了. 注意空间对称性投影算符与反对称化算符 \hat{A} 是可对易的, \hat{A} 的存在并不引起麻烦. 如果分子轨道本身不具有对称性(例如定域轨道),则最好首先将它们变换为对称性轨道,方法在第八章中已经讨论过了. 对于 Abel 群,因为只有一维不可约表示,用投影算符方法很简单. 对于立方体群,按它的某个子群来处理简单些,例如甲烷分子按 C_{3v} 或 D_{2d} 处理. 有一种处理方法是使组态函数对体系所属对称性群的某个算符对角化. 例如在原子的多重态理论中,我们先把无微扰态函数组合成 \hat{L}^2 和 \hat{S}^2 算符的本征函数. 实际上这也是造出有关群(或其某个子群)的对称性匹配函数. 有关这方面的文献很多,这里就不列举了.

为了使组态函数成为自旋算符的本征函数,可以用角动量偶合方法(合成法)或 Löwdin 的投影算符方法(分解法),也可以用置换群和酉群方法. 这里介绍一种造价键型自旋本征函数的方法. 用这种方法可以直接得出 \hat{S}^2 算符低 S 值的本征函数,不象角动量偶合方法那样需要从最高 S 值的本征函数开始,再逐级往下求. 得出的组态函数形式也较紧凑,在计算 Hamilton 矩阵元时比较方便. 而且,每种组态表示明确的一种自旋偶合方式,有利于根据物理图象选择最重要的组态函数.

首先计算在有 N' 个单占据轨道的情况下, 总自旋为 S 的多重态 (多重度为 $2S + 1$) 的数目 f^N (双占据轨道在决定自旋多重态的数目时不起作用, 可不考虑)。用分支图很容易得到它。分支图的构成方法, 实际上来自简单的矢量偶合模型。按照这个模型, 当把一个电子 (自旋为 $\frac{1}{2}$) 偶合到原先总自旋为 S 的多重态上时, 产生 $S + \frac{1}{2}$ 和 $S - \frac{1}{2}$ 两个自旋多重态 ($S \neq 0$, 否则只得出 $S + \frac{1}{2}$ 态)。分支图的圆圈中的数目 f^N 就是这样从 $N' = 1$ 开始逐步推出来的。图中箭头表示产生自旋多重态, 所以圆圈中的数字 f^N 等于从原点开始, 顺着箭头到达圆圈的不同途径的数目。

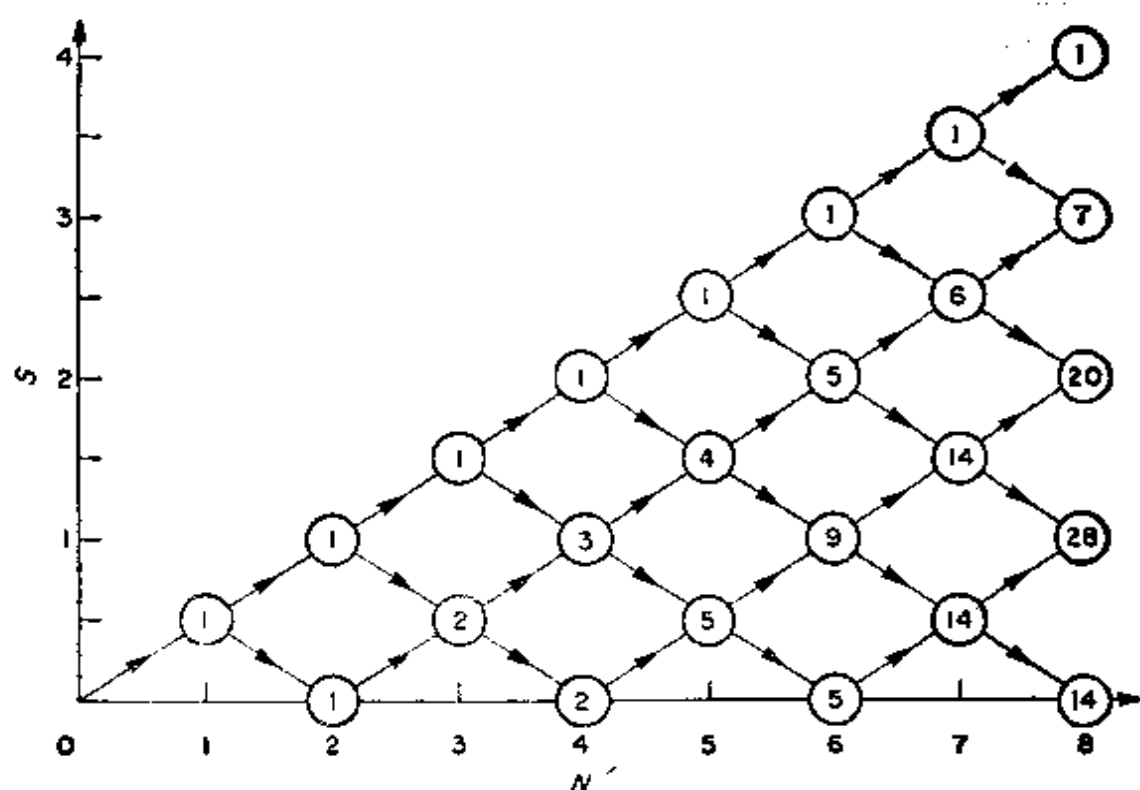


图 14.3-2 分支图

我们可以得出 f^N 的一般表达式。首先考虑 $M_S = S + 1$ 的函数的总数 $n(N', M_S = S + 1)$ 。由

$$M_S = \frac{1}{2} (n_a - n_b) = S + 1 \quad n_a + n_b = N' \quad (14.3-12)$$

(n_α, n_β 分别为单占据轨道上的 α 电子和 β 电子的数目), 可得

$$n_\alpha = \frac{1}{2} N' + S + 1 \quad (14.3-13)$$

$n(N', M_S = S + 1)$ 是从 N' 个轨道中取 n_α 个 α 轨道的组合数, 即

$$\begin{aligned} n(N', M_S = S + 1) &= \binom{N'}{\frac{1}{2} N' + S + 1} \\ &= \frac{N'!}{\left(\frac{1}{2} N' + S + 1\right)! \left(\frac{1}{2} N' - S - 1\right)!} \end{aligned} \quad (14.3-14)$$

同理

$$\begin{aligned} n(N', M_S = S) &= \binom{N'}{\frac{1}{2} N' + S} \\ &= \frac{N'!}{\left(\frac{1}{2} N' + S\right)! \left(\frac{1}{2} N' - S\right)!} \end{aligned} \quad (14.3-15)$$

在 $n(N', M_S = S)$ 个态中, 有 $n'(N', M_S = S + 1)$ 个函数可以从 $M_S = S + 1$ 的函数通过递降算符 \hat{S}_- 得出, 它们属于总自旋大于 S 的自旋多重态. 剩下的 $M_S = S$ 的函数必属于总自旋为 S 的多重态, 故

$$\begin{aligned} f_S^{N'} &= \binom{N'}{\frac{1}{2} N' + S} - \binom{N'}{\frac{1}{2} N' + S + 1} \\ &= \frac{(2S + 1)N'!}{\left(\frac{1}{2} N' + S + 1\right)! \left(\frac{1}{2} N' - S\right)!} \end{aligned} \quad (14.3-16)$$

现在来具体构造价键型自旋匹配函数. 这种函数最早是由 Heitler 和 Rumer 以及 Slater 提出来的. 下面介绍 Boys 和 Reeves 的方法^[21]. 这里只讨论 $M_S = S$ 的情况, 因为波函数的空间部分和不包括自旋的算符的期望值与 M_S 无关, 且其它 M_S 值的波函

数可通过 \hat{S}_z 算符求得。

先看一个简单的例子。设有三个单占据轨道，则据 (14.3-16) 式， $S = \frac{1}{2}$ 的自旋多重态有两个。利用角动量耦合方法，很容易求得两个 $M_s = \frac{1}{2}$ 的自旋本征函数为

$$\begin{aligned}\Phi_1\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_1\alpha\phi_2\alpha\phi_3\beta| - |\phi_1\alpha\phi_2\beta\phi_3\alpha|) \\ \Phi_2\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (|\phi_1\alpha\phi_2\beta\phi_3\alpha| - |\phi_1\beta\phi_2\alpha\phi_3\alpha|)\end{aligned}\quad (14.3-17)$$

(这两个函数彼此不正交，暂不必管它)。我们可以把这两个函数改写为

$$\begin{aligned}\Phi_1\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) &= \hat{\mathbf{A}}\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\phi_3(\mathbf{r}_3)\alpha(\sigma_1) \\ &\quad \times \frac{\alpha(\sigma_2)\beta(\sigma_3) - \beta(\sigma_2)\alpha(\sigma_3)}{\sqrt{2}} \\ \Phi_2\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) &= \mathbf{A}\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\phi_3(\mathbf{r}_3)\alpha(\sigma_3) \\ &\quad \times \frac{\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)}{\sqrt{2}}\end{aligned}\quad (14.3-18)$$

由此可见，一个自旋匹配的组态函数可以写成 $\Phi = \mathbf{A}\mathcal{E}_i\Theta_i$ 的形式， \mathcal{E}_i 为空间轨道的乘积，而 Θ_i 是自旋函数乘积的组合，其中不“偶合”的电子取简单的自旋函数形式，而“偶合”的一对电子 (i, j) 则取 $\frac{\alpha(\sigma_i)\beta(\sigma_j) - \beta(\sigma_i)\alpha(\sigma_j)}{\sqrt{2}}$ 的形式。亦即有 N' 个单占据轨道的自旋匹配组态函数一般可写成

$$\begin{aligned}\Phi(S, M_s = S) &= \hat{\mathbf{A}}\phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2)\cdots\phi_{N'}(\mathbf{r}_{N'})\overbrace{\cdots\alpha(\sigma_k)\alpha(\sigma_l)\cdots}^{2S \text{ 项}} \\ &\quad \underbrace{\left(\frac{1}{2}N' - S\right) \text{ 项}}_{\cdots} \\ &\quad \times \cdots \frac{\alpha(\sigma_u)\beta(\sigma_v) - \beta(\sigma_u)\alpha(\sigma_v)}{\sqrt{2}} \frac{\alpha(\sigma_x)\beta(\sigma_y) - \beta(\sigma_x)\alpha(\sigma_y)}{\sqrt{2}} \cdots\end{aligned}\quad (14.3-19)$$

式中 $\cdots\alpha(\sigma_k)\alpha(\sigma_l)\cdots$ 对应于 $2S$ 个不“偶合”的 α 电子，而偶合的

电子有 $\frac{N-2S}{2}$ 对. 如果除单占据轨道以外还要包括双占据轨道,

则只需在表达式中插入 $\phi_i(\mathbf{r}_i)\phi_i(\mathbf{r}_{i+1})\cdots\alpha(\sigma_i)\beta(\sigma_{i+1})\cdots$ 项, 这些项相当于 (14.3-19) 式中对应于一个偶合对的空间轨道相等, 只差一个 $\sqrt{2}$ 的归一因子. 容易验证

$$\begin{aligned}\hat{S}_z\Phi(S, S) &= S\Phi(S, S) \\ \hat{S}_+\Phi(S, S) &= 0\end{aligned}\quad (14.3-20)$$

可见 $\Phi(S, S)$ 确是一个自旋本征函数. 注意, 反对称化并不影响这一自旋偶合体系.

我们引用记号 $[\phi_i$ 和 $\phi_j]$ 分别表示 ϕ_i 中放 α 电子, ϕ_j 中放 β 电子. 于是, 对于 N 个电子 (包括双占据轨道上的电子) 总自旋为 S 的体系, 将有 $\frac{1}{2}N - S$ 对偶合轨道, 从而有 $\frac{1}{2}N - S$ 个配对的符号, 有 $2S$ 个未偶合轨道, 也就有 $2S$ 个不配对的括号. 当然, 一个左括号之后不一定是一个右括号. 与偶合对 $\cdots[\phi_i(\mathbf{r}_u)$

$[\cdots]\phi_i(\mathbf{r}_v)]\cdots$ 对应的自旋函数为

$$\begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma_u)\beta(\sigma_v) - \beta(\sigma_u)\alpha(\sigma_v)] & (s \neq t) \\ \alpha(\sigma_u)\beta(\sigma_v) & (s = t) \end{cases} \quad (14.3-21)$$

例如

$$\begin{aligned}[\phi_s\phi_t][\phi_u] &\equiv \hat{\mathbf{A}}\phi_s(\mathbf{r}_1)\phi_t(\mathbf{r}_2)\phi_u(\mathbf{r}_3) \\ &\times \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma_1)\beta(\sigma_2) - \beta(\sigma_1)\alpha(\sigma_2)]\alpha(\sigma_3) \quad (14.3-22)\end{aligned}$$

又如

$$\begin{aligned}[\phi_s\phi_t][\phi_u[\phi_v\phi_w]\phi_x] \\ &= \mathbf{A}\phi_s(\mathbf{r}_1)\phi_t(\mathbf{r}_2)\phi_u(\mathbf{r}_3)\phi_v(\mathbf{r}_4)\phi_w(\mathbf{r}_5)\phi_x(\mathbf{r}_6)\alpha(\sigma_1) \\ &\times \beta(\sigma_2) \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma_3)\beta(\sigma_6) - \beta(\sigma_3)\alpha(\sigma_6)] \\ &\times \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(\sigma_4)\beta(\sigma_5) - \beta(\sigma_4)\alpha(\sigma_5)] \quad (14.3-23)\end{aligned}$$

将上式的轨道顺序调换(不带括号),我们很容易写出许多组态函数,不过它们不全是线性独立的. 我们按下述规则可以得出全部 f^N 个线性独立的组态函数. 设有 N 个电子,总自旋量子数为 S . 把空间轨道写成乘积的形式,其中出现两次的轨道属于双占据轨道. 让 $\left(\frac{1}{2}N + S\right)$ 个轨道带左括号, $\left(\frac{1}{2}N - S\right)$ 个轨道带右括号. 放置括号时遵循以下规则. (a) 双占据轨道的括号总配成一对. (b) 从左向右看,任何时候左括号出现的次数不少于右括号出现的次数. 规则 (a) 是显然的,因为双占据轨道的电子对自旋多重度没有贡献. 规则 (b) 是与分支图一致的,左括号对应于向上的箭头,右括号对应于向下的箭头,这个规则就保证了一种这样的括号放置方式对应于分支图中到达指定的一个圆圈的正确路径(而且路径不会落到基线以下). 前面已经说过,到达指定圆圈的独立路径的数目,等于多重态的数目,因此正好对应于这些路径的一组自旋函数是线性独立的,而且是完全的. 例如,有六个轨道 $\phi_a, \phi_b, \phi_c, \phi_d, \phi_e, \phi_f$ 有七个电子,其中 ϕ_a 轨道放两个. 按 (14.3-16) 式, $N = 7, N' = 5, S = \frac{1}{2}$ 的自旋多重态有 $n\left(5, \frac{1}{2}\right) = 5$ 个,五个独立的 $\Psi_r\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$ 为 ($r = 1, 2, \dots, 5$)

$$\begin{aligned}
 & [\phi_a \phi_a][\phi_b \phi_c][\phi_d \phi_e][\phi_f] \\
 & [\phi_a \phi_a][\phi_b \phi_c][\phi_d][\phi_e \phi_f] \\
 & [\phi_a \phi_a][\phi_b][\phi_c \phi_d][\phi_e][\phi_f] \\
 & [\phi_a \phi_a][\phi_b][\phi_c \phi_d][\phi_e \phi_f] \\
 & [\phi_a \phi_a][\phi_b][\phi_c][\phi_d \phi_e][\phi_f]
 \end{aligned} \tag{14.3-24}$$

这样得到的组态函数是不正交的(但由不同轨道乘积得出的是正交的,只要轨道正交),可以用 Schmidt 方法正交化.

7. Hamilton 矩阵元的计算

Hamilton 矩阵元为

$$\langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle = \langle \hat{A} \varepsilon_i \theta_i | \hat{H} | \hat{A} \varepsilon_j \theta_j \rangle \tag{14.3-25}$$

若选用正交归一分子轨道，容易直截了当地计算。只要将组态函数的 $\hat{\mathbf{H}}$ 矩阵元展开，实际要计算的就是 $\langle D_k | \hat{\mathbf{H}} | D_l \rangle$ 型的矩阵元 (D_k, D_l 为 Slater 行列式波函数)。若 D_k, D_l 只有一个自旋轨道不同 [例如 $\tilde{\phi}_p(\mathbf{r}_i), \tilde{\phi}_q(\mathbf{r}_i)$]，则

$$\begin{aligned} \langle D_k | \hat{\mathbf{H}} | D_l \rangle = & \langle \tilde{\phi}_p | \hat{\mathbf{h}} | \tilde{\phi}_q \rangle + \sum_{r \neq p, q} \left[\left\langle \tilde{\phi}_p \tilde{\phi}_r \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \tilde{\phi}_q \tilde{\phi}_r \right\rangle \right. \\ & \left. - \left\langle \tilde{\phi}_r \tilde{\phi}_r \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \tilde{\phi}_p \tilde{\phi}_q \right\rangle \right] \end{aligned} \quad (14.3-26)$$

若 D_k, D_l 有两个自旋轨道不同 ($\tilde{\phi}_p(\mathbf{r}_i), \tilde{\phi}_r(\mathbf{r}_i), \tilde{\phi}_q(\mathbf{r}_j), \tilde{\phi}_s(\mathbf{r}_j)$)，则

$$\langle D_k | \hat{\mathbf{H}} | D_l \rangle = \left\langle \tilde{\phi}_p \tilde{\phi}_q \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \tilde{\phi}_r \tilde{\phi}_s \right\rangle - \left\langle \tilde{\phi}_p \tilde{\phi}_q \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \tilde{\phi}_s \tilde{\phi}_r \right\rangle \quad (14.3-27)$$

不过，这种方法效率很低，因为 ϕ_i, ϕ_j 是 $\{D_k\}$ 的线性组合，在 $\langle \phi_i | \hat{\mathbf{H}} | \phi_j \rangle$ 中，同一个 $\langle D_k | \hat{\mathbf{H}} | D_l \rangle$ 可能出现多次，要重复计算。Hamilton 矩阵元的计算是 CI 计算中最费时间的一个步骤，因此充分利用组态函数的对称性质以减少计算量是很重要的。

将 Hamilton 矩阵元按分子轨道积分展开，可得

$$\langle \phi_i | \hat{\mathbf{H}} | \phi_j \rangle = \sum_{ij} a_{ij}'' f_{ij} + \sum_{ij} \sum_{kl} b_{ijkl}'' g_{ijkl} \quad (14.3-28)$$


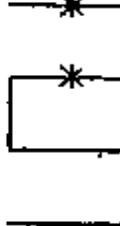

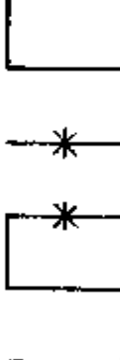


其中

$$\begin{aligned} f_{ij} &= \langle \phi_i(\mathbf{r}_1) | \hat{\mathbf{h}} | \phi_j(\mathbf{r}_1) \rangle \\ g_{ijkl} &= \left\langle \phi_i(\mathbf{r}_1) \phi_k(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \phi_j(\mathbf{r}_1) \phi_l(\mathbf{r}_2) \right\rangle \equiv (ij | kl) \end{aligned}$$

系数 a_{ij}'' , b_{ijkl}'' 称为投影约化系数 (projective reduction coefficients)，它与 ϕ_i, ϕ_j 中的轨道匹配和自旋偶合情况有关。如果轨道是正交归一的，与轨道本身无关。曾经提出过多种计算投影约化系数的方法，下面介绍用价键型自旋匹配函数时的情况。按这种类型组态函数导出的 Hamilton 矩阵元的计算公式适宜于计算机上使用。这里只谈计算方法，证明请参看文献 [22]。

设有两个价键型自旋匹配函数 Φ 和 Φ' [(14.3-19) 式]，计算 $\langle \Phi | \hat{\mathbf{H}} | \Phi' \rangle$ 的步骤如下：(1) 将 Φ 和 Φ' 中的轨道重排，使两者

表 14.3-1

价 键 函 数	$i=1$	2	3	4	5	6	7	连 接 线 图	参 数 ^a
$\Phi_B[ab][cd]$	$[a \cdots b]$	$[c \cdots d]$							$\sigma = \sigma' = 0, c = 1, J = 0$ $\Gamma = -\frac{1}{2}, Q_i = Q_{ij} = 1$ (所有 i, j)
$\Phi_B[ad][bc]$	$[d \cdots a]$	$[b \cdots c]$	$[c \cdots d]$						$q_{12} = q_{14} = q_{23} = q_{34} = 1$ $q_{13} = q_{24} = -2$ $\sigma = 1, \sigma' = 0, c = 0, J = 0$ $\Gamma = \frac{1}{2}, Q_{34} = 1, q_{34} = -1$
$\Phi_B[ab][cd]$	$[a \cdots a]$	$[b \cdots b]$	$[c \cdots c]$	$[d \cdots d]$					$\sigma = \sigma' = 0, c = 0, J = 1$ $\Gamma = \frac{\sqrt{2}}{4}, Q_i = Q_{ij} = i$ (所有 i, j)
$\Phi_B[aa][bc][d]$	$[f \cdots a]$	$[a \cdots b]$	$[c \cdots d]$						$q_{12} = 0, q_{14} = 1, q_{13} = q_{15} = -2$
$\Phi_B[ab][cd][e][f]$	$[f \cdots a]$	$[a \cdots b]$	$[c \cdots d]$	$[e \cdots e]$					$\sigma = 1, \sigma' = 0, c = 0, J = 0$ $\Gamma = -\frac{1}{4}, R = 0, Q_{34} = 1$ $q_{34} = 0$
$\Phi_B[af][gh][c][d]$	$[a \cdots a]$	$[b \cdots b]$	$[c \cdots c]$	$[d \cdots d]$					$\sigma = \sigma' = 0, c = 1, J = 2$ $\Gamma = \frac{1}{2}, Q_{23} = 1$ $q_{23} = -\frac{1}{2}$

^a 未注明的 Q 皆为零, 未注明的 R 皆为 1.

轨道排列达到最大重合,但要保持原来自旋偶合的情况(即不改变括号配对的情况),并使偶合的轨道尽可能地靠近. 设重排后 Φ 和 Φ' 中的轨道排列分别为 $\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N$ 和 $\phi'_1, \phi'_2, \dots, \phi'_N$,并有最大数目的 $\phi_i = \phi'_i$. (2) 令各个轨道与相邻近的轨道连接起来,一个轨道最多只能连接两个,一个是在同一价键函数中与它偶合的轨道(如果没有就不连接了),再一个是在另一个价键函数中的和它对应的轨道(即 $\phi_i - \phi'_i$). (3) 这种连接线可能是封闭的,构成环;也可能不封闭,构成链,链还分为奇链和偶链,视 $\phi_i - \phi'_i$ 连接线的奇偶性而定,奇链的终端分别落在两个价键函数上,而偶链的终端则落在同一价键函数上. 链的总数为 $2S$,偶链的数目总是偶数;因此单重态不可能有链, $S < 1$ 时没有偶链. 例如,下面列出五种情况下的环和链. 图中 $a \equiv \phi_a$,打上星号标记的线是 $\phi_i \neq \phi'_i$ 的地方(非重合线). (4) 可以证明^[22]: (a) 如果连接线图中有两条以上非重合线或者有两个以上偶链,则 $\langle \Phi_B | \mathbf{H} | \Phi_{B'} \rangle = 0$,否则按下式计算

$$\begin{aligned} \langle \Phi_B | \hat{\mathbf{H}} | \Phi_{B'} \rangle = & \Gamma \left\{ R \sum_i Q_i \langle \phi_i | \hat{\mathbf{h}} | \phi'_i \rangle \right. \\ & + \sum_{i < j} Q_{ij} \left[R \left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi'_i \phi'_j \right\rangle \right. \\ & \left. \left. + q_{ij} \left\langle \phi_i \phi_j \left| \frac{1}{r_{ij}} \right| \phi'_j \phi'_i \right\rangle \right] \right\} \quad (14.3-29) \end{aligned}$$

式中

$$Q_i = \begin{cases} 1 & \text{除 } i \text{ 以外, } \phi_k = \phi'_k \\ 0 & \text{其它情况} \end{cases}$$

$$Q_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{除 } i, j \text{ 以外, } \phi_k = \phi'_k \\ 0 & \text{其它情况} \end{cases}$$

$$R = \begin{cases} 1 & \text{无偶链} \\ 0 & \text{其它情况} \end{cases}$$

若 $\phi_i = \phi_j$ 和(或) $\phi'_i = \phi'_j$,则交换积分系数 q_{ij} 为零,否则按以下方式决定:若 ϕ_i 是处于图形中的偶数位置,取 $p_i = 1$,否则取

表 14.3-2 q_{ij} 的取值^a

包含 i, j 的图	$p_i p_j$	q_{ij}
在同一个环或同一个奇链	$\begin{cases} +1 \\ -1 \end{cases}$	$\begin{cases} -2 \\ +1 \end{cases}$
在不同的环或一个在环另一个在奇链	$\begin{cases} +1 \\ -1 \end{cases}$	$\begin{cases} -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{cases}$
在不同奇链	$\begin{cases} +1 \\ -1 \end{cases}$	$\begin{cases} -1 \\ 0 \end{cases}$
在不同偶链	$\begin{cases} +1 \\ -1 \end{cases}$	$\begin{cases} +1 \\ -1 \end{cases}$

^a 这是针对 $\phi_i \neq \phi_j, \phi'_i \neq \phi'_j$ 的情况 否则 q_{ij} 为零, 未标明的情况也表示 $q_{ij} = 0$.

$p_i = -1$, 然后由 i, j 所在图形的情况和 $p_i p_j$ 值按表 14.3-2 查出 q_{ij} . 系数 Γ 由下式给出

$$\Gamma = (-1)^{\sigma+\sigma'} \left(-\frac{1}{2}\right)^{\frac{N}{2}-S-c} 2^{\frac{J}{2}} \quad (14.3-30)$$

其中 σ 和 σ' 表示为把 Φ 和 Φ' 造成最大重合需要对不偶合轨道进行置换的奇偶性. c 是环的数目, J 是满足 $\phi_i = \phi_j, \phi'_i \neq \phi'_j$ 或 $\phi_i \neq \phi_j, \phi'_i = \phi'_j$ 条件的 i, j 对数.

表 14.3-1 中给出几个例子的参数, 请读者按所述规则核对是否正确. 注意在第三个例子中 $\phi_1 = \phi_2$, 故 $q_{12} = 0$, 而在四个例子中, ϕ_3, ϕ_4 在同一偶链, $q_{34} = 0$.

(14.3-29) 式提供了一种计算价键型自旋匹配函数的 Hamilton 矩阵元投影约化系数 a_{ij}^{μ} 和 b_{ijkl}^{μ} 的方法. 由于它们不依赖于轨道的具体性质(因而和选用的计算参数无关), 可以先计算出备用. 在大规模 CI 计算中, 有两个以上轨道不同的 Φ 和 Φ' 很多. 粗略地说, 对于 N 电子体系, 在包括以闭壳层组态为参考态的所有双重激发组态的 CI 计算中, 非零的 Hamilton 矩阵元只占约 $\frac{8}{N(N-2)}$,

所以在计算每个矩阵元之前应该先判断它是否为零。

例如, H_2O 分子有两个组态, 分别为

$${}^1\Phi_0 = 1a_1^2 2a_1^2 3a_1^2 1b_2^2 1b_1^2$$

$${}^1\Phi_a = 1a_1^2 2a_1^2 3a_1 1b_2 1b_1^2 4a_1 2b_2$$

$$\langle {}^1\Phi_0 | \hat{\mathbf{H}} | {}^1\Phi \rangle = ?$$

把 ${}^1\Phi_0$ 和 ${}^1\Phi_a$ 写成带括号形式并重排成最大重合的形式, 得(有两个线性独立的 ${}^1\Phi$, 这里只考虑其中的一个)

$$\begin{array}{cccccccccc} {}^1\Phi_0 [1a_1 \cdots 1a_1] [2a_1 \cdots 2a_1] [3a_1 \cdots 3a_1] [1b_2 \cdots 1b_2] [1b_1 \cdots 1b_1] \\ \vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots \quad \quad \quad \vdots \\ {}^1\Phi_a [1a_1 \cdots 1a_1] [2a_1 \cdots 2a_1] [4a_1 \quad [3a_1 \cdots 1b_2] \quad 2b_2] [1b_1 \cdots 1b_1] \\ \text{轨道编号} \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \quad 7 \quad 8 \quad 9 \quad 10 \end{array}$$

可以连四个环. $Q_i \equiv 0$, 因为对任意 i , Φ_0 和 ${}^1\Phi_a$ 中至少还有一个分子轨道不同. 故 $\sum_i Q_i \langle \phi_i | \hat{\mathbf{h}} | \phi'_i \rangle = 0$. 无偶链, 故 $R = 1$. 由

$\sigma = 0, \sigma' = 0, N = 10, S = 0, c = 4$ (有四个环), $J = 2$ (有两对不同) 得 $\Gamma = -1, Q_{58} = 1$, 其余为零. $p_5 = -1, p_8 = +1, p_5 p_8 = -1$, 由表 14.3-2 查得 $q_{58} = 1$, 因此

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | {}^1\Phi_a \rangle = & -[\langle 3a_1 1b_2 | \hat{\mathbf{g}}_{13} | 4a_1 2b_2 \rangle \\ & + \langle 3a_1 1b_2 | \hat{\mathbf{g}}_{12} | 2b_2 4a_1 \rangle] \end{aligned} \quad (14.3-31)$$

空间轨道部分也可能是对称性匹配的线性组合. 为了处理这种情况, 提出过很多方法, 但没有特别有效的通用办法. 简单的做法是把它展开, 逐项计算(每项相当于一个自旋匹配的组态函数).

8. Hamilton 矩阵的对角化

CI 计算中的 Hamilton 矩阵阶数很高 ($\sim 10^4$ 以上), 因此它的对角化不能用通常 SCF 计算中使用的效率很高的 Householder 三对角化-QL 对角化方法, 因为这种方法需将矩阵元同时存贮在高速内存区. 另一方面, CI 的 Hamilton 矩阵又是稀疏的, 一般

有 80% 以上的矩阵元为零,而且要求的本征值和本征矢只是很有限的几个,所以也没有必要用 QL 方法. 通常采用迭代解法. 在原子 Hartree-Fock 径向方程的数值解法中,我们已经碰到过这类方法. 在 CI 计算中,人们熟识的一种方法是 Nesbet 提出来的^[23].

从 (14.2-3) 式看,若 $(\mathbf{H} - \mathbf{E}\mathbf{S})\mathbf{c} = 0$ 中 \mathbf{c} 用 \mathbf{c}' (不是本征矢)代替,则上式右边将不等于零而是 \mathbf{c}' 的一个泛函 $\sigma(\mathbf{c}') = (\mathbf{H} - \mathbf{E}\mathbf{S})\mathbf{c}'$. Nesbet 的方法就是用迭代方法寻找 \mathbf{c}' ,使得 $\sigma(\mathbf{c}')$ 小于某一阈值. 具体方法如下. (14.2-3) 式可重排为

$$c_r = \sum_{i \neq r} (H_{ri} - ES_{ri})c_i / (ES_{rr} - H_{rr}) \quad (14.3-32)$$

把第 $(n-1)$ 次迭代得到的 $\{c_i\}$ 代入上式,就得到第 n 次迭代的 $\{c_i\}$. 令

$$\sigma_r^{(n)} = \sum_i (H_{ri} - ES_{ri})c_i^{(n-1)}$$

则

$$c_r^{(n)} - c_r^{(n-1)} = \Delta c_r^{(n)} = \frac{\sigma_r^{(n)}}{ES_{rr} - H_{rr}}$$

系数矢量的一个分量在计算过程中固定为 1,其余按上式变化,每次迭代要计算一次归一因子和能量. 计算步骤如下:

(1) 猜一个起始矢量 $\mathbf{c}^{(0)}$, 算出归一常数 $D^{(0)} = \sum_i c_i^{(0)} S_{ii} c_i^{(0)}$

和能量 $E^{(0)} = \sum_{ri} c_r^{(0)} H_{ri} c_i^{(0)} / D^{(0)}$

(2) 迭代,对 $r = 1, 2, \dots, N$ 求 $\Delta c_r^{(n)}$, 若 $|\Delta c_r^{(n)}|$ 大于某一阈值 Δ_{\max} , 则从 $r = 1$ 开始进行新一轮计算. 归一常数及能量的增量为

$$\Delta D^{(n)} = \Delta c_r^{(n)} \left[2 \sum_i c_i^{(n-1)} S_{ri} + \Delta c_i^{(n)} \right]$$

$$\Delta E^{(n)} = \sigma_r^{(n)} \Delta c_r^{(n)} / (D^{(n)} + \Delta D^{(n)})$$

(3) 重复步骤 (2), 直到所有增量 $|\Delta c_r|$ 都小于某一指定的阈值为止. 这一方法能量精确到二级,收敛到最低本征值是单调

的。

Shavitt 等^[24]提出另一种方法,称为最优松弛法。调节 c_r (每次一个),使每步能量降得尽可能低一些,因

$$E = \sum_{r,t} c_r H_{rt} c_t / \sum_{r,t} c_r S_{rt} c_t$$

若令 $c_r \rightarrow c_r + \alpha_r$, 则能量是 α_r 的函数。将 E 对 α_r 微分,从而求得使 E 取极小值之 α_r 。容易证明 α_r 是以下方程的解

$$a\alpha_r^2 + b\alpha_r + d = 0 \quad (14.3-33)$$

其中

$$a = \sum_r (H_{rr}S_{rr} - S_{rr}H_{rr})c_r/D$$

$$b = H_{rr} - ES_{rr}$$

$$d = \sum_r (H_{rr} - ES_{rr})c_r$$

对于 $r = 1, \dots, N$, 反复计算 α_r 及 c_r 。当所有 $\alpha_r (r = 1, \dots, N)$ 都小于某一阈值后即得收敛的结果。以上两种方法都只能求最低(或最高)本征值和本征矢。为求邻近的几个根,可以使用“根移动方法”,当求出一个最低根后,将 \mathbf{H} 矩阵修正,使得下一个待求的根变为最低根。具体可参考上面引用的文献[24]。求解 CI 久期方程还有许多其它有效的算法,例如改进的 Lanczos 方法等^[25]。

鉴于普通 CI 方法中造 Hamilton 矩阵和使之对角化的困难,有人提出通过迭代直接求 Schrödinger 方程的近似解的方法,其大意如下: 没有试用波函数 Ψ , 不满足波动方程,有余项 Φ ,

$$\hat{\mathbf{H}}\Psi = E\Psi + \Phi \quad (14.3-34)$$

问题就是要让 $\Phi \rightarrow 0$ 。为此,把波函数校正为

$$\Psi' = \Psi + \lambda\Phi \quad (14.3-35)$$

逐次迭代,选择 λ 使收敛到某个本征值和本征函数。这个方法不用造巨大的 \mathbf{H} 矩阵并使之对角化,有可能用于电子数较多的体系。

总的说来,为作好一个 CI 计算,需要根据情况,小心设计并注

意各步的细节。CI 展开式的收敛一般是很慢的，对较大体系的计算极其困难。目前它只能用于很小的体系，但 CI 方法的原理简单，结果可靠，所以用这种方法可以得到小分子体系的可靠信息，还可用于检验其它方法的可靠性以分析其中引入的假定和近似的合理性。CI 方法虽以收敛慢，效率低而闻名，但在相关能的计算中仍不失为重要的，不可缺少的基本方法之一。

9. 大小一致性问题

完全的 CI 计算是一种严格的变分计算，给出精确能量的上界，结果对于分子轨道基组的任意非奇异线性变换不变。而且计算出的能量具有正确的广延量的性质。若体系由不相互作用的子体系组成，则其总能量等于这些子体系的能量之和，通常称之为大小一致性。但是，实际上进行的都不是完全的 CI 计算，一般只包括单重激发组态和双重激发组态中的一部分。这种“截短的”CI 计算虽然仍得到精确能量的上界，却不具有大小一致性。先看一个简单的例子，设有两个孤立的二电子体系 A 和 B ，展开到二重激发，有

$$\begin{aligned}\Psi_A(1, 2) &= \hat{\mathbf{A}}_2[\tilde{\phi}_1(1)\tilde{\phi}_2(2) + \tilde{u}_{12}(1, 2)] \\ \Psi_B(1, 2) &= \hat{\mathbf{A}}_2[\tilde{\phi}_3(3)\tilde{\phi}_4(4) + \tilde{u}_{34}(3, 4)]\end{aligned}\quad (14.3-36)$$

其中 $\tilde{u}_{ij} = \sum_{a>b} c_{ij}^{ab} \tilde{\phi}_a(1)\tilde{\phi}_b(2)$ ，表示所有双重激发组态的贡献。在二体系远离，无相互作用的极限下，体系的总波函数为 Ψ_A 和 Ψ_B 的反对称化乘积

$$\begin{aligned}\Psi_{AB}(1, 2, 3, 4) &= \hat{\mathbf{A}}_4\{\tilde{\phi}_1(1)\tilde{\phi}_2(2)\tilde{\phi}_3(3)\tilde{\phi}_4(4) \\ &\quad + \tilde{\phi}_1(1)\tilde{\phi}_2(2)\tilde{u}_{34}(3, 4) + \tilde{u}_{12}(1, 2)\tilde{\phi}_3(3)\tilde{\phi}_4(4) \\ &\quad + \tilde{u}_{12}(1, 2)\tilde{u}_{34}(3, 4)\}\end{aligned}\quad (14.3-37)$$

而直接展开到二级激发，只有

$$\begin{aligned}\Psi_{AB}(1, 2, 3, 4) &= \hat{\mathbf{A}}_4\{\tilde{\phi}_1(1)\tilde{\phi}_2(2)\tilde{\phi}_3(3)\tilde{\phi}_4(4) \\ &\quad + \tilde{\phi}_1(1)\tilde{\phi}_2(2)\tilde{u}_{34}(3, 4) \\ &\quad + \tilde{u}_{12}(1, 2)\tilde{\phi}_3(3)\tilde{\phi}_4(4)\}\end{aligned}\quad (14.3-38)$$

缺少 $\tilde{u}_{12}(1, 2)\tilde{u}_{34}(3, 4)$ 项, 用这种波函数计算能量, 显然缺乏大小一致性. 从物理图象上看, 不包括二重以上激发的 CI 展开式, 相当于假定当有一对电子激发时, 另一对电子无论距离多远也禁止激发. 如果体系的这两部分分得很开, 这显然是不合理的. 相对独立部分越多, 这种不合理性越突出. 因此体系越大, CI 展开到有限级引起的误差越大, 因为独立地同时发生的多重激发的几率越大. 例如, 由两个氢分子组成的体系, 二级激发贡献的相关能占总相关能的 98.3%, 由 10 个 H_2 组成的体系, 占 86.2%, 由 25 个 H_2 组成的体系只占 70.1% 了. 对于实际的多电子体系 (例如苯), 这个问题显然也是存在的. 可以证明, 即使 CI 展开到 p 级激发 ($p < N$, N 为体系的电子数), 计算得到的相关能仍没有大小一致性.

下面分析 CI 展开到二级激发的情况. 由方程 (14.2-38) 可得 (不考虑单重激发组态, 取 $s = 0, 1$)

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \sum_{a < b} \sum_{i < j} c_{ij}^{ab} \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle &= E \\ \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \sum_{c < d} \sum_{k < l} c_{kl}^{cd} \langle \Phi_{kl}^{cd} | \hat{H} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle &= c_{ij}^{ab} E \end{aligned} \quad (14.3-39)$$

设体系为稀薄氢分子气体, 这相当于许多独立的二电子体系. 假定采取最小基组, 这样每个分子就只有一个空轨道. 于是 CI 波函数包含有 n 个双重激发组态, 各激发组态能量皆为 E_1 , 展开系数皆为 c_1 , 与基态的矩阵元皆为 H_{01} . 设取 $\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle = 0$, 则上式简化为 ($E_c = E - E_0$)

$$E_c = n c_1 H_{01} \quad (14.3-40)$$

$$H_{01} + c_1 E_1 = c_1 E_c \quad (14.3-41)$$

用 $\frac{1}{c_1} E_c$ 乘 (14.3-41) 式, 并将 (14.3-40) 式代入其中的一项, 得

$$E_c^2 - E_1 E_c - \frac{1}{c_1} H_{01} \cdot n c_1 H_{01} = 0 \quad (14.3-42)$$

解之, 得

$$E_c = \frac{E_1}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{E_1^2 + 4n|H_{01}|^2} \quad (14.3-43)$$

因为 E_1 为有限值, 当 $n \rightarrow \infty$ 时,

$$E_c = -\sqrt{n} |H_{01}| \quad (14.3-44)$$

所以 E_c 不是正比于 n 而是 \sqrt{n} , 也就是缺乏大小一致性. 如果 $n < \frac{E_1^2}{4H_{01}^2}$, 则 (14.3-44) 式可展开为

$$E_c = -\frac{nH_{01}^2}{E_1} + \frac{n^2H_{01}^4}{E_1^3} - 2\frac{n^3H_{01}^6}{E_1^5} + \dots \quad (14.3-45)$$

当 nH_{01}^2/E_1 足够小时, E_c 对于与 n 成正比的偏差表现为 n^2 项.

因此, 只考虑双重激发的 CI 方法的结果, 不能用以严格比较大小不同的分子. 例如, Ahlrichs^[26] 计算过 $2\text{BH}_3 \rightarrow \text{B}_2\text{H}_6$ 的二聚能, 用 $E(\text{B}_2\text{H}_6) - 2E(\text{BH}_3)$ 与用 $E(\text{B}_2\text{H}_6) - E(\text{BH}_3 \cdots \text{BH}_3)$ 的结果不一样 (分别为 -115kJ/mol 和 -143kJ/mol), 应当用后者才对, 因为当用两个 BH_3 计算时, 实际上考虑了两对电子的同时激发, 而在 B_2H_6 计算中只计及双重激发.

经验表明, 为了实际上能满足大小一致性的要求, CI 展开式中至少要包括到四级激发, 这是很难办到的. Davidson 等^[27]曾提出从双重激发组态贡献的相关能 ΔE_D 估计四重激发组态贡献的相关能 (ΔE_Q) 的简单公式

$$\Delta E_Q = (1 - c_{D0})^2 \Delta E_D \quad (14.3-46)$$

其中 c_{D0} 为包括全部双重激发组态的归一 CI 展开式中 SCF 项的系数 (闭壳层组态). 经验表明, 这个公式的估计值相当不错. 由于高激发组态项数极多, 要直接把它们包括在 CI 计算中是不可能的, 这类校正方法无疑是一种实际的出路.

§ 14.4 约化密度矩阵和自然轨道

1. 约化密度矩阵

由 CI 计算得出的波函数十分复杂. 它是很多组态函数的叠

加,其物理图象远没有由单组态自洽场计算得到的清晰明确,因此需要有一种办法来对它进行分析和解释. 约化密度矩阵对此是一种很好的工具. 密度矩阵是量子统计力学中广泛使用的概念,是 Von Neumann (1927) 和 Dirac (1929) 首先提出来的. 在量子力学的应用中它被简化为描述少数粒子出现几率的低级矩阵,称为约化密度矩阵(有时仍简称为密度矩阵).

设归一的反对称 N 电子函数为 $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$, 则其 N 级密度矩阵定义为 ($\{\mathbf{x}_i\}$ 为空间和自旋坐标)

$$\begin{aligned} \Gamma_{\Psi}^{(N)}(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_N | \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \\ = \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \end{aligned} \quad (14.4-1)$$

p 级约化密度矩阵为 ($d\mathbf{x}_i \equiv d\tau_i d\sigma_i$, $d\tau_i$ 和 $d\sigma_i$ 分别为空间和自旋坐标体积元)

$$\begin{aligned} \Gamma_{\Psi}^{(p)}(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_p | \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_p) \\ = \binom{N}{p} \int \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_p, \mathbf{x}_{p+1}, \dots, \mathbf{x}_N) \\ \times \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_p, \mathbf{x}_{p+1}, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_{p+1} \dots d\mathbf{x}_N \end{aligned} \quad (14.4-2)$$

特殊地,一级和二级约化密度矩阵为

$$\begin{aligned} \gamma(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_1) = N \int \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \\ \times d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \end{aligned} \quad (14.4-3)$$

$$\begin{aligned} \Gamma(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \binom{N}{2} \int \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) \\ \times \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_N \end{aligned} \quad (14.4-4)$$

为了简洁起见,下面用 $\Gamma_{\Psi}^{(p)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_p)$ 记 $\Gamma_{\Psi}^{(p)}$ 的对角元,即

$$\begin{aligned} \Gamma_{\Psi}^{(p)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_p | \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_p) \\ \equiv \Gamma_{\Psi}^{(p)}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_p) \end{aligned}$$

根据定义,容易推出约化密度矩阵的一些性质,例如:

(1) Hermite 性

$$\Gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 | \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) = \Gamma^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \quad (14.4-5)$$

(2) 对于各对指标置换的反对称性

$$\begin{aligned}\Gamma(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= \Gamma(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) \\ &= \Gamma(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1)\end{aligned}\quad (14.4-6)$$

(3) 低级密度矩阵可从高级密度矩阵导出, 例如

$$\gamma(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_1) = \frac{2}{N-1} \int \Gamma(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2 | \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \quad (14.4-7)$$

(4) 由 Ψ 的归一条件, 得出密度矩阵的迹为

$$\begin{aligned}\text{tr } \gamma(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_1) &= \int \gamma(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 = N \\ \text{tr } \Gamma(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= \int \Gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\ &= \frac{N(N-1)}{2}\end{aligned}\quad (14.4-8)$$

(5) 物理解释

$\gamma(\mathbf{x}_1) d\mathbf{r}_1$ = 在 \mathbf{r}_1 处的 $d\mathbf{r}_1$ (空间体积元) 内出现自旋为 s_1 的任何一个电子的几率(不管其它电子的位置及自旋是什么)。

$\Gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$ = 任何一个自旋为 s_1 的电子在 \mathbf{r}_1 处的 $d\mathbf{r}_1$ 内和另外任何一个自旋为 s_2 的电子在 \mathbf{r}_2 处的 $d\mathbf{r}_2$ 内出现的几率(不管其它电子的位置和自旋如何)

根据这种解释, 容易想到电子相关作用和二级密度矩阵有密切的联系。

还可以导出密度矩阵的其它性质, 例如歧点条件等, 详细的请参考文献 [8]。

约化跃迁密度矩阵是约化密度矩阵的推广

$$\begin{aligned}\Gamma_{IJ}^{(N)}(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_N | \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \\ = \Psi_I^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_N) \Psi_J(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \\ \dots\end{aligned}$$

$$\gamma_{IJ}(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_1) = N \int \Psi_I^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_N) \Psi_J(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N$$

$$\Gamma_{IJ}(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$$

$$= \binom{N}{2} \int \psi_i^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_N) \psi_j(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_3 \cdots d\mathbf{x}_N \quad (14.4-9)$$

利用约化密度矩阵，可以将物理量的期望值表示成简洁的形式。任何物理量算符对于电子交换必须是对称的，故总可以表示为

$$\hat{Q} = \hat{Q}_0 + \sum_i \hat{Q}_i + \frac{1}{2!} \sum_{i \neq j} \hat{Q}_{ij} + \frac{1}{3!} \sum_{i \neq j \neq k} \hat{Q}_{ijk} + \dots \quad (14.4-10)$$

其期望值为

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{Q} | \Psi \rangle &= \int \Psi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) \hat{Q} \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \\ &= \int \hat{Q} \Gamma^{(N)}(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \dots, \mathbf{x}'_N | \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \cdots d\mathbf{x}_N \end{aligned} \quad (14.4-11)$$

上式表示 \hat{Q} 只作用在不带撇的坐标上，而当 \hat{Q} 作用之后积分时，令 $\mathbf{x}'_1 = \mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}'_N = \mathbf{x}_N$ 等。这样，即使 \hat{Q} 中有微分算符，上式也成立。下面遵循这一规则而不另行标出。将 (14.4-10) 式代入，得

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{Q} | \Psi \rangle &= Q_0 + \int \hat{Q}_1 \gamma(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \\ &\quad + \int \hat{Q}_{12} \Gamma(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\ &\quad + \int \hat{Q}_{123} \Gamma^{(3)}(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}'_3 | \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 + \dots \\ &= Q_0 + \text{Tr}[\hat{Q}_1 \gamma(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_1)] \\ &\quad + \text{Tr}[\hat{Q}_{12} \Gamma(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)] \\ &\quad + \text{Tr}[\hat{Q}_{123} \Gamma^{(3)}(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}'_3 | \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3)] \\ &\quad + \dots \end{aligned} \quad (14.4-12)$$

同样，对于非对角元

$$\begin{aligned}
\langle \Psi_I | \hat{Q} | \Psi_J \rangle &= S_{IJ} Q_0 + \int \hat{Q}_1 \gamma_{IJ}(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \\
&\quad + \int \hat{Q}_{12} \Gamma_{IJ}(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\
&\quad + \dots
\end{aligned} \tag{14.4-13}$$

其中 $S_{IJ} = \frac{1}{N} \int \gamma_{IJ}(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1$, 为 Ψ_I 与 Ψ_J 的重叠积分.

实际上大多数物理量只包含到第三项. 例如, 分子体系的 Hamilton 算符为

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \\
&\quad + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}}
\end{aligned} \tag{14.4-14}$$

代入 (14.4-13) 式, 得

$$\begin{aligned}
E &= \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \int \left(-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) \gamma(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \\
&\quad + \int \frac{1}{r_{12}} \Gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2 | \mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \\
&= \sum_{A < B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \int \hat{h}_1 \gamma(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \\
&\quad + \int \hat{g}_{12} \Gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2
\end{aligned} \tag{15.4-15}$$

由此可见, 体系的性质完全由它的二级密度矩阵决定, 或者说只取决于两个函数 $\gamma(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_1)$ 和 $\Gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$, 每个只是两组坐标的函数. 这比用涉及 $N(N > 2)$ 组变量的波函数来表示要简单得多. 这说明 N 电子波函数所包含的信息中大量是多余的, 这一点很重要, 因为当 N 很大时, N 电子波函数非常复杂, 记录(存贮)和使用都很困难, 而用约化密度矩阵来描述就解决了这个困难, 不管 N 多大, 它也只用两个各包含两组坐标变量的函数. 早就有人想绕过波函数, 直接用密度矩阵进行多电子体系的理论计算. Dirac^[28] 首先提出, 完全可以根据一级密度矩阵得到 Hartree-Fock 理论的结果. McWeeny 具体提出了用一级密度矩阵处理自洽场问题的方法(参看

文献[7], p.114). 还有人设想, 可以根据(14.4-15)式, 通过变分法直接求近似的 $\gamma(\mathbf{x}'_1|\mathbf{x}_1)$ 和 $\Gamma(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$, 这多么简单! 可惜至今这种尝试未获得成功, 在原子和分子理论中还很少实际应用. 因为这两个函数不是彼此独立的, 它们必须要能从一个 N 电子波函数导出 (这就是所谓的 N -可表示性条件, 参考文献[29]), 按(14.4-15)式变分求得的 E 值才具有能量上界的性质. 换句话说, 变分方程必须满足比较复杂的边界条件. N -可表示性的充分和必要条件的研究在大力进行中, 是约化密度矩阵理论的中心问题之一, 也是量子化学中一个受到重视的研究课题 (可参考文献[30]).

由于它的简洁性, 约化密度矩阵为波函数的分析提供一种有力的工具. 例如, 把由不同计算方法得出的形式上很不同的复杂波函数, 简化到相同的基础上来进行比较. 它也简化了从复杂波函数求分子性质的计算.

2. CI 波函数的密度矩阵

设行列式函数 Φ_K 和 Φ_L 分别为

$$\begin{aligned}\Phi_K &= |\tilde{\phi}_1(\mathbf{x}_1)\tilde{\phi}_2(\mathbf{x}_2)\cdots\tilde{\phi}_k(\mathbf{x}_k)\cdots\tilde{\phi}_N(\mathbf{x}_N)| \\ \Phi_L &= |\tilde{\phi}_1(\mathbf{x}_1)\tilde{\phi}_2(\mathbf{x}_2)\cdots\tilde{\phi}_l(\mathbf{x}_l)\cdots\tilde{\phi}_N(\mathbf{x}_N)| \quad (14.4-16)\end{aligned}$$

这里 $\{\tilde{\phi}_k\}$ 和 $\{\tilde{\phi}_l\}$ 属于一组完全的线性独立的自旋轨道, 不一定正交归一. 按照约化跃迁密度矩阵的定义, 得

$$\begin{aligned}\gamma_{KL}(\mathbf{x}'_1|\mathbf{x}_1) &= \sum_{k=1}^N \sum_{l=1}^N \tilde{\phi}_k^*(\mathbf{x}'_1)\tilde{\phi}_l(\mathbf{x}_1)S_{KL}(\tilde{\phi}_k|\tilde{\phi}_l) \quad (14.4-17) \\ \Gamma_{KL}(\mathbf{x}'_1\mathbf{x}'_2|\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2) &= \frac{1}{2} \sum_{j < k}^N \sum_{l < m}^N \begin{vmatrix} \tilde{\phi}_j^*(\mathbf{x}'_1) & \tilde{\phi}_k^*(\mathbf{x}'_1) \\ \tilde{\phi}_j^*(\mathbf{x}'_2) & \tilde{\phi}_k^*(\mathbf{x}'_2) \end{vmatrix} \\ &\quad \times \begin{vmatrix} \tilde{\phi}_l(\mathbf{x}_1) & \tilde{\phi}_m(\mathbf{x}_1) \\ \tilde{\phi}_l(\mathbf{x}_2) & \tilde{\phi}_m(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix} S_{KL}(\tilde{\phi}_j\tilde{\phi}_k|\tilde{\phi}_l\tilde{\phi}_m) \\ &\quad (14.4-18)\end{aligned}$$

其中 $S_{KL}(\tilde{\phi}_k|\tilde{\phi}_l)$ 和 $S_{KL}(\tilde{\phi}_j\tilde{\phi}_k|\tilde{\phi}_l\tilde{\phi}_m)$ 分别是重叠矩阵 \mathbf{S}_{KL} 的行列

式的一阶和二阶代数余子式(参见上册 § 1.4-1)

$$\mathbf{S}_{KL} \equiv \begin{bmatrix} \langle \tilde{\phi}_1 | \tilde{\phi}_1 \rangle & \langle \tilde{\phi}_1 | \tilde{\phi}_2 \rangle & \cdots & \langle \tilde{\phi}_1 | \tilde{\phi}_N \rangle \\ \langle \tilde{\phi}_2 | \tilde{\phi}_1 \rangle & \langle \tilde{\phi}_2 | \tilde{\phi}_2 \rangle & \cdots & \langle \tilde{\phi}_2 | \tilde{\phi}_N \rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle \tilde{\phi}_N | \tilde{\phi}_1 \rangle & \langle \tilde{\phi}_N | \tilde{\phi}_2 \rangle & \cdots & \langle \tilde{\phi}_N | \tilde{\phi}_N \rangle \end{bmatrix} \quad (14.4-19)$$

其中 $\langle \tilde{\phi}_k | \tilde{\phi}_l \rangle \equiv \int \tilde{\phi}_k^*(\mathbf{x}) \tilde{\phi}_l(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$. 利用行列式的性质

$$\begin{aligned} S_{KL}(\tilde{\phi}_j \tilde{\phi}_k | \tilde{\phi}_l \tilde{\phi}_m) &= -S_{KL}(\tilde{\phi}_k \tilde{\phi}_j | \tilde{\phi}_l \tilde{\phi}_m) \\ &= -S_{KL}(\tilde{\phi}_j \tilde{\phi}_k | \tilde{\phi}_m \tilde{\phi}_l) \end{aligned} \quad (14.4-20)$$

(14.4-18) 式可以变为

$$\begin{aligned} \Gamma_{KL}(\mathbf{x}'_1 \mathbf{x}'_2 | \mathbf{x}_1 \mathbf{x}_2) &= \frac{1}{2} \sum_j^N \sum_k^N \sum_l^N \sum_m^N \tilde{\phi}_j^*(\mathbf{x}'_1) \tilde{\phi}_k^*(\mathbf{x}'_2) \tilde{\phi}_l(\mathbf{x}_1) \tilde{\phi}_m(\mathbf{x}_2) \\ &\quad \times S_{KL}(\tilde{\phi}_j \tilde{\phi}_k | \tilde{\phi}_l \tilde{\phi}_m) \end{aligned} \quad (14.4-21)$$

于是, CI 波函数 $\Psi = \sum_K \Phi_K c_K = \sum_L \Phi_L c_L$ 的一级密度矩阵为

$$\begin{aligned} \gamma(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_1) &= \sum_K^{(k)} \sum_L^{(l)} c_K^* \gamma_{KL}(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_1) c_L \\ &= \sum_K^{(k)} \sum_L^{(l)} c_K^* c_L \sum_k \sum_l \tilde{\phi}_k^*(\mathbf{x}'_1) \tilde{\phi}_l(\mathbf{x}_1) S_{KL}(\tilde{\phi}_k | \tilde{\phi}_l) \\ &= \sum_k \sum_l \tilde{\phi}_k^*(\mathbf{x}'_1) \tilde{\phi}_l(\mathbf{x}_1) \sum_K^{(k)} \sum_L^{(l)} c_K^* S_{KL}(\tilde{\phi}_k | \tilde{\phi}_l) c_L \end{aligned} \quad (14.4-22)$$

其中 $\sum_K^{(k)}$ 表示对 K 求和遍及所有包含 $\tilde{\phi}_k$ 轨道的行列式波函数, 余类推. 若令

$$\gamma_{lk} = \sum_K^{(k)} \sum_L^{(l)} c_K^* S_{KL}(\tilde{\phi}_k | \tilde{\phi}_l) c_L \quad (14.4-23)$$

则 (14.4-22) 式变为

$$\gamma(\mathbf{x}'_1 | \mathbf{x}_1) = \sum_k \sum_l \tilde{\phi}_k^*(\mathbf{x}'_1) \tilde{\phi}_l(\mathbf{x}_1) \gamma_{lk} \quad (14.4-24)$$

由此可见, 当基组 $\{\cdots, \tilde{\phi}_k, \cdots, \tilde{\phi}_l, \cdots\}$ 确定以后, $\gamma(\mathbf{x}'_1|\mathbf{x}_1)$ 由 $\{\gamma_{lk}\}$ 唯一地确定. 故 $\{\gamma_{lk}\}$ 也称为一级密度矩阵. 实际上, $[\gamma_{lk}]$ 才真正是普通意义下的矩阵, $\gamma(\mathbf{x}'_1|\mathbf{x}_1)$ 是一种广义的矩阵, 它的“下标” $\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_1$ 是连续变化的, 例如, 其求对角和的运算是进行积分

$$\text{tr } \gamma(\mathbf{x}'_1|\mathbf{x}_1) \equiv \int \gamma(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \quad (14.4-25)$$

我们可以定义一个一级密度算符 $\hat{\gamma}$, 它是以密度矩阵 $\gamma(\mathbf{x}'_1|\mathbf{x}_1)$ 为核的一个积分算符, 当它作用在函数 $\tilde{\phi}(\mathbf{x}_1)$ 上时得出的新函数 $\tilde{\phi}'(\mathbf{x}_1)$ 为

$$\tilde{\phi}'(\mathbf{x}_1) = \hat{\gamma}\tilde{\phi}(\mathbf{x}_1) = \int \gamma(\mathbf{x}'_1|\mathbf{x}_1)\tilde{\phi}(\mathbf{x}'_1)d\mathbf{x}'_1 \quad (14.4-26)$$

亦即把被作用函数的变量改为 \mathbf{x}'_1 , 乘上积分核 $\gamma(\mathbf{x}'_1|\mathbf{x}_1)$ 后对 \mathbf{x}'_1 积分, 得到 \mathbf{x}_1 的一个新函数. 显然 $\hat{\gamma}$ 是一个线性算符. 积分的核 $\gamma(\mathbf{x}'_1|\mathbf{x}_1)$ 是它的一个(特殊的)表示, 它的行、列指标是连续的. 若取 $\{\cdots, \tilde{\phi}_k, \cdots, \tilde{\phi}_l, \cdots\}$ 为基组, 则 $\gamma \equiv [\gamma_{lk}]$ 就是它的一个表示. $\hat{\gamma}$ 在其中的矩阵元为

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\phi}_k | \hat{\gamma} | \tilde{\phi}_l \rangle &= \int \tilde{\phi}_k^*(\mathbf{x}_1) \gamma(\mathbf{x}'_1|\mathbf{x}_1) \tilde{\phi}_l(\mathbf{x}'_1) d\mathbf{x}'_1 d\mathbf{x}_1 \\ &= \int \tilde{\phi}_k^*(\mathbf{x}_1) \left[\sum_{l', k'} \gamma_{l'k'} \tilde{\phi}_{l'}(\mathbf{x}_1) \tilde{\phi}_{k'}^*(\mathbf{x}'_1) \right] \tilde{\phi}_l(\mathbf{x}'_1) d\mathbf{x}'_1 d\mathbf{x}_1 \\ &= \sum_{l', k'} \langle \tilde{\phi}_k | \tilde{\phi}_{l'} \rangle \gamma_{l'k'} \langle \tilde{\phi}_{k'} | \tilde{\phi}_l \rangle = (\mathbf{S}\gamma\mathbf{S})_{kl} \end{aligned}$$

式中 \mathbf{S} 为基组的重叠矩阵. 由此得

$$\gamma_{lk} = \sum_{l', k'} (\mathbf{S}^{-1})_{lk'} \langle \tilde{\phi}_{k'} | \hat{\gamma} | \tilde{\phi}_{l'} \rangle (\mathbf{S}^{-1})_{l'k} \quad (14.4-27)$$

类似地有

$$\begin{aligned} \Gamma(\mathbf{x}'_1\mathbf{x}'_2|\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2) &= \sum_{kk'} \sum_{ll'} \tilde{\phi}_k^*(\mathbf{x}'_1) \tilde{\phi}_{k'}^*(\mathbf{x}'_2) \tilde{\phi}_l(\mathbf{x}_1) \\ &\quad \times \tilde{\phi}_{l'}(\mathbf{x}_2) \Gamma_{ll', kk'} \end{aligned} \quad (14.4-28)$$

$$\Gamma_{ll', kk'} = \frac{1}{2!} \sum_{\mathbf{K}}^{(kk')} \sum_L^{(ll')} c_K^* S_{KL} (\tilde{\phi}_k \tilde{\phi}_{k'} | \tilde{\phi}_l \tilde{\phi}_{l'}) c_L \quad (14.4-29)$$

$\Gamma_{ll',kk'}$ 称为二级密度矩阵, $\sum_K^{(\kappa\kappa')}$ 表示对 K 的求和遍及包括 $\tilde{\phi}_k, \tilde{\phi}_{k'}$ 轨道的 Φ_K . 和上面类似, 我们也可以把它看成一个二级密度算符的以 $\{\tilde{\phi}_k\tilde{\phi}_l\}$ 为基的表示. 容易证明, 如果采用正交归一基组, 则

$$S_{KL}(\tilde{\phi}_k|\tilde{\phi}_l) = \Delta_k \delta_{kl}$$

$$\Delta_k = \begin{cases} 1 & \text{抽去 } \tilde{\phi}_k \text{ 和 } \tilde{\phi}_l \text{ 以后, } \Phi_K \text{ 和 } \Phi_L \text{ 之间没有不同轨道} \\ 0 & \text{其它情况} \end{cases} \quad (14.4-30)$$

$$S_{KL}(\tilde{\phi}_k\tilde{\phi}_{k'}|\tilde{\phi}_l\tilde{\phi}_{l'}) = \Delta_{kl}\delta_{kk'}\delta_{ll'}$$

$$\Delta_{kl} = \begin{cases} 1 & \text{抽去 } \tilde{\phi}_k, \tilde{\phi}_{k'} \text{ 和 } \tilde{\phi}_l, \tilde{\phi}_{l'} \text{ 以后, } \Phi_K \text{ 和 } \Phi_L \\ & \text{之间没有不同轨道} \\ 0 & \text{其它情况} \end{cases} \quad (14.4-31)$$

式中 $\delta_{ij} = (-1)^{i+j}$. 所以使用正交基组, 密度矩阵的表示式可以大大简化.

$[\gamma_{lk}]$ 和 $[\Gamma_{ll',kk'}]$ 也具有与 $\gamma(\mathbf{x}_1|\mathbf{x}_1)$ 和 $\Gamma(\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2|\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2)$ 类似的一些性质, 例如:

(1) Hermite 性

$$\gamma_{kl} = \gamma_{lk}^*$$

$$\Gamma_{kk',ll'} = \Gamma_{ll',kk'}^*$$

(2) 对指标置换的反对称性

$$\Gamma_{l'l, kk'} = -\Gamma_{ll', kk'} = \Gamma_{ll', k'k} = \dots$$

(3) 可以由高级密度矩阵推导低级密度矩阵

$$\gamma_{lk} = \frac{2}{N-1} \sum_{k'} \sum_{l'} \langle \tilde{\phi}_k | \tilde{\phi}_l \rangle \Gamma_{ll', kk'}$$

(4) 归一条件

$$\sum_k \sum_l \langle \tilde{\phi}_k | \tilde{\phi}_l \rangle \gamma_{lk} = N$$

$$\sum_k \sum_{k'} \sum_l \sum_{l'} \langle \tilde{\phi}_k | \tilde{\phi}_l \rangle \langle \tilde{\phi}_{k'} | \tilde{\phi}_{l'} \rangle \Gamma_{ll', kk'} = \binom{N}{2}$$

(5) 密度投影算符

由单行列式波函数得来的一级密度矩阵 (Fock-Dirac 密度矩阵) 具有特殊的性质. 若 $\{\tilde{\phi}_i\}$ 为一组完全的正交归一自旋轨道,

其中有 N 个占据自旋轨道, 则单行列式波函数的一级密度算符 $\hat{\gamma}_F$ 的核为

$$\hat{\gamma}_F(\mathbf{x}'_1|\mathbf{x}_1) = \sum_r \tilde{\phi}_r(\mathbf{x}_1)\tilde{\phi}_r^*(\mathbf{x}'_1) \quad (14.4-32)$$

设有任意函数 $\tilde{\phi}(\mathbf{x}_1)$, 它在 $\{\tilde{\phi}_r\}$ 中的展开式为

$$\tilde{\phi}(\mathbf{x}_1) = \sum_r c_r \tilde{\phi}_r(\mathbf{x}_1) \quad (14.4-33)$$

用 $\hat{\gamma}_F$ 作用, 得

$$\hat{\gamma}_F \tilde{\phi}(\mathbf{x}_1) = \sum_r c_r \tilde{\phi}_r(\mathbf{x}_1) \quad (14.4-34)$$

所以 $\hat{\gamma}_F$ 消除 $\tilde{\phi}(\mathbf{x}_1)$ 中的所有成分, 除 $\hat{\gamma}_F(\mathbf{x}'_1|\mathbf{x}_1)$ 中包含的占据轨道成分以外; 也就是说, 它把 $\tilde{\phi}(\mathbf{x}_1)$ 投影到由占据的自旋轨道张成的子空间中来. 如果占据轨道只有一个, 则

$$\hat{\gamma}_F(\mathbf{x}'_1|\mathbf{x}_1) = \tilde{\phi}_r(\mathbf{x}_1)\tilde{\phi}_r^*(\mathbf{x}'_1) \quad (14.4-35)$$

它作用在任意函数上, 就把任意函数的 $\tilde{\phi}_r$ 成分投影出来

$$\begin{aligned} \hat{\gamma}_F \tilde{\phi}(\mathbf{x}_1) &= \int \tilde{\phi}_r(\mathbf{x}_1)\tilde{\phi}_r^*(\mathbf{x}'_1)\tilde{\phi}(\mathbf{x}'_1)d\mathbf{x}'_1 \\ &= \tilde{\phi}_r(\mathbf{x}_1) \int \tilde{\phi}_r^*(\mathbf{x}'_1)\tilde{\phi}(\mathbf{x}'_1)d\mathbf{x}'_1 \end{aligned} \quad (14.4-36)$$

所以 $\hat{\gamma}_F$ 是一种投影算符, 通常把它写成 $\hat{\gamma}_F = \sum_{r \in A} |\tilde{\phi}_r\rangle\langle\tilde{\phi}_r|$. 这样, 当它作用在任意函数上时, 形式上很简洁

$$\hat{\gamma}_F|\tilde{\phi}\rangle = \sum_r |\tilde{\phi}_r\rangle\langle\tilde{\phi}_r|\tilde{\phi}\rangle \quad (14.4-37)$$

容易证明, $\hat{\gamma}_F$ 具有一般投影算符的等幂性

$$\hat{\gamma}_F^2 = \hat{\gamma}_F$$

互斥性

$$\hat{\gamma}_F \hat{\gamma}'_F = \hat{\gamma}'_F \hat{\gamma}_F = 0 \quad (\hat{\gamma}'_F = 1 - \hat{\gamma}_F)$$

和完备性

$$\hat{\gamma}_F + \hat{\gamma}'_F = 1$$

后一式称为 1 的分解。这些性质是与基的选择无关的。以上讨论，不难推广到非正交基的情况。

(6) 物理解释

类似于 Mulliken 在 LCAO 近似中作的布居数分析，对 CI 波函数也可以利用密度矩阵作在分子轨道上的布居数分析。

(a) 在 $\tilde{\phi}_k$ 自旋轨道上的净布居为

$$n(k) = \langle \tilde{\phi}_k | \tilde{\phi}_k \rangle \gamma_{kk}$$

(b) 在自旋轨道对 $(\tilde{\phi}_k, \tilde{\phi}_l)$ 上的重叠布居为

$$n(kl) = 2\langle \tilde{\phi}_k | \tilde{\phi}_l \rangle \gamma_{lk}$$

(c) 在自旋轨道 $\tilde{\phi}_k$ 上的总布居为

$$N(k) = n(k) + \frac{1}{2} \sum_{l \neq k} n(k, l)$$

(d) 总电子数为 N

$$\sum_k N(k) = \sum_k n(k) + \sum_{k < l} n(k, l) = N$$

体系的各种物理性质很容易用密度矩阵表达出来

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle &= Q_0 + \sum_k \sum_l \langle \tilde{\phi}_k | \hat{O}_1 | \tilde{\phi}_l \rangle \gamma_{lk} \\ &\quad + \sum_{kk'} \sum_{ll'} \langle \tilde{\phi}_k \tilde{\phi}_l | \hat{O}_{12} | \tilde{\phi}_{k'} \tilde{\phi}_{l'} \rangle \Gamma_{ll', kk'} + \dots \\ &= Q_0 + \text{tr } \mathbf{Q}_1 \boldsymbol{\gamma} + \text{tr } \mathbf{Q}_{12} \boldsymbol{\Gamma} + \dots \end{aligned} \quad (14.4-38)$$

例如，对于电子总能量

$$E = \text{tr } \mathbf{h} \boldsymbol{\gamma} + \text{tr } \mathbf{G} \boldsymbol{\Gamma} \quad (14.4-39)$$

其中

$$\begin{aligned} h_{kl} &= \int \tilde{\phi}_k^*(\mathbf{x}_1) \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{1a}} \right] \tilde{\phi}_l(\mathbf{x}_1) d\mathbf{x}_1 \\ G_{kk', ll'} &= \int \tilde{\phi}_l^*(\mathbf{x}_1) \tilde{\phi}_{k'}^*(\mathbf{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \tilde{\phi}_l(\mathbf{x}_1) \tilde{\phi}_{l'}(\mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_1 d\mathbf{x}_2 \end{aligned} \quad (14.4-40)$$

两点说明：

(1) 以上密度矩阵是对自旋轨道定义的。若对自旋求和，则得到按空间轨道定义的密度矩阵

$$\begin{aligned}
\rho(\mathbf{r}'_1|\mathbf{r}_1) &\equiv \sum_{\sigma} \gamma(\mathbf{x}'_1|\mathbf{x}_1) = \sum_{\sigma} \gamma(\mathbf{r}'_1\sigma|\mathbf{r}_1\sigma) \\
&= \sum_k \sum_l \phi_k^*(\mathbf{r}'_1)\phi_l(\mathbf{r}_1)\rho_{lk} \\
\rho_{lk} &= \sum_{\sigma} \gamma_{lk}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
P(\mathbf{r}'_1\mathbf{r}'_2|\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) &\equiv \sum_{\sigma_1\sigma_2} \Gamma(\mathbf{x}'_1\mathbf{x}'_2|\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2) \\
&= \sum_{\sigma_1\sigma_2} \Gamma(\mathbf{r}'_1\sigma_1, \mathbf{r}'_2\sigma_2|\mathbf{r}_1\sigma_1, \mathbf{r}_2\sigma_2) \\
&= \sum_{kk'} \sum_{ll'} \phi_k^*(\mathbf{r}'_1)\phi_{k'}^*(\mathbf{r}'_2)\phi_l(\mathbf{r}_1)\phi_{l'}(\mathbf{r}_2)P_{ll',kk'} \\
P_{ll',kk'} &= \sum_{\sigma_1} \sum_{\sigma_2} \Gamma_{ll',kk'}
\end{aligned}$$

(2) 在计算体系的各种物理量时, 使用按基函数定义的密度矩阵是方便的. 容易求得密度矩阵从以分子轨道定义到以基函数定义的变换公式. 设基组为 $\{\chi_p\}$

$$\phi_i = \sum_p \chi_p u_{pi} \quad (14.4-41)$$

则

$$\bar{\rho}_{pq} = \sum_{lk} u_{qk}^* u_{pk} \rho_{lk} \quad (14.4-42)$$

$$\bar{P}_{pp',qq'} = \sum_{ll'} \sum_{kk'} u_{qk}^* u_{q'k'}^* P_{ll',kk'} u_{pl} u_{p'l'} \quad (14.4-43)$$

用按原子轨道定义的 $\bar{\rho}_{pq}$ 代替 ρ_{lk} 作布居分析, 就是 Mulliken 布居分析. 体系性质用按原子轨道定义的密度矩阵表示出来以后, 可以把物理量分成各原子的贡献. 例如, 分子偶极矩可分解为

$$\begin{aligned}
\mu &= \mu_f + \sum_k \sum_l \langle \chi_k | \hat{\mu} | \chi_l \rangle \bar{\rho}_{lk} \\
&= \mu_f + \sum_a \left[\sum_k \sum_l \langle \chi_k | \hat{\mu} | \chi_l \rangle \bar{\rho}_{lk} \right]
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{b \neq a} \sum_l \left[\sum_k \sum_l \langle \chi_k | \hat{\mu} | \chi_l \rangle \bar{\rho}_{lk} \right] \\
& = \mu_f + \sum_a \mu_a + \sum_{a < b} \mu_{ab} \quad (14.4-44)
\end{aligned}$$

其中 μ_f 是由分子中原子核电荷和几何位置决定的偶极矩,

$$\mu_a = \sum_k^a \sum_l^a \langle \chi_k | \hat{\mu} | \chi_l \rangle \bar{\rho}_{lk}$$

是由原子 a 上的净电子电荷产生的偶极矩,

$$\mu_{ab} = 2 \left(\sum_k^a \sum_l^b \langle \chi_k | \hat{\mu} | \chi_l \rangle \bar{\rho}_{lk} \right)$$

是由原子 a 和原子 b 的重叠电荷产生的共价偶极矩. 总能量也可以作类似的划分.

3. 自然轨道

上面已经说过选择不同形式的分子轨道, CI 展开的收敛速度也不同. 能否找出使 CI 展开收敛最快的分子轨道形式? 下面我们将看到, 所谓自然轨道就具有这种好的性质.

假定我们已经进行了 CI 计算, 得出精确波函数,

$$\Psi = \sum_K c_K \Phi_K,$$

由它可以做出一级密度矩阵(假定分子自旋轨道 $\{\tilde{\phi}_i\}$ 为正交归一集合)

$$\begin{aligned}
\gamma(\mathbf{x}' | \mathbf{x}) &= \sum_k \sum_l \tilde{\phi}_k^*(\mathbf{x}') \tilde{\phi}_l(\mathbf{x}) \gamma_{lk} \\
\gamma_{lk} &= \sum_K^{(k)} \sum_L^{(l)} c_K^* S_{KL}(\tilde{\phi}_k | \tilde{\phi}_l) c_L \quad (14.4-45)
\end{aligned}$$

但密度矩阵 $[\gamma_{lk}]$ 不是对角化的. 如果我们对分子自旋轨道做酉变换, 令

$$\tilde{\lambda} = [\tilde{\lambda}_1, \tilde{\lambda}_2, \tilde{\lambda}_3, \dots]$$

$$\begin{aligned}\tilde{\phi} &= [\tilde{\phi}_1, \tilde{\phi}_2, \tilde{\phi}_3, \dots] \\ \tilde{\lambda} &= \phi u \quad u u^\dagger = I\end{aligned}\quad (14.4-46)$$

自然 $\gamma(\mathbf{x}'|\mathbf{x})$ 是保持不变的, 但 $[\gamma_{ik}]$ 却改变. 由于 $[\gamma_{ik}]$ 是 Hermite 矩阵, 故可选择 λ 使之对角化, 并使本征值按降序排列

$$\begin{aligned}\gamma(\mathbf{x}'|\mathbf{x}) &= \sum_k \lambda_k^*(\mathbf{x}') \lambda_k(\mathbf{x}) \left[\sum_{ij} u_{ik}^* \gamma_{ij} u_{jk} \right] \\ &= \sum_k \lambda_k^*(\mathbf{x}') \lambda_k(\mathbf{x}) n_k \\ n_k &= \sum_{ij} u_{ik}^* \gamma_{ij} u_{jk}\end{aligned}\quad (14.4-47)$$

本征值 n_k 称为 λ_k 轨道的占据数, 标志该轨道的重要程度. 根据波函数的正交归一条件和密度矩阵的定义, 容易证明

$$\begin{aligned}\sum_K |c_K|^2 &= 1 \\ 1 \geq \gamma_{kk} &= \sum_K^{(k)} |c_K|^2 \geq 0 \\ \sum_k \gamma_{kk} &= N \\ 1 \geq n_1 \geq n_2 \cdots \geq 0 \\ \sum_k n_k &= N\end{aligned}\quad (14.4-48)$$

Löwdin 把满足 (14.4-47) 式的函数称为自然自旋轨道 (NSO). 实际上自然自旋轨道就是一级密度算符 $\hat{\gamma}$ 的本征函数, 占据数即为其本征值. 类似地, 把使密度矩阵 $\rho(\mathbf{r}_1|\mathbf{r}_1')$ 对角化的函数称为自然轨道 (NO)^[31]. 我们知道, Hermite 矩阵有以下性质: 对于任何正交归一基组, 它的最大本征值是所有对角元的上界; 它的前 P 个最大本征值之和是任何 P 个对角元之和的上界 (证明见习题 16). 因此

$$\begin{aligned}n_1 &\geq \gamma_{kk} \\ \sum_{k=1}^P n_k &\geq \sum_{k=1}^P \gamma_{kk}\end{aligned}\quad (14.4-50)$$

这是自然自旋轨道不同于其它轨道的特点，现在问题是用自然自旋轨道作 CI 展开，收敛速度是否比用其它形式的分子轨道快呢？

先看二电子体系的情况，任何二电子反对称波函数总可以表示成由完全的正交归一自旋轨道集合构成的 2×2 Slater 行列式的线性组合

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \sum_{i,j}^N c_{ij} |\phi_i \alpha \phi_j \beta| \quad (\text{设 } S_z = 0) \quad (14.4-51)$$

这是一个双重求和，有 N^2 项，其一级密度矩阵为

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}'_1 | \mathbf{r}_1) &= \sum_{\sigma_1} \int \Psi^*(\mathbf{x}'_1, \mathbf{x}_2) \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) d\mathbf{x}_2 \\ &= \sum_{\sigma_1} \sum_{i,j}^N \sum_{k,l}^N c_{ij} c_{kl}^* \int |\phi_i \alpha \phi_j \beta| |\phi_k^* \alpha \phi_l^* \beta| d\mathbf{x}_2 \\ &= \sum_i \sum_k (\mathbf{c} \mathbf{c}^H)_{ik}^{\alpha} \phi_i \phi_k^* + \sum_j \sum_l (\mathbf{c} \mathbf{c}^H)_{jl}^{\beta} \phi_j \phi_l^* \\ &= \sum_i \sum_k \gamma_{ik}^{\alpha} \phi_i \phi_k^* + \sum_j \sum_l \gamma_{jl}^{\beta} \phi_j \phi_l^* \quad (14.4-52) \end{aligned}$$

它一般不是对角化的，为了缩减 (14.4-51) 式中求和的项数，可以定义一组对应轨道

$$\phi'_i \beta = \sum_j c_{ij} \phi_j \beta \quad (14.4-53)$$

注意行列式乘以常数的规则，可得

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \sum_i |\phi_i \alpha \phi'_i \beta| \quad (14.4-54)$$

这样就缩短为单重求和，即只有 N 项了，但是， $\{\phi'_i\}$ 不满足正交归一条件

$$\langle \phi'_k | \phi'_i \rangle = \sum_l c_{il} c_{kl}^* = (\mathbf{c} \mathbf{c}^H)_{ik} \quad (14.4-55)$$

设进行酉变换

$$\bar{\phi}_i = \sum_k u_{ik}^* \phi_k \quad (14.4-56)$$

使得密度矩阵 $(\mathbf{c}\mathbf{c}^H)$ 对角化并令本征值按从大到小的顺序排列, 即令

$$\begin{aligned} (\mathbf{u}\mathbf{c}\mathbf{c}^H\mathbf{u}^H)_{ij} &= n_i\delta_{ij} = d_i^2\delta_{ij} \\ n_i &\geq n_k \quad (i > k) \end{aligned} \quad (14.4-57)$$

并定义对应轨道

$$\begin{aligned} \bar{\phi}'_i &= \sum_j \frac{1}{d_i} (\mathbf{u}\mathbf{c}\mathbf{u}^H)_{ij} \bar{\phi}_j \\ &= \sum_l \frac{1}{d_i} (\mathbf{u}\mathbf{c})_{il} \phi_l \end{aligned} \quad (14.4-58)$$

则 $\{\bar{\phi}'_i\}$ 是正交归一的,

$$\begin{aligned} \langle \bar{\phi}'_k | \bar{\phi}'_i \rangle &= \left\langle \sum_l \frac{1}{d_k} (\mathbf{u}\mathbf{c})_{kl} \phi_l \middle| \sum_j \frac{1}{d_i} (\mathbf{u}\mathbf{c})_{ij} \phi_j \right\rangle \\ &= \sum_{ij} \frac{1}{d_i d_k} (\mathbf{u}\mathbf{c})_{ik}^H (\mathbf{u}\mathbf{c})_{ij} \int \phi_i^* \phi_j d\tau \\ &= \sum_{ij} \frac{1}{d_i d_k} (\mathbf{u}\mathbf{c})_{ik}^H (\mathbf{u}\mathbf{c})_{ij} \delta_{ij} \\ &= \sum_j \frac{1}{d_i d_k} (\mathbf{u}\mathbf{c})_{ij} (\mathbf{u}\mathbf{c})_{jk}^H \\ &= \frac{1}{d_i d_k} (\mathbf{u}\mathbf{c}\mathbf{c}^H\mathbf{u}^H)_{ik} \\ &= \frac{1}{d_i d_k} d_i^2 \delta_{ik} = \delta_{ik} \end{aligned} \quad (14.4-59)$$

而 (14.4-51) 式变为

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \sum_i d_i |\bar{\phi}_i(\mathbf{r}_1)\alpha(\sigma_1)\bar{\phi}'_i(\mathbf{r}_2)\beta(\sigma_2)| \quad (14.4-60)$$

$\{\bar{\phi}_i\alpha\}$ 和 $\{\bar{\phi}'_i\beta\}$ 各自为正交归一集合, 一级密度矩阵变为

$$\rho(r_1|r_2) = \sum_i n_i^{\alpha} \bar{\phi}_i \bar{\phi}_i^* + \sum_i n_i^{\beta} \bar{\phi}'_i \bar{\phi}'_i^*$$

显然自旋轨道集合 $\{\bar{\phi}_i\alpha, \bar{\phi}'_i\beta\}$ 就是 Löwdin 定义的自然自旋轨道. 一般说来, 重叠矩阵 $[\langle \bar{\phi}_i | \bar{\phi}'_j \rangle]$ 不是对角的. 但如果选 ϕ_i 和 c_{ij} 为实的, 问题就很简单. 若 $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ 属于纯单重态, 则 $c_{ij} =$

c_{ji} , \mathbf{u} 可选为正交矩阵, 得出 $\bar{\phi}_i = \bar{\phi}'_i$, 因而

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \sum_i d_i |\bar{\phi}_i \alpha \bar{\phi}_i \beta| \quad (14.4-61)$$

若 $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)$ 为纯三重态, 则 $c_{ii} = -c_{jj}$, \mathbf{u} 可选为正交矩阵, $\mathbf{u}\mathbf{c}\mathbf{u}^H$ 变为沿对角线的 2×2 矩阵块 $\begin{bmatrix} 0 & d_i \\ -d_i & 0 \end{bmatrix}$, 因此 $\bar{\phi}'_{2i-1} = \bar{\phi}_{2i}$, $\bar{\phi}'_{2i} = -\bar{\phi}_{2i-1}$, 从而

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) &= \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} d_{2i} \{ |\bar{\phi}_{2i-1} \alpha \bar{\phi}_{2i} \beta| - |\bar{\phi}_{2i} \alpha \bar{\phi}_{2i-1} \beta| \} \\ &= \sum_i d_{2i} \{ |\bar{\phi}_{2i-1} \bar{\phi}_{2i}| |\alpha \beta| \} \end{aligned} \quad (14.4-62)$$

容易证明, $S_x = \pm 1$ 时

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \sum_i d_{2i} |\bar{\phi}_{2i-1} \bar{\phi}_{2i}| \begin{cases} \alpha \alpha \\ \beta \beta \end{cases} \quad (14.4-63)$$

由此可见, 对于二电子体系, 把轨道集合取为自然自旋轨道, 精确波函数的展开式就从 N^2 项缩短为 N 项, 收敛速度提高了很多. Hagstrom 和 Shull^[32] 曾对 H_2 的 $^1\Sigma_g^+$ 态作过计算. 他们采用 15 个函数的基组作 SCF 计算, 然后造出一个 33 项的 CI 展开式进行计算, 求得总能量为 -1.1731 a. u., 这 33 项的系数皆不为零. 把这个波函数的密度矩阵对角化, 求出自然自旋轨道, 再进行同样的计算, 发现其中 18 个组态的系数为零, 亦即只用 15 项自然轨道展开式, 就得出原先 33 项 CI 展开式的结果. 这 15 个组态都是 ϕ_i^2 的形式, $\phi_i \phi_j$ 型的项消失了.

现在来看一般的多电子体系的情况. 如果在 CI 展开式中只取一项(即用一个 Slater 行列式波函数作 Hartree-Fock 计算), 则由于 $c_0 = 1$, $c_K = 0 (K \neq 0)$, 根据 (14.4-48) 式, 得

$$\gamma_{kk} = 1 \quad (\tilde{\phi}_k \text{ 为占据轨道})$$

$$\gamma_{kk} = 0 \quad (\tilde{\phi}_k \text{ 为非占据轨道})$$

反过来也只有波函数为单个行列式时上述条件才能满足, 因为从

(14.4-48) 式看, 只有当 $\tilde{\phi}_k$ 出现在所有组态函数中时, r_{kk} 才等于 1, 而 N 个 r_{kk} 都等于 1, 就说明 N 个 $\tilde{\phi}_k$ 同时出现在唯一的一个行列式中. 因此 Hartree-Fock 轨道对于 Fock-Dirac 密度矩阵是对角化的. 现在假定我们对 Hartree-Fock 轨道作一个变换, 将其占据轨道 $(\tilde{\phi}_1, \tilde{\phi}_2, \dots, \tilde{\phi}_N)$ 在白 P 个函数构成的基组展开, 则 $r(\mathbf{x}_i | \mathbf{x}_i)$ 仍保持不变, 但 CI 波函数变为 $\binom{P}{N}$ 个行列式波函数的线性组合, $[r_{ik}]$ 也要改变, 它不再是对角的了. 因为 $\sum_{k=1}^P r_{kk} = N, P > N$, 故 r_{kk} 一般地将小于 1, 而 r_{kk} ($k > N$ 时) 也不等于零了. 由此可见, 采用与使密度矩阵对角化基组不同的函数作分子轨道, 将使 CI 波函数复杂化, 并使 r_{kk} 变小. 反过来可以设想, 如果一个 CI 波函数给出的密度矩阵不是对角化的, 则变换到使密度矩阵对角化的基组, 有可能使 CI 波函数简化, 亦即对于相同的精确度, CI 展开式可以短一些. 从 n_k 考虑, 则可以设想, 若从完全的基组中截取 P 个轨道作为 CI 展开的基组, 则选择占据数之和最大的 P 个轨道将能给出最好的结果. 这是根据“自然”的标准选择的轨道, 故称为自然轨道.

设 Λ_T 代表由自然自旋轨道造出的 Slater 行列式波函数

$$\Lambda_T = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \{ \tilde{\lambda}_{i_1}(x_1), \tilde{\lambda}_{i_2}(x_2), \dots, \tilde{\lambda}_{i_N}(x_N) \}$$

$$n_{i_1} \geq n_{i_2} \geq \dots \geq n_{i_N} \quad (14.4-64)$$

CI 展开式为

$$\Psi = \sum_T a_T \Lambda_T \quad (14.4-65)$$

根据 (14.4-48) 式, 有

$$\sum_T^{(j_k)} |a_T|^2 = n_k$$

结合 (14.4-48) 和 (14.4-50) 式, 得

$$\sum_{k=1}^P \sum_T^{(j_k)} |a_T|^2 \geq \sum_{k=1}^P \sum_K^{(k)} |c_K|^2 \quad (14.4-66)$$

这是一个严格的公式,它说明,如果在 CI 展开式中只取包括某 P 个分子轨道的所有组态函数,则当分子轨道为自然轨道时,其逼近精确波函数的程度将较用任何其它轨道时为高,因为

$$1 - \sum_{T=1}^P \sum_{\tau}^{(\tau_k)} |a_T|^2 = \delta_T$$

或

$$1 - \sum_{K=1}^P \sum_{k}^{(k)} |c_K|^2 = \delta_K$$

正是近似的与精确的 CI 波函数之差的量度。

在两电子体系的情况下,每个自然自旋轨道 λ_{i_k} 只出现在一个组态函数中, $\sum_{\tau}^{(\tau_k)} |a_T|^2 = d_k^2 = n_k$, (14.4-66) 式左边只有 P 项。该式右边的项数则多得多,因为每个 $\left(\sum_K^{(k)} |c_K|^2\right)$ 都包含很多项。所以 (14.4-66) 式说明用自然轨道的 CI 展开式逐项优于用其它类型轨道的 CI 展开式,即不论 CI 展开式取多少项,前者总比后者更接近精确波函数。这就解决了本节一开始提出的问题,即自然自旋轨道是使 CI 展开式最快地收敛的分子轨道形式。但对于 $N > 2$ 的体系,问题不是那么简单,因为这时包含每个自然轨道的组态函数原则上有无无限多个, $\sum_{\tau}^{(\tau_k)} |a_T|^2$ 有无无限多项,从而 (14.4-66) 式两边都包含无限多项。(14.4-66) 式只是说明 $\sum_{\tau}^{(\tau_k)} |a_T|^2$ 逐项比 $\sum_K^{(k)} |c_K|^2$ 大,但 $|a_T|^2$ 不一定逐项比 $|c_K|^2$ 大。因此,如果从某个有限的 $T = K$ 值截断, (14.4-66) 式就不一定成立,亦即用自然轨道的 CI 展开式的收敛性不一定优于用其它轨道的。

Löwdin 推测,若求和 $\sum_K^{(k)}$ 不取无限项,而只取 $\binom{P}{N}$ 项,亦即由 P 个轨道所能造出的全部 Slater 行列式波函数, (14.4-66) 式仍然成立,即

$$1 \geq \sum_{T=1}^{\binom{P}{N}} |a_T|^2 \geq \sum_{K=1}^{\binom{P}{N}} |c_K|^2 \quad (14.4-67)$$

这个推测的含义是前 P 个轨道的占据数越大的基组越好。若我们使用有限的自旋轨道组 $(\tilde{\phi}_1, \tilde{\phi}_2, \dots, \tilde{\phi}_P, P > N)$ 作 CI 展开, 并希望当 $P \rightarrow \infty$ 时最优地收敛, 则自然自旋轨道 $(\tilde{\lambda}_1, \tilde{\lambda}_2, \dots, \tilde{\lambda}_P)$ 可能是接近于最优的基组, 如果在 P 取任一数值时, 可能构成的 $\binom{P}{N}$ 个 Slater 行列式都取为组态函数的话。它还说明, CI 展开式较短时用的最优轨道当 CI 展开或扩大时并不改变, 亦即短的 CI 展开式的一组最优轨道也包括在较长的 CI 展开式的最优轨道中。这个推测未能得到严格的证明, 不过实际经验表明大体上是成立的。

但是 (14.4-67) 式无助于实际计算, 因为 $\binom{P}{N}$ 随 P 的增大而迅速增加, 在实际计算中要把 $\binom{P}{N}$ 个行列式波函数都包括在 CI 展开式中是不可能的。问题是从其中选出相同数目的一部分组态

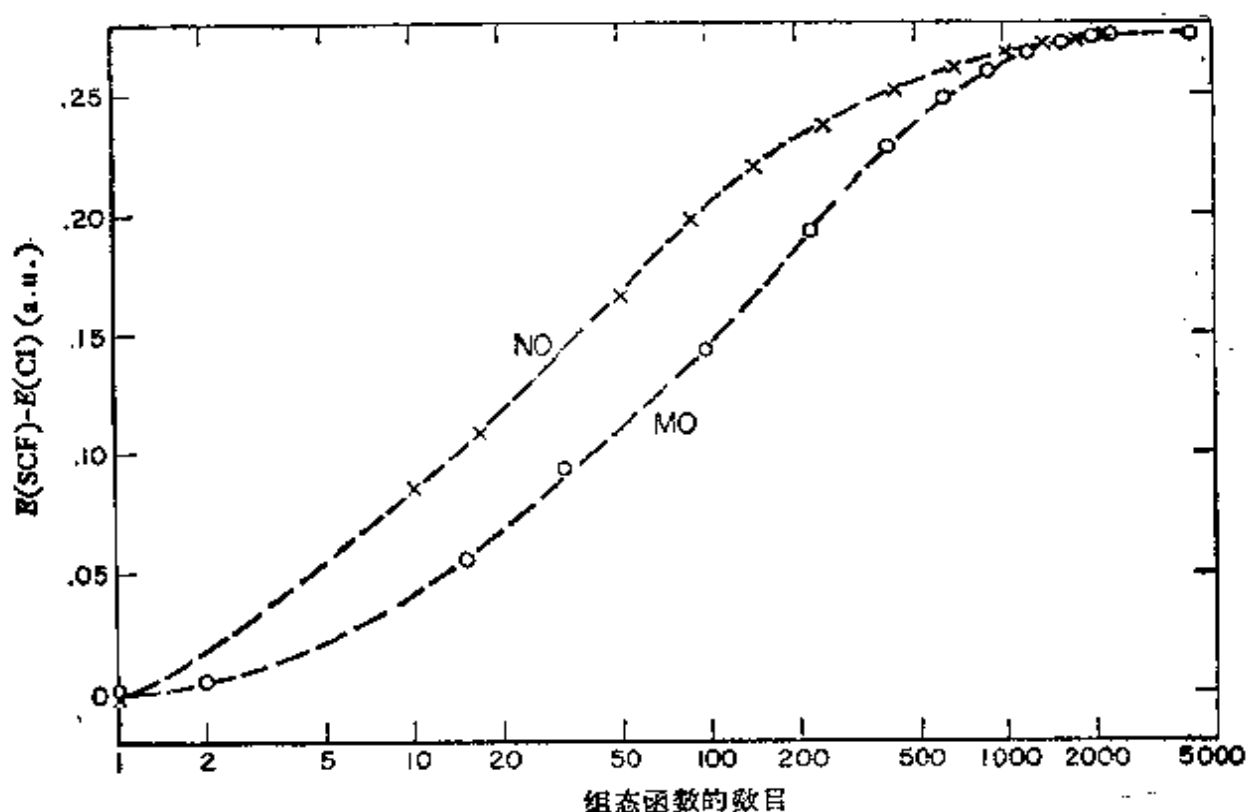


图 14.4-1 以自然轨道 (NO) 为基和以 SCF 正则轨道 (MO) 为基的 CI 计算, 当选择不同数目的组态函数时计算的相关能的变化。按对相关能的贡献大小的顺序选择组态函数

函数,是否仍是用自然自旋轨道最好?对这个问题还缺少详细的理论分析,但实践结果表明答案可能是否定的. 相对于正则 SCF 轨道来说,自然自旋轨道有较好的收敛性质. 以 Shavitt 等^[33]对 H₂O 分子的 CI 计算为例. 在该计算中用 39 个 STO 作基组,求出 SCF 解,在这个基础上作大规模 CI 计算,其 CI 展开式包括全部对于基态组态的单、双激发组态函数. 根据这个 CI 波函数求出自然轨道,然后对自然轨道和 SCF 正则轨道作一系列的比较计算,考察当 CI 展开式长度改变时,计算出的相关能是怎样变化的. 结果见图 14.4-1 和表 14.4-1. 可以看出,当 CI 展开长度较短时,用自然轨道作基组的计算结果要好很多,不过,当展开长度较大时,这种优势逐渐消失. 另一方面,用准自然轨道构成的组态函数作 CI 展开,收敛速度比用自然轨道组态函数展开时更快(参看 § 14.5-4). 所以,自然自旋轨道只是就所使用的自旋轨道的数目方面来说是接近于最优的,就 CI 展开式的长度来说并不是这样(二电子体系除外).

表 14.4 1 为获得不同份额的相关能所需要的组态数

总相关能的百分数 ^a	需要的组态函数的数目	
	SCF MO	NO
50	87	32
60	140	50
70	220	79
80	351	147
90	617	362
95	944	697
98	1410	1213
99	1760	1652
100	4120	4120

^a 总相关能指包括全部单重激发组态和双重激发组态的 CI 计算得到的相关能

实际计算结果表明,自然轨道清楚地分为两类,一类占据数接近于 1,很类似 Hartree-Fock 轨道,被称为主自然轨道 (principal natural orbitals, PNO),另一类占据数很小,被称为相关自然轨道

(correlating natural orbitals, CNO). 图 14.4-2 是 H_2 的近似自然轨

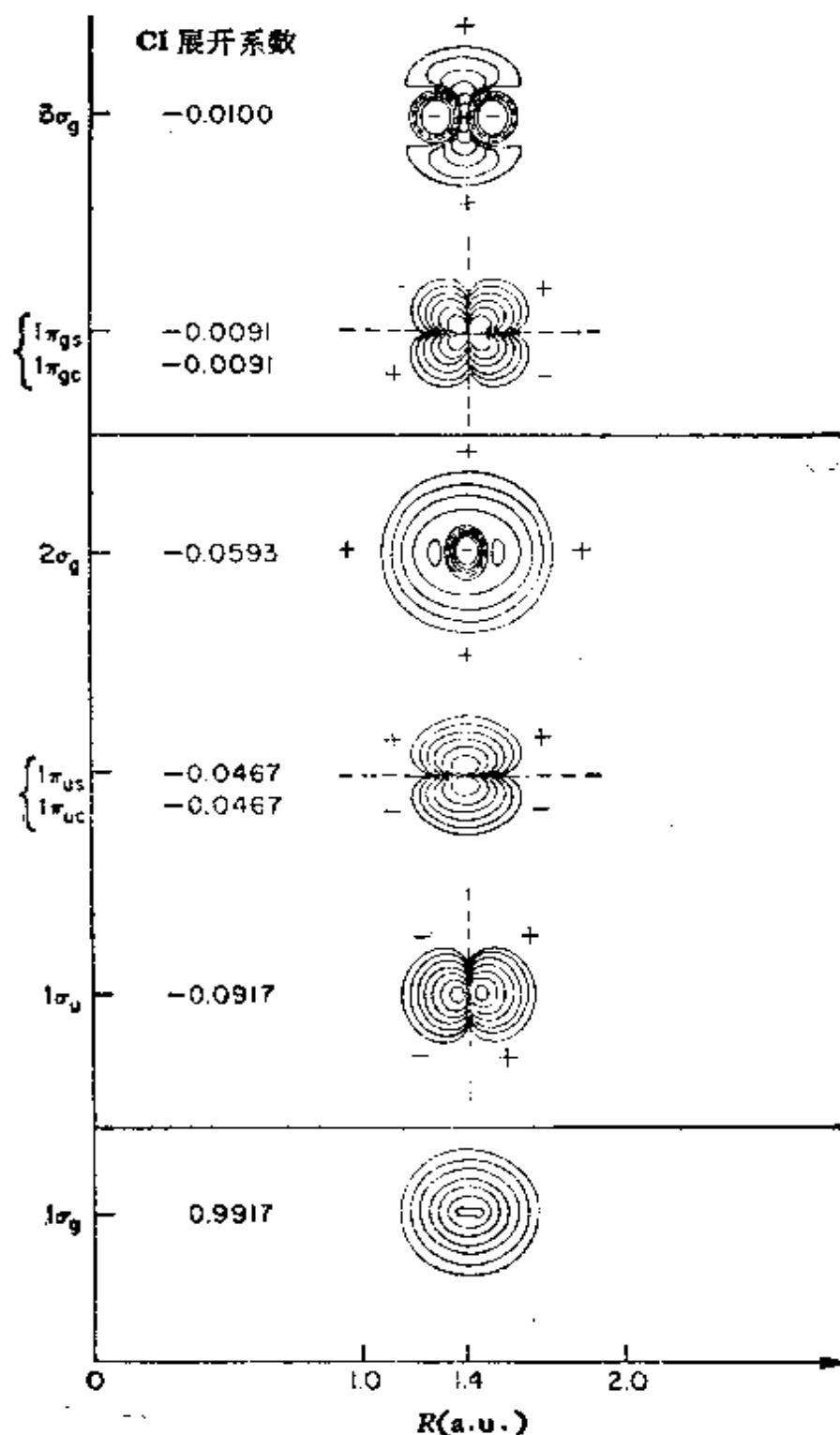


图 14.4-2 H_2 的近似自然轨道电子密度等值线图

最外层的等值线代表 $6.1 \times 10^{-5} \text{ e/a.u.}^3$, 每向内一层的等值线, 电子密度增大四倍, 虚线表示节面. 图中标明各自然轨道在 CI 展开式中的展开系数, 以标志它们对精确波函数的贡献大小

道的电荷密度等值线图,它反映出自然轨道的某些特点,例如相关自然轨道和主自然轨道分布在相同的空间区域,但具有更多的节面. 注意,相关自然轨道虽然能量比主自然轨道高,后者很接近 Hartree-Fock 占据轨道,但前者和真实的比较弥散的分子激发轨道并不相似. 计算结果还表明,虽然第一自然组态(由主自然轨道构成的组态)极类似于 SCF 函数,但用以计算分子性质则结果好得多,有时接近大规模 CI 计算的结果. 但用 NSO 作 CI 计算也有缺点,它的 Hamilton 矩阵对角化比较困难,要经过较多次的迭代. 这是由于它的 \mathbf{H} 矩阵有较大的非对角元素,它是由包括与内层相关的轨道的组态产生的. 与内层相关的轨道由于在内层区域有节面,动能很大.

4. 近似自然轨道

精确的自然自旋轨道是很难得到的,因为它要由精确波函数计算. 好在计算经验表明,合理的近似 NSO 具有几乎所有精确 NSO 的优点. 因此人们提出了几种求近似 NSO 的方法. 比较有效的方法之一是迭代自然自旋轨道 (INO) 法. 这种方法是进行一系列有限基组的 CI 计算. 一般首先进行一次自洽场计算,然后选择认为重要的组态函数作 CI 计算,由求得的波函数造出密度矩阵和近似自然轨道,再利用求得的近似自然轨道造出认为重要的组态函数进行新一轮 CI 计算,求出新的近似自然轨道, ..., 如此迭代下去,随时将不重要的组态函数弃去并添加重要的新组态,直到能量达极小值. 组态函数是否选择得当至关重要. 在一般情况下, CI 展开式中首项系数 ~ 1 (通常大于 0.9, 至少对闭壳层组态是如此), 其它项的系数远小于 1 (通常小于 0.2), 所以收敛很快, 迭代二至三次就完成了.

迭代自然轨道方法的计算量很大,因为要进行多次 CI 计算,而且在每次迭代中都要进行一次新的分子积分变换. 好在需要的迭代次数很少,而对于一定的基组和组态函数的数目来说,这种方法得到的结果可能是最好的,用长得多的通常 CI 展开式进行计

算结果也比不上。例如 Bender 和 Davidson^[34, 35] 用这种方法计算过 LiH, 只用 45 个组态函数, 求得总能量为 -8.0606 a. u. , 相当于获得 87% 的相关能。而且 INO-CI 展开式的收敛性很好, 只取八个最重要的组态就计算出总能量为 -8.0514 a. u. 。用 SCP 波函数加上全部单、双激发组态 (938 个) 直接作 CI 计算, 求得的总能量只有 -8.0604 a. u. 。很重要的一点是近似的 INO 几乎具有真正 NO 的一切好的特点。

还有其它求近似自然轨道的方法, 例如基于微扰理论的方法^[36]。根据一级微扰理论的公式 $c_K = \frac{H_{0K}}{H_{00} - H_{KK}}$ 求得近似的 CI 展开式系数, 由此作出近似自然轨道, 再用来进行 CI 计算。另一种方法是^[37], 先作一次简化的 CI 计算, 在相互作用矩阵中只保留对角元和激发组态与根组态之间的非对角元 (弃去激发组态之间的相互作用矩阵元)。对角化此矩阵求出 CI 展开系数, 做出一级

表 14.4-2 H_2 的自然轨道分析
[表中数字是 CI 展开系数 c_k (占据数 $n_k = c_k^2$)]

自然轨道	对称类型	J-C 波函数	CI 波函数
1	$1\sigma_g$	0.9911	0.9909
2	$1\sigma_u$	-0.0995	-0.1008
3	$1\pi_{Kc}$	-0.0460	-0.0466
4	$1\pi_{Ks}$	-0.0460	-0.0466
5	$2\sigma_g$	-0.0548	-0.0551
6	$1\pi_{gc}$	-0.0084	-0.0089
7	$1\pi_{gs}$	-0.0084	-0.0089
8	$3\sigma_g$	-0.0100	-0.0103
9	$2\sigma_u$	-0.0097	-0.0094
10	$1\delta_{Kc}$	-0.0069	-0.0066
11	$1\delta_{Ks}$	-0.0069	-0.0066
12	$2\pi_{Kc}$	-0.0066	-0.0067
13	$2\pi_{Ks}$	-0.0066	-0.0067
14	$4\sigma_g$	-0.0065	-0.0074
Σc_k^2		0.999894	0.999962

密度矩阵,再对角化求近似自然轨道。

自然轨道概念除了与 CI 展开的最优收敛性相联系以外,还给不同形式的复杂波函数的分析和比较提供了方便。例如 H_2 的 James-Coolidge 波函数和 CI 波函数形式上尽管很不相同,但由它们求得的自然轨道占据数却很接近(参见表 14.4-2),这对于比较由不同方法得到的结果是很重要的。

§ 14.5 电子对相关理论

1. 波函数的相关簇展开

在 CI 方法中,我们把波函数按组态展开

$$\Psi = \Phi_0 + \sum_i \sum_a c_i^a \Phi_i^a + \sum_{a < b} \sum_{i < j} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} + \cdots \quad (14.5-1)$$

我们只把组态函数按激发程度分类,作为展开的基矢,还没有仔细考察它与电子相关效应的联系。现在我们从电子相关的物理图象来讨论这个问题。为了简单起见,只讨论闭壳层组态分子。把精确波函数表示为

$$\Psi = \Phi_0 + \eta \quad (14.5-2)$$

其中 Φ_0 是闭壳层组态 Slater 行列式波函数, η 是相关波函数,它包括描述二电子相关,三电子相关,……成分

$$\eta = \sum_i^N U^{(i)} + \sum_{i < j}^N U^{(i,j)} + \sum_{i < j < k}^N U^{(i,j,k)} + \sum_{i < j < k < l} U^{(i,j,k,l)} + \cdots \quad (14.5-3)$$

式中 i, j, k 等为电子指标,函数 $U^{(i)}, U^{(i,j)}, U^{(i,j,k)}$ 等分别称为单电子相关簇,二电子相关簇,三电子相关簇等,它们分别描述一个电子,两个电子,三个电子,……的相关效应。但多电子相关还可区分为相连相关簇(linked cluster 或 connected cluster)和不相连相关簇(unlinked cluster 或 disconnected cluster)两种情况,前者表示多个电子确实直接相关(同时“碰”在一起),后者则是同时分别在空间不同区域发生的几个较小的电子簇的相关。以描述四个电子相关的 $U^{(i,j,k,l)}$ 为例,它可以是真正的四个电子相关,也可以是同时

独立发生的两对电子的相关，还可以是同时独立发生的单电子相关与三电子相关等。可以设想，四个电子“碰”在一起的几率是很小的，所以相连的 $U^{(i,j,k,l)}$ 应该是不重要的，但不相连的 $U^{(i,j,k,l)}$ 可能比较重要，因为两对电子分别“碰”在一起的几率较大。所以把四电子相关簇一概忽略会引起较大的误差。对于更多电子的相关簇自然也有同样的情况。因此，我们应该设法把相连相关簇和不相连相关簇分开处理。在 CI 展开中， n 级激发组态是和 n 电子相联系的。以上讨论说明，应该把同一激发等级的组态函数再分解为不同类型的成分。

函数 $U^{(i,j,\cdots)}$ 是将函数 Φ_0 中的 i, j, \cdots 轨道换上一个能精确描述 i, j, \cdots 轨道上的电子相关情况的函数 $u_{i,j,\cdots}$ 得到的，例如

$$U^{(12)} = \mathbf{A}\{u_{12}(x_1x_2)\phi_3(x_3)\cdots\},$$

\mathbf{A} 为反对称化算符。但任意函数都可以按完全基组展开，所以 $U^{(i,j,\cdots)}$ 可以表示成 Φ_0 中第 i, j, \cdots 轨道被激发的组态函数的线性组合，为了区分 $U^{(i,j,\cdots)}$ 中相连和不相连相关簇的贡献，引入关系式

$$\begin{aligned} U^{(i)} &= \hat{\mathbf{t}}^{(i)}\Phi_0 \\ U^{(i,j)} &= \hat{\mathbf{t}}^{(i,j)}\Phi_0 + \hat{\mathbf{t}}^{(i)}\hat{\mathbf{t}}^{(j)}\Phi_0 \\ U^{(i,j,k)} &= \hat{\mathbf{t}}^{(i,j,k)}\Phi_0 + \hat{\mathbf{t}}^{(i)}\hat{\mathbf{t}}^{(j,k)}\Phi_0 + \hat{\mathbf{t}}^{(j)}\hat{\mathbf{t}}^{(k,i)}\Phi_0 \\ &\quad + \hat{\mathbf{t}}^{(k)}\hat{\mathbf{t}}^{(i,j)}\Phi_0 + \hat{\mathbf{t}}^{(i)}\hat{\mathbf{t}}^{(j)}\hat{\mathbf{t}}^{(k)}\Phi_0 \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \quad (14.5-4)$$

算符 $\hat{\mathbf{t}}^{(i,j,\cdots)}$ 为相连相关簇产生算符，它的功能是作用在 Φ_0 上产生相连相关簇。如上所述，它的作用可具体地写成

$$\begin{aligned} \sum_{(i)} \hat{\mathbf{t}}^{(i)}\Phi_0 &= \sum_i \sum_a d_{ij}^a \Phi_i^a \\ \sum_{i<j} \hat{\mathbf{t}}^{(i,j)}\Phi_0 &= \sum_{i<j} \sum_{a<b} d_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \\ \sum_{i<j<k} \hat{\mathbf{t}}^{(i,j,k)}\Phi_0 &= \sum_{i<j<k} \sum_{a<b<c} d_{ijk}^{abc} \Phi_{ijk}^{abc} \\ &\dots\dots\dots \end{aligned} \quad (14.5-5)$$

定义

$$\hat{\mathbf{T}}_1 = \sum_i \hat{\mathbf{t}}^{(i)}$$

$$\hat{\mathbf{T}}_2 = \sum_{i < j} \hat{\mathbf{t}}^{(i,j)}$$

$$\hat{\mathbf{T}}_3 = \sum_{i < j < k} \hat{\mathbf{t}}^{(i,j,k)}$$

以及 $\hat{\mathbf{T}} = \hat{\mathbf{T}}_1 + \hat{\mathbf{T}}_2 + \cdots + \hat{\mathbf{T}}_N$, N 为电子数, 则 (14.5-1) 式可简洁地写成

$$\Psi = e^{\hat{\mathbf{T}}} \Phi_0 = e^{\hat{\mathbf{T}}_1} e^{\hat{\mathbf{T}}_2} \cdots e^{\hat{\mathbf{T}}_N} \Phi_0 \quad (14.5-6)$$

因为将上式展开, 得

$$\Psi = \left(1 + \hat{\mathbf{T}} + \frac{\hat{\mathbf{T}}^2}{2!} + \frac{\hat{\mathbf{T}}^3}{3!} + \cdots \right) \Phi_0$$

把算符 $\hat{\mathbf{T}}$ 作用在 Φ_0 上, 并将相同电子数激发的组态函数归并在一起, 利用 (14.5-5) 式就可以得到 (14.5-1) 式. 这样, 我们通过 (14.5-6) 式就从形式上把相连相关簇和不相连相关簇分开了.

若将 $\hat{\mathbf{t}}^{(i,j,\cdots)}$ 算符作用的具体公式代入有关式子, 则可以得出 Ψ 用 $\Phi_i^a, \Phi_{ij}^{ab}, \cdots$ 表示的式子, 但各项系数为 $d_i^a, d_{ij}^{ab}, \cdots, d_i^a d_j^b, \cdots$. 与 (14.5-1) 式比较, 可以得出

$$c_i^a = d_i^a$$

$$c_{ij}^{ab} = d_{ij}^{ab} + d_i^a d_j^b - d_i^b d_j^a = d_{ij}^{ab} + \mathbf{A}_{ij}^{ab} \left(\frac{d_i^a d_j^b}{2!} \right)$$

$$\begin{aligned} c_{ijk}^{abc} &= d_{ijk}^{abc} + d_i^a d_j^b d_k^c - d_j^a d_i^b d_k^c + d_k^a d_i^b d_j^c \\ &\quad - d_i^b d_j^a d_k^c + d_j^b d_i^a d_k^c - d_k^b d_i^a d_j^c + d_i^c d_j^a d_k^b - d_j^c d_i^a d_k^b \\ &\quad + d_k^c d_i^a d_j^b + d_i^a d_j^b d_k^c - d_i^a d_j^c d_k^b - d_i^b d_j^a d_k^c \\ &\quad + d_i^b d_j^c d_k^a + d_i^c d_j^a d_k^b - d_i^c d_j^b d_k^a \\ &= d_{ijk}^{abc} + \hat{\mathbf{A}}_{ijk}^{abc} \left[\frac{d_i^a d_j^b d_k^c}{3!} + \frac{d_i^a d_j^b d_k^c}{(2!)^2} \right] \end{aligned}$$

$$c_{ijkl}^{abcd} = d_{ijkl}^{abcd} + \mathbf{A}_{ijkl}^{abcd} \left[\frac{d_i^a d_j^b d_k^c d_l^d}{4!} \right]$$

$$+ \frac{d_i^a d_j^b d_k^c d_l^d}{(2!)^2 2!} + \frac{d_i^a d_j^b d_k^c d_l^d}{(3!)^2} + \frac{d_i^a d_j^b d_k^c d_l^d}{(2!)^3 (2!)^2 2!} \Big] \quad (14.5-7)$$

式中 $\hat{\mathbf{A}}_{ij}^{ab} \equiv \hat{\mathbf{A}}^{ab} \hat{\mathbf{A}}_{ij}$ 等为指标置换算符。从形式上看来, CI 展开式和相关簇展开式并无多大差别, 两者都用激发组态函数展开, 但两种展开的指导思想却是有差别的。CI 展开只是把组态函数作为基组, 机械地将基组按激发等级分类, 而相关簇展开的基本量是相连相关簇, 与“多体碰撞”这一物理图象联系在一起。CI 展开式中某一激发等级的组态函数, 实际上应该区分为不同类型的相关簇成分, 即分为相连相关簇和几个不相连相关簇的乘积。CI 展开不作这种区别, 是它的一个很大的弱点。在作 CI 展开时, 我们无法展开到包含很高激发程度的组态函数; 通常只能到双重激发组态, 三重激发以上的组态函数都被忽略了。但是高激发项的系数中有低级项系数的乘积, 这一部分的价值并不太小, 忽略它就会引起较大的误差。电子数越大, 这种误差越大。这是使 CI 展开式收敛很慢的重要原因之一, 也是非完全 CI 展开没有大小一致性的原因。按照相关簇展开就没有这个缺点。即使只考虑二体以下的直接相关(忽略更多电子的直接相关, 即取 $\hat{\mathbf{T}} = \hat{\mathbf{T}}_1 + \hat{\mathbf{T}}_2$), 起重要作用的不相连相关簇对高激发项的贡献仍然保留, 这样误差就小多了, 而且保持大小一致性。这种分析也给 CI 方法的改进提供了线索。因为波函数展开中高激发项的系数的主要部分是由低激发项系数的乘积得来的, 知道了低激发项的系数就可以估计不应该忽略的高级激发项的系数。Davidson 等^[27]提出的根据双重激发贡献的相关能 ΔE_D 估计四重激发贡献的相关能 ΔE_Q 的简单公式 $\Delta E_Q = (1 - C_{DD}^2) \Delta E_D$, 其理论根据正在这里。详见下节讨论。

2. 电子对相关

虽然原则上所有多电子相关簇都有存在的可能性, 但从两点考虑, 只有二电子相关是重要的。第一, Hamilton 量中最多只包含双电子算符, 因此电子间的相互作用可以分解为各对作用之和, 当考虑一对电子的作用时, 其它电子的存在只是间接地起作用。第

二, Pauli 原理禁止三个电子同时出现在空间一点, 因为三个电子中至少有两个是相同自旋取向的. 因此, 三个电子以上的相关簇, 对短程相关能的贡献可以忽略. 实际计算表明, 90% 以上的相关能来自双重激发组态. 对于闭壳层组态, 三重激发的贡献只占千分之几. 在开壳层组态的情况下可能多一些, 不过不是来自相连的三电子相关簇(三体项), 而主要来自二体项与单体项的乘积(由于此时 Brillouin 定理不成立, 单激发组态有贡献). 四重激发组态的贡献可达百分之几, 但主要来自二体项的乘积, 四体项和单体项与三体项的乘积贡献很少. 根据这种分析, 在 (14.5-6) 式中取 $\hat{\mathbf{T}} \approx \hat{\mathbf{T}}_2$, 至少对于闭壳层组态, 应该是足够好的近似. 电子对相关理论就是只考虑二电子相关簇的理论, 目前实际计算的绝大部分都属于这一范围.

最简单的电子对相关理论是隔离电子对理论^[18]. 传统的化学观念是分子中电子成对存在, 例如电子对键、孤对电子等, 在不同分子中其性质几乎不变, 也就是说, 分子中每对电子相对说来是与其它电子隔离的. 因此可以设想, 电子相关作用主要在各对电子的内部发生. 单行列式波函数

$$\Psi_0 = |\phi_1\alpha(1)\phi_1\beta(2)\cdots\phi_N\alpha(2N-1)\phi_N\beta(2N)| \quad (14.5-8)$$

可改写为

$$\begin{aligned} \Psi_0 = & \left\{ \frac{2^N}{(2N)!} \right\} \sum_p' (-1)^p \hat{\mathbf{P}} \{ \Lambda_1(1, 2)\theta(1, 2) \cdots \Lambda_\mu(2\mu-1, 2\mu) \\ & \times \theta(2\mu-1, 2\mu) \cdots \Lambda_N(2N-1, 2N)\theta(2N-1, 2N) \} \end{aligned} \quad (14.5-9)$$

其中

$$\begin{aligned} \Lambda_\mu(1, 2) &= \phi_\mu(1)\phi_\mu(2) \quad (\mu = 1, \cdots, N) \\ \theta(1, 2) &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ \alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2) \} \end{aligned} \quad (14.5-10)$$

Λ_μ 称为对函数 (geminals), 求和 Σ' 表示只对不同 Λ_μ 的电子进行置换. 假定 $\{\phi_\mu\}$ 是正交归一集合, 则 $\Lambda_\mu(1, 2)$ 显然有以下性质:

$$(a) \Lambda_\mu(2, 1) = \Lambda_\mu(1, 2) \quad (14.5-11)$$

(b) 正交归一条件

$$\iint \Lambda_{\mu}^*(1, 2) \Lambda_{\nu}(1, 2) d\tau_1 d\tau_2 = \delta_{\mu\nu} \quad (14.5-12)$$

(c) 强正交条件

$$\int \Lambda_{\mu}^*(1, 2) \Lambda_{\nu}(1, 3) d\tau_1 = 0 \quad (\mu \neq \nu) \quad (14.5-13)$$

容易求得, 能量表达式为

$$\begin{aligned} E &= \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle \\ &= \sum_{\mu} E(\mu) + \sum_{\mu < \nu} I(\mu, \nu) \end{aligned} \quad (14.5-14)$$

其中

$$\begin{aligned} E(\mu) &= \iint \Lambda_{\mu}^*(1, 2) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{a1}} - \frac{1}{2} \nabla_2^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{a2}} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{r_{12}} \right\} \Lambda_{\mu}(1, 2) d\tau_1 d\tau_2 \\ I(\mu, \nu) &= 4J(\mu, \nu) - 2K(\mu, \nu) \\ J(\mu, \nu) &= \int \Lambda_{\mu}^*(1, 2) \Lambda_{\nu}^*(3, 4) \frac{1}{r_{13}} \Lambda_{\mu}(1, 2) \Lambda_{\nu}(3, 4) d\tau_1 \\ &\quad \times d\tau_2 d\tau_3 d\tau_4 \\ K(\mu, \nu) &= \int \Lambda_{\mu}^*(1, 2) \Lambda_{\nu}^*(3, 4) \frac{1}{r_{13}} \Lambda_{\nu}(3, 2) \Lambda_{\mu}(1, 4) d\tau_1 \\ &\quad \times d\tau_2 d\tau_3 d\tau_4 \end{aligned} \quad (14.5-15)$$

显然, $E(\mu)$ 为孤立的第 μ 对电子的能量, $J(\mu, \nu)$ 和 $K(\mu, \nu)$ 分别为 μ, ν 两对电子之间的 Coulomb 能和交换能. 如果定义 ϵ_{μ} 为 μ 电子对在分子中的能量, 即

$$\begin{aligned} \epsilon_{\mu} &= E(\mu) + I(\mu) \\ I(\mu) &= \sum_{\nu \neq \mu} I(\mu, \nu) \end{aligned} \quad (14.5-16)$$

则总能量表达式可写为

$$E = \sum_{\mu} \epsilon_{\mu} - \sum_{\mu < \nu} I(\mu, \nu) = \frac{1}{2} \sum_{\mu} \{E(\mu) + \epsilon(\mu)\} \quad (14.5-17)$$

以上结果和单电子的 Hartree-Fock 理论仍无任何差别。实际上,只要将 $\Lambda_\mu(1, 2) = \phi_\mu(1)\phi_\mu(2)$ 代入,则波函数和能量公式都变成 Hartree-Fock 表达式。可是,如果考虑电子对的相关作用,把对函数推广为

$$\Lambda_\mu(1, 2) = \phi_\mu(1)\phi_\mu(2)\{1 + f(r_{12})\} \quad (14.5-18)$$

结果就不相同了。 $f(r_{12})$ 是一个表示电子相关作用的未知函数。我们可以把 $\Lambda_\mu(1, 2)$ 展开为

$$\Lambda_\mu(1, 2) = \sum_i \sum_j c_{ij}^{(\mu)} \phi_i^{(\mu)}(1)\phi_j^{(\mu)}(2) \quad (\mu = 1, 2, \dots, N) \quad (14.5-19)$$

通过线性变换,可以变成用自然轨道表示的形式

$$\begin{aligned} \Lambda_\mu(1, 2) &= \sum_i c_{\mu i} \phi_i^{(\mu)}(1)\phi_i^{(\mu)}(2) \\ &\quad (i = 1, 2, \dots, n_\mu) \\ &\quad |c_{\mu i}| \geq |c_{\mu j}| \quad (i < j) \end{aligned} \quad (14.5-20)$$

如果 $\{\phi_i^{(\mu)}\}$ 和 $\{\phi_j^{(\nu)}\}$ 分属于相互正交的子空间,即

$$\int \phi_i^{(\mu)}(1)\phi_j^{(\nu)}(1)d\tau_1 = 0$$

(当 $\mu \neq \nu$ 时),则 $\{\Lambda_\mu\}$ 仍保持强正交条件。不过,实际情况是,对于任意两个对函数,我们并不能保证其完全展开式中轨道函数分属互相正交的子空间。所以,一般的电子对函数之间的强正交条件是人为地加上去的限制。通常把服从强正交条件的电子对函数组成的行列式波函数记为 APSG (antisymmetrized product of strongly orthogonal geminals)。应用 APSG 波函数的优点是能量表示式 (14.5-17) 仍然成立,通过变分方法可以求得近似波函数和体系总能量(包括部分相关能)。将 (14.5-20) 式代入能量表达式,即得

$$\begin{aligned} E &= \sum_\mu \left(2 \sum_i c_{\mu i}^2 f_{\mu i, \mu i} + \sum_{i,j} c_{\mu i} c_{\mu j} K_{ii, jj} \right) \\ &\quad + \sum_{\mu < \nu} \sum_{ij} c_{\mu i}^2 c_{\nu j}^2 (4J_{\mu i, \nu j} - 2K_{i j, i j}) \end{aligned}$$

式中

$$f_{\mu i, \mu i} = \left\langle \phi_i^{(\mu)} \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ai}} \right| \phi_i^{(\mu)} \right\rangle \quad (14.5-21)$$

对 $c_{\mu i}$ 变分, 可得方程组

$$\sum_j^{n_\mu} H_{ij}^\mu c_{\mu j} = \varepsilon_\mu c_{\mu i} \quad (i = 1, \dots, n_\mu; \mu = 1, \dots, N)$$

其中

$$H_{ii}^\mu = 2f_{\mu i, \mu i} + K_{\mu i, \mu i} + \sum_{v \neq \mu}^{n_v} \sum_j^{n_v} c_{vj}^2 (4J_{\mu i, vj} - 2K_{\mu i, vj})$$

$$H_{ij}^\mu = K_{\mu i, \mu j} \quad (i \neq j) \quad (14.5-22)$$

可以证明, ε_μ 正好是 (14.5-16) 式中的值. 对 $\phi_i^{(\mu)}$ 变分, 得到形式与 MC-SCF 理论类似的方程组

$$\left\{ c_{\mu i}^2 \hat{\mathbf{F}}_{\mu i} + \sum_{j \neq i}^{n_\mu} c_{\mu i} c_{\mu j} \hat{\mathbf{K}}_{\mu j} \right\} \phi_i^{(\mu)}$$

$$= \sum_v \sum_j^{n_v} \lambda_{\mu i, vj} \phi_j^{(v)} \quad (14.5-23)$$

其中 $\hat{\mathbf{F}}_{\mu i} = \hat{\mathbf{h}} + \hat{\mathbf{K}}_{\mu i} + \sum_{v \neq \mu}^{n_v} \sum_j^{n_v} c_{vj}^2 (2\hat{\mathbf{J}}_{vj} - \hat{\mathbf{K}}_{vj})$, $\hat{\mathbf{J}}_{vj}$ 和 $\hat{\mathbf{K}}_{vj}$ 分别为通常的 Coulomb 算符和交换算符, $\lambda_{\mu i, vj} = \lambda_{vj, \mu i}$, 这组方程的求解问题, 和 MC-SCF 理论中的类似.

以上讨论不难推广到开壳层组态(除了电子对外还有单电子轨道), 还可以把电子对推广为一组电子. 但必须保持强正交条件, 才有简单的能量表达式, 从而有可能进行实际计算.

举 LiH 为例, 有两个电子对: Li 的 $1s$ 电子对 (K 对) 和 Li—H 键电子对 (B 对). 隔离电子对波函数为

$$\Psi = [A_K(\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2}] [A_B(\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2}] \quad (14.5-24)$$

将电子对函数用自然轨道展开, 经过变分计算, 求得的轨道展开系数以及各轨道对相关能的贡献如下表所示^[39].

表 14.5 1 LiH 体系的隔离电子对计算^a

K 对	自然轨道	$K1\sigma$	$K2\sigma$	$K1\pi$	$K3\sigma$	$K4\sigma$	$K5\sigma$	$K2\pi$	$K3\pi$	$K1\delta$
	展开系数	0.9855	-0.1246	-0.0241	-0.0216
	对相关能的贡献 $\Delta\epsilon_{Ki}$	-	-0.0113	-0.0140	-0.0065	-0.0041				
		$\Delta\epsilon_K = \sum_i \Delta\epsilon_{Ki} = -0.0359$								
B 对	自然轨道	$B1\sigma$	$B2\sigma$	$B1\pi$	$B3\sigma$	$B4\sigma$	$B5\sigma$	$B6\sigma$	$B2\pi$	$B3\pi$
	展开系数	0.9855	-0.1232	-0.0710	-0.0572
	对相关能的贡献 $\Delta\epsilon_{Bi}$	-	-0.0147	-0.0126	-0.0049	-0.0014				
		$\Delta\epsilon_B = \sum_i \Delta\epsilon_{Bi} = -0.0335$								

^a $R_{Li-H} = R_e = 3.015 \text{ a.u.}$

对于 LiH 体系, 用 APSG 波函数计算的总能量 $E_{\text{APSG}} = -8.0542$, 用由主自然轨道构成的单行列式波函数计算的总能量 $E_{\text{PNO}} = -7.9847$, 故计算的相关能为 -0.0695 . 实验总相关能为 -0.0858 . 故由 APSG 波函数计算的相关能约占 80%. 从表 14.5-1 可以看出, 总相关能相当精确地等于电子对相关能之和 $\Delta\epsilon_K + \Delta\epsilon_B = -0.0694 \text{ a.u.}$.

波函数取 (14.5-24) 式的形式相当于在 CI 计算中只取 $|1\sigma^2 2\sigma^2|$, $|1\sigma^2 wx|$, $|yz 2\sigma^2|$, $|yz wx|$ 型的组态函数, 不包括 $|1\sigma 2\sigma xy|$ 型组态函数, 故不包括 1σ 和 2σ 层之间的相关能. 强正交条件相当于要求所有 wx 轨道正交于所有 yz 轨道. 所以总相关能等于各电子对相关能之和. 波函数 Ψ [(14.5-24) 式] 的展开式中包括来自两对二电子相关簇乘积的四重激发组态, 算得的相关能具有大小一致性.

隔离电子对近似对于 LiH 体系来说, 结果相当好. 可以预想到, 对于电子对在空间中分得很开的体系, APSG 波函数将能给出较好的结果, 可以计算大部分相关能. 但是对于各电子对相互渗透严重的体系, 例如 NH_3 , CH_4 等, 隔离电子对近似计算的相

关能还不到实际值的 50%，所以这种方法用于一般分子是不成功的。不过，它却是更精确的理论的起点。分析起来，隔离电子对近似失败的原因有两个：（1）这种理论只考虑了各对电子内部的相关能，它计算的总相关能相当精确地等于各电子对相关能之和，对于电子对在空间分隔得很开的体系，不同电子对之间的相关能可以忽略，这是一个好的近似。但对于互相渗透严重的两个电子对之间的相关，显然不应忽略。（2）不同电子对函数之间的强正交条件带来严格的限制。为了保证强正交条件，就要求在一个完全的正交归一函数集合中，已经用于展开一个对函数的基函数不再用于另一个对函数的展开。也就是说，每个对函数只能在一个子集合中展开，显然每个子集合都不是完全的。因此在一般情况下，对函数的展开也很不精确，所以计算电子对内部的相关能也很不完全。为了使电子对理论更反映实际，就需要摆脱这两个限制。

3. 独立电子对近似

独立电子对近似 (IEPA) 曾以多种形式和名称提出来过。例如 Sinanoglu 称之为原子和分子的多电子理论或精确的电子对理论^[40]；Nesbet 称之为原子和分子的 Bethe-Goldstone 理论 (二级近似)^[41]；Ahlrichs 和 Kutzelnigg^[42] 以及 Szasz^[43] 也以某种形式提出来过。但想法是一样的，这就是认为体系的总电子相关能是由各对电子的相关能之和贡献的。设电子对 (i, j) 的相关能为 ϵ_{ij} ，则总相关能为 $E_c = \sum_{i < j} \epsilon_{ij}$ 。这实际上是假定各电子对的相关作用是彼此独立的，因而具有可加性。和隔离电子对近似不同，这里考虑所有电子对 (对于 N 电子体系，有 $\frac{1}{2} N(N-1)$ 对而不是 $\frac{N}{2}$ 对) 之间的相关作用，也不对电子对函数加上强正交条件。各对电子的相关能可通过尾部变分方法求得。按 CI 方法，包含电子对 (i, j) 的相关作用的波函数，可表示为

$$\Psi_{ij} = \Phi_0 + \sum_{a < b} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad (14.5-25)$$

亦即包含所有对 (i, j) 轨道的双重激发组态, 忽略所有其它电子的激发. (14.5-25) 式的能量期望值为

$$E_{ij} = \frac{\langle \Psi_{ij} | \hat{H} | \Psi_{ij} \rangle}{\langle \Psi_{ij} | \Psi_{ij} \rangle} \quad (14.5-26)$$

上式对 c_{ij}^{ab} 变分, 得

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \sum_{a < b} c_{ij}^{ab} \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle &= E_{ij} \\ \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle + \sum_{c < d} \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Phi_{ij}^{cd} \rangle c_{ij}^{cd} &= E_{ij} c_{ij}^{ab} \\ (1 \leq i < j \leq N, \quad a, b, c, d \neq i, j) \end{aligned} \quad (14.5-27)$$

这是 IEPA 的基本计算公式. 用迭代方法可以求得 E_{ij} 和 $\{c_{ij}^{ab}\}$. i, j 电子对的相关能为

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ij} &= E_{ij} - E_0 = \sum_{a < b} c_{ij}^{ab} \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle \\ &= \sum_{a < b} c_{ij}^{ab} \left\langle \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j \left| \frac{1}{r_{12}} (1 - \hat{\mathbf{P}}_{12}) \right| \tilde{\phi}_a \tilde{\phi}_b \right\rangle \end{aligned} \quad (14.5-28)$$

独立地对所有电子对进行这种计算, 可求得所有电子对的相关能, 而总相关能为 $E_c = \sum_{i < j} \varepsilon_{ij}$.

以 Be 原子的 1S 基态为例, 其 RHF 波函数为

$$\Psi_{\text{RHF}} = |1s\alpha 1s\beta 2s\alpha 2s\beta| \quad (14.5-29)$$

相关电子对有 $(1s\alpha 1s\beta)$, $(1s\alpha 2s\alpha)$, $(1s\alpha 2s\beta)$, $(1s\beta 2s\alpha)$, $(2s\alpha 2s\beta)$. 相关能为这六对电子的相关能之和. 先作大基组(包括 s, p, d, f 轨道) SCF 计算, 然后用局部变分方法逐对计算相关能. 例如对 $(1s\alpha 1s\beta)$ 对作 CI 计算, $\Psi_{1s\alpha 1s\beta}$ 中包括所有形如 $|xy 2s\alpha 2s\beta|$ 的组态, xy 为除 $1s$ 和 $2s$ 以外的其它轨道, 即

$$\Psi_{1s\alpha 1s\beta} = |1s\alpha 1s\beta 2s\alpha 2s\beta| + \sum_{xy} |xy 2s\alpha 2s\beta| c_{1s\alpha 1s\beta}^{xy}$$

计算的能量与自洽场能量之差即为 $(1s\alpha 1s\beta)$ 对的相关能

$$\epsilon_{1s\alpha 1s\beta} = E_{1s\alpha 1s\beta} - E_{\text{SCF}} \quad (14.5-30)$$

换言之, $\epsilon_{1s\alpha 1s\beta}$ 是当 CI 中包括所有双重激发组态 $1s\alpha 1s\beta \rightarrow xy$ 时总能量的降低值. Nesbet^[44] 的计算结果是 $\epsilon_{1s\alpha 1s\beta} = -0.04183$, $\epsilon_{2s\alpha 2s\beta} = -0.04535$, $\epsilon_{1s\alpha 2s\beta} = \epsilon_{1s\beta 2s\alpha} = -0.00212$, $\epsilon_{1s\alpha 2s\alpha} = \epsilon_{1s\beta 2s\beta} = -0.00081$. 这清楚反映出同一轨道内的电子对相关能最大, 相同自旋取向的电子对相关能较小的特点, 也说明隔离电子对近似有很大误差的原因, $\epsilon_{1s\alpha 2s\beta}$ 和 $\epsilon_{1s\alpha 2s\alpha}$ 虽然较小, 并不能完全忽略. Be 体系的总相关能为 $E_c = \sum_{i < j} \epsilon_{ij} = -0.09304 \text{ a.u.}$, 而实验值为 -0.094 a.u. , 亦即算得了 99% 的相关能. 对于 Be 原子来说, IEPA 似乎是极好的近似模型.

但是, 这种成功只是一种巧合. 实际上 Nesbet 所用的基组不够完全, 估计若将基组扩大到完全, 则 IEPA 法计算的相关能将超过实验值的 1—2%. 更多的计算表明, 它计算出的相关能一般超过实际值的 5—10%, 在少数情况下, 大至 20—30%. 这是因为 IEPA 不是一种严格的变分方法, 计算的体系总能量不具有上界性质. 上述计算还有一个理论上的弱点, 局部变分函数一般不是体系对称性算符的本征函数. 例如 $\Psi_{1s\alpha 2s\beta}$ 或 $\Psi_{1s\beta 2s\alpha}$ 都不是属于 Be 的 1S 谱项的波函数(只有 $\frac{1}{\sqrt{2}} [|1s\alpha 2s\beta xy| - |1s\beta 2s\alpha xy|]$ 才是).

解决这个问题的办法是不去计算一对自旋轨道的相关能, 而是计算一对轨道的相关能, 并使局部变分函数具有确定的自旋量子数(即是 \hat{S}^2 和 \hat{S}_z 的本征函数), 这叫做自旋匹配的电子对相关能^[45]. 例如 HF 分子, $^1\Sigma^+$ 态,

$$\begin{aligned} {}^1\Psi_{1\pi_+ 1\pi_-} = & |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_+^2 1\pi_-^2| \\ & + \sum_{xy} |1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_+ 1\pi_- xy| \end{aligned} \quad (14.5-31)$$

\sum_{xy} 中包括所有从 $(1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi_+ 1\pi_- xy)$ 型组态中可能造出来的 $s = 0$ 的自旋匹配函数. 关于造自旋匹配函数的方法在 § 14.3-6

中已有详述。体系的总相关能等于自旋匹配电子对相关能之和。实际计算表明,这样得到的相关能仍比实验值高,但超出的部分比按自旋轨道对计算的要少一些。

IEPA 的另一个弱点是,相关能对于轨道的酉变换不能保持不变。例如,在 BH 的计算中,当轨道取为定域轨道、正则 SCF 轨道和 $(\epsilon_{2\sigma 2\sigma} + \epsilon_{2\sigma 3\sigma} + \epsilon_{3\sigma 3\sigma})$ 最低的轨道时的结果,见表 14.5-2。显然从三种轨道计算的相关能不同,其中定域轨道的最低。由于 IEPA 相关能的结果偏高,所以看来用定域轨道较好。

表 14.5-2 BH 的对相关能^[46]

	正则 SCF 轨道	定域轨道	使对相关能最大的轨道
$\epsilon_{1\sigma 1\sigma}$	-0.03728	-0.03370	-0.03728
$\epsilon_{1\sigma 3\sigma}$	-0.00326	-0.00223	-0.00267
$\epsilon_{2\sigma 2\sigma}$	-0.02950	-0.03507	-0.03512
$\epsilon_{1\sigma 3\sigma}$	-0.00367	-0.00327	-0.00427
$\epsilon_{2\sigma 3\sigma}$	-0.02930	-0.01828	-0.02036
$\epsilon_{3\sigma 3\sigma}$	-0.03831	-0.04169	-0.04870
$\sum_{i>j} \epsilon_{ij}$	-0.14152	-0.13924	-0.14890
实验值: -0.155			

分析 IEPA 包含的假定可见,将相关能分解为 $\frac{N(N-1)}{2}$ 对还是合理的,问题出在认为每对电子的相关能可以独立计算这一点上(反映在 c_{ij}^{ab} 不是真正的展开系数上)。分组局部独立进行变分求得的组态的系数不同于体系完全 CI 展开波函数中的,用以计算体系相关能就不准确。但 IEPA 还有其存在的价值,因为计算量较小,而相关能计算可准确到 10%,有时已能解决许多与电子相关有关的问题,得出可靠的结论。IEPA 方法求得的相关能具有大小一致性,这也是一个优点。

4. 准自然轨道

设把 (i, j) 电子对的对函数记为 ϕ_{ij} , 它具有反对称性质, $\phi_{ij}(1, 2) = -\phi_{ij}(2, 1)$. 设 $\{|\tilde{\phi}_x(1)\tilde{\phi}_y(2)|\}$, $(1 \leq x < y < \infty)$ 构成完全集合, 则 ϕ_{ij} 可展开为

$$\phi_{ij} = |\tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j| + \sum_{a < b} |\tilde{\phi}_a \tilde{\phi}_b| c_{ij}^{ab} \quad (14.5-32)$$

这里用 i, j 标志占据轨道, a, b 标志空轨道. 这样, 包括电子对 (i, j) 的相关作用在内的电子对相关波函数 Ψ_{ij} , 可表示为

$$\Psi_{ij} = \Phi_0 + \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{\mathbf{A}} \left\{ u(i, j) \prod_{k \neq i, j}^N \tilde{\phi}_k(k) \right\} \quad (14.5-33)$$

其中 $\hat{\mathbf{A}}$ 为反对称化算符

$$\hat{\mathbf{A}} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_p (-1)^p \hat{\mathbf{P}}, \quad u(i, j) = \sum_{a < b} c_{ij}^{ab} |\tilde{\phi}_a \tilde{\phi}_b|$$

在 (14.5-33) 式中, 除了 $\tilde{\phi}_i$ 和 $\tilde{\phi}_j$ 以外, 其余占据轨道在所有组态函数行列式中都出现. 根据 (14.4-48) 式可知, 如果我们作出 Ψ_{ij} 的一级密度矩阵, 则除 i, j 轨道以外, 其余占据轨道的占据数都是 1, 而由 $\{\phi_a\}$ 组成的密度矩阵块则不是对角化的. 我们可以对基组 $\{\phi_a\}$ 进行酉变换, 使相应的一级密度矩阵块对角化, 此时占据轨道将保持原状. 这相当于使二电子函数 $u_{ij}(1, 2)$ 变换成没有交叉项的形式[参看 (14.4-60) 式]

$$u_{ij}(1, 2) = \sum_a c_{ij}^a |\tilde{\phi}_{ij}^a \tilde{\phi}_{ij}^a| \quad (14.5-34)$$

对于 Ψ_{ij} 波函数来说, 这就是近似的自然自旋轨道. 不过, 显然这不是真的自然轨道, 因为 Ψ_{ij} 只是包括 i, j 轨道电子相关的近似波函数. 当 i, j 指不同的电子对时, 得到的近似自然轨道也不相同. 由于这种自然轨道是针对某一对电子求得的, 故称为对自然轨道或准自然轨道 (PSNO). 注意: 针对某一对电子求得的一组准自然轨道可以选为正交归一的, 但由不同电子对出发求得的准自然轨道却不正交, 因为两者涉及的空间(虚轨道空间)可能互相重叠.

使用对自然轨道,电子对函数可表示为

$$\phi_{ij} = |\tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j| + \sum_{\alpha} |\tilde{\phi}_{ij}^{\alpha} \tilde{\phi}_{ij}^{\alpha'}| c_{ij}^{\alpha} \quad (14.5-35)$$

其中双重求和已变为单重求和. 于是 (i, j) 对的 CI 展开式可写成

$$\Psi_{ij} = \Phi_0 + \sum_{\alpha} c_{ij}^{\alpha} \Psi_{ij}^{\alpha\alpha'} \quad (14.5-36)$$

其中

$$\Psi_{ij}^{\alpha\alpha'} = |\tilde{\phi}_{ij}^{\alpha} \tilde{\phi}_{ij}^{\alpha'} \cdots \tilde{\phi}_k(k) \cdots| \quad (k \neq i, j)$$

亦即 Φ_0 中第 i, j 个占据轨道用准自然自旋轨道 $\tilde{\phi}_{ij}^{\alpha}$ 和 $\tilde{\phi}_{ij}^{\alpha'}$ 代替.

我们可以对每对电子都作这种处理, 求出各对的自然自旋轨道以及 $\Psi_{ij}^{\alpha\alpha'}$. 于是, 包含双电子激发的 CI 展开式波函数可写成

$$\Psi = \Psi_0 + \sum_{i < j} \sum_{\alpha(i, j)} c_{ij}^{\alpha} \Psi_{ij}^{\alpha\alpha'} \quad (14.5-37)$$

和 (14.5-1) 式比较, 对相关轨道的双重求和已变为单重求和. 一般在 CI 计算中, 占据轨道只有少数, 相关轨道很多, 而准自然轨道则具有较好的相关性质, 只要不多的几个轨道就可以计算出大部分相关能. 因此, 使用准自然轨道, CI 展开式缩短了很多. 实际上, 它比用“真”的自然轨道缩短得还多. 因为用“真”的自然轨道原则上需要包括由自然轨道可能构成的所有 Slater 行列式, 或者需要从其中选出起重要作用者. 对自然轨道本身的数目显然少得多. 用 (14.5-37) 式再作 CI 计算(固定轨道重新求展开系数), 求得的总能量就具有严格的上界性质, 也就是考虑到各对电子之间的相互作用了. 这种方法称为 PSNO-CI 方法, 是精确计算电子相关能的有效方法之一. 容易导出, PSNO-CI 的方程为 (CI 展开式只包括根组态和双重激发组态)

$$\begin{aligned} (E_0 - E) + \sum_{i < j} \sum_{\alpha(i, j)} \langle \Phi_0 | \hat{H} - E | \Psi_{ij}^{\alpha\alpha'} \rangle c_{ij}^{\alpha} &= 0 \\ \langle \Psi_{ij}^{\alpha\alpha'} | \hat{H} - E | \Phi_0 \rangle + \sum_{k < l} \sum_{\beta(k, l)} \langle \Psi_{ij}^{\alpha\alpha'} | \hat{H} - E | \Psi_{kl}^{\beta\beta'} \rangle c_{kl}^{\beta} &= 0 \\ [1 \leq i < j \leq N; \alpha(i, j), \cdots] & \end{aligned} \quad (14.5-38)$$

使用 PSNO 作 CI 计算带来一些困难。(14.5-37) 展开式中各个组态函数是相互正交的, 对于固定的 (i, j) 对, $\{\psi_0, \psi_{ij}^{\alpha\alpha'}\}$ 是正交归一集合。不同 (i, j) 对的组态函数也相互正交, 因为其占据轨道中至少有一个不同, 而占据轨道是彼此正交的。但不同 (i, j) 对的准自然轨道却不一定正交, 这就给行列式矩阵元的计算带来麻烦。容易证明, 如果构成函数 $D_K = |k_1 k_2 \cdots k_N|$ 和 $D_L = |l_1 l_2 \cdots l_N|$ 的轨道不正交, 则单电子算符 $\hat{F} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i)$ 的矩阵元为

$$F_{KL} = \sum_{i=1}^N \sum_{m=1}^N \langle k_i | \hat{h} | l_m \rangle S_{KL}(i|m) \quad (14.5-39)$$

双电子算符 $\hat{G} = \sum_{i < j}^N \hat{g}(i, j)$ 的矩阵元为

$$G_{KL} = \sum_{i < j}^N \sum_{m < n}^N [\langle k_i k_j | \hat{g} | l_m l_n \rangle - \langle k_i k_j | \hat{g} | l_n l_m \rangle] S_{KL}(ij|mn) \quad (14.5-40)$$

其中 $S_{KL}(i|j)$ 是 \mathbf{S}_{KL} 矩阵的对应于 i 行 j 列的代数余子式, $S_{KL}(ij|mn)$ 是 \mathbf{S}_{KL} 矩阵的对应于 (i, j) 行和 (m, n) 列的代数余子式, 而重叠矩阵 \mathbf{S}_{KL} 为

$$\mathbf{S}_{KL} = \begin{bmatrix} \langle k_1 | l_1 \rangle \langle k_1 | l_2 \rangle \cdots \langle k_1 | l_N \rangle \\ \langle k_2 | l_1 \rangle \langle k_2 | l_2 \rangle \cdots \langle k_2 | l_N \rangle \\ \cdots \\ \langle k_N | l_1 \rangle \langle k_N | l_2 \rangle \cdots \langle k_N | l_N \rangle \end{bmatrix} \quad (14.5-41)$$

其中 $\langle k_i | l_j \rangle = \int k_i^*(1) l_j(1) d\tau_1$ 为重叠积分。这样, 单电子算符矩阵元多一重求和, 双电子算符矩阵元多二重求和, 计算量增大很多。好在两组准自然轨道的不正交只是局部的, 因为所有 PSNO 都与占据轨道正交,

$$\int \tilde{\phi}_k^*(1) \tilde{\phi}_{ij}^{\alpha}(1) d\tau_1 = \int \tilde{\phi}_k^*(1) \tilde{\phi}_{ij}^{\alpha'}(1) d\tau_1 = 0$$

(对于所有的 i, j, k, α) (14.5-42)

因此, (14.5-38) 式中的矩阵元当简化到以轨道的矩阵元表示时

最多只涉及 2×2 的子重叠矩阵, 例如

$$\begin{aligned}\langle \Psi_0 | \hat{\mathbf{H}} | \Psi_{ij}^{\alpha\alpha'} \rangle &= \langle \tilde{\phi}_i \tilde{\phi}_j | \hat{\mathbf{R}} | \tilde{\phi}_i^{\alpha} \tilde{\phi}_j^{\alpha'} \rangle \\ &= \langle ij | \hat{\mathbf{R}} | \alpha\alpha' \rangle \quad \alpha \in \{(i, j)\}\end{aligned}$$

当 $kl = ij$, $\alpha = \beta$ 时,

$$\langle \Psi_{ij}^{\alpha\alpha'} | \hat{\mathbf{H}} - E | \Psi_{ij}^{\alpha\alpha'} \rangle = E_{ij}^{\alpha\alpha} - E$$

其中

$$\begin{aligned}E_{ij}^{\alpha\alpha} &= E_0 + \langle \alpha | \hat{\mathbf{F}} | \alpha \rangle + \langle \alpha' | \hat{\mathbf{F}} | \alpha' \rangle - \langle i | \hat{\mathbf{F}} | i \rangle - \langle j | \hat{\mathbf{F}} | j \rangle \\ &\quad + \langle \alpha\alpha' | \hat{\mathbf{R}} | \alpha\alpha' \rangle + \langle ij | \hat{\mathbf{R}} | ij \rangle - \langle i\alpha | \hat{\mathbf{R}} | i\alpha \rangle \\ &\quad - \langle i\alpha' | \hat{\mathbf{R}} | i\alpha' \rangle - \langle j\alpha | \hat{\mathbf{R}} | j\alpha \rangle - \langle j\alpha' | \hat{\mathbf{R}} | j\alpha' \rangle \\ &\quad \alpha \in \{(i, j)\}\end{aligned}$$

其中 $\hat{\mathbf{F}} = \hat{\mathbf{h}}_1 + \sum_{k=1}^N (k | \hat{\mathbf{R}} | k)$, $\hat{\mathbf{h}}_1 = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{a1}}$; 而

$$\hat{\mathbf{R}} = \frac{1}{r_{12}} (1 - \hat{\mathbf{P}}_{12}). \quad \text{当 } kl = ij, \alpha \neq \beta \text{ 时,}$$

$$\langle \Psi_{ij}^{\alpha\alpha'} | \hat{\mathbf{H}} - E | \Psi_{ij}^{\beta\beta'} \rangle = \langle \alpha\alpha' | \hat{\mathbf{R}} | \beta\beta' \rangle \quad \alpha, \beta \in \{(i, j)\}$$

当 $kl \neq ij$, 但有一个重合时,

$$\begin{aligned}\langle \Psi_{ij}^{\alpha\alpha'} | \hat{\mathbf{H}} - E | \Psi_{jk}^{\beta\beta'} \rangle &= \langle \alpha\alpha' | \hat{\mathbf{S}} | \beta\beta' \rangle \{ \langle k | \hat{\mathbf{F}} | i \rangle + \langle jk | \hat{\mathbf{R}} | ij \rangle \} \\ &\quad + \langle \alpha' | \beta' \rangle \langle k\alpha | \hat{\mathbf{R}} | i\beta \rangle + \langle \alpha | \beta \rangle \langle k\alpha' | \hat{\mathbf{R}} | i\beta' \rangle \\ &\quad - \langle \alpha' | \beta \rangle \langle k\alpha | \hat{\mathbf{R}} | i\beta' \rangle - \langle \alpha | \beta' \rangle \langle k\alpha' | \hat{\mathbf{R}} | i\beta \rangle \\ &\quad \alpha \in \{(i, j)\}, \quad \beta \in \{(j, k)\}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\langle \Psi_{ij}^{\alpha\alpha'} | \hat{\mathbf{H}} - E | \Psi_{ik}^{\beta\beta'} \rangle &= -\langle \alpha\alpha' | \hat{\mathbf{S}} | \beta\beta' \rangle \{ \langle k | \hat{\mathbf{F}} | j \rangle - \langle ik | \hat{\mathbf{R}} | ij \rangle \} \\ &\quad - \langle \alpha' | \beta' \rangle \langle k\alpha | \hat{\mathbf{R}} | j\beta \rangle - \langle \alpha | \beta \rangle \langle k\alpha' | \hat{\mathbf{R}} | j\beta' \rangle \\ &\quad + \langle \alpha' | \beta \rangle \langle k\alpha | \hat{\mathbf{R}} | j\beta' \rangle + \langle \alpha | \beta' \rangle \langle k\alpha' | \hat{\mathbf{R}} | j\beta \rangle \\ &\quad \alpha \in \{(i, j)\}, \quad \beta \in \{(i, k)\}\end{aligned}$$

当 $kl \neq ij$ (全不相同) 时,

$$\langle \Psi_{ij}^{\alpha\alpha'} | \hat{\mathbf{H}} - E | \Psi_{kl}^{\beta\beta'} \rangle = \langle \alpha\alpha' | \hat{\mathbf{S}} | \beta\beta' \rangle \langle kl | \hat{\mathbf{R}} | ij \rangle$$

$$\alpha \in \{(i, j)\}, \quad \beta \in \{(k, l)\}$$

其中

$$\langle \alpha\beta | \hat{\mathbf{S}} | \gamma\delta \rangle = \langle \alpha | \gamma \rangle \langle \beta | \delta \rangle - \langle \alpha | \delta \rangle \langle \beta | \gamma \rangle$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \int \tilde{\phi}_i^* \tilde{\phi}_j d\tau$$

利用这些公式即可求得方程 (14.5-38) 的显式.

以 H_2O 的 PSNO-CI 计算为例^[47]. 计算步骤如下:

(1) 用大的 Gauss 基组 (氧用 $11s, 7p, 4d, 1f$, 氢用 $5s, 1p$, 每个键区用一个 $1s$ 函数) 作 SCF 计算, 求得基态分子轨道.

(2) 计算准自然轨道. 对于 H_2O 的 1A_1 基态 ($1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1 1b_2^2$) 有 25 组不同的准自然轨道, 五个对角对 ($1a_1^2, 2a_1^2, 1b_2^2, 3a_1^2, 1b_2^2$) 和 10 个非对角对, 但每个非对角对有两个不同的单重态组态. 例如 ($1a_1 2a_1$) 对的准自然轨道由下列电子组态计算: $1a_1 2a_1 1b_2^2 3a_1^2 1b_2^2 xy$, xy 为所有激发轨道. 其中一组 PSNO 的来源是 $1a_1 2a_1$ 和 xy 先分别偶合为两个单重态, 两者再偶合为一个单重态. 另一组 PSNO 的来源是 $1a_1 2a_1$ 和 xy 先分别偶合为三重态, 两者再偶合为单重态. 这 25 组 PSNO 是彼此不正交的.

(3) 从 25 组 PSNO 中各选出头几个 PSNO 进行 CI 计算. 由选出的 356 个 PSNO 组成 237 个组态函数 (1A_1 对称性). 计算的总能量是 -76.36834a. u. , 相关能为 -0.30559a. u. , 为估计实验值 (0.364 ± 0.01) 的 84%, 用相同组态进行 IEPA 计算 (自旋匹配对), 得到的相关能为 0.3580a. u. , 占总相关能的 98% (若用完全基组, 将超额 12—15%).

有人曾对 HF 分子进行过 CI 计算. 采用由自然轨道组成的 1517 个对称性匹配的组态函数, 只求得 HF 分子的总相关能的 74%. 这个比较说明, 准自然轨道并不简单地是“真”自然轨道的近似, 其加速收敛的性能比“真”自然轨道好得多. 它的缺点是存在局部的非正交性. 当只考虑双电子激发时, 这引起的复杂性不大. 直接在 CI 展开式中包括更高的激发会导致很大的困难. 但可采用简单的校正方法 [例如 Langhoff 和 Davidson 的方法, 参考 (14.3-46) 式]. 在上述 H_2O 的例子中加上这种校正, 计算相关能的 $\sim 90\%$. 因此可以说, PSNO-CI 方法, 相当满意地解决了 CI 展开中的收敛问题.

表 14.5 3 H_2O (基态)的对相关能 (a. u.)

轨 道 对		计 算 方 法			$\Delta \epsilon_{ij}$
		IEPA	PSNO-CI	PSNO-CI + 校正	
轨道内的 电子对	$(1a_1, 1a_1)$	-0.0390	-0.0388	-0.0389	0.0001
	$(2a_1, 2a_1)$	-0.0122	-0.0114	-0.0119	0.0003
	$(3a_1, 3a_1)$	-0.0267	-0.0223	-0.0238	0.0029
	$(1b_1, 1b_1)$	-0.0267	-0.0223	-0.0237	0.0030
	$(1b_2, 1b_2)$	-0.0264	-0.0224	-0.0241	0.0023
价轨道之 间的电 子对	$(2a_1, 3a_1)$	-0.0248	-0.0219	-0.0230	0.0018
	$(2a_1, 1b_1)$	-0.0268	-0.0235	-0.0246	0.0022
	$(2a_1, 1b_2)$	-0.0275	-0.0249	-0.0262	0.0013
	$(3a_1, 1b_1)$	-0.0452	-0.0353	-0.0372	0.0080
	$(3a_1, 1b_2)$	-0.0434	-0.0340	-0.0362	0.0072
	$(1b_1, 1b_1)$	-0.0415	-0.0317	-0.0335	0.0080
内层轨道 -价轨道 间的电 子对	$(1a_1, 2a_1)$	-0.0039	-0.0038	-0.0039	0.0000
	$(1a_1, 3a_1)$	-0.0045	-0.0043	-0.0043	0.0002
	$(1a_1, 1b_1)$	-0.0051	-0.0048	-0.0049	0.0002
	$(1a_1, 1b_1)$	-0.0035	-0.0033	-0.0033	0.0002
总 计		-0.3580	-0.3056	-0.3201	0.0379

表 14.5-3 列出按 IEPA 及 PSNO-CI 和加上校正项计算的电子相关能。最后一列是 $\Delta \epsilon_{ij} = \epsilon_{ij}(\text{PSNO-CI} + \text{校正}) - \epsilon_{ij}(\text{IEPA})$ 的值，它代表 IEPA 方法中由于忽略电子对之间的相关引起的误差。由表 14.5-3 得出的结论是：

(1) 同一轨道内电子相关能最大（注意：同一轨道内的相关能只是一对自旋轨道的相关能，而轨道间的相关能是四对自旋轨道的相关能之和）。 $\epsilon_{2a_1, 2a_1}$ 较小是因为和它的能量接近的 $3a_1, 1b_1, 1b_2$ 轨道在基态中已被占据，不能取作相关轨道，因而计算的相关能偏小。

(2) 价层轨道之间的相关能并不太小，但内层轨道-价层轨道之间的对相关能小得多。由此可见，只要两个轨道不重叠，两者之间的电子相关就很小。

(3) 忽略轨道对之间的相关产生误差 5—20%，但是，如果两对轨道不重叠，则误差很小。因此，选用定域轨道为占据轨道，则在 PSNO-CI 方法中的 \mathbf{H} 矩阵实际上有许多矩阵元不必计算。

5. 偶合电子对近似

独立电子对近似没有考虑电子对之间的相关作用，因而计算的相关能偏高。在偶合对多电子理论 (CPMET)^[48] 和偶合电子对近似 (CEPA)^[49] 中就适当考虑了电子对之间的相关作用。

假定只考虑二体相关，取 $\hat{\mathbf{T}} \approx \hat{\mathbf{T}}_2$ ，则

$$\Psi = e^{\hat{\mathbf{T}}_2} \Phi_0 \quad (14.5-43)$$

如果直接用变分法处理，即求出泛函 $\langle \Psi | \hat{\mathbf{H}} | \Psi \rangle / \langle \Psi | \Psi \rangle$ 的极值，则四重激发以上的组态函数极多，收敛极慢。而且方程的变分系数不是线性的，求得的总相关能不等于各电子对相关能之和。因此 Čížek 等建议采用一种非变分的处理方法。

将 $e^{\hat{\mathbf{T}}_2} \Phi_0$ 展开，并与 CI 展开式比较，可得[参考 (14.5-7) 式]

$$c_i^a = 0$$

$$c_{ij}^{ab} = d_{ij}^{ab}$$

$$c_{ijk}^{abc} = 0 \quad (\text{因 } c_i^a = 0)$$

$$\begin{aligned} c_{ijkl}^{abcd} = & d_{ij}^{ab} d_{kl}^{cd} - d_{ik}^{ab} d_{jl}^{cd} + d_{il}^{ab} d_{jk}^{cd} - d_{ij}^{ac} d_{kl}^{bd} \\ & + d_{ik}^{ac} d_{jl}^{bd} - d_{il}^{ac} d_{jk}^{bd} + d_{ij}^{ad} d_{kl}^{bc} - d_{ik}^{ad} d_{jl}^{bc} \\ & + d_{il}^{ad} d_{jk}^{bc} + d_{ij}^{cd} d_{kl}^{ab} - d_{ik}^{cd} d_{jl}^{ab} + d_{il}^{cd} d_{jk}^{ab} \\ & - d_{ij}^{bd} d_{kl}^{ac} + d_{ik}^{bd} d_{jl}^{ac} - d_{il}^{bd} d_{jk}^{ac} + d_{ij}^{bc} d_{kl}^{ad} \\ & - d_{ik}^{bc} d_{jl}^{ad} + d_{il}^{bc} d_{jk}^{ad} \end{aligned}$$

$$= \hat{A}_{ijkl}^{abcd} d_{ij}^{ab} d_{kl}^{cd} / (2!)^2 \cdot (2!)^2 \cdot 2 \quad (14.5-44)$$

Schrödinger 方程为

$$\hat{\mathbf{H}} e^{\hat{\mathbf{T}}_2} |\Phi_0\rangle = E e^{\hat{\mathbf{T}}_2} |\Phi_0\rangle \quad (14.5-45)$$

用 $\langle \Phi_0 |$ 和 $\langle \Phi_{ij}^{ab} |$ 分别左乘上式，得

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \hat{\mathbf{H}} e^{\hat{\mathbf{T}}_2} |\Phi_0\rangle &= \langle \Phi_0 | \hat{\mathbf{H}} (1 + \hat{\mathbf{T}}_2) |\Phi_0\rangle \\ &= E \langle \Phi_0 | e^{\hat{\mathbf{T}}_2} |\Phi_0\rangle = E \end{aligned} \quad (14.5-46)$$

(注意： $e^{\hat{\mathbf{T}}_2}$ 的展开式中的高次项，由于矩阵元中两个波函数的不

同轨道不能超过两个而失去作用)。

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} e^{\hat{T}_1} | \Phi_0 \rangle &= \left\langle \Phi_{ij}^{ab} \left| \hat{H} \left(1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 \right) \right| \Phi_0 \right\rangle \\
 &= E \langle \Phi_{ij}^{ab} | e^{\hat{T}_2} \Phi_0 \rangle \\
 &= E \langle \Phi_{ij}^{ab} | (1 + \hat{T}_2) \Phi_0 \rangle \\
 &= E d_{ij}^{ab}
 \end{aligned} \quad (14.5-47)$$

将 E 的表达式 (14.5-46) 代入上式, 可得

$$\begin{aligned}
 \left\langle \Phi_{ij}^{ab} \left| \hat{H} \left(1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2} \hat{T}_2^2 \right) \right| \Phi_0 \right\rangle \\
 = \langle \Phi_0 | \hat{H} (1 + \hat{T}_2) | \Phi_0 \rangle d_{ij}^{ab}
 \end{aligned} \quad (14.5-48)$$

(14.5-46) 至 (14.5-48) 式可写成

$$\langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \sum_{a < b} \sum_{i < j} \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_{ij}^{ab} \rangle d_{ij}^{ab} = E \quad (14.5-49)$$

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \sum_{c < d} \sum_{k < l} \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Phi_{kl}^{cd} \rangle d_{kl}^{cd} \\
 + \sum_{\substack{c < d \\ \forall a, b \\ \forall i, j}} \sum_{\substack{k < l \\ \forall i, j}} \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Phi_{ijkl}^{abcd} \rangle \hat{A}_{ijkl}^{abcd} \cdot \frac{d_{ij}^{ab} d_{kl}^{cd}}{(2!)^2 (2!)^2 \cdot 2} \\
 = E d_{ij}^{ab}
 \end{aligned} \quad (14.5-50)$$

将 E 的表达式代入上式, 得

$$\begin{aligned}
 \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \sum_{c < d} \sum_{k < l} \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Phi_{kl}^{cd} \rangle d_{kl}^{cd} \\
 + \sum_{\substack{c < d \\ \forall a, b \\ \forall i, j}} \sum_{\substack{k < l \\ \forall i, j}} \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Phi_{ijkl}^{abcd} \rangle \hat{A}_{ijkl}^{abcd} \frac{d_{ij}^{ab} d_{kl}^{cd}}{32} \\
 = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle d_{ij}^{ab} + \sum_{c < d} \sum_{k < l} \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_{kl}^{cd} \rangle d_{kl}^{cd} d_{ij}^{ab}
 \end{aligned} \quad (14.5-51)$$

这是 CPMET 的基本公式, (14.5-51) 式是一个包括双线性项的方程组, 可以用迭代方法求解。将求得的系数 d_{ij}^{ab} 代入 (14.5-49) 式, 即可求得总能量 E 或相关能 $E - \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle$ 。注意 (14.5-51) 式中有很多项是可以相消的, 因为

$$\langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Phi_{ijkl}^{abcd} \rangle d_{ij}^{ab} d_{kl}^{cd} = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_{kl}^{cd} \rangle d_{ij}^{ab} d_{kl}^{cd}$$

$$(i, j \approx k, l, a, b \approx cd) \quad (14.5-52)$$

可以首先将它们消去，正是这种相消作用保证体系能量具有大小一致性。

CPMET 相当于把 Schrödinger 方程投影到 Φ_0 和 $\Phi_0^{\text{双}}$ 子空间，因此，它对于这两个子空间内部的变换是不变的。亦即可以

(1) 将各 $\Phi_0^{\text{双}}$ 作成各种形式的线性组合，例如组成自旋和对称性匹配的组态函数。

(2) 在占据轨道内部和相关轨道内部进行任意线性变换，并不影响结果（上面已经指出过，IEPA 不具有这种不变性），这是 CPMET 的优点。

CPMET 方程组不是由变分方法得来的， $e^{\hat{T}_2}\Phi_0$ 并非变分得到的波函数，因而求得的能量没有上界性质。不过，由于它的准确度足够高，这个问题不太严重。但 CPMET 方程过于复杂，用它计算过的体系还很少。

为了简化，Meyer 引入偶合电子对近似 CEPA，他假定 (14.5-51) 式中的第三大项可简化为

$$\begin{aligned} & \sum_{\substack{c < d \\ \neq a, b}} \sum_{\substack{k < l \\ \neq i, j}} \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Phi_{kl}^{cd} \rangle \hat{A}_{ijkl}^{abcd} \frac{d_{ij}^{ab} d_{kl}^{cd}}{(2!)^2 (2!)^2 \cdot 2} \\ & \approx d_{ij}^{ab} \sum_{k < l \neq i, j} \sum_{c < d} \langle \Phi_{kl}^{cd} | \hat{H} | \Phi_0 \rangle d_{kl}^{cd} \end{aligned} \quad (14.5-53)$$

这相当于将非相连相关簇的四重激发组态的系数用其中较重要的一部分来代替。因此，在 CEPA 中，虽然波函数仍为 $\Psi = e^{\hat{T}_2}\Phi_0$ ，但对 $\hat{T}_2 \cdot \hat{T}_2$ 相关簇作了部分省略。经验证明，当电子对及相应的虚轨道定域较好时，(14.5-53) 式是一种好的近似。于是 (14.5-51) 式简化为

$$\begin{aligned} & \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Phi_0 \rangle + \sum_{c < d} \sum_{k < l} \langle \Phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \Phi_{kl}^{cd} \rangle d_{kl}^{cd} \\ & + d_{ij}^{ab} \sum_{k < l \neq i, j} \sum_{c < d} \langle \Phi_{kl}^{cd} | \hat{H} | \Phi_0 \rangle d_{kl}^{cd} \\ & = \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle d_{ij}^{ab} + \sum_{c < d} \sum_{k < l} \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_{kl}^{cd} \rangle d_{kl}^{cd} d_{ij}^{ab} \end{aligned} \quad (14.5-54)$$

若定义电子对相关能 ε_{kl} 为

$$\varepsilon_{kl} = \sum_{c < d} \langle \phi_0 | \hat{H} | \phi_{kl}^{cd} \rangle d_{kl}^{cd} \quad (14.5-55)$$

则相关能 E_c 为

$$\begin{aligned} E_c &= E - \langle \phi_0 | \hat{H} | \phi_0 \rangle \\ &= \sum_{c < d} \sum_{k < l} \langle \phi_0 | \hat{H} | \phi_{kl}^{cd} \rangle d_{kl}^{cd} = \sum_{k < l} \varepsilon_{kl} \end{aligned} \quad (14.5-56)$$

$$\begin{aligned} &\langle \phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \phi_0 \rangle + \sum_{c < d} \sum_{k < l} \langle \phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \phi_{kl}^{cd} \rangle d_{kl}^{cd} \\ &= d_{ij}^{ab} \langle \phi_0 | \hat{H} | \phi_0 \rangle + d_{ij}^{ab} \varepsilon_{ij} \end{aligned} \quad (14.5-57)$$

这就是 CEPA(-2) 的方程组¹⁾。可用迭代方法求其解, 先假定一组 ε_{ij} (例如用 IEPA 的计算结果) 代入 (14.5-57) 式求系数 d_{ij}^{ab} 等, 再用 (14.5-56) 式求 ε_{ij} , 直到自洽。在 CEPA 中使用准自然轨道, 就是 CEPA-PSNO 方法^[50,51]。

CEPA 显然不是一种变分方法, 而且也不是对于主要占据轨道的酉变换不变的。但用这种方法作过的一系列小分子计算表明, 它的精确度可与 CPMET 匹敌^[52]。对于分子几何构型、光谱常数、偶极矩、离解能、电离势和电子亲合力等的计算结果都很好。在离开平衡构型不太远的范围内, 势能面结果也很好 (但在远离平衡位置时不好, 不收敛到正确的离解产物)。大致说来, 当基组足够大时 (至少包含两组极化函数), CEPA 方法可计算出总相关能的 85% 左右。从计算结果的精确度和计算时间统一考虑, CEPA 方法应被认为是目前最好的计算电子相关能的方法之一。

CEPA 完整的计算步骤可简述如下:

(1) 作精确的 Hartree-Fock 计算, 并将正则 Hartree-Fock 轨道变换成定域轨道 (内层、键、孤对等)。

(2) 作 IEPA 计算, 得到独立的对相关能 ε_{ij} 。一般 $\varepsilon_{ij} \propto R^{-6}$, R 为 i, j 轨道间的距离, 故相距较远的轨道对可以不考虑。因此,

1) 当对 (14.5-51) 式采用其它简化方案时, 得到其它形式的 CEPA, 例如 CEPA (-1) 等。

对于有 N 个电子的大分子体系，独立电子对的数目 $\propto N$ (约 $4N$) 而不是 $\binom{N}{2}$ 。一般可估计 $\sum_{i < j} \epsilon_{ij}$ 比实际相关能大约 10—15%，然后对每个对函数作出准自然轨道，最好用自旋偶合对，为达到“化学”精确度(除氢以外，总能量计算准确到平均每个原子 0.001 a. u. 以上)，每对需用 4—10 个 PSNO。

(3) 对相互偶合较大的电子对作 CEPA 计算(有些对，如内层电子，偶合很小，可不包括在计算中)。由确定的 c_{ij}^a 计算总相关能。

文献上还有许多其它形式的基于电子对相关的理论^[9]。它们的主要差异在于如何处理不同电子相关簇之间的偶合，结果差别并不太大，虽然各有一些优缺点。

如果我们再作进一步简化，只考虑一对电子之间的相关而忽略不同电子对之间的相互偶合，即令 $\langle \phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \phi_{kl}^{cd} \rangle = 0$ ，若 $i, j \neq k, l$ ；并且令

$$\frac{\hat{A}_{ijkl}^{abcd}(d_{ij}^{ab}d_{kl}^{cd})}{32} \approx d_{ij}^{ab}d_{kl}^{cd}$$

则 (14.5-51) 式简化为

$$\begin{aligned} \langle \phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \phi_0 \rangle + \sum_{c < d} \langle \phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \phi_{ij}^{cd} \rangle d_{ij}^{cd} \\ + \frac{1}{2} \sum_{k < l \neq i, j} \sum_{c < d \neq a, b} \langle \phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \phi_{kl}^{cd} \rangle d_{ij}^{ab} d_{kl}^{cd} \\ = E d_{ij}^{ab} \end{aligned} \quad (14.5-58)$$

将 E 的表达式代入上式，并注意到当 $k, l \neq i, j$ 时，左边的 $\langle \phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \phi_{kl}^{cd} \rangle d_{ij}^{ab} d_{kl}^{cd}$ 与右边的 $\langle \phi_0 | \hat{H} | \phi_{kl}^{cd} \rangle d_{ij}^{ab} d_{kl}^{cd}$ 相消，则得到 IEPA 的基本公式

$$\begin{aligned} \langle \phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \phi_0 \rangle + \sum_{c < d} \langle \phi_{ij}^{ab} | \hat{H} | \phi_{ij}^{cd} \rangle d_{ij}^{cd} \\ = (\langle \phi_0 | \hat{H} | \phi_0 \rangle + \sum_{c < d} \langle \phi_0 | \hat{H} | \phi_{ij}^{cd} \rangle d_{ij}^{cd}) \\ = E_{ij} d_{ij}^{ab} \end{aligned} \quad (14.5-59)$$

这里,已定义

$$E_{ij} = \langle \phi_0 | \hat{H} | \phi_0 \rangle + \varepsilon_{ij} = E - \sum_{\substack{k < l \\ \neq i, j}} \varepsilon_{kl} \quad (14.5-60)$$

ε_{ij} 可以看成是 (i, j) 电子对的相关能, E_{ij} 是自洽场能量与 i, j 电子对相关能之和. (14.5-59) 式完全消除了不同电子对之间的偶合(四重激发抵消了总能量 E 中除 i, j 以外其它电子对的相关能), 因而可以就每对电子 (i, j) 解方程组 (14.5-60) 单独求 d_{ij} 和 ε_{ij} , 而总相关能取为 $E_c = \sum_{i < j} \varepsilon_{ij}$. 以上推导说明了 CEPA 和 IEPA 之间的联系.

§ 14.6 微扰理论方法

1. 多体微扰理论

电子相关能与体系总能量比较起来是个小量, 其中又只有双重激发组态占重要地位, 因此用微扰方法计算相关能是很有希望的. 在本书上册第六章中已讨论过微扰理论, 但只具体计算到一级校正. 相关能计算由于精确度要求高, 这是不够的. 下面介绍多体微扰理论 (many-body perturbation theory, MBPT), 它的特点是通过图解方法直接获得用分子轨道电子排斥积分表示的微扰矩阵元和微扰能(相关能)公式.

设将 Hamilton 算符表示为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (14.6-1)$$

其中 \hat{H}_0 为无微扰的 Hamilton 算符, \hat{V} 为微扰量. Schrödinger 方程 $\hat{H}\Psi = E\Psi$ 可表示为

$$(E - \hat{H}_0)|\Psi\rangle = \hat{V}|\Psi\rangle \quad (14.6-2)$$

设将 Ψ 按 \hat{H}_0 的本征函数系 ϕ_i 展开

$$\begin{aligned} \hat{H}_0\phi_i &= E_i\phi_i \quad (i = 0, \dots, \infty) \\ \Psi &= \sum_{i=0}^{\infty} a_i\phi_i \quad (a_0 \equiv 1) \end{aligned} \quad (14.6-3)$$

一般说来, $E \approx E_0$, 设正交归一化条件取为

$$\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \delta_{ij}, \quad \langle \Phi_0 | \Psi \rangle = 1 \quad (14.6-4)$$

用 $\langle \Phi_i |$ 乘 (14.6-2) 式, 得

$$(E - E_i) a_i = \langle \Phi_i | \hat{V} | \Psi \rangle \quad (14.6-5)$$

造投影算符 $\hat{P}_0 = |\Phi_0\rangle\langle\Phi_0|$, 它把函数 Ψ 投影到 Φ_0 子空间内

$$\hat{P}_0 |\Psi\rangle \equiv \left(\int \Phi_0 \Psi d\tau \right) |\Phi_0\rangle = |\Phi_0\rangle \quad (14.6-6)$$

则

$$\begin{aligned} \Psi &= \sum_i a_i \Phi_i = \Phi_0 + \sum_{i=1}^{\infty} a_i \Phi_i \\ &= \Phi_0 + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\langle \Phi_i | \hat{V} | \Psi \rangle}{E - E_i} |\Phi_i\rangle = \Phi_0 \\ &\quad + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{|\Phi_i\rangle\langle\Phi_i|}{E - E_i} (\hat{V} | \Psi \rangle) \\ &= \Phi_0 + \frac{1 - \hat{P}_0}{E - \hat{H}_0} \hat{V} | \Psi \rangle = \Phi_0 + \hat{G} \hat{V} | \Psi \rangle \end{aligned} \quad (14.6-7)$$

这里利用了算符方程(证明见习题 26)

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{|\Phi_i\rangle\langle\Phi_i|}{(E - E_i)} = \frac{1 - \hat{P}_0}{E - \hat{H}_0} \equiv \hat{G} \quad (14.6-8)$$

$E \neq E_i$, 算符 $E - \hat{H}_0$ 之逆是存在的. (14.6-7) 式可用迭代方法求解, 得

$$\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} (\hat{G} \hat{V})^n |\Phi_0\rangle \quad (14.6-9)$$

$$\begin{aligned} E &= E_0 + \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Psi \rangle \\ &= E_0 + \langle \Phi_0 | \hat{V} \sum_{n=0}^{\infty} (\hat{G} \hat{V})^n |\Phi_0\rangle \end{aligned} \quad (14.6-10)$$

具体写出来, 就是

$$\Psi = |\Phi_0\rangle + |\Psi^{(1)}\rangle + |\Psi^{(2)}\rangle + \dots \quad (14.6-11)$$

$$E = E_0 + \varepsilon^{(1)} + \varepsilon^{(2)} + \varepsilon^{(3)} + \dots \quad (14.6-12)$$

其中

$$\begin{aligned}\psi^{(1)} &= \hat{G}\hat{V}|\phi_0\rangle = \frac{(1 - \hat{P}_0)}{E - \hat{H}_0} \hat{V}|\phi_0\rangle \\ \psi^{(2)} &= \hat{G}\hat{V}\hat{G}\hat{V}|\phi_0\rangle \\ &\dots\dots\dots\end{aligned}\quad (14.6-13)$$

$$\begin{aligned}\varepsilon^{(1)} &= \langle\phi_0|\hat{V}|\phi_0\rangle \\ \varepsilon^{(2)} &= \langle\phi_0|\hat{V}\hat{G}\hat{V}|\phi_0\rangle \\ \varepsilon^{(3)} &= \langle\phi_0|\hat{V}\hat{G}\hat{V}\hat{G}\hat{V}|\phi_0\rangle \\ &\dots\dots\dots\end{aligned}\quad (14.6-14)$$

以上 ψ 和 E 的展开式称为 Brillouin-Wigner 微扰展开。表面看来，展开式很紧凑。可惜它的展开式中包含 E ，而 E 是不知道的。迭代求解时， E 只好用近似值代替，只当展开到无穷项时，才得到真正的 E 值。另外，容易看出，由于分母中含有 E ，BW 展开式不是按照微扰参数 λ 的级数展开的，因而用以计算各级相关能时， $\varepsilon^{(k)}$ 不具有正确的大小一致性。为了消除这一缺点，可将 E 按 λ 的级数展开，代入 (14.6-10) 式，再重新整理 λ 的同次幂项。这样一来就得到了普通的 Rayleigh-Schrödinger 微扰展开式。将 (14.6-1) 式改写为 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V}$ ，(14.6-5) 式可以变为

$$\begin{aligned}(E_0 - E_i)a_i &= \langle\phi_i|\lambda\hat{V}|\psi\rangle + (E_0 - E)a_i \\ &= \langle\phi_i|\lambda\hat{V} + E_0 - E|\psi\rangle\end{aligned}\quad (14.6-15)$$

于是 (14.6-9) 和 (14.6-10) 式变成

$$\begin{aligned}\psi &= \phi_0 + \frac{(1 - \hat{P}_0)}{E_0 - \hat{H}_0} [\lambda\hat{V} + E_0 - E]|\psi\rangle \\ &= \phi_0 + \hat{G}_0\lambda\hat{V}|\psi\rangle \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} (\hat{G}_0\lambda\hat{V})^n|\phi_0\rangle\end{aligned}\quad (14.6-16)$$

$$\begin{aligned}E &= E_0 + \langle\phi_0|\lambda\hat{V}|\psi\rangle \\ &= E_0 + \langle\phi_0|\lambda\hat{V} \sum_{n=0}^{\infty} (\hat{G}_0\lambda\hat{V})^n|\phi_0\rangle\end{aligned}\quad (14.6-17)$$

其中

$$\lambda \mathbf{V}' = \lambda \mathbf{V} - (E - E_0), \quad \mathbf{G}_0 = \frac{(1 - \mathbf{P}_0)}{E_0 - \hat{\mathbf{H}}_0}.$$

用迭代方法,即可将 E 展开成微扰参数 λ 的级数的形式

$$E = E_0 + \lambda \varepsilon^{(1)} + \lambda^2 \varepsilon^{(2)} + \lambda^3 \varepsilon^{(3)} + \lambda^4 \varepsilon^{(4)} + \dots$$

其中

$$\begin{aligned} \varepsilon^{(1)} &= \langle \phi_0 | \hat{\mathbf{V}} | \phi_0 \rangle \equiv \langle \hat{\mathbf{V}} \rangle \\ \varepsilon^{(2)} &= \langle \phi_0 | \hat{\mathbf{V}} \hat{\mathbf{G}}_0 \hat{\mathbf{V}} | \phi_0 \rangle \\ \varepsilon^{(3)} &= \langle \phi_0 | \hat{\mathbf{V}} \hat{\mathbf{G}}_0 \hat{\mathbf{V}} \hat{\mathbf{G}}_0 \hat{\mathbf{V}} | \phi_0 \rangle - \langle \phi_0 | \hat{\mathbf{V}} \hat{\mathbf{G}}_0 \hat{\mathbf{G}}_0 \hat{\mathbf{V}} | \phi_0 \rangle \langle \phi_0 | \hat{\mathbf{V}} | \phi_0 \rangle \\ &= \langle \phi_0 | \hat{\mathbf{V}} \hat{\mathbf{G}}_0 (\hat{\mathbf{V}} - \langle \hat{\mathbf{V}} \rangle) \hat{\mathbf{G}}_0 \hat{\mathbf{V}} | \phi_0 \rangle \\ \varepsilon^{(4)} &= \langle \phi_0 | \hat{\mathbf{V}} \hat{\mathbf{G}}_0 (\hat{\mathbf{V}} - \langle \hat{\mathbf{V}} \rangle) \hat{\mathbf{G}}_0 (\hat{\mathbf{V}} - \langle \hat{\mathbf{V}} \rangle) \hat{\mathbf{G}}_0 \hat{\mathbf{V}} | \phi_0 \rangle \\ &\quad - E^{(2)} \langle \phi_0 | \hat{\mathbf{V}} \hat{\mathbf{G}}_0 \hat{\mathbf{G}}_0 \hat{\mathbf{V}} | \phi_0 \rangle \\ &\quad \dots \dots \dots \end{aligned} \quad (14.6-18)$$

这个展开式形式上比 (14.6-14) 式复杂,但没有 (14.6-14) 式的缺点. 实际上,写出 (14.6-18) 式各项的规则很简单. 第 n 级的首项形式为 $\langle \phi_0 | \hat{\mathbf{V}} \hat{\mathbf{G}}_0 \hat{\mathbf{V}} \hat{\mathbf{G}}_0 \hat{\mathbf{V}} \dots \hat{\mathbf{V}} \hat{\mathbf{G}}_0 \hat{\mathbf{V}} | \phi_0 \rangle$ (共有 n 个 $\hat{\mathbf{V}}$), 其余各项只需以所有可能的方式在首项中插入成对的尖括号 (Dirac 符号) 即可得到. 尖括号对内可以包括任何数目的因子,且尖括号内可以放尖括号对. 但插入的尖括号需在 $\hat{\mathbf{V}}$ 旁边,且最靠近两边的 $\hat{\mathbf{V}}$ 要除外. 所得各项的符号为 $(-1)^l$, 其中 l 为所加尖括号的对数. 第 n 级的总项数为 (包括首项) $\frac{(2n-2)!}{n!(n-1)!}$. 例如,第四级有

$$\frac{(8-2)!}{4!3!} = 5$$

项,它们分别是

- (i) $\langle \phi_0 | \hat{\mathbf{V}} \hat{\mathbf{G}}_0 \hat{\mathbf{V}} \hat{\mathbf{G}}_0 \hat{\mathbf{V}} \hat{\mathbf{G}}_0 \hat{\mathbf{V}} | \phi_0 \rangle$
- (ii) $-\langle \phi_0 | \hat{\mathbf{V}} \hat{\mathbf{G}}_0 \langle \hat{\mathbf{V}} \rangle \hat{\mathbf{G}}_0 \hat{\mathbf{V}} \hat{\mathbf{G}}_0 \hat{\mathbf{V}} | \phi_0 \rangle$
 $= -\langle \hat{\mathbf{V}} \rangle \langle \phi_0 | \hat{\mathbf{V}} \hat{\mathbf{G}}_0 \hat{\mathbf{G}}_0 \hat{\mathbf{V}} \hat{\mathbf{G}}_0 \hat{\mathbf{V}} | \phi_0 \rangle$
- (iii) $-\langle \phi_0 | \hat{\mathbf{V}} \hat{\mathbf{G}}_0 \hat{\mathbf{V}} \hat{\mathbf{G}}_0 \langle \hat{\mathbf{V}} \rangle \hat{\mathbf{G}}_0 \hat{\mathbf{V}} | \phi_0 \rangle$
 $= -\langle \hat{\mathbf{V}} \rangle \langle \phi_0 | \hat{\mathbf{V}} \hat{\mathbf{G}}_0 \hat{\mathbf{V}} \hat{\mathbf{G}}_0 \hat{\mathbf{G}}_0 \hat{\mathbf{V}} | \phi_0 \rangle$
- (iv) $\langle \phi_0 | \hat{\mathbf{V}} \hat{\mathbf{G}}_0 \langle \hat{\mathbf{V}} \rangle \hat{\mathbf{G}}_0 \langle \hat{\mathbf{V}} \rangle \hat{\mathbf{G}}_0 | \phi_0 \rangle$

$$\begin{aligned}
&= \langle \mathbf{V} \rangle \langle \mathbf{V}_0 \rangle \langle \phi_0 | \mathbf{V} \mathbf{G}_0 \mathbf{G}_0 \mathbf{G}_0 \mathbf{V} | \phi_0 \rangle \\
(v) &= \langle \phi_0 | \mathbf{V} \hat{\mathbf{G}}_0 \langle \mathbf{V} \hat{\mathbf{G}}_0 \hat{\mathbf{V}} \rangle \hat{\mathbf{G}}_0 \mathbf{V} | \phi_0 \rangle \\
&= - \langle \phi_0 | \hat{\mathbf{V}} \hat{\mathbf{G}}_0 \hat{\mathbf{V}} | \phi_0 \rangle \langle \phi_0 | \hat{\mathbf{V}} \hat{\mathbf{G}}_0 \hat{\mathbf{G}}_0 \hat{\mathbf{V}} | \phi_0 \rangle \quad (14.6-19)
\end{aligned}$$

通常称有两个以上尖括号对的项为重整化项。

无微扰算符 $\hat{\mathbf{H}}_0$ 的选择有一定的任意性。最简单的选法是取为 Fock 算符之和 (Hamilton 量的这种分法称为 Møller-Plesset 划分)。

因 $\hat{\mathbf{H}} = \sum_i \hat{\mathbf{h}}_i + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}$, 若取^[53]

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{H}}_0 &= \sum_i \hat{\mathbf{F}}(i) = \sum_i (\hat{\mathbf{h}}(i) + \hat{\mathbf{U}}(i)) \\
&= \sum_i (\hat{\mathbf{h}}(i) + [\hat{\mathbf{V}}_{\text{HF}}(i) - \hat{\mathbf{h}}'(i)]) \quad (14.6-20)
\end{aligned}$$

则

$$\hat{\mathbf{V}} = \hat{\mathbf{H}} - \hat{\mathbf{H}}_0 = \sum_{i<j} \hat{\mathbf{g}}_{ij} - \sum_i [\hat{\mathbf{V}}_{\text{HF}}(i) - \hat{\mathbf{h}}'(i)] \quad (14.6-21)$$

式中

$$\hat{\mathbf{h}}(i) = \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}} \right)$$

$$\hat{\mathbf{g}}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}}$$

$$\hat{\mathbf{V}}_{\text{HF}}(i) = \sum_j (\hat{\mathbf{J}}_j - \hat{\mathbf{K}}_j)$$

\mathbf{V}_{HF} 为 Hartree-Fock 平均势场, $\hat{\mathbf{J}}_j$ 和 $\hat{\mathbf{K}}_j$ 分别为 Coulomb 算符和交换算符。

$$\hat{\mathbf{h}}'(i) = \sum_{a \neq r} |a\rangle \langle r| \varepsilon_{ar} + \sum_{k \neq r} |k\rangle \langle r| \varepsilon_{kr} \quad (14.6-22)$$

$$\varepsilon_{ar} = \langle a | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ia}} + \hat{\mathbf{V}}_{\text{HF}}(i) | r \rangle \quad (14.6-23)$$

这里用指标 a, k 和 r 分别标志空轨道、占据轨道和任意轨道。引入算符 $\hat{\mathbf{h}}'$ 是为了不限于使用正则 Hartree-Fock 轨道。于是,若基

组取为 H-F 轨道或其某种酉变换, 则有 $\hat{\mathbf{F}}(i)|r\rangle = \varepsilon_r|r\rangle$, $\mathbf{H}_0\Phi_0 = E_0\Phi_0$, $E_0 = \sum_k \varepsilon_k$. 一级微扰能为

$$\begin{aligned} E^{(1)} &= \langle \Phi_0 | \hat{\mathbf{V}} | \Phi_0 \rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_k \sum_l \langle kl | \hat{\mathbf{g}}_{kl} (1 - \hat{\mathbf{P}}_{kl}) | kl \rangle \\ &\quad - \sum_k \langle k | \hat{\mathbf{V}}_{\text{HF}} | k \rangle \\ &= -\frac{1}{2} \sum_k \langle k | \hat{\mathbf{V}}_{\text{HF}} | k \rangle \\ &= -\langle \Phi_0 | \sum_{i < j} \hat{\mathbf{g}}_{ij} | \Phi_0 \rangle \end{aligned} \quad (14.6-24)$$

这种选取 $\hat{\mathbf{H}}_0$ 的方法的一个缺点是, 零级能量 E_0 不是体系能量的 Hartree-Fock 期望值, 而等于 H-F 轨道能量之和, 一级微扰能为 $-\langle \Phi_0 | \sum_{i < j} \hat{\mathbf{g}}_{ij} | \Phi_0 \rangle$, 因此微扰能不等于电子相关能. 为了避免这一缺点, 可取

$$\hat{\mathbf{H}}' = \hat{\mathbf{H}}_0 - \langle \Phi_0 | \sum_{i < j} \hat{\mathbf{g}}_{ij} | \Phi_0 \rangle \quad (14.6-25)$$

$$\hat{\mathbf{V}}' = \hat{\mathbf{V}} + \langle \Phi_0 | \sum_{i < j} \hat{\mathbf{g}}_{ij} | \Phi_0 \rangle \quad (14.6-26)$$

这样, $E_0 = \langle \Phi_0 | \hat{\mathbf{H}}' | \Phi_0 \rangle$, $E^{(1)} = 0$. 如果我们取 Hartree-Fock 能量为零点, 定义

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{H}}^c &= \hat{\mathbf{H}} - \langle \Phi_0 | \hat{\mathbf{H}} | \Phi_0 \rangle \\ \hat{\mathbf{H}}_5^c &= \hat{\mathbf{H}}_0 - \langle \Phi_0 | \hat{\mathbf{H}}_0 | \Phi_0 \rangle \\ \hat{\mathbf{W}} &= \hat{\mathbf{H}}^c - \mathbf{H}_5^c \\ &= (\hat{\mathbf{H}} - \hat{\mathbf{H}}_0) - \langle \Phi_0 | \hat{\mathbf{H}} - \hat{\mathbf{H}}_0 | \Phi_0 \rangle \\ &= \left(\sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \mathbf{U}(i) \right) - \langle \Phi_0 | \left(\sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i \mathbf{U}(i) \right) | \Phi_0 \rangle \end{aligned} \quad (14.6-27)$$

则

$$\hat{H}^c |\Psi\rangle = E_c |\Psi\rangle \quad (14.6-28)$$

$$E_c = E + \langle \Phi_0 | \hat{H} | \Phi_0 \rangle \quad (14.6-29)$$

\hat{H}^c 算符的本征值 E_c 就是体系的电子相关能。其微扰展开式 $E_c = \sum_i \varepsilon^{(i)}$ 的各项依次为

$$\begin{aligned} \varepsilon^{(0)} &= 0 \\ \varepsilon^{(1)} &= \langle \Phi_0 | \hat{W} | \Phi_0 \rangle = 0 \\ \varepsilon^{(2)} &= \langle \Phi_0 | \hat{W} \hat{G}_0 \hat{W} | \Phi_0 \rangle \\ \varepsilon^{(3)} &= \langle \Phi_0 | \hat{W} \hat{G}_0 \hat{W} \hat{G}_0 \hat{W} | \Phi_0 \rangle \\ \varepsilon^{(4)} &= \langle \Phi_0 | \hat{W} \hat{G}_0 \hat{W} \hat{G}_0 \hat{W} \hat{G}_0 \hat{W} | \Phi_0 \rangle \\ &\quad - \langle \Phi_0 | \hat{W} \hat{G}_0 \hat{W} | \Phi_0 \rangle \langle \Phi_0 | \hat{W} \hat{G}_0 \hat{G}_0 \hat{W} | \Phi_0 \rangle \end{aligned} \quad (14.6-30)$$

这样, 相关能的计算问题就归结为形如 (14.6-18) 式或 (14.6-30) 式的各级微扰项(矩阵元)。我们自然可以直接把 Hartree-Fock 波函数代进去求这些矩阵元, 传统的微扰方法就是这样做的。不过, 对于多电子体系来说, 这样做很麻烦而且效率很低(因为当将矩阵元简化到用电子排斥积分表示时, 大部分项都消去了), 而且计算不包括完备的激发组态, 结果不符合大小一致性要求。

2. 图解方法

多体微扰理论利用图解方法, 可以直接将矩阵元用自旋轨道表达出来, 大大简化了计算, 而且按照一定的作图规则, 可以使结果具有大小一致性。这种图解技术首先是由 Feynman 在量子电动力学中使用的, 因而这类图统称为 Feynman 图, 虽然它的具体式样很多。Brueckner 和 Goldstone 引用到核多体理论中, 而 Kelly 首先在量子化学中使用它。具体步骤是首先画出所有对应于非零贡献的图, 然后根据图写出用轨道表示的矩阵元表达式。画图和写式子的规则可以根据二次量子化表象中的 Wick 定理导出, 这里只给出规则本身^[54, 57]。

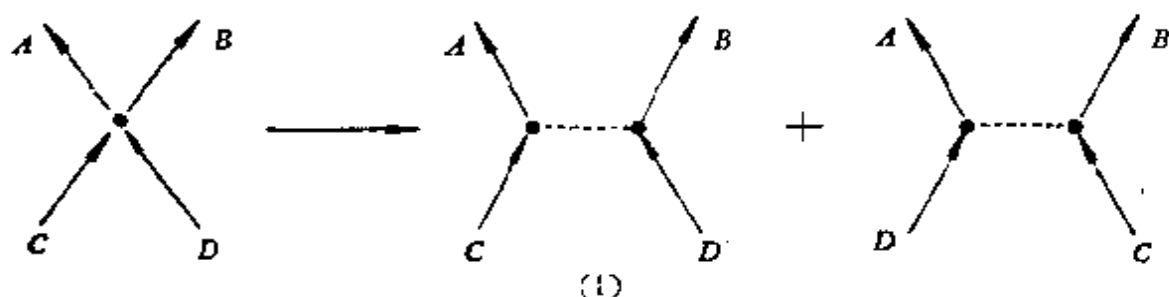
考虑 $\langle \Phi_0 | \hat{W} (\hat{G}_0 \hat{W})^n | \Phi_0 \rangle$ 型的矩阵元。首先按以下规则画

出与它对应的图形。

(1) 对每一个 \hat{W} 给定一个顶点, $(n+1)$ 个顶点排成一列。

(2) 每个顶点用四根有向线段与其它顶点连接起来构成一个图, 其中有两根线指向该点, 有两根线离开该点。箭头向下的线称为孔线, 代表基态中的占据自旋轨道(用 K, L, M, \dots 标志); 箭头向上的线称为粒子线, 代表基态中的空轨道(用 A, B, C, \dots 标志)。这种图称为 Hugenholtz 图 (H 图, 或称主 Goldstone 图)。作出所有拓扑不等价的图形。

(3) 将 Hugenholtz 图的每一个顶点按两种可能的方式分解为水平的两个顶点, 每个顶点带有两根有向线段, 一根进入, 一根离去。两点之间用点线(相互作用线)连起来, 例如



得到的图称为 Goldstone 图 (G 图), 由每个 Hugenholtz 图可以得

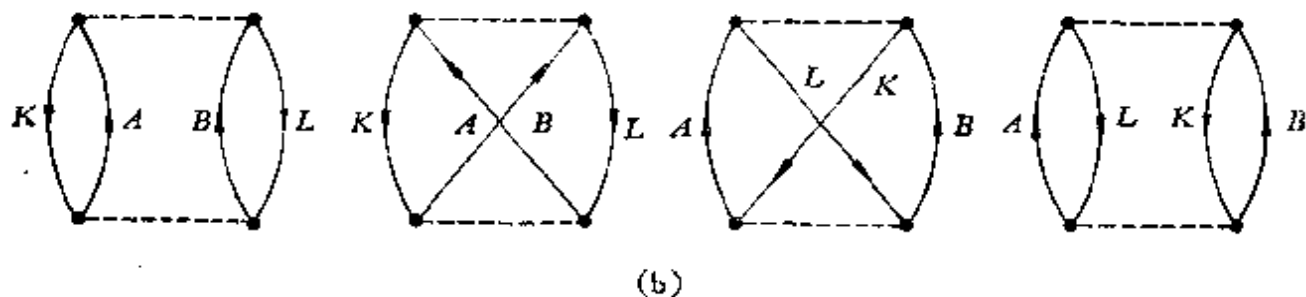
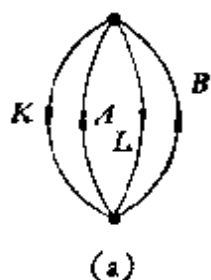


图 14.6-1 二级微扰项图

(a) Hugenholtz 图

(b) Goldstone 图

到 2^n 个 Goldstone 图。

例如：对于二级微扰项，矩阵元为 $\langle \phi_0 | \hat{W} \hat{G}_0 \hat{W} | \phi_0 \rangle$ 对应的 Hugenholtz 图只有一个，可以分解为四个 Goldstone 图(图 14.6-1)。

对于三级项，矩阵元为 $\langle \phi_0 | \hat{W} \hat{G}_0 \hat{W} \hat{G}_0 \hat{W} | \phi_0 \rangle$ ，Hugenholtz 图有三个(图 14.6-2)。

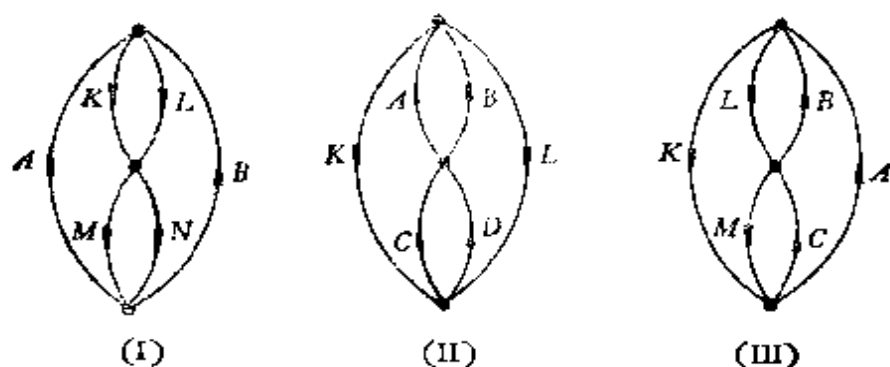


图 14.6-2 三级微扰项的 Hugenholtz 图

由这三个 Hugenholtz 图可作出 24 个 Goldstone 图。下面给

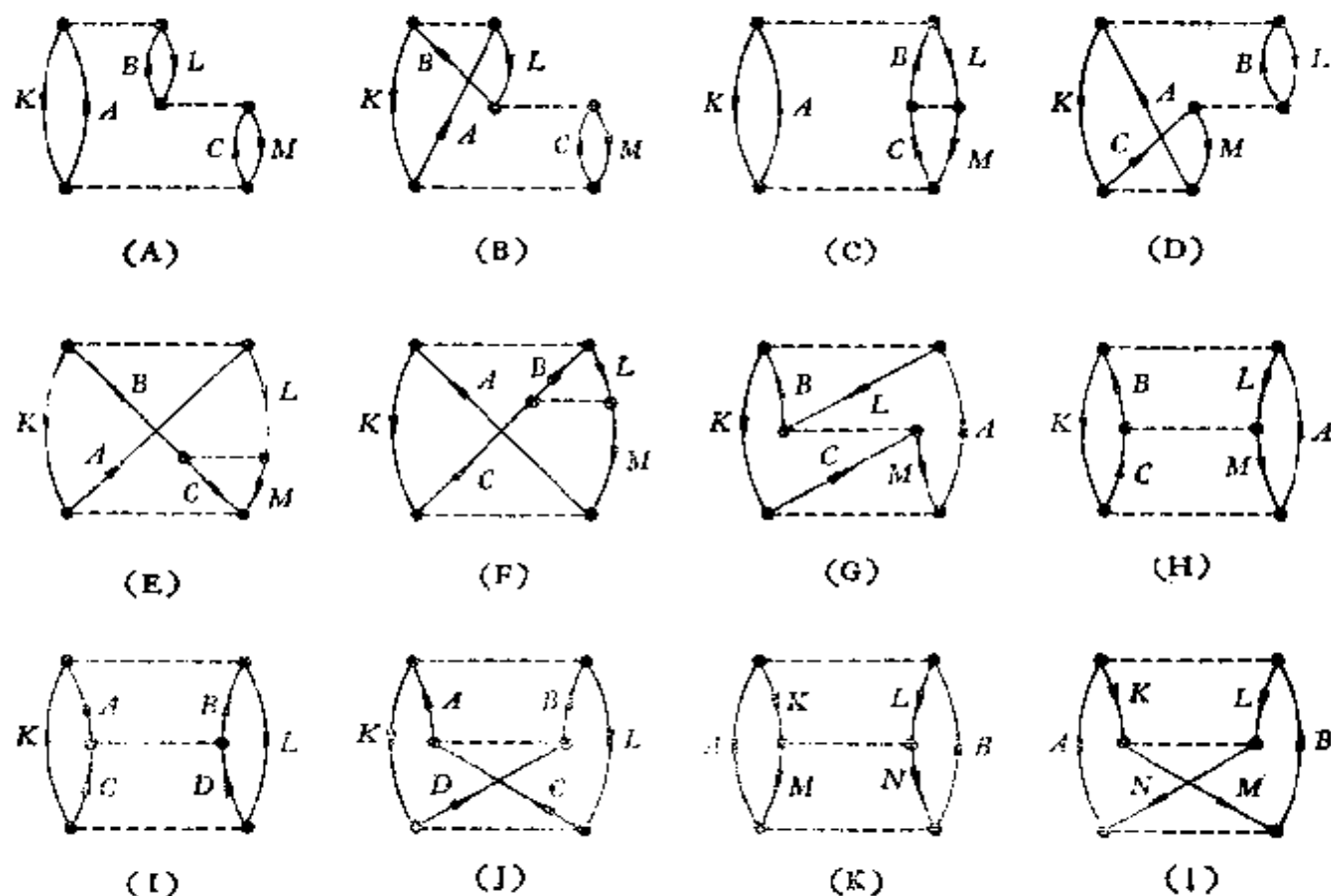


图 14.6-3 三级微扰项的 Goldstone 图

出不等价的 12 个图,其中(A)–(H)由(I)图作出,(I)(J)由(II)图作出,(K)(L)由(III)图作出(图 14.6-3).

画齐所有拓扑不等价的 Hugenholtz 图和 Goldstone 图之后,就可以根据以下规则写出微扰矩阵元的表达式.

(1) 对每条相互作用线指定一个矩阵元 $\langle RS | \hat{g}_{12} | TU \rangle$, 其中 R, S 指出去的线段, T, U 指进入的线段,读标志线段字母的顺序是左出、右出,左进、右进.

(2) 在相邻的每一对相互作用线之间画一条直线,代表 \hat{G}_0 . 与直线相交的粒子线的数目就是微扰激发的重数. 对每个 \hat{G}_0 因子给予一个 $\left(\sum_{\nu} \pm \varepsilon_{\nu} \right)^{-1}$, 其中 ν 指与两根相互作用线有联系的轨道,求和遍及与 \hat{G}_0 线相交的所有状态线. 对于孔线, ε_{ν} 取正号,对于粒子线, ε_{ν} 取负号.

(3) 对应于某个 Goldstone 图,总表达式的符号由 $(-1)^{l+h}$ 决定,其中 l 为图中封闭环的数目, h 是孔线的数目.

(4) 对 Goldstone 图中出现的所有轨道标号求和.

(5) 对由一种 Hugenholtz 图产生的所有 Goldstone 图求和.

(6) 对由(5)所得之和式乘以拓扑因子 $\frac{1}{2^m}$, 其中 m 是等价对的数目. 所谓等价对是 Hugenholtz 图中的一对线,从同一点出发,到同一点结束.

(7) 到(6)为止,得到的是用自旋轨道表示的矩阵元. 若对每个 Goldstone 图乘以因子 2^l , 其中 l 是封闭环的数目(因为同一环中自旋函数必须相等),即得到以轨道表示的矩阵元. 这相当于对自旋求和.

以二级微扰能为例. 按规则(1)–(6),由图 14.6-1(b)可求得(按 Goldstone 图的顺序)

$$\begin{aligned} (1) & + \sum_{KL, AB} \frac{\langle KL | \hat{g}_{12} | AB \rangle \langle AB | \hat{g}_{12} | KL \rangle}{\varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_A - \varepsilon_B} \\ (2) & - \sum_{KL, AB} \frac{\langle KL | \hat{g}_{12} | AB \rangle \langle BA | \hat{g}_{12} | KL \rangle}{\varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_A - \varepsilon_B} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(3) &= \sum_{KLAB} \frac{\langle LK | \hat{\mathbf{g}}_{12} | AB \rangle \langle AB | \hat{\mathbf{g}}_{12} | KL \rangle}{\varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_A - \varepsilon_B} \\
(4) &+ \sum_{KLAB} \frac{\langle LK | \hat{\mathbf{g}}_{12} | AB \rangle \langle AB | \hat{\mathbf{g}}_{12} | LK \rangle}{\varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_A - \varepsilon_B} \quad (14.6-31)
\end{aligned}$$

显然, (1) 与 (4), (2) 与 (3) 的贡献相同. 按规则 (5), 将四个式子加起来, 再按规则 (6), 乘以 $\frac{1}{4}$ ($m=2$), 即得

$$\begin{aligned}
\varepsilon^{(2)} &= \langle \Phi_0 | \hat{\mathbf{W}} \hat{\mathbf{G}}_0 \hat{\mathbf{W}} | \Phi_0 \rangle \\
&= \frac{1}{4} \sum_{KLAB} 2 \langle KL | \hat{\mathbf{g}}_{12} | AB \rangle \\
&\quad \times \frac{1}{\varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_A - \varepsilon_B} \{ \langle AB | \hat{\mathbf{g}}_{12} | KL \rangle \\
&\quad - \langle BA | \hat{\mathbf{g}}_{12} | KL \rangle \} \quad (14.6-32)
\end{aligned}$$

按规则 (7), 改写成用轨道表示的矩阵元(这里用小写字母表示空间轨道), 得

$$\begin{aligned}
(1) &+ 4 \sum_{klab} \langle kl | \hat{\mathbf{g}}_{12} | ab \rangle \frac{1}{\varepsilon_k + \varepsilon_l - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \langle ab | \hat{\mathbf{g}}_{12} | kl \rangle \\
(2) &- 2 \sum_{klab} \langle lk | \hat{\mathbf{g}}_{12} | ab \rangle \frac{1}{\varepsilon_k + \varepsilon_l - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \langle ba | \hat{\mathbf{g}}_{12} | kl \rangle \\
(3) &- 2 \sum_{klab} \langle lk | \hat{\mathbf{g}}_{12} | ab \rangle \frac{1}{\varepsilon_k + \varepsilon_l - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \langle ab | \hat{\mathbf{g}}_{12} | kl \rangle \\
(4) &+ \sum_{klab} \langle lk | \hat{\mathbf{g}}_{12} | ab \rangle \frac{1}{\varepsilon_k + \varepsilon_l - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \langle ab | \hat{\mathbf{g}}_{12} | lk \rangle \quad (14.6-33)
\end{aligned}$$

将它们相加, 并乘以拓扑因子 $1/4$, 得

$$\begin{aligned}
\varepsilon^{(2)} &= \langle \Phi_0 | \hat{\mathbf{W}} \hat{\mathbf{G}}_0 \hat{\mathbf{W}} | \Phi_0 \rangle \\
&= \sum_{klab} \frac{\langle kl | \hat{\mathbf{g}}_{12} | ab \rangle [2 \langle ab | \hat{\mathbf{g}}_{12} | kl \rangle - \langle ba | \hat{\mathbf{g}}_{12} | kl \rangle]}{\varepsilon_k + \varepsilon_l - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (14.6-34)
\end{aligned}$$

从规则 (1)–(7) 可以看出, 为什么要引用 Goldstone 图和 Hugenholtz 图两种图. H 图数量少 (一个 H 图最多可产生 2^n 个 G 图, n 为 H 图的顶点数目), 容易找齐全部拓扑不等价图形. 从 H

图再系统地找 G 图,不致遗漏,这对于高级微扰项是重要的.由 H 图还可以给出 G 图的拓扑因子,但从 H 图不能给出正确的自旋求和规则及各项的符号.当然,对于四级以上微扰矩阵元,要作出所有拓扑不等价的 H 图和 G 图并不是很简单的事情.列举出 n 级微扰能中的拓扑不等价图的数目的方法,可参考文献 [56, 57] 具体造出图的办法及程序,参见文献 [58].

类似地,根据三个 Hugenholtz 图,24 个 Goldstone 图和以上七条规则,可得出三级微扰能的表达式如下:

$$\varepsilon^{(3)} = \varepsilon_I^{(3)} + \varepsilon_{II}^{(3)} + \varepsilon_{III}^{(3)} \quad (14.6-35)$$

其中

$$\begin{aligned} \varepsilon_I^{(3)} = & \sum_{\substack{klm \\ abc}} R_{klab} R_{kmac} \{ [2\langle kl | \hat{\mathbf{g}}_{12} | ab \rangle - \langle kl | \hat{\mathbf{g}}_{12} | ba \rangle] \\ & \times [2\langle lm | \hat{\mathbf{g}}_{12} | bc \rangle - \langle lb | \hat{\mathbf{g}}_{12} | mc \rangle] [2\langle km | \hat{\mathbf{g}}_{12} | ac \rangle \\ & - \langle km | \hat{\mathbf{g}}_{12} | ca \rangle] - 3\langle kl | \hat{\mathbf{g}}_{12} | ba \rangle \langle lb | \hat{\mathbf{g}}_{12} | mc \rangle \\ & \times \langle km | \hat{\mathbf{g}}_{12} | ca \rangle \} \end{aligned} \quad (14.6-36)$$

来自 G 图 (A)–(H)

$$\begin{aligned} \varepsilon_{II}^{(3)} = & \sum_{\substack{kl \\ abcd}} R_{klab} R_{klcd} \langle kl | \hat{\mathbf{g}}_{12} | ab \rangle \langle ab | \hat{\mathbf{g}}_{12} | cd \rangle \\ & \times [2\langle kl | \hat{\mathbf{g}}_{12} | cd \rangle - \langle kl | \hat{\mathbf{g}}_{12} | dc \rangle] \end{aligned} \quad (14.6-37)$$

来自 G 图 (I) 和 (J)

$$\begin{aligned} \varepsilon_{III}^{(3)} = & \sum_{\substack{klmn \\ ab}} R_{klab} R_{mnab} \langle kl | \hat{\mathbf{g}}_{12} | ab \rangle \langle kl | \hat{\mathbf{g}}_{12} | mn \rangle \\ & \times [2\langle mn | \hat{\mathbf{g}}_{12} | ab \rangle - \langle nm | \hat{\mathbf{g}}_{12} | ab \rangle] \end{aligned} \quad (14.6-38)$$

来自 G 图 (K) 和 (L), 其中

$$R_{klab} = \frac{1}{\varepsilon_k + \varepsilon_l - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \quad (14.6-39)$$

其余类推.

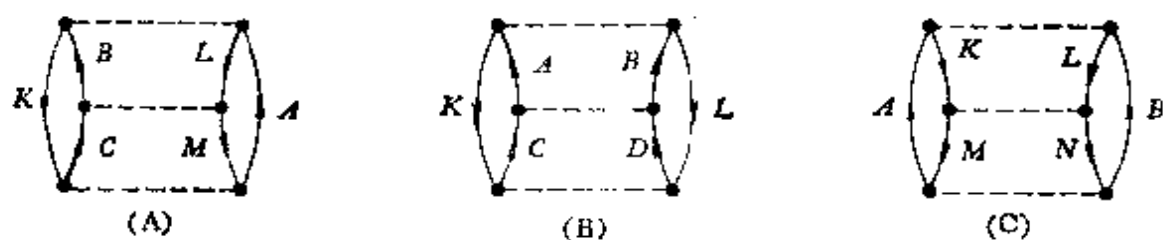
读者可能注意到,我们还未处理 $\langle \Phi_0 | \mathbf{W} | \Phi_0 \rangle$ 和 $\langle \Phi_0 | \mathbf{W} \hat{\mathbf{G}}_0 \hat{\mathbf{G}}_0 \hat{\mathbf{W}} | \Phi_0 \rangle, \dots$ 类型的矩阵元, $\langle \Phi_0 | \hat{\mathbf{W}} | \Phi_0 \rangle$ 对应图称为 Hartree-Fock

项图,采用算符 \hat{H} , 它等于零,不必处理.至于 $\langle \phi_0 | \hat{W} \hat{G}_0 \hat{G}_0 \hat{W} | \phi_0 \rangle$ 类型的项,下一节将证明也用不着具体计算.

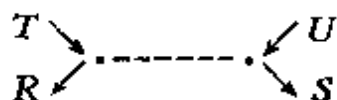
3. Brueckner-Goldstone 定理

现在来讨论四级微扰项的图解计算.在二级和三级微扰项中,只包括双重激发中间态,四级微扰项则除此以外还包括单重激发、三重激发和四重激发中间态.按照前述规则可作出 39 个相连的 Hugenholtz 图(所有顶点都通过有向线段连在一起的图.此外还有不相连的图,详见下面的讨论).其中包括单重激发中间态的有 4 个,只包括双重激发中间态的有 12 个,包括三重激发中间态的有 16 个,包括四重激发中间态的有 7 个.由每个 Hugenholtz 图可作出 2^4 个 Goldstone 图,故后者共有 624 个.

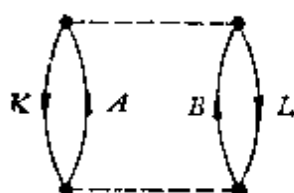
为了简化图形和矩阵元的表达式,以下将作图规则改为,将 H 图的每个顶点按一种方式分解为两个顶点,两者之间用相互作用线(——)连接起来.不考虑连接各顶点的状态线交换位置所产生的图.因此由每个 H 图只得到一个这种图.例如三级微扰项中只包括以下三个图:



由图写矩阵元表达式时,只需将规则(1)改为对每根作用线



给予一个因子 $(RT||SU) \equiv [\langle RS | \hat{g}_{12} | TU \rangle - \langle RS | \hat{g}_{12} | UT \rangle]$, 规则(7)废弃不用,其余规则不变.例如,对于二级微扰项,只有一个图



对应的矩阵元表达式为

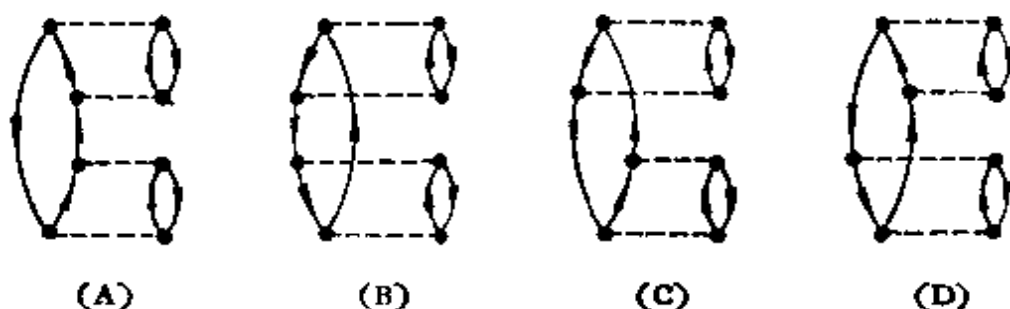
$$\varepsilon^{(2)} = \langle \phi_0 | \hat{W} \hat{G}_0 \hat{W} | \phi_0 \rangle = \frac{1}{4} \sum_{\substack{KL \\ AB}} (-1)^4 \frac{(\langle KA || LB \rangle)^2}{\varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_A - \varepsilon_B} \quad (14.6-40)$$

将此式展开,就得到(14.6-32)式。这种作图方法比较简单,缺点是得不到简单的自旋求和公式(即表达式不易换成以空间轨道表示的形式)。

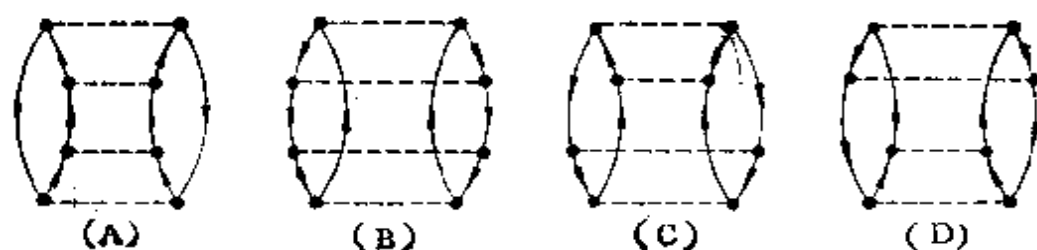
四级微扰能为

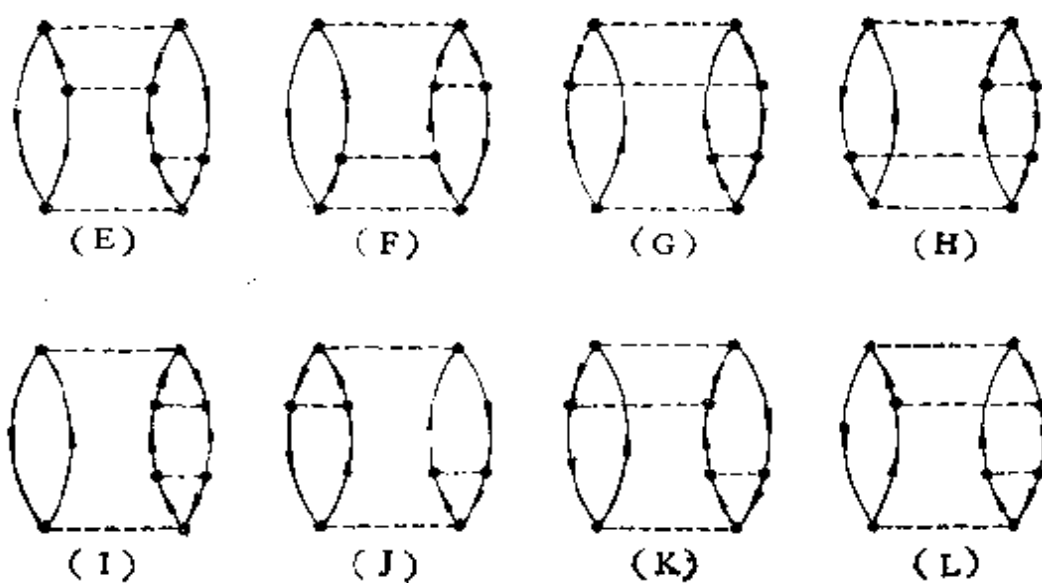
$$\begin{aligned} \varepsilon^{(4)} = & \langle \phi_0 | \hat{W} \hat{G}_0 \hat{W} \hat{G}_0 \hat{W} \hat{G}_0 \hat{W} | \phi_0 \rangle \\ & - \langle \phi_0 | \hat{W} \hat{G}_0 \hat{W} | \phi_0 \rangle \langle \phi_0 | \hat{W} \hat{G}_0 \hat{G}_0 \hat{W} | \phi_0 \rangle \end{aligned} \quad (14.6-41)$$

按以上规则,可作出与 $\langle \phi_0 | \hat{W} \hat{G}_0 \hat{W} \hat{G}_0 \hat{W} \hat{G}_0 \hat{W} | \phi_0 \rangle$ 对应的图如下:
单重激发中间态图(四个)

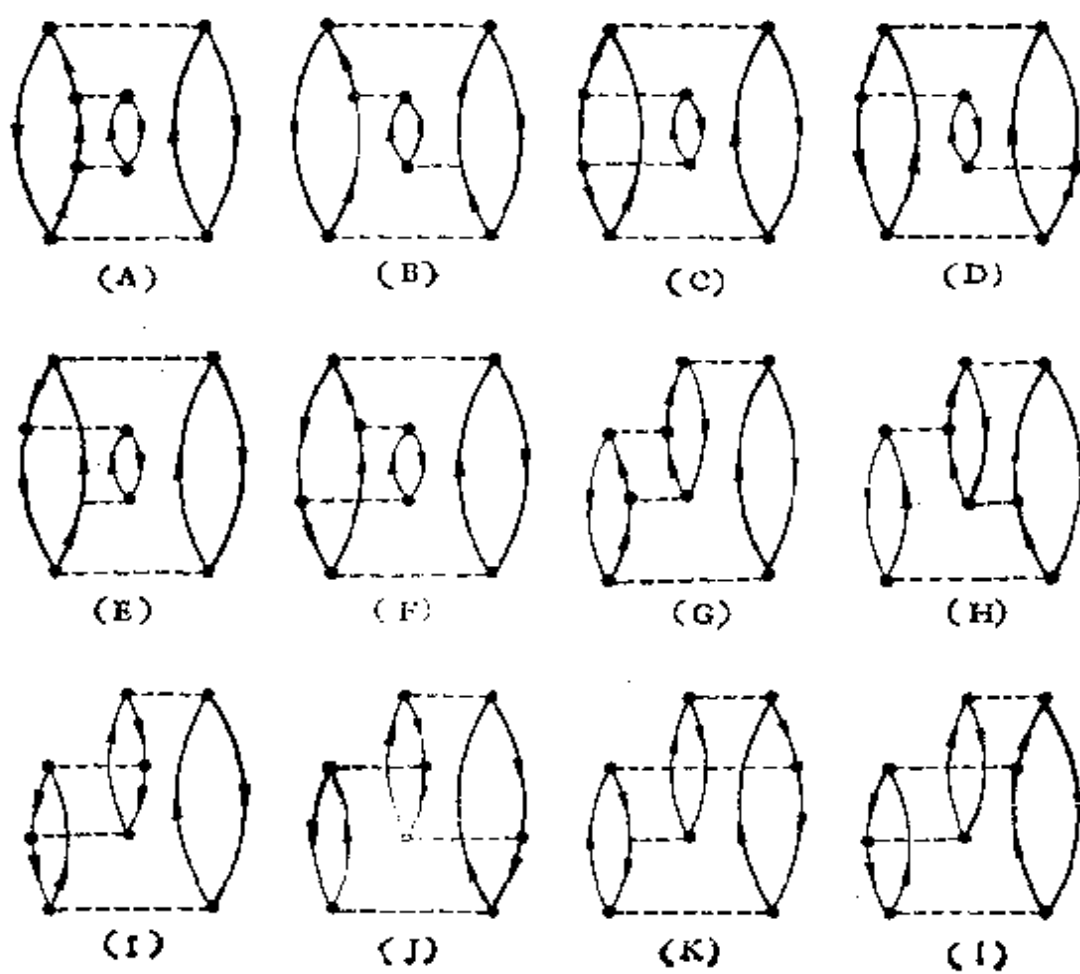


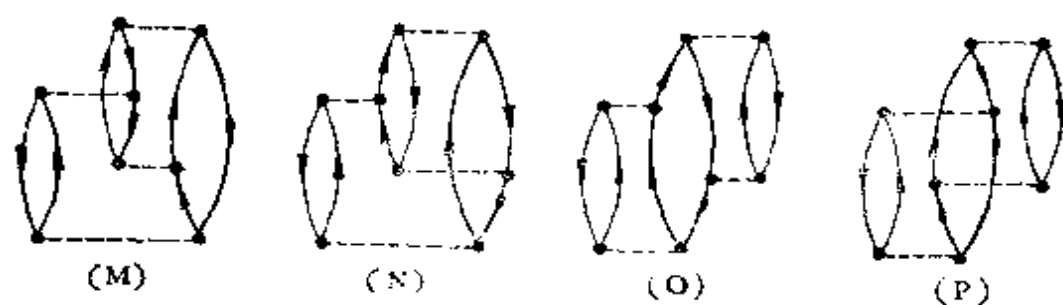
双重激发中间态图(十二个)



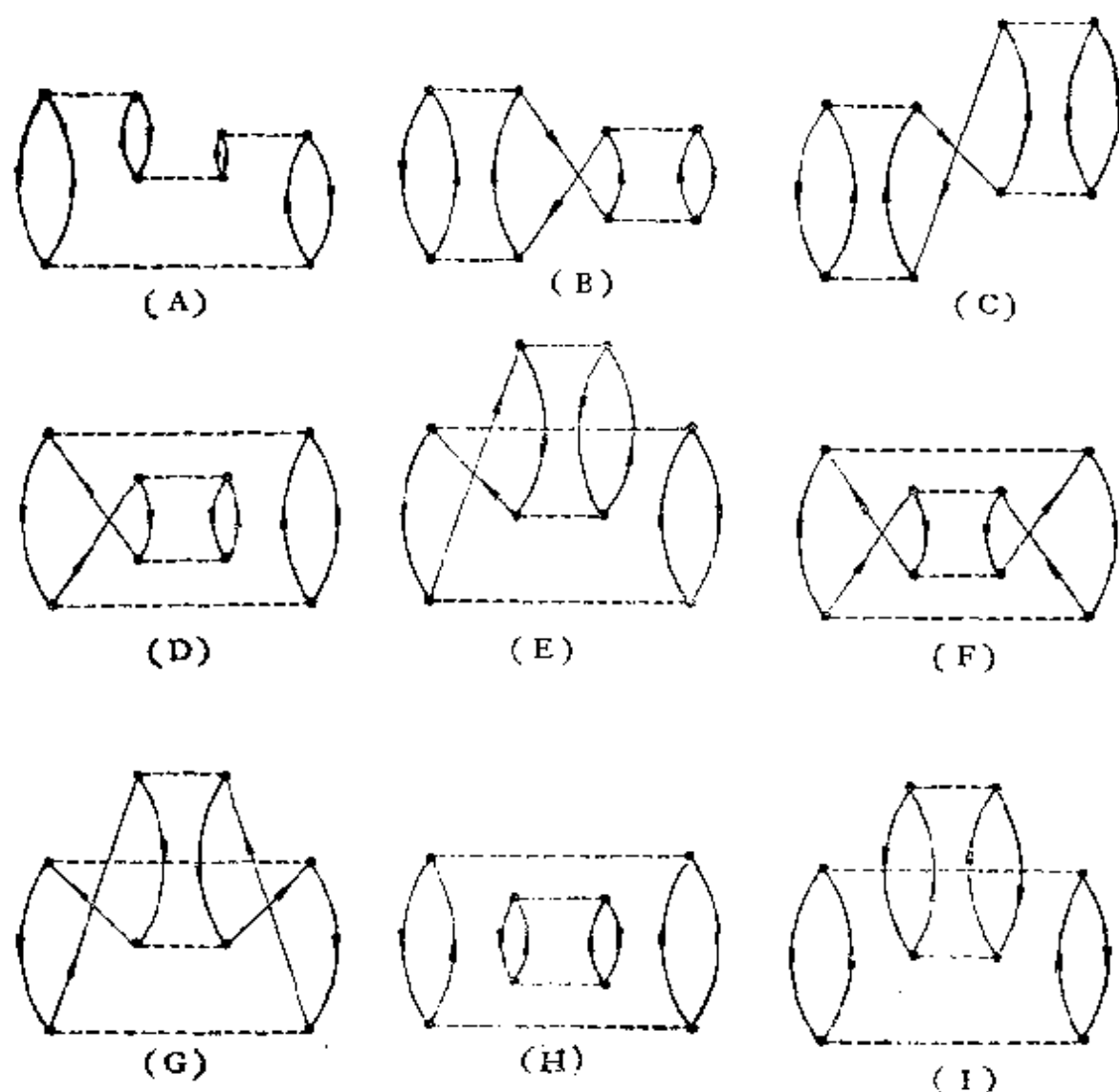


三重激发中间态图(十六个)





四重激发中间态图(七个)



按规则不难写出各图对应的矩阵元表达式。下面我们详细考察一下包含四重激发中间态图的情况。我们把四激发中间态的七个图加上轨道标志重画在图 14.6-5 中，同时还画出了四重激发中间态的另外两个不相连的图(可以看成两个不相连接的二级图放

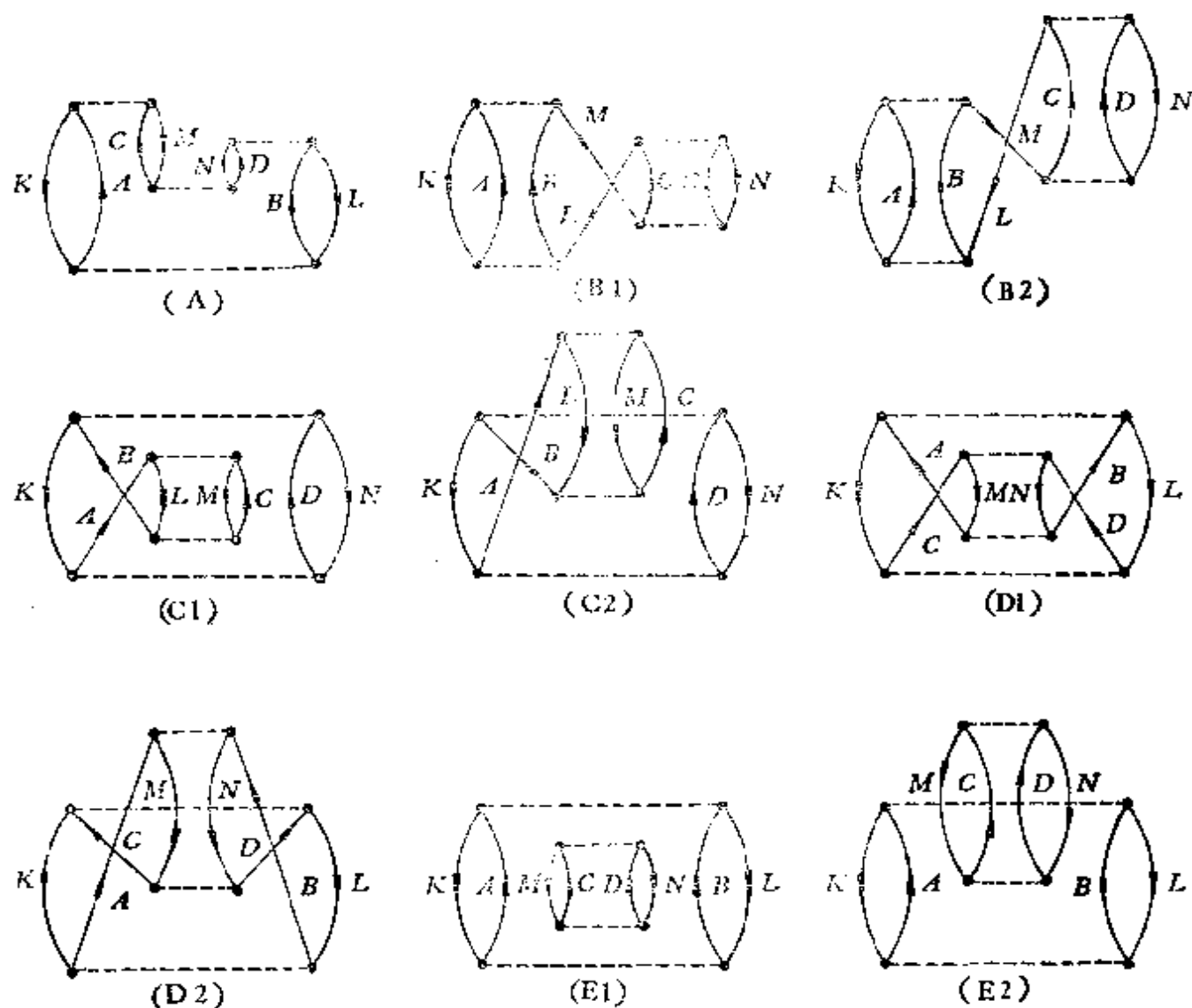


图 14.6-4 四级微扰项中的四重激发中间态图

在一起)。这些图可分为五种类型,用字母 A—E 标志。

在这五类图中,同一类图的矩阵元表达式加起来可以简化。例如

$$\begin{aligned}
 \epsilon^{(4)}(D_1 + D_2) = & \frac{1}{16} \sum_{\substack{KLMN \\ ABCD}} [(KA\|LB)(MC\|ND)(MA\|NB) \\
 & \times (KC\|LD)] / [(\epsilon_K + \epsilon_L - \epsilon_A - \epsilon_B)(\epsilon_K \\
 & + \epsilon_L - \epsilon_A - \epsilon_B + \epsilon_M + \epsilon_N - \epsilon_C \\
 & - \epsilon_D)(\epsilon_K + \epsilon_L - \epsilon_C - \epsilon_D)]
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{16} \sum_{\substack{KLMN \\ ABCD}} [(KA\|LB)(MC\|ND)(KC\|LD) \\
& \times (MA\|NB)] / [(\varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_A - \varepsilon_B)(\varepsilon_K \\
& + \varepsilon_L - \varepsilon_A - \varepsilon_B + \varepsilon_M + \varepsilon_N - \varepsilon_C - \varepsilon_D) \\
& \times (\varepsilon_M + \varepsilon_N - \varepsilon_A - \varepsilon_B)] \\
& = \frac{1}{16} \sum_{\substack{KLMN \\ ABCD}} [(KA\|LB)(MC\|ND)(KC\|LD) \\
& \times (MA\|NB)] / [(\varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_A - \varepsilon_B)(\varepsilon_K \\
& + \varepsilon_L - \varepsilon_C - \varepsilon_D)(\varepsilon_M + \varepsilon_N - \varepsilon_A - \varepsilon_B)]
\end{aligned} \quad (14.6-42)$$

最后一个等式利用了恒等关系

$$\frac{1}{X(X+Y)} + \frac{1}{Y(X+Y)} = \frac{1}{XY} \quad (14.6-43)$$

$X = \varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_C - \varepsilon_D$, $Y = \varepsilon_M + \varepsilon_N - \varepsilon_A - \varepsilon_B$ 。类似地，可以求得

$$\begin{aligned}
& \varepsilon^{(4)}(E^{(1)} + E^{(2)}) \\
& = \frac{1}{16} \sum_{\substack{KLMN \\ ABCD}} \frac{(KA\|LB)^2(MC\|ND)^2}{(\varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_A - \varepsilon_B)^2(\varepsilon_M + \varepsilon_N - \varepsilon_C - \varepsilon_D)^2} \\
& = \varepsilon^{(2)}S
\end{aligned} \quad (14.6-44)$$

其中 $\varepsilon^{(2)}$ 为二级微扰能，而

$$S = \langle \Phi_1 | \Phi_1 \rangle = \frac{1}{4} \sum_{\substack{KL \\ AB}} \frac{(KA\|LB)^2}{(\varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_A - \varepsilon_B)^2} \quad (14.6-45)$$

Φ_1 为波函数的一级微扰修正值，即

$$\Phi_1 = \hat{G}_0 \hat{W} |\Phi_0\rangle = \frac{1}{2} \sum_{\substack{KL \\ AB}} \frac{(KA\|LB)}{(\varepsilon_K + \varepsilon_L - \varepsilon_A - \varepsilon_B)} \Phi_{KL}^{AB} \quad (14.6-46)$$

在 $\varepsilon^{(4)}$ 的表达式中，重整化项 $-\langle \Phi_0 | \hat{W} \hat{G}_0 \hat{W} | \Phi_0 \rangle \langle \Phi_0 | \hat{W} \hat{G}_0 \hat{G}_0 \hat{W} | \Phi_0 \rangle$ 正是 $-\varepsilon^{(2)}S$ ，因此 $\varepsilon^{(4)}(E_1 + E_2)$ 正好和它相消。这种相消是很重

要的,它保证了 $\epsilon^{(4)}$ 要有正确的大小一致性. 因为 $\epsilon^{(2)}$ 和 S 都与粒子数 N 成比例, $\epsilon^{(2)}S$ 就正比于 N^2 , 如果不消去, $\epsilon^{(4)}$ 就不能正比于 N , 它对粒子数的依赖关系就不对了. 以上分析还表明, 四级微扰能 $\epsilon^{(4)}$ 完全来自相连图的贡献, 不相连图在计算时可以不考虑. 这种结论可以推广到任意级微扰, 由此得到相连图定理 (Brueckner 和 Goldstone 定理): “任何不相连图的贡献皆被重整化项抵消, 因而计算时只需考虑相连的图”. 于是计算相关能的公式变为

$$E_c = \Delta E = \sum_{n=0}^{\infty} \left\langle \Phi_0 \left| \hat{W} \left[\frac{1 - \hat{P}_0}{E_0 - \hat{H}_0} \hat{W} \right]^n \right| \Phi_0 \right\rangle_L \quad (14.6-47)$$

下标 L 表示只计算相连图. 和 Rayleigh-Schrödinger 展开式

$$E_c = \Delta E = \sum_{n=0}^{\infty} \left\langle \Phi_0 \left| \hat{W} \left[\frac{1 - \hat{P}_0}{E_0 - \hat{H}_0} (\hat{W} - \Delta E) \right]^n \right| \Phi_0 \right\rangle \quad (14.6-47)$$

比较, 若由 $(1 - \hat{P}_0)$ 确定的空间是完全的, 则两者是逐级相等的. 但若由 $(1 - \hat{P}_0)$ 确定的空间不完备, 例如, 只限于取双重激发组态, 则两式不逐级对应, 因为前者包括了高级激发作用对低级激发效果的抵消作用. 换句话说, 若 Rayleigh-Schrödinger 微扰展开只限于使用双重激发组态, 则实际上保留了不相连图的贡献, 而这是不应当的, 它将导致大小不一致性. 在 (14.6-47) 式中, 大小一致性保持了, 代价是混合了不同等级的激发 (即微扰波函数不是按激发等级截断的). 相连图定理对于简化高级微扰项的计算显然是很重要的.

因为对各轨道指标求和遍及所有轨道, 会出现一对占据轨道或一对虚轨道标号相同的情况. 例如图 14.6-4(A) 中, 当 $L=M$ 时, 相当于出现激发 $L \rightarrow B$, $L \rightarrow C$ 的情况. 但 L 为自旋轨道, 只能容纳一个电子, 这种激发是违反 Pauli 原理的, 所以把这种图称为违反不相容原理的图 (exclusion principle violating, EPV). 但是如果把这个图的有向线段连接方式作一改变, 则得图 (C₁) (参看图 14.6-5). 故此时由 (A) 和 (C₁) 得出的矩阵元绝对值相等

而符号相反,求和时就互相抵消了. 同理,若 (C_1) 中 $B = C$, 则改变一下连接方式之后就得到图 (E_1) ; 两个矩阵元只差一个负号,求和时相消.

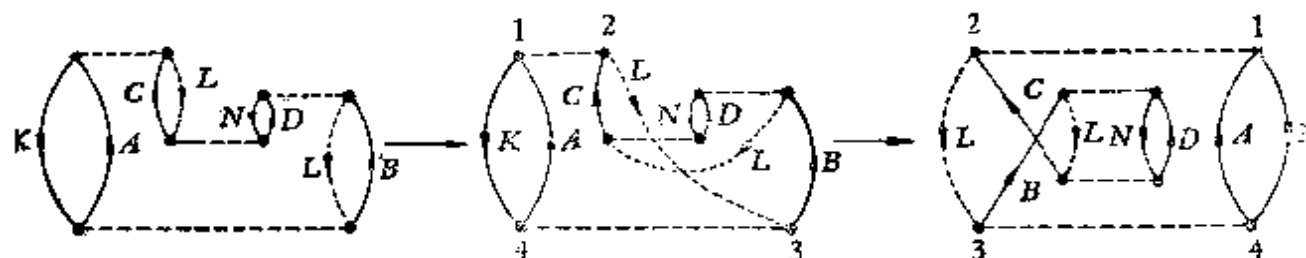


图 14.6-5 EPV 图的消去

由此可见,图 14.6-4 的 (A) — (D) 中很多 EPV 图是彼此相消的,但相消不完全,有一部分得由非相连图 $E_1 + E_2$ 抵消. 可以证明

$$\varepsilon^{(4)}(A + B + C + D + E)_{\text{EPV}} = 0$$

即

$$\varepsilon^{(4)}(A + B + C + D)_{\text{EPV}} = \varepsilon^{(4)}(E)_{\text{EPV}}$$

这个式子的含义是,本来 EPV 图在求和时是不应该包括进去的;不过,如果全部 EPV 图都包括进去,它们正好彼此相消,与不包括进去的结果一样. 以上结果可用表 14.6-1 表示. 表中 NEPV 为非 EPV 项,方框内的项对相关能的贡献互相抵消.

表 14.6-1 各种项对相关能的贡献

来 源	贡 献 类 型	
相连图 (A—D)	EPV	NEPV
非相连图 E	EPV	NFPV
$-\varepsilon^{(2)}S$ 项	“EPV”	NEPV

于是我们得到

$$\begin{aligned}
 \varepsilon^{(4)}(A—D)_{\text{NEPV}} &= (\varepsilon^{(2)}S)_{\text{“EPV”}} \\
 &= \varepsilon^{(4)}(A—D)_{\text{NEPV}} + \varepsilon^{(4)}(E)_{\text{EPV}} \\
 &= \varepsilon^{(4)}(A—D)_{\text{NEPV, EPV}}
 \end{aligned} \tag{14.6-48}$$

结果和相连图定理是一致的。

图 14.6-4 的 A—E 中的 EPV 项没有物理意义, 是应该相互消去的。但 E 中的 EPV 项与 A—D 中的消去以后, 剩下的 NEPV 项与 $-\epsilon^{(2)}S$ 项就只能消去一部分, 剩下 $-\epsilon^{(2)}S$ 中的“EPV”项。但 $-\epsilon^{(2)}S$ 中的“EPV”项并不违反不相容原理。相反, $-\epsilon^{(2)}S$ 中只有“EPV”项与 N 是线性关系, 而 NEPV 项与 N^2 成比例, 是应该消去的。 $-\epsilon^{(2)}S$ 中的“EPV”项在相关能计算中的作用很重要, 它说明四重激发组态图中的某些“对角”部分实际上来自双重激发组态。对于二电子体系, 这点最明显, 因为这时没有四重激发项, 但 MBPT 的四级微扰项中仍有相连的四重激发组态图, 此时四重激发组态图的贡献等于 $-(\epsilon^{(2)}S)$ “EPV”。

4. 对部分高级项求和与微扰-交分方法

多体微扰理论使用图解方法, 简化了矩阵元的计算, 因而提供了计算相关能主要部分的较简易的方法。但它并不能解决电子相关能计算中的本质困难, 即展开式收敛很慢, 为了计算出全部相关能, 需要展开到无穷级。进行相关能的微扰计算, 到二级一般是不能满足要求的, 到三级或四级才能得到比较好的结果。下表列出计算的各级微扰相关能及其与 CI-SD (包括全部单重激发组态和双重激发组态的 CI 计算) 结果的比较情况。表 14.6-2 列出不同基组下对水分子的计算结果, 表 14.6-3 是对不同分子的计算结果, 表 14.6-4 是某些小分子的各级微扰相关能的大小比较。

表 14.6-2 水分子的相关能 (a. u.)^a

基 组	SCF 能量	CI-SD	MBPT		$\frac{\epsilon^{(2)} + \epsilon^{(3)}}{\text{CI-SD}}\%$
			$\epsilon^{(2)}$	$\epsilon^{(2)} + \epsilon^{(3)}$	
[4s2p/2s]	-76.00929	-0.1257	-0.1251	-0.1262	100.4
[4s2p/2s1p]	-76.03384	-0.1393	-0.1388	-0.1408	101.1
[4s2p1d/2s]	-76.03668	-0.1839	-0.1841	-0.1892	102.9
[4s2p1d/2s1p]	-76.04876	-0.1930	-0.1934	-0.1990	103.1

^a 分子几何参数: $R_{\text{OH}} = 1.8089 \text{ \AA}$, $\angle \text{HOH} = 104.52^\circ$

表 14.6.3 不同分子的相关能 (a.u.)

体 系	SCF 能量	CI-SD	CEPA	MRPT		$\frac{\varepsilon^{(1)} + \varepsilon^{(3)}}{\text{CI-SD}} \%$
				$\varepsilon^{(2)}$	$\varepsilon^{(3)} + \varepsilon^{(4)}$	
BH	-25.10564	-0.0694	-0.0721	-0.0477	-0.0621	89.5
HF	-100.04855	-0.2171	-0.2257	-0.2263	-0.2252	103.7
Ne	-128.52407	-0.2094	-0.2149	-0.2157	-0.2145	102.4

表 14.6-4 各级微扰相关能的比较^a

分 子	基 组	$\varepsilon^{(1)}$	$\varepsilon^{(2)}$	$\varepsilon^{(4)}$			总 计
				$\varepsilon_D^{(4)}$	$\varepsilon_S^{(4)}$	$\varepsilon_Q^{(4)}$	
BH ₃	[4s2p1d/2s1p]	-93.54	-19.3	-4.92	-0.18	+1.45	-116.32
NH ₃	[4s2p1d/2s1p]	-188.64	-12.8	-3.99	-0.57	+2.48	-203.53
CO ₂	[5s3p1d]	-520.01	+20.53	-13.36	-11.77	+8.86	-515.75
CO	[5s3p1d]	-309.82	+4.92	-9.98	-6.92	+4.90	-316.89
HCN	[4s2p1d/2s1p]	-284.52	-2.03	-9.04	-3.70	+5.94	-293.36
N ₂	[4s3p1d] sp ² 键函数	-340.58	+7.27	-11.58	-5.12	+7.30	-342.70
N ₂	(同上)	-555.34	+195.79	-148.60	-55.91	+12.18	-551.88
R = 3.00a.u.	RHF	-227.03	-25.96	-7.30	-7.16	+4.98	-262.47
N ₂	(同上)						
R = 3.00a.u.	UHF						

a $\varepsilon_S^{(4)}$, $\varepsilon_D^{(4)}$, $\varepsilon_Q^{(4)}$ 分别表示单重激发、双重激发和四重激发中间态图的贡献(单位: 10^{-3} a.u.). 计算中未包括三重激发中间态图, 内层电子不激发. 不特别标明者用平衡几何构型.

从以上结果可以看出, MBPT 到三级的结果一般比 CI-SD 的好一些, 但也有不太好的, 例如 BH, 只有 CI-SD 结果的 $\sim 90\%$. 因此考虑更高级的微扰项有时是需要的. 但要全面计算四级以上微扰项是极困难的. 在多体微扰理论中, 有一种处理方法, 就是进行“部分高级项求和”, 根据物理图象可以推测哪些类型的图高级项是重要的, 对它求和一直到无穷级. 所谓阶梯技术就属于这类方法, 它的办法就是增加 Goldstone 图中的相互作用线, 直到无穷. 以图 14.6-6 中的 (I) 为例. 在不改变轨道标号的条件下增加相互作用线, 就得到图 (II) — (IV) 等 (所谓对角阶梯图), 这类图对应于不同级的微扰展开.

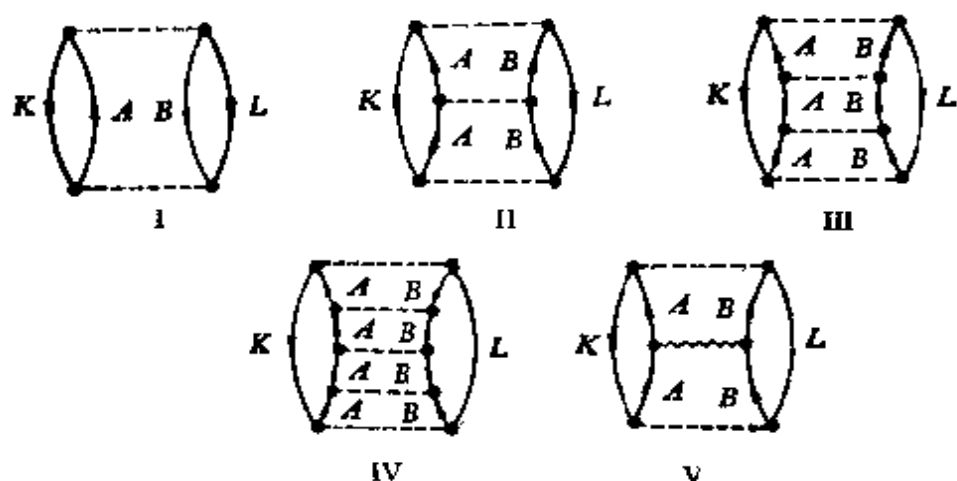


图 14.6-6 对角阶梯图

我们要计算这类图的贡献之和, 直到无穷级. 为此定义新的相互作用线 $\sim \sim \sim \equiv \sum_{i=0}^{\infty} [\dots]_i$. 于是图 I + II + \dots + ∞ 可表示为图 14.6-6(V). 根据上面说过的规则, 我们可以得出对应于图 (V) 的矩阵元表达式

$$V = \sum_{KLAB} \frac{\langle KL | \hat{g}_{12} | AB \rangle}{\epsilon_K + \epsilon_L - \epsilon_A - \epsilon_B} \times \left\{ \sum_{i=0}^{\infty} \left[\frac{\langle AB | \hat{g}_{12} | AB \rangle}{\epsilon_K + \epsilon_L - \epsilon_A - \epsilon_B} \right]^i \right\} \langle AB | \hat{g}_{12} | KL \rangle \quad (14.6-49)$$

上式花括号内为一几何级数, 形如 $1 + q + q^2 + \dots$, 故其和为

$$S_n = \frac{1}{1-q} = \frac{1}{1 - \frac{\langle AB | \hat{g}_{12} | AB \rangle}{\epsilon_K + \epsilon_L - \epsilon_A - \epsilon_B}}$$

$$= \frac{\epsilon_K + \epsilon_L - \epsilon_A - \epsilon_B}{\epsilon_K + \epsilon_L - \epsilon_A - \epsilon_B - \langle AB | \hat{g}_{12} | AB \rangle} \quad (14.6-50)$$

代入 (14.6-49) 式, 得

$$V = \sum_{KL, AB} \frac{\langle KL | \hat{g}_{12} | AB \rangle \langle AB | \hat{g}_{12} | KL \rangle}{\epsilon_K + \epsilon_L - \epsilon_A - \epsilon_B - \langle AB | \hat{g}_{12} | AB \rangle} \quad (14.6-51)$$

可见无限级求和的结果相当于在分母中加一项, 即出现所谓分母位移 (DS), 位移值对应于相互作用线连接的两个空轨道的矩阵元, 所以把图 (V) 称为对角粒子-粒子阶梯图. 显然, 图 1 中还可能其它连接相互作用线的方式. 若全部考虑进去, 最后可得的这类图的总贡献为

$$\epsilon_{1,\infty}^{(2)} = \sum_{KL, AB} \frac{\langle KL | \hat{g}_{12} | AB \rangle \langle AB | \hat{g}_{12} | KL \rangle}{\epsilon_K + \epsilon_L - \epsilon_A - \epsilon_B + DS} \quad (14.6-52)$$

其中

$$DS = -(AA \| BB) - (KK \| LL) + (KK \| AA) + (KK \| BB) + (LL \| AA) + (LL \| BB) \quad (14.6-53)$$

注意, 这种方法只是将某种类型的图的双激发贡献求和到无穷级, 并未包括全部双激发贡献. 应当指出, 使用这种部分求和技术的合理性并没有得到严格的数学证明. 部分求和的图只能根据物理考虑来选择. 使用部分求和的方法是违反微扰理论将微扰分等级的基本原则的. 阶梯图无穷级求和相当于对独立电子对函数变分 (在其它粒子的有效势场的作用下). 加上分母位移, 有时结果有改善, 有时反而不好, 所以这是需要进一步研究的问题.

由于收敛速度不同, 即使按相同的微扰等级计算, 不同体系或同一体系在不同条件下 (例如计算势能面的不同点), 截断误差将不同, 影响对不同体系的相关能的比较. 为了减少这种误差, 可以采用 Padé [2/1] 近似^[59]

$$E_C[2/1] = \epsilon^{(2)} / (1 - \epsilon^{(3)} / \epsilon^{(2)}) \quad (14.6-54)$$

形式上这相当于假定从 $\epsilon^{(2)}$ 项以后,各级微扰能成等比级数,上式是对无穷级数求和的结果. 不过 padé [2/1] 近似有更坚实的基础,并不一定要求各微扰项成等比级数. 若只计算到三级微扰,则用 Padé [2/1] 近似一般效果较好^[62].

为了克服微扰计算无上界性质的缺点,可采取微扰-变分方法,用微扰方法求得近似一级波函数的修正值 $\Phi^{(1)}$,然后再对波函数 $\Psi = \Phi_0 + \gamma\Phi^{(1)}$ 的变分参数 γ 变分求能量极小值^[63]. 求得的相关能表达式为

$$E_{c, \text{var}} = \frac{\epsilon^{(3)} - \epsilon^{(2)}}{2S} - \left[\left(\frac{\epsilon^{(3)} - \epsilon^{(2)}}{2S} \right)^2 + \frac{(\epsilon^{(2)})^2}{S} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (14.6-55)$$

其中

$$\begin{aligned} S &= \langle \Phi^{(1)} | \Phi^{(1)} \rangle \\ &= \sum_{\substack{k,l \\ a,b}} \frac{\langle kl | \hat{g}_{12} | ab \rangle [2\langle kl | \hat{g}_{12} | ab \rangle - \langle kl | \hat{g}_{12} | ba \rangle]}{(\epsilon_k + \epsilon_l - \epsilon_a - \epsilon_b)^2} \end{aligned} \quad (14.6-45)$$

S 不难计算,因为它与 $\epsilon^{(2)}$ 的差别只在于分母中多一个因子.

用这种方法计算水分子,结果与包含全部 2063 个单重激发组态和双重激发组态的 CI 计算结果比较,得到相关能的 97.3%. 用以计算 N_2 的势能曲线也比较成功,即使核间距离较大;而用 MBPT 方法到三级并没有这样好的结果.

5. 各种理论方法的比较

下面我们对多体微扰理论、组态相互作用方法和电子相关簇理论作一些比较

在 CI 中, n 重激发表示组态函数中有 n 个占据轨道换成空轨道. 在相关簇展开中也代表同样的意思,但可能有多种来源,即既可以来自相连的 n 电子相关簇,也可以来自不相连的几个较小的相关簇(它们的总电子数等于 n). 后者的结果虽然也是 n 重激发组态,但其展开系数可以从较小的相关簇的展开系数求得.

在 MBPT 中,相关能由各级微扰能贡献,但并不是一级对应于一种相关簇,也不是对应于一种激发组态. 实际上在各级微扰

能中都包含有低于其级数的各级激发组态的贡献。而每种激发组态还可能由几个电子相关簇贡献的。

在 MBPT 中,若对应于某个图的式子中求和涉及的不同孔态(占据轨道)的数目为 n , 则该图称为 n 重激发中间态图,代表 n 体相互作用。但它和 CI 中的 n 重激发可能不同,和 n 电子相关簇也可能不同。 n_1 电子相关簇和 n_2 电子相关簇之间的偶合会给出 $n_1 + n_2$ 体相互作用。例如在 MBPT 中, $\langle \Phi_0 | \hat{W} | \Phi_{ij}^a \rangle \langle \Phi_{ij}^a | \hat{W} | \Phi_{ijk}^{ab} \rangle \times \langle \Phi_{ijk}^{ab} | \hat{W} | \Phi_0 \rangle$ 称为三体作用项 ($i \neq j \neq k$)。若 i, j, k 中有任意两个相等,则得二体项。在 CI 中,上式相当于 $c_{ij}^a \langle \Phi_{ij}^a | \hat{W} | \Phi_{ijk}^{ab} \rangle c_{k}^a$, 被认为属于二电子贡献,来自 (i, j) 和 (i, k) 对之间的偶合。CI 中的三电子贡献必须是涉及 $c_{ijk}^abc_{ijk}^abc$ 的项。在相关簇展开中,三体作用则指相连三电子相关簇。

电子相关簇展开中的不相连相关簇与 MBPT 中的不相连图,并不相互对应。几个不相连相关簇可以产生一个相连图。实际上不但二、三级微扰项完全是由二电子相关簇贡献的,就是四级项四重激发中间态的图也完全是由 \hat{T}_2 贡献的。只要将四重激发中间态的相关能表达式与电子相关簇展开式比较,就可以看出前者来自相关簇展开的 $\frac{1}{2} \hat{T}_2^2$ 项^[62]。仔细比较 MBPT 和相关簇展开的式子,可以得出各相连或不相连相关簇开始出现的最低级微扰项如下:

相连相关簇	开始出现的最低级微扰项	不相连相关簇	开始出现的最低级微扰项
\hat{T}_1	4	$\hat{T}_1 \hat{T}_1$	5
\hat{T}_2	2	$1/2 \hat{T}_1^2$	6
\hat{T}_3	4	$1/2 \hat{T}_2^2$	4
\hat{T}_4	5	$\hat{T}_1 \hat{T}_3$	6

按 MBPT 考虑,只包括双重激发组态的 CI 方法的结果 E_{CI-D} 包括双激发中间态到无穷级的贡献和有关的重整化项。如果忽略四级以上的贡献,则相关能应为

$$E_C \approx E_{\text{CI-D}}^{(2)-(4)} = \epsilon_D^{(2)} + \epsilon_D^{(3)} + \epsilon_D^{(4)} - \epsilon_D^{(2)}S \quad (14.6-56)$$

但 MBPT 展开到四级微扰, 不考虑单重激发和三重激发中间态, 相关能应为

$$E_C \approx E_{\text{MBPT}}^{(2)-(4)} = \epsilon_D^{(2)} + \epsilon_D^{(3)} + \epsilon_D^{(4)} + \epsilon_Q^{(4)} - (\epsilon_D^{(2)}S)_{\text{NEPV}} \quad (14.6-57)$$

比较两式, 可以看出, 在 CI-D 中没有考虑 $\epsilon_Q^{(4)}$, 但多包括了 $-\epsilon_D^{(2)}S$ 的 NEPV 部分. 由于它总是正值, 保证了 CI 结果的上界性质. 但也由于它的存在, 使 CI-D 收敛很慢, 且使结果不具有大小一致性. 为了消去 $-(\epsilon_D^{(2)}S)_{\text{NEPV}}$ 项, 必须考虑四重激发中间态. CI-D 波函数中不包括四重激发组态, 因此无法消去它.

设归一化的 CI-D 波函数为

$$\Psi_{\text{CI-D}} = C_{0D}\Phi_0 + \sum_{i < j} \sum_{a < b} c_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \quad (14.6-58)$$

另一方面, 归一化的一级微扰波函数可写为

$$\begin{aligned} \Psi &= (1 + S)^{-\frac{1}{2}}(\Phi_0 + \Phi^{(1)}) \\ S &= \langle \Phi^{(1)} | \Phi^{(1)} \rangle \end{aligned} \quad (14.6-59)$$

比较两式 Φ_0 前面的系数, 得

$$C_{0D}^2 = \frac{1}{1 + S}$$

故

$$1 - C_{0D}^2 = \frac{S}{1 + S} \quad (14.6-60)$$

正确到 S 的一级项, $(1 - C_{0D}^2) \approx S$. 设 $E_{\text{CI-D}} \approx \epsilon_D^{(2)}$, 则

$$(1 - C_{0D}^2)E_{\text{CI-D}} \approx \epsilon_D^{(2)}S \quad (14.6-61)$$

按 Davidson 等提出的公式加校正项, 则校正后的相关能 $E_{\text{CI-D,Q}}$ 为

$$\begin{aligned} E_{\text{CI-D,Q}} &\approx \epsilon_D^{(2)} + \epsilon_D^{(3)} + \epsilon_D^{(4)} + (1 - C_{0D}^2)E_{\text{CI-D}} - \epsilon_D^{(2)}S \\ &\approx \epsilon_D^{(2)} + \epsilon_D^{(3)} + \epsilon_D^{(4)} \end{aligned} \quad (14.6-62)$$

也就是消去了一 $\epsilon_D^{(2)}$ 项, 从而消除了大小不一致性, 改善所得结果. 但与 (14.6-57) 式比较可见, 它没有 $-(\epsilon_D^{(2)}S)_{\text{NEPV}}$ 项. 一

般认为, Davidson 校正相当于近似考虑了四重激发组态的贡献。从 (14.6—62) 式看, 实际上它并未包括 $\epsilon_Q^{(4)}$ 。它只考虑了由四重激发中间态图来的消去 $-(\epsilon_D^{(2)}S)_{NEPV}$ 项的贡献, 但同时不正确地把应该保留的 $-(\epsilon_D^{(2)}S)_{EPV}$ 项也消去了。

在电子对相关理论 (CPMET) 中, 只考虑二电子相关簇。这相当于包括双重激发中间态图到无穷级以及由不相连相关簇 (如 $\frac{1}{2}\hat{T}_2^2$) 来的四重激发中间态图, 再加上两者之间的偶合项。因此, 它精确到三级微扰项, 也包含部分更高级微扰项的贡献 (如四级微扰项中的四重激发中间态的贡献)。不同的 CEPA 变种相当于包括的 EPV 成分不同。在所有各种形式的 CEPA 中都包括对双重激发中间态的无穷级求和, $-(\epsilon_D^{(2)}S)_{NEPV}$ 和不相连四重激发中间态图的 NEPV 部分也正确地消去了, 因而有正确的大小一致性。就这个意义上说, CEPA 中隐含有四重激发组态的贡献。但 CEPA 中并不包括四级微扰项中相连四重激发中间态图的贡献, 因而没有包括 $\epsilon_Q^{(4)}$ 项, $-(\epsilon_D^{(2)}S)_{EPV}$ 项也只是近似地保留。关于 CEPA, CPMET 与 MBPT 的比较, 可参考文献 [52]。

为了对上面讨论过的各种量有个印象, 表 14.6-5 中给出与

表 14.6 5 H_2O 的相关能成分

项 目	能 量 (a. u.)	注 释
E_{SCF}	-76.00929	简缩 DZ Gauss 基组
双重激发组态项 $\epsilon_D^{(2)}$	-0.12510	
$\epsilon_D^{(3)}$	-0.00111	
$\epsilon_D^{(4)}$	-0.00293	
$\epsilon_D^{(2)}S$	-0.00504	
$(\epsilon_D^{(2)}S)_{EPV}$	-0.00257	
四重激发组态项 $\epsilon_Q^{(4)}$	-0.00338	
$\epsilon_D^{(2)} + \epsilon_D^{(3)} + \epsilon_D^{(4)}$	-0.12914	近似微扰
$\epsilon_D^{(2)} + \epsilon_D^{(3)} + \epsilon_D^{(4)} + \epsilon_Q^{(4)} - (\epsilon_D^{(2)}S)_{EPV}$	-0.12995	四级微扰
CI 结果 E_{CI-SD}	-0.12615	CI 上界
$E_{CI-SD} + \epsilon_D^{(2)}S$	-0.13110	加 Davidson 校正

H_2O 有关的计算结果^[51]. 可以看出, $\epsilon_B^{(4)}$, $\epsilon_Q^{(4)}$ 和 $-(\epsilon_B^{(2)}S)^{\text{EPV}}$ 的数值几乎相等, 但前二者为负值, 后者为正值. 所以可以有两种看法: (a) $\epsilon_B^{(4)}$ 与 $-(\epsilon_B^{(2)}S)^{\text{EPV}}$ 相消了, 故双重激发组态的贡献为 $\epsilon_{BR}^{(2)-(4)} \approx \epsilon_B^{(2)} + \epsilon_B^{(3)}$ (下标 R 表示已考虑了重整化项的作用). 这样 $\epsilon_B^{(4)}$ 几乎没有贡献, 四级微扰能主要由 $\epsilon_B^{(4)}$ 来 (直接由四重激发组态来). (b) 认为 $\epsilon_Q^{(4)}$ 与 $-(\epsilon_B^{(2)}S)^{\text{EPV}}$ 几乎相消, 即 $\epsilon_{QR}^{(4)} = \epsilon_Q^{(4)} - (\epsilon_B^{(2)}S)^{\text{EPV}} \approx 0$, $E_{MBPT}^{(2)-(4)}$ 几乎等于 $\epsilon_B^{(2)} + \epsilon_B^{(3)} + \epsilon_B^{(4)}$, 说明双重激发组态的贡献是主要的. 因此, 只要把四重激发组态的贡献和 $-(\epsilon_B^{(2)}S)^{\text{EPV}}$ 同时抛掉, 结果将较好, 这相当于 Davidson 校正, $\epsilon_B^{(2)} - \epsilon_B^{(4)}$ 的计算是比较简单的.

§ 14.7 显含电子相关坐标的波函数

1. 相关坐标波函数法

电子相关作用既然取决于两个电子之间的瞬时距离, 自然会想到应该使用显含任意两个电子间距离 r_{ij} 的函数作为变分函数. 实际上早在 1929 年 Hylleraas^[64] 就用包含 r_{12} 变量的变分函数, 求得 He 原子的精确总能量. 1933 年 James 和 Coolidge^[65] 对 H_2 的基态用以下形式的变分函数

$$\Phi(1, 2) = \exp[-\delta(\mu_1 + \mu_2)] \sum_{k,l,m,n,p} c_{klmnp} \mu_1^k \mu_2^l \nu_1^m \nu_2^n r_{12}^p \quad (14.7-1)$$

式中 r_{12} 为两个电子间的距离, $\mu = \frac{r_a + r_b}{R}$ ($1 \leq \mu \leq \infty$), $\nu = \frac{r_a - r_b}{R}$ ($-1 \leq \nu \leq 1$), r_a 和 r_b 分别为电子到核 a 和核 b 的距离, R 为两个核间的距离. $\Phi(1, 2)$ 的收敛速度比组态叠加展开式的要快得多. 例如, 用以下简单的五项波函数计算的氢分子的结合能 D_e 为 4.53eV, 即

$$\begin{aligned} \Phi(1, 2) = & \frac{1}{2\pi} \exp[-0.75(\mu_1 + \mu_2)] \{ 2.23779 \\ & + 0.80493(\nu_1^2 + \nu_2^2) - 0.55994\nu_1\nu_2 \\ & - 0.60985(\mu_1 + \mu_2) + 0.56906r_{12} \} \end{aligned} \quad (14.7-2)$$

使用 13 项的波函数,就可求得 $E = -1.1735 \text{ a. u.}$ (精确值为 -1.1744 a. u.), $D_e = 4.72 \text{ eV.}$ (当时公认的实验值为 $4.74 \pm 0.04 \text{ eV}$). Kolos 和 Roothaan^[61] 曾用 50 项的变分函数,求得 $D_e = 4.7467 \text{ eV}$, $R_e = 1.40081 \text{ a. u.} = 0.74127 \text{ \AA}$, 与当时的光谱数据 $D_e = 4.7466 \pm 0.0007 \text{ eV}$ 和 $R_e = 0.74116 \text{ \AA}$ 很一致. 以后 Kolos 和 Wolniewicz^[62] 用 100 项的变分函数,求得氢分子的离解能为 $D_0 = 36117.4 \text{ cm}^{-1}$, 比当时公认的实验值低 3.8 cm^{-1} . 这比估计的实验误差大一个数量级. 以后有人重新进行了实验测定,结果为 $36116.3 \text{ cm}^{-1} < D_0 < 36118.3 \text{ cm}^{-1}$, 与理论值一致. Kolos 等^[63] 把 James 和 Coolidge 的变分函数推广为

$$\Phi(1, 2) = \exp[-\alpha(\mu_1 + \mu_2)] \cosh \beta(v_1 - v_2) \\ \times \sum_{klmnp} c_{klmnp} \mu_1^k \mu_2^l v_1^m v_2^n r_{12}^p \quad (14.7-3)$$

用以计算势能曲线,在 $0.4 < R < 10.0 \text{ a. u.}$ 的范围内得到精确的结果. 得到好的结果的关键在于使用显含 r_{ij} 变量的变分函数. 包含 r_{ij} 的一次项,可以精确消去 $r_{12} \rightarrow 0$ 时, Schrödinger 方程中由 $\frac{1}{r_{12}}$ 引起的歧性.

但是,要把 James 和 Coolidge 的方法推广到多电子体系是不可能的,因为此时对于 N 电子体系将出现 $3N$ 维积分(而不是象组态叠加法中那样是六维积分),实际上无法计算,因此不得不做必要的简化. 下面介绍两种较好的简化方案.

2. 超相关方法

设体系的非简并基态的能量为 E , Schrödinger 方程为

$$(\hat{H} - E)\psi = 0 \quad (14.7-4)$$

选取 ψ 为实函数. 显然,任意函数 W 与方程 (14.7-4) 左边的标积皆为零

$$\langle W | \hat{H} - E | \psi \rangle = 0 \quad (14.7-5)$$

如果用近似波函数 $\Psi(\alpha_s; \{x_i\})$ (α_s 为变分参数, $s = 1, 2, \dots, n$;

$\{x_i\}$ 为电子坐标), 则 (14.7-5) 式不再严格成立. 不过, 只要 $\Psi(\alpha_i, \{x_i\})$ 足够接近 Ψ , 则 (14.7-5) 式仍近似成立, 对 W 的依赖不大. 反之, 若对于选定的接近于构成完全空间基矢的一组 $\{W_r\}$, (14.7-5) 式皆近似成立, 则必有 $(\mathbf{H} - E)|\Psi(\alpha_i)\rangle \approx 0$, $\Psi(\alpha_i)$ 是方程的近似解. 因此, 适当选择 W_r (权重函数), 利用方程组

$$\langle W_r | (\mathbf{H} - E) | \Psi(\alpha_i) \rangle = 0 \quad (r = 1, 2, \dots, n) \quad (14.7-6)$$

可以求得近似本征值 E 和参数 α_i . 实际上, 这就是数学上的“权重商方法”. 选取不同的 W_r 和 $\Psi(\alpha_i)$, 就得到不同形式的方程. 例如, 取

$$W_0 = \Psi, \quad W_r = \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_r} \quad (r = 1, 2, \dots, n) \quad (14.7-7)$$

就得到标准的变分方程. 事实上前面在偶合电子对近似的公式推导中已用过这种方法. 如果 W_r 的数目大于 α_i 的数目, 则可以用最小二乘法使 $\delta = \sum_r \omega_r |\langle W_r | (\hat{\mathbf{H}} - E) | \Psi(\alpha_i) \rangle|^2$ 取极小值 (ω_r 为一组正的权重) 而求得 E 和 α_i 值.

回到 (14.7-6) 式. 先考虑简单的情况. 设 $\Psi(\alpha_i)$ 取线性展开的形式

$$\Psi = \Psi_0 + \sum_{s=1}^n y_s \Psi_s = \sum_{s=0}^n y_s \Psi_s \quad (y_0 = 1) \quad (14.7-8)$$

代入 (14.7-6) 式, 得到齐次线性方程组

$$\sum_{s=0}^n \langle W_r | (\hat{\mathbf{H}} - E) | \Psi_s \rangle y_s = 0 \quad (r = 0, 1, \dots, n) \quad (14.7-9)$$

为了有非零解, 要求

$$|\langle W_r | (\hat{\mathbf{H}} - E) | \Psi_s \rangle| = 0 \quad (14.7-10)$$

W_r 是给定的函数, 若 Ψ_s 是已知的, 则由此即可求得近似本征值 E , 其最低值为基态能量的近似值. 不过, 由于系数矩阵不是对称的, 这样求得的本征值没有真实能量值上界的性质.

一般说来, $\Psi(\alpha_i)$ 可能不是参数 α_i 的线性函数. 不过, 可将它作 Taylor 展开

$$\Psi(\alpha_s + \delta\alpha_s) = \Psi(\alpha_s) + \sum_{s=1}^n \frac{\partial \Psi}{\partial \alpha_s} \delta\alpha_s + 0(\delta\alpha_s^2) \quad (14.7-11)$$

与 (14.7-8) 式比较, 可取

$$\begin{aligned} \Psi_0 &\equiv \Psi(\alpha_s) \\ \Psi_s &\equiv \frac{\partial \Psi(\alpha_s)}{\partial \alpha_s} \\ \delta\alpha_s &\equiv y_s \quad (s = 1, 2, \dots, n) \end{aligned} \quad (14.7-12)$$

于是, 给定一种形式的试用波函数 $\Psi(\alpha_s)$ 和一组起始 $\{\alpha_s^{(0)}\}$ 值, 就可以求得 Ψ_s , 再利用 (14.7-9) 式求 $y_s^{(1)} \equiv \delta\alpha_s^{(1)}$, 造出新的 $\{\alpha_s^{(1)}\} \equiv \{\alpha_s^{(0)} + \delta\alpha_s^{(1)}\}$, 再求 $y_s^{(2)} \equiv \delta\alpha_s^{(2)}$, \dots , 直到收敛. 这种迭代方法称为反 Taylor 法. 一般说来, 只要起始值不是特别差 ($y_s < 0.3$), 参数 α_s 能很快收敛到满足 (14.7-6) 式的最优值.

Boys^[69] 研究过由 (14.7-9) 和 (14.7-10) 式求得的结果的精确性. 结论如下: 设 Ψ_{ex} 为精确波函数, 定义

$$\begin{aligned} \mu &= \min_{y_s} \left\langle \Psi_{ex} - \sum_{s=0}^n y_s \Psi_s \left| \Psi_{ex} - \sum_{s=0}^n y_s \Psi_s \right. \right\rangle^{\frac{1}{2}} \\ \nu &= \min_{x_r} \left\langle \Psi_{ex} - \sum_{r=0}^n x_r W_r \left| \Psi_{ex} - \sum_{r=0}^n x_r W_r \right. \right\rangle^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

则由 (14.7-9) 和 (14.7-10) 式求得的 E 和 Ψ 的 Taylor 展开式为

$$E = E_{ex} + \mu\nu(E^{11} + \mu E^{12} + \nu E^{21} + \dots) \quad (14.7-13)$$

$$\Psi = \Psi_{ex} + \mu(\Psi^{01} + \nu\Psi^{11} + \mu\Psi^{02} + \dots) \quad (14.7-14)$$

这里 E_{ex} 是精确能量值, E^{ij} 和 Ψ^{ij} 表示有关的系数. 值得注意的是, 能量误差不包含单独的 ν 项而只包含 $\mu\nu$ 之积. 这说明只要 $\Psi(\alpha_s)$ 是充分接近 Ψ_{ex} 的, 则能量误差是小的, 与 W_r 的关系不大. 同理, 波函数误差中不包含单独的 ν 项, 从而也是比较精确的. 显然, 若取 $W_r = \Psi_r$, 则 $\mu = \nu$, 能量误差 $\sim \mu^2$, 就回到标准的变分方法. 所以变分方法的误差是更小的, 不过给予选择 W_r 的一定自由, 虽然精确度损失一些, 但可以大大简化计算, 这就是 Boys 引进这种方法的目的.

Boys^[69] 提出把相关波函数取为

$$\Psi = C \Psi_0 \quad (14.7-15)$$

$$C = \prod_{i>j} f(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (14.7-16)$$

其中 Ψ_0 是非相关波函数, 例如是一个 Slater 行列式; C 是一个包含电子坐标的对称函数. 最简单的情况是令 $f(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = f_{ij}$ 只是变量 r_{ij} 的函数, 但这样不能反映出相关作用对于电子密度的依赖性, 所以, 一般说来, 它应当是各个电子坐标的对称函数, $f_{ij} = f_{ji}$. 若取 $\Psi_0, \Psi_1^a, \Psi_2^a, \dots$ 作为 W_i 函数组, 将(14.7-15)和(14.7-16)式代入(14.7-9)和(14.7-10)式, 将会出现 $3N$ 维积分, 无法处理. 故 Boys 提出超相关方法 (transcorrelated method), 取

$$\{W_i\} = \{C^{-1}\Psi_0, C^{-1}\Psi_1^a, C^{-1}\Psi_2^a, \dots\} \quad (14.7-17)$$

代入(14.7-9)和(14.7-10)式, 则矩阵元中不再包含 $3N$ 维积分, 而只包含超相关 Hamilton $\hat{H}_{tr} = C^{-1}\hat{H}C$ 的 Slater 行列式矩阵元. 由于 C 除动能项外与 Hamilton 算符中的其余项皆可互易, 故

$$\hat{H}_{tr} = \hat{H} + (C^{-1}\hat{T}C - \hat{T}) \quad (14.7-18)$$

其中 $\hat{T} = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2\right)$ 为动能算符. 上式的第二项可展开为

$$\begin{aligned} C^{-1}\hat{T}C - \hat{T} = & -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{\nabla_i^2 f_{ij}}{f_{ij}} - \sum_{i \neq j} \frac{\nabla_i f_{ij} \cdot \nabla_i}{f_{ij}} \\ & - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j \neq k} \frac{\nabla_i f_{ij} \cdot \nabla_i f_{ik}}{f_{ij} f_{ik}} \end{aligned} \quad (14.7-19)$$

于是 \hat{H}_{tr} 可表示为对称的一、二、三电子算符之和

$$\begin{aligned} \hat{H}_{tr} = C^{-1}\hat{H}C = & \sum_i \hat{Q}_i + \frac{1}{2!} \sum_{i \neq j} \hat{Q}_{ij} \\ & + \frac{1}{3!} \sum_{i \neq j \neq k} \hat{Q}_{ijk} \end{aligned} \quad (14.7-20)$$

其中

$$\begin{aligned} \hat{Q}_i = & -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{ai}} \\ \hat{Q}_{ij} = & \frac{1}{r_{ij}} - \frac{\nabla_i^2 f_{ij}}{f_{ij}} - \frac{2\nabla_i f_{ij} \cdot \nabla_i}{f_{ij}} \end{aligned}$$

$$\mathcal{Q}_{ijk} = - \frac{3 \nabla f_{ij} \cdot \nabla f_{ik}}{f_{ij} f_{ik}} \quad (14.7-21)$$

根据 Slater 行列式矩阵元的计算规则, 以上算符的矩阵元简化为一、二、三电子积分, 而后者(九维积分)还可以简化, 因为积分

$$I_f \equiv \int f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3$$

中对 $\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3$ 的积分可以独立进行, 所以整个积分的计算量只比六维积分的多约一倍, 而比一般的九维积分的计算量要小得多. 这类积分有时称为准六维积分. 因此 Boys 提出的方法避开了 $3N$ 维积分的问题, 最多只涉及准六维积分.

将 (14.7-15) 和 (14.7-17) 式代入 (14.7-6) 式, 即得

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | C^{-1} \hat{H} C - E | \Psi_0 \rangle &= 0 & \text{(A) 能量方程} \\ \langle \Psi_i^a | C^{-1} \hat{H} C - E | \Psi_0 \rangle &= 0 & \text{(B) 轨道方程} \\ \langle \Psi_{ij}^{ab} | C^{-1} \hat{H} C - E | \Psi_0 \rangle &= 0 & \text{(C) 相关方程} \\ \langle \Psi_{ijk}^{abc} | C^{-1} \hat{H} C - E | \Psi_0 \rangle &= 0 & \text{(X)} \end{aligned} \quad (14.7-22)$$

这就是超相关方法的基本方程. 注意: 四重以上的激发组态作为 Ψ_i , 自然满足 (14.7-6) 式, 因为 $C^{-1} \hat{H} C$ 中最多只包含到三电子算符. 实际上, (X) 方程是多余的, 即确定变分参数时用不着它, 但可用于检验解的精确度. 也用不着由全部双激发组态造成的 (C) 方程组, 选择其中一部分, 结合 (A) 和 (B) 方程组即足以确定能量 E 及参数 α_i .

若相关函数 C 中的 f_{ij} 取为

$$f(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \exp \left\{ \sum_l G_l(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) D_l \right\} \quad (14.7-23)$$

其中 D_l 为待定系数, G_l 为某种特定形式的函数, 则方程组 (A), (B), (C) 是强烈耦合的, D_l 的很小变化就会导致由 (B) 方程组确定的分子轨道的很大变化. 当用反 Taylor 法迭代求解时严重振荡, 得不出收敛解. 为了克服这个困难, 可以利用相关波函数以下的不变性质

$$\prod_{i < j} f(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \hat{\mathbf{A}}(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N)$$

$$\begin{aligned}
&\equiv \left[\prod_{i < j} f(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) g(\mathbf{r}_i) g(\mathbf{r}_j) \right] \left[\prod_k g(\mathbf{r}_k) \right]^{1-N} \\
&\quad \times \hat{\mathbf{A}}(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N) \\
&\equiv \left[\prod_{i < j} f(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) g(\mathbf{r}_i) g(\mathbf{r}_j) \right] \mathbf{A} \\
&\quad \times [\phi_1(\mathbf{r}_1) g(\mathbf{r}_1)^{1-N} \cdots \phi_N(\mathbf{r}_N) g(\mathbf{r}_N)^{1-N}] \\
&\equiv K \prod_{i < j} \bar{f}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \hat{\mathbf{A}}(\bar{\phi}_1, \bar{\phi}_2, \dots, \bar{\phi}_N) \quad (14.7-24)
\end{aligned}$$

其中 K 为归一常数, $\bar{f}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = f(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) g(\mathbf{r}_i) g(\mathbf{r}_j)$, g 为任意单电子函数, $\bar{\phi}_1, \bar{\phi}_2, \dots, \bar{\phi}_N$ 为函数

$$\phi_1(\mathbf{r}_1) g(\mathbf{r}_1)^{1-N}, \dots, \phi_N(\mathbf{r}_N) g(\mathbf{r}_N)^{1-N}$$

的某种正交归一的线性组合. 上式说明, 相关波函数 $C\psi_0$ 对于变换

$$\begin{aligned}
f(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) &\rightarrow \bar{f}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \\
\phi_i &\rightarrow \bar{\phi}_i \quad (14.7-25)
\end{aligned}$$

是不变的. 设 g 用函数集合 $\{g_p\}$ 展开, 则新的 f_{ij} 的形式为

$$\begin{aligned}
f(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) &= \exp \left\{ \sum_l G_l(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) D_l \right. \\
&\quad \left. + \sum_p [g_p(\mathbf{r}_i) + g_p(\mathbf{r}_j)] d_p \right\} \quad (14.7-26)
\end{aligned}$$

(14.7-23) 和 (14.7-26) 式从物理意义上说是等价的, 因为不论 d_p 取什么数值, 都可以通过适当改变自旋轨道而保持总波函数 $C\psi_0$ 不变. 所以把 d_p 称为多余参数. 但 d_p 参数实际上并不多余, 因为 (B) 和 (C) 方程组的耦合程度强烈依赖于 g_p 和 d_p . 适当选取 g_p 和 d_p , 可以使 (B) 和 (C) 方程组几乎完全去偶. 方程组 (B) 确定自旋轨道的最优形式, 而方程组 (C) 确定参数 D_l . 为了选择 d_p 使方程组 (B) 和 (C) 去偶, 考察方程组 (B). 如果 $C = 1$, 则它变为

$$\langle \psi_i | \hat{\mathbf{H}} | \psi_0 \rangle = 0$$

这正是 Brillouin 条件, 由它确定 Hartree-Fock 自旋轨道, 此时方

程组 (B) 和 (C) 是完全去偶的. 于是可以想见, 若 $C^{-1}\hat{H}C \approx H$, 即 $C^{-1}\hat{H}C - C\hat{H}C^{-1} \approx 0$, 则 (B) 方程组与 (C) 方程组几乎不偶合. Boys 和 Handy^[70] 由此导出确定多余参数 d_p 的方程组 [简缩条件 (contraction condition); ω_i 为权重因子]

$$\delta \left(\sum_i \omega_i |\langle \Psi_i | C^{-1}\hat{H}C - C\hat{H}C^{-1} | \Psi_0 \rangle|^2 \right) = 0 \quad (\text{D}) \text{ 去偶方程}$$

$\{W_i\}$ 不一定选取 (14.7-17) 的形式, 也可以选取为

$$\begin{aligned} \{W_i\} &= \left\{ C^{-1}\Psi_0, \frac{\partial}{\partial x_r^i} (C^{-1}\Psi_0), \frac{\partial}{\partial D_i} (C^{-1}\Psi_0) \right\} \\ &= \left\{ C^{-1}\Psi_0, C^{-1} \frac{\partial}{\partial x_r^i} \Psi_0, -C^{-1}\Psi_0 \frac{\partial(\ln C)}{\partial D_i} \right\} \quad (14.7-27) \end{aligned}$$

式中 x_r^i 是分子轨道组合系数, 而

$$\phi_i = \sum_r x_r^i \eta_r \quad (14.7-28)$$

代入 (14.7-6) 式, 得到以下方程组:

$$\langle \Psi_0 | C^{-1}\hat{H}C - E | \Psi_0 \rangle = 0 \quad (\text{A}') \text{ 能量方程}$$

$$\left\langle \frac{\partial \Psi_0}{\partial x_r^i} \middle| C^{-1}\hat{H}C - E | \Psi_0 \right\rangle = 0 \quad (\text{B}') \text{ 轨道方程}$$

$$\left\langle \frac{\partial(\ln C)}{\partial D_i} \Psi_0 \middle| C^{-1}\hat{H}C - E | \Psi_0 \right\rangle = 0 \quad (\text{C}') \text{ 相关方程}$$

$$\left\langle \frac{\partial(\ln C)}{\partial d_p} \Psi_0 \middle| C^{-1}\hat{H}C - C\hat{H}C^{-1} | \Psi_0 \right\rangle \quad (\text{D}') \text{ 去偶方程}$$

$$= \left\langle \sum_i g_p(\mathbf{r}_i) \Psi_0 \middle| C^{-1}\hat{H}C - C\hat{H}C^{-1} | \Psi_0 \right\rangle = 0 \quad (14.7-29)$$

(D') 由简缩条件得来. 在以上方程组中, 方程的数目等于未知数 (E, x_r^i, D_i, d_p), 因此原则上可以精确求解. 在 C 函数的表达式中, 若用一般形式的函数 $G_i(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$, 在方程组 (C') 中会出现九维积分. 但若取为可分离的形式, $G_i(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = G'_i(\mathbf{r}_i)G'_i(\mathbf{r}_j)$, 则 (C') 中最多只出现准六维积分. 由于去偶方程组 (D') 并不能使 (B') 和 (C') 完全去偶, 因此需采用以下迭代步骤求解. 从给定的

一组参数 (E, x_r^i, d_p, D_l) 出发,

(1) 保持 d_p, D_l 固定, 从方程组 (A') 和 (B') 求改进的 E 和 x_r^i 值.

(2) 保持 D_l 和新得到的 x_r^i 固定, 从去偶方程组 (D') 求得新的参数 d_p .

(3) 固定 E, x_r^i, d_p 在新得到的数值, 由相关方程确定参数 D_l .

(4) 用新参数 x_r^i, d_p, D_l 通过能量方程 (A') 求新的总能量.

步骤 (1)–(3) 本身也要用迭代方法, 一般用反 Taylor 法是方便的. 超相关方法中涉及的积分可以用分析方法, 也可以用数值方法求得. 分析方法严重限制相关函数形式的选择, 从而影响结果; 数值方法则有网格点权重的选择、边界误差、被积函数有奇点等问题需要考虑.

下面用 Ne 的计算做具体例子来说明超相关方法^[10]. 使用第一种超相关方程组, 设 $\Psi = C\Psi_0$, 其中

$$\Psi_0 = |\phi_1 \phi_2 \cdots \phi_N|$$

$$\phi_i = \sum_r x_r^i \eta_r$$

$$C = \prod_{i < j} f(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$$

$$f(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \exp \left\{ \sum_l G_l(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) D_l + \sum_p (g_p(\mathbf{r}_i) + g_p(\mathbf{r}_j)) d_p \right\} \quad (14.7-30)$$

象在 Hartree-Fock 计算中一样, 自旋轨道 $1s\alpha, 1s\beta, \cdots, 2p_x\alpha, 2p_x\beta$ 等表示为自旋部分与空间部分的乘积, 空间部分又是径向函数和球谐函数的乘积, 而前者取为 Slater 型函数 $r^n \exp(-\zeta r)$ 的线性组合. 显然, 只有对称类型和 ϕ_i 一样的 η_r 才能包括在 ϕ_i 中, 而 x_r^i 与磁量子数或自旋量子数无关. G_l 和 g_p 表示为 $\bar{r}_{ij} = \frac{r_i r_j}{a + r_{ij}}$ 和 $\bar{r}_i = \frac{r_i}{a + r_i}$ 的函数, 其中 a 为选定的常数. $f(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ 的头一项是

$G_n(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{1}{2} a F_{ij}$. 容易证明, 这样的总波函数在 $r_{ij} \rightarrow 0$ 的邻域有正确的渐近性质

$$\Psi = \Psi_{(r_{ij} \rightarrow 0)} \left[1 + \frac{1}{2} r_{ij} + O(r_{ij}^2) \right] \quad (14.7-31)$$

这样, Hamilton 中由 r_{ij}^{-1} 引起的无限大正好能被由动能算符引起的无限大抵消, 从而当 $r_{ij} \rightarrow 0$ 时能量积分的被积函数能保持有限值. 这对于用数值积分方法是很有利的, 而且能改善相关波函数的收敛性质. 参数 (E, x_r^i, D_i, d_p) 由以下方程组确定

$$\langle \Psi_0 | C^{-1} \hat{H} C - E | \Psi_0 \rangle = 0 \quad (A)$$

$$\langle \Psi_i^a | C^{-1} \hat{H} C - E | \Psi_0 \rangle = 0 \quad (B)$$

$$\frac{\partial}{\partial D_i} \left(\sum_{j \in b} \omega_{ij}^{ab} |\langle \Psi_j^{ab} | C^{-1} \hat{H} C - E | \Psi_0 \rangle|^2 \right) = 0 \quad (C) \quad (14.7-32)$$

$$\frac{\partial}{\partial d_p} \left(\sum_{i \in a} \omega_i^a |\langle \Psi_i^a | C^{-1} \hat{H} C - C \hat{H} C^{-1} | \Psi_0 \rangle|^2 \right) = 0 \quad (D)$$

在 (C) 和 (D) 的最小二乘计算中, 各项的权分别取为

$$\begin{aligned} \omega_{ij}^{ab} &= (\Delta \epsilon_{ij}^{ab})^{-1} = \{ \langle \Psi_j^{ab} | C^{-1} \hat{H} C | \Psi_j^{ab} \rangle \\ &\quad - \langle \Psi_0 | C^{-1} \hat{H} C | \Psi_0 \rangle \}^{-1} \end{aligned} \quad (14.7-33)$$

和

$$\begin{aligned} \omega_i^a &= (\Delta \epsilon_i^a)^{-1} = \{ \langle \Psi_i^a | C^{-1} \hat{H} C | \Psi_i^a \rangle \\ &\quad - \langle \Psi_0 | C^{-1} \hat{H} C | \Psi_0 \rangle \}^{-1} \end{aligned} \quad (14.7-34)$$

以便减少高激发组态在其中所起的作用. 原则上应包含所有的单重激发组态和双重激发组态, 实际计算时只用了全部单重激发组态和根据经验选定的 12 个双重激发组态. 用迭代方法求得 Ne 的基态 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6 {}^1S$ 的总能量为 -128.959 a. u. (实验值为 -128.929 a. u., 注意用这个方法求得的总能量值没有上界性质). 用同样方法求得 Ne^+ 的总能量为 -128.166 a. u., 故电离能为 0.793 a. u., 实验值为 0.791 a. u., 结果是相当好的. 求得的相关波函数列于表 14.7-1. 由表 14.7-1 给出的波函数比具有相同精确度的 CI 波函数简单得多, 后者包含几百个参数.

表 14.7-1 Ne 基态的超相关波函数

(a) Slater 行列式中的轨道(径向函数的组合系数 α_i^r)						
轨 道	$\exp(-9.7r)$	$r\exp(-2.925r)$	$r^2\exp(-2.925r)$	$r\exp(-9.7r)$	$r^2\exp(-2.925r)$	$r^2\exp(-9.7r)$
1s	60.2692	-0.9249	0.8241	-0.3251	-16.0195	100.705
2s	-13.8260	22.0024	-9.4287	4.4240	-14.9707	-22.2393
2p	0	21.2976	-16.6226	10.6359	9.0739	-1.4117

(b) 相关函数 $f(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \exp\left\{\frac{1}{2}a\bar{r}_{ij} + \sum_{l=1}^4 G_l(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)D_l + \sum_{p=1}^4 (g_p(\mathbf{r}_i) + g_p(\mathbf{r}_j))d_p\right\}$

l	D_l	$G_l(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$	p	d_p	$g_p(\mathbf{r}_i) + g_p(\mathbf{r}_j)$
1	-0.9650	r_{ij}^2	1	0.4177	$\bar{r}_i + \bar{r}_j$
2	1.1219	$\bar{r}_{ij}^2(\bar{r}_i + \bar{r}_j)$	2	-0.2018	$\bar{r}_i^2 + \bar{r}_j^2$
3	-1.4445	$\bar{r}_i\bar{r}_j$	3	0.2744	$\bar{r}_i^3 + \bar{r}_j^3$
4	-0.1126	$\bar{r}_i\bar{r}_j(\bar{r}_i + \bar{r}_j)$	4	-0.9448	$\bar{r}_i^4 + \bar{r}_j^4$

超相关方法的一个缺点是能量本征值没有上界性质，只当精确度足够高时，这个缺点才不突出。另一个缺点是在计算其它算符的期望值时有很大困难。在 $\langle \hat{O} \rangle = \frac{\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$ 中，若 Ψ 为超相关波函数，即使 \hat{O} 是单电子算符，也会出现 $3N$ 维积分，无法计算。虽然可以通过 Hellmann-Feynman 定理

$$\left. \frac{dE(\alpha)}{d\alpha} \right|_{\alpha=0} = \frac{\langle \Psi | \frac{\partial \hat{H}}{\partial \alpha} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = \frac{\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (14.7-35)$$

取 $\hat{H}(\alpha) = \hat{H}_0 + \alpha \hat{O}$ ，计算出几个 α 的 $E(\alpha)$ 值，求出 $\left. \frac{dE(\alpha)}{d\alpha} \right|_{\alpha=0}$ ，从而求得 $\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle$ ，但计算误差较大（因为 Ψ 可能不满足一定要求，Hellmann-Feynman 定理不严格成立），而且计算量也很大。

3. 相关孔方法

另一种直截了当的观念上很简单的考虑电子相关作用的方法就是在每个电子周围设立一个“禁区”（相关孔），这样可以保持单粒子图象的简单性而又考虑了电子相关。这种办法早就有人想到了，而且作过各种尝试，从在每个电子周围简单地画出一个球形禁区到企图通过准确的典型计算例子得出相关孔的正确函数形式都有人试用过。虽然各有成功之处，总的说来进展还不能令人满意。不过，这个方法由于其物理图象的简单性和推广到大分子的可能性，一直吸引着人们的注意。人们希望能通过只对 Hartree-Fock 结果作一点小的修正就把电子相关作用包括进去。下面介绍 Colle 和 Salvetti 提出来的方法^[71]。

为了简单起见，考虑闭壳层组态。波函数形式取为

$$\Psi = C \Phi_0, \quad C = \prod_{i < j} f(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (14.7-36)$$

首先考察一下，波函数包括相关因子 C 对 Hartree-Fock 二级密度矩阵 P_2 有什么影响。取

$$f(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = 1 - \phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \quad (14.7-37)$$

这里 $\phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ 是某种短程的函数, 用以引入当 $r_{ij} \rightarrow 0$ 时正确的歧点条件. 当从 (14.7-36) 式对 $N-2$ 个电子的坐标积分求二级密度矩阵 $P_2(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2 | \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 时, 因子 $\phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$, $i, j \approx 1, 2$ 的作用很小, 因为在绝大部分积分域内, $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ 很大, 此时 $\phi(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ 为零, 故对积分的贡献甚微. 于是我们得到

$$P_2(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2 | \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = P_2^0(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2 | \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) [1 - \phi(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) - \phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \phi(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)] \quad (14.7-38)$$

要解决的问题是选择 $\phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ 的函数形式, 使它能描述相关孔的

式中 $\mathbf{R} = \frac{1}{2}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2)$, $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, a_0 为 Bohr 半径. (14.7-44) 式满足 $r_{ij} \rightarrow 0$ 时的极点条件. $\phi(\mathbf{R})$ 的存在表明相关孔的形状依赖于两个电子的平均位置, 而参数 β 决定孔的大小, 它应与电子密度有关, 从而与平均位置 \mathbf{R} 有关. 若令 $\mathbf{r}_1 = \mathbf{R} - \frac{1}{2}\mathbf{r}$, $\mathbf{r}_2 = \mathbf{R} + \frac{1}{2}\mathbf{r}$, 将 P_2^0 作 Taylor 展开, 由 (14.7-41) 式可得出 $\phi(\mathbf{R})$ 与 $\rho(\mathbf{R})$ 之间的关系. 该关系式可以相当精确地拟合为^[71,73]

$$\phi \approx \frac{\sqrt{\pi} a_0 \beta}{1 + \sqrt{\pi} a_0 \beta} \quad (14.7-45)$$

对于自由电子气, 参数 β 应仅依赖于电子密度 ρ ; 根据量纲分析可知

$$\beta = q\rho^{\frac{1}{3}} \quad (14.7-46)$$

其中 q 为无量纲常数. 因此 (14.7-44) 式能反映出相关孔的特征, 当电子密度大时, 相关孔是深的而且定域的, 当电子密度小时, 相关孔变得小而且扩散.

Colle 和 Salvetti 用以上方法对某些原子和小分子进行过数值计算. 他们调整 q , 使对 He 得到好的结果, 然后用以计算其它八个体系, 结果如表 14.7-2 所示. 可以看出, 计算相关能的精确度达到 95% 以上, 相当令人满意. Colle 和 Salvetti 还将这个方法推广

表 14.7 2 相关孔方法的计算结果

体 系	SCF 能量 (a. u.)	相关能 (a. u.)		误差 (%)
		相关孔方法	文献“精确”值	
He	-2.86168	-0.0416	-0.0420	1
Li ⁺	-7.23641	-0.0438	-0.0435	0.7
Be ²⁺	-13.61126	-0.0441	-0.0443	0.4
Be	-14.57301	-0.0926	-0.0940	1.5
B ⁺	-24.23756	-0.106	-0.112	5
Ne	-128.54698	-0.374	-0.372	0.5
CH ₄	-40.20452	-0.289	-0.283	2
H ₂ O	-76.0384	-0.336	-0.364 -0.340	5 1

到开壳层和激发态，计算了 Be, C₂H₄, HCHO 等分子的电离能，H₂ 和 Li₂ 分子的势能曲线，结果都很好。但这个方法的结果对 β 的依赖性颇大。

§ 14.8 计算相关能的近似方法

1. 过程相关能不变的条件

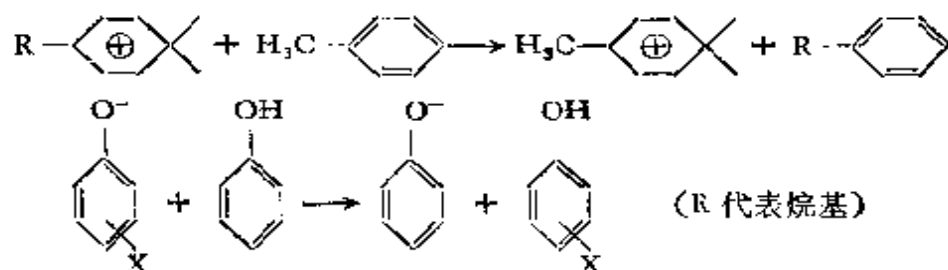
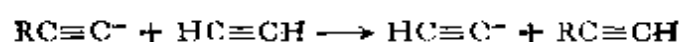
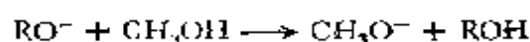
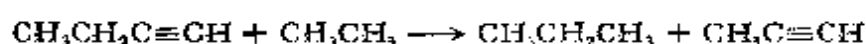
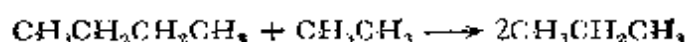
上面讨论过的相关能计算方法，目前只能用于很小的分子，对于稍大一点的分子，计算量很大，而化学过程中遇到的常常是比较大的分子。所以就目前说来，以上各种严格的相关能计算方法事实上不能用于实际的化学问题。近似方法在一定范围内可以起作用。

我们知道，一般说来，Hartree-Fock 方法计算化学过程的能量变化是不准确的，因为它没有考虑电子相关作用的变化。但是，很幸运，实际计算表明，Hartree-Fock 结果对于某些过程相当准确。这是由于这时需要的是能量的差值，相关能误差抵消了。这说明在某些化学过程中总电子相关能几乎是不变的。

根据实践经验总结出来的过程中电子相关能近似不变的条件是：(1) 电子对的数目不变；(2) 相邻电子对的空间配置近似不变。对于条件(1)，闭壳层分子反应基本上是满足的，但条件(2)一般不能满足。经验表明，Hartree-Fock 结果偏差较小的过程有构象变化(旋转和反转势垒)，互变异构，形成氢键、质子化、水合等过程；因为此时没有电子对形成或破坏，分子轨道也只有轻微的改变。Hartree-Fock 结果与实验偏离较大的过程有电离和激发、化学键形成断裂等。因为在这些过程中，分子体系的电子状态发生了激烈的变化，电子相关能相应地也有较大的变化。

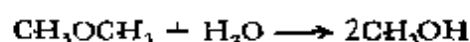
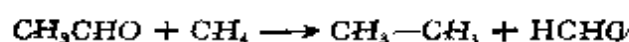
George 等^[74]提出，闭壳层分子的化学反应可以按照满足上述条件的情况分为三类。

(1) 同化学键反应 (homodesmotic reactions)。反应过程中每个原子周围的特定类型的键的数目不变，较好地满足条件(2)。例如以下反应：



在这类反应中,反应物与产物中的结构单元很接近,因而相关能变化很小。Hartree-Fock 方法计算的反应热与实验值之差只有 4—9 kJ/mol。

(2) 类化学键反应(isodesmic reactions)。反应过程中保持给定类型的键的数目不变,但它们的相对关系可能改变,因此偏离条件(2)远一些。例如:



反应热计算误差 4—17 kJ/mol。

(3) 异化学键反应(anisodesmic reactions)。这是不满足以上条件的反应,一般说来,用 Hartree-Fock 方法计算这类反应的反应热结果不可靠。对于分子离解等过程,不计及相关能, Hartree Fock 计算结果可能完全不对,这是早已为人们所熟知的。

2. 相关能的加和性

隔离电子对近似没有计及电子对之间的相关作用,所以只能计算一部分相关能。但定域化学键既然在不同分子中几乎一样(至少在一定范围内),其中的电子相关能也应几乎不变。所以有人设想可以从各电子对键相关能之和来计算分子的总相关能。这显然是隔离电子对近似的思想,不过,电子对键的相关能值不是用从头计算方法得到的,而是从实验总结出来的一种经验参数,这样

可以把电子对之间的相关能包括进去。这种方法和化学家常用的计算化合物的形成热、偶极矩、折射度等的方法是类似的。它不能给出准确的结果,因为没有考虑结构变化的影响,不过还是可以给出近似的估计值,在一定条件下可供参考^[74]。

更精确一点的计算相关能的近似方法是 Pamuk 等提出的 EPCE-F2 σ 方法,它是由电子对理论简化得到的^[75,76]。按照独立电子对近似,体系总相关能等于各电子对相关能之和

$$E = E_{\text{SCF}} + \sum_{i < j} \epsilon_{ij} \quad (14.8-1)$$

式中 ϵ_{ij} 为 (i, j) 电子对的相关能。按 LCAO-MO 近似,转换到以原子轨道表示(对于多中心积分使用 Mulliken 型近似),得

$$E_c = \sum_{i < j} \epsilon_{ij} \approx \frac{1}{6} \sum_{rs} [P_{rr}^{\alpha} P_{ss}^{\alpha} + P_{rr}^{\beta} P_{ss}^{\beta} + 4P_{rr}^{\alpha} P_{ss}^{\beta}] \bar{\epsilon}_{rs} \quad (14.8-2)$$

这里 P_{rr}^{α} 等是密度矩阵的对角元, $\bar{\epsilon}_{rs} = \epsilon_{rs}^{\alpha\alpha} + \epsilon_{rs}^{\beta\beta}$ 是有效对相关能 (effective pair correlation energy, EPCE)。“EPCE-F2 σ ”这个名称表示用了“F2”近似: $\epsilon_{rs}^{\alpha\beta} \approx 2\epsilon_{rs}^{\alpha\alpha}$, 并且适用于 σ 键体系(不限于 π 键体系), $\epsilon_{rs}^{\alpha\beta}$ 等为经验参数。由半经验方法得出密度矩阵,就能按 (14.8-2) 式计算体系的近似相关能。作过的一系列计算表明,这个方法的精确度可达 $\pm 0.5\text{eV}$ 。

3. 密度函数方法

可以设想,电子相关作用和电子密度有关(密度越大,“碰撞”的几率越大),如果能把相关能表达为电子密度的函数,问题就比较简单了,因为 Hartree-Fock 方法计算的电子密度正确到一级,相关作用对电子密度的影响较小。

最早提出将电子相关能表示为电子密度的函数的是 Wigner^[77], 他的公式适用于均匀电子气(单位 a. u.)

$$E_c = -0.288 \frac{1}{r_s + 5.1} \quad (14.8-3)$$

式中 $r_s = \left(\frac{3}{4\pi\rho}\right)^{\frac{1}{3}}$ 为电子的表观半径 (ρ 为电子密度). Gombas^[78] 将它推广到原子体系, 公式为

$$E_c = \int \rho \varepsilon(\rho) d\tau$$

$$\varepsilon(\rho) = a_1 \rho^{\frac{1}{3}} (a_2 + \rho^{\frac{1}{3}})^{-1} + b_1 \ln(1 + b_2 \rho^{\frac{1}{3}}) \quad (14.8-4)$$

式中 $a_1 = 0.0357$, $a_2 = 0.0562$, $b_1 = 0.0311$, $b_2 = 2.39$. Clementi^[79] 把式子修改为

$$E_c = \int 0.02096 (1.2 + \rho_m^{1/3})^{-1} \rho_m^{4/3} d\tau$$

$$+ \int 0.02096 \ln(1 + 2.39 \rho_m^{1/3}) \rho_m d\tau \quad (14.8-5)$$

其中

$$\rho_m = \sum_i \bar{n}_i \rho_i$$

$$\bar{n}_i = n_i \exp[-0.5(2 - n_i)^2] \quad (14.8-6)$$

n 为 i 轨道上的电子数, ρ_i 为 i 轨道电子密度. 这个公式可用于开壳层计算. 显然, 当 $n_i = 0$ 或 2 时, $\rho_m = \rho_{HF}$. 当 $n_i = 1$ 时, $\bar{n}_i < 1$, 这是为了把自旋因素考虑进来, 因为同一轨道内的一对电子相关作用较大.

在计算开壳层组态或远离平衡的体系时, 电子密度用单组态自洽场方法来求不合适, 因为此时有些占据轨道与空轨道能量很接近, 一级相关作用很大, 应该用 MCSCF 方法来求得. Clementi 建议用能正确反映分子的离解行为的多组态函数来计算电子密度. 但是 MCSCF 计算中包括一定相关作用, 具体应该用多少个组态来进行计算并不好确定.

Clementi 等用这个方法计算了一系列分子的相关能, 结果尚好, 与实验值之差一般在 0.02 a. u. 以内. 但获得更高精确度结果的希望不大. 目前这类研究工作还不少, 例如可参考文献 [80].

参 考 文 献

- [1] H. F. Schaefer III (ed.), "Methods of Electronic Structure Theory"

Prenum Press, 1977.

- [2] 唐敖庆等,《量子化学》,科学出版社,1982.
- [3] P. Čársky and M. Urban, "Ab Initio Calculations, Methods and Applications in Chemistry", Springer-Verlag, 1980.
- [4] A. C. Hurley, "Introduction to the Electron Theory of Small Molecules", Academic Press, 1976.
- [5] A. C. Hurley, "Electron Correlation in Small Molecules", Academic Press, 1977.
- [6] G. H. F. Dierksen, B. T. Sutcliffe and A. Veillard (eds.), "Computational Techniques in Quantum Chemistry and Molecular Physics", D. Reidel, 1975.
- [7] R. McWeeny and B. T. Sutcliffe, "Methods of Molecular Quantum Mechanics", Academic Press, 1969.
- [8] E. R. 戴维森著,罗修锦等译,《量子化学中的约化密度矩阵》,科学出版社,1980.
- [9] H. F. Schaefer III, "The Electronic Structure of Atoms and Molecules", Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1972.
- [10] P. O. Löwdin, *Advan. Chem. Phys.*, **2**, 207 (1959).
- [11] E. A. Hylleraas, *Z. Physik*, **48**, 469 (1928).
- [12] W. Heitler and F. London, *Z. Physik*, **44**, 455 (1927).
- [13] C. C. J. Roothaan, J. Detrich and D. G. Hopper, *Intern. J. Quantum Chem.*, **S13**, 93 (1979).
- [14] G. Das, *J. Chem. Phys.*, **74**, 5775 (1981).
- [15] T. Kato, *Comm. Pure Appl. Math.*, **10**, 151 (1957).
- [16] W. Kutzelnigg and V. H. Smith, Jr., *J. Chem. Phys.*, **41**, 896 (1964).
- [17] J. Paldus, *J. Chem. Phys.*, **61**, 5321 (1974).
- [18] C. F. Bender, *J. Comput. Phys.*, **9**, 547 (1972).
- [19] T. Takada and F. Sasaki, *Intern. J. Quantum Chem.*, **18**, 1157 (1980).
- [20] N. H. F. Beebe and J. Linderberg, *Intern. J. Quantum Chem.*, **12**, 683 (1977).
- [21] C. M. Reeves, *Commun. ACM*, **9**, 276 (1966).
- [22] B. T. Sutcliffe, *J. Chem. Phys.*, **45**, 235 (1966).
- [23] R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.*, **43**, 311 (1965).
- [24] I. Shavitt, C. F. Bender, A. Pipano and R. P. Hosteny, *J. Comput. Phys.*, **11**, 90 (1973).
- [25] E. R. Davidson, *J. Comput. Phys.*, **17**, 87 (1975).
- [26] R. Ahlrichs, *Theoret. Chim. Acta*, **35**, 59 (1974).
- [27] S. R. Langhoff and E. R. Davidson, *Intern. J. Quantum Chem.*, **8**, 61 (1974).
- [28] P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **27**, 240 (1931).
- [29] A. J. Coleman, *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 668 (1963).
- [30] R. M. Erdahl, *Intern. J. Quantum Chem.*, **13**, 697 (1978).
- [31] P. O. Löwdin, *Phys. Rev.*, **97**, 1474, 1490, 1509 (1955).
- [32] S. Hagstrom and H. Shull, *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 624 (1963).
- [33] I. Shavitt, B. J. Rosenberg and S. Palalikit, *Intern. J. Quantum Chem.*, **S10**, 33 (1976).

- [34] C. F. Bender and E. R. Davidson, *J. Phys. Chem.*, **70**, 2675 (1966).
- [35] C. F. Bender and E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.*, **47**, 360, 4972 (1967).
- [36] A. K. Q. Siu and E. F. Hayes, *J. Chem. Phys.*, **61**, 37 (1974).
- [37] P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, **59**, 2468 (1973).
- [38] A. C. Hurley, J. Lennard-Jones and J. A. Pople, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A220**, 446 (1953).
- [39] D. M. Silver, E. L. Mehler and K. Ruedenberg, *J. Chem. Phys.*, **52**, 1174, 1181 (1970).
- [40] O. Sinanoglu, *Advan. Chem. Phys.*, **6**, 315 (1962).
- [41] R. K. Nesbet, *Advan. Chem. Phys.*, **9**, 321 (1965).
- [42] R. Ahlrichs and W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.*, **48**, 1819 (1968).
- [43] L. Szasz, *Z. Naturforsch.*, **15a**, 909 (1960).
- [44] R. K. Nesbet, *Phys. Rev.*, **155**, 51, 56 (1967).
- [45] C. F. Bender and E. R. Davidson, *Phys. Rev.*, **183**, 23 (1969).
- [46] E. R. Davidson and C. F. Bender, *J. Chem. Phys.*, **49**, 465 (1968); *Chem. Phys. Letters*, **3**, 33 (1969).
- [47] W. Meyer, *Intern. J. Quantum Chem.*, **S5**, 341 (1971).
- [48] J. Čížek and J. Paldus, *Intern. J. Quantum Chem.*, **5**, 359 (1971).
- [49] W. Meyer, *J. Chem. Phys.*, **58**, 1017 (1973).
- [50] R. Ahlrichs, H. Lischka, V. Staemmler and W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.*, **62**, 1225 (1975).
- [51] R. Ahlrichs, F. Keil, H. Lischka, W. Kutzelnigg and V. Staemmler, *J. Chem. Phys.*, **63**, 455 (1975); R. Ahlrichs, H. Lischka B. Zurawski and W. Kutzelnigg, *ibid*, **63**, 4685 (1975).
- [52] S. Koch and W. Kutzelnigg, *Theoret. Chim. Acta*, **59**, 387 (1981).
- [53] A. T. Amos and J. I. Musher, *J. Chem. Phys.*, **54**, 2380 (1971).
- [54] B. H. Brandov, *Rev. Mod. Phys.*, **39**, 771 (1967).
- [55] J. Paldus and J. Čížek, *Advan. Quantum Chem.*, **9**, 105 (1975).
- [56] R. J. Rossky and M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, **64**, 1596 (1976).
- [57] G. Rosensteel, E. Ihrig and L. E. H. Trainor, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A344**, 387 (1975); E. Ihrig, G. Rosensteel, H. Chow and L. E. H. Trainor, *ibid*, **A348**, 339 (1976).
- [58] H. C. Wong and J. Paldus, *Comput. Phys. Commun.*, **6**, 9 (1973).
- [59] S. Wilson, D. M. Silver and R. A. Farrell, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A356**, 363 (1977).
- [60] R. J. Bartlett and D. M. Silver, *Intern. J. Quantum Chem.*, **S9**, 183 (1975).
- [61] L. S. Cederbaum, K. Schönhammer and W. V. Niessen, *Chem. Phys. Letters*, **34**, 392 (1975).
- [62] R. J. Bartlett and G. D. Purvis, *Intern. J. Quantum Chem.*, **14**, 561 (1978).
- [63] M. Urban, I. Hubač, V. Kellö and J. Noga, *J. Chem. Phys.*, **72**, 3378 (1980).
- [64] E. A. Hylleraas, *Z. Physik*, **54**, 347 (1929).
- [65] H. James and A. S. Coolidge, *J. Chem. Phys.*, **1**, 825 (1933).
- [66] W. Kolos and C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 219 (1960).

- [67] W. Kolos and L. Wolniewicz, *Phys. Rev. Letters*, **20**, 243 (1968).
- [68] W. Kolos and L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2429 (1965); **49**, 404 (1968).
- [69] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A309**, 195 (1969); S. F. Boys and N. C. Handy, *ibid*, **A309**, 209 (1969); **A310**, 43 (1969).
- [70] S. F. Boys and N. C. Handy, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A310**, 63 (1969).
- [71] R. Colle and O. Salvetti, *Theoret. Chim. Acta*, **37**, 329 (1975); **53**, 55 (1979).
- [72] R. McWeeny, *Intern. J. Quantum Chem.*, **S1**, 351 (1967).
- [73] L. Cohen, P. Santhanam and C. Frishberg, *Intern. J. Quantum Chem.*, **S14**, 143 (1980).
- [74] P. George, M. Trachtman, A. M. Brett and C. W. Bock, *Intern. J. Quantum Chem.*, **12**, 61 (1977).
- [75] O. Sinanoglu and H. O. Pamuk, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5435 (1973).
- [76] H. O. Pamuk and C. Trindle, *Intern. J. Quantum Chem.*, **S12**, 271 (1978).
- [77] E. Wigner, *Phys. Rev.*, **46**, 1002 (1934).
- [78] P. Gombas, "Pseudo-potentiale", Springer-Verlag, 1967.
- [79] G. C. Lie and E. Clementi, *J. Chem. Phys.*, **60**, 1275, 1288 (1974).
- [80] O. Gunnarsson and B. I. Lundquist, *Phys. Rev.*, **B13**, 4274 (1976).

习 题

1. 概述电子相关作用的起因及目前对稳态体系电子相关作用的几种主要处理方法。
2. 推导 MCSCF 方程中 Fock 矩阵元用分子积分表示的式子。
3. 简述 CI 方法的原理。从数学和物理两方面分析它收敛特别慢的原因。
4. 简述 CI 计算的步骤、主要困难及其优缺点。
5. 以 H_2 和 He_2 体系为例,说明价键理论与 MCSCF (或 SCF-CI) 方法的联系与差异。
6. 叙述 Hartree-Fock 轨道、自然轨道和 Brueckner 轨道的定义和关系。一个好的相关轨道应该满足什么条件?
7. 简述 CI 计算中选择组态函数的必要性和选择方法。
8. BH_3 的基态电子组态为 $1a_1^2 2a_1^2 1b_2^2 3a_1^2$ 。设有六个相关轨道。请计算它总共多少个单重激发和双重激发组态? 若作完全的 CI 计算,共有多少个组态? 若只考虑 $S = \frac{1}{2}$ 的自旋态,有多少个组态?
9. 水分子的电子组态为 $1a_1^2 2a_1^2 3a_1^2 1b_1^2 1b_2^2$ 。设用两个相关轨道: $4a_1$ 和 $2b_2$, 假定 $1a_1^2$ 和 $2a_1^2$ 电子不激发, 写出 1A_1 态的单重激发组态和双重激发组

态函数。

10. 造出电子组态为 $1a_1^2 2a_1^2 3a_1 1b_2 1b_2^2 4a_1 2b_2$ 的 H_2O 分子的所有独立的自旋酉配组态函数 (一个 $S = 2$, 三个 $S = 1$, 两个 $S = 0$), 并计算它们的 Hamilton 矩阵元。
11. 设氮分子的电子组态为 $[1\sigma_g^2 1\sigma_g^2 2\sigma_g^2 2\sigma_g^2] 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_u^4$, 相关轨道为 $3\sigma_g, 2\pi_g, 2\pi_u$, 若只考虑价层轨道的单重激发和双重激发, 有多少个组态函数? 其中 $S = 0$ 的组态函数有多少个?
12. 设有五个轨道, 其中放置六个电子, 请作出 $S = 1$ 的所有独立的价键型自旋函数。
13. 按所给的规则, 核算表 14.1-1 中最末一列所给的参数。
14. 推导 (14.4-17), (14.4-18) 以及 (14.4-30), (14.4-31) 式。
15. 对分子总能量推导出与 (14.4-44) 式类似的式子。
16. 证明 (14.4-48) 和 (14.4-50) 式。
17. 用 Hartree 乘积波函数和 Slater 行列式波函数作出一级和二级密度矩阵, 比较其异同, 说明后者反映了 Fermi 孔的存在。
18. 证明: 对于单行列式波函数 $|\tilde{\phi}_1(1)\tilde{\phi}_2(2)\cdots\tilde{\phi}_N(N)|$,

$$r(\mathbf{x}'_1|\mathbf{x}_1) = \sum_{k=1}^N \tilde{\phi}_k^*(\mathbf{x}'_1)\tilde{\phi}_k(\mathbf{x}_1)$$

$$r(\mathbf{x}'_1\mathbf{x}'_2|\mathbf{x}_1\mathbf{x}_2) = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} r(\mathbf{x}'_1|\mathbf{x}_1) & r(\mathbf{x}'_1|\mathbf{x}_2) \\ r(\mathbf{x}'_2|\mathbf{x}_1) & r(\mathbf{x}'_2|\mathbf{x}_2) \end{vmatrix}$$

进而证明: 在 Hartree-Fock 近似范围内, 所有高级密度矩阵皆由一级密度矩阵决定。

19. 证明: Hartree-Fock 解满足以下方程:

$$\hat{Q}_1 \rho_1(\mathbf{r}'_1|\mathbf{r}_1) + 2 \int (\hat{Q}_2 + \hat{Q}_{12}) \rho_1(\mathbf{r}'_1\mathbf{r}'_2|\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2$$

$$+ 3 \int \int \rho_3(\mathbf{r}'_1\mathbf{r}'_2\mathbf{r}'_3|\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2\mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 = E \rho_1(\mathbf{r}'_1|\mathbf{r}_1)$$

式中 \hat{Q}_1 和 \hat{Q}_{ij} 分别为单粒子算符和双粒子算符, ρ_i 为一级密度矩阵,

$$\rho_2 = \frac{1}{2!} \det[\rho_1(\mathbf{r}'_1|\mathbf{r}_1)\rho_1(\mathbf{r}'_2|\mathbf{r}_2)],$$

$$\rho_3 = \frac{1}{3!} \det[\rho_1(\mathbf{r}'_1|\mathbf{r}_1)\rho_1(\mathbf{r}'_2|\mathbf{r}_2)\rho_1(\mathbf{r}'_3|\mathbf{r}_3)].$$

20. 证明: 单重激发组态影响一级密度矩阵, 从而影响单电子性质, 双重激发组态对一级密度矩阵影响较小, 因而对单电子性质影响较小。

21. 证明 CI 展开系数与相关簇展开系数的关系式 (14.5-7)。
22. 简述不同精确度的电子对相关理论中所作的主要近似。
23. 试将独立电子对近似的方程组 [(14.5-27)式] 简化到以分子积分表示的形式。
24. 设对 Be 原子进行独立电子对近似计算, 基组取为 $1s, 2s, 3s, 4s, 5s, 2p, 3p, 4p, 5p, 3d, 4d$ SCF 轨道。(1) 写出独立电子对的变分函数。(2) 写出自旋匹配轨道对的变分函数。若为 PSNO 轨道, 情况如何?
25. 导出 PSNO-CI 计算的矩阵元表达式。
26. 证明算符方程

$$\sum_{i=1}^{\infty} \frac{|\Phi_i\rangle\langle\Phi_i|}{E - E_i} = \frac{1 - |\Phi_0\rangle\langle\Phi_0|}{E - \hat{H}_0}$$

27. 试从 Brillouin-Wigner 微扰展开式导出 Rayleigh-Schrödinger 微扰展开式。
28. 根据所述规则, 导出三级微扰相关能的表达式 [(14.6-35)~(14.6-38)式]。
29. 写出四级微扰相关能中对应于四重激发中间态图的矩阵元表示式, 证明同类图的矩阵元加在一起可以简化。
30. 写出相连四重激发中间态图对应的矩阵元之和的表达式, 并说明这些四级图是由二电子相关簇贡献的。
31. 推导微扰-变分方法的相关能表示式 (14.6-55)。
32. 简述超相关方法处理问题的基本线索、数学基础、优点和存在的困难。
33. 对于什么样的过程, Hartree-Fock 计算结果对实验偏离较小?
34. 评述目前较流行的几种计算相关能的近似方法。

第十五章 模型势方法

量子化学从头计算方法最重要之点是对原子和分子全部电子的 Coulomb 能和交换能做全面计算,所以也称为全电子从头计算。虽然这种方法在概念上是很合理的,并且其实际计算结果也有很高的准确性,但是计算工作量(主要是双电子积分的数目)却随着轨道数的四次方急剧增加,这就在相当程度上限制了人们去计算含重元素的分子和大分子的各种物理量。所以在从头计算法发展的同时,也发展了许多近似方法。其中很好地逼近全从头计算的方法之一就是模型势(model potential)方法或称赝势(pseudopotential)方法。

模型势的思想早就有人提出,但 Bonifacic 和 Huzinaga 等对一系列原子和分子进行了系统的具体计算^[1-5]。由于这个方法的成功和简便,所以受到国际量子化学界的广泛重视,因而近十年来发展很快^[6]。

模型势的主要物理思想是将原子内层的全部电子(如从 Li 到 Ne 的两个 $1s$ 电子;从 Na 到 Ar 的 $1s$, $2s$ 和 $2p$ 共十个电子)连同原子核构成一个核实(core),该核实的电荷为 Z 减内层电子数 n_c 。核实对外层价电子的作用显然就不应当是简单的 Coulomb 形式 $(Z - n_c)/r_i$, 而应采用某种合适的模型势函数。选定模型势之后,对价电子仍用变分和自洽迭代方法处理,计算出价电子轨道波函数及能级值等。再考虑到核实的能量,就可算出原子的总能量。模型势函数中有若干参数,可通过逼近从头计算的结果来确定,并被直接带入分子计算中去。由于仅对全部价电子进行从头计算,故模型势方法也称为半从头计算方法。

§ 15.1 原子体系

我们先讨论 Li 原子的基态. Li 原子的总电子波函数为

$$\Psi = \left(\frac{1}{3!}\right)^{1/2} \det [\phi_{1s}(1)\alpha(1)\phi_{1s}(2)\beta(2)\phi_{2s}(3)\alpha(3)] \quad (15.1-1)$$

总能量为

$$E = 2H_{1s} + H_{2s} + \langle 2J_{1s,1s} - K_{1s,1s} \rangle + \langle 2J_{1s,2s} - K_{1s,2s} \rangle \quad (15.1-2)$$

其中

$$H_i = \int \phi_i^*(\mu) \hat{H}(\mu) \phi_i(\mu) dV_\mu \quad (15.1-3)$$

$$\hat{H}(\mu) = -\frac{1}{2} \nabla_\mu^2 - Z/r_\mu \quad (15.1-4)$$

$$J_{ii} = \iint \phi_i^*(\mu) \phi_i(\mu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \phi_i^*(\nu) \phi_i(\nu) dV_\mu dV_\nu \quad (15.1-5)$$

$$K_{ij} = \iint \phi_i^*(\mu) \phi_j(\mu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \phi_j^*(\nu) \phi_i(\nu) dV_\mu dV_\nu \quad (15.1-6)$$

将变分法用于 (15.1-2) 式, 并考虑到正交归一条件

$$\begin{aligned} \langle \phi_{1s} | \phi_{1s} \rangle &= 1 \\ \langle \phi_{2s} | \phi_{2s} \rangle &= 1 \\ \langle \phi_{1s} | \phi_{2s} \rangle &= \langle \phi_{2s} | \phi_{1s} \rangle = 0 \end{aligned}$$

再引入 Lagrange 乘子 $(-2)\epsilon_1$, $(-2)\epsilon_2$ 和 $(-4)\epsilon_3$, 这里用 (-2) 和 (-4) 数值因子是为了方便. 变分结果得下列方程

$$\hat{F}_1 |\phi_{1s}\rangle = \epsilon_1 |\phi_{1s}\rangle + \epsilon_3 |\phi_{2s}\rangle \quad (15.1-7)$$

$$\begin{aligned} \hat{F}_1 &= \hat{H} + 2J_{1s} - K_{1s} + J_{2s} - \frac{1}{2} K_{2s} \\ &= -\frac{1}{2} \nabla^2 + \frac{Z}{r} + 2J_{1s} - K_{1s} + J_{2s} - \frac{1}{2} K_{2s} \end{aligned} \quad (15.1-8)$$

$$\hat{F}_2 |\phi_{2s}\rangle = 2\epsilon_2 |\phi_{2s}\rangle + 2\epsilon_3 |\phi_{1s}\rangle \quad (15.1-9)$$

$$\hat{F}_2 = \hat{H} + 2J_{1s} - K_{1s} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \frac{Z}{r} + 2J_{1s} - K_{1s} \quad (15.1-10)$$

式中

$$J_i(\mu)\phi(\mu) = \int \left[\phi_i^*(\nu)\phi_i(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right] d\nu \phi(\mu) \quad (15.1-11)$$

$$K_i(\mu)\phi(\mu) = \int \left[\phi_i^*(\nu)\phi(\nu) \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right] d\nu \phi_i(\mu) \quad (15.1-12)$$

(15.1-7) 和 (15.1-9) 式中的非对角 Lagrange 乘子 ϵ_3 在实际计算中会引起麻烦, 所以要设法取掉它. 由 (15.1-7) 式和正交条件得

$$\langle \phi_{2s} | \hat{\mathbf{F}}_1 | \phi_{1s} \rangle = \epsilon_3 \quad (15.1-13)$$

从而下式成立

$$|\phi_{2s}\rangle \epsilon_3 = |\phi_{2s}\rangle \langle \phi_{2s} | \hat{\mathbf{F}}_1 | \phi_{1s} \rangle \quad (15.1-14)$$

于是 (15.1-7) 式就可以写成

$$[\hat{\mathbf{F}}_1 - |\phi_{2s}\rangle \langle \phi_{2s} | \hat{\mathbf{F}}_1] | \phi_{1s} \rangle = \epsilon_1 | \phi_{1s} \rangle \quad (15.1-15)$$

为了对称化起见, 利用 $\langle \psi_{2s} | \psi_{1s} \rangle = 0$, 上式也可写成下列形式:

$$\begin{aligned} & [\hat{\mathbf{F}}_1 - |\phi_{2s}\rangle \langle \phi_{2s} | \hat{\mathbf{F}}_1] - (\hat{\mathbf{F}}_1 | \phi_{2s}\rangle \langle \phi_{2s} |) | \phi_{1s} \rangle \\ & = \epsilon_{1s} | \phi_{1s} \rangle \end{aligned} \quad (15.1-16)$$

其中 $\epsilon_{1s} \equiv \epsilon_1$. 类似地, 可将 (15.1-9) 式写成下列形式:

$$\begin{aligned} & [\hat{\mathbf{F}}_2 - |\phi_{1s}\rangle \langle \phi_{1s} | \hat{\mathbf{F}}_2] - (\hat{\mathbf{F}}_2 | \phi_{1s}\rangle \langle \phi_{1s} |) | \phi_{2s} \rangle \\ & = \epsilon_{2s} | \phi_{2s} \rangle \end{aligned} \quad (15.1-17)$$

其中 $\epsilon_{2s} \equiv 2\epsilon_2$. 由于 (15.1-10) 式的 $\hat{\mathbf{F}}_2$ 与 $(1s)^2$ 壳层的 $H-F$ 算符一样, 故可以做下式近似

$$\hat{\mathbf{F}}_2 | \phi_{1s} \rangle \cong \epsilon | \phi_{1s} \rangle \quad (15.1-18)$$

其中 ϵ 是一负常数. 将上式及 (15.1-10) 式代入 (15.1-17) 式, 得

$$\begin{aligned} & \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \frac{Z}{r} + 2J_{1s} - K_{1s} - 2\epsilon | \phi_{1s} \rangle \langle \phi_{1s} | \right] | \phi_{2s} \rangle \\ & = \epsilon_{2s} | \phi_{2s} \rangle \end{aligned} \quad (15.1-19)$$

式中 $| \psi_{1s} \rangle \langle \psi_{1s} |$ 是投影算符.

当满足正交归一条件时, 能量表达式 (15.1-2) 可写成分离形式

$$E = \langle \phi_{2s} | \hat{\mathbf{H}} | \phi_{2s} \rangle + E_c \quad (15.1-20)$$

$$E_c = 2H_{1s} + J_{1s,1s}$$

$$\hat{\mathbf{H}} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} + 2J_{1s} - K_{1s} \quad (15.1-21)$$

(15.1-19) 式表明, 如果选定 $|\phi_{1r}\rangle$ 轨道, 并对 J_{1r} 和 K_{1r} 做某种近似, 整个方括号就是所谓模型势. 这样计算价电子波函数 $|\phi_{2r}\rangle$ 和能级 ϵ_{2r} 以及总能量 E [(15.1-20) 式] 比起全从头计算要简便得多.

以上只讨论了简单的 Li 原子的情况. 下面我们对普遍的情况进行讨论. 设某原子有 n_c 个核实电子, n_v 个价电子. 近似总波函数为

$$\Psi = MA_p[\Phi_c\Phi_v] \quad (15.1-22)$$

其中核实波函数和总价电子波函数分别为

$$\Phi_c \equiv \Phi_c(1, 2, \dots, n_c) \quad (15.1-23)$$

$$\Phi_v \equiv \Phi_v(n_c + 1, n_c + 2, \dots, n_c + n_v) \quad (15.1-24)$$

二者都是反对称化的和归一化的. M 是归一化常数, A_p 是部分反对称算符. 如果 Φ_c 和 Φ_v 满足强正交条件

$$\int \Phi_c(1, i, j, \dots) \Phi_v(1, k, m, \dots) d\tau_1 = 0 \quad (15.1-25)$$

则总能量为

$$E = \langle \Phi_v | \hat{H} | \Phi_v \rangle + E_c \quad (15.1-26)$$

假定 Φ_c 是双占据 Slater 行列式, 即

$$\Phi_c = \left(\frac{1}{n_c!} \right)^{1/2} \det [\phi_1(1)\alpha(1)\phi_1(2)\beta(2)\dots \phi_{\frac{n_c}{2}-1}(n_c-1)\alpha(n_c-1)\phi_{\frac{n_c}{2}}(n_c)\beta(n_c)] \quad (15.1-27)$$

则

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{n_v} \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{k=1}^{n_c/2} (2J_k - K_k) + \sum_{i>j}^{n_v} \frac{1}{r_{ij}} \quad (15.1-28)$$

$$E_c = \sum_{k=1}^{n_c} H_k + \sum_{k,l}^{n_c/2} (2J_{k,l} - K_{k,l}) \quad (15.1-29)$$

对能量表达式 (15.1-26) 进行变分处理, 就可给出单电子算符. 对于 Li-Ne 原子,

$$\hat{H}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + (2J_{1s} - K_{1s}) + B|\phi_{1s}\rangle\langle\phi_{1s}| \quad (15.1-30)$$

对于 Na—Ar 原子,

$$\begin{aligned} \hat{H}(i) = & -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + (2J_{1s} - K_{1s}) + (2J_{2s} - K_{2s}) \\ & + (2J_{2p_x} - K_{2p_x}) + (2J_{2p_y} - K_{2p_y}) + (2J_{2p_z} - K_{2p_z}) \\ & + B_1|\phi_{1s}\rangle\langle\phi_{1s}| + B_2|\phi_{2s}\rangle\langle\phi_{2s}| \\ & + B_3\{|\phi_{2p_x}\rangle\langle\phi_{2p_x}| + |\phi_{2p_y}\rangle\langle\phi_{2p_y}| \\ & + |\phi_{2p_z}\rangle\langle\phi_{2p_z}|\} \end{aligned} \quad (15.1-31)$$

式中 B , B_1 , B_2 和 B_3 是待定系数.

现在要对 (15.1-28) 式中的势能部分 Z/r_i 以及 Coulomb 能和交换能进行近似处理. 考虑到 J_{1s} , J_{2s} , K_{1s} , K_{2s} 以及 $(J_{2p_x} + J_{2p_y} + J_{2p_z})$ 和 $(K_{2p_x} + K_{2p_y} + K_{2p_z})$ 是球对称算符, 所以我们就以球 Gauss 函数来近似, 于是与 (15.1-28) 式对应的模型 Hamilton 为

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & \sum_i^{n_v} \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{(Z-2)}{r_i} (1 + A_1 e^{-\alpha_1 r_i^2} + A_2 e^{-\alpha_2 r_i^2}) \right. \\ & \left. + B|\phi_{1s}\rangle\langle\phi_{1s}| \right\} + \sum_{i>j}^{n_v} \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{Li-Ne}) \end{aligned} \quad (15.1-32)$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} = & \sum_{i=1}^{n_v} \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{(Z-10)}{r_i} (1 + A_1 e^{-\alpha_1 r_i^2} + A_2 e^{-\alpha_2 r_i^2}) \right. \\ & + B_1|\phi_{1s}\rangle\langle\phi_{1s}| + B_2|\phi_{2s}\rangle\langle\phi_{2s}| \\ & \left. + B_3(|\phi_{2p_x}\rangle\langle\phi_{2p_x}| + |\phi_{2p_y}\rangle\langle\phi_{2p_y}| + |\phi_{2p_z}\rangle\langle\phi_{2p_z}|) \right\} \\ & + \sum_{i>j}^{n_v} \frac{1}{r_{ij}} \quad (\text{Na—Ar}) \end{aligned} \quad (15.1-33)$$

对于上述模型 Hamilton 表达式, 将 s 和 p 内层轨道的径向部分用 Gauss 函数展开, 即

$$\sum_i c_{ii} N_{ii} e^{-\xi_{ii} r^2} \quad (15.1-34)$$

和

$$\sum_i c_{pi} N_{pi} r^2 e^{-\zeta_p r^2} \quad (15.1-35)$$

式中 N_{si} 和 N_{pi} 是归一化因子。最后，用逼近从头计算结果的方

表 15.1-1 Li-Ne 原子的模型势参数

原子	谱项	A_1	A_2	α_1	α_2	B	
Li	2S	1.2	0.20	2.8	1.0	2.16	(2.10)
He	1S	0.6	0.10	5.3	2.0	4.25	(4.05)
B	2P	0.4	0.07	12.0	2.5	7.10	(6.90)
C	3P	0.3	0.05	21.0	3.0	10.60	(10.30)
N	4S	0.24	0.04	31.0	3.8	14.70	(14.40)
O	3P	0.20	0.033	42.0	4.7	19.50	(19.10)
F	2P	0.17	0.028	55.0	6.0	24.80	(24.40)
Ne	1S	0.15	0.025	70.0	7.5	30.80	(30.40)

表 15.1 2 Na-Ar 原子的模型势参数

(12s/8p) 基组	A_1	A_2	α_1	α_2	B_1	B_2	B_3
Na	9.92	0.12	7.2	1.0	81.0	5.6	
Mg	4.96	0.06	9.4	1.5	98.0	7.6	
Al	3.31	0.04	11.6	2.0	117.0	9.8	6.4
Si	2.48	0.03	14.5	2.5	140.0	12.2	8.5
P	1.98	0.024	17.0	3.0	160.0	15.0	10.8
S	1.65	0.02	20.0	3.5	184.0	18.0	13.4
Cl	1.42	0.017	23.0	4.0	210.0	21.4	16.0
Ar	1.24	0.015	27.0	4.5	237.2	24.6	19.0

(6s/5p) 基组	A_1	A_2	α_1	α_2	B_1	B_2	B_3
Na	9.0	0.1	5.2	1.0	40.5	2.8	
Mg	4.5	0.05	6.7	1.5	49.0	2.5	
Al	3.0	0.03	8.6	2.0	58.5	4.9	3.2
Si	2.25	0.025	10.5	2.5	68.8	6.1	4.25
P	1.8	0.02	13.0	3.0	80.0	7.5	5.4
S	1.5	0.017	15.0	3.5	92.0	9.0	6.7
Cl	1.28	0.014	17.5	4.0	104.9	10.6	8.0
Ar	1.12	0.0125	22.0	4.5	118.6	12.3	9.5

法确定参数 α_i , A_i 和 B_i , 进而直接用于分子计算。

表 15.1-1 和表 15.1-2 列出了 Li—Ne 和 Na—Ar 原子的模型势参数^[1,2]。表 15.1-1 中的 A_1 , A_2 , α_1 和 α_2 对于基组 (11s/5p) 和 (6s/5p) 具有相同值。有圆括号的 B 值与 (6s/5p) 基组对应; 没有圆括号的 B 值与 (11s/5p) 基组对应。

表 15.1-3 至表 15.1-10 列出了 Li, Be, B, C, N, O, F 和 Ne 原子的价轨道波函数及能量^[1]。表中第一列是 Gauss 展开式的指数; 第二和第三列是 H-F-R 电子从头计算的原子轨道波函数及能量, 以资比较; 第四、五列是用不同基组计算的模型势结果。

表 15.1-11 列出了 Na—Ar 原子基态的 3s 和 3p 轨道能量^[2]。

表 15.1 3 Li 原子 2S 轨道波函数及能量

$$\text{Li } (1s)^2(2s)^1 \ ^2S$$

GTO 指数	全 H-F-R 系数		模型势系数	
			11s 基组	6s 基组
	(1s)	(2s)	(2s)	(2s)
3194.1032	0.000290	0.000045	0.000015	
479.03846	0.002250	0.000352	0.000122	
108.55641	0.011773	0.001848	0.000670	
30.271673	0.047951	0.007633	0.002866	
9.6608306	0.148356	0.024392	0.011763	
3.3927245	0.320281	0.057238	0.033274	-0.037889
1.2752425	0.420153	0.097800	0.062659	-0.031889
0.49758786	0.206132	0.124153	0.107198	-0.116017
0.09695545	0.009062	-0.255083	-0.255725	0.267584
0.04976250	-0.004429	-0.546289	-0.543619	0.528147
0.02285397	0.001343	-0.301987	-0.300941	0.306675
轨道能量 (a. u.):	$E(2s)$	-0.196321	-0.196267	-0.196053

表 15.1-4 Be 原子 2s 轨道波函数及能量

$$\text{Be}(1s)^2(2s)^2\ ^1S$$

GTO 指数	全 H-F-R 系数		模型势系数	
			11s 基组	6s 基组
	(1s)	(2s)	(2s)	(2s)
6224.2707	0.000267	0.000048	0.000018	
929.64434	0.002086	0.000379	0.000138	
209.18580	0.011022	0.002031	0.000780	
58.118390	0.045396	0.008377	0.003242	
18.473156	0.144402	0.028189	0.013714	
6.4412781	0.325841	0.068310	0.038530	-0.031966
2.4098300	0.428220	0.128130	0.085082	-0.046410
0.95027815	0.195428	0.112731	0.091936	-0.092255
0.24498654	0.006474	-0.289252	-0.289764	0.298837
0.098435410	-0.001438	-0.387491	-0.583293	0.569738
0.040469770	0.000316	-0.251391	-0.252891	0.254637
轨道能量 (a. u.):	$E(2s)$	-0.309262	-0.309293	-0.309307

表 15.1-5 B 原子 2s 和 2p 轨道波函数及能量

$$\text{B}(1s)^2(2s)^2(2p)^1\ ^2P$$

GTO 指数	全 H-F-R 系数		模型势系数	
			11s 基组	6s 基组
	(1s)	(2s)	(2s)	(2s)
10624.888	0.000243	0.000040	0.000019	
1587.9563	0.001895	0.000381	0.000143	
357.95831	0.010024	0.002050	0.000810	
99.263259	0.041744	0.008519	0.003387	
31.471356	0.135819	0.029497	0.014250	
10.921003	0.319852	0.074537	0.039705	-0.040223
4.0701935	0.432198	0.144617	0.097992	-0.057861
1.6175599	0.206051	0.112340	0.088650	-0.096510
0.42720825	0.010265	-0.331976	-0.331309	0.340151
0.16635220	-0.002435	-0.584803	-0.580615	0.567584
0.066568240	0.000747	-0.222530	-0.221657	0.226234
		(2p)	(2p)	(2p)
11.290720		0.014453	0.015027	0.015052
2.4257124		0.088298	0.089085	0.089028
0.68564974		0.302183	0.302985	0.301718
0.21569117		0.516453	0.515603	0.514769
0.070102360		0.309739	0.309438	0.311861
轨道能量 (a. u.):	$E(2s)$	-0.494798	-0.494505	-0.493536
	$E(2p)$	-0.309514	-0.309506	-0.308133

表 15.1-6 Ca 原子 $2s$ 和 $2p$ 轨道波函数及能量Ca $(1s)^2(2s)^2(2p)^2\ ^3P$

GTO 指数	全 H-F-R 系数		模 型 势 系 数	
			11s 基组	6s 基组
	(1s)	(2s)	(2s)	(2s)
16371.074	0.000226	0.000048	0.000019	
2426.9925	0.001784	0.000378	0.000144	
544.54418	0.009490	0.002049	0.000811	
150.80487	0.039661	0.008538	0.003404	
47.708143	0.131340	0.030134	0.014284	
16.457241	0.317888	0.078554	0.040573	-0.040298
6.0845578	0.439510	0.155968	0.105955	-0.065061
2.3824630	0.206972	0.110772	0.085713	-0.092398
0.66198660	0.009359	-0.353605	-0.352896	0.361842
0.24698997	-0.001022	-0.595428	-0.590758	0.577971
0.094987300	0.000380	-0.197417	-0.196352	0.199850
		(2p)	(2p)	(2p)
18.099144		0.014762	0.014528	0.014543
3.9769145		0.091650	0.090928	0.090868
1.1450768		0.303975	0.305530	0.304425
0.36188831		0.507136	0.506218	0.505466
0.11460548		0.319809	0.319794	0.321949
轨道能量 (a. u.):	$E(2s)$ $E(2p)$	-0.705589 -0.432822	-0.705405 -0.432829	-0.704740 -0.430822

表 15.1-7 O 原子 $2s$ 和 $2p$ 轨道波函数及能量O $(1s)^2(2s)^2(2p)^2\ ^3P$

GTO 指数	全 H-F-R 系数		模 型 势 系 数	
			11s 基组	6s 基组
	(1s)	(2s)	(2s)	(2s)
30664.503	0.000214	0.000049	0.000020	
4573.2014	0.001678	0.000379	0.000150	

表 15.1-8 N 原子 2s 和 2p 轨道波函数及能量

$$N (1s)^2(2s)^2(2p)^3 {}^4S$$

GTO 指数	全 H-F-R 系数		模 型 势 系 数	
			11s 基组	6s 基组
	(1s)	(2s)	(2s)	(2s)
23274.857	0.000215	0.000048	0.000019	
3468.1830	0.001692	0.000371	0.000143	
777.98843	0.008994	0.002010	0.000839	
215.71976	0.037731	0.008388	0.003381	
68.078031	0.126671	0.030093	0.014246	
23.424397	0.312609	0.079816	0.040882	-0.041016
8.6693765	0.438696	0.161511	0.108720	-0.067127
3.4217533	0.217081	0.111402	0.083364	-0.090419
0.93125552	0.012882	-0.365553	-0.365642	0.373271
0.34656885	-0.002216	-0.584793	-0.579428	0.567096
0.13311530	0.000807	-0.196763	-0.195441	0.199812
		(2p)	(2p)	(2p)
26.362609		0.014903	0.014532	0.014554
5.8777343		0.093339	0.092396	0.092419
1.7167892		0.302817	0.304879	0.304196
0.54594357		0.499630	0.498770	0.498279
0.16994634		0.330450	0.329984	0.331311
轨道能量	$E(2s)$	-0.944775	-0.944872	-0.942133
(a. u.):	$E(2p)$	-0.56518	-0.567007	-0.565315

表 15.1-9 F 原子 2s 和 2p 轨道波函数及能量

$$F (1s)^2(2s)^2(2p)^5 {}^2P$$

GTO 指数	全 H-F-R 系数		模 型 势 系 数	
			11s 基组	6s 基组
	(1s)	(2s)	(2s)	(2s)
37736.000	0.000218	0.000051	0.000019	
5867.0791	0.001633	0.000376	0.000142	
1332.4479	0.008682	0.002037	0.000804	
369.44060	0.036544	0.008535	0.003366	
116.84300	0.123109	0.033749	0.014057	
40.348770	0.307563	0.082854	0.041206	-0.038544
14.966270	0.440823	0.169133	0.112093	-0.069531
5.8759294	0.223140	0.111885	0.081540	-0.085412
1.6533352	0.013739	-0.376005	-0.376164	0.382927
0.61083583	-0.001629	-0.576907	-0.570875	0.558437
0.23328922	0.000722	-0.199370	-0.197425	0.200731
		(2p)	(2p)	(2p)
44.608007		0.016249	0.015782	0.015793
10.096673		0.102193	0.101112	0.101060
2.9848813		0.312660	0.314378	0.313700
0.93222839		0.486574	0.488865	0.485421
0.27221117		0.341964	0.341778	0.343107
轨道能量	$E(2s)$	-1.569761	-1.571243	-1.5677992
(a. u.):	$E(2p)$	-0.726158	-0.726425	-0.723773

表 15.1-10 Ne 原子 $2s$ 和 $2p$ 轨道波函数及能量Ne $(1s)^2(2s)^2(2p)^6\ ^1S$

GTO 指数	全 H-F-R 系数		模型势系数	
			11s 基组	6s 基组
	(1s)	(2s)	(2s)	(2s)
49014.207	0.000208	0.000049	0.000019	
7373.0472	0.001630	0.000381	0.000146	
1653.1857	0.008641	0.002058	0.000822	
460.98466	0.036131	0.008558	0.003413	
145.72368	0.122508	0.031075	0.014274	
50.368730	0.305849	0.083679	0.041715	-0.038165
18.804444	0.436936	0.170131	0.112563	-0.068926
7.4601378	0.227714	0.112186	0.080586	-0.083819
2.0984195	0.016197	-0.368196	-0.368876	0.375130
0.78482454	-0.002395	-0.575226	-0.568894	0.556352
0.29467373	0.000983	-0.209360	-0.207088	0.210485
		(2p)	(2p)	(2p)
56.792249		0.016182	0.015764	0.015774
12.914582		0.102558	0.101539	0.101497
3.8257095		0.312986	0.314566	0.313962
1.1892504		0.485315	0.484666	0.484273
0.34134000		0.345993	0.345836	0.347013
轨道能量 (a. u.):	$E(2s)$ $E(2p)$	-1.92598 -0.844521	-1.92470 -0.844724	-1.92275 -0.841872

表 15.1-11 Na—Ar 原子基态 $3s$ 和 $3p$ 轨道能量

轨道能量 (a. u.)

原 子	全 HFR (12s/8p)	ϵ_{3s} 模型势		全 HFR (12s/8p)	ϵ_{3p} 模型势	
		(12s/8p)	(6s/5p)		(12s/8p)	(6s/5p)
Na	-0.181884	-0.181631	-0.181253			
Mg	-0.252943	-0.252807	-0.252703			
Al	-0.390391	-0.391853	-0.385443	-0.208351	-0.207418	-0.204074
Si	-0.537082	-0.535746	-0.534085	-0.294818	-0.292135	-0.288539
P	-0.693443	-0.691834	-0.685376	-0.391290	-0.388343	-0.382597
S	-0.875728	-0.872891	-0.876613	-0.433111	-0.432672	-0.422329
Cl	-1.06793	-1.06743	-1.06979	-0.500775	-0.501599	-0.487483
Ar	-1.27155	-1.26874	-1.25881	-0.584494	-0.583064	-0.569863

模型势也可以用来计算激发态的波函数和能量.表 15.1-12 至表 15.1-15 是 Be 原子不同组态不同谱项的轨道波函数及能量^[1].

表 15.1-16 列出模型势计算 Li 到 Ne 原子基态的总能量^[1].

综观上述结果,可看出模型势方法对于原子体系的各项物理量的计算是很成功的.

表 15.1-12 Be 原子 $(1s)^2(2s)^1(2p)^1$ 组态 3P 谱项的 $2s$ 和 $2p$ 轨道波函数及能量
Be $(1s)^2(2s)^1(2p)^1 \ ^3P$

GTO 指数	全 H-F-R 系数		模 型 势 系 数	
			1s 基 组	6s 基 组
	(1s)	(2s)	(2s)	(2s)
6224.2707	0.000267	0.000051	0.000018	
929.64434	0.002085	0.000397	0.000137	
209.18580	0.011018	0.002118	0.000771	
58.118390	0.045388	0.008797	0.003256	
.....	

表 15.1 13 Be 原子 $(1s)^2(2p)^2$ 组态 3P 谱项的 $2p$ 轨道波函数及能量
Be $(1s)^2(2p)^2\ ^3P$

GTO 指数	全 H-F-R 系数		模型势系数
	(1s)		
6224.2707	0.000267		
929.64434	0.002085		
209.18580	0.011014		
58.118390	0.045376		
18.473156	0.154426		
6.4412781	0.325686		
2.4098300	0.425620		
0.95027815	0.197324		
0.24498654	0.008987		
0.098435410	-0.001388		
0.040469770	0.000560		
		(2p)	(2p)
7.0079100		0.011909	0.013797
1.5213310		0.067630	0.070430
0.43118570		0.247983	0.247019
0.14016601		0.511561	0.511755
0.047270636		0.370984	0.370085
轨道能量 (a. u.):	$E(2p)$	-0.221766	-0.221765

表 15.1 14 Be 原子 $(1s)^2(2p)^2$ 组态 1D 谱项的 $2p$ 轨道波函数及能量
Be $(1s)^2(2p)^2\ ^1D$

GTO 指数	全 H-F-R 系数		模型势系数
	(1s)		
6224.2707	0.000267		
929.64434	0.002085		
209.18580	0.011016		
58.118390	0.045379		
18.473156	0.144444		
6.4412781	0.325708		
2.4098300	0.425754		
0.95027815	0.197229		
0.24498654	0.008764		
0.098435410	-0.001359		
0.040469770	0.000564		
		(2p)	(2p)
7.3038765		0.011089	0.012866
1.5742922		0.065067	0.067939
0.43915369		0.244503	0.243583
0.13747671		0.502391	0.502613
0.043665360		0.399294	0.398353
轨道能量 (a. u.):	$E(2p)$	-0.193211	-0.193242

表 15.1-15 Be 原子 $(1s)^2(2p)^2$ 组态 1S 谱项的 $2p$ 轨道波函数及能量
Be $(1s)^2(2p)^2\ ^1S$

GTO 指数	全 H-F-R 系数		模型势系数
	(1s)		
6224.2707	0.000267		
929.64434	0.002085		
209.18580	0.011017		
58.118390	0.045384		
18.473156	0.144467		
6.4412781	0.325740		
2.4098300	0.425938		
0.95027815	0.197094		
0.24498654	0.008471		
0.098435410	-0.001336		
0.040469770	0.000572		
		(2p)	(2p)
7.5711941		0.010360	0.012039
1.6088259		0.063614	0.066529
0.43900702		0.245082	0.244212
0.13115415		0.490548	0.490783
0.037933960		0.432614	0.431650
轨道能量 (a. u.):	$E(2p)$	-0.155323	-0.155392

表 15.1-16 Li-Ne 原子基态总能量 (a. u.)

原 子	E_c^a	$E_{v,11}^b$	$E_{v,6}^c$	$E_{t,m,11}^d$	$E_{t,m,6}^e$	$E_{t,f}^f$
Li	-7.23631	-0.196267	-0.196053	-7.43258	-7.43236	-7.43263
Be	-13.6111	-0.963061	-0.966002	-14.5742	-14.5771	-14.5728
B	-21.9857	-2.54259	-2.54177	-24.5283	-24.5275	-24.5285
C	-32.3598	-5.32462	-5.32464	-37.6844	-37.6844	-37.6871
N	-44.7334	-9.66228	-9.65795	-54.3957	-54.3914	-54.3980
O	-59.1065	-15.6974	-15.6929	-74.8039	-74.7994	-74.8039
F	-75.4790	-23.9119	-23.9060	-99.3909	-99.3850	-99.4003
Ne	-93.8508	-34.6695	-34.6585	-128.520	-128.509	-128.533

^a $E_c = E_{core}$

^b $E_{v,11} = \langle \Phi_v | \hat{H} | \Phi_v \rangle$ 对应 11s 基组.

^c $E_{v,6} = \langle \Phi_v | \hat{H} | \Phi_v \rangle$ 对应 6s 基组.

^d $E_{t,m,11} = E_c + E_{v,11}$.

^e $E_{t,m,6} = E_c + E_{v,6}$.

^f $E_{t,f}$ 是全 H-F-R 总能量计算值.

对于重原子, 可以将核实进一步扩大. 模型 Hamilton 的通式可写为

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_i^{n_v} \hat{\mathbf{H}}(i) + \sum_{i>j}^{n_v} \frac{1}{r_{ij}} \quad (15.1-36)$$

$$\hat{\mathbf{H}}(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z - n_c}{r_i} \left(1 + \sum_l A_l e^{-\alpha_l r_i^2} \right) + \sum_k^{n_c} B_k \mathcal{Q}_k \quad (15.1-37)$$

式中 \mathcal{Q}_k 是内层轨道投影算符 $|\phi_k\rangle\langle\phi_k|$. 单电子算符

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{H}}(i) = & -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{(Z-12)}{r_i} (1 + A_1 e^{-\alpha_1 r_i^2} \\ & + A_2 e^{-\alpha_2 r_i^2} + A_3 e^{-\alpha_3 r_i^2}) + B_{1s} |\phi_{1s}\rangle\langle\phi_{1s}| \\ & + B_{2s} |\phi_{2s}\rangle\langle\phi_{2s}| + B_{3s} |\phi_{3s}\rangle\langle\phi_{3s}| \\ & + B_{2p} [|\phi_{2p_x}\rangle\langle\phi_{2p_x}| + |\phi_{2p_y}\rangle\langle\phi_{2p_y}| \\ & + |\phi_{2p_z}\rangle\langle\phi_{2p_z}|] \\ & [\text{对}(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2 \text{核实}] \end{aligned} \quad (15.1-38)$$

$$\begin{aligned} H(i) = & -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \left(\frac{Z-18}{r_i} \right) (1 + A_1 e^{-\alpha_1 r_i^2} + A_2 e^{-\alpha_2 r_i^2} \\ & + A_3 e^{-\alpha_3 r_i^2}) + B_{1s} |\phi_{1s}\rangle\langle\phi_{1s}| + B_{2s} |\phi_{2s}\rangle\langle\phi_{2s}| \\ & + B_{3s} |\phi_{3s}\rangle\langle\phi_{3s}| + B_{2p} [|\phi_{2p_x}\rangle\langle\phi_{2p_x}| \\ & + |\phi_{2p_y}\rangle\langle\phi_{2p_y}| + |\phi_{2p_z}\rangle\langle\phi_{2p_z}|] \\ & + B_{3p} [|\phi_{3p_x}\rangle\langle\phi_{3p_x}| + |\phi_{3p_y}\rangle\langle\phi_{3p_y}| \\ & + |\phi_{3p_z}\rangle\langle\phi_{3p_z}|] \\ & [\text{对}(1s)^3(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6 \text{核实}] \end{aligned} \quad (15.1-39)$$

Bonifacic 和 Huzinaga 给出了 Sc 到 Zn 原子的模型势参数以及它们的波函数和能量. 具体数值, 读者可参阅文献 [4].

§ 15.2 分子体系

设分子包含 N 个原子, 每个原子的原子实编号为 $C1, C2, C3, \dots, C1, \dots, CN$. 第 I 个核实包含 n_{CI} 个内层电子, 整个分子的

价区包含 n_v 个价电子, 它们构成分子的键。

分子的总波函数为下面形式

$$\Psi = M A_p [\Phi_{C1} \Phi_{C2} \cdots \Phi_{CN} \Phi_v] \quad (15.2-1)$$

式中 Φ_{CI} 是第 CI 核实的波函数, 它是双占据的 Slater 波函数

$$\Phi_{CI} = (n_{CI}!)^{-\frac{1}{2}} \det |\phi_1^{CI}(1)\alpha(1)\phi_1^{CI}(2)\beta(2)\cdots\phi_{\frac{n_{CI}}{2}-1}(n_{CI}-1)\alpha(n_{CI}-1)\phi_{\frac{n_{CI}}{2}}(n_{CI})\beta(n_{CI})| \quad (15.2-2)$$

同样, Φ_v 也是 Slater 波函数, 但不一定双占据。式中 ϕ 为各原子的原子轨道波函数

$$\{\phi_k^{CI1}\}, \{\phi_k^{CI2}\}, \cdots, \{\phi_k^{CI}\}, \{\phi_k^v\} \quad (15.2-3)$$

假定各原子轨道彼此强正交

$$\langle \phi_i^{CI} | \phi_j^{CI} \rangle = \delta_{ij} \delta_{IJ} \quad (15.2-4)$$

$$\langle \phi_i^v | \phi_j^v \rangle = \delta_{ij} \quad (15.2-5)$$

$$\langle \phi_i^{CI} | \phi_j^v \rangle = 0 \quad (15.2-6)$$

则分子总能量可以写成“价-实”分离形式

$$E = \langle \Phi_v | \hat{H}_v | \Phi_v \rangle + \sum_I^N E_{CI} + \sum_{I>J}^N E_{CI,CJ} \quad (15.2-7)$$

其中

$$\begin{aligned} \hat{H}_v = & \sum_i^{n_v} \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_I^N \frac{Z_I}{r_{II}} \right) + \sum_I^N \sum_k^{n_{CI}} (2J_k^{CI} - K_k^{CI}) \\ & + \sum_{i>j}^{n_v} \frac{1}{r_{ij}} \end{aligned} \quad (15.2-8)$$

$$E_{CI} = 2 \sum_k^{\frac{n_{CI}}{2}} H_k^{CI} + \sum_{k,l}^{\frac{n_{CI}}{2}} (2J_{kl}^{CI} - K_{kl}^{CI}) \quad (15.2-9)$$

$$\hat{H}_k^{CI} = -\frac{1}{2} \nabla_k^2(I) - \frac{Z_I}{r_k} \quad (15.2-10)$$

$$E_{CI,CJ} = \frac{(Z_I - n_{CI})(Z_J - n_{CJ})}{R_{IJ}} \quad (15.2-11)$$

(15.2-7) 式第一项是分子全部价电子总能量，第二项是全部核实能量和，第三项是核实离子彼此 Coulomb 排斥能，其中 Z_I 是第 I 个原子的原子序数。

现在对分子 Hamilton [(15.2-8) 式] 做模型势近似 \hat{H}_{vm} ，即

$$\hat{H}_{vm} = \sum_i^{n_v} \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_I^N V_m^{CI}(r_{II}) + \sum_I^N \sum_k^{n_{CI}} B_k^{CI} |\phi_k^{CI}\rangle \langle \phi_k^{CI}| \right] + \sum_{i>j}^{n_v} \frac{1}{r_{ij}} \quad (15.2-12)$$

其中

$$V_m^{CI}(r_{II}) = \left(\frac{Z_I - n_{CI}}{r_{II}} \right) \left(1 + \sum_k A_k e^{-\alpha_k r_{II}^2} \right)$$

参数 A_k , α_k 和 B_k 已由上节方法对有关原子确定下来，直接引入上式，用于分子计算。但要指出，这些参数在原子计算中是与从头计算结果比较而定出的，因而包含了核实电子与价电子之间的交

表 15.2-1 Cl_2 分子轨道能量 (a. u.)
[$r_{\text{ClCl}} = 1.986$ (a. u.), 基组 (411/311)]^[10]

轨 道	从头计算	模 型 势
σ_{1s_g}	-1.1839	-1.1839
σ_{2s_g}	-0.5468	-0.5488
σ_{1s_u}	-1.0413	-1.0394
σ_{π_u}	-0.5499	-0.5529
σ_{π_g}	-0.4656	-0.4761

表 15.2-2 Br_2 分子轨道能量 (a. u.)
[$r_{\text{BrBr}} = 4.297$ (a. u.), 基组 (411/311)]^[11]

轨 道	从头计算	模 型 势
σ_{1s_g}	-1.0920	-1.1235
σ_{2s_g}	-0.5242	-0.5474
σ_{1s_u}	-0.9405	-0.9463
σ_{π_u}	-0.4969	-0.5090
σ_{π_g}	-0.3984	-0.4052

表 15.2-3 N_2 分子轨道能量 (a. u.)[$r_{NN} = 2.068$ (a. u.), 基组 (4-31G)]^[91]

轨 道	从头计算	模 型 势
$\epsilon_{1\sigma_u}$	-0.62438	-0.61662
$\epsilon_{2\sigma_u}$	-0.76988	-0.76705
$\epsilon_{3\sigma_g}$	-0.63065	-0.62711
$\epsilon_{2\sigma_g}$	-1.52441	-1.51735
$E_{\text{总}}$	-108.74348	-108.856678

表 15.2-4 HCl 分子轨道能量 (a. u.)

[$r_{HCl} = 2.5$ (a. u.), 基组 H(6s/3p), Cl(6s/5p)]^[91]

轨 道	从头计算	模 型 势
$\epsilon_{4\sigma}$	-1.10822	-1.109578
$\epsilon_{3\sigma}$	-0.61576	-0.601458
$\epsilon_{2\sigma}$	-0.47498	-0.460028
$E_{\text{总}}$	-460.1083	-459.9459

表 15.2-5 SO_2 分子轨道能量 (a. u.)[$r_{SO} = 2.706$ (a. u.), $\theta_{OSO} = 119.54^\circ$ 基组(双 ξ)]^[91]

轨 道	从头计算	模 型 势
ϵ_{1a_1}	-92.2347	
ϵ_{1b_2}	-20.6285	
ϵ_{2a_1}	-20.6285	
ϵ_{3a_1}	-9.2258	
ϵ_{2b_2}	-6.9161	
ϵ_{1b_1}	-6.90919	
ϵ_{4a_1}	-6.90921	
ϵ_{3a_1}	1.5701	-1.5669
ϵ_{3b_2}	-1.4420	-1.4420
ϵ_{6a_1}	-0.8895	-0.8917
ϵ_{4b_2}	-0.6934	-0.6924
ϵ_{7a_1}	-0.7173	-0.7160
ϵ_{2b_1}	-0.6941	-0.5929
ϵ_{5b_2}	-0.5485	-0.5474
ϵ_{1a_2}	-0.5020	-0.5014
ϵ_{8a_1}	-0.4901	-0.4904
ϵ_{3b_1}	-0.0245	-0.0244
ϵ_{9a_1}	+0.1974	+0.1937

表 15.2-6 SO_2 分子基态的物理量[基组(双 ζ)]^[9]

计算方法		从头计算	模型势
$R_{\text{SO}}(\text{\AA})$		1.552	1.539
$\theta_{\text{OSO}}(\text{deg.})$		112.4	112.7
总能量 (a. u.)		-546.99113	-547.04144
偶极矩 (D)		3.13	3.42
力常数 (mdyn/ \AA)	f_R	7.4	7.7
	f_θ/R_0^2	0.71	0.70
	$r_{R\theta}/R_0$	0.15	0.16

表 15.2-7 CO , HCl , P_2 和 Cl_2 分子基态的物理量
[基组(411/311)]^[10]

键 长		光 谱 常 数			
分 子	$r_e(\text{\AA})$	$\omega_e(\text{cm}^{-1})$	$B_e(\text{cm}^{-1})$	$K_e(10^{-6}\text{dyn/cm})$	
CO	模型	2.139	2278	1.917	2.10
	实验	2.13	2170	1.93	1.90
HCl	模型	1.290	2931	10.3	0.497
	实验	1.275	2990	10.6	0.516
P ₂	模型	1.927	831	0.295	0.629
	实验	1.894	780	0.303	0.555
Cl ₂	模型	2.171	534	0.202	0.298
	实验	1.986	561	0.241	0.329

换能。但现在将它们直接用于分子计算，就不能完全反映分子中价电子与各核实之间的交换能。

表 15.2-1 至表 15.2-8 列出 13 个分子的平衡几何构型和光谱常数等物理量的计算结果。

综观本章各表所列数据，可见模型势方法是十分成功的。计算量远小于从头计算方法，因而很适用于大分子和包含重元素的分子的计算。

表 15.2-8^[7] 平衡几何构型[键长(Å), 键角(°)]

分 子	对称性	坐 标	实 验	模型势	4-31G
CH ₄	T_d	r_{CH}	1.085	1.080	1.081
NH ₃	C_{3v}	r_{NH}	1.012	0.991	0.991
		θ_{HNH}	106.7	115.4	115.9
H ₂ O	C_{2v}	r_{OH}	0.957	0.956	0.951
		θ_{HOH}	104.5	110.6	111.2
N ₂	$D_{\infty h}$	r_{NN}	1.094	1.089	1.095
HCN	$C_{\infty h}$	r_{HC}	1.063	1.048	1.051
		r_{CN}	1.154	1.129	1.140
PH ₃	C_{3v}	r_{PH}	1.418	1.448	
		θ_{HPH}	93.4	95.4	
H ₂ S	C_{2v}	r_{HS}	1.328	1.347	
		θ_{HSH}	92.2	95.8	
ClF	$C_{\infty v}$	r_{ClF}	1.628	1.712	

参 考 文 献

- [1] V. Bonifacic and S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, **60**, 2779 (1974).
- [2] V. Bonifacic and S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, **62**, 1507 (1975).
- [3] V. Bonifacic and S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, **62**, 1509 (1975).
- [4] V. Bonifacic and S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, **64**, 956 (1976).
- [5] V. Bonifacic and S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, **65**, 2322 (1976).
- [6] R. N. Dixon and I. L. Robertson, *Theo. Chem.*, **3**, 100 (1978).
- [7] D. McWilliams and S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, **63**, 4678 (1975).
- [8] V. Bonifacic and S. Huzinaga, *Chem. Phys. Letters*, **36**, 573 (1975).
- [9] S. Huzinaga and M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.*, **68**, 4486 (1978).
- [10] Y. Sakai, *J. Chem. Phys.*, **75**, 1303 (1981).
- [11] O. Gropen, S. Huzinaga and A. D. McLean, *J. Chem. Phys.*, **73**, 402 (1980).

第十六章 自洽场 X_α 方法

在自洽场分子轨道 (SCF-MO) 从头计算方法中, 很困难的且耗费计算时间很多的是交换能积分的计算. 交换能在分子或原子的总能量中是次要的校正项. Slater 提出的 SCF- X_α 方法就是对单电子交换能 V_{X_α} 采用统计平均近似, 即假定

$$V_{X_\alpha} = -3\alpha(3\rho/8\pi)^{\frac{1}{3}}$$

式中 ρ 为总的电子云密度. 这一假设和 Thomas-Fermi-Dirac 统计模型的结果相仿. 参数 α 是在作了大量工作之后, 于六十年代中期引入的.

SCF- X_α 方法长期以来只适用于具有球对称性的原子结构和具有空间周期性的晶体结构的计算. 直到 1965 年 Johnson 在 Slater 建议的基础上提出 SCF- X_α -SW, 即自洽场 X_α 多重散射波方法后才能用于分子结构的计算. 这一方法引入圆球分区 (muffin-tin) 近似 (详见 § 16.9). SCF- X_α -SW 方法不再用原子轨道的线性组合 (LCAO) 作为分子轨道的近似, 因此它不以 Hartree-Fock-Roothaan 方程为基础, 而是以 Hartree-Fock- X_α 方程为出发点的.

SCF- X_α -SW 方法的优点是: (1) 在从头计算中, 计算工作量大致与基的个数的四次方成正比, 而在 SCF- X_α -SW 方法中, 与基的个数的二次方成正比, 所以计算工作量要比从头计算少得多. (2) 用过渡态方法计算电离能, 与光电子能谱数据比较接近. (3) 对原子簇的计算结果较好. 这一方法的缺点是: (1) 在 Hamilton 量中交换能就已经采取了统计平均近似, 所以其计算而得的总能量不是实验值的上界. (2) 由于引入分区平均近似, 对偏离球形很远的分子例如平面型的共轭分子或线型分子的计算结果不太好. 这是由于 II 区的势能用体积平均值表示, 与这类分子的实际

情况差别很大。针对分区平均近似的缺点,有人提出重叠球方法、 X_α -DVM 方法(即 X_α 分立变分法)和 X_α -LCAO 方法。

本章 § 16.1—§ 16.8 为数学准备, § 16.9—§ 16.12 介绍 SCF- X_α -SW 方法。

§ 16.1 第一类 Bessel 函数

在 X_α 近似法中要用到 Bessel 函数以及平面波和球面波的展开等数学知识。为此,我们提前加以介绍,其中大部分内容对量子化学的其它计算方法也是有用的。为了避免所占篇幅过多,有些证明从略,读者可参阅文献 [1]。

1. Bessel 微分方程和第一类 Bessel 函数

在本书上册 166 页表 3.4-1 中列举了若干二阶线性微分方程,其中有 Bessel 方程如下:

$$R = R(z)$$

$$z^2 R'' + z R' + (z^2 - \nu^2) R = 0 \quad (16.1-1)$$

式中 z 是复数,它的辐角的绝对值 $|\arg z|$ 小于 π , ν 是常数。Bessel 方程可用上册 160—166 页 § 3.4 中介绍的幂级数法求解。令

$$R = z^c \sum_{k=0}^{\infty} b_k z^k \quad (16.1-2)$$

代入 (16.1-1) 式,解之,可得

$$c^2 = \nu^2, \quad c = \pm \nu \quad (16.1-3)$$

取 $c = +\nu$, 可得递推公式

$$b_k = - \frac{b_{k-2}}{k(2\nu + k)} \quad (16.1-4)$$

如果令 $b_1 = 0$, 则 k 为奇数的项全等于零,而 k 为偶数的项,由递推公式可得

$$b_2 = - \frac{b_0}{2(2\nu + 2)}$$

$$\begin{aligned}
 b_4 &= -\frac{b_2}{4(2\nu+4)} = -\frac{b_0}{2 \cdot 4(2\nu+2)(2\nu+4)} \\
 b_{2k} &= \frac{(-1)^k b_0}{2^{2k} k! (\nu+1)(\nu+2)\cdots(\nu+k)} \\
 &= \frac{(-1)^k b_0 \Gamma(\nu+1)}{2^{2k} k! \Gamma(\nu+k+1)} \quad (16.1-5)
 \end{aligned}$$

上式中 $\Gamma(\nu+1)$ 就是在 § 10.3 中介绍过的 Γ 函数. 它可定义为

$$\Gamma(\nu+1) = \nu \Gamma(\nu) \quad (16.1-6)$$

当 ν 为正整数时,

$$\Gamma(\nu+1) = \nu! \quad (16.1-7)$$

但 (16.1-6) 式中的 ν 不限于正整数. 当 $0 < \nu < 1$ 时 Γ 函数 $\Gamma(\nu)$ 的数值有现成的表可查.

把积分常数 b_0 选为

$$b_0 = \frac{1}{2^\nu \Gamma(\nu+1)} \quad (16.1-8)$$

则

$$b_{2k} = \frac{(-1)^k}{2^{\nu+2k} k! \Gamma(\nu+k+1)} \quad (16.1-9)$$

代入 (16.1-2) 式, 得

$$\begin{aligned}
 R(z) &= \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{z^{\nu+2k}}{2^{\nu+2k} k! \Gamma(\nu+k+1)} \\
 &= \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{(z/2)^{\nu+2k}}{k! \Gamma(\nu+k+1)} \\
 &\equiv J_\nu(z) \quad (16.1-10)
 \end{aligned}$$

由 (16.1-10) 式定义的函数称为第一类 ν 阶 Bessel 函数, 并用符号 $J_\nu(z)$ 表示之. 它是 Bessel 方程的一个特解, 即对积分常数 b_0 和 b_1 做了特殊规定. 其中常数 ν 是 Bessel 方程或 Bessel 函数的阶, 它可以是实数或复数.

2. 整数阶的 Bessel 函数

当 $\nu = n$ (整数) 时,

$$\Gamma(n+k+1) = \Gamma(n+k+1) = (n+k)! \quad (16.1-11)$$

代入 (16.1-10) 式, 得

$$J_n(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!(n+k)!} \left(\frac{z}{2}\right)^{n+2k} \quad (16.1-12)$$

例如, 当 $n=0, 1$ 时,

$$J_0(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{(k!)^2} \left(\frac{z}{2}\right)^{2k} \quad (16.1-13)$$

$$J_1(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!(k+1)!} \left(\frac{z}{2}\right)^{2k+1} \quad (16.1-14)$$

当 $z=x$ (实数) 时, 可以作出 $J_n(x)$ 的图形 (图 16.1-1), 由图中可以看出, $J_n(x)$ 是一个衰减振荡函数。

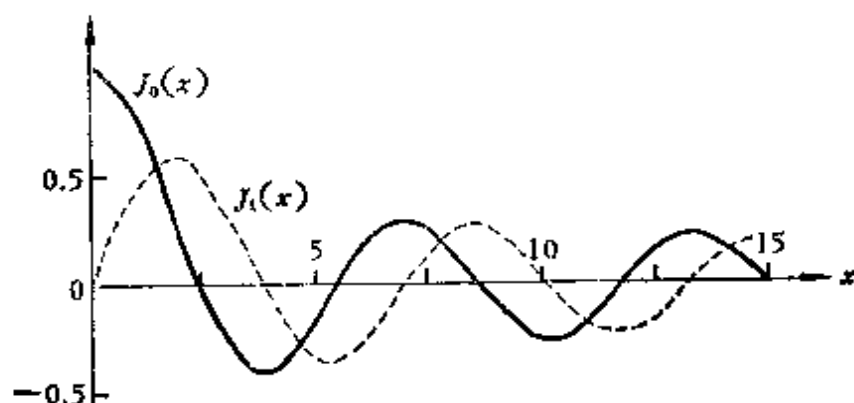


图 16.1-1

3. 半奇数阶的 Bessel 函数

半奇数阶 Bessel 函数的一个重要特点是可以利用初等函数表达。例如

$$\begin{aligned} J_{1/2}(z) &= \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{1}{k!} \frac{1}{\Gamma\left(k + \frac{3}{2}\right)} \left(\frac{z}{2}\right)^{2k+\frac{1}{2}} \\ &= \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \sin z \end{aligned} \quad (16.1-15)$$

$$J_{-1/2}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \cos z \quad (16.1-16)$$

$$J_{3/2}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \left(\frac{\sin z}{z} - \cos z \right) \quad (16.1-17)$$

$$J_{-3/2}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \left(-\sin z - \frac{\cos z}{z} \right) \quad (16.1-18)$$

$$J_{5/2}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \left[\left(\frac{3}{z^2} - 1 \right) \sin z - \frac{3}{z} \cos z \right] \quad (16.1-19)$$

$$J_{-5/2}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \left[\frac{3}{z} \sin z + \left(\frac{3}{z^2} - 1 \right) \cos z \right] \quad (16.1-20)$$

以上各式的证明以及半奇数 Bessel 函数 $J_{n+\frac{1}{2}}(z)$ 的一般表示式均从略,读者需要时可查阅文献 [1].

4. Bessel 函数的递推关系

$$J_{\nu-1} + J_{\nu+1} = \frac{2\nu}{z} J_{\nu} \quad (16.1-21)$$

$$J_{\nu-1} - J_{\nu+1} = 2J'_{\nu} \quad (16.1-22)$$

这两个基本递推关系式,可由 Γ 级数定义 (16.1-10) 式两边乘上 z^{ν} 后,对 z 求导数来证明,详见文献 [1] 第 294 页.

5. Bessel 函数的生成函数

$$\exp \left[\frac{z}{2} (t - t^{-1}) \right] = \sum_{n=-\infty}^{\infty} J_n(z) t^n \quad (0 < |t| < \infty) \quad (16.1-23)$$

左方的函数称为 $J_n(z)$ 的生成函数 (generating function). 证明见文献 [1], 85 页, § 6.5 的例 4.

6. 加法公式

由 (16.1-23) 式可以证明

$$J_n(x \pm y) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} J_k(x) J_{n \mp k}(y) \quad (16.1-24)$$

$$\begin{aligned} J_0(\sqrt{r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2\cos\theta}) \\ = J_0(r_1)J_0(r_2) + 2 \sum_{m=1}^{\infty} J_m(r_1)J_m(r_2)\cos m\theta \end{aligned} \quad (16.1-25)$$

证明见文献[1] 295—297 页。式中 θ 是 r_1 与 r_2 的夹角。

7. Bessel 函数的积分表达式

$$J_n(z) = \frac{1}{2\pi i} \int_{(0+)}^{(\infty+)} \frac{\exp\left[\frac{z}{2}(t - t^{-1})\right]}{t^{n+1}} dt \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (16.1-26)$$

积分号上面的符号表示积分路线是任意一个沿正向绕 $t = 0$ 一周的围道。如果取这围道为单位圆, 则在围道上 $t = e^{i\theta}$, 而有

$$J_n(z) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \cos(z \sin \theta - n\theta) d\theta \quad (16.1-27)$$

8. 渐近表达式

一般说来, 当 ν 固定, $|z| \rightarrow \infty$, $|\arg z| < \pi$ 时,

$$\begin{aligned} J_\nu(z) = & \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \cos\left(z - \frac{\pi}{2}\nu - \frac{\pi}{4}\right) \\ & \times \left\{ \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k \Gamma\left(\nu + 2k + \frac{1}{2}\right)}{(2k)! \Gamma\left(\nu - 2k + \frac{1}{2}\right) (2z)^{2k}} + O(z^{-2n-2}) \right\} \\ & - \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \sin\left(z - \frac{\pi}{2}\nu - \frac{\pi}{4}\right) \\ & \times \left\{ \sum_{k=0}^{n-1} \frac{\Gamma\left(\nu + 2k + \frac{3}{2}\right)}{(2k+1)! \Gamma\left(\nu - 2k - \frac{1}{2}\right) (2z)^{2k+1}} + O(z^{-2n-1}) \right\} \end{aligned} \quad (16.1-28)$$

当 z 固定, $|v| \rightarrow \infty$ 时, 有

$$J_v(z) \approx e^{v+v \ln \frac{z}{2} - (v+\frac{1}{2}) \ln v} \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} + O(v^{-1}) \right] \quad (16.1-29)$$

当 $z = x$ (实数), $x \rightarrow 0$ 时, 有

$$J_v(x) \approx \frac{x^v}{2^v \Gamma(v+1)} \quad (16.1-30)$$

当 $x \rightarrow \infty$ 时, 有

$$J_v(x) \approx \left(\frac{2}{\pi x} \right)^{\frac{1}{2}} \cos \left(x - \frac{v\pi}{2} - \frac{\pi}{4} \right) \quad (16.1-31)$$

当 $x \gg |v|$ 时, 有

$$J_v^2(x) + J_{v+1}^2(x) \approx \frac{2}{\pi x} \quad (16.1-32)$$

§16.2 第二类 Bessel 函数 (Neumann 函数)

1. 定义

第二类 Bessel 函数, 也称为 Neumann 函数, 它的定义是

$$N_v(z) \equiv Y_v(z) \equiv \frac{J_v(z) \cos v\pi - J_{-v}(z)}{\sin v\pi} \quad (|z| < \infty, |\arg z| < \pi) \quad (16.2-1)$$

它也是 Bessel 方程 (16.1-1) 式的一个特解。式中 $J_v(z)$ 即 Bessel 函数。

$N_{-v}(z)$ 与 $N_v(z)$ 的关系为

$$N_{-v}(z) = J_v(z) \sin v\pi + N_v(z) \cos v\pi \quad (16.2-2)$$

$N_v(z)$ 与 $N_{-v}(z)$ 在除半实轴 $(-\infty, 0)$ 的 z 平面内单值解析。

将 $J_v(z)$ 表达式代入 (16.2-1) 式, 就可得到 $N_v(z)$ 的表达式。

当 $v \neq$ 整数时,

$$N_v(z) = -\frac{1}{\sin v\pi} \left\{ \cos v\pi \left(\frac{z}{2} \right)^v \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{z^{2k}}{2^{2k} k! \Gamma(v+k+1)} - \left(\frac{z}{2} \right)^{-v} \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \frac{z^{2k}}{2^{2k} k! \Gamma(k-v+1)} \right\} \quad (16.2-3)$$

当 $\nu = n$ (整数) 时, 由于

$$J_{-n}(z) = (-1)^n J_n(z) = \cos n\pi J_n(z)$$

使得 (16.2-1) 式的 $N_\nu(z)$ 成为不定式, 即

$$N_n(z) = \frac{0}{0}$$

故对此必须使 $\nu \rightarrow n$, 利用 L'Hospital 法则求其极限, 得

$$\begin{aligned} N_n(z) &= \lim_{\nu \rightarrow n} N_\nu(z) = \frac{2}{\pi} \left(\ln \frac{z}{2} + \gamma \right) J_n(z) \\ &\quad - \frac{1}{\pi} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(n-k-1)!}{k!} \left(\frac{z}{2} \right)^{2k-n} \\ &\quad - \frac{1}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!(n+k)!} \left(\frac{z}{2} \right)^{n+2k} \left(\sum_{m=1}^k \frac{1}{m} + \sum_{m=1}^{n+k} \frac{1}{m} \right) \end{aligned}$$

$$(n = 0, 1, 2, \dots, |\arg z| < \pi, \text{ Euler 常数 } \gamma = 0.5772) \quad (16.2-4)$$

$\nu = n$ (整数) 时, $N_{-n}(z)$ 与 $N_n(z)$ 线性相关

$$N_{-n}(z) = (-1)^n N_n(z) \quad (16.2-5)$$

如果 $\nu \neq$ 整数时, 则 $N_{-n}(z)$ 与 $N_n(z)$ 线性无关.

当 ν 为半整数时,

$$\begin{aligned} N_{n-\frac{1}{2}}(z) &= (-1)^{n-1} J_{n-\frac{1}{2}}(z) = (-1)^{n-1} \sqrt{\frac{2}{\pi z}} z^{n+1} \left(\frac{d}{z dz} \right)^n \frac{\cos z}{z} \\ &= \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \left[\sin \left(z - \frac{n\pi}{2} \right) \sum_{k=0}^{\left[\frac{n-1}{2} \right]} (-1)^k \right. \\ &\quad \times \frac{(n+2k+1)!(2z)^{-2k-1}}{(2k+1)!(n-2k-1)!} - \cos \left(z - \frac{n\pi}{2} \right) \\ &\quad \times \sum_{k=0}^{\left[\frac{n}{2} \right]} \frac{(-1)^k (n+2k)!}{(2k)!(n-2k)!} (2z)^{-2k} \left. \right] \\ &\quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (16.2-6) \end{aligned}$$

$$N_{-n-\frac{1}{2}}(z) = (-1)^n J_{n+\frac{1}{2}}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} z^{n+1} \left(\frac{d}{z dz} \right)^n \left(\frac{\sin z}{z} \right) \\ (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (16.2-7)$$

以下列出几个特例:

$$N_0(z) = \frac{2}{\pi} \left(\ln \frac{z}{2} + \gamma \right) J_0(z) - \frac{2}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^k}{(k!)^2} \left(\frac{z}{2} \right)^{2k} \sum_{m=1}^k \frac{1}{m} \\ (16.2-8)$$

$$N_1(z) = \frac{2}{\pi} \left(\ln \frac{z}{2} + \gamma \right) J_1(z) - \frac{2}{z\pi} \\ - \frac{1}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^{k+1}}{(k)!(k-1)!} \left(\frac{z}{2} \right)^{2k-1} \left[2 \sum_{m=1}^{k-1} \frac{1}{m} + \frac{1}{k} \right] \\ (16.2-9)$$

$$N_{\frac{1}{2}}(z) = -\sqrt{\frac{2}{\pi z}} \cos z \quad (16.2-10)$$

$$N_{-\frac{1}{2}}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \sin z \quad (16.2-11)$$

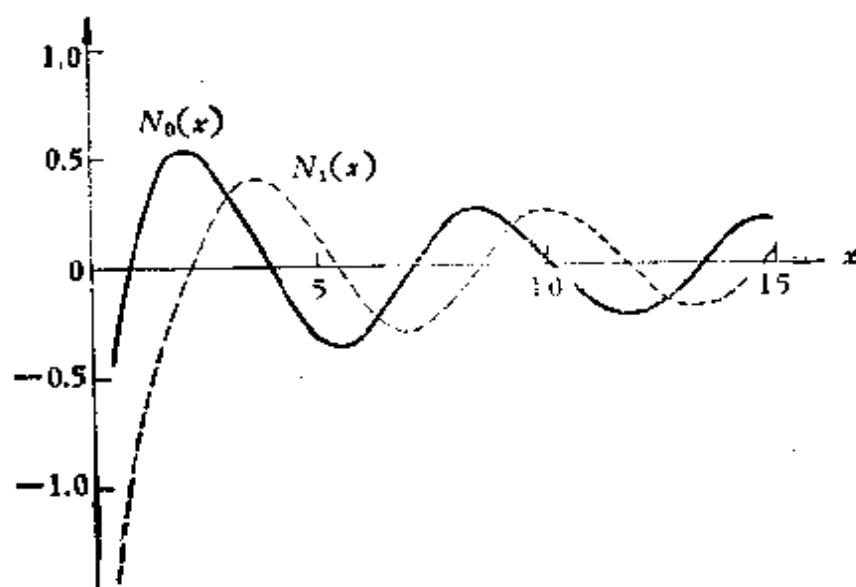


图 16.2-1 $N_0(x)$ 和 $N_1(x)$ 曲线

$$N_{\frac{1}{2}}(z) = -\sqrt{\frac{2}{\pi z}} \left(\sin z + \frac{\cos z}{z} \right) \quad (16.2-12)$$

$$N_{-\frac{1}{2}}(z) = -\sqrt{\frac{2}{\pi z}} \left(\frac{\sin z}{z} - \cos z \right) \quad (16.2-13)$$

图 16.2-1 绘出了 $N_0(x)$ 和 $N_1(x)$ 曲线。其它阶的 $N_n(x)$ 曲线类似。

2. 渐近表达式

一般说来, 当 ν 固定, $|z| \rightarrow \infty$, $|\arg z| < \pi$ 时,

$$\begin{aligned} N_{\pm\nu}(z) = & \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \left\{ \sin\left(z \mp \frac{\nu}{2}\pi - \frac{\pi}{4}\right) \left[\sum_{k=0}^{n-1} \frac{(-1)^k}{(2z)^{2k}} \right. \right. \\ & \times \frac{\Gamma\left(\nu + 2k + \frac{1}{2}\right)}{(2k)! \Gamma\left(\nu - 2k + \frac{1}{2}\right)} + O(z^{-2n-2}) \Big] \\ & + \cos\left(z \mp \frac{\nu}{2}\pi - \frac{\pi}{4}\right) \left[\sum_{k=0}^{n-1} \frac{(-1)^k}{(2z)^{2k+1}} \right. \\ & \times \frac{\Gamma\left(\nu + 2k + \frac{3}{2}\right)}{(2k+1)! \Gamma\left(\nu - 2k - \frac{1}{2}\right)} + O(z^{-2n-3}) \Big] \Big\} \end{aligned} \quad (16.2-14)$$

当 $\nu > 0$, $x \rightarrow 0$ 时, 有

$$N_\nu(x) \sim \frac{-2^\nu \Gamma(\nu)}{\pi x^\nu} \quad (16.2-15)$$

当 $\nu = 0$, $x \rightarrow 0$ 时, 有

$$N_0(x) \sim \frac{2}{\pi} \ln \frac{2}{x} \quad (16.2-16)$$

§ 16.3 第三类 Bessel 函数 (Hankel 函数)

1. 定义

Hankel 函数是来自第一类 Bessel 函数与第二类 Bessel 函数的线性组合, 即

$$H_\nu^{(1)}(z) = J_\nu(z) + iN_\nu(z) = \frac{J_{-\nu}(z) - J_\nu(z)e^{-i\pi\nu}}{i \sin(\nu\pi)} \quad (16.3-1)$$

$$H_\nu^{(2)}(z) = J_\nu(z) - iN_\nu(z) = \frac{J_\nu(z)e^{i\pi\nu} - J_{-\nu}(z)}{i \sin(\nu\pi)} \quad (16.3-2)$$

$H_\nu^{(1)}(z)$ 和 $H_\nu^{(2)}(z)$ 分别称为第一类和第二类 Hankel 函数. 两者在除半实轴 $(0, -\infty)$ 之外的 z 平面为单值解析, 它们也是 Bessel 方程 (16.1-2) 的一个解.

$- \nu$ 阶与 ν 阶 Hankel 函数之间有如下关系:

$$H_{-\nu}^{(1)}(z) = e^{i\nu\pi} H_\nu^{(1)}(z) \quad (16.3-3)$$

$$H_{-\nu}^{(2)}(z) = e^{-i\nu\pi} H_\nu^{(2)}(z) \quad (16.3-4)$$

当 $\nu = n$ (整数) 时,

$$\lim_{\nu \rightarrow n} H_\nu^{(1)}(z) = H_n^{(1)}(z) \quad (16.3-5)$$

$$\lim_{\nu \rightarrow n} H_\nu^{(2)}(z) = H_n^{(2)}(z) \quad (16.3-6)$$

对于半整数阶的 Hankel 函数, 有

$$\begin{aligned} H_{n+\frac{1}{2}}^{(1)}(z) &= J_{n+\frac{1}{2}}(z) + i(-1)^{n+1} J_{-n-\frac{1}{2}}(z) \\ &= -i(-1)^n \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \cdot z^{n+1} \left(\frac{d}{z dz} \right)^n \left(\frac{e^{iz}}{z} \right) \\ &= \sqrt{\frac{2}{\pi z}} i^{-n-1} e^{iz} \sum_{k=0}^n i^k \frac{(n+k)!}{k!(n-k)!} \cdot \frac{1}{(2z)^k} \end{aligned} \quad (16.3-7)$$

$$\begin{aligned} H_{n+\frac{1}{2}}^{(2)}(z) &= J_{n+\frac{1}{2}}(z) - i(-1)^{n+1} J_{-n-\frac{1}{2}}(z) \\ &= i(-1)^n \sqrt{\frac{2}{\pi z}} z^{n+1} \left(\frac{d}{z dz} \right)^n \left(\frac{e^{-iz}}{z} \right) \end{aligned}$$

$$= \sqrt{\frac{2}{\pi z}} i^{n+1} e^{-iz} \sum_{k=0}^n (-i)^k \frac{(n+k)!}{k!(n-k)!} \cdot \frac{1}{(2z)^k} \quad (16.3-8)$$

负半整数阶与正半整数阶 Hankel 函数线性相关

$$H_{-n-\frac{1}{2}}^{(1)}(z) = i(-1)^n H_{n+\frac{1}{2}}^{(1)}(z) \quad (16.3-9)$$

$$H_{-n-\frac{1}{2}}^{(2)}(z) = -i(-1)^n H_{n+\frac{1}{2}}^{(2)}(z) \quad (16.3-10)$$

对于 $\pm \frac{1}{2}$ 阶的 Hankel 函数的特例,有

$$H_{1/2}^{(1)}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \frac{e^{iz}}{i} \quad (16.3-11)$$

$$H_{-1/2}^{(1)}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} e^{iz} \quad (16.3-12)$$

$$H_{1/2}^{(2)}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \frac{e^{-iz}}{-i} \quad (16.3-13)$$

$$H_{-1/2}^{(2)}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} e^{-iz} \quad (16.3-14)$$

可以看到, $H_{1/2}^{(1)}(z) = H_{1/2}^{(2)*}(z)$ 以及 $H_{-1/2}^{(1)}(z) = H_{-1/2}^{(2)*}(z)$. 其实从 Hankel 函数的定义 [(16.3-1) 和 (16.3-2) 式] 也可以看出第一类 Hankel 函数与第二类 Hankel 函数是彼此共轭的, 即

$$H_\nu^{(1)}(z) = H_\nu^{(2)*}(z) \quad (16.3-15)$$

2. 渐近表达式

当 ν 固定, $|z| \rightarrow \infty$, $-\pi < \arg z < 2\pi$ 时,

$$H_\nu^{(1)}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} e^{i\left(z - \frac{\pi\nu}{2} - \frac{\pi}{4}\right)} \left[\sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k \Gamma\left(\nu + k + \frac{1}{2}\right)}{(2iz)^k k! \Gamma\left(\nu - k + \frac{1}{2}\right)} + O(z^{-n-1}) \right] \quad (16.3-16)$$

当 ν 固定, $|z| \rightarrow \infty$, $-2\pi < \arg z < \pi$ 时,

$$H_v^{(1)}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} e^{-i(z - \frac{\pi v}{2} - \frac{\pi}{4})} \left[\sum_{k=0}^n \frac{\Gamma\left(\nu + k + \frac{1}{2}\right)}{(2iz)^k k! \Gamma\left(\nu - k + \frac{1}{2}\right)} + O(z^{-n-1}) \right] \quad (16.3-17)$$

当 $\nu > 0, x \rightarrow 0$ 时,

$$H_v^{(1)}(x) \sim i \left(\frac{2}{x}\right)^{\nu} \frac{\Gamma(\nu)}{\pi} \quad (16.3-18)$$

$$H_v^{(2)}(x) \sim i \left(\frac{2}{x}\right)^{\nu} \frac{\Gamma(\nu)}{\pi} \quad (16.3-19)$$

当 $\nu = 0, x \rightarrow 0$ 时,

$$H_0^{(1)}(x) \sim -i \frac{2}{\pi} \ln \frac{2}{x} \quad (16.3-20)$$

$$H_0^{(2)}(x) \sim i \frac{2}{\pi} \ln \frac{2}{x} \quad (16.3-21)$$

§ 16.4 四类 Bessel 函数的递推公式

对于各类 Bessel 函数 $J_\nu(z)$, $N_\nu(z)$, $H_\nu^{(1)}(z)$ 和 $H_\nu^{(2)}(z)$ 都有相同的自递推公式。我们统一用 $R_\nu(z)$ 表示这四类函数中的任一类, 递推公式有

$$z R_{\nu-1}(z) + z R_{\nu+1}(z) = 2\nu R_\nu(z) \quad (16.4-1)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dz} R_\nu(z) &= \frac{1}{2} [R_{\nu-1}(z) - R_{\nu+1}(z)] \\ &= R_{\nu-1}(z) - \frac{\nu}{z} R_\nu(z) \\ &= \frac{\nu}{z} R_\nu(z) - R_{\nu+1}(z) \end{aligned} \quad (16.4-2)$$

$$\left(\frac{d}{z dz}\right)^m [z^\nu R_\nu(z)] = z^{\nu-m} R_{\nu-m}(z) \quad (16.4-3)$$

$$\left(\frac{d}{z dz}\right)^m [z^{-\nu} R_\nu(z)] = (-1)^m z^{-\nu-m} R_{\nu+m}(z) \quad (16.4-4)$$

四类 Bessel 函数中任意两类是彼此线性无关的, 但一经选定之后, 余下的两类就可由已选定的两个线性组合而成. 故四类函数之间并不是完全线性无关的, 犹如 $\cos x$, $\sin x$, e^{ix} 和 e^{-ix} 四个函数, 它们彼此并不完全是线性无关的. 但在其中任选两个彼此必定线性无关, 余下的两个又必定可由已选定的两个组合而成. 事实上, 从四类 Bessel 函数的渐近式可以看出, 当 $x \rightarrow \infty$ 时

$$J_\nu(x) \sim \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \cos\left(x - \frac{\pi}{4} - \frac{\pi}{2}\nu\right) \Rightarrow \cos x$$

$$N_\nu(x) \sim \sqrt{\frac{2}{\pi x}} \sin\left(x - \frac{\pi}{4} - \frac{\pi}{2}\nu\right) \Rightarrow \sin x$$

$$H_\nu^{(1)}(x) \sim \sqrt{\frac{2}{\pi x}} e^{i\left(x - \frac{\pi}{4} - \frac{\pi}{2}\nu\right)} \Rightarrow e^{ix}$$

$$H_\nu^{(2)}(x) \sim \sqrt{\frac{2}{\pi x}} e^{-i\left(x - \frac{\pi}{4} - \frac{\pi}{2}\nu\right)} \Rightarrow e^{-ix}$$

这就不难接受上述的结论了.

§ 16.5 变型 Bessel 函数

1. 定义

微分方程

$$\frac{d^2 R}{dz^2} + \frac{1}{z} \frac{dR}{dz} - \left(1 + \frac{\nu^2}{z^2}\right) R = 0 \quad (16.5-1)$$

称之为变型 Bessel 方程. 这个方程有两个线性无关的解, 其一为

$$I_\nu(z) = e^{-i\frac{\pi}{2}\nu} J_\nu(iz) \quad \left(-\pi < \arg z < \frac{\pi}{2}\right) \quad (16.5-2)$$

$$= e^{i\frac{\pi}{2}\nu} J_\nu(-iz) \quad \left(\frac{\pi}{2} < \arg z < \pi\right) \quad (16.5-3)$$

$$= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k! \Gamma(k + \nu + 1)} \left(\frac{z}{2}\right)^{\nu+2k} \quad (|\arg z| < \pi) \quad (16.5-4)$$

当 $\nu = n$ (整数) 时,

$$I_{-n}(z) = I_n(z) \quad (16.5-5)$$

当 $\nu \neq n$ 时, $I_\nu(z)$ 与 $I_{-\nu}(z)$ 线性无关.

其二为

$$K_\nu(z) = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{I_{-\nu}(z) - I_\nu(z)}{\sin(\nu\pi)} = \frac{\pi}{2} i^{\nu+1} H_\nu^{(1)}(iz) \\ \left(-\pi < \arg z < \frac{\pi}{2} \right) \quad (16.5-6)$$

$$= -\frac{\pi}{2} i^{1-\nu} H_\nu^{(2)}(-iz) \\ \left(-\frac{\pi}{2} < \arg z < \pi \right) \quad (16.5-7)$$

$$K_{-\nu}(z) = K_\nu(z)$$

其中 $I_\nu(z)$ 称为第一类变型 Bessel 函数, $K_\nu(z)$ 称为第二类变型 Bessel 函数. 它们在除 $(-\infty, 0)$ 半实轴以外的平面内单值解析.

当 $\nu = n$ (整数) 时,

$$K_n(z) = \lim_{\nu \rightarrow n} K_\nu(z) \\ = (-1)^{n+1} I_n(z) \left(\ln \frac{z}{2} + \gamma \right) \\ + \frac{1}{2} \sum_{k=0}^{n-1} \frac{(-1)^k (n-k-1)!}{k!} \left(\frac{z}{2} \right)^{2k-n} \\ + \frac{(-1)^n}{2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k!(n+k)!} \left(\frac{z}{2} \right)^{n+2k} \\ \times \left(\sum_{m=1}^k \frac{1}{m} + \sum_{m=1}^{n+k} \frac{1}{m} \right) \quad (16.5-8)$$

其中 γ 为 Euler 常数.

$$K_{\pm(n+\frac{1}{2})}(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} e^{-z} \sum_{k=0}^n \frac{(n+k)!}{k!(n-k)!(2k)!} \\ = (-1)^n \sqrt{\frac{\pi}{2z}} z^{n+1} \left(\frac{d}{zdz} \right)^n \frac{e^{-z}}{z} \quad (16.5-9)$$

$$I_{\pm(n+\frac{1}{2})}(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi z}} \left[e^z \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k (n+k)!}{k! (n-k)! (2z)^k} \right. \\ \left. \pm (-1)^{n+1} e^{-z} \sum_{k=0}^n \frac{(n+k)!}{k! (n-k)! (2z)^k} \right] \quad (16.5-10)$$

下面列出几个特例:

$$I_0(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(k!)^2} \left(\frac{z}{2}\right)^{2k} \quad (16.5-11)$$

$$I_1(z) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{k! (k+1)!} \left(\frac{z}{2}\right)^{2k+1} \quad (16.5-12)$$

$$I_{\frac{1}{2}}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \operatorname{sh} z \quad (16.5-13)$$

$$I_{-\frac{1}{2}}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \operatorname{ch} z \quad (16.5-14)$$

$$K_0(z) = -\left(\ln \frac{z}{2} + \gamma\right) I_0(z) \\ + \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^{2k}}{2^{2k} (k!)^2} \sum_{m=1}^k \frac{1}{m} \quad (16.5-15)$$

$$K_{\pm\frac{1}{2}}(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} e^{-z} \quad (16.5-16)$$

$I_0(x)$ 和 $I_1(x)$ 以及 $K_0(x)$ 和 $K_1(x)$ 的曲线见图 16.5-1 和图 16.5-2.

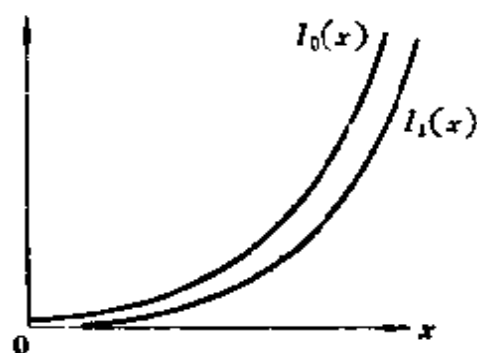


图 16.5-1 $I_\nu(x)$ 曲线

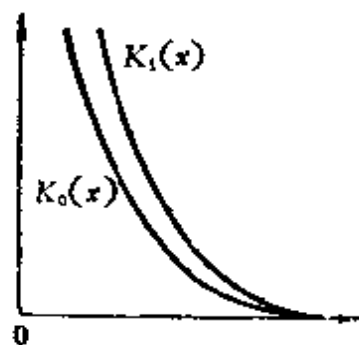


图 16.5-2 $K_\nu(x)$ 曲线

2. 渐近表达式

当 ν 固定, $|z| \rightarrow \infty$ 时

$$I_\nu(z) \approx \frac{e^z}{\sqrt{2\pi z}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k \Gamma\left(\nu + k + \frac{1}{2}\right)}{(2z)^k k! \Gamma\left(\nu - k + \frac{1}{2}\right)} \\ + \frac{e^{-z \pm (\nu + \frac{1}{2})\pi i}}{\sqrt{2\pi z}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\Gamma\left(\nu + k + \frac{1}{2}\right)}{(2z)^k k! \Gamma\left(\nu - k + \frac{1}{2}\right)} \quad (16.5-17)$$

其中当 $-\frac{\pi}{2} < \arg z < \frac{3\pi}{2}$ 时取+号; $-\frac{3\pi}{2} < \arg z < \frac{\pi}{2}$ 时取-号.

$$K_\nu(z) \approx \sqrt{\frac{\pi}{2z}} e^{-z} \left[\sum_{k=0}^{n-1} \left(\frac{1}{2z}\right)^k \frac{\Gamma\left(\nu + k + \frac{1}{2}\right)}{k! \Gamma\left(\nu - k + \frac{1}{2}\right)} + O(z^{-n}) \right] \\ \left(-\frac{3\pi}{2} < \arg z < \frac{3}{2}\pi \right) \quad (16.5-18)$$

当 $\nu > 0, x \rightarrow 0$ 时

$$I_\nu(x) \approx \frac{x^\nu}{2^\nu \Gamma(\nu + 1)} \quad (16.5-19)$$

$$K_\nu(x) \approx \frac{2^{\nu-1} \Gamma(\nu)}{x^\nu} \quad (16.5-20)$$

$$K_0(x) \approx \ln \frac{2}{x} \quad (16.5-21)$$

3. 递推公式

$$2I_{\nu-1}(z) - zI_{\nu+1}(z) = 2\nu I_\nu(z)$$

$$\begin{aligned}
I'_\nu(z) &= \frac{1}{2} [I_{\nu-1}(z) + I_{\nu+1}(z)] \\
&= \frac{\nu}{z} I_\nu(z) + I_{\nu+1}(z) \\
&= I_{\nu+1}(z) - \frac{\nu}{z} I_\nu(z) \\
zK_{\nu-1}(z) - zK_{\nu+1}(z) &= -2\nu K_\nu(z) \\
K'_\nu(z) &= -\frac{1}{2} [K_{\nu-1}(z) + K_{\nu+1}(z)] \\
&= -K_{\nu+1}(z) - \frac{\nu}{z} K_\nu(z) \\
&= \frac{\nu}{z} K_\nu(z) - K_{\nu+1}(z)
\end{aligned}$$

§ 16.6 球 Bessel 函数

1. 定义

对 Helmholtz 方程 $(\nabla^2 + K^2)\phi(r, \theta, \phi) = 0$ 进行球坐标变量分离(其中 K 为常数). 设

$$\phi(r, \theta, \phi) = R(r)Y_l^m(\theta, \phi)$$

代入 Helmholtz 方程, 其中 $R(r)$ 要从下面所谓的球 Bessel 方程

$$r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} + 2r \frac{dR}{dr} + [K^2 r^2 - l(l+1)]R = 0 \quad (16.6-1)$$

解出. 其中 l 常常是 $0, 1, 2, \dots$, 但以下不作此限制.

$$\text{设 } x = Kr, \quad R(r) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} y(x)$$

代入 (16.6-1) 式, 则 $y(x)$ 就可以从下列半奇整数 Bessel 方程

$$x^2 \frac{d^2 y}{dx^2} + x \frac{dy}{dx} + \left[x^2 - \left(l + \frac{1}{2} \right)^2 \right] y = 0 \quad (16.6-2)$$

解出. 于是 $R(r) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} y(x)$ 的表达式也就得到了, 我们称 $R(r)$ 为球 Bessel 函数. 下面是四类球 Bessel 函数的定义 (l 是任意的).

第一类球 Bessel 函数

$$j_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{l+\frac{1}{2}}(x) \quad (16.6-3a)$$

其积分表示式为

$$j_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{l+\frac{1}{2}}(x) = \frac{1}{2i^l} \int_0^\pi e^{ix \cos \theta} P_l(\cos \theta) \sin \theta d\theta$$

$$j_l(-x) = (-1)^l j_l(x) \quad (16.6-3b)$$

第二类球 Bessel 函数(球 Neumann 函数)

$$n_l(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} N_{l+\frac{1}{2}}(x) \quad (16.6-4)$$

$$n_l(-x) = (-1)^{l+1} n_l(x)$$

第一类球 Hankel 函数

$$h_l^{(1)}(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} H_{l+\frac{1}{2}}^{(1)}(x) = j_l(x) + in_l(x) \quad (16.6-5)$$

$$h_l^{(1)}(-x) = (-1)^l h_l^{(2)}(x)$$

第二类球 Hankel 函数

$$h_l^{(2)}(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} H_{l+\frac{1}{2}}^{(2)}(x) = j_l(x) - in_l(x) \quad (16.6-6)$$

下面列出几个球 Bessel 函数的特例

$$\begin{cases} j_0(x) = \sqrt{\frac{\pi}{2x}} J_{\frac{1}{2}}(x) = \frac{\sin x}{x} \end{cases} \quad (16.6-7)$$

$$\begin{cases} j_1(x) = \frac{\sin x - x \cos x}{x^2} \end{cases} \quad (16.6-8)$$

$$\begin{cases} j_2(x) = \frac{3(\sin x - x \cos x) - x^2 \sin x}{x^3} \end{cases} \quad (16.6-9)$$

$$\begin{cases} n_0(x) = -\frac{\cos x}{x} \end{cases} \quad (16.6-10)$$

$$\begin{cases} n_1(x) = -\frac{\cos x + x \sin x}{x^2} \end{cases} \quad (16.6-11)$$

$$\begin{cases} n_2(x) = -\frac{3(\cos x + x \sin x) - x^2 \cos x}{x^3} \end{cases} \quad (16.6-12)$$

$$\begin{cases} h_0^{(1)}(x) = \frac{\sin x}{x} - i \frac{\cos x}{x} = -\frac{i}{x} e^{ix} \end{cases} \quad (16.6-13)$$

$$\begin{cases} h_1^{(1)}(x) = -\frac{(x+i)}{x^2} e^{ix} \end{cases} \quad (16.6-14)$$

$$\begin{cases} h_2^{(1)}(x) = \left(\frac{i}{x} - \frac{3}{x^2} - \frac{3i}{x^3} \right) e^{ix} \end{cases} \quad (16.6-15)$$

$$\begin{cases} h_0^{(2)}(x) = h_0^{(1)*}(x) = \frac{i}{x} e^{-ix} \end{cases} \quad (16.6-16)$$

$$\begin{cases} h_1^{(2)}(x) = h_1^{(1)*}(x) = -\frac{(x-i)}{x^2} e^{-ix} \end{cases} \quad (16.6-17)$$

$$\begin{cases} h_2^{(2)}(x) = h_2^{(1)*}(x) = \left(\frac{-i}{x} - \frac{3}{x^2} + \frac{3i}{x^3} \right) e^{-ix} \end{cases} \quad (16.6-18)$$

2. 变型球 Bessel 函数

当变量为虚数时, 为了计算方便, 常常引入变型球 Bessel 函数. 设 x 为实数, 则 ix 为虚数, 定义变型第一类球 Bessel 函数为

$$i_l(x) = i^{-l} j_l(ix) \quad (16.6-19)$$

$$i_l(-x) = (-1)^l i_l(x)$$

例如, 由 (16.6-7) 式得

$$i_0(x) = i^{-0} j_0(ix) = \frac{\sin(ix)}{ix}$$

其中 $\sin ix$ 可由 Euler 公式

$$e^{i(ix)} = \cos(ix) + i \sin(ix)$$

和

$$e^{-i(ix)} = \cos(ix) - i \sin(ix)$$

将两式相减, 得

$$\sin(ix) = \frac{e^{-x} - e^x}{2i}$$

故

$$i_0(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{2x} \quad (16.6-20)$$

$$i_1(x) = \frac{1}{2} \left[\frac{e^x + e^{-x}}{x} - \frac{e^x - e^{-x}}{x^2} \right] \quad (16.6-21)$$

读者可计算 $i_2(x)$ 等表示式. 由此可见, 经过 (16.6-19) 式变

型后,原先的虚自变量成为实变量,有时就显得方便些.

第一类变型球 Hankel 函数定义为

$$K_l^{(D)}(x) = -i^l h_l^{(D)}(ix) \quad (16.6-22)$$

由 (16.6-13) 和 (16.6-14) 式可得

$$K_0^{(D)}(x) = \frac{e^{-x}}{x} \quad (16.6-23)$$

$$K_1^{(D)}(x) = -\left(\frac{1+x}{x^3}\right)e^{-x} \quad (16.6-24)$$

3. 递推公式

四类球 Bessel 函数 j_l , n_l , $h_l^{(1)}$ 和 $h_l^{(2)}$ 的递推公式形式都是相同的. 我们用 $U_l(x)$ 代表任何一类球 Bessel 函数,其递推公式为

$$\left. \begin{aligned} U_{l-1} + U_{l+1} &= \frac{2l+1}{x} U_l \\ lU_{l-1} - (l+1)U_{l+1} &= (2l+1)U'_l \end{aligned} \right\} \quad (16.6-25)$$

§ 16.7 平面波的展开及有关展开公式

1. 实球函数

(1) 我们先引入实球函数,它是由通常的复球函数组合而成的,即

$$Y_L(\theta, \phi) =$$

$$\left\{ \begin{aligned} &\frac{1}{\sqrt{2}} [Y_{lm}(\theta, \phi) + Y_{lm}^*(\theta, \phi)] \\ &\quad = \frac{1}{\sqrt{\pi}} P_l^m(\cos\theta) \cos(m\phi) \quad (m > 0) \\ Y_{l0}(\theta, \phi) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} P_l^0(\cos\theta) \quad (m = 0) \\ &\frac{1}{i\sqrt{2}} [Y_{lm}(\theta, \phi) - Y_{lm}^*(\theta, \phi)] \\ &\quad = \frac{1}{\sqrt{\pi}} P_l^m(\cos\theta) \sin(m\phi) \quad (m < 0) \end{aligned} \right. \quad (16.7-1)$$

其中 $L \equiv (l, m)$, $l = 0, 1, 2, \dots$; $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$. $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 是归一化球函数, 即

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} P_l^m(\cos\theta) e^{im\phi} \quad (m = 0, \pm 1, \dots, \pm l) \quad (16.7-2)$$

$P_l^m(\cos\theta)$ 是归一化连带 Legendre 函数. 实球函数也是正交归一的, 并且有性质

$$Y_L(-\tilde{r}) = (-1)^l Y_L(\tilde{r}) \quad (16.7-3)$$

为了书写方便, 今后常用符号 (\tilde{r}) 代替 (θ, ϕ) , 如 $Y_L(\theta, \phi) \equiv Y_L(\tilde{r})$.

(2) 在引入实球函数 (16.7-1) 以后, 我们来证明下面的等式

$$\begin{aligned} \sum_{m=-l}^l Y_L(\theta_1, \phi_1) Y_L(\theta_2, \phi_2) \\ = \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\theta_1, \phi_1) Y_{lm}^*(\theta_2, \phi_2) \end{aligned} \quad (16.7-4)$$

再对 l 求和, 则上式为

$$\begin{aligned} \sum_L Y_L(\theta_1, \phi_1) Y_L(\theta_2, \phi_2) \\ = \sum_{l,m} Y_{lm}(\theta_1, \phi_1) Y_{lm}^*(\theta_2, \phi_2) \end{aligned} \quad (16.7-5)$$

证明: 由实球函数定义得(将 m 分成 $-l, 0, +l$ 三部分求和)

$$\begin{aligned} \sum_{m=-l}^l Y_L(\tilde{r}_1) Y_L(\tilde{r}_2) \\ = \sum_{m=-l}^{-1} \left(-\frac{1}{2}\right) [Y_{lm}(\tilde{r}_1) - Y_{lm}^*(\tilde{r}_2)] [Y_{lm}(\tilde{r}_2) - Y_{lm}^*(\tilde{r}_1)] \\ + Y_{l0}(\tilde{r}_1) Y_{l0}^*(\tilde{r}_2) + \sum_{m=1}^l \frac{1}{2} [Y_{lm}(\tilde{r}_1) + Y_{lm}^*(\tilde{r}_1)] \\ \times [Y_{lm}(\tilde{r}_2) + Y_{lm}^*(\tilde{r}_2)] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{m=-l}^{-1} \left(-\frac{1}{2} \right) [Y_{lm}(\tilde{r}_1)Y_{lm}(\tilde{r}_2) - Y_{lm}(\tilde{r}_1)Y_{lm}^*(\tilde{r}_2) \\
&\quad - Y_{lm}^*(\tilde{r}_1)Y_{lm}(\tilde{r}_2) + Y_{lm}^*(\tilde{r}_1)Y_{lm}^*(\tilde{r}_2)] \\
&\quad + \sum_{m=l}^1 \frac{1}{2} [Y_{lm}(\tilde{r}_1)Y_{lm}(\tilde{r}_2) + Y_{lm}(\tilde{r}_1)Y_{lm}^*(\tilde{r}_2) \\
&\quad + Y_{lm}^*(\tilde{r}_1)Y_{lm}(\tilde{r}_2) + Y_{lm}^*(\tilde{r}_1)Y_{lm}^*(\tilde{r}_2)] \\
&\quad + Y_{l0}(\tilde{r}_1)Y_{l0}^*(\tilde{r}_2)
\end{aligned}$$

注意到关系式 $Y_{lm}^* = (-1)^m Y_{l,-m}$, 上式就可化为

$$\begin{aligned}
\sum_{m=-l}^l Y_L(\tilde{r}_1)Y_L(\tilde{r}_2) &= \sum_{m=-l}^{-1} \frac{1}{2} [Y_{lm}(\tilde{r}_1)Y_{lm}^*(\tilde{r}_2) \\
&\quad + Y_{lm}^*(\tilde{r}_1)Y_{lm}(\tilde{r}_2)] + \sum_{m=l}^1 \frac{1}{2} [Y_{lm}(\tilde{r}_1)Y_{lm}^*(\tilde{r}_2) \\
&\quad + Y_{lm}^*(\tilde{r}_1)Y_{lm}(\tilde{r}_2)] + Y_{l0}(\tilde{r}_1)Y_{l0}^*(\tilde{r}_2)
\end{aligned}$$

再注意到关系式 $Y_{l,-m}(\tilde{r}_1)Y_{l,-m}^*(\tilde{r}_2) = Y_{lm}^*(\tilde{r}_1)Y_{lm}(\tilde{r}_2)$, 上式就成为

$$\sum_{m=-l}^l Y_L(\tilde{r}_1)Y_L(\tilde{r}_2) = \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\tilde{r}_1)Y_{lm}^*(\tilde{r}_2) \quad (\text{证毕})$$

这个关系式在 X_α 方法的数学推导过程中要用到它。

2. 平面波 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ 展开为球面波的叠加

从物理上看, 一个平面波可以被分解为许多球面波; 反过来, 许多球面波也可以叠加成平面波. 这一点也是与 Huygens 原理相符的. 从数学上看, 平面波 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ 满足 Helmholtz 方程 $(\nabla^2 + k^2)\phi = 0$, 而球面波 $j_l(kr)Y_{lm}(\theta, \phi)$ 则满足球坐标中的 Helmholtz 方程. 显然平面波必定可以表示为一系列不同 (l, m) 模式的球面波的叠加.

我们先求 $P_l(\cos \alpha)$ 按球谐函数的展开表示式

$$P_l(\cos \alpha) = \sum_{m=-l}^l A_m Y_{lm}(\tilde{r})Y_{lm}^*(\tilde{k}) \quad (16.7-6)$$

其中 α 是 \mathbf{r} 与 \mathbf{k} 的夹角, A_m 是待定系数. 为了方便地求 A_m , 我们选择坐标系的 z 轴与 \mathbf{r} 重合, 这样就有 $\phi = 0, \theta = \alpha, \cos\theta = \cos\alpha$, 则上式可化为

$$P_l(\cos\alpha) = \sum_{m=-l}^l A_m \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!} \right]^{1/2} P_l^m(1) Y_{lm}(\tilde{\mathbf{k}}) \quad (16.7-7)$$

考虑到 $P_l^m(1) = \begin{cases} 1, & \text{当 } m=0 \text{ 时} \\ 0, & \text{当 } m \neq 0 \text{ 时} \end{cases}$

上式就只有 $m=0$ 一项, 即

$$\begin{aligned} P_l(\cos\alpha) &= A_0 \left(\frac{2l+1}{4\pi} \right)^{1/2} Y_{l0}(\tilde{\mathbf{k}}) \\ &= A_0 \left(\frac{2l+1}{4\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{2l+1}{4\pi} \right)^{1/2} P_l(\cos\theta_k) \\ &= A_0 \left(\frac{2l+1}{4\pi} \right) P_l(\cos\alpha) \end{aligned}$$

于是

$$A_0 = \frac{4\pi}{2l+1}$$

这个系数与 m 无关, 故

$$A_m = A_0 = \frac{4\pi}{2l+1}$$

所以

$$P_l(\cos\alpha) = \sum_m \left(\frac{4\pi}{2l+1} \right) Y_{lm}(\tilde{\mathbf{r}}) Y_{lm}^*(\tilde{\mathbf{k}}) \quad (16.7-8)$$

现在将 $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ 用 Legendre 函数展开

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = e^{ikr\cos\alpha} = \sum_{l=0}^{\infty} B_l(r) P_l(\cos\alpha) \quad (16.7-9)$$

为了求 B_l , 上式两边同乘以 $P_{l'}(\cos\alpha) \sin\alpha d\alpha$, 并对 α 积分, 得

$$\int_0^\pi e^{ikr\cos\alpha} P_{l'}(\cos\alpha) \sin\alpha d\alpha$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{l=0}^{\infty} B_l(r) \int_0^{\pi} P_l(\cos \alpha) P_{l'}(\cos \alpha) \sin \alpha d\alpha \\
&= \sum_{l=0}^{\infty} B_l(r) \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'} = B_{l'}(r) \frac{2}{2l'+1}
\end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned}
B_{l'}(r) &= (2l'+1) i^{l'} \frac{1}{i^{l'} \cdot 2} \int_0^{\pi} e^{i k r \cos \alpha} P_{l'}(\cos \alpha) \sin \alpha d\alpha \\
&= (2l'+1) i^{l'} j_{l'}(kr) \quad (16.7-10)
\end{aligned}$$

现将 (16.7-8) 和 (16.7-10) 式代入 (16.7-9) 式, 就得

$$\begin{aligned}
e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} &= \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(kr) \sum_{m=-l}^l \frac{4\pi}{2l+1} Y_{lm}(\tilde{r}) Y_{lm}^*(\tilde{k}) \\
&= \sum_{l,m} 4\pi i^l j_l(kr) Y_{lm}(\tilde{r}) Y_{lm}^*(\tilde{k})
\end{aligned}$$

利用 (16.7-5) 式, 又可写成

$$e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} = \sum_L 4\pi i^l j_l(kr) Y_L(\tilde{r}) Y_L(\tilde{k}) \quad (16.7-11)$$

至此, 我们完成了平面波展开的表示式。

3. $j_l(k|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)$ 的展开

由公式 (16.7-11) 得

$$e^{i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)} = 4\pi \sum_L i^l j_l(k|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) \widetilde{Y_L(r_2 - r_1)} Y_L(\tilde{k}) \quad (16.7-12)$$

又

$$\begin{aligned}
e^{i \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)} &= e^{i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_2} e^{-i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_1} \\
&= 4\pi \sum_{L'} i^{l'} j_{l'}(kr_2) Y_{L'}(\tilde{r}_2) Y_{L'}(\tilde{k}) \\
&\quad \times 4\pi \sum_{L''} i^{-l''} j_{l''}(kr_1) Y_{L''}(\tilde{r}_1) Y_{L''}(\tilde{k}) \quad (16.7-13)
\end{aligned}$$

上式右边第二个因子的推导如下:

$$\begin{aligned}
e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1} &= [e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1}]^* \\
&= \left[4\pi \sum_{L''} i^{l''} j_{l''}(kr_1) Y_{L''}(\tilde{\mathbf{r}}_1) Y_{L''}(\tilde{\mathbf{k}}) \right]^*
\end{aligned}$$

由于

$$[i^{l''}]^* = (-i)^{l''} = \left(\frac{-i}{i} \right)^{l''} = \left(\frac{1}{i} \right)^{l''} = i^{-l''}$$

故

$$e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1} = 4\pi \sum_{L''} i^{-l''} j_{l''}(kr_1) Y_{L''}(\tilde{\mathbf{r}}_1) Y_{L''}(\tilde{\mathbf{k}})$$

用 $Y_L(\tilde{\mathbf{k}})$ 乘 (16.7-12) 式的两边, 并对立体角

$$d\Omega(k) = \sin\theta_k d\theta_k d\phi_k$$

积分, 并利用球谐函数的正交性, 就得

$$\begin{aligned}
&\int e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)} Y_L(\tilde{\mathbf{k}}) d\Omega(k) \\
&= 4\pi i^l j_l(k|\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1|) \cdot \widetilde{Y_L(\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2)} \quad (16.7-14)
\end{aligned}$$

同理, 对于 (16.7-13) 式, 得

$$\begin{aligned}
&\int e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)} Y_L(\tilde{\mathbf{k}}) d\Omega(k) \\
&= (4\pi)^2 \sum_{L'} \sum_{L''} i^{l'-l''} I_L(L', L'') j_{l'}(kr_2) j_{l''}(kr_1) \\
&\quad \times Y_{L'}(\tilde{\mathbf{r}}_2) Y_{L''}(\tilde{\mathbf{r}}_1) \quad (16.7-15)
\end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned}
I_L(L', L'') &\equiv \int Y_L(\tilde{\mathbf{k}}) Y_{L'}(\tilde{\mathbf{k}}) Y_{L''}(\tilde{\mathbf{k}}) d\Omega(k) \\
&= \left[\frac{(2l+1)(2l'+1)(2l''+1)}{4\pi} \right] \\
&\quad \times \begin{pmatrix} l & l' & l'' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l' & l'' \\ m & m' & m'' \end{pmatrix} \\
&\quad (|l-l'| \leq l'' \leq l+l', l+l'+l'' = \text{偶数}) \\
&\quad I_L(L', L'') = I_{L''}(L, L') \quad (16.7-16)
\end{aligned}$$

比较 (16.7-14) 式和 (16.7-15) 式, 可得展开式

$$\begin{aligned}
 & j_l(k|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) Y_L(\widetilde{r_2 - r_1}) \\
 &= 4\pi \sum_{L'} i^{l'-l} \sum_{L''} i^{-l''} I_L(L', L'') \\
 &\quad \times j_{l'}(kr_2) j_{l''}(kr_1) Y_{L'}(\tilde{r}_2) Y_{L''}(\tilde{r}_1)
 \end{aligned} \tag{16.7-17}$$

此式对 $r_1 > r_2$ 和 $r_1 < r_2$ 都适合.

4. $i_l(k|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) Y_L(r_2 - r_1)$ 的展开

在 (16.7-17) 式中用 ik 代换 k , 就得

$$\begin{aligned}
 & \frac{i^{-l}}{i^{-l}} i_l(ik|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) Y_L(\widetilde{r_2 - r_1}) \\
 &= 4\pi \sum_{L'} \sum_{L''} i^{l'-l-l''} I_L(L', L'') \\
 &\quad \times \frac{i^{-l'}}{i^{-l'}} j_{l'}(ikr_2) \frac{i^{-l''}}{i^{-l''}} j_{l''}(ikr_1) Y_{L'}(\tilde{r}_2) Y_{L''}(\tilde{r}_1)
 \end{aligned}$$

注意到

$$\begin{aligned}
 i^{l'-l-l''} i^{-l} \frac{1}{i^{-l'}} \frac{1}{i^{-l''}} &= i^{-2l} i^{2l'} \\
 &= (-1)^l (-1)^{l'} = (-1)^{l+l'}
 \end{aligned}$$

和

$$i^{-l} j_l(ik|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) = i_l(k|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)$$

就可得下面的展开式

$$\begin{aligned}
 & i_l(k|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) Y_L(\widetilde{r_2 - r_1}) \\
 &= 4\pi \sum_{L'} (-1)^{l+l'} \sum_{L''} I_{L''}(LL') i_{l'}(kr_2) \\
 &\quad \times i_{l''}(kr_1) Y_{L'}(\tilde{r}_2) Y_{L''}(\tilde{r}_1)
 \end{aligned} \tag{16.7-18}$$

这个式子对 $r_1 > r_2$ 和 $r_1 < r_2$ 都适用.

§ 16.8 球面波的展开及有关展开公式

1. 球面波 $\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|}}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|}$ 的展开

设

$$\frac{e^{ik|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|}}{4\pi|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_{lm} h_l^{(D)}(kr_1) j_l(kr_2) Y_{lm}(\tilde{\mathbf{r}}_1) Y_{lm}^*(\tilde{\mathbf{r}}_2) \quad (16.8-1)$$

其中 A_{lm} 是待定系数。我们将在 $k \rightarrow 0$ 的情况下求 A_{lm} ，可以看到 A_{lm} 是个常数 ik ，故也就适用于 $k \rightarrow 0$ 的情况。

设 $r_1 > r_2$ ，当 $k \rightarrow 0$ 时，有下列三个表示式：

$$\lim_{kr_1 \rightarrow 0} h_l^{(D)}(kr_1) = -i \frac{(2l)!}{l! 2^l} \cdot \frac{1}{(kr_1)^{l+1}}$$

$$\lim_{kr_2 \rightarrow 0} j_l(kr_2) = \frac{2^l l!}{(2l+1)!} (kr_2)^l$$

$$\lim_{k \rightarrow 0} e^{ik \cdot (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_1)} = 1$$

考虑到上面三个渐近式，(16.8-1) 式可简化为

$$\begin{aligned} \frac{1}{4\pi|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} &= \sum_{l,m} A_{lm} \left[-i \frac{(2l)!}{l! 2^l} \frac{1}{(kr_1)^{l+1}} \right] \\ &\quad \times \left[\frac{2^l \cdot l!}{(2l+1)!} (kr_2)^l \right] Y_{lm}(\tilde{\mathbf{r}}_1) Y_{lm}^*(\tilde{\mathbf{r}}_2) \\ &= \sum_{l,m} A_{lm} \left[-i \frac{1}{k(2l+1)} \frac{r_2^l}{r_1^{l+1}} \right] \\ &\quad \times Y_{lm}(\tilde{\mathbf{r}}_1) Y_{lm}^*(\tilde{\mathbf{r}}_2) \end{aligned} \quad (16.8-2)$$

我们在分子积分中已知

$$\frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} = \sum_{l,m} \frac{4\pi}{2l+1} \frac{r_{<}^l}{r_{>}^{l+1}} Y_{lm}(\tilde{\mathbf{r}}_1) Y_{lm}^*(\tilde{\mathbf{r}}_2) \quad (16.8-3)$$

由于已经假设了 $r_1 > r_2$ ，故上式中 $r_{<} = r_2$ ， $r_{>} = r_1$ ，现在可以比较 (16.8-2) 和 (16.8-3) 两式，就得出

$$A_{lm} = ik$$

代入 (16.8-1) 式，在 $r_1 > r_2$ 的条件下，得展开式

$$\begin{aligned} \frac{1}{4\pi|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} e^{ik|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} &= ik \sum_{l,m} h_l^{(D)}(kr_1) j_l(kr_2) Y_{lm}(\tilde{\mathbf{r}}_1) Y_{lm}^*(\tilde{\mathbf{r}}_2) \\ &= ik \sum_L h_L^{(D)}(kr_1) j_L(kr_2) Y_L(\tilde{\mathbf{r}}_1) Y_L(\tilde{\mathbf{r}}_2) \end{aligned} \quad (16.8-4)$$

当 $r_1 < r_2$ 时，只要在右边将 r_1 与 r_2 对换，得

$$\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ik|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|}}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} = ik \sum_L h_L^{(0)}(kr_2) j_L(kr_1) Y_L(\tilde{\mathbf{r}}_2) Y_L(\tilde{\mathbf{r}}_1) \quad (16.8-5)$$

2. $K_L^{(0)}(k|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) Y_L(\widetilde{r_2 - r_1})$ 的展开

在 (16.8-4) 式中以 ik 代替 k 得

$$\frac{1}{4\pi} \frac{e^{-k|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|}}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} = k \sum_L (-1)^L K_L^{(0)}(kr_1) i_L(kr_2) Y_L(\tilde{\mathbf{r}}_1) Y_L(\tilde{\mathbf{r}}_2) \quad (r_1 > r_2) \quad (16.8-6)^*$$

式中变型球 Hankel 函数

$$K_L^{(0)}(x) = -i^{-L} h_L^{(0)}(ix)$$

变型球 Bessel 函数

$$i_L(x) = i^{-L} j_L(ix)$$

由 (16.8-6) 式可得出下面两式

$$\begin{aligned} \frac{1}{4\pi} \frac{e^{-k|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|}}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|} &= k \sum_L (-1)^L K_L^{(0)}(k|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|) i_L(kr_3) \\ &\times Y_L(\widetilde{r_2 - r_1}) Y_L(\tilde{\mathbf{r}}_3) \quad (|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1| > r_3) \quad (16.8-7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{4\pi} \frac{e^{-k|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|}}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|} &= \sum_L (-1)^L K_L^{(0)}(kr_1) i_{L''}(k|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|) \\ &\times Y_{L''}(\tilde{\mathbf{r}}_1) Y_{L''}(\widetilde{r_2 - r_3}) \quad (r_1 > |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|) \quad (16.8-8) \end{aligned}$$

由 (16.7-18) 式可引出

$$\begin{aligned} i_{L''}(k|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3|) Y_{L''}(\widetilde{r_2 - r_3}) \\ &= 4\pi \sum_{L'} (-1)^{L''+L'} \sum_L I_{L''}(L, L') \\ &\times i_{L'}(kr_2) i_L(kr_3) Y_{L'}(\tilde{\mathbf{r}}_2) Y_L(\tilde{\mathbf{r}}_3) \quad (16.8-9) \end{aligned}$$

将此式代入 (16.8-8) 式, 得

$$\begin{aligned} \frac{1}{4\pi} \frac{e^{-k|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|}}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3|} &= 4\pi k \sum_{L''} K_L^{(0)}(kr_1) Y_{L''}(\tilde{\mathbf{r}}_1) \\ &\times \sum_L \sum_{L'} (-1)^{L'} I_{L''}(L, L') i_{L'}(kr_2) i_L(kr_3) \\ &\times Y_{L'}(\tilde{\mathbf{r}}_2) Y_L(\tilde{\mathbf{r}}_3) \quad (r_1 > r_2, r_1 > r_3) \quad (16.8-10) \end{aligned}$$

将此式与 (16.8-7) 式比较, 得展开式

$$\begin{aligned}
& K_l^{(0)}(k|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)Y_L(\widetilde{r_2 - r_1}) \\
&= 4\pi \sum_{L'} (-1)^{l-l'} \sum_{L''} I_{L''}(L, L') \\
&\quad \times K_{l'}^{(0)}(kr_1)j_{l'}(kr_2)Y_{L''}(\tilde{r}_1)Y_{L'}(\tilde{r}_2) \quad (r_1 > r_2)
\end{aligned} \tag{16.8-11}$$

当 $r_1 < r_2$ 时,

$$\begin{aligned}
& K_l^{(0)}(k|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)Y_L(\widetilde{r_2 - r_1}) \\
&= 4\pi \sum_{L'} (-1)^{l+l'} \sum_{L''} I_{L''}(L, L') \\
&\quad \times K_{l'}^{(0)}(kr_2)j_{l'}(kr_1)Y_{L''}(\tilde{r}_1)Y_{L'}(\tilde{r}_2)
\end{aligned} \tag{16.8-12}$$

3. $n_l(k|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|)Y_L(\widetilde{r_2 - r_1})$ 的展开

用与以上类似的方法可导出如下两个展开式

$$\begin{aligned}
& n_l(k|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)Y_L(\widetilde{r_2 - r_1}) \\
&= 4\pi \sum_{L'} i^{l'-l} \sum_{L''} i^{-l''} I_{L''}(L, L') n_{l''}(kr_1)Y_{L''} \\
&\quad \times (\tilde{r}_1)j_{l'}(kr_2)Y_{L'}(\tilde{r}_2) \quad (r_1 > r_2)
\end{aligned} \tag{16.8-13}$$

$$\begin{aligned}
& n_l(k|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)Y_L(\widetilde{r_2 - r_1}) \\
&= 4\pi \sum_{L'} i^{l'-l} \sum_{L''} i^{-l''} I_{L''}(L, L') j_{l''}(kr_1)Y_{L''} \\
&\quad \times (\tilde{r}_1)n_{l'}(kr_2)Y_{L'}(\tilde{r}_2) \quad (r_1 < r_2)
\end{aligned} \tag{16.8-14}$$

式中 n_l 为球 Neumann 函数。

§ 16.9 X_e 方程

1. 交换能的统计平均

H-F 方程可以概括为下列形式

$$\begin{aligned}
& \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_N(1) + V_C(1) + V_{X_e}(1) \right] \phi_i(1) \\
&= \varepsilon_i \phi_i(1)
\end{aligned}$$

其中 $\phi_i(1)$ 为单电子波函数(包括自旋), $-\frac{1}{2} \nabla_i^2$ 为动能算符。

$V_N(1)$ 为单电子受核的 Coulomb 作用能

$$V_N(1) = - \sum_p \frac{Z_p}{r_{1p}}$$

$V_C(1)$ 为单电子与其它电子(2)的 Coulomb 作用能

$$V_C(1) = \int \frac{\rho(2)}{r_{12}} d\tau_2$$

$\rho(2)$ 为电子电荷密度

$$\rho(2) = \sum_i \phi_i^*(2) \phi_i(2)$$

$V_{X_\alpha}(1)$ 是交换能,这一项的计算是十分麻烦的. 在从头计算中是直接计算的,而 X_α 方法就是对这一项交换能采取统计平均近似,这与 Thomas-Fermi-Dirac 统计模型类似. 主要思想是通过自由电子气体模型以及其它方面的考虑,导出统计平均势能

$$V_{X_{\alpha\uparrow}}(1) \equiv -3\alpha \left[\frac{3}{4\pi} \rho_{\uparrow}(1) \right]^{1/3}$$

其中 \uparrow 是指电子都平行向上,因为只有当电子自旋方向相同时才存在着交换能. 自旋方向不同的电子间没有交换能. 显然,对自旋方向向下的电子间的交换能也如上式所示.

五十年代中期前,交换能中没有 α ,在这之后就引进一个可调参数 α . α 值对于各原子一般是不同的,但大体上在 1 与 $\frac{2}{3}$ 之间.

在作了上述近似之后,就得到下列的 X_α 方程.

当自旋限制(即两个不同自旋方向的电子采取相同的空间波函数)时,

$$\begin{aligned} \left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 + V_N(1) + V_C(1) + V_{X_\alpha}(1) \right] \phi_i(1) \\ = \epsilon_i \phi_i(1) \end{aligned} \quad (16.9-1)$$

或简写为

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V(1) \right] \phi_i(1) = \epsilon_i \phi_i(1) \quad (16.9-2)$$

当自旋不受限制(即不同自旋方向的电子可采取不相同的空

间波函数)时,因交换能只有自旋方向相同的电子才有,故 X_α 方程为

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_N(1) + V_C(1) + V_{X_\alpha}(1) \right] \phi_{i\uparrow}(1) = \epsilon_i \phi_{i\uparrow}(1) \quad (16.9-3)$$

这个方程常用来计算 Ni, Fe 等铁磁性和顺磁性的原子结构。

2. 多重散射 X_α 方法与圆球分区近似

为了使 X_α 方法能适用于分子,便于求解 X_α 方程,还要对 X_α 方程的总势能作进一步近似处理。Johnson 提出下述模型(见图 16.9-1)。

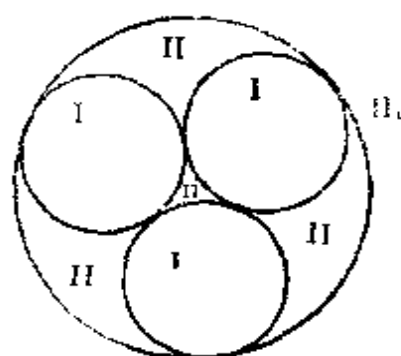


图 16.9-1

以每个原子核为中心作一个球面,形成若干个原子球,称为原子内区(I区);各原子球相切(也可以互相重叠),环绕整个分子作一尽可能小的大球面,将全部原子球包括在内,大球之外称为分子外区(III区)。大球内与各原子球外的区称为原子间区(II区)。我们的讨论只限于原子球不重叠模型。

在将分子划分为三个区之后,可对分子各区的势函数作适当的处理,这种处理方法叫做圆球分区近似(muffin-tin approximation)。Muffin tin 直译应为松饼罐头,意思是把分子中的原子看作堆放在一起的圆球罐。因此分子所在的空间可以分成三部分,即圆球罐以内的 I 区,球罐之间的 II 区和大球以外的 III 区。

对于原子内区,容易想到在这个区内的势函数接近于以核为中心的球对称势场。为此,只要将 $V(1)$ 进行角度平均就可以了。对第 σ 原子球

$$V(r_\sigma) = \frac{1}{4\pi} \int V d\Omega_\sigma$$

这样,势函数只是径向 r_σ 的函数了,积分只在一定半径 b_σ 之内。

这就使得 X_σ 方程容易求解。对于整个 I 区, 势函数就是各个原子球势函数之和

$$V_I(r) = \sum_{\sigma} V(r_{\sigma})$$

式中 r 与 r_{σ} 的关系如图 16.9-2. O 为任选的一个坐标原点, O_{σ} 为第 σ 球的球心, A 为球内任意一点, R_{σ} 为 O 到 O_{σ} 的距离。因此有关系式

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_{\sigma} + \mathbf{R}_{\sigma}$$

在原子间区 II, 形状不规则, 难以实现有某种对称性的势函数, 于是索性就将它看作是常数。为此, 只要将总势函数对 II 区进行体积平均就行了, 即

$$V_{II}(r) = \frac{1}{V_{II}} \int_{V_{II}} V d\tau = \text{常数}$$

其中 V_{II} 是整个 II 区的体积。这个近似显然对平面分子和链状分子是很差的, 不过这样处理也使得 X_{α} 易于求解。

对于分子外的 III 区, 与原子内区一样, 采取角度平均, 即

$$V_{III}(r_0) = \frac{1}{4\pi} \int V d\Omega_0$$

对于 r_0 小于大球半径 b_0 , 势函数可以不考虑, 但可取为零。

于是整个分子的势函数为

$$V(r) = V_I(r) + V_{II}(r) + V_{III}(r)$$

将势函数作了上述简单化的处理后, 就可以进入具体求解 X 方程了。

§ 16.10 X_{α} 方程的解

在本节中, 我们将分别对三个区解 X_{α} 方程。下一节再将三个区的波函数在边界上连接起来, 就可获得久期方程, 从而计算出整个分子的分子轨道和轨道能级。

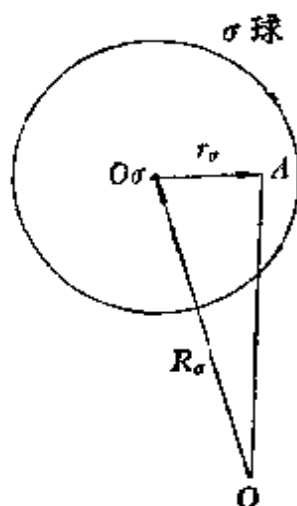


图 16.9-2

1. I 区——原子内区

对于任何一个原子球 σ , 其方程为

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_I(r) - \varepsilon \right] \phi_I(\mathbf{r}) = 0 \quad (16.10-1)$$

由于 V_I 是球对称的函数, 故上式的解可以分离变量成径向函数与球函数之积

$$\phi_I^{\sigma}(\mathbf{r}) = R_I^{\sigma}(r) Y_{lm}^{\sigma}(\tilde{r}) \quad (16.10-2)$$

径向函数 $R_I^{\sigma}(r)$ 所满足的方程为

$$\left[-\frac{1}{2r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)}{r^2} + V_I(r) - \varepsilon \right] R_I^{\sigma}(r) = 0$$

$$(l = 0, 1, 2, \dots) \quad (16.10-3)$$

这个方程可用数值解(参阅第十二章), 对于不同的 l 和 m 都是特解, 它们的线性组合才是方程 (16.10-1) 的通解, 即

$$\phi_I^{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{l,m} c_{lm}^{\sigma} R_I^{\sigma}(r, \varepsilon) Y_{lm}^{\sigma}(\tilde{r})$$

如果写成实球函数形式, 则

$$\phi_I^{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_L c_L^{\sigma} R_I^{\sigma}(r, \varepsilon) Y_L(\tilde{r}) \quad (0 < r \leq b_{\sigma}) \quad (16.10-4)$$

式中 \sum_L 是对 $l = 0, 1, \dots; m = -l, -l+1, \dots, +l$ 加和。 b_{σ} 是第 σ 球半径。

2. III 区——分子外区

由于 III 区的势函数与 I 区一样, 具有球对称性, 故方程及解的形式亦与之相同, 即

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{III}(r) - \varepsilon \right] \phi_{III}(\mathbf{r}) = 0 \quad (16.10-5)$$

解为

$$\phi_{II}^0(\mathbf{r}) = \sum_L c_L^0 R_L^0(r, \varepsilon) Y_L(\tilde{r}) \quad (b_0 \leq r < \infty)$$

标记“0”表示大球的中心点， b_0 是大球的半径。

3. II 区——原子间区

这个区的方程为

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{II} - \varepsilon \right] \phi_{II}(\mathbf{r}) = 0 \quad (16.10-6)$$

式中 V_{II} 是常数，故可以进一步将上式化成 Helmholtz 方程。令

$$k^2 = 2(V_{II} - \varepsilon)$$

当 $\varepsilon < V_{II}$ 时， k 为实数；当 $\varepsilon > V_{II}$ 时， k 为虚数。将之代入 (16.10-6) 式，就得 Helmholtz 方程

$$[\nabla^2 + k^2] \phi_{II}(\mathbf{r}) = 0 \quad (16.10-7)$$

这个方程也可分离变量，解的形式为

$$Y_{II}(\mathbf{r}) = R_l^{II}(r, k) Y_{lm}(\tilde{r}) \quad (16.10-8)$$

径向函数 $R_l^{II}(r, k)$ 满足下面的球 Bessel 方程

$$\left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2 \right] R_l^{II}(r, k) = 0 \quad (16.10-9)$$

对于这个方程，有四类 Bessel 函数

$$\begin{aligned} i_l(kr), & \quad n_l(kr), \\ K_l^{(1)}(kr), & \quad K_l^{(2)}(kr) = K_l^{(1)*}(kr) \end{aligned}$$

都是其特解，并且特解中的任何两个特解彼此独立。所以，方程的通解就是两个特解的线性组合。于是，当 $\varepsilon < V_{II}$ 时，II 区的波函数为

$$\begin{aligned} \phi_{II}(\mathbf{r}) = & \sum_L A_L K_l^{(1)}(kr) Y_L(\tilde{r}) \\ & + \sum_L B_L i_l(kr) Y_L(\tilde{r}) \end{aligned} \quad (16.10-10)$$

式中的 \mathbf{r} 当然可以选择任何原点来计算。由于 I 区的解 [(16.10-

4) 式1是多中心的形式,为了以后讨论方便,上式也可写成多中心形式

$$\begin{aligned}\phi_{\text{II}}(\mathbf{r}) = & \sum_{\nu=1}^{\text{原子数}} \sum_L A_L^\nu K_l^{(D)}(kr_\nu) Y_L(\tilde{\mathbf{r}}_\nu) \\ & + \sum_{L_i} A_L^0 j_l(kr_0) Y_L(\tilde{\mathbf{r}}_0) \quad (\varepsilon < V_{\text{II}}) \quad (16.10-11)\end{aligned}$$

式中第二项是指分子外的 III 区部分。

我们可以从上式看到 II 区波函数 ϕ_{II} 的物理图象。其中第一项就是各个原子球 ν 都向 II 区散射各种模式 l 的波的叠加;第二项就是大球面上的波向 II 区的散射波,它们也在 II 区参与叠加。这就是所谓的多重散射波方法。

当 $\varepsilon > V_{\text{II}}$ 时, II 区的解为

$$\begin{aligned}\phi_{\text{II}}(\mathbf{r}) = & \sum_{\nu=1}^{\text{原子数}} \sum_L A_L^\nu n_l(kr_\nu) Y_L(\tilde{\mathbf{r}}_\nu) \\ & + \sum_{L_i} A_L^0 j_l(kr_0) Y_L(\tilde{\mathbf{r}}_0) \quad (16.10-12)\end{aligned}$$

上述三个区的波函数都还包含着无穷多个未知系数,这需要一定的边界条件来确定。下面一节我们就来讨论这个问题。

§ 16.11 各区波函数的连接

上节所得各区的波函数,当然不能代表整个分子统一的波函数。现在我们利用各区波函数在各区交界上的波函数数值及其一级导数相等的要求来求得整个分子的波函数及相应的能级。

1. $\varepsilon < V_{\text{II}}$ 情况

先讨论 I 区和 II 区波函数的连接。由图 16.11-1 可知,对于第 σ 球(半径为 b_σ)与 II 区交界的边界条件为

$$\phi_{\text{II}}(\mathbf{r})|_{r=b_\sigma} = \phi_{\text{I}}^\sigma(\mathbf{r})|_{r=b_\sigma} \quad (16.11-1)$$

$$\left. \frac{d}{dr} \phi_{\text{II}}(\mathbf{r}) \right|_{r=b_\sigma} = \left. \frac{d}{dr} \phi_{\text{I}}^\sigma(\mathbf{r}) \right|_{r=b_\sigma} \quad (16.11-2)$$

要利用这两个边界条件,必须先将 II 区波函数 ϕ_{II} [(16.10-11)式] 的多中心表示式转化成以 σ 球中心为原点的表示式。

由图 16.11-1 可以看到

$$\mathbf{r}_v + \mathbf{R}_{\sigma v} = \mathbf{r}_\sigma$$

或

$$\mathbf{r}_v = \mathbf{r}_\sigma - \mathbf{R}_{\sigma v} \quad (16.11-3)$$

并且在 σ 球近旁一般

$$R_{\sigma v} > r_\sigma \quad (16.11-4)$$

因此, 引用 (16.8-11) 式就可以将 ϕ_{II} [(16.10-11) 式] 的第一项中的

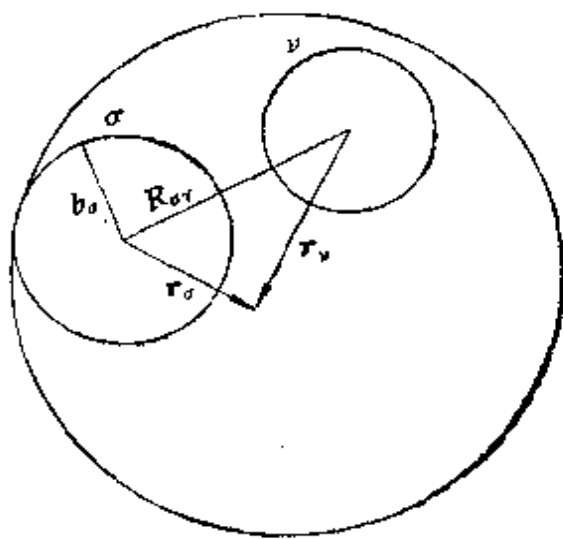


图 16.11-1

$$\begin{aligned} & K_i^{(0)}(kr_\sigma) Y_L(\tilde{r}_\sigma) \\ &= K_i^{(0)}(k|\mathbf{r}_\sigma - \mathbf{R}_{\sigma v}|) Y_L(\widetilde{r_\sigma - R_{\sigma v}}) \\ &= 4\pi \sum_{L'} (-1)^{l+l'} \sum_{L''} I_{L''}(L, L') K_i^{(0)}(kR_{\sigma v}) i_{l'} \\ &\quad \times (kr_\sigma) Y_{L''}(\tilde{k}_{\sigma v}) Y_{L'}(\tilde{r}_\sigma) \end{aligned} \quad (16.11-5)$$

同理, 利用 (16.7-18) 式可以将 ϕ_{II} 的第二项展开

$$\begin{aligned} & i_l(kr_0) Y_L(\tilde{r}_0) \\ &= i_l(k|\mathbf{r}_\sigma - \mathbf{R}_{\sigma 0}|) Y_L(\widetilde{r_\sigma - R_{\sigma 0}}) \\ &= 4\pi \sum_{L'} (-1)^{l+l'} \sum_{L''} I_{L''}(L, L') i_{l'}(kr_0) i_{l''} \\ &\quad \times (kR_{\sigma 0}) Y_{L'}(\tilde{r}_\sigma) Y_{L''}(\tilde{R}_{\sigma 0}) \end{aligned} \quad (16.11-6)$$

将此二式代入 (16.10-11) 式的 ϕ_{II} 中, 就得到各项都统一到以 σ 球中心为原点的表达式

$$\phi_{II}(\mathbf{r}) = \sum_L [A_L^\sigma K_i^{(0)}(kr_\sigma) + B_L^\sigma i_l(kr_\sigma)] Y_L(\tilde{r}_\sigma) \quad (16.11-7)$$

式中

$$B_L^\sigma = \sum_{\nu=1}^{\text{原子数}} \sum_{L'} G_{LL'}^{\sigma\nu}(\varepsilon) A_{L'}^\nu + \sum_{L'} G_{LL'}^{\sigma 0}(\varepsilon) A_{L'}^0 \quad (16.11-8)$$

其中

$$G_{LL'}^{\sigma\nu}(\varepsilon) = (1 - \delta_{\sigma\nu})4\pi(-1)^{l+l'} \\ \times \sum_{L''} I_{L''}(L, L') K_{l''}^{(1)}(kR_{\sigma\nu}) Y_{L''}(\tilde{R}_{\sigma\nu}) \quad (16.11-9)$$

$$G_{LL}^{\sigma 0}(\varepsilon) = (1 - \delta_{\sigma 0})4\pi(-1)^{l+l'} \\ \times \sum_{L''} I_{L''}(L, L') i_{l''}(kR_{\sigma 0}) Y_{L''}(\tilde{R}_{\sigma 0}) \quad (16.11-10)$$

至此, 可以将 (16.10-4) 的 ϕ_l 和 (16.11-7) 的 ϕ_{ll} 代入边界条件 (16.11-1) 和 (16.11-2), 得

$$\sum_L [A_L^\sigma K_l^{(1)}(kb_\sigma) + B_L^\sigma i_l(kb_\sigma)] Y_L(\tilde{r}_\sigma) \\ = \sum_L c_L^\sigma R_l^\sigma(b_\sigma, \varepsilon) Y_L(\tilde{r}_\sigma) \\ \sum_L \left[A_L^\sigma \frac{d}{dr} K_l^{(1)}(kr_\sigma) + B_L^\sigma \frac{d}{dr} i_l(kr_\sigma) \right]_{r_\sigma=b_\sigma} Y_L(\tilde{r}_\sigma) \\ = \sum_L c_L^\sigma \frac{d}{dr} R_l^\sigma(r_\sigma, \varepsilon) \Big|_{r_\sigma=b_\sigma} Y_L(\tilde{r}_\sigma)$$

以 $Y_L^*(\tilde{r}_\sigma)$ 乘以上面两式的两边并对立体角 $d\Omega_\sigma$ 积分, 再利用归一化条件

$$\int Y_L^*(\tilde{r}_\sigma) Y_{L'}(\tilde{r}_\sigma) d\Omega_\sigma = \delta_{LL'}$$

得下面两个联立方程

$$A_L^\sigma K_l^{(1)}(kb_\sigma) + B_L^\sigma i_l(kb_\sigma) = c_L^\sigma R_l^\sigma(b_\sigma, \varepsilon) \quad (16.11-11)$$

$$A_L^\sigma \frac{d}{dr_\sigma} K_l^{(1)}(kr_\sigma) \Big|_{r_\sigma=b_\sigma} + B_L^\sigma \frac{d}{dr_\sigma} i_l(kr_\sigma) \Big|_{r_\sigma=b_\sigma} \\ = c_L^\sigma \frac{d}{dr_\sigma} R_l^\sigma(r_\sigma, \varepsilon) \Big|_{r_\sigma=b_\sigma} \quad (16.11-12)$$

将两式相除就得

$$B_L^\sigma = -t_L^\sigma(\varepsilon) A_L^\sigma \quad (16.11-13)$$

其中

$$t_L^\sigma(\varepsilon) = \frac{[K_l^{(1)}(kb_\sigma), R_l^\sigma(b_\sigma, \varepsilon)]}{[i_l(kb_\sigma), R_l^\sigma(b_\sigma, \varepsilon)]} \quad (16.11-14)$$

上式的方括号是 Wronskian 行列式

$$[F(x), G(x)] = \begin{vmatrix} F(x) & G(x) \\ \frac{dF(x)}{dx} & \frac{dG(x)}{dx} \end{vmatrix} \\ = F(x) \frac{dG(x)}{dx} - G(x) \frac{dF(x)}{dx} \quad (16.11-15)$$

同理

$$c_L^\sigma = \frac{[K_l^{(0)}(kb_\sigma), i_l(kb_\sigma)]}{[R_l^\sigma(b_\sigma, \varepsilon), i_l(kb_\sigma)]} A_L^\sigma \\ = \frac{(-1)^l}{kb_\sigma^2 [R_l^\sigma(b_\sigma, \varepsilon), i_l(kb_\sigma)]} A_L^\sigma \quad (16.11-16)$$

从 (16.11-16) 式可以看出, 只要确定 A_L^σ , 则 c_L^σ 就可确定 σ 球的波函数 ϕ_l . 比较 (16.11-8) 和 (16.11-13) 二式, 可以得到 A_L^σ 所满足的方程

$$\sum_{v=1}^{\text{原子数}} \sum_{L'} G_{LL'}^{\sigma v}(\varepsilon) A_{L'}^v + \sum_{L'} G_{LL'}^{\sigma 0}(\varepsilon) A_{L'}^0 + t_L^\sigma(\varepsilon) A_L^\sigma = 0 \quad (16.11-17)$$

式中的 $A_{L'}^0$ 还与 III 区有关, 因而还要利用 II 区和 III 区交界面的边界条件

$$\phi_{II}(\mathbf{r})|_{r=b_0} = \phi_{III}^0(\mathbf{r})|_{r=b_0} \quad (16.11-18)$$

$$\frac{d}{dr} \phi_{II}(\mathbf{r})|_{r=b_0} = \frac{d}{dr} \phi_{III}^0(\mathbf{r})|_{r=b_0} \quad (16.11-19)$$

进行与上述同样的讨论, 可得与 (16.11-13), (16.11-14) 和 (16.11-16) 相对应的三个表示式

$$B_L^0 = -t_L^0(\varepsilon) A_L^0 \quad (16.11-20)$$

$$t_L^0(\varepsilon) = \frac{[i_l(kb_0), R_l^0(b_0, \varepsilon)]}{[K_l^{(0)}(kb_0), R_l^0(b_0, \varepsilon)]} \quad (16.11-21)$$

$$c_L^0 = \frac{(-1)^l}{kb_0^2 [K_l^{(0)}(kb_0), R_l^0(b_0, \varepsilon)]} \quad (16.11-22)$$

(16.11-17) 式可以写成下列形式

$$\sum_{\nu=0}^{\text{原子数}} \sum_{L'} [t_L^{\sigma}(\varepsilon) \delta_{LL'} \delta_{\sigma\nu} + G_{LL'}^{\sigma\nu}(\varepsilon)] A_L^{\nu} = 0 \quad (16.11-23)$$

式中

$$\sigma = 0, 1, 2, \dots (\text{原子数})$$

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

$$m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$$

由此可见,从一系列代数联立方程(16.11-23)中可解出一系列 A_L^{ν} , 并注意到 I 区波函数的待定系数 c_L^{σ} 与 A_L^{σ} 的关系[(16.11-16)式]以及 III 区波函数的待定系数 c_L^{σ} 与 A_L^{σ} 的关系[(16.11-22)式],这样就获得了整个分子的(各区彼此衔接的)总波函数

$$\psi = \psi_I + \psi_{II} + \psi_{III} \quad (16.11-24)$$

从相应的久期方程

$$|t_L^{\sigma}(\varepsilon) \delta_{LL'} \delta_{\sigma\nu} + G_{LL'}^{\sigma\nu}(\varepsilon)| = 0 \quad (16.11-25)$$

可解出能量 ε .

从(16.11-23)式可以看到, l 可取任意多个值,并且原则上取得越多越好. 这就是说,由愈多的不同模式(即不同 l 值)的球面波叠加成我们欲求的波函数,当然就愈接近实际. 但是 l 值取得愈多,久期行列式的阶数也就愈高,计算量也就愈大. 实际上, l 取到某一确定值之后,本征值就趋于不变. 所以具体计算时, l 只取有限个值.

上述的求解过程与 Hartree-Fock 方程一样需要用迭代自洽方法,因为久期行列式中的 $t_L^{\sigma}(\varepsilon)$ 中包含着未知的径向函数 $R_l^{\sigma}(r_{\sigma}, \varepsilon)$.

2. $\varepsilon > V_{II}$ 情况

当 $\varepsilon > V_{II}$ 时,推导步骤和结果与上面完全类同,只是波函数 ψ_{II} 中的 i_l 要用 j_l 代替, $K_l^{(0)}$ 要用 n_l 代替,久期方程[(16.11-23)式]中的量也略有区别

$$G_{LL'}^{\sigma\nu}(\varepsilon) = (1 - \delta_{\sigma\nu}) 4\pi \sum_{L''} i^{l-l'-l''} I_{L''}(L, L') n_{l''}$$

$$\times (kR_{\sigma\nu})Y_{L''}(R_{\sigma\nu}) \quad (16.11-26)$$

$$G_{L,L'}^{\sigma\sigma}(\varepsilon) = (1 - \delta_{\sigma 0})4\pi \sum_{L''} i^{l-\sigma-l''} I_{L''}(L, L') \\ \times j_{l''}(kR_{\sigma 0})Y_{L''}(\tilde{R}_{\sigma 0}) \quad (16.11-27)$$

$$t_L^{\sigma}(\varepsilon) = \frac{[n_l(kb_{\sigma}), R_l^{\sigma}(b_{\sigma}, \varepsilon)]}{[j_l(kb_{\sigma}), R_l^{\sigma}(b_{\sigma}, \varepsilon)]} \quad (16.11-28)$$

$$t_L^{\sigma}(\varepsilon) = \frac{[j_l(kb_0), R_l^{\sigma}(b_0, \varepsilon)]}{[n_l(kb_0), R_l^{\sigma}(b_0, \varepsilon)]} \quad (16.11-29)$$

$$c_L^{\sigma} = \frac{1}{kb_{\sigma}^2[j_l(kb_{\sigma}), R_l^{\sigma}(b_{\sigma}, \varepsilon)]} A_L^{\sigma} \quad (16.11-30)$$

$$c_L^{\sigma} = \frac{1}{kb_0^2[R_l^{\sigma}(b_0, \varepsilon), n_l(kb_0)]} A_L^{\sigma} \quad (16.11-31)$$

3. α 值的确定

可以由下面三种方法来确定 α 数值.

(1) 与 Hartree-Fock 方法的能量 E_{HF} 比较
用 X_{α} 方法求出的分子能量为

$$E_{X_{\alpha}} = \sum_i n_i \langle \phi_i | V_1 | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \int \rho(1) V_c(1) d\tau_1 \\ + \frac{1}{2} \int \rho(1) V_{X_{\alpha}}(1) d\tau_1$$

其中第一项是电子动能与核间排斥能之和,即

$$V_1 = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_p \frac{Z_p}{r_{1p}}$$

第二项为电子 Coulomb 排斥能;第三项为交换能. n_i 为占有 ϕ_i 轨道的电子数,数值为 0 或 1.

我们令

$$E_{X_{\alpha}} = E_{\text{HF}}$$

就可以求出 α 值来.

(2) 利用维里定理

动能与势能之比等于 $-\frac{1}{2}$ 。令 X_α 方法计算出的动能 $T(X_\alpha)$ 与势能 $V(X_\alpha)$ 之比等于 $-\frac{1}{2}$ ，即

$$\frac{T(X_\alpha)}{V(X_\alpha)} = -\frac{1}{2}$$

就可以计算出 α 值。

(3) 变分法求 α 值

先用由 X_α 方法求出的单粒子波函数 ϕ_i 组成 Slater 行列式 Ψ ，代入正确的能量表达式，计算的平均能量 E ，再对 α 求微商并使其为零，这样就可定出 α 值。

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$$

$$\frac{\partial E}{\partial \alpha} = 0$$

上述三种方法计算的 α 值大致相同。对于各元素，大体上等于 $\frac{2}{3}$ 。表 16.11-1 列出 $Z = 1$ 至 86 原子的 α 值^[2-4]。

表 16.11-1 $Z = 1$ 至 86 原子的 α 值

Z	原子	α^a	α'^b	Z	原子	α	Z	原子	α
1	H	0.97804	0.77627	12	Mg	0.72918	38	Sr	0.70504
2	He	0.77298	0.77298	14	Si	0.72751	40	Zr	0.70383
3	Li	0.78147	0.77157	16	S	0.72475	42	Mo	0.70341
4	Be	0.76823	0.76823	18	Ar	0.72177	48	Cd	0.70114
5	B	0.76531	0.76206	20	Ca	0.71984	54	Xe	0.69984
6	C	0.75928	0.75331	22	Ti	0.71698	64	Gd	0.69566
7	N	0.75197	0.74522	24	Cr	0.71352	70	Yb	0.69317
8	O	0.74447	0.74188	26	Fe	0.71151	78	Pt	0.69306
9	F	0.73732	0.73587	30	Zn	0.70677	80	Hg	0.69296
10	Ne	0.73081	0.73081	32	Kr	0.70574	86	Rn	0.69248

a 非自旋极化的^[4]。

b 自旋极化的。

§ 16.12 过渡态方法

在从头计算以及一些半经验近似分子轨道理论中,常用 Koopmans 定理近似求分子的电离能,认为分子轨道能量的负值就是该轨道的电离能.显然,这种近似并未考虑弛豫现象.实际上,电离(或激发)一个电子后,原先的一系列轨道能级都要有所变化,变化后的能级应从电离(或激发)后的分子重新计算而得.电离前后分子与离子总能量之差才是正确的电离能,当然这样计算的工作量是很大的. Koopmans 定理的近似性在于认为电离(或激发)前后分子的一系列轨道能级是不变的,或称为“冻结”的.

但在 X_α 方法中,用过渡态方法计算电离能和光谱可以自动地包含弛豫效应.

1. 电离能的计算

设未电离的分子为初态 I , 其第 i 个轨道电子数为 n_i ; 电离后的离子为终态 F , 其第 i 个轨道的电子数 $(n_i - 1)$. 又设在初态 I 与终态 F 之间有一个过渡态 T , 其第 i 个轨道的电子数为 $(n_i - \frac{1}{2})$.

$$\begin{aligned} \text{电离能} &= E_{X_\alpha}(n_i - 1) - E_{X_\alpha}(n_i) \\ &= E_{X_\alpha}\left(n_i - \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right) - E_{X_\alpha}\left(n_i - \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\right) \end{aligned}$$

对此式作 Taylor 展开如下:

$$\begin{aligned} \text{电离能} &= E_{X_\alpha}|_{n_i-\frac{1}{2}} + \left(-\frac{1}{2}\right) \frac{\partial E_{X_\alpha}}{\partial n_i} \Big|_{n_i-\frac{1}{2}} \\ &\quad + \frac{1}{2!} \left(-\frac{1}{2}\right)^2 \frac{\partial^2 E_{X_\alpha}}{\partial n_i^2} \Big|_{n_i-\frac{1}{2}} + \cdots \\ &= E_{X_\alpha}|_{n_i-\frac{1}{2}} - \left(\frac{1}{2}\right) \frac{\partial E_{X_\alpha}}{\partial n_i} \Big|_{n_i-\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{2!} \left(\frac{1}{2} \right)^2 \frac{\partial^2 E_{x_a}}{\partial n_i^2} \Big|_{n_i - \frac{1}{2}} + \dots \\
& \cong - \frac{\partial E_{x_a}}{\partial n_i} \Big|_{n_i - \frac{1}{2}} = -\epsilon_{iT}
\end{aligned} \quad (16.12-1)$$

上式中 ϵ_{iT} 就是所谓过渡态第 i 轨道能级(参[2]), 即在原中性分子的第 i 轨道上拿走半个电子后经受了弛豫效应的轨道能量。

2. 光谱的计算

用过渡态方法计算激发能也很简单。设 $i(n_i - \frac{1}{2})$ 为第 i 能级拿走半个电子的过渡态能级, $j(n_j + \frac{1}{2})$ 为第 j 能级加上半个电子的过渡态能级

激发能 = $E_{x_a}(n_i - 1, n_j + 1) - E_{x_a}(n_i, n_j)$

$$= - \frac{\partial E_{x_a}}{\partial n_i} \Big|_{\substack{n_i - \frac{1}{2} \\ n_j + \frac{1}{2}}} + \frac{\partial E_{x_a}}{\partial n_j} \Big|_{\substack{n_i - \frac{1}{2} \\ n_j + \frac{1}{2}}} = \epsilon_{iT} - \epsilon_{jT} \quad (16.12-2)$$

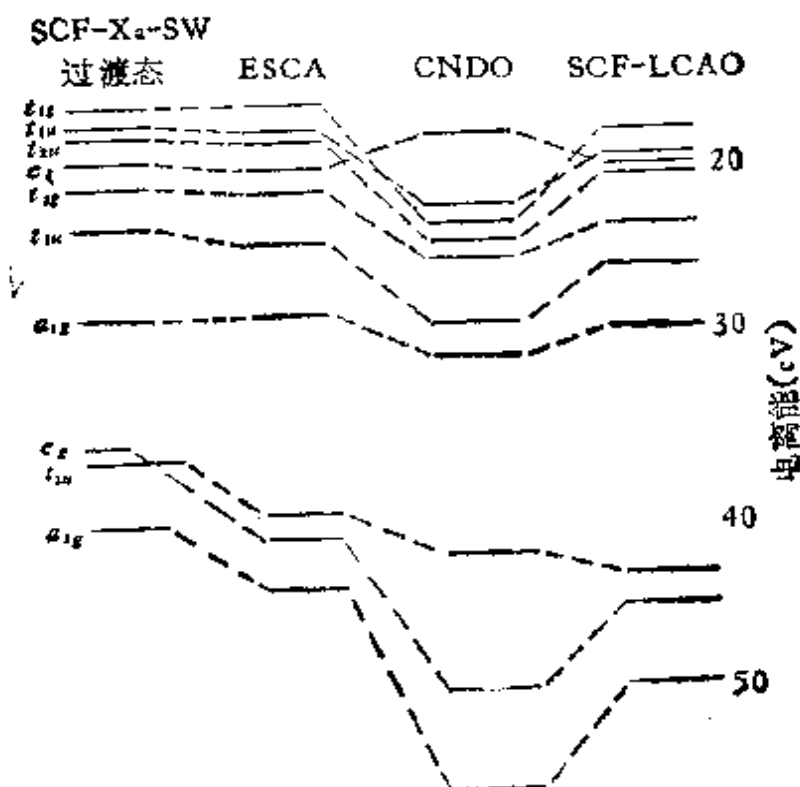


图 16.12-1 SF_6 电离能各种方法计算值与实验值的比较

由此可见,激发能就是两个过渡态的能级差值。

由上述可知,用过渡态方法计算电离能及光谱只要对过渡态能级进行自洽计算,而不必计算分子的总能量,并且还包含了弛豫效应,因而结果比 Koopmans 近似好。图 16.12-1 是 X_α 及其它各种计算值与实验的比较。

吉林大学于微舟等同志也自编成了 X_α 方法的程序,并获得成功的计算实例^[5]。表 16.12-1 是 MnO_4^- 的电子能级数据。表 16.12-2 是用过渡态理论计算的 MnO_4^- 光谱数据,由于 X_α 的过渡态理论自动考虑弛豫效应,故计算结果与实验符合得很好。

总之,有了波函数,当然就可以计算其它各种物理量,例如偶极矩、四极矩、电子-核自旋耦合常数、核-核自旋各向异性超精细结构耦合张量、分子轨道电负性等。

表 16.12-1 MnO_4^- 的电子能级 rydberg

能 级	SW- X_α ^[5]	SW- X_α ^[6]	从头计算 ^[7]
$7a_1$		-0.006	0.6397
$8t_2$		-0.020	0.9762
$7t_2$	-0.3429	-0.350	0.3998
$2e$	-0.5153	-0.526	0.4048
$1t_1$	-0.6699	-0.682	-0.5600
$6a_1$	-0.7233	-0.775	-0.5893
$6t_2$	-0.7342	-0.761	-0.6654
$1e$	-0.8961	-0.901	-0.8448
$5t_2$	-0.9096	-0.915	-0.9420
$4t_2$	-1.7783	-1.785	-2.1639
$5a_1$	-1.8040	-1.813	-2.2069
$3t_2$	-4.2471	-4.259	-5.1259
$4a_1$	-6.4191	-6.435	-7.8214
$2t_2$	-37.6442	-37.738	-40.8550
$3a_1$	-37.6442	-37.738	-40.8550
$1t_2$	-46.4847	-46.513	-50.0028
$2a_1$	-54.0748	-54.105	-58.6086
$1a_1$	-468.3797	-468.581	-481.3570

表 16.12-2 MnO_2 光谱 (eV)

跃 迁	SW- X_α ^[1]	SW- X_α ^[2]	从头计算 ^[3]	实 验 ^[4]
$1t_1 \rightarrow 2e$	2.3	2.3	1.04	2.3
$6t_2 \rightarrow 2e$	3.2	3.3	2.54	3.5
$1t_1 \rightarrow 7t_2$	4.6	4.7	2.94	4.0
$5t_1 \rightarrow 2e$	5.4	5.3	4.77	5.5

参 考 文 献

- [1] 郭敦仁编,《数学物理方法》,人民教育出版社,1978.
- [2] 唐敖庆等,《量子化学》,科学出版社,1982.
- [3] A. Segal, "Semiempirical Method of Electronic Structure Calculation", Plenum Press, 1977.
- [4] K. Schwarz, *Phys. Rev.*, B5, 2466 (1972); *Theor. Chim. Acta* (Berl), 34, 225 (1974).
- [5] 于微舟、刘永振、张明瑜、冯果忱、江元生,高等学校化学学报, 3, 516(1982).
- [6] K. H. Johnson and F. C. Smith, *Phys. Rev.*, B5, 831 (1972).
- [7] H. L. Hsu, C. Peterson and R. M. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, 64, 791 (1976).
- [8] S. Holt and C. J. Ballhansen, *Theor. Chim. Acta*, 7, 313 (1967).
- [9] K. H. Johnson, *Advan. Quan. Chem.*, 7, 143 (1973).
- [10] J. C. Slater, "Quantum Theory of Molecules and Solids", Vol. 4, McGraw-Hill Book Company Inc., 1974.

第十七章 多粒子体系的二次量子化方法

在由全同粒子组成的体系中，特别是体系中的粒子数有变化时，二次量子化方法特别有用，其中引入状态的粒子占据数表示。

在一个粒子间无相互作用(自由的)多粒子体系中，每个粒子自身的动量守恒，因此占据各量子态的粒子数也守恒。然而，在有相互作用的多粒子体系中，每个粒子自身的动量不再守恒，因而占据各量子态的粒子数也不守恒。对于这种体系，人们只能考虑不同粒子占据数分布的几率。这就要求描述体系波函数的自变量不再是坐标或动量，而是粒子占据数分布 $\Phi(n_1, n_2, \dots, i)$ 其中 n_i 是第 i 量子态上的粒子数。 $|\Phi\rangle$ 的意义就是某种粒子数分布 $\{n_1, n_2, \dots\}$ 的几率。这样，相应的物理量(如体系的 Hamilton 量)算符也应是能作用于 $\Phi(n_1, n_2, \dots, i)$ 上的形式。

二次量子化方法能将波函数和算符在粒子占据数表示中表示出来。

§ 17.1 产生算符和湮灭算符

1. 粒子占据数表示

对于 N 个费米子(如电子)体系，设有一组正交归一化单粒子波函数 $\{\phi_\nu, \nu = \alpha, \beta, \gamma, \dots\}$ ，则由 Hartree-Fock 理论， N 个费米子体系波函数为

$$|\alpha\beta\gamma\dots\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_\alpha(1) & \phi_\alpha(2) & \phi_\alpha(3) & \dots \\ \phi_\beta(1) & \phi_\beta(2) & \phi_\beta(3) & \dots \\ \phi_\gamma(1) & \phi_\gamma(2) & \phi_\gamma(3) & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} \quad (17.1-1)$$

其中 $|\alpha\beta\gamma\dots\rangle$ 可理解为在单粒子态 α (即 ϕ_α) 上有一个粒子，在

β 态上有一个粒子,等等。实际上, $|\alpha\beta\gamma\cdots\rangle$ 就体现了粒子数在各种态上的分布。如果是玻色子体系,各个态上的粒子数可以大于 1,则分布景象就更明显了,如图 17.1-1 所示。

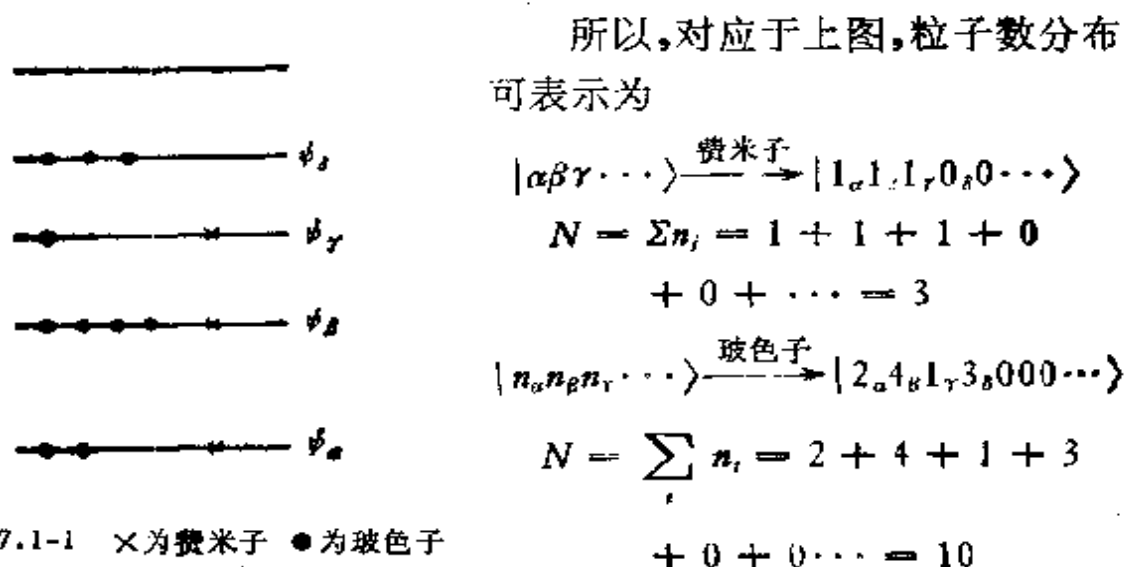


图 17.1-1 ×为费米子 ●为玻色子

可见, N 个粒子体系的状态可以用粒子在单粒子态上的占据数 $|\alpha\beta\gamma\cdots\rangle$ (即 $|n_\alpha n_\beta n_\gamma \cdots\rangle$) 来描述。这就是所谓粒子占据数表示。

2. 产生算符和湮灭算符

定义产生算符 $\hat{c}_\alpha^\dagger, \hat{c}_\beta^\dagger, \cdots$ 为

$$|\alpha\beta\gamma\cdots\rangle = \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\gamma^\dagger \cdots |\rangle \quad (17.1-2)$$

$$\hat{c}_\alpha^\dagger |\alpha\beta\gamma\cdots\rangle = 0 \quad (\text{对于费米子}) \quad (17.1-3)$$

即

$$\hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha^\dagger |\beta\gamma\cdots\rangle = 0$$

其中 $|\rangle$ 为真空态。(17.1-2) 式表明 $\hat{c}_\alpha^\dagger, \hat{c}_\beta^\dagger$ 和 \hat{c}_γ^\dagger 等分别对没有粒子的真空态产生一个 α 态粒子,一个 β 态粒子和一个 γ 态粒子,等等。(17.1-3) 式表明 α 态上已有一个费米子,不能再产生一个 α 态粒子,故 \hat{c}_α^\dagger 作用的结果只能为零。

定义湮灭算符 \hat{c}_α 为

$$\hat{c}_\alpha |\alpha\beta\gamma\cdots\rangle = |\beta\gamma\cdots\rangle \quad (17.1-4)$$

$$\hat{c}_\alpha |\beta\gamma\cdots\rangle = 0 \quad (17.1-5)$$

即

$$\hat{c}_\alpha \hat{c}_\alpha |\alpha\beta\gamma\cdots\rangle = 0$$

(17.1-4) 式表明 \hat{c}_α 算符作用在 $|\alpha\beta\gamma\cdots\rangle$ 上, 湮灭了 α 态上一个粒子, (17.1-5) 式表明, \hat{c}_α 作用在 $|\beta\gamma\cdots\rangle$ 上, 由于已没有 α 态粒子, 无从湮灭, 故 \hat{c}_α 作用的结果只能为零。

3. 对易关系

(1) 费米子

由 (17.1-1) 式可知

$$|\beta\alpha\gamma\cdots\rangle = -|\alpha\beta\gamma\cdots\rangle \quad (17.1-6)$$

按照 (17.1-2) 式, 上式可写为

$$\hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\gamma^\dagger \cdots |\rangle = -\hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\gamma^\dagger \cdots |\rangle$$

即

$$(\hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\alpha^\dagger + \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta^\dagger) \hat{c}_\gamma^\dagger \cdots |\rangle = 0$$

因为 $\hat{c}_\gamma^\dagger \cdots |\rangle$ 是任意的, 故必有如下反对易关系

$$\hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\alpha^\dagger + \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta^\dagger = 0$$

通常记为

$$[\hat{c}_\alpha^\dagger, \hat{c}_\beta^\dagger]_+ \equiv \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta^\dagger + \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\alpha^\dagger = 0 \quad (17.1-7)$$

对 (17.1-2) 式取伴态, 得

$$\langle \cdots \gamma \beta \alpha | = \langle | \cdots \hat{c}_\gamma \hat{c}_\beta \hat{c}_\alpha$$

这个态也符合 (17.1-6) 式的交换反对称性, 因而对于湮灭算符也有类似的反对易关系

$$[\hat{c}_\alpha, \hat{c}_\beta]_+ \equiv \hat{c}_\alpha \hat{c}_\beta + \hat{c}_\beta \hat{c}_\alpha = 0 \quad (17.1-8)$$

下面再推导产生算符与湮灭算符之间的对易关系。考虑算符 $(\hat{c}_\alpha \hat{c}_\alpha^\dagger + \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha)$ 作用在态 $|\beta\gamma\cdots\rangle$ 上, 由于 $|\beta\gamma\cdots\rangle$ 中 α 态未被占据, 故

$$\begin{aligned} & (\hat{c}_\alpha \hat{c}_\alpha^\dagger + \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha) |\beta\gamma\cdots\rangle \\ &= \hat{c}_\alpha \hat{c}_\alpha^\dagger |\beta\gamma\cdots\rangle \quad [\text{由 (17.1-5) 式}] \\ &= \hat{c}_\alpha |\alpha\beta\gamma\cdots\rangle \end{aligned}$$

$$= |\beta\gamma\cdots\rangle \quad (17.1-9)$$

再将 $(\hat{c}_\alpha\hat{c}_\alpha^\dagger + \hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\alpha)$ 作用在 $|\alpha\beta\gamma\cdots\rangle$ 态上,有

$$\begin{aligned} & (\hat{c}_\alpha\hat{c}_\alpha^\dagger + \hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\alpha)|\alpha\beta\gamma\cdots\rangle \\ &= \hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\alpha|\alpha\beta\gamma\cdots\rangle \\ &= |\alpha\beta\gamma\cdots\rangle \end{aligned} \quad (17.1-10)$$

可见, $(\hat{c}_\alpha\hat{c}_\alpha^\dagger + \hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\alpha)$ 不论作用在 $|\beta\gamma\cdots\rangle$ (没有 α 态粒子) 态或 $|\alpha\beta\gamma\cdots\rangle$ (α 态上有一个粒子) 态上, 由 (17.1-9) 和 (17.1-10) 式可知, 其本征值都为 1, 故得

$$[\hat{c}_\alpha, \hat{c}_\alpha^\dagger]_+ \equiv \hat{c}_\alpha\hat{c}_\alpha^\dagger + \hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\alpha = 1 \quad (17.1-11)$$

再考虑算符 $(\hat{c}_\alpha\hat{c}_\alpha^\dagger + \hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\alpha)$ ($\alpha \neq \beta$), 由前述可知

$$\begin{aligned} & \hat{c}_\beta\hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\beta^\dagger\hat{c}_\alpha^\dagger\cdots|\rangle \\ &= -\hat{c}_\beta\hat{c}_\beta^\dagger\hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\alpha^\dagger\cdots|\rangle \quad [\text{由 (17.1-7) 式}] \\ &= -\hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\beta^\dagger\cdots|\rangle \\ &= -\hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\beta\hat{c}_\beta^\dagger\hat{c}_\alpha^\dagger\cdots|\rangle \end{aligned}$$

移项即得

$$(\hat{c}_\beta\hat{c}_\alpha^\dagger + \hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\beta)|\beta\gamma\cdots\rangle = 0 \quad (17.1-12)$$

其中利用了 $\hat{c}_\beta\hat{c}_\beta^\dagger|\rangle = |\rangle$ 关系。即 $\hat{c}_\beta\hat{c}_\beta^\dagger$ 作用在真空态上, 产生一个 β 态粒子又被湮灭掉, 仍然是真空态。

再将 $(\hat{c}_\beta\hat{c}_\alpha^\dagger + \hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\beta)$ 作用在没有 β 态粒子的 $|\gamma\delta\cdots\rangle$ 上也得零, 即

$$(\hat{c}_\beta\hat{c}_\alpha^\dagger + \hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\beta)|\gamma\delta\cdots\rangle = 0 \quad (17.1-13)$$

所以 $(\hat{c}_\beta\hat{c}_\alpha^\dagger + \hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\beta)$ 无论作用在有无 β 态粒子的任意态上都得零, 故

$$[\hat{c}_\beta, \hat{c}_\alpha^\dagger]_+ \equiv \hat{c}_\beta\hat{c}_\alpha^\dagger + \hat{c}_\alpha^\dagger\hat{c}_\beta = 0 \quad (\alpha \neq \beta) \quad (17.1-14)$$

归纳 (17.1-7), (17.1-8), (17.1-11) 和 (17.1-14) 式, 得费米子的产生算符与湮灭算符的对易关系如下:

$$\begin{cases} [\hat{c}_\alpha, \hat{c}_\beta^\dagger]_+ = \delta_{\alpha\beta} \\ [\hat{c}_\alpha, \hat{c}_\beta]_+ = [\hat{c}_\alpha^\dagger, \hat{c}_\beta^\dagger]_+ = 0 \end{cases} \quad (17.1-15)$$

其中第二式表示费米子的产生算符之间或湮灭算符之间彼此反对易。

(2) 玻色子

对于玻色子,也有类似的对易关系

$$\begin{cases} [\hat{c}_\alpha, \hat{c}_\beta^\dagger]_- \equiv \hat{c}_\alpha \hat{c}_\beta^\dagger - \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\alpha = \delta_{\alpha\beta} \\ [\hat{c}_\alpha, \hat{c}_\beta]_- = [\hat{c}_\alpha^\dagger, \hat{c}_\beta^\dagger]_- = 0 \end{cases} \quad (17.1-16)$$

其中第二式表示玻色子的产生算符之间或湮灭算符之间彼此对易,这反映了波函数对于两个全同玻色子交换是对称的。由于玻色子不受 Pauli 原理限制,在单粒子态上可以存在任意个玻色子,故(17.1-3)式不成立。可将费米子和玻色子产生算符和湮灭算符的对易关系合并为

$$\begin{cases} [\hat{c}_\alpha, \hat{c}_\beta^\dagger]_{\pm} = \delta_{\alpha\beta} \\ [\hat{c}_\alpha, \hat{c}_\beta]_{\pm} = [\hat{c}_\alpha^\dagger, \hat{c}_\beta^\dagger]_{\pm} = 0 \end{cases} \quad (17.1-17)$$

其中+号只适用于费米子;一号只适用于玻色子。

4. 归一化粒子占据数态的获得(玻色子)

可以证明, n_α 个玻色子处于单粒子态 α 的归一化波函数可表示为

$$|n_\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_\alpha!}} (\hat{c}_\alpha^\dagger)^{n_\alpha} | \rangle \quad (17.1-18)$$

证明:

$$\begin{aligned} \langle | \hat{c}_\alpha^{n_\alpha} \hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha} | \rangle &= \langle | \hat{c}_\alpha^{n_\alpha-1} \hat{c}_\alpha \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-1} | \rangle \\ &= \langle | \hat{c}_\alpha^{n_\alpha-1} (1 + \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha) \hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-1} | \rangle \quad [\text{由 (17.1-17) 式}] \\ &= \langle | \hat{c}_\alpha^{n_\alpha-1} \hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-1} | \rangle + \langle | \hat{c}_\alpha^{n_\alpha-1} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-2} | \rangle \\ &= \langle | \hat{c}_\alpha^{n_\alpha-1} \hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-1} | \rangle + \langle | \hat{c}_\alpha^{n_\alpha-1} \hat{c}_\alpha^\dagger (1 + \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha) \hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-2} | \rangle \\ &= 2 \langle | \hat{c}_\alpha^{n_\alpha-1} \hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-1} | \rangle + \langle | \hat{c}_\alpha^{n_\alpha-1} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-3} | \rangle \\ &\dots \end{aligned}$$

再利用 $\hat{c}_\alpha | \rangle = 0$, 得

$$\begin{aligned} \langle | \hat{c}_\alpha^{n_\alpha} \hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha} | \rangle &= n_\alpha \langle | \hat{c}_\alpha^{n_\alpha-1} \hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-1} | \rangle \\ &= n_\alpha (n_\alpha - 1) \langle | \hat{c}_\alpha^{n_\alpha-2} \hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-2} | \rangle \\ &\dots \\ &= n_\alpha! \end{aligned}$$

于是归一化波函数即为(17.1-18)式所示,则

$$|n_\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{n_\alpha!}} \hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha} | \rangle$$

这就是用产生算符 \hat{c}_α^\dagger 对真空态 $| \rangle$ 作用 n_α 次, 就可得到在 α 态上有 n_α 个玻色子的波函数, 其归一化常数为 $\frac{1}{\sqrt{n_\alpha!}}$. 由此可得

$$\begin{aligned} \hat{c}_\alpha^\dagger |n_\alpha\rangle &= \frac{1}{\sqrt{n_\alpha!}} \hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha+1} | \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{n_\alpha!}} \sqrt{(n_\alpha+1)!} |n_\alpha+1\rangle \\ &= \sqrt{n_\alpha+1} |n_\alpha+1\rangle \end{aligned} \quad (17.1-19)$$

其伴式为

$$\langle n_\alpha | \hat{c}_\alpha = \sqrt{n_\alpha+1} \langle n_\alpha+1 | \quad (17.1-20)$$

类似地, 可证明

$$\hat{c}_\alpha |n_\alpha\rangle = \sqrt{n_\alpha} |n_\alpha-1\rangle \quad (17.1-21)$$

证明:

$$\begin{aligned} \hat{c}_\alpha |n_\alpha\rangle &= \frac{1}{\sqrt{n_\alpha!}} \hat{c}_\alpha \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-1} | \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{n_\alpha!}} (1 + \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha) \hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-1} | \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{n_\alpha!}} \hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-1} | \rangle + \frac{1}{\sqrt{n_\alpha!}} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-2} | \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{n_\alpha!}} \hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-1} | \rangle + \frac{1}{\sqrt{n_\alpha!}} \hat{c}_\alpha^\dagger (1 + \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha) \hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-2} | \rangle \\ &= \frac{2}{\sqrt{n_\alpha!}} \hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-1} | \rangle + \frac{1}{\sqrt{n_\alpha!}} \hat{c}_\alpha^{\dagger 2} \hat{c}_\alpha \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-3} | \rangle \\ &\quad \dots \\ &= n_\alpha \frac{1}{\sqrt{n_\alpha!}} \hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-1} | \rangle \\ &= n_\alpha \frac{1}{\sqrt{n_\alpha!}} \sqrt{(n_\alpha-1)!} |n_\alpha-1\rangle \end{aligned}$$

$$= \sqrt{n_\alpha} |n_\alpha - 1\rangle \quad (17.1-22)$$

其伴式为

$$\langle n_\alpha | \hat{c}_\alpha^\dagger = \sqrt{n_\alpha} \langle n_\alpha - 1 | \quad (17.1-23)$$

由于不同单粒子态上的产生算符之间或湮灭算符之间彼此对易，故一般玻色子体系态为

$$|n_1 n_2 \cdots n_\alpha \cdots\rangle = \frac{1}{\sqrt{\prod_i (n_i!)}} \hat{c}_1^{\dagger n_1} \hat{c}_2^{\dagger n_2} \cdots \hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha} \cdots | \rangle \quad (17.1-24)$$

由于 \hat{c}_α^\dagger 和 \hat{c}_α 只对 α 态起作用，故由 (17.1-19) 和 (17.1-21) 式可得

$$\hat{c}_\alpha^\dagger |n_1 n_2 \cdots n_\alpha \cdots\rangle = \sqrt{n_\alpha + 1} |n_1 n_2 \cdots n_\alpha + 1 \cdots\rangle \quad (17.1-25)$$

$$\hat{c}_\alpha |n_1 n_2 \cdots n_\alpha \cdots\rangle = \sqrt{n_\alpha} |n_1 n_2 \cdots n_\alpha - 1 \cdots\rangle \quad (17.1-26)$$

式中 n_α 为在 α 态上有 n_α 个玻色子； $(n_\alpha \pm 1)$ 为在 α 态有 $(n_\alpha \pm 1)$ 个玻色子。

5. 粒子数算符

由 (17.1-25) 和 (17.1-26) 式可得

$$\begin{aligned} \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha |n_1 n_2 \cdots n_\alpha \cdots\rangle &= \sqrt{n_\alpha} \hat{c}_\alpha^\dagger |n_1 n_2 \cdots n_\alpha - 1 \cdots\rangle \\ &= \sqrt{n_\alpha} \sqrt{n_\alpha} |n_1 n_2 \cdots n_\alpha \cdots\rangle \\ &= n_\alpha |n_1 n_2 \cdots n_\alpha \cdots\rangle \end{aligned}$$

由此可定义单粒子态 α 的粒子数算符

$$\hat{n}_\alpha \equiv \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha \quad (17.1-27)$$

它的本征波函数即为 $|n_1 n_2 \cdots n_\alpha \cdots\rangle$ ，其本征值为 n_α ，这就反映了在 α 态上有 n_α 个玻色子，体系总粒子数算符为

$$\hat{N} = \sum_\alpha n_\alpha = \sum_\alpha \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\alpha \quad (17.1-28)$$

6. 归一化粒子占据数态的获得(费米子)

对于费米子体系, n_α 只能是 0 或 1. 于是, 费米子体系的一般态由 (17.1-24) 式可得

$$\begin{aligned} |\alpha\beta\gamma\cdots\rangle &= \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_\beta^\dagger \hat{c}_\gamma^\dagger \cdots | \rangle \\ &= |1_\alpha 1_\beta 1_\gamma \cdots\rangle \end{aligned}$$

即在 α, β 和 γ 态上各有一个费米子, 在 \cdots 各态中, 可能有的态有一个费米子, 有的态一个也没有.

至于 \hat{c}_α^\dagger 和 \hat{c}_α 对一般态的作用可证明为

$$\begin{aligned} \hat{c}_\alpha^\dagger |n_1 \cdots n_\alpha \cdots\rangle &= \hat{c}_1^\dagger \cdots \hat{c}_\alpha^\dagger \hat{c}_2^\dagger n_1 \cdots \hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-1} \cdots \underbrace{|000 \cdots n_\alpha 000 \cdots\rangle}_{\text{全为0}} \\ &= (-1)^{\sum_{i=1}^{\alpha-1} n_i} |\cdots 1_\alpha \cdots\rangle \delta_{n_\alpha, 0} \quad (17.1-29) \end{aligned}$$

$$\hat{c}_\alpha |n_1 \cdots n_\alpha \cdots\rangle = (-1)^{\sum_{i=1}^{\alpha-1} n_i} |\cdots 0_\alpha \cdots\rangle \delta_{n_\alpha, 1} \quad (17.1-30)$$

上两式右边的因子 $(-1)^{\sum_{i=1}^{\alpha-1} n_i}$ 来源于不同单粒子态上的产生算

符或湮灭算符是反对易的, \hat{c}_α^\dagger 要与 $\hat{c}_1^\dagger n_1 \hat{c}_2^\dagger n_2 \cdots \hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-1}$ 等交换多次, 才能作用于 α 态, 每交换一个 \hat{c}_i^\dagger 就要改号, 故交换到最右方

$$\hat{c}_1^\dagger n_1 \hat{c}_2^\dagger n_2 \cdots \hat{c}_\alpha^{\dagger n_\alpha-1} \hat{c}_\alpha^\dagger$$

后的符号为

$$(-1)^{n_1+n_2+\cdots+n_{\alpha-1}} = (-1)^{\sum_{i=1}^{\alpha-1} n_i}$$

§ 17.2 场 算 符

以后会看到, 用产生算符或湮灭算符的线性组合去处理问题更为方便.

设 $\{\phi_i(\tau)\}$ 为一组完全的正交归一的单粒子态, τ 为单粒子的空间坐标. 定义场算符 $\phi(\tau)$ 和 $\phi^\dagger(\tau)$ 为

$$\phi(\tau) = \sum_{\lambda} \phi_{\lambda}(\tau) \hat{c}_{\lambda} \quad (17.2-1)$$

$$\phi^{\dagger}(\tau) = \sum_{\lambda} \phi_{\lambda}^*(\tau) \hat{c}_{\lambda}^{\dagger} \quad (17.2-2)$$

式中 λ 为单粒子态量子数完备集合, $\hat{c}_{\lambda}^{\dagger}$ 和 \hat{c}_{λ} 分别为产生算符和湮灭算符。已经知道产生算符 $\hat{c}_{\lambda}^{\dagger}$ 的作用是在单粒子态 λ 上产生一个粒子, 则场算符 $\phi^{\dagger}(\tau_0)$ 的作用是在空间(场)位置 τ_0 点产生一个粒子。实际上, 将 $\phi^{\dagger}(\tau_0)$ 作用在真空态 $| \rangle$ 上, 即

$$\phi^{\dagger}(\tau_0)| \rangle = \sum_{\lambda} \phi_{\lambda}^*(\tau_0) \hat{c}_{\lambda}^{\dagger} | \rangle$$

再将它投影到坐标表示的基矢 $\langle \tau |$ 上, 即

$$\begin{aligned} \langle \tau | \phi^{\dagger}(\tau_0) | \rangle &= \sum_{\lambda} \phi_{\lambda}^*(\tau_0) \langle \tau | \hat{c}_{\lambda}^{\dagger} | \rangle \\ &= \sum_{\lambda} \phi_{\lambda}^*(\tau_0) \phi_{\lambda}(\tau) \\ &= \delta(\tau - \tau_0) \end{aligned} \quad (17.2-3)$$

这表示 $\phi^{\dagger}(\tau_0)| \rangle$ 也是一个粒子在空间 τ_0 的态, 从而 $\phi^{\dagger}(\tau_0)$ 一定是在 τ_0 产生一个粒子的算符, 因为真空态 $| \rangle$ 并没有粒子。相应的 $\phi(\tau_0)$ 则表示在空间 τ_0 点湮灭一个粒子的算符。在 τ_0 所产生算符和湮灭的粒子的量子数 λ 并不确定。

场算符也有一定的对易关系如下:

$$[\hat{\phi}(\tau), \hat{\phi}^{\dagger}(\tau')]_{\pm} = \delta(\tau - \tau') \quad (17.2-4)$$

$$[\hat{\phi}(\tau), \hat{\phi}(\tau')]_{\pm} = [\hat{\phi}^{\dagger}(\tau), \hat{\phi}^{\dagger}(\tau')]_{\pm} = 0 \quad (17.2-5)$$

其中 + 号只适用于费米子; 一号只适用于玻色子。

证明: 对于 (17.2-4) 式, 有

$$\begin{aligned} [\hat{\phi}(\tau), \hat{\phi}^{\dagger}(\tau')]_{\pm} &= \hat{\phi}(\tau) \hat{\phi}^{\dagger}(\tau') \pm \hat{\phi}^{\dagger}(\tau') \hat{\phi}(\tau) \\ &= \sum_{\lambda, \lambda'} \phi_{\lambda}(\tau) \phi_{\lambda'}^*(\tau') (\hat{c}_{\lambda} \hat{c}_{\lambda'}^{\dagger} \pm \hat{c}_{\lambda'}^{\dagger} \hat{c}_{\lambda}) \\ &= \sum_{\lambda, \lambda'} \phi_{\lambda}(\tau) \phi_{\lambda'}^*(\tau') \delta_{\lambda \lambda'} \end{aligned}$$

$$= \sum_{\lambda} \phi_{\lambda}(\tau) \phi_{\lambda}^*(\tau') \\ = \delta(\tau - \tau')$$

这就是(17.2-4)式。仿此可以证明(17.2-5)式。

将(17.2-1)式与熟知的展开式 $\phi = \sum \phi_i c_i$ 比较, 后者是任意波函数展为完备函数组的线性组合, 它描述粒子的二象性, 进行过一次量子化(如能量, 动量等的量子化本征值)。现在又将 ϕ 当作算符 $\hat{\phi}$, 使场成为具有粒子性的波场, 这就是再一次量子化, 即第二次量子化。一次量子化与二次量子化方法等价地描述微观粒子。二者由一系列酉变换互相转化。

§ 17.3 Schrödinger 方程和力学量的二次量子化形式

1. 粒子占据数表示中的 Schrödinger 方程(玻色子)

(1) λ 表示中的 Schrödinger 方程

N 个粒子体系的波函数 $\Psi(\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_N, t)$ 可用单粒子态 $\{\phi_{\lambda}(\tau)\}$ 乘积为基矢展开如下:

$$\Psi(\tau_1, \dots, \tau_N, t) = \sum_{\lambda_1, \dots, \lambda_N} C(\lambda_1, \dots, \lambda_N, t) \phi_{\lambda_1}(\tau_1) \cdots \phi_{\lambda_N}(\tau_N) \quad (17.3-1)$$

式中 λ_k 表示第 k 个粒子的量子数集合。

为了方便计, 下面不考虑自旋, 上述 Ψ 应满足 Schrödinger 方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\tau_1, \dots, \tau_N, t) = \hat{H} \Psi(\tau_1, \dots, \tau_N, t) \quad (17.3-2)$$

其中 Hamilton 量 \hat{H} 为

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^N \hat{T}(\tau_k) + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l=1}^N \hat{V}(x_k, x_l) \quad (17.3-3)$$

式中 $\hat{T}(\tau_k)$ 是第 k 个粒子的动能加上在外场 U 中的势能, 即

$$\hat{T}(\tau_k) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\tau_k}^2 + \hat{U}(\tau_k) \quad (17.3-4)$$

V 是第 k 个粒子与第 l 个粒子之间的相互作用。将 (17.2-1) 式代入 (17.2-2) 式, 并用 $\phi_{\lambda_1}^*(\tau_1) \cdots \phi_{\lambda_N}^*(\tau_N)$ 乘方程两边再积分, 得

$$\int [\phi_{\lambda_1}^*(\tau_1) \cdots \phi_{\lambda_N}^*(\tau_N)] \left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sum_{\lambda'_1 \cdots \lambda'_N} C(\lambda'_1 \cdots \lambda'_N, t) \phi_{\lambda'_1}(\tau_1) \cdots \right. \\ \left. \times \phi_{\lambda'_N}(\tau_N) \right] d\tau_1 \cdots d\tau_N \\ = \iint [\phi_{\lambda_1}^*(\tau_1) \cdots \phi_{\lambda_N}^*(\tau_N)] \left[\sum_{k=1}^N T(\tau_k) + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l=1}^N V(x_k, x_l) \right] \\ \times \left[\sum_{\lambda'_1 \cdots \lambda'_N} C(\lambda'_1 \cdots \lambda'_N, t) \right] [\phi_{\lambda'_1}(\tau_1) \cdots \phi_{\lambda'_N}(\tau_N)] d\tau_1 \cdots d\tau_N$$

利用 $\phi_{\lambda_k}(\tau_k)$ 的正交归一性, 由上式得系数 C 的运动方程为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} C(\lambda_1 \cdots \lambda_N, t) \\ = \sum_{k=1}^N \sum_w \int d\tau_k \phi_{\lambda_k}^*(\tau_k) T(\tau_k) \phi_w(\tau_k) \\ \times C(\lambda_1 \cdots \lambda_{k-1} w \lambda_{k+1} \cdots \lambda_N, t) \\ + \frac{1}{2} \sum_{\substack{k=1 \\ (k \neq l)}}^N \sum_w \sum_{w'} \iint d\tau_k d\tau_l \phi_{\lambda_k}^*(\tau_k) \phi_{\lambda_l}^*(\tau_l) V(\tau_k, \tau_l) \\ \times \phi_w(\tau_k) \phi_{w'}(\tau_l) C(\lambda_1 \cdots \lambda_{k-1} w \lambda_{k+1} \cdots \lambda_{l-1} w' \lambda_{l+1} \cdots \lambda_N, t) \quad (17.3-5)$$

这是 λ 表示中的 Schrödinger 方程。容易证明, Ψ 对于全同粒子交换对称性也反映到 C 上, 即

$$\Psi(\cdots \tau_i \cdots \tau_j \cdots) = \pm \Psi(\cdots \tau_j \cdots \tau_i \cdots)$$

$$C(\cdots \lambda_i \cdots \lambda_j \cdots) = \pm C(\cdots \lambda_j \cdots \lambda_i \cdots)$$

(2) 粒子占据数表示中的 Schrödinger 方程

上述 $C(\lambda_1 \cdots \lambda_N, t)$ 的含义是每一个粒子 k 都可以独立地在量子数 λ 中取一定数值, 这样, 对于给定的一组 $(\lambda_1 \cdots \lambda_N)$, N 个粒子中可能有若干个粒子所取的 λ 值相同, 如图 17.3-1 所示。于是, 我们也可以从粒子在各 λ 值上的占据数来写出 C 。对应图 17.3-1 的 C 函数应为 ($N=11$)

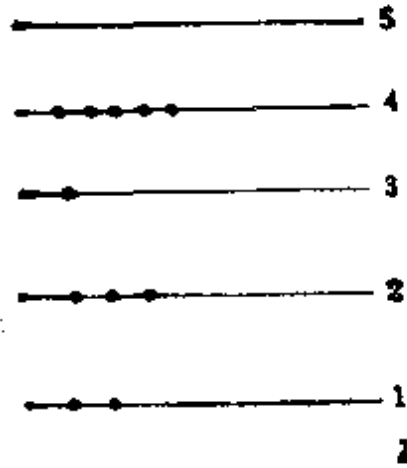


图 17.3-

$$\begin{array}{cccccccccccc}
 C(1 & 4 & 2 & 1 & 4 & 2 & 2 & 4 & 4 & 3 & 4, t) \\
 \lambda_1 & \lambda_2 & \lambda_3 & \lambda_4 & \lambda_5 & \lambda_6 & \lambda_7 & \lambda_8 & \lambda_9 & \lambda_{10} & \lambda_{11} \\
 \Rightarrow C'(2 & & & & 3 & & 1 & & 5 & & \dots, t) \\
 \downarrow & & & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\
 \lambda=1 \text{ 态} & & & & \lambda=2 \text{ 态} & & \lambda=3 \text{ 态} & & \lambda=4 \text{ 态} & & \text{其它态} \\
 \text{有 2 个粒} & & & & \text{有 3 个粒} & & \text{有 1 个粒} & & \text{有 5 个粒} & & \text{无粒子} \\
 \text{子占据} & & & & \text{子占据} & & \text{子占据} & & \text{子占据} & & \text{占据}
 \end{array}$$

(17.3-6)

左边的 C 标出了 11 个粒子各自的量子数。由于是全同粒子,不能区分谁是第一,谁是第二,所以左边 C 的写法不是唯一的,例如,也可以写成

$$\begin{array}{cccccccccccc}
 C(1 & 1 & 2 & 2 & 2 & 3 & 4 & 4 & 4 & 4 & 4, t) \\
 \lambda_1 & \lambda_2 & \lambda_3 & \lambda_4 & \lambda_5 & \lambda_6 & \lambda_7 & \lambda_8 & \lambda_9 & \lambda_{10} & \lambda_{11}
 \end{array}$$

(17.3-6) 式右边的 C' 是将相同量子数的粒子归在一起,并标出粒子个数,按 $\lambda = 1, 2, \dots$ 的顺序写出。显然,不论 C 的写法如何,对应的 C' 总是相同的。两者等价地描述了 11 个粒子体系的状态。

一般说来,粒子占据数波函数可写为

$$C'(n_1 n_2 \cdots n_\infty, t)$$

其中 n_i 即在量子数 $\lambda = i$ 态有 n_i 个粒子占据。下面的冗长讨论就是为了获得粒子占据数波函数所服从的运动方程。

从 N 个粒子体系的波函数 $\Psi(\tau_1 \cdots \tau_N, t)$ 是归一化的以及单粒子的波函数 $\{\phi_\lambda(\tau)\}$ 是正交归一的,可以得出

$$\sum_{\lambda_1 \cdots \lambda_N} |C(\lambda_1 \cdots \lambda_N, t)|^2 = \sum_{n_1 \cdots n_\infty} |C'(n_1 \cdots n_\infty, t)|^2 \sum_{\substack{\lambda_1 \cdots \lambda_N \\ (n_1 \cdots n_\infty)}} 1 = 1 \quad (17.3-7)$$

上式等号两边求和的变换是这样的, 对应于一种固定的占据数分布, 在 N 个粒子中, 对于 $(\lambda_1 \cdots \lambda_N)$ 可以有許多选取方法(其实这是普通的组合问题)。这样, 首先, 对一组固定占据数求和, 其中每个 $(\lambda_1 \cdots \lambda_N)$ 都等于同一个 $C'(n_1 \cdots n_\infty, t)$, 故有

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{\lambda_1 \cdots \lambda_N \\ (n_1 \cdots n_\infty)}} |C(\lambda_1 \cdots \lambda_N, t)|^2 &= \sum_{\substack{\lambda_1 \cdots \lambda_N \\ (n_1 \cdots n_\infty)}} |C'(n_1 \cdots n_\infty, t)|^2 \\ &= |C'(n_1 \cdots n_\infty, t)|^2 \sum_{\substack{\lambda_1 \cdots \lambda_N \\ (n_1 \cdots n_\infty)}} 1 \end{aligned} \quad (17.3-8)$$

其中加和是在指定 $(n_1 \cdots n_\infty)$ 的某种分布中对各种组合 $(\lambda_1 \cdots \lambda_N)$ 求和, 其次, 对各种占据数分布求和, 即将上式再对各种 $(n_1 \cdots n_\infty)$ 求和, 得

$$\begin{aligned} \sum_{n_1 \cdots n_\infty} \sum_{\substack{\lambda_1 \cdots \lambda_N \\ (n_1 \cdots n_\infty)}} |C(\lambda_1 \cdots \lambda_N, t)|^2 \\ &= \sum_{\lambda_1 \cdots \lambda_N} |C(\lambda_1 \cdots \lambda_N, t)|^2 \\ &= \sum_{n_1 \cdots n_\infty} |C'(n_1 \cdots n_\infty, t)|^2 \sum_{\substack{\lambda_1 \cdots \lambda_N \\ (n_1 \cdots n_\infty)}} 1 = 1 \end{aligned} \quad (17.3-9)$$

这就是 (17.3-7) 式。

现在要问, 在 $\sum_{\lambda_1 \cdots \lambda_N} |C(\lambda_1 \cdots \lambda_N, t)|^2$ 中有多少项具有相同的

$C'(n_1 \cdots n_\infty, t)$? 也就是问 $\sum_{\substack{\lambda_1 \cdots \lambda_N \\ (n_1 \cdots n_\infty)}} 1$ 是多少? 这个问题实际上就是

将 N 个粒子分成 n_1 一组, n_2 一组, \cdots , 问有几种分法, 显然, 它等于

$$\frac{N!}{n_1! n_2! \cdots} = \frac{N!}{\prod_{i=1}^{\infty} n_i!}$$

于是, (17.3-9) 式成为

$$\sum_{n_1 \cdots n_{\infty}} |C'(n_1 \cdots n_{\infty}, t)|^2 \frac{N!}{\prod_{i=1}^{\infty} n_i!} = 1 \quad (17.3-10)$$

而

$$N = \sum_{i=1}^{\infty} n_i \quad (17.3-11)$$

如果定义一个新函数

$$f(n_1 \cdots n_{\infty}, t) = \frac{N!}{\prod_{i=1}^{\infty} n_i!} C'(n_1 \cdots n_{\infty}, t) \quad (17.3-12)$$

则 (17.3-10) 式就可以写成通常的归一化的简单形式, 即

$$\sum_{n_1 \cdots n_{\infty}} |f(n_1 \cdots n_{\infty}, t)|^2 = 1 \quad (17.3-13)$$

完成 (17.3-1) 式中 $C(\lambda_1 \cdots \lambda_N, t)$ 转化为 $C'(n_1 \cdots n_{\infty}, t)$ 以及上式的归一化, 就可以将 N 个粒子体系的波函数 Ψ 重新写成下式

$$\begin{aligned} \Psi(\tau_1 \cdots \tau_N, t) &= \sum_{\lambda_1 \cdots \lambda_N} C(\lambda_1 \cdots \lambda_N, t) \phi_{\lambda_1}(\tau_1) \cdots \phi_{\lambda_N}(\tau_N) \\ &= \sum_{\substack{\lambda_1 \cdots \lambda_N \\ (n_1 \cdots n_{\infty})}} C'(n_1 \cdots n_{\infty}, t) \phi_{\lambda_1}(\tau_1) \cdots \phi_{\lambda_N}(\tau_N) \\ &= \sum_{n_1 \cdots n_{\infty}} C'(n_1 \cdots n_{\infty}, t) \sum_{\substack{\lambda_1 \cdots \lambda_N \\ (n_1 \cdots n_{\infty})}} \phi_{\lambda_1}(\tau_1) \cdots \phi_{\lambda_N}(\tau_N) \\ &= \sum_{n_1 \cdots n_{\infty}} f(n_1 \cdots n_{\infty}, t) \sqrt{\frac{\prod_{i=1}^{\infty} n_i!}{N!}} \sum_{\substack{\lambda_1 \cdots \lambda_N \\ (n_1 \cdots n_{\infty})}} \phi_{\lambda_1}(\tau_1) \cdots \phi_{\lambda_N}(\tau_N) \end{aligned}$$

$$= \sum_{n_1 \cdots n_\infty} f(n_1 \cdots n_\infty, t) \Phi_{n_1 \cdots n_\infty}(\tau_1 \cdots \tau_N) \quad (17.3-14)$$

其中

$$\Phi_{n_1 \cdots n_\infty}(\tau_1 \cdots \tau_N) \equiv \sqrt{\frac{\prod n_i!}{N!}} \sum_{\substack{\lambda_1 \cdots \lambda_N \\ (n_1 \cdots n_\infty)}} \phi_{\lambda_1}(\tau_1) \cdots \phi_{\lambda_N}(\tau_N) \quad (17.3-15)$$

(17.3-15) 式的 Φ 可以作为基矢. 玻色子体系的波函数可以用它来展开, 因为它具有正交归一性、粒子交换对称性和完备性[即 (17.3-14) 式], 当用一系列 $f(n_1 \cdots n_\infty, t)$ 来描述玻色子体系时, 就意味着体系是在粒子占据数表示中被描述的, 因为 f 的自变量就是粒子在各量子态上的占据数 n_i .

下面讨论 f 所服从的运动方程. 但是, 首先是要把对粒子数求和变换成对量子态求和. 这样, 方程中就没有总粒子数了. 回到 $C(\lambda_1 \cdots \lambda_N, t)$ 的运动方程 (17.3-5), 其右边第一项可写为

$$\sum_{k=1}^N \sum_{W=1}^{\infty} \langle \lambda_k | \hat{T} | W \rangle C(\lambda_1 \cdots \lambda_{k-1} W \lambda_{k+1} \cdots \lambda_N, t) \quad (17.3-16)$$

$$= \sum_{k=1}^N \sum_{W=1}^{\infty} \langle \lambda_k | \hat{T} | W \rangle C'(n_1 \cdots n_{k-1} n_W n_{k+1} \cdots n_\infty, t) \quad (17.3-17)$$

$$= \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{W=1}^{\infty} \langle \lambda | \hat{T} | W \rangle n_k C'(n_1 \cdots n_k - 1 \cdots n_W + 1 \cdots n_\infty, t) \quad (17.3-18)$$

为了帮助理解 (17.3-16), (17.3-17) 和 (17.3-18) 式, 我们可以看一个实例. 设 $N = 7$, 粒子所处的量子态为

λ_1	λ_2	λ_3	λ_4	λ_5	λ_6	λ_7
1	1	1	2	2	2	3
有 3 个粒子在 第 1 量子态			有 3 个粒子在 第 2 量子态			有 1 个粒子在 第 3 量子态

则有

$$C(1112223, t) \text{ 和 } C'(33100\cdots, t)$$

设 $W = 4$, 即量子数 λ 取第 4, 则由上述分布可写出

$k=1$ 第1个粒子处于 $\lambda=1$ 态, $W=4$ 代替 $\lambda=1$ 位置
 $\langle 1|\hat{T}|4\rangle C(4112223) = \langle 1|\hat{T}|4\rangle C'(231100\cdots)$

$k=2$ 第2个粒子处于 $\lambda=1$ 态, $W=4$ 代替 $\lambda=1$ 位置
 $\langle 1|\hat{T}|4\rangle C(1412223) = \langle 1|\hat{T}|4\rangle C'(231100\cdots)$

$k=3$ 第3个粒子处于 $\lambda=1$ 态, $W=4$ 代替 $\lambda=1$ 位置
 $\langle 1|\hat{T}|4\rangle C(1142223) = \langle 1|\hat{T}|4\rangle C'(231100\cdots)$

类似地,有

$k=4$ $\langle 2|\hat{T}|4\rangle C(1114223) = \langle 2|\hat{T}|4\rangle C'(321100\cdots)$

$k=5$ $\langle 2|\hat{T}|4\rangle C(1112423) = \langle 2|\hat{T}|4\rangle C'(321100\cdots)$

$k=6$ $\langle 2|\hat{T}|4\rangle C(1112243) = \langle 2|\hat{T}|4\rangle C'(321100\cdots)$

$k=7$ $\langle 3|\hat{T}|4\rangle C(1112224) = \langle 3|\hat{T}|4\rangle C'(330100\cdots)$

将 $k=1$ 到 7 的右边加起来,得

$$\begin{aligned} & 3\langle 1|\hat{T}|4\rangle C'(231100\cdots) \\ & + 3\langle 1|\hat{T}|4\rangle C'(321100\cdots) \\ & + 1\langle 3|\hat{T}|4\rangle C'(330100\cdots) + 0 + 0 + \cdots \\ & = n_1\langle 1|\hat{T}|4\rangle C'(n_1-1, n_2, n_3, n_4+1, 0, 0, \cdots) \\ & + n_2\langle 2|\hat{T}|4\rangle C'(n_1, n_2-1, n_3, n_4+1, 0, 0, \cdots) \\ & + n_3\langle 3|\hat{T}|4\rangle C'(n_1, n_2, n_3-1, n_4+1, 0, 0, \cdots) + \cdots \\ & = \sum_{\lambda=1}^{\infty} n_{\lambda}\langle \lambda|\hat{T}|4\rangle C'(\cdots, n_{\lambda}-1, \cdots, n_{\lambda}+1, \cdots) \end{aligned}$$

现在将上式中的 4 改为 W , 再让 W 从 $1 \rightarrow \infty$ 加和, 就得到 (17.3-18) 式。可以看到, n_{λ} 就等于用 W 态可代替某 E 态的次数。因为每次替代都得出同样的 $\langle \lambda|\hat{T}|W\rangle C'$ 。如上例中 W 态三次代替 $\lambda=1$ 态, 得到三项同样的 $\langle 1|\hat{T}|4\rangle C'(231100\cdots)$, 因而系数 $n_1=3$ 。

(17.3-16), (17.3-17) 和 (17.3-18) 式还可以写得简单一些

$$\begin{aligned} & \sum_{k=1}^N \sum_{W=1}^{\infty} \langle \lambda_k|\hat{T}|W\rangle C(\lambda_1 \cdots \lambda_{k-1} W \lambda_{k+1} \cdots \lambda_N, t) \\ & = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} n_i \langle i|\hat{T}|j\rangle C'(n_1 \cdots n_i-1 \cdots n_i+1 \cdots n_{\infty}, t) \end{aligned} \quad (17.3-19)$$

类似地, 可将 (17.3-5) 式的第二项势能部分写为

$$\begin{aligned}
 & \frac{1}{2} \sum_{\substack{k=1 \\ (k \neq l)}}^N \sum_{W=1}^{\infty} \sum_{W'=1}^{\infty} \langle \lambda_k \lambda_l | \hat{V} | W W' \rangle \\
 & \quad \times C(\lambda_1 \cdots \lambda_{k-1} W \lambda_{k+1} \cdots \lambda_{l-1} W' \lambda_{l+1} \cdots \lambda_N, t) \\
 & - \frac{1}{2} \sum_{\substack{E=1 \\ E'=1 \\ W=1 \\ W'=1}}^{\infty} n_{\lambda} (n_{\lambda} - \delta_{\lambda \lambda'}) \langle \lambda \lambda' | \hat{V} | W W' \rangle \\
 & \quad \times C'(n_1 \cdots n_{\lambda} - 1 \cdots n_W + 1 \cdots n_{\lambda'} - 1 \cdots n_{W'} + 1 \cdots n_{\infty}, t) \\
 & - \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j,k=1}}^{\infty} n_i (n_i - \delta_{ij}) \langle ij | \hat{V} | kl \rangle \\
 & \quad \times C'(n_1 \cdots n_i - 1 \cdots n_k + 1 \cdots n_l - 1 \cdots n_l + 1 \cdots n_{\infty}, t)
 \end{aligned} \tag{17.3-20}$$

将 (17.3-12), (17.3-19) 和 (17.3-20) 式代入 (17.3-5) 式, 得出 f 的运动方程

$$\begin{aligned}
 & i\hbar \left(\frac{\prod n_i!}{N!} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\partial}{\partial t} f(n_1 \cdots n_{\infty}, t) \\
 & = \sum_i \langle i | \hat{T} | i \rangle n_i \left(\frac{\cdots n_i! \cdots}{N!} \right)^{\frac{1}{2}} f(n_1 \cdots n_i \cdots n_{\infty}, t) \\
 & \quad + \sum_{i \neq j} \langle i | \hat{T} | j \rangle n_i \\
 & \quad \times \left(\frac{\cdots (n_i - 1)! \cdots (n_j - 1)! \cdots (n_k + 1)! \cdots (n_l + 1)! \cdots}{N!} \right)^{\frac{1}{2}} \\
 & \quad \times f(\cdots n_i - 1 \cdots n_j - 1 \cdots n_k + 1 \cdots n_l + 1 \cdots n_{\infty}, t) \\
 & \quad + \sum_{i \neq j \neq k \neq l} \langle ij | \hat{V} | kl \rangle \frac{1}{2} n_i n_j \\
 & \quad \times \left(\frac{\cdots (n_i - 1)! \cdots (n_j - 1)! \cdots (n_k + 1)! \cdots (n_l + 1)! \cdots}{N!} \right)^{\frac{1}{2}} \\
 & \quad \times f(\cdots n_i - 1 \cdots n_j - 1 \cdots n_k + 1 \cdots n_l + 1 \cdots n_{\infty}, t)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \sum_{i \neq j \neq k \neq l} \langle ii | \hat{V} | kl \rangle \frac{1}{2} n_i (n_i - 1) \\
& \times \left(\frac{\cdots (n_i - 2) \cdots (n_k + 1) \cdots (n_l + 1) \cdots}{N!} \right)^{\frac{1}{2}} \\
& \times f(\cdots n_i - 2 \cdots n_k + 1 \cdots n_l + 1 \cdots n_\infty, t) \\
& + i, j, k, l \text{ 之间相等或不相等的情况还有 13 种} \quad (17.3-21a)
\end{aligned}$$

用 $\left(\frac{N!}{\prod_{i=1}^{\infty} n_i!} \right)^{\frac{1}{2}}$ 乘上式两边, 得

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} f(n_1 \cdots n_\infty, t) &= \sum_i \langle i | \hat{T} | i \rangle n_i f(n_1 \cdots n_i \cdots n_\infty, t) \\
&+ \sum_{i \neq j} \langle i | \hat{T} | j \rangle n_i^{\frac{1}{2}} (n_j + 1)^{\frac{1}{2}} f(n_1 \cdots n_i - 1 \cdots n_j + 1 \cdots n_\infty, t) \\
&+ \sum_{i \neq j \neq k \neq l} \langle ij | \hat{V} | kl \rangle \frac{1}{2} n_i^{\frac{1}{2}} n_j^{\frac{1}{2}} (n_k + 1)^{\frac{1}{2}} (n_l + 1)^{\frac{1}{2}} \\
&\times f(n_1 \cdots n_i - 1 \cdots n_j - 1 \cdots n_k + 1 \cdots n_l + 1 \cdots n_\infty, t) \\
&+ \sum_{i \neq j \neq k \neq l} \langle ii | \hat{V} | kl \rangle \frac{1}{2} n_i^{\frac{1}{2}} (n_j - 1)^{\frac{1}{2}} (n_k + 1)^{\frac{1}{2}} (n_l + 1)^{\frac{1}{2}} \\
&\times f(n_1 \cdots n_i - 2 \cdots n_k + 1 \cdots n_l + 1 \cdots n_\infty, t) \\
&+ \cdots \quad (17.3-21b)
\end{aligned}$$

这就是粒子占据数表示中的 Schrödinger 方程, 它十分复杂, 但当用产生算符和消灭算符后就可化成十分简单的形式。

2. 力学量的二次量子化形式

设一波函数 Ψ 用 (17.3-21) 式中的 $f(n_1 \cdots n_\infty, t)$ 来展开

$$|\Psi\rangle = \sum_{n_1 \cdots n_\infty} f(n_1 \cdots n_\infty, t) |n_1 \cdots n_\infty\rangle \quad (17.3-22)$$

其中 $|n_1 \cdots n_\infty\rangle$ 是粒子占据数的基矢。将上式对时间 t 微商, 得

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \sum_{n_1 \cdots n_\infty} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} f(n_1 \cdots n_\infty, t) |n_1 \cdots n_\infty\rangle \quad (17.3-23)$$

将 (17.3-21) 式代入上式, 得

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = & \cdots + \sum_{n_1 \cdots n_\infty} \sum_{i \neq j} \langle i | \hat{T} | j \rangle n_i^{\frac{1}{2}} (n_j + 1)^{\frac{1}{2}} \\ & \times f(n_1 \cdots n_i - 1 \cdots n_j + 1 \cdots n_\infty, t) |n_1 \cdots n_\infty\rangle \\ & + \cdots \quad (N = \sum n_i) \end{aligned} \quad (17.3-24)$$

再令

$$n_i - 1 = n'_i, \quad n_j + 1 = n'_j, \quad n_k = n'_k \quad (k \neq i, j)$$

$$\sum_i n_i = \sum_i n'_i = N$$

将此式代入 (17.3-24) 式后再去掉“'”, 得

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = & \cdots + \sum_{n_1 \cdots n_\infty} \sum_{i \neq j} \langle i | \hat{T} | j \rangle (n_i + 1)^{\frac{1}{2}} (n_j)^{\frac{1}{2}} \\ & \times f(n_1 \cdots n_i \cdots n_j \cdots n_\infty, t) |n_1 \cdots n_i + 1 \cdots n_j - 1 \cdots n_\infty\rangle \\ & + \cdots \quad (N = \sum n_i) \end{aligned} \quad (17.3-25)$$

现在利用产生算符和消灭算符, 上式中的

$$\begin{aligned} & (n_i + 1)^{\frac{1}{2}} (n_j)^{\frac{1}{2}} |n_1 \cdots n_i + 1 \cdots n_j - 1 \cdots n_\infty\rangle \\ & = \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j |n_1 \cdots n_i \cdots n_j \cdots n_\infty\rangle \end{aligned}$$

这样, (17.3-25) 式成为

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = & \cdots + \sum_{n_1 \cdots n_\infty} \sum_{i \neq j} \langle i | \hat{T} | j \rangle \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j f(n_1 \cdots n_i \cdots n_j \cdots n_\infty, t) \\ & \times |n_1 \cdots n_i \cdots n_j \cdots n_\infty\rangle + \cdots \\ = & \cdots + \sum_{i \neq j} \langle i | \hat{T} | j \rangle \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j |\psi\rangle + \cdots \end{aligned} \quad (17.3-26)$$

此式的各项都可化成这种形式, 于是, 可写成通常的 Schrödinger 形式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{H} |\psi\rangle \quad (17.3-27)$$

其中 Hamilton 量

$$\hat{H} = \underbrace{\sum_{i,j} \langle i | \mathbf{T} | j \rangle \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j}_{\text{单粒子算符}} + \frac{1}{2} \underbrace{\sum_{i,j,k,l} \langle ij | \mathbf{V} | kl \rangle \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_l \hat{c}_k}_{\text{双粒子算符}} \quad (17.3-28)$$

可见,在粒子占据数表示中,当 Hamilton 量 \hat{H} 用产生算符和湮灭算符表示时, Schrödinger 方程的形式不变. \hat{H} 中的矩阵元可由单粒子态求出

$$\langle i | \hat{\mathbf{T}} | j \rangle = \int \phi_i^*(\tau_i) \hat{\mathbf{T}}(\tau_i) \phi_j(\tau_i) d\tau_i$$

$$\langle ij | \hat{\mathbf{V}} | kl \rangle = \int \phi_i^*(\tau_i) \phi_j^*(\tau_j) \hat{\mathbf{V}}(\tau_i, \tau_j) \phi_k(\tau_i) \phi_l(\tau_j) d\tau_i d\tau_j$$

相应的波函数 ψ 由粒子占据数的基矢 $|n_1 \cdots n_\infty\rangle$ 展开, 计算展开系数 f .

利用场算符, 又可再简化 (17.3-28) 式的 \hat{H} , 即

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \int \phi^\dagger(\tau) \hat{\mathbf{T}}(\tau) \phi(\tau) d\tau \\ &+ \frac{1}{2} \int \phi^\dagger(\tau) \phi^\dagger(\tau') \hat{\mathbf{V}}(\tau, \tau') \phi(\tau') \phi(\tau) d\tau d\tau' \end{aligned} \quad (17.3-29)$$

只要将场算符定义 (17.2-1) 和 (17.2-2) 式代入上式, 即可得到证明.

仿照粒子处于 $\phi(\tau)$ 态的几率密度为 $\phi^*(\tau)\phi(\tau)$, 则由场算符 $\phi(\tau)$ 构成的算符 $\phi^\dagger(\tau)\phi(\tau)$ 就是粒子数密度算符 $\hat{n}(\tau)$. 实际上, 当第 i 个粒子处在 τ_k 点时, 对粒子数密度的贡献是 $\delta(\tau - \tau_k)$, 故粒子数密度算符为

$$\begin{aligned} \hat{n}(\tau) &= \sum_{k=1}^N \delta(\tau - \tau_k) \\ &= \sum_{i,j} \int \phi_i^*(\tau') \delta(\tau - \tau') \phi_j(\tau') \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j d\tau' \\ &= \sum_{i,j} \phi_i^*(\tau) \phi_j(\tau) \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j = \phi^\dagger(\tau) \phi(\tau) \end{aligned} \quad (17.3-30)$$

总粒子数算符为

$$\hat{N} = \int d\tau \hat{n}(\tau) = \int d\tau \hat{\phi}^\dagger(\tau) \hat{\phi}(\tau) \quad (17.3-31a)$$

$$= \sum_i \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_i \quad (17.3-31b)$$

从而粒子数算符为

$$\hat{n}_i = \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_i \quad (17.3-31c)$$

一般说来,单粒子算符的二次量子化形式为^[1]

$$\hat{O} = \sum_{\alpha=1}^N \hat{h}(\alpha)$$

$$= \sum_{i,j} \langle i | \hat{h} | j \rangle \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j$$

$$= \begin{cases} \int d\tau \hat{\phi}^\dagger(\tau) \hat{h} \hat{\phi}(\tau) \\ \int \int d\tau d\tau' \hat{\phi}^\dagger(\tau') \langle \tau' | \hat{h} | \tau \rangle \hat{\phi}(\tau) \end{cases}$$

(当 \hat{h} 在坐标空间中不对角化时)

而双粒子算符的二次量子化形式为^[1]

$$\hat{V} = \sum_{\alpha < \beta}^N \hat{g}(\alpha, \beta)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \langle ij | \hat{g}(1,2) | kl \rangle \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_k \hat{c}_l$$

$$= \frac{1}{2} \int \int d\tau d\tau' \hat{\phi}^\dagger(\tau) \hat{\phi}^\dagger(\tau') \hat{g}(\tau, \tau') \hat{\phi}(\tau') \hat{\phi}(\tau)$$

3. 粒子占据数表示中的 Schrödinger 方程(费米子)

对于 N 个费米子体系, 相应于 (17.3-15) 式的应为粒子交换反对称, 即 Slater 行列式

$$\Phi^{n_1 \cdots n_\infty}(\tau_1 \cdots \tau_N) = \sqrt{\frac{\prod_{i=1}^{\infty} n_i!}{N!}} \sum_P (-1)^P P[\phi_{\lambda_1}(\tau_1) \cdots \phi_{\lambda_N}(\tau_N)] \quad (17.3-32)$$

其中 n_i 由于 Pauli 原理限制, 只能取 0 或 1。相应的 Hamilton 量及 Schrödinger 方程与 (17.3-27), (17.3-28) 和 (17.3-29) 式相同。

§ 17.4 三种表象

在量子场论与二次量子化方法中引入 Schrödinger 表象, 相互作用表象和 Heisenberg 表象将是很有用的。

1. Schrödinger 表象

通常用来描述量子体系的方法是 Schrödinger 表象。其特点是体系状态随时间的变化体现在波函数中, 而体现力学量的算符则不显含时间。Schrödinger 方程为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle \quad (17.4-1)$$

此式的形式解为

$$|\psi(t)\rangle = e^{-\frac{i\hat{H}(t-t_0)}{\hbar}} |\psi(t_0)\rangle \quad (17.4-2)$$

其中 $e^{-i\hat{H}t/\hbar}$ 应理解为指数展开式, 即

$$1 - i\hat{H}t/\hbar + \frac{1}{2!} (-i\hat{H}t/\hbar)^2 + \cdots + \frac{1}{n!} (-i\hat{H}t/\hbar)^n + \cdots \quad (17.4-3)$$

用以上方法描述量子体系就称为 Schrödinger 表象。

2. Heisenberg 表象

在 Heisenberg 表象中, 波函数不显含时间, 算符显含时间, 即体系状态随时间的变化从波函数体现转移到算符体现。

Heisenberg 表象中的态被定义为

$$|\psi_{He}\rangle \equiv e^{i\hat{H}t/\hbar} |\psi(t)\rangle \quad (17.4-4)$$

这个态 $|\psi_{He}\rangle$ 是与时间无关的, 因为将上式对时间求偏导数得零, 即

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial t} |\Psi_{He}\rangle &= \frac{\partial}{\partial t} (e^{iHt/\hbar} |\Psi(t)\rangle) \\
&= \frac{i\hat{H}}{\hbar} e^{iHt/\hbar} |\Psi(t)\rangle + e^{iHt/\hbar} \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle \\
&= -e^{iHt/\hbar} \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle \quad [\text{由 (17.4-1) 式}] \\
&\quad + e^{iHt/\hbar} \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(t)\rangle = 0 \quad (17.4-5)
\end{aligned}$$

在 Schrödinger 表象中任何矩阵元为

$$\langle \Psi'(t) | \hat{Q} | \Psi(t) \rangle = \langle \Psi'_{He} | e^{iHt/\hbar} \hat{Q} e^{-iHt/\hbar} | \Psi_{He} \rangle \quad [\text{由 (17.4-4) 式}] \quad (17.4-6)$$

$$= \langle \Psi'_{He} | \hat{Q}_{He}(t) | \Psi_{He} \rangle \quad (17.4-7)$$

其中 \hat{Q} 为 Schrödinger 表象中的算符。由上式可看到 Heisenberg 表象中的算符 $\hat{Q}_{He}(t)$ 与 Schrödinger 表象中算符 \hat{Q} 的关系为

$$\hat{Q}_{He}(t) = e^{iHt/\hbar} \hat{Q} e^{-iHt/\hbar} \quad (17.4-8)$$

如果 $\hat{Q} = \hat{H}$, 则

$$\hat{H}_{He}(t) = e^{iHt/\hbar} \hat{H} e^{-iHt/\hbar} = \hat{H}$$

由此可见, 体系 Hamilton 量在两种表象中相同。

我们可求得 $\hat{Q}_{He}(t)$ 的运动方程, 将 (17.4-8) 式两边对 t 求导数, 得

$$\begin{aligned}
i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{Q}_{He}(t) &= i \frac{1}{\hbar} e^{iHt/\hbar} \hat{H} \hat{Q} e^{-iHt/\hbar} \\
&\quad - i \frac{1}{\hbar} e^{iHt/\hbar} \hat{Q} \hat{H} e^{-iHt/\hbar} \\
&= e^{iHt/\hbar} [\hat{Q}, \hat{H}] e^{-iHt/\hbar} \\
&= [\hat{Q}_{He}(t), \hat{H}] \quad (17.4-9)
\end{aligned}$$

3. 相互作用表象

这个表象在实际计算中甚为重要, 因为在这个表象中 Green 函数可作微扰展开。设 Hamilton 量为两部分之和

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \quad (17.4-10)$$

其中 \hat{H}_0 常常是单粒子算符, \hat{H}' 是相互作用算符.

定义在相互作用表象中的波函数为

$$|\varphi_1(t)\rangle \equiv e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} |\varphi(t)\rangle \quad (17.4-11)$$

其实这也不过是在 t 时刻进行的酉变换. 将上式对时间作偏导数, $\varphi_1(t)$ 的运动方程为

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \varphi_1(t) &= -\hat{H}_0 e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} |\varphi(t)\rangle \\ &\quad + i\hbar e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} \frac{\partial}{\partial t} |\varphi(t)\rangle \\ &= e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} [-\hat{H}_0 + \hat{H}_0 + \hat{H}'] e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} |\varphi_1(t)\rangle \\ &\equiv \hat{H}'_1(t) |\varphi_1(t)\rangle \end{aligned} \quad (17.4-12)$$

其中相互作用表象中的相互作用 $\hat{H}'_1(t)$ 与时间有关, 与 Schrödinger 表象中 \hat{H}' 的关系为

$$\hat{H}'_1(t) \equiv e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{H}' e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} \quad (17.4-13)$$

从 (17.4-12) 和 (17.4-13) 两式可以看到, 在相互作用表象中波函数与力学量算符都是显含时间的. 一般而言, \hat{H}_0 与 \hat{H}' 不对易, 故 (17.4-13) 式中右边的乘积次序不能随意变动. 相互作用表象中的任意力学量算符 $\hat{Q}_1(t)$ 与 Schrödinger 表象中 \hat{Q} 的关系与 (17.4-13) 式一样, 即

$$\hat{Q}_1(t) = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{Q} e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} \quad (17.4-14)$$

这是容易得出的, 即

$$\begin{aligned} \langle \varphi'_1(t) | \hat{Q} | \varphi(t) \rangle &= \langle \varphi'_1(t) | e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{Q} e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} | \varphi_1(t) \rangle \quad [\text{由 (17.4-11) 式}] \\ &\equiv \langle \varphi'_1(t) | \hat{Q}_1(t) | \varphi_1(t) \rangle \end{aligned} \quad (17.4-15)$$

由于在相互作用表象中的算符 $\hat{Q}_1(t)$ 也显含时间, 所以也应服从运动方程. 将 (17.4-14) 式对时间求偏导数, 得

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{Q}_1(t) &= -\hat{H}_0 e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{Q} e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} + e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{Q} e^{-i\hat{H}_0 t/\hbar} \hat{H}_0 \\ &= -\hat{H}_0 \hat{Q}_1(t) + \hat{Q}_1(t) \hat{H}_0 \quad [\text{由 (17.4-14) 式}] \\ &= [\hat{Q}_1(t), \hat{H}_0] \end{aligned} \quad (17.4-16)$$

回到波函数 $\psi_1(t)$ 的运动方程 [(17.4-12) 式], 对它作积分运算, 可得一个散射算符 \hat{S}

$$|\psi_1(t)\rangle = \hat{S}(t, t_0)|\psi_1(t_0)\rangle \quad (17.4-17)$$

$$\begin{aligned} \hat{S}(t, t_0) = & \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^n \frac{1}{n!} \int_{t_0}^t dt_1 \cdots \\ & \times \int_{t_0}^{t_1} dt_n \hat{T}[\hat{H}_1(t_1)\hat{H}_1(t_2)\cdots\hat{H}_1(t_n)] \end{aligned} \quad (17.4-18)$$

\hat{S} 作用在 t_0 时刻的态 $|\psi_1(t_0)\rangle$ 上可得到以后时刻 t 的态 $|\psi_1(t)\rangle$. 证明如下:

对 (17.4-12) 式的时间变量积分, 得积分方程

$$|\psi_1(t)\rangle = |\psi_1(t_0)\rangle - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{H}_1(t')|\psi_1(t')\rangle dt' \quad (17.4-19)$$

下面进行逐步迭代:

零级: 令 (17.4-19) 式第二项中 $\psi_1(t') = 0$, 则得

$$\psi_1^{(0)}(t) = |\psi_1(t_0)\rangle \quad (17.4-20)$$

一级: 将 $\psi_1^{(0)}(t)$ 代替 (17.4-19) 式的被积函数 $\psi_1(t')$, 得

$$\psi_1^{(1)}(t) = |\psi_1(t_0)\rangle + \left(\frac{-i}{\hbar}\right) \int_{t_0}^t \hat{H}_1(t_1)|\psi_1(t_0)\rangle dt_1 \quad (17.4-21)$$

二级: 再将 $\psi_1^{(1)}(t)$ 代入 (17.4-19) 式的 $\psi_1(t')$, 得

$$\begin{aligned} \psi_1^{(2)}(t) = & |\psi_1(t_0)\rangle + \left(\frac{-i}{\hbar}\right) \int_{t_0}^t \hat{H}_1(t_1)|\psi_1(t_0)\rangle dt_1 \\ & + \left(-\frac{i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t \hat{H}_1(t_1)dt_1 \int_{t_0}^{t_1} \hat{H}_1(t_2)|\psi_1(t_0)\rangle dt_2 \\ & \dots\dots\dots \end{aligned} \quad (17.4-22)$$

n 级

$$\begin{aligned} |\psi_1^{(n)}(t)\rangle = & |\psi_1(t_0)\rangle + \left(\frac{-i}{\hbar}\right) \int_{t_0}^t \hat{H}_1(t_1)|\psi_1(t_0)\rangle dt_1 + \cdots \\ & + \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t \hat{H}_1(t_1)dt_1 \cdots \int_{t_0}^{t_{n-1}} \hat{H}_1(t_n)dt_n |\psi_1(t_0)\rangle \\ & (t \geq t_1 > t_2 \cdots t_n) \end{aligned} \quad (17.4-23)$$

当 $n \rightarrow \infty$ 时,就得到 (17.4-17) 式

$$|\psi_1(t)\rangle = S(t, t_0) |\psi_1(t_0)\rangle \quad (17.4-24)$$

其中

$$\begin{aligned} \hat{S}(t, t_0) = & 1 + \left(\frac{-i}{\hbar}\right) \int_{t_0}^t \hat{H}_1(t_1) dt_1 \\ & + \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{H}_1(t_1) \hat{H}_1(t_2) \\ & + \cdots \quad (t > t_1 > t_2 > \cdots > t_0) \quad (17.4-25) \end{aligned}$$

应该注意到,此式各项的积分上限并不统一,为了计算方便,可以统一到 t . 为此,我们引入阶跃函数

$$\theta(t) = \begin{cases} 1, & t > 0 \\ 0, & t < 0 \end{cases} \quad (17.4-26)$$

$$(17.4-27)$$

再引入编时算符 \hat{T} . 它对不同时刻的算符乘积的作用结果是将它们按时间先后自右向左排列,即

$$\begin{aligned} \hat{T}[\hat{Q}(t_1)\hat{Q}(t_2)\hat{Q}(t_3)\hat{Q}(t_4)\hat{Q}(t_5)\cdots] \\ = \delta^p \hat{Q}(t_1)\hat{Q}(t_2)\hat{Q}(t_3)\hat{Q}(t_4)\hat{Q}(t_5)\cdots \\ (t_1 > t_2 > t_3 > t_4 > t_5 \cdots) \quad (17.4-28) \end{aligned}$$

对于费米子,如果从等号左边变换到右边时需作奇数次对换,则 $\delta^p = -1$, 如果需作偶数次对换,则 $\delta^p = +1$. 对于玻色子, δ^p 总是等于 $+1$.

现以 $\hat{S}(t, t_0)$ 中的第二项为例,说明如何将 t_1, t_2, \cdots 积分上限扩大到统一的 t . 即

$$\begin{aligned} & \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{H}_1(t_1) \hat{H}_1(t_2) \\ & = \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^t dt_2 \hat{H}_1(t_1) \hat{H}_1(t_2) \theta(t_1 - t_2) \\ & = \frac{1}{2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^t dt_2 [\hat{H}_1(t_1) \hat{H}_1(t_2) \theta(t_1 - t_2) \\ & \quad + \hat{H}_1(t_2) \hat{H}_1(t_1) \theta(t_2 - t_1)] \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2} \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \hat{T}[\hat{H}_I(t_1)\hat{H}_I(t_2)] \quad (17.4-29)$$

其中第一个等号成立,是利用阶跃函数;第二个等号成立,是利用了积分变量变换;等三个等号成立,是利用了编时算符 \hat{T} 。这种积分上限的扩大可以推广到其它各项。于是

$$\hat{S}(t, t_0) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{-i}{\hbar} \right)^n \frac{1}{n!} \int_{t_0}^t dt_1 \cdots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \hat{T}[\hat{H}_I(t_1)\hat{H}_I(t_2)\cdots\hat{H}_I(t_n)] \quad (17.4-30)$$

算符 $\hat{S}(t, t_0)$ 具有以下特点:

$$(1) \hat{S}(t_0, t_0) = 1 \quad (17.4-31)$$

(2) 对于有限(既非无穷小,也非无穷大)时间, $\hat{S}(t, t_0)$ 可用 Schrödinger 表象来表示,即

$$\begin{aligned} |\psi_I(t)\rangle &= e^{iH_0 t/\hbar} |\psi(t)\rangle \\ &= e^{iH_0 t/\hbar} e^{-i\hat{H}(t-t_0)/\hbar} |\psi(t_0)\rangle \quad [\text{由 (17.4-2) 式}] \\ &= e^{iH_0 t/\hbar} e^{-i\hat{H}(t-t_0)/\hbar} e^{-i\hat{H}_0 t_0/\hbar} |\psi_I(t_0)\rangle \end{aligned} \quad (17.4-32)$$

与(17.4-17)式比较,即得有限时间的

$$\hat{S}(t, t_0) |_{\text{有限}} = e^{i\hat{H}_0 t/\hbar} e^{-i\hat{H}(t-t_0)/\hbar} e^{-i\hat{H}_0 t_0/\hbar} \quad (17.4-33)$$

(3) 酉性

$$\begin{aligned} \hat{S}^\dagger(t, t_0) \hat{S}(t, t_0) &= \hat{S}(t, t_0) \hat{S}^\dagger(t, t_0) = 1 \\ \hat{S}^\dagger(t, t_0) &= \hat{S}^{-1}(t, t_0) \end{aligned} \quad (17.4-34)$$

(4) 群性

$$\begin{aligned} \hat{S}(t_1, t_2) \hat{S}(t_2, t_3) &= \hat{S}(t_1, t_3) \quad (17.4-35) \\ \hat{S}(t, t_0) \hat{S}(t_0, t) &= 1 \\ \hat{S}(t_0, t) &= \hat{S}^{-1}(t, t_0) = \hat{S}^\dagger(t, t_0) \end{aligned}$$

(5) \hat{S} 的运动方程,由(17.4-12)和(17.4-18)两式可得

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{S}(t, t_0) = \hat{H}_I(t) \hat{S}(t, t_0) \quad (17.4-36)$$

我们还可以导出 Heisenberg 表象与相互作用表象之间的联系。由(17.4-8)和(17.4-14)两式可得

$$\begin{aligned}\hat{Q}_{He}(t) &= e^{iHt/\hbar} \hat{Q} e^{-iHt/\hbar} \\ &= e^{iHt/\hbar} e^{-iH_0 t/\hbar} \hat{Q}_I(t) e^{iH_0 t/\hbar} e^{-iHt/\hbar} \quad (17.4-37)\end{aligned}$$

$$= \hat{S}(0, t) \hat{Q}_I(t) \hat{S}(t, 0) \quad [\text{由 (17.4-33) 式}] \quad (17.4-38)$$

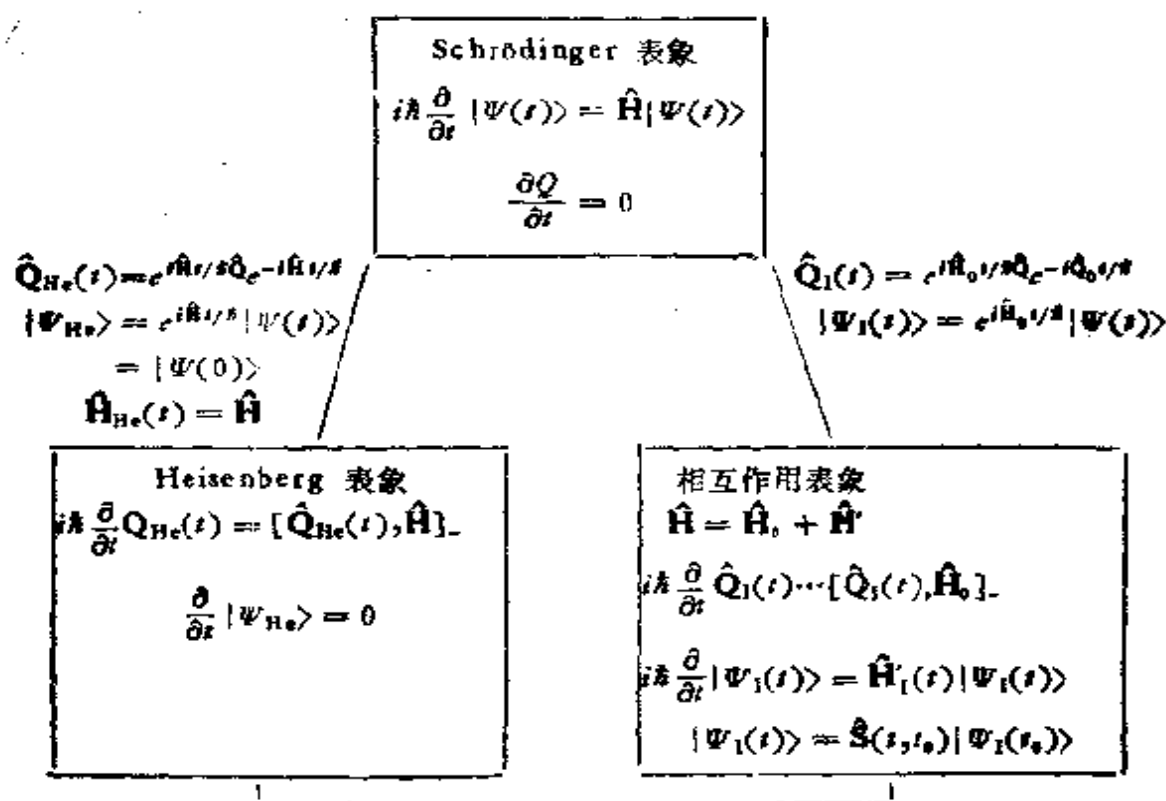
在 $t = 0$ 时刻, 三种表象的态和算符是重合的, 即

$$|\Psi_{He}\rangle = |\Psi(0)\rangle = |\Psi_I(0)\rangle = \hat{S}(0, t_0) |\Psi_I(t_0)\rangle \quad (17.4-39)$$

$$\hat{Q} = \hat{Q}_{He}(0) = \hat{Q}_I(0) \quad (17.4-40)$$

(17.4-39) 式也告诉我们, 利用 $\hat{S}(0, t_0)$ 可以从 t_0 时刻的相互作用表象的态求得 Heisenberg 表象的态. 而态 $|\Psi_{He}\rangle$ 与时间无关, 是体系的精确态.

下面我们画出三种表象的联系图:



4. 场算符在三种表象中的表示

对于场算符也可以导出在三种表象中的表示。

由 (17.3-29) 式可知, 在 Schrödinger 表象中二次量子化算符为

$$\hat{Q} = \int \hat{\phi}^\dagger(\tau) \hat{Q}(\tau) \hat{\phi}(\tau) d\tau \quad (17.4-41)$$

对应于 Heisenberg 表象是

$$\begin{aligned} Q_{He}(t) &= e^{iHt/\hbar} \left[\int \hat{\phi}^\dagger(\tau) \hat{Q}(\tau) \hat{\phi}(\tau) d\tau \right] e^{-iHt/\hbar} \\ &= \int e^{iHt/\hbar} \hat{\phi}^\dagger(\tau) e^{-iHt/\hbar} e^{iH\tau/\hbar} \hat{Q} e^{-iH\tau/\hbar} e^{iH\tau/\hbar} \hat{\phi}(\tau) e^{-iH\tau/\hbar} d\tau \\ &= \int \hat{\phi}_{He}^\dagger(\tau t) \hat{Q}_{He}(t) \hat{\phi}_{He}(\tau t) d\tau \end{aligned} \quad (17.4-42)$$

其中第二个等号成立, 是因为插入 $e^{-iHt/\hbar} e^{iHt/\hbar} = 1$. 由上式可得 Heisenberg 和 Schrödinger 表象中场算符的关系与普通算符情况一样, 即

$$\hat{\phi}_{He}^\dagger(\tau t) = e^{iHt/\hbar} \hat{\phi}^\dagger(\tau) e^{-iHt/\hbar} \quad (17.4-43)$$

$$\hat{\phi}_{He}(\tau t) = e^{iHt/\hbar} \hat{\phi}(\tau) e^{-iHt/\hbar} \quad (17.4-44)$$

同样, 在相互作用表象中, 有

$$\hat{\phi}_I^\dagger(\tau t) = e^{iH_0 t/\hbar} \hat{\phi}^\dagger(\tau) e^{-iH_0 t/\hbar} \quad (17.4-45)$$

$$\hat{\phi}_I(\tau t) = e^{iH_0 t/\hbar} \hat{\phi}(\tau) e^{-iH_0 t/\hbar} \quad (17.4-46)$$

§ 17.5 量子统计概要

今后常要计算平均值, 这就涉及到服从量子规律的多粒子体系中量子统计平均值问题. 我们将简要地叙述有关内容.

1. 系综及平均

在经典统计物理中, 对于多粒子体系, 某个宏观物理量是通过该体系在宏观长时间内求平均所得. 为了方便, Gibbs 在统计物理学中引入统计系综(简称系综)概念. 用系综进行统计是统计物

理中的一个基本方法。可以这样来理解系综。想象 N 个相同的体系组成一系综, 其中每个体系由 M 个相同粒子组成, 其 Hamilton 量为 H_1, H_2, \dots, H_N 。体系与体系之间的热接触用线表示 (图 17.5-1); 表示可以交换热量。由于各个体系是处于不同位置, 因此是可以区分的, 如图 17.5-1 所示。

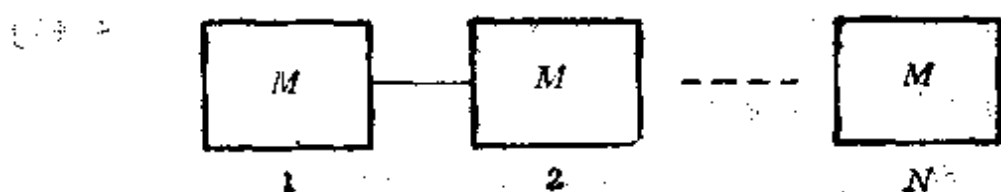


图 17.5-1

系综的总 Hamilton 量等于各个体系 Hamilton 量之和, 以及线上的热交换对 Hamilton 量的贡献, 即

$$H_{\text{总}} = \sum_{\alpha=1}^N H_{\alpha} + \text{热交换项}$$

用一个通俗的例子可说明系综概念。掷骰子求出现某一面的几率, 其办法之一是在时间进程中进行无数次投掷, 即可求得出现某一面的几率; 办法之二是把无数个相同的骰子发给众人, 让众人在相同的条件下同时掷骰子也可以求得几率。这两种方法是等价的, 后者就是无数个骰子构成系综, 几率是对系综求得的。总之, 系综是大量的独立的性质完全相同的体系的集合。它们处在相同的宏观条件下, 其中每个体系反映了实际体系在不同微观时刻的微观状态。这样, 对于一个体系求某物理量的时间平均值, 也就是对系综求该物理的平均值。

设系综中有 N 个体系, 其中有 n_i 个体系处于微观状态 i , 则物理量 Q 的平均值为

$$\bar{Q} = \frac{1}{N} \sum_i n_i Q_i \quad (17.5-1)$$

这种处理方法, 意味着体系具有一系列确定的微观状态, 也就是说, 在相空间中有一系列相应于确定的点。这正是经典统计物理的基础。

但是对于量子体系,由 Heisenberg 测不准原理可知,体系的状态不可能相应于相空间中一个几何点(而是一个小体积元)。描述体系的量子态是波函数或态矢量。如果是一个确定的量子态,则量子系综中的各体系都处于相同的量子态。这种情况称为纯量子系综。对于纯量子系综,某物理量平均值即为通常量子力学中的平均值表示式

$$\begin{aligned}\langle Q \rangle &= \int \psi^*(\mathbf{r}, t) \hat{Q} \psi(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} \\ &= \langle \psi | \hat{Q} | \psi \rangle\end{aligned}\quad (17.5-2)$$

量子统计将研究混合系综。混合系综中各个体系分布在一系列不同的量子态中。显然,上述纯系综是混合系综的特殊情况,也可以将混合系综看作是许多纯系综的集合,其中每个纯系综有一定的量子态。例如,在与恒温热源接触并保持温度不变的条件下,系综中各个体系与热源交换能量但一般不会都处于同一能量本征值的量子态,而是分布在各种能量本征值的量子态上。显然,这个系综就是混合系综。

设在混合系综中有 N 个体系,它们分布在一系列量子态

$$|1\rangle, |2\rangle, |3\rangle, \dots, |j\rangle, \dots$$

上。属于第 $|j\rangle$ 个量子态的体系有 n_j 个,当然

$$N = \sum_j n_j \quad (17.5-3)$$

从几率的角度看, N 个体系中属于第 $|j\rangle$ 个量子态的几率为

$$\omega_j = \frac{n_j}{N} \quad (17.5-4)$$

$$\sum_j \omega_j = 1$$

对于混合系综的物理量,其平均值应当是,先对混合系综中每个纯系综作量子力学平均,然后再利用 (17.5-4) 式按几率分布作第二次平均,即

$$\overline{\langle \hat{Q} \rangle} = \sum_j \omega_j \langle j | \hat{Q} | j \rangle \quad (17.5-5)$$

式中 $\langle \rangle$ 代表量子力学平均，—代表对混合系综中量子态分布几率平均。故量子统计物理量平均是二次平均。

2. 统计算符(密度算符)

在经典统计物理中，相空间中代表体系状态的点的密度 ρ 服从 Liouville 定理和运动方程

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -[\rho, H]^0 \quad (17.5-6)$$

其中 H 为体系的 Hamilton 量，这个方程也代表了系综的运动。

对于量子体系，Von Neumann 提出对应的密度矩阵算符 $\hat{\rho}$ ，也服从 Liouville 运动方程

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}] \quad (17.5-7)$$

下面我们逐步进行讨论。

(1) 在混合系综中，第 j 个量子态 $|j\rangle$ 服从 Schrödinger 方程

$$\hat{H}|j\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |j\rangle \quad (17.5-8)$$

将 $|j\rangle$ 按一组正交归一函数组 $\{\phi_n\}$ 展开，得

$$|j\rangle = \sum_n a_{jn}(t) \phi_n(\mathbf{r}) \quad (17.5-9)$$

物理量 \hat{Q} 的平均值为

$$\begin{aligned} \langle \hat{Q} \rangle &= \langle j | \hat{Q} | j \rangle \\ &= \left\langle \sum_m a_{jm}(t) \phi_m | \hat{Q} | \sum_n a_{jn}(t) \phi_n \right\rangle \\ &= \sum_{m,n} a_{jm}^* a_{jn} \langle \phi_m | \hat{Q} | \phi_n \rangle \end{aligned} \quad (17.5-10)$$

1) 这里的 $[\rho, H] = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial \rho}{\partial q_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial \rho}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial q_i} \right)$ ，其中 N 为体系的粒子数。

再对整个混合系综求平均,得

$$\begin{aligned}
 \overline{\langle \hat{Q} \rangle} &= \frac{1}{N} \sum_{j=1} \left(\sum_{m,n} a_{jm}^* a_{jn} \langle \phi_m | \hat{Q} | \phi_n \rangle \right) \\
 &= \sum_{m,n} \left(\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N a_{jm}^* a_{jn} \right) \langle \phi_m | \hat{Q} | \phi_n \rangle \\
 &= \sum_{m,n} \rho_{nm} \langle \phi_m | \hat{Q} | \phi_n \rangle
 \end{aligned} \tag{17.5-11}$$

其中

$$\begin{aligned}
 \rho_{nm} &= \frac{1}{N} \sum_j a_{jm}^* a_{jn} \\
 &= \sum_j \omega_j a_{jm}^* a_{jn} \\
 &= \sum_j \langle \phi_n | j \rangle \omega_j \langle j | \phi_m \rangle \\
 &= \langle \phi_n | \hat{\rho} | \phi_m \rangle
 \end{aligned} \tag{17.5-12}$$

其中

$$\hat{\rho} = \sum_j |j\rangle \omega_j \langle j| \tag{17.5-13}$$

这就是统计算符或密度算符. ρ_{nm} 为密度算符矩阵元.

(2) 由 (17.5-11) 式可知, 物理量在混合系综中的平均值可写成

$$\begin{aligned}
 \overline{\langle \hat{Q} \rangle} &= \sum_{m,n} \rho_{nm} \langle \phi_m | \hat{Q} | \phi_n \rangle \\
 &= \sum_{m,n} \langle \phi_n | \hat{\rho} | \phi_m \rangle \langle \phi_m | \hat{Q} | \phi_n \rangle \\
 &= \sum_n \langle \phi_n | \hat{\rho} \hat{Q} | \phi_n \rangle = \text{tr} \hat{\rho} \hat{Q}
 \end{aligned} \tag{17.5-14}$$

其中第三个等号成立, 是利用

$$\sum_m |\phi_m\rangle \langle \phi_m| = 1$$

显然,当 $Q = 1$ 时,

$$\text{tr} \hat{\rho} = 1 \quad (17.5-15)$$

另外,当 $m = n$ 时

$$\begin{aligned} \rho_{nn} &= \langle \phi_n | \hat{\rho} | \phi_n \rangle \\ &= \frac{1}{N} \sum_i |a_{in}|^2 \geq 0 \end{aligned}$$

还有

$$\rho_{mm} = \langle \phi_m | \hat{\rho} | \phi_m \rangle = \langle \phi_m | \hat{\rho} | \phi_n \rangle^* = \rho_{nn}^*$$

综合上述结果可知, $0 \leq \rho_{nn} \leq 1$, 并且是实数, 具有几率意义, 即在混合系综中, 在时刻 t 时, 任一体系处于态 ϕ_n 的几率为 ρ_{nn} .

这种方式简明地将统计算符 $\hat{\rho}$ 与物理量 \hat{Q} 的平均值联系起来. 只要能给出不同系综中 $\hat{\rho}$ 的具体形式, 就能求得物理量在该系综中的平均值. 下面先导出统计算符 $\hat{\rho}$ 所服从的 Liouville 运动方程 (17.5-7), 然后再给出不同系综中的 $\hat{\rho}$.

对于保守体系, 某纯系综中的体系数目 n_j 不随时间改变, 即 ω_j 不变, 态 $|j\rangle$ 服从 Schrödinger 方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |j\rangle = \hat{H} |j\rangle \quad (17.5-16)$$

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle j| = \langle j| \hat{H} \quad (17.5-17)$$

已知

$$\hat{\rho} = \sum_j |j\rangle \omega_j \langle j| \quad (17.5-18)$$

将 $\hat{\rho}$ 对时间求导数, 得

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho} &= \sum_j \left\{ \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |j\rangle \right) \omega_j \langle j| + |j\rangle \omega_j \left(i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \langle j| \right) \right\} \\ &= \sum_j \{ \hat{H} |j\rangle \omega_j \langle j| - |j\rangle \omega_j \langle j| \hat{H} \} \\ &= \hat{H} \hat{\rho} - \hat{\rho} \hat{H} \\ &= [\hat{H}, \hat{\rho}] \end{aligned} \quad (17.5-19)$$

这就是 $\hat{\rho}$ 的运动方程。它与经典统计物理学中的密度函数 ρ 的运动方程相当, 所以也称 $\hat{\rho}$ 为密度算符。

3. 平衡态系综中的统计算符

(1) 正则系综: 此系综所属的体系具有固定温度、固定体积和固定粒子数, 与外界大热源保持热平衡。如果图 17.5-1 中有热接触线的体系, 只要每个体系足够大, 在物理上就可使得热交换足够小, 以致于认为是完全可以忽略的。但是, 如果体系中仅有几个粒子, 就不可能有比体系本身小得可以被忽略的热交换了。所以说, 只要是一个宏观体系, 其热交换项就可全被略去。符合上述条件的系综称为正则系综。在系综中发现某体系处于量子态 $|i\rangle$, 具有能量 E_i 的几率为

$$\omega_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_i} \quad (17.5-20)$$

其中

$$\hat{H}|i\rangle = E_i|i\rangle \quad (17.5-21)$$

$$\beta = \frac{1}{K_B T} \quad (17.5-22)$$

K_B 为 Boltzmann 常数。 Z 为正则配分函数, 即

$$\begin{aligned} Z &= \sum e^{-\frac{E_i}{K_B T}} = \sum \langle n_1 n_2 \cdots | e^{-\frac{\hat{H}}{K_B T}} | n_1 n_2 \cdots \rangle \\ &= \text{tr } e^{-\frac{\hat{H}}{K_B T}} \end{aligned} \quad (17.5-23)$$

现在要导出统计算符 $\hat{\rho}$, 已知

$$\begin{aligned} \hat{\rho} &= \sum_i |i\rangle \omega_i \langle i| \\ &= \sum_i |i\rangle \frac{e^{-\beta E_i}}{Z} \langle i| \\ &= \frac{1}{Z} \sum_i |i\rangle e^{-\beta \hat{H}} \langle i| \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{Z} \sum_i e^{-\beta H} |i\rangle \langle i| \\
&= \frac{1}{Z} e^{-\beta H} \sum_i |i\rangle \langle i| \\
&= \frac{1}{Z} e^{-\beta H} \quad (17.5-24)
\end{aligned}$$

(2) 巨正则系综：体系的温度 T 固定不变，化学势 μ 固定不变，但体系内粒子数可变，与外界大体系可交换能量及粒子。实际上，巨正则系综是推广了的正则系综。例如，水与空气之间交换水分子(图 17.5-2)，这里水分子的个数是变化的。Gibbs 为了研究这种包含交换粒子的过程，把热力学公式推广为

$$dE = -PdV + \tau dS + \mu dM$$

其中 M 是粒子数， μ 是粒子的化学势。图 17.5-3 表示巨正则系综。在此系综中发现某体系处于量子态 $|i\rangle$ 的几率为

$$\omega_i = \frac{1}{Z_G} e^{-\frac{E_i^{(N)}}{k_B T} + \frac{\mu N}{k_B T}} \quad (17.5-25)$$

其中巨正则配分函数为

$$Z_G = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i^{(N)} e^{-\frac{E_i^{(N)}}{k_B T} + \frac{\mu N}{k_B T}} \quad (17.5-26)$$

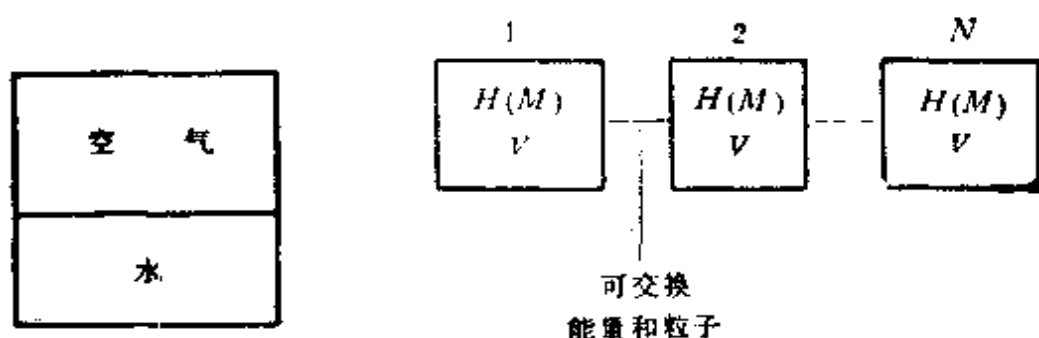


图 17.5-2

图 17.5-3

其中 N 为粒子数， $\sum_i^{(N)}$ 是固定 N 条件下对量子态求和。

与 (17.5-24) 式类似, 可得的巨正则系综的统计算符为

$$\hat{\rho}_G^{(N)} = \frac{1}{Z_G} e^{-\frac{\hat{H}}{K_B T} + \frac{\mu \hat{N}}{K_B T}} \quad (17.5-27)$$

(3) 当态 $|i\rangle$ 用粒子占据数表示描述, 并且是 Hamilton 算符 \hat{H} 和粒子数算符 \hat{N} 的本征矢, 即

$$\begin{aligned} \hat{H}|\{n\}\rangle &\equiv \hat{H}|n_1 n_2 \cdots\rangle = \sum_i \varepsilon_i n_i |n_1 n_2 \cdots\rangle \\ &= E_i |n_1 n_2 \cdots\rangle \equiv E_i |\{n\}\rangle \end{aligned} \quad (17.5-28)$$

其中 ε_i 和 n_i 分别为单粒子轨道 i 的能量和粒子数。

这样, ω_i 和 Z_G 可写为

$$\omega_i = \langle \{n\} | \frac{1}{Z_G} e^{-\frac{\hat{H}}{K_B T} + \frac{\mu \hat{N}}{K_B T}} | \{n\} \rangle \quad (17.5-29)$$

$$\begin{aligned} Z_G &= \sum_{\{n\}} \langle \{n\} | e^{-\frac{\hat{H}}{K_B T} + \frac{\mu \hat{N}}{K_B T}} | \{n\} \rangle \\ &= \sum_{\{n\}} e^{-\frac{1}{K_B T} \sum_i n_i (\varepsilon_i - \mu)} \end{aligned} \quad (17.5-30)$$

对于玻色子, $0 \leq n_i \leq \infty$, 则有

$$\begin{aligned} Z_G &= \sum_{n_1=0}^{\infty} \left(e^{-\frac{\varepsilon_1 - \mu}{K_B T}} \right)^{n_1} \sum_{n_2=0}^{\infty} \left(e^{-\frac{\varepsilon_2 - \mu}{K_B T}} \right)^{n_2} \cdots \\ &= \prod_i \frac{1}{1 - e^{-(\varepsilon_i - \mu)/K_B T}} \end{aligned} \quad (17.5-31)^b$$

对于费米子, $0 \leq n_i \leq 1$, 则有

$$Z_G = \sum_{n_1=0}^1 e^{-\frac{1}{K_B T} n_1 (\varepsilon_1 - \mu)} \sum_{n_2=0}^1 e^{-\frac{1}{K_B T} n_2 (\varepsilon_2 - \mu)} \cdots$$

$$\begin{aligned} 1) \sum_{n_i=0}^1 e^{-\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{K_B T}\right) n_i} &= 1 + e^{-\frac{\varepsilon_i - \mu}{K_B T}} + e^{-\frac{\varepsilon_i - \mu}{K_B T} \cdot 2} + \cdots \equiv 1 + x + x^2 + \cdots = \frac{1}{1-x} \\ &= \frac{1}{1 - e^{-\frac{\varepsilon_i - \mu}{K_B T}}} \end{aligned}$$

$$= \prod_i (1 + e^{-(\epsilon_i - \mu)/K_B T}) \quad (17.5-32)$$

将 (17.5-31) 和 (17.5-32) 式合并, 可写为

$$Z_G = \prod_i (1 \pm e^{-(\epsilon_i - \mu)/K_B T})^{\pm 1} \quad (17.5-33)$$

其中+号只适用于费米子, 而一号只适用于玻色子.

有了这个巨配分函数, 我们可以算出体系的平均总粒子数 $\overline{\langle \hat{N} \rangle}$ 和单粒子能级上平均粒子数 $\langle \hat{n}_i \rangle$.

体系的平均总粒子数为

$$\begin{aligned} \overline{\langle \hat{N} \rangle} &= \text{tr}(\hat{N} \hat{\rho}) \\ &= \frac{\text{tr}(\hat{N} e^{-\beta(H - \mu N)})}{Z_G} \\ &= \beta^{-1} \frac{\partial}{\partial \mu} \ln Z_G \quad [\text{由 (17.5-27) 式}] \\ &= \sum_i [e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} \pm 1]^{\pm 1} \quad [\text{由 (17.5-33) 式}] \quad (17.5-34) \end{aligned}$$

又知

$$\hat{N} = \sum_i \hat{n}_i \quad (17.5-35)$$

比较 (17.5-34) 和 (17.5-35) 式的右边, 可得

$$\langle \hat{n}_i \rangle = [e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} \pm 1]^{\pm 1} \quad (17.5-36)$$

§ 17.6 Wick 定理

在后面的 Green 函数中会碰到 n 个算符乘积的平均. 利用 Wick 定理, 可以将它化成若干小于 n 个算符乘积平均之和. 这给计算带来很大方便.

1. 算符的正规乘积, 编时乘积和收缩

(1) 正规乘积算符 \hat{N} , 是指将若干个算符 [其中有产生算符 (+) 和湮灭算符 (-)] 之积改变为全部产生算符在左边和全部湮灭算符在右边之积 (这里不论时间先后), 如

$$\hat{N}[\hat{\phi}^{(-)}(\tau_1)\hat{\phi}^{(+)}(\tau'_1)] = -\hat{\phi}^{(+)}(\tau'_1)\hat{\phi}^{(-)}(\tau_1) \quad (17.6-1)$$

其中一号是因为费米子算符的反对易性。

$$\begin{aligned} \hat{N}[\hat{\phi}_1^{(+)}(\tau_1, t_1)\hat{\phi}_2^{(-)}(\tau_2, t_2)\hat{\phi}_3^{(-)}(\tau_3, t_3)\hat{\phi}_4^{(+)}(\tau_4, t_4)] \\ = \hat{\phi}_1^{(+)}(\tau_1, t_1)\hat{\phi}_4^{(+)}(\tau_4, t_4)\hat{\phi}_2^{(-)}(\tau_2, t_2)\hat{\phi}_3^{(-)}(\tau_3, t_3) \end{aligned} \quad (17.6-2)$$

其中 $\hat{\phi}_4^{(+)}$ 经过二次对换, 故右边不改号。

$$\begin{aligned} \hat{N}[\hat{\phi}_1^{(-)}(\tau_1, t_1)\hat{\phi}_2^{(+)}(\tau_2, t_2)\hat{\phi}_3^{(+)}(\tau_3, t_3)\hat{\phi}_4^{(+)}(\tau_4, t_4)] \\ = -\hat{\phi}_2^{(+)}(\tau_2, t_2)\hat{\phi}_3^{(+)}(\tau_3, t_3)\hat{\phi}_4^{(+)}(\tau_4, t_4)\hat{\phi}_1^{(-)}(\tau_1, t_1) \end{aligned} \quad (17.6-3)$$

其中 $\hat{\phi}_1^{(-)}$ 经过三次对换, 故右边出现一号。

一般说来, 若有算符 $\hat{X}, \hat{Y}, \hat{Z}, \dots, \hat{U}, \hat{V}$ 等的乘积, 其中有的是产生算符, 有的是消灭算符, 则

$$\hat{N}[\hat{X}\hat{Y}\hat{Z}\dots\hat{U}\hat{V}] = (-1)^p \underbrace{[\hat{Y}\hat{U}\hat{V}]}_{\text{产生算符}} \dots \underbrace{[\hat{X}\hat{Z}]}_{\text{消灭算符}} \quad (17.6-4)$$

其中 p 是对于费米子算符对换的次数。至于玻色子体系, 不改号, 亦即取 $p = 0$ 。

(2) 编时乘积算符 \hat{T} , 是指将若干算符之积改变为按时间次序之积, 使时间最迟的在最左边, 依次下来, 使时间最早的在最右边(这里不论产生算符和湮灭算符的次序)。如

$$\hat{T}[\hat{\phi}_1^{(+)}(\tau_1, t_1)\hat{\phi}_2^{(-)}(\tau_2, t_2)] = -\hat{\phi}_2^{(-)}(\tau_2, t_2)\hat{\phi}_1^{(+)}(\tau_1, t_1) \quad (t_2 > t_1) \quad (17.6-5)$$

(3) 收缩任意两个算符 \hat{A} 和 \hat{B} 的收缩的记号为

$$\underline{\hat{A}\hat{B}} \text{ 或 } \hat{A}\hat{B} \cdot \text{ 或 } \hat{A}\hat{B}^{\circ} \text{ 或 } \widehat{\hat{A}\hat{B}} \quad (17.6-6)$$

收缩的定义为

$$\underline{\hat{A}\hat{B}} \equiv T[\hat{A}\hat{B}] - \hat{N}[\hat{A}\hat{B}] \quad (17.6-7)$$

这表示将编时乘积改变为正规乘积而引起的附加项, 即为收缩。收缩后不再是算符了, 可能是个数。由此定义可得到以下几点结论:

(a) 设两个算符 $\hat{A}(t')$ 和 $\hat{B}^{(-)}(t)$, 并且 $t' > t$, 只要 $\hat{B}^{(-)}(t)$ 是湮灭算符, 不论 $\hat{A}(t')$ 是湮灭算符或产生算符, 收缩结果为零, 即

$$\begin{aligned}\underline{\hat{A}(t')\hat{B}^{(-)}(t)} &= \hat{T}[\hat{A}(t')\hat{B}^{(-)}(t)] - \hat{N}[\hat{A}(t')\hat{B}^{(-)}(t)] \\ &= \hat{A}(t')\hat{B}^{(-)}(t) - \hat{A}(t')\hat{B}^{(-)}(t) = 0\end{aligned}\quad (17.6-8)$$

(b) 若 $\hat{A}^{(+)}(t')$ 和 $\hat{B}^{(+)}(t)$ 两个算符为产生算符, 并且 $t' > t$, 收缩也为零, 即

$$\begin{aligned}\underline{\hat{A}^{(+)}(t')\hat{B}^{(+)}(t)} &= \hat{T}[\hat{A}^{(+)}(t')\hat{B}^{(+)}(t)] - \hat{N}[\hat{A}^{(+)}(t')\hat{B}^{(+)}(t)] \\ &= \hat{A}^{(+)}(t')\hat{B}^{(+)}(t) - \hat{A}^{(+)}(t')\hat{B}^{(+)}(t) = 0\end{aligned}\quad (17.6-9)$$

(c) 由 (17.6-4) 和 (17.6-7) 两式可得

$$\underline{\hat{N}[\hat{X}\hat{Y}\hat{Z}\dots\hat{U}\hat{V}]} = (-1)^p \hat{N}[\hat{X}\hat{U}\hat{Y}\hat{Z}\dots\hat{V}]\quad (17.6-10)$$

(d) 由于收缩后不再是算符, 故可以从算符乘积中抽出不参加排列顺序的变化, 可得

$$\begin{aligned}\underline{\hat{N}(\hat{X}\hat{Y}\hat{Z}\dots\hat{U}\hat{V})} &= (-1)^p \hat{N}(\hat{X}\hat{U}\hat{Y}\hat{Z}\dots\hat{V}) \quad [\text{由 (17.6-10) 式}] \\ &= \underline{\hat{X}\hat{U}}(-1)^p(\hat{Y}\hat{Z}\dots\hat{V})\end{aligned}\quad (17.6-11)$$

(e) 由正规乘积和编时乘积的定义可得

$$\underline{\hat{U}\hat{V}} = \pm \underline{\hat{V}\hat{U}}\quad (17.6-12)$$

一号对应于费米子算符, 十号对应于玻色算符。

(f) 由正规乘积定义可知, 湮灭算符 $\hat{Z}^{(-)}$ 右乘 \hat{N} 乘积, 则可将 \hat{Z} 移入 \hat{N} 符号内, 即

$$\hat{N}(\hat{X}\hat{Y}\dots\hat{U}\hat{V})\hat{Z}^{(-)} = \hat{N}(\hat{X}\hat{Y}\dots\hat{U}\hat{V}\hat{Z}^{(-)})\quad (17.6-13)$$

同样, 产生算符 $\hat{Z}^{(+)}$ 左乘 \hat{N} 乘积, 可移入 \hat{N} 符号内, 即

$$\hat{Z}^{(+)}\hat{N}(\hat{X}\hat{Y}\dots\hat{U}\hat{V}) = \hat{N}(\hat{Z}^{(+)}\hat{X}\hat{Y}\dots\hat{U}\hat{V})\quad (17.6-14)$$

2. 引理

为了证明 Wick 定理, 我们先证明一个引理。设有正规乘积 $\hat{N}(\hat{X}\hat{Y}\dots\hat{U}\hat{V})$, 另有算符 \hat{Z} 的时间 t_z 比全部 $\hat{X}, \hat{Y}, \dots, \hat{U}, \hat{V}$ 的时间都早, 则

$$\hat{N}[\hat{X}\hat{Y}\dots\hat{U}\hat{V}]\hat{Z} = \hat{N}[\hat{X}\hat{Y}\dots\hat{U}\hat{V}\underline{\hat{Z}}]$$

$$\begin{aligned}
& + \hat{N}[\hat{X}\hat{Y}\dots\underline{\hat{U}\hat{V}\hat{Z}}] \\
& + \dots \\
& + \hat{N}[\hat{X}\hat{Y}\dots\underline{\hat{U}\hat{V}\hat{Z}}] \\
& + \hat{N}[\hat{X}\hat{Y}\dots\underline{\hat{U}\hat{V}\hat{Z}}] \\
& + \hat{N}[\hat{X}\hat{Y}\dots\underline{\hat{U}\hat{V}\hat{Z}}] \quad (17.6-15)
\end{aligned}$$

证明：当 $\hat{Z}^{(-)}$ 为湮灭算符时，由 (17.6-8) 式可知，上式除最后一项外皆为零，等式成立，故只需讨论 $\hat{Z}^{(+)}$ 的情况。

我们先证明在左边 $\hat{N}[\dots]$ 中都是湮灭算符的情况，即下式成立

$$\begin{aligned}
& \hat{N}[\hat{X}^{(-)}\hat{Y}^{(-)}\dots\hat{U}^{(-)}\hat{V}^{(-)}]\hat{Z}^{(+)} = \hat{N}[\hat{X}^{(-)}\hat{Y}^{(-)}\dots\hat{U}^{(-)}\hat{V}^{(-)}\hat{Z}^{(+)}] \\
& + \dots + \hat{N}[\hat{X}^{(-)}\hat{Y}^{(-)}\dots\hat{U}^{(-)}\hat{V}^{(-)}\hat{Z}^{(+)}] \quad (17.6-16)
\end{aligned}$$

我们用数学归纳法证明。设上式对于 n 个湮灭算符

$$\hat{X}^{(-)}\hat{Y}^{(-)}\dots\hat{U}^{(-)}\hat{V}^{(-)}$$

成立，现用另一个湮灭算符 $\hat{Q}^{(-)}(t_0 > t_z)$ 左乘 (17.6-16) 式两边，得

$$\begin{aligned}
\text{左边} &= \hat{Q}^{(-)}\hat{N}[\hat{X}^{(-)}\hat{Y}^{(-)}\dots\hat{U}^{(-)}\hat{V}^{(-)}]\hat{Z}^{(+)} \\
&= \hat{N}[\hat{Q}^{(-)}\hat{X}^{(-)}\hat{Y}^{(-)}\dots\hat{U}^{(-)}\hat{V}^{(-)}]\hat{Z}^{(+)} \quad (17.6-17)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\text{右边末项} &= \hat{Q}^{(-)}\hat{N}[\hat{X}^{(-)}\hat{Y}^{(-)}\dots\hat{U}^{(-)}\hat{V}^{(-)}\hat{Z}^{(+)}] \\
&= (-1)^p \hat{Q}^{(-)}\hat{N}[\hat{Z}^{(+)}\hat{X}^{(-)}\hat{Y}^{(-)}\dots\hat{U}^{(-)}\hat{V}^{(-)}] \\
&= (-1)^p \hat{N}[\hat{Q}^{(-)}\hat{Z}^{(+)}\hat{X}^{(-)}\hat{Y}^{(-)}\dots\hat{U}^{(-)}\hat{V}^{(-)}] \\
&= (-1)^p \hat{T}[\hat{Q}^{(-)}\hat{Z}^{(+)}]\hat{X}^{(-)}\hat{Y}^{(-)}\dots\hat{U}^{(-)}\hat{V}^{(-)} \\
&= (-1)^p (-\hat{N}[\hat{Z}^{(+)}\hat{Q}^{(-)}] + \hat{Q}^{(-)}\hat{Z}^{(+)})\hat{X}^{(-)}\hat{Y}^{(-)}\dots\hat{U}^{(-)}\hat{V}^{(-)} \\
&= (-1)^{2p} \hat{Q}^{(-)}\hat{X}^{(-)}\hat{Y}^{(-)}\dots\hat{U}^{(-)}\hat{V}^{(-)}\hat{Z}^{(+)} \\
&\quad + (-1)^{2p+1} \hat{N}[\hat{Q}^{(-)}\hat{X}^{(-)}\hat{Y}^{(-)}\dots\hat{U}^{(-)}\hat{V}^{(-)}\hat{Z}^{(+)}] \\
&= \hat{N}[\hat{Q}^{(-)}\hat{X}^{(-)}\hat{Y}^{(-)}\dots\hat{U}^{(-)}\hat{V}^{(-)}\hat{Z}^{(+)}] \\
&\quad + \hat{N}[\hat{Q}^{(-)}\hat{X}^{(-)}\hat{Y}^{(-)}\dots\hat{U}^{(-)}\hat{V}^{(-)}\hat{Z}^{(+)}] \quad (17.6-18)
\end{aligned}$$

对于 (17.6-16) 式的其它全部收缩项左乘的 $\hat{Q}^{(-)}$ 可移入 \hat{N} 符号内，再与上式加起来，就是 $(n+1)$ 个算符的 (17.6-16) 式。显然，

引理对于两个算符是正确的, 所以由数学归纳法已证明对于任意个算符也成立. 两个算符的情况是

$$\hat{Y}\hat{Z} = \hat{T}(\hat{Y}\hat{Z}) = \underline{\hat{Y}\hat{Z}} + \hat{N}(\hat{Y}\hat{Z})$$

其实这就是收缩的定义 [(17.6-7) 式].

最后, 讨论 $\hat{X}, \hat{Y}, \dots, \hat{U}, \hat{V}$ 中有湮灭算符的情况, 也有产生算符的情况. 我们已经证明 $\hat{X}^{(-)}, \dots, \hat{V}^{(-)}$ 全部是湮灭算符时 (17.6-16) 式成立. 用产生算符 $\hat{Q}^{(+)} (t_0 > t_z)$ 左乘 (17.6-16) 式两边, 得

$$\begin{aligned} \text{左边} &= \hat{Q}^{(+)} \hat{N}[\hat{X}^{(-)} \hat{Y}^{(-)} \dots \hat{U}^{(-)} \hat{V}^{(-)} | \hat{Z}^{(+)}] \\ &= \hat{N}[\hat{Q}^{(+)} \hat{X}^{(-)} \hat{Y}^{(-)} \dots \hat{U}^{(-)} \hat{V}^{(-)}] \hat{Z}^{(+)} \quad [\text{由 (17.6-14) 式}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{右边} &= \hat{N}[\hat{Q}^{(+)} \hat{X}^{(-)} \hat{Y}^{(-)} \dots \hat{U}^{(-)} \hat{V}^{(-)} \hat{Z}^{(+)}] \\ &\quad + \hat{N}[\hat{Q}^{(+)} \hat{X}^{(-)} \hat{Y}^{(-)} \dots \hat{U}^{(-)} \hat{V}^{(-)} \hat{Z}^{(+)}] \\ &\quad \vdots \end{aligned}$$

$$+ \hat{N}[\hat{Q}^{(+)} \hat{X}^{(-)} \hat{Y}^{(-)} \dots \hat{U}^{(-)} \hat{V}^{(-)} \hat{Z}^{(+)}]$$

$$+ \hat{N}[\hat{Q}^{(+)} \hat{X}^{(-)} \hat{Y}^{(-)} \dots \hat{U}^{(-)} \hat{V}^{(-)} \hat{Z}^{(+)}]$$

$$+ \text{等于零的含 } \hat{Q}^{(+)} \text{ 和 } \hat{Z}^{(+)} \text{ 的收缩项} \quad (17.6-19)$$

这样, 就证明了既有产生算符, 又有湮灭算符情况的引理.

3. Wick 定理

Wick 定理由下式表示

$$\begin{aligned} T[\hat{X}\hat{Y}\hat{Z}\dots\hat{U}\hat{V}\hat{W}] &= \hat{N}[\hat{X}\hat{Y}\hat{Z}\dots\hat{U}\hat{V}\hat{W}] \\ &\quad + \hat{N}[\hat{X}\hat{Y}\hat{Z}\dots\hat{U}\hat{V}\hat{W}] + \dots + \hat{N}[\hat{X}\hat{Y}\hat{Z}\dots\hat{U}\hat{V}\hat{W}] \\ &\quad + \dots + \hat{N}[\hat{X}\hat{Y}\hat{Z}\dots\hat{U}\hat{V}\hat{W}] + \hat{N}[\hat{X}\hat{Y}\hat{Z}\dots\hat{U}\hat{V}\hat{W}] \\ &\quad + \hat{N}[\hat{X}\hat{Y}\hat{Z}\dots\hat{U}\hat{V}\hat{W}] + \dots + \hat{N}[\hat{X}\hat{Y}\hat{Z}\dots\hat{U}\hat{V}\hat{W}] \\ &\quad + \text{包括一切可能的收缩} \end{aligned} \quad (17.6-20)$$

此式表示编时乘积可化为未收缩的 \hat{N} 乘积以及包含各种收缩的

\hat{N} 乘积之和。各种收缩是指 $\hat{X}, \hat{Y}, \dots, \hat{V}, \hat{W}$ 内各种可能的一对收缩, 二对收缩, 三对收缩, \dots , 直至穷尽各种可能收缩为止。

仍用数学归纳法证明。对于两个算符, Wick 定理显然成立, 这就是收缩定义

$$\hat{T}(\hat{U}\hat{V}) = \hat{N}(\hat{U}\hat{V}) + \hat{U}\hat{V} \quad (17.6-21)$$

设 Wick 定理对 n 个算符成立, 然后用时间早于任何其它算符的算符 \hat{Q} 右乘 (17.6-20) 式两边, 得

$$\begin{aligned} \text{左边} &= \hat{T}[\hat{X}\hat{Y}\hat{Z}\dots\hat{U}\hat{V}\hat{W}]\hat{Q} \\ &= \hat{T}[\hat{X}\hat{Y}\hat{Z}\dots\hat{U}\hat{V}\hat{W}\hat{Q}] \end{aligned}$$

右边 = \hat{Q} 右乘每一项 \hat{N} 乘积, 这就可以对每一项利用引理

这样, 右边除了原有全部项 (\hat{Q} 移入 \hat{N} 内) 外, 尚有一切可能的含 \hat{Q} 算符分别与其它各算符的收缩的 \hat{N} 乘积。这样, 包括原有全部项及含有 \hat{Q} 的收缩项之和恰好就是 $(n+1)$ 个算符的 Wick 定理结果。要注意的是已经收缩过的算符只是数, 因而不参与 \hat{Q} 的收缩。

顺便提一句, 上面的证明是假定了算符 \hat{Q} 的时间比 $\hat{X}\dots\hat{W}$ 的都早。如果不是这样, 那么可将 \hat{Q} 与其它算符对换若干次而处于适当位置。这种对换次数在等式 (17.6-20) 两边各项是一样的, 所以由此引起的正负号都相同, 可以消去, 定理仍然成立。

参 考 文 献

- [1] 曾谨言,《量子力学》,科学出版社,1981.
- [2] Л. Л. 朗道, E. M. 栗弗席茨著, 严肃译,《量子力学》,人民教育出版社,1982.
- [3] D. S. 萨克森著, 苏耀中、叶安祚译,《初等量子力学》,高等教育出版社,1985.
- [4] A. L. 费特、J. D. 瓦立克著, 陈俊文、孙景李、梁昆淼译,《多粒子系统的量子理论》,科学出版社,1984.
- [5] 蔡建华等,《量子统计的格林函数理论》,科学出版社,1982.
- [6] R. Paul, "Field Theoretical Methods in Chemical Physics", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York, 1982.
- [7] Attila Szabo, Neil S. Ostlund, "Modern Quantum Chemistry", Macmillan Publishing Co., New York, 1982.
- [8] Stanley Raimis, "Many-Electron Theory", North-Holland Publishing Company, Amsterdam-London, 1972.

第十八章 Green 函数的方法原理

§ 18.1 Green 函数

为了思路清楚,本章只介绍 Green 函数的数学性质。至于与物理和化学的联系将在下一章中讨论。

1. 定义

定义: Green 函数为 $\hat{T}[\hat{\phi}_{\text{He}}(\tau u)\hat{\phi}_{\text{He}}^\dagger(\tau' u')]$, 对统计系综的平均,即¹⁾

$$G(\tau u, \tau' u') \equiv -\langle \hat{T}[\hat{\phi}_{\text{He}}(\tau u)\hat{\phi}_{\text{He}}^\dagger(\tau' u')] \rangle \\ = -\text{tr} \frac{e^{-\beta \hat{K}}}{Z} \hat{T}\hat{\phi}_{\text{He}}(\tau u)\hat{\phi}_{\text{He}}^\dagger(\tau' u') \quad (18.1-1)$$

其中 Hamilton 量

$$\hat{K} = \hat{H}_0 - \mu \hat{N} + \hat{H}' = \hat{K}_0 + \hat{K}' \quad (\hat{K}_0 = \hat{H}_0 - \mu \hat{N}, \hat{K}' = \hat{H}')$$

场算符

$$\hat{\phi}_{\text{He}}(\tau u) = e^{\frac{\mathbf{K}u}{\hbar}} \hat{\phi}(\tau) e^{-\frac{\mathbf{K}u}{\hbar}}$$

τ 是空间坐标, $u = i\tau$, Z 是体系的配分函数。

对于 (18.1-1) 式,有

$$G(\tau u, \tau' u') = -\langle \hat{T}\hat{\phi}_{\text{He}}(\tau u)\hat{\phi}_{\text{He}}^\dagger(\tau' u') \rangle \\ = \langle \hat{\phi}_{\text{He}}(\tau u)\hat{\phi}_{\text{He}}^\dagger(\tau' u') \rangle \quad (\text{如果 } u > u') \\ = \mp \langle \hat{\phi}_{\text{He}}^\dagger(\tau u)\hat{\phi}_{\text{He}}(\tau u) \rangle \quad (\text{如果 } u < u') \quad (18.1-2)$$

其中第三个等号右边一号只适用于玻色子算符; +号只适用于费米子算符。

1) 这个定义是日本松原武生 (T. Matsubara) 于 1955 年提出的,故也称为松原函数。

上式也可以表示成阶跃函数形式

$$G(\tau u, \tau' u') = -\langle \hat{\phi}_{He}(\tau u) \hat{\phi}_{He}^\dagger(\tau' u') \theta(u - u') \pm \hat{\phi}_{He}^\dagger(\tau' u') \hat{\phi}_{He}(\tau u) \theta(u' - u) \rangle \quad (18.1-3)$$

$$\theta(x) = \begin{cases} 1, & x > 0 \\ 0, & x < 0 \end{cases} \quad (18.1-4)$$

2. Green 函数 G 的运动方程

将 (18.1-3) 式两边对 u 作微商, 得

$$\begin{aligned} \frac{\partial G(\tau u, \tau' u')}{\partial u} &= -\left\langle \frac{\partial \theta(u - u')}{\partial u} \hat{\phi}_{He}(\tau u) \hat{\phi}_{He}^\dagger(\tau' u') \right. \\ &\quad \left. \pm \frac{\partial \theta(u' - u)}{\partial u} \hat{\phi}_{He}^\dagger(\tau' u') \hat{\phi}_{He}(\tau u) \right\rangle \\ &= -\left\langle \theta(u - u') \frac{\partial \hat{\phi}_{He}(\tau u)}{\partial u} \hat{\phi}_{He}^\dagger(\tau' u') \right. \\ &\quad \left. \pm \theta(u' - u) \hat{\phi}_{He}^\dagger(\tau' u') \frac{\partial \hat{\phi}_{He}(\tau u)}{\partial u} \right\rangle \\ &= -\delta(u - u') \langle \hat{\phi}_{He}(\tau u) \hat{\phi}_{He}^\dagger(\tau' u') \pm \hat{\phi}_{He}^\dagger(\tau' u') \hat{\phi}_{He}(\tau u) \rangle \\ &= -\left\langle \hat{T} \frac{\partial \hat{\phi}_{He}(\tau u)}{\partial u} \hat{\phi}_{He}^\dagger(\tau' u') \right\rangle \end{aligned} \quad (18.1-5)$$

式中 δ 函数是来自对阶跃函数 θ 的微商, 再看上式中的

$$\begin{aligned} &\langle \hat{\phi}_{He}(\tau u) \hat{\phi}_{He}^\dagger(\tau' u') \pm \hat{\phi}_{He}^\dagger(\tau' u') \hat{\phi}_{He}(\tau u) \rangle \\ &= \langle e^{\frac{\mathbf{K}u}{\hbar}} \hat{\phi}(\tau) e^{-\frac{\mathbf{K}u}{\hbar}} e^{\frac{\mathbf{K}u'}{\hbar}} \hat{\phi}^\dagger(\tau') e^{-\frac{\mathbf{K}u'}{\hbar}} \\ &\quad \pm e^{\frac{\mathbf{K}u'}{\hbar}} \hat{\phi}^\dagger(\tau') e^{-\frac{\mathbf{K}u'}{\hbar}} e^{\frac{\mathbf{K}u}{\hbar}} \hat{\phi}(\tau) e^{-\frac{\mathbf{K}u}{\hbar}} \rangle \\ &= \langle e^{\frac{\mathbf{K}u}{\hbar}} \{ \hat{\phi}(\tau) \hat{\phi}^\dagger(\tau') \pm \hat{\phi}^\dagger(\tau') \hat{\phi}(\tau) \} e^{-\frac{\mathbf{K}u}{\hbar}} \rangle \\ &= \delta(\tau - \tau') \langle e^{\frac{\mathbf{K}u}{\hbar}} e^{-\frac{\mathbf{K}u}{\hbar}} \rangle \\ &= \delta(\tau - \tau') \end{aligned} \quad (18.1-6)$$

其中第三个等号的成立是利用了场算符对易关系。将此式代入 (18.1-5) 式, 得到的 Green 函数的运动方程为

$$\begin{aligned} & \hbar \frac{\partial G(\tau u, \tau' u')}{\partial u} + \hbar \langle T\{[\hat{K}, \phi_{He}(\tau u)]_-, \phi_{He}^\dagger(\tau' u')\} \rangle \\ & = -\hbar \delta(\tau - \tau') \delta(u - u') \end{aligned} \quad (18.1-7)$$

其中

$$[\hat{K}, \phi_{He}(\tau u)]_- = \hbar \frac{\partial \phi_{He}(\tau u)}{\partial u} \quad (18.1-8)$$

只要将 $\hat{\phi}_{He}(\tau u) e^{\frac{\mathbf{K}u}{\hbar}} \hat{\phi}(\tau) e^{-\frac{\mathbf{K}u}{\hbar}}$ 两边对 u 微商, 即可证明上式.

§ 18.2 微扰展开

1. 展开式

精确的 Green 函数实际上是无法求得的, 只能求得近似式. 为此, 我们要将前述的 Green 函数转换到相互作用表象中去, 利用散射矩阵算符 \hat{S} 就可以作微扰展开, 然后取其重要项作为近似表示.

由 (17.4-33) 式可知

$$S(u, u_0) = e^{\frac{\mathbf{K}u}{\hbar}} e^{-\frac{\mathbf{K}(u-u_0)}{\hbar}} e^{-\frac{\mathbf{K}u_0}{\hbar}} \quad (18.2-1)$$

取 $u_0 = 0$, $u \rightarrow \beta\hbar$, 则上式为

$$\hat{S}(\beta\hbar, 0) = e^{\beta\mathbf{K}} e^{-\beta\mathbf{K}} \quad (18.2-2)$$

即得

$$\begin{aligned} e^{-\beta\mathbf{K}} &= e^{-\beta\mathbf{K}} \hat{S}(\beta\hbar, 0) \\ &= e^{-\beta\mathbf{K}} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{-1}{\hbar}\right)^n \frac{1}{n!} \\ &\quad \times \int_0^{\beta\hbar} \cdots \int_0^{\beta\hbar} du_1 du_2 \cdots du_n \hat{T}[\hat{K}(u_1) \cdots \hat{K}(u_n)] \end{aligned} \quad (18.2-3)$$

将这些式子代入 (18.1-1) 式, 得

$$\begin{aligned} ZG(\tau u, \tau' u') &= -\text{tr} e^{-\beta\mathbf{K}} \hat{T} \left[e^{\frac{\mathbf{K}u}{\hbar}} \hat{\phi}(\tau) e^{-\frac{\mathbf{K}u}{\hbar}} e^{\frac{\mathbf{K}u'}{\hbar}} \hat{\phi}(\tau') e^{-\frac{\mathbf{K}u'}{\hbar}} \right] \\ &= -\text{tr} e^{-\beta\mathbf{K}} \hat{S}(\beta\hbar, 0) \hat{T} [S(0, u) e^{\frac{\mathbf{K}u}{\hbar}} \hat{\phi}(\tau) e^{-\frac{\mathbf{K}u}{\hbar}} \hat{S}(u, 0)] \end{aligned}$$

$$\cdot S(0, u') e^{\frac{\mathbf{K}_0 u'}{\hbar}} \hat{\phi}^\dagger(\tau') e^{-\frac{\mathbf{K}_0 u'}{\hbar}} S(u, 0)] \quad (18.2-4)$$

利用

$$\hat{\phi}_1(\tau u) = e^{\frac{\mathbf{K}_0 u}{\hbar}} \phi(\tau) e^{-\frac{\mathbf{K}_0 u}{\hbar}}$$

和 \hat{S} 的群论性质

$$\hat{S}(\beta\hbar, 0) = \hat{S}(\beta\hbar, 0) \hat{S}(0, u) \hat{S}(u, 0) \hat{S}(0, u') \hat{S}(u', 0)$$

以及编时算符 \hat{T} 的功能, (18.2-4) 式可改写为

$$\begin{aligned} ZG(\tau u, \tau' u') &= -\text{tr} e^{-\beta \mathbf{K}_0} \hat{T} [\hat{S}(\beta\hbar, 0) \hat{S}(0, u) \hat{S}(u, 0) \hat{S}(0, u') \\ &\quad \times \hat{S}(u', 0) \hat{\phi}_1(\tau u) \hat{\phi}_1^\dagger(\tau' u')] \\ &= -\text{tr} e^{-\beta \mathbf{K}_0} \hat{T} [\hat{S}(\beta\hbar, 0) \hat{\phi}_1(\tau u) \hat{\phi}_1^\dagger(\tau' u')] \quad (18.2-5) \end{aligned}$$

配分函数

$$Z = \text{tr} e^{-\beta \mathbf{K}} = \text{tr} e^{-\beta \mathbf{K}_0} \hat{S}(\beta\hbar, 0) \quad [\text{由}(18.2-3)\text{式}]$$

因而 Green 函数的微扰展开式为

$$G(\tau u, \tau' u') = - \frac{\text{tr} e^{-\beta \mathbf{K}_0} \hat{T} [\hat{S}(\beta\hbar, 0) \hat{\phi}_1(\tau u) \hat{\phi}_1^\dagger(\tau' u')]}{\text{tr} e^{-\beta \mathbf{K}_0} \hat{S}(\beta\hbar, 0)} \quad (18.2-6)$$

将 \hat{S} 的具体细节代入上式, 得

$$\begin{aligned} G(\tau u, \tau' u') &= - \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{-1}{\hbar} \right)^n \frac{1}{n!} \int_0^{\beta\hbar} du_1 du_2 \cdots du_n \\ &\quad \times \langle \hat{T} \hat{K}'_1(u_1) \cdots \hat{K}'_n(u_n) \hat{\phi}_1(\tau u) \hat{\phi}_1^\dagger(\tau' u') \rangle / \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{-1}{\hbar} \right)^n \frac{1}{n!} \int_0^{\beta\hbar} du_1 du_2 \cdots du_n \langle \hat{T} \hat{K}_1(u_1) \cdots \hat{K}_n(u_n) \rangle \end{aligned} \quad (18.2-7)$$

其中 $\langle \cdots \rangle$ 表示如下的平均

$$\langle \hat{A} \hat{B} \rangle = \frac{\text{tr} e^{-\beta \mathbf{K}_0} \hat{A} \hat{B}}{Z_0} \quad (18.2-8)$$

$$\hat{K}'_i(u) = \int d\tau_1 d\tau_2 F(\tau_1, \tau_2) \hat{\phi}_1^\dagger(\tau_1 u) \hat{\phi}_1(\tau_2 u) \quad (18.2-9)$$

其中 $F(\tau_1, \tau_2)$ 是 τ_1 和 τ_2 的势能函数, 下面讨论 (18.2-7) 式的前

面几项。

2. Green 函数展开的前几项

为了方便讨论, 将 π 前的负号暂时去掉。另外, 先只考虑 (18.2-7) 式的分子, 以后将会看到分母会被消去。

(1) 第零项

$$T_0 = \langle \hat{T} \phi_i(\tau u) \phi_i^\dagger(\tau' u') \rangle \quad (18.2-10)$$

(2) 第一项

$$T_1 = \left(\frac{-1}{\hbar} \right) \frac{1}{I_1} \int_0^{\beta \hbar} du_1 d\tau_1 d\tau_2 F(\tau_1, \tau_2) \\ \times \langle \hat{T} \phi_i^\dagger(\tau_1 u_1) \phi_i(\tau_2 u_1) \phi_i(\tau u) \phi_i^\dagger(\tau' u') \rangle \quad (18.2-11)$$

为了处理上式中的 $\langle \dots \rangle$, 就要讨论一下编时算符乘积对基态的平均。由定义可知, 两个算符的正规乘积对于基态的平均为零 (如有 Bose 凝结时另作处理)。因而有

$$\hat{X}\hat{Y} = \langle \hat{T}[\hat{X}\hat{Y}] \rangle \quad (18.2-12)$$

再考虑到收缩结果或是零或是非零数, 可知 \hat{X} 和 \hat{Y} 中一定是一个为 $\hat{\phi}_i$, 另一个为 $\hat{\phi}_i^\dagger$, 于是有

$$\langle \hat{T}[\hat{X}\hat{Y}\hat{Z}\hat{S}\dots\hat{U}\hat{V}\hat{W}] \rangle \\ = \langle \hat{T}[\hat{X}\hat{Y}] \rangle \langle \hat{T}[\hat{X}\hat{Z}] \rangle \dots \langle \hat{T}[\hat{V}\hat{W}] \rangle \\ \pm \langle \hat{T}[\hat{X}\hat{Z}] \rangle \langle \hat{T}[\hat{Y}\hat{S}] \rangle \dots \langle \hat{T}[\hat{V}\hat{W}] \rangle \\ \pm \dots \quad (18.2-13)$$

此式表明若干个相互作用表象中的编时算符乘积对基态的平均等于各种可能的成对编时算符乘积对基态的平均值积之和。各项前的正负号决定于费米子算符对换总次数的奇偶性, 奇数取一号, 偶数取十号。玻色子算符都取十号。

利用上述结果, 作统计平均¹⁾, 则 (18.2-11) 式中的

$$\langle \hat{T} \phi_i^\dagger(\tau_1 u_1) \phi_i(\tau_2 u_1) \phi_i(\tau u) \phi_i^\dagger(\tau' u') \rangle$$

1) 松原证明了 (18.2-13) 式, 也能用于松原函数。

$$\begin{aligned}
&= \langle \hat{T} \phi_1(\tau_2 u_2) \phi_1(\tau u) \phi_1^\dagger(\tau_1 u_1) \phi_1^\dagger(\tau' u') \rangle \\
&= \langle \hat{T} \phi_1(\tau_2 u_1) \phi_1^\dagger(\tau_1 u_1) \rangle \langle \hat{T} \phi_1(\tau u) \phi_1^\dagger(\tau' u') \rangle \\
&\quad + \langle \hat{T} \phi_1(\tau_2 u_1) \phi_1^\dagger(\tau' u') \rangle \langle \hat{T} \phi_1(\tau u) \phi_1^\dagger(\tau_1 u_1) \rangle
\end{aligned}
\tag{18.2-14}$$

可以看到,此式第一项的两个因子 $\langle \dots \rangle$ 彼此无关, $F(\tau_1, \tau_2)$ 只与第一个因子有作用。而第二项的两个因子 $\langle \dots \rangle$ 却相互关联不能分离,因变量 u_1 在两个因子中都有。并且 $F(\tau_1, \tau_2)$ 对两个因子都有作用。所以,我们称这种项为相连项 (connected 或 linked term), 并记为

$$\begin{aligned}
&\langle \hat{T} \phi_1(\tau_2 u_1) \phi_1(\tau u) \phi_1^\dagger(\tau_1 u_1) \phi_1^\dagger(\tau' u') \rangle_{\text{con}} \\
&= \langle \hat{T} \phi_1(\tau_2 u_1) \phi_1^\dagger(\tau' u') \rangle \langle \hat{T} \phi_1(\tau u) \phi_1^\dagger(\tau_1 u_1) \rangle
\end{aligned}
\tag{18.2-15}$$

将 (18.2-9), (18.2-14) 和 (18.2-15) 三式代入 (18.2-11) 式,得

$$\begin{aligned}
T_1 &= \langle \hat{T} \phi_1(\tau u) \phi_1^\dagger(\tau' u') \rangle \left(\frac{-1}{\hbar} \right) \frac{1}{1!} \int_0^{\beta \hbar} du_1 \langle \hat{T} \hat{K}'_1(u_1) \rangle \\
&\quad + \left(\frac{-1}{\hbar} \right) \left(\frac{1}{1!} \right) \int_0^{\beta \hbar} du_1 \langle \hat{T} \hat{K}'_1(u_1) \phi_1(\tau u) \phi_1^\dagger(\tau' u') \rangle_{\text{con}}
\end{aligned}
\tag{18.2-16}$$

(3) 第二项

$$T_2 = \left(\frac{-1}{\hbar} \right)^2 \frac{1}{2!} \int_0^{\beta \hbar} du_1 du_2 \langle \hat{T} \hat{K}'_1(u_1) \hat{K}'_1(u_2) \phi_1(\tau u) \phi_1^\dagger(\tau' u') \rangle
\tag{18.2-17}$$

先处理上式中的 $\langle \dots \rangle$ 。考虑到 (18.2-9) 式和 Wick 定理,得

$$\begin{aligned}
&\langle \hat{T} \hat{K}'_1(u_1) \hat{K}'_1(u_2) \phi_1(\tau u) \phi_1^\dagger(\tau' u') \rangle \\
&= \langle \hat{T} \phi_1(\tau u) \phi_1^\dagger(\tau' u') \rangle \langle \hat{T} \hat{K}'_1(u_1) \hat{K}'_1(u_2) \rangle \\
&\quad + \langle \hat{T} \hat{K}'_1(u_1) \phi_1(\tau u) \phi_1^\dagger(\tau' u') \rangle_{\text{con}} \langle \hat{T} \hat{K}'_1(u_2) \rangle \\
&\quad + \langle \hat{T} \hat{K}'_1(u_2) \phi_1(\tau u) \phi_1^\dagger(\tau' u') \rangle_{\text{con}} \langle \hat{T} \hat{K}'_1(u_1) \rangle \\
&\quad + \langle \hat{T} \hat{K}'_1(u_1) \hat{K}'_1(u_2) \phi_1(\tau u) \phi_1^\dagger(\tau' u') \rangle_{\text{con}}
\end{aligned}
\tag{18.2-18}$$

于是

$$T_2 = \langle \hat{T} \phi_1(\tau u) \phi_1^\dagger(\tau' u') \rangle \left(\frac{-1}{\hbar} \right)^2 \frac{1}{2!} \int_0^{\beta \hbar} du_1 du_2 \langle \hat{T} \hat{K}'_1(u_1) \hat{K}'_1(u_2) \rangle$$

$$\begin{aligned}
& + \left(\frac{-1}{\hbar}\right)^2 \frac{1}{2!} \int_0^{\beta\hbar} du_1 \langle \hat{T} \hat{K}_1'(u_1) \phi_1(\tau u) \hat{\phi}_1^\dagger(\tau' u') \rangle_{\text{con}} \\
& \times \int_0^{\beta\hbar} du_2 \langle \hat{T} \hat{K}_1'(u_2) \rangle + \left(\frac{-1}{\hbar}\right)^2 \frac{1}{2!} \\
& \times \int_0^{\beta\hbar} du_2 \langle \hat{T} \hat{K}_1'(u_2) \phi_1(\tau u) \hat{\phi}_1^\dagger(\tau' u') \rangle_{\text{con}} \int_0^{\beta\hbar} du_1 \langle \hat{T} \hat{K}_1'(u_1) \rangle \\
& + \left(\frac{-1}{\hbar}\right)^2 \frac{1}{2!} \int_0^{\beta\hbar} du_1 du_2 \langle \hat{T} \hat{K}_1'(u_1) \hat{K}_1'(u_2) \phi_1(\tau u) \hat{\phi}_1^\dagger(\tau' u') \rangle_{\text{con}} \\
& - \langle \hat{T} \phi_1(\tau u) \hat{\phi}_1^\dagger(\tau' u') \rangle \left(\frac{-1}{\hbar}\right)^2 \frac{1}{2!} \int_0^{\beta\hbar} du_1 du_2 \langle \hat{T} \hat{K}_1'(u_1) \hat{K}_1'(u_2) \rangle \\
& + \frac{2!}{1!1!} \frac{1}{2!} \left(\frac{-1}{\hbar}\right) \int_0^{\beta\hbar} du_1 \langle \hat{T} \hat{K}_1'(u_1) \phi_1(\tau u) \hat{\phi}_1^\dagger(\tau' u') \rangle_{\text{con}} \\
& \times \left(\frac{-1}{\hbar}\right) \int_0^{\beta\hbar} du_1 \langle \hat{T} \hat{K}_1'(u_1) \rangle + \left(\frac{-1}{\hbar}\right)^2 \frac{1}{2!} \\
& \times \int_0^{\beta\hbar} du_1 du_2 \langle \hat{T} \hat{K}_1'(u_1) \hat{K}_1'(u_2) \phi_1(\tau u) \hat{\phi}_1^\dagger(\tau' u') \rangle_{\text{con}}
\end{aligned} \tag{18.2-19}$$

其中第二个等号的成立是因为其左边中间二项只是积分变量不同而积分结果是一样的,故可合并。

将 T_0 , T_1 和 T_2 三项加起来,得

$$T_0 + T_1 + T_2$$

$$\begin{aligned}
& = \langle \hat{T} \phi_1(\tau u) \hat{\phi}_1^\dagger(\tau' u') \rangle \left[1 + \left(\frac{-1}{\hbar}\right) \frac{1}{1!} \int_0^{\beta\hbar} du_1 \langle \hat{T} \hat{K}_1'(u_1) \rangle \right. \\
& \quad + \left(\frac{-1}{\hbar}\right)^2 \frac{1}{2!} \int_0^{\beta\hbar} du_1 du_2 \langle \hat{T} \hat{K}_1'(u_1) \hat{K}_1'(u_2) \rangle \Big] \\
& \quad + \left(\frac{-1}{\hbar}\right) \frac{1}{1!} \int_0^{\beta\hbar} du_1 \langle \hat{T} \hat{K}_1'(u_1) \phi_1(\tau u) \hat{\phi}_1^\dagger(\tau' u') \rangle_{\text{con}} \\
& \quad \times \left[1 + \left(\frac{-1}{\hbar}\right) \int_0^{\beta\hbar} du_1 \langle \hat{T} \hat{K}_1'(u_1) \rangle \right] \\
& \quad + \left(\frac{-1}{\hbar}\right)^2 \frac{1}{2!} \int_0^{\beta\hbar} du_1 du_2 \langle \hat{T} \hat{K}_1'(u_1) \hat{K}_1'(u_2) \phi_1(\tau u) \hat{\phi}_1^\dagger(\tau' u') \rangle_{\text{con}}
\end{aligned} \tag{18.2-20}$$

注意到此式中的 $[\cdots]$ 的内容就是(18.2-7)式分母的前几项。当级数无限增加,即 $n \rightarrow \infty$ 时, $T_0 + T_1 + T_2 + \cdots$ 就会出现与分母相同的因子,因而可以消去,所以(18.2-7)式就可写为

$$G(\tau u, \tau' u') = - \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{-1}{\hbar} \right)^n \frac{1}{n!} \int_0^{\beta \hbar} du_1 du_2 \cdots du_n \\ \times \langle \hat{T} \hat{K}'_1(u_1) \cdots \hat{K}'_1(u_n) \hat{\phi}_1(\tau u) \hat{\phi}_1^\dagger(\tau' u') \rangle_{\text{con}} \quad (18.2-21)$$

这个表达式要比(18.2-7)式简单得多。因为不必去计算(18.2-7)式中的分母,只需计算相连项。这就是连接簇定理(linked cluster theorem)。但如何确定相连项? Feynman 提出的一种图形方法有助于解决这个问题。

§ 18.3 图形方法(用坐标-时间表示)

1. 图形表示

(1) 先将 Green 函数中的 $\hat{K}'_1(u)$ 改变形式。在 Schrödinger 表象中

$$\hat{K}' = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\lambda_1, \lambda_2 \\ \lambda_1, \lambda_2}} V_{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_2, \lambda_1} \hat{C}_{\lambda_1}^\dagger \hat{C}_{\lambda_2}^\dagger \hat{C}_{\lambda_2} \hat{C}_{\lambda_1} \quad (18.3-1)$$

由 § 17.3-2 可知

$$V_{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_2, \lambda_1} = \int d\tau d\tau' \phi_{\lambda_1}^*(\tau) \phi_{\lambda_1}^*(\tau') V(\tau, \tau') \phi_{\lambda_2}(\tau') \phi_{\lambda_2}(\tau) \quad (18.3-2)$$

将此式代入(18.3-1)式,得

$$\hat{K}' = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\lambda_1, \lambda_2 \\ \lambda_1, \lambda_2}} \int d\tau d\tau' \phi_{\lambda_1}^*(\tau) \phi_{\lambda_1}^*(\tau') V(\tau, \tau') \phi_{\lambda_2}(\tau') \phi_{\lambda_2}(\tau) \\ \times \hat{C}_{\lambda_1}^\dagger \hat{C}_{\lambda_2}^\dagger \hat{C}_{\lambda_2} \hat{C}_{\lambda_1} \quad (18.3-3)$$

$$= \frac{1}{2} \int d\tau d\tau' V(\tau, \tau') \hat{\phi}^\dagger(\tau) \hat{\phi}^\dagger(\tau') \hat{\phi}(\tau') \hat{\phi}(\tau) \quad (18.3-4)$$

变换到相互作用表象,上式可写为

$$\hat{K}'_1(u) = \frac{1}{2} \int_0^{\beta \hbar} d\tau_1 d\tau_2 du_2 V_0(\tau_1 u_1, \tau_2 u_2) \hat{\phi}_1^\dagger(\tau_1 u_1) \hat{\phi}_1^\dagger(\tau_2 u_2)$$

$$\times \hat{\phi}_1(\tau_2 u_2) \hat{\phi}_1(\tau_1 u_1) \quad (18.3-5)$$

其中

$$V_0(\tau_1 u_1, \tau_2 u_2) = V(\tau_1, \tau_2) \delta(u_1 - u_2) \quad (18.3-6)$$

(2) 图形表示。Feynman 提出将 Green 函数表示成图形；反过来，也可由图形写出表达式。

零级 Green 函数

$$\begin{aligned} G_0(\tau u, \tau' u') &= -T_0 = -\langle \hat{T} \hat{\phi}_1(\tau u) \hat{\phi}_1^\dagger(\tau' u') \rangle \\ &= -\text{tr} \frac{e^{-\beta \hat{K}_0}}{Z_0} \hat{T} \hat{\phi}_1(\tau u) \hat{\phi}_1^\dagger(\tau' u') \end{aligned} \quad (18.3-7)$$



图 18.3-1

式中因不包括相互作用，故称为自由粒子 Green 函数。对此表达式可以用一根带箭头的

实线表示，箭头方向从端点 $\tau' u'$ 到端点 τu ，如图 18.3-1 所示。

一级 Green 函数

取 (18.2-7) 式的分子一级项

$$\begin{aligned} T_1 &= -\left(\frac{-1}{\hbar}\right) \frac{1}{1!} \int_0^{\beta \hbar} du_1 \langle \hat{T} \hat{K}_1(u_1) \hat{\phi}_1(\tau u) \hat{\phi}_1^\dagger(\tau' u') \rangle \\ &= \left(\frac{1}{\hbar}\right) \frac{1}{1!} \frac{1}{2} \int_0^{\beta \hbar} d\tau_1 du_1 d\tau_2 du_2 V_0(\tau_1 u_1, \tau_2 u_2) \\ &\quad \times \langle \hat{T} \hat{\phi}_1^\dagger(\tau_1 u_1) \hat{\phi}_1^\dagger(\tau_2 u_2) \hat{\phi}_1(\tau_1 u_2) \hat{\phi}_1(\tau_1 u_1) \hat{\phi}_1(\tau u) \hat{\phi}_1^\dagger(\tau' u') \rangle \\ &= \left(\frac{1}{\hbar}\right) \left(\frac{1}{2!}\right) \int_0^{\beta \hbar} d\tau_1 du_1 d\tau_2 du_2 V_0(\tau_1 u_1, \tau_2 u_2) \quad [\text{由 (18.3-5) 式}] \\ &\quad \times [+ a_1 G_0(\tau_2 u_2, \tau_1 u_1) G_0(\tau_1 u_1, \tau_2 u_2) G_0(\tau u, \tau' u') \\ &\quad + a_2 G_0(\tau_2 u_2, \tau_1 u_1) G_0(\tau_1 u_1, \tau' u') G_0(\tau u, \tau_2 u_2) \\ &\quad + a_3 G_0(\tau_2 u_2, \tau_2 u_2) G_0(\tau_1 u_1, \tau_1 u_1) G_0(\tau u, \tau' u') \\ &\quad + a_4 G_0(\tau_2 u_2, \tau_2 u_2) G_0(\tau_1 u_1, \tau' u') G_0(\tau u, \tau_1 u_1) \\ &\quad + a_5 G_0(\tau_2 u_2, \tau' u') G_0(\tau_1 u_1, \tau_2 u_2) G_0(\tau u, \tau_1 u_1) \\ &\quad + a_6 G_0(\tau_2 u_2, \tau' u') G_0(\tau_1 u_1, \tau_1 u_1) G_0(\tau u, \tau_2 u_2)] \end{aligned} \quad (18.3-8)$$

其中第二个等号的成立是运用了 Wick 定理和 (18.3-7) 式。 a_1

到 a_i 是对于费米子算符而言的 + 或 - 号。

从上式可以看出,一级 Green 函数可以表示成零级 Green 函数 G_0 的组合,从而可以用简单的图 18.3-1 组合成 T_1 各项的图,即图 18.3-4。现在要对 (18.3-8) 式各项作出图形表示,需要补充两点作图规则:

(a) 势能函数 $V_0(\tau_1 u_1, \tau_2 u_2)$ 用虚线表示,如图 18.3-2 所示。

(b) 对于变量 $\tau_1 u_1 = \tau_2 u_2$ 的 $G_0(\tau_1 u_1, \tau_1 u_1)$, 应当理解为 $G_0(\tau_1 u_1, \tau_1 u_1 + 0)$, 对应的图如图 18.3-3 所示。这样, (18.3-8) 式的各项图形如图 18.3-4 所示。

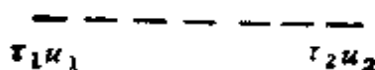


图 18.3-2

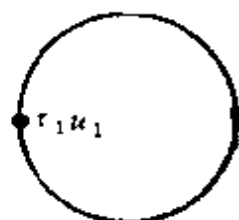


图 18.3-3

从图 18.3-4 可以明显地看到,①和③具有不相连特点,称不相连图。由连接簇定理可以去掉它们。相连图②和⑥ [以及④和⑦] 实际上是一样的(即拓扑等价),将 $\tau_1 u_1$ 与 $\tau_2 u_2$ 对换,两图就相互交换,并不影响 $V_0(\tau_1 u_1, \tau_2 u_2)$ 函数,故可合并。这样, T_1 中的 $\frac{1}{2!}$ 就可消去。于是一级 Green 函数为

$$G_1(\tau u, \tau' u') = - \left(\frac{-1}{\hbar} \right) \int_0^{\hbar} d\tau_1 du_1 d\tau_2 du_2 \\ \times [+ a_2 V_0(\tau_1 u_1, \tau_2 u_2) G_0(\tau_2 u_2, \tau_1 u_1) G_0(\tau_1 u_1, \tau' u') G_0(\tau u, \tau_2 u_2) \\ + a_4 V_0(\tau_1 u_1, \tau_2 u_2) G_0(\tau_2 u_2, \tau_1 u_2) G_0(\tau_1 u_1, \tau' u') G_0(\tau u, \tau_1 u_1)] \quad (18.3-9)$$

式中 a_2 和 a_4 的符号是这样规定的, 图②中没有全实线封闭圈(不指由实线和虚线连成的圈), 取 $a_2 = +1$ 。若图中有 F 个全实线封闭圈, 取系数 a 为 $(-1)^F$ 。这个规则只适用于费米子算符。至于玻色子算符系数 a 总取 +1。

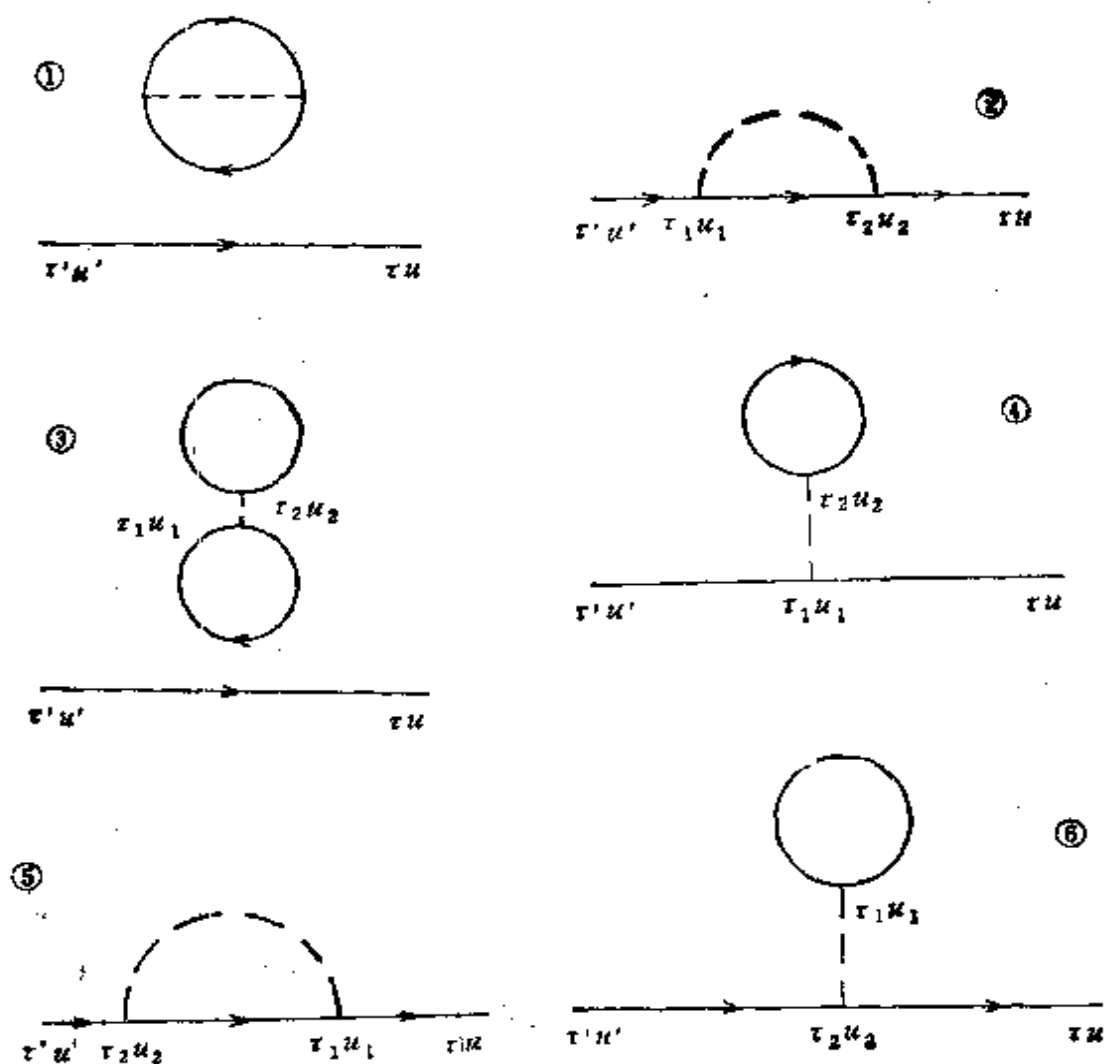


图 18.3-4

二级 Green 函数

取 (18.2-7) 式的分子二级项

$$\begin{aligned}
 T_2 = & - \left(\frac{-1}{\hbar} \right)^2 \frac{1}{2!} \int_0^{\beta \hbar} du_1 du_2 \langle \hat{T} \hat{K}_I'(u_1) \hat{K}_I'(u_2) \hat{\phi}_I(\tau u) \hat{\phi}_I^\dagger(\tau' u') \rangle \\
 = & - \left(\frac{-1}{\hbar} \right)^2 \frac{1}{2!} \left(\frac{1}{2} \right)^2 \int_0^{\beta \hbar} du, d\tau_1 du_2 d\tau_2 du_3 d\tau_3 du_4 d\tau_4 \\
 & \times V_0(\tau_1 u_1, \tau_3 u_3) V_0(\tau_2 u_2, \tau_4 u_4) \\
 & \times \langle \hat{T} \hat{\phi}_I^\dagger(\tau_1 u_1) \hat{\phi}_I^\dagger(\tau_3 u_3) \hat{\phi}_I(\tau_2 u_2) \hat{\phi}_I(\tau_4 u_4) \hat{\phi}_I(\tau u) \hat{\phi}_I^\dagger(\tau' u') \rangle \\
 & \times \hat{\phi}_I(\tau_4 u_4) \hat{\phi}_I(\tau_2 u_2) \hat{\phi}_I(\tau u) \hat{\phi}_I^\dagger(\tau' u') \rangle \quad (18.3-10)
 \end{aligned}$$

式中第二个等号的成立是因为代入 $\hat{K}_I'(u_1)$ 和 $\hat{K}_I'(u_2)$ 的表达式

(18.3-5).

对于 T_2 , 有 $5! = 120$ 个图, 其中必有应当去掉的不相连图. 我们用下述规则作出拓扑不等价的相连图.

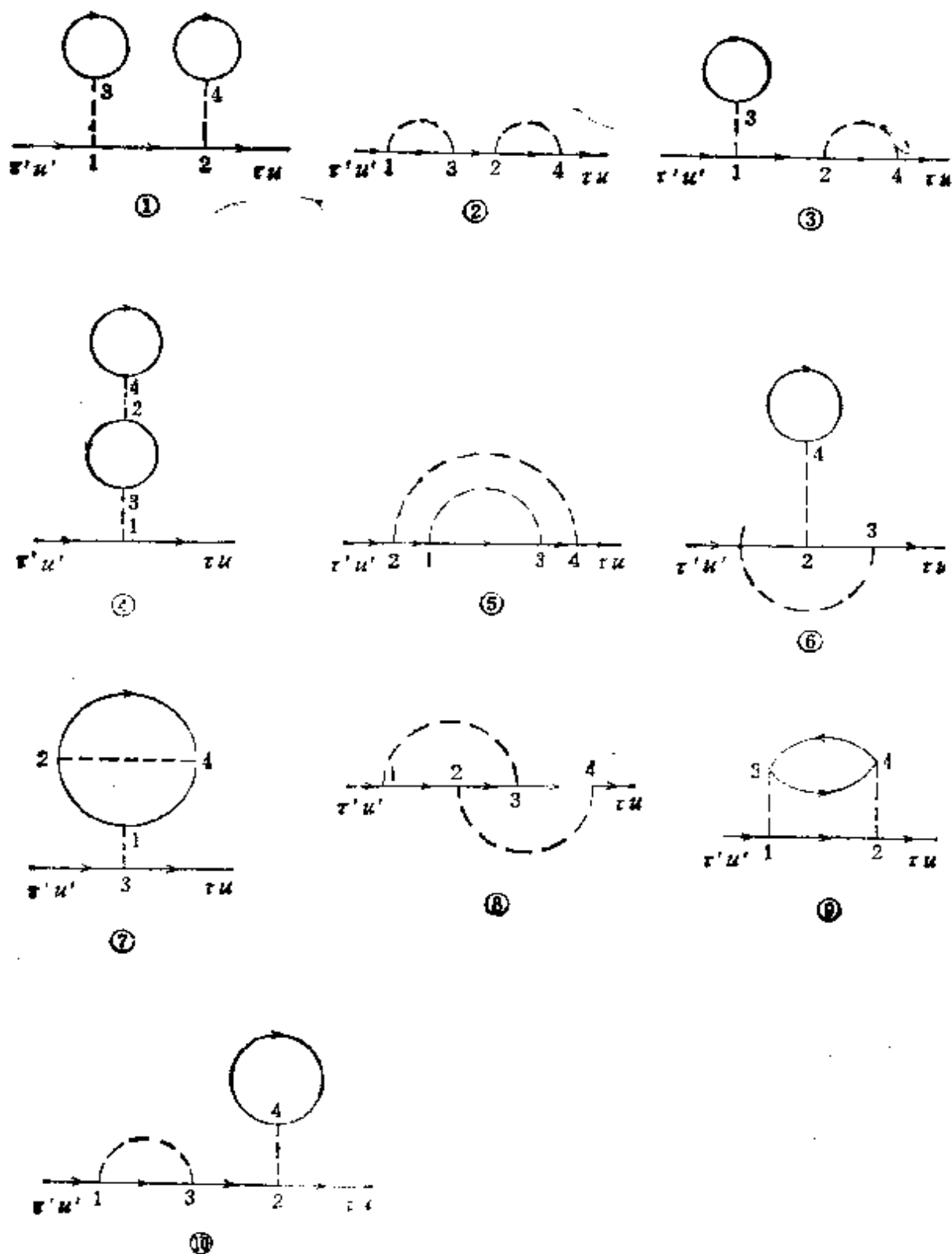


图 18.3-5 图中 $1 \equiv \tau_1 u_1$, $2 \equiv \tau_2 u_2$, $3 \equiv \tau_3 u_3$, $4 \equiv \tau_4 u_4$

作两条虚线表示两个相互作用 $V_0(\tau_1 u_1, \tau_3 u_3)$ 和 $V_0(\tau_2 u_2, \tau_4 u_4)$, 每条虚线两端标以 $\tau_1 u_1$ 和 $\tau_3 u_3$, 以及 $\tau_2 u_2$ 和 $\tau_4 u_4$. 虚线端点称为内点. 再作两个点表示 τu 和 $\tau' u'$, 这称为外点. 最后作全部可能的连接外点和内点拓扑不等价相连图, 其连线是带箭头的实线. 箭头的方向是这样规定的, 对于每个内点有一个箭头进入, 同时有一个箭头离去; 对于两个外点, 其中一个外点仅有一个箭头离去 (如 $\tau' u'$), 另一个外点仅有一个箭头进入 (如 τu). 每条实线就是零级 Green 函数 G_0 . 图 18.3-5 是 T_2 的全部拓扑不等价相连图.

2. 由图写出数学表达式

由连接簇定理可知二级项实际上有效的项只是相应于图 18.3-5 中①—⑩十项. 根据下述规则, 由每个图可写出对应的数学表达式. 这些规则为:

(1) 每条连接端点 $(\tau_i u_i, \tau_j u_j)$ 的虚线代表相互作用

$$V_0(\tau_i u_i, \tau_j u_j)$$

(2) 每条连接端点 $(\tau_k u_k, \tau_l u_l)$ 的实线为零级 Green 函数 $G_0(\tau_k u_k, \tau_l u_l)$, 实线上箭头从 $\tau_l u_l \rightarrow \tau_k u_k$.

(3) 积分 $\int_0^{\beta\hbar} \prod_{i=1}^{n_{\text{内}}} d\tau_i d u_i$ 的积分变量包括全部内点变量, 不包括外点变量 $(\tau u, \tau' u')$.

(4) 只有一个内点的实线封闭圈代表

$$G_0(\tau_k u_k, \tau_k u_k) = G_0(\tau_k u_k, \tau_k u_k + 0)$$

(5) 对于费米子算符, 若一个图中有 F 个实线封闭圈, 则在表达式前乘因子 $(-1)^F$. 对于玻色子算符, 则不必乘此因子, 即取 $F = 0$.

(6) 对应于每个图的表示式乘因子 $\left(\frac{-1}{\hbar}\right)^n$, n 为级数. 如 T_2 , 则 $n = 2$. 这是 (18.3-10) 式的要求.

(7) 对应于每个图的表达式不乘因子 $\left(\frac{1}{n!}\right)\left(\frac{1}{2}\right)^n$. 去掉因子

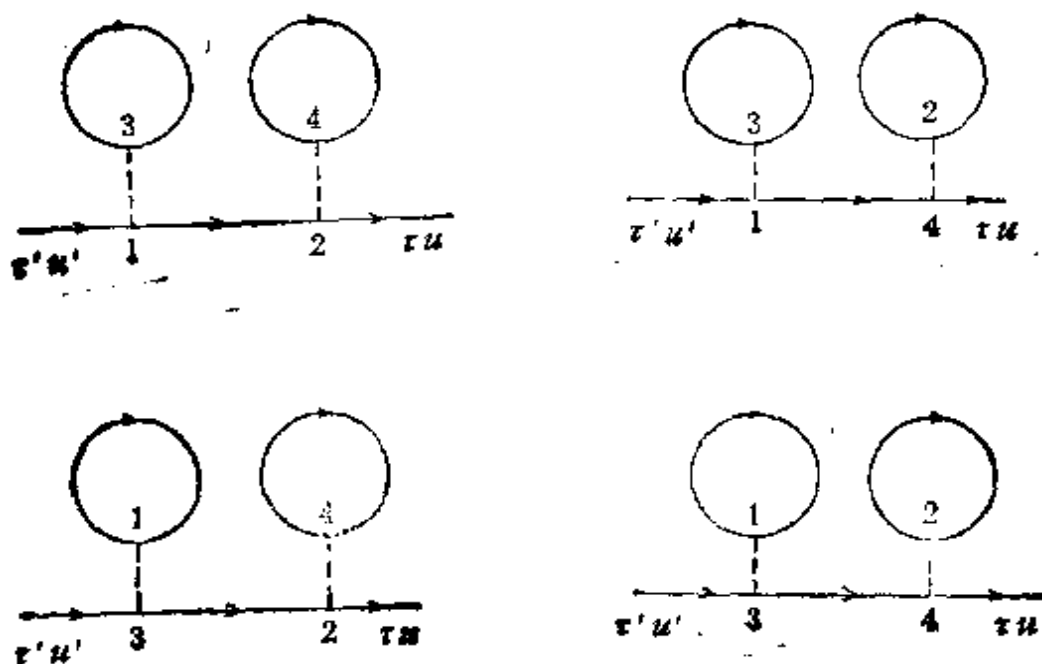


图 18.3-6

$\left(\frac{1}{2}\right)^n$ 是因为只取拓扑等价图中的一个为代表,实际上,作内点的相互交换可得 $\left(\frac{1}{2}\right)^n$ 个等价拓扑图.例如图 18.3-5 ①,交换 (1,3) 与 (2,4) 的相对位置可得四个等价图,如图 18.3-6 所示.这四个图都是合理的,都应当保留,但拓扑等价图只画出一个,因而应当去掉因子 $\left(\frac{1}{2}\right)^2$.一般地是去掉 $\left(\frac{1}{2}\right)^n$.

去掉因子 $\left(\frac{1}{n!}\right)$,这是因为交换两根相互作用的虚线位置就出现等价拓扑图,其相当于若干根虚线位置排列方式的数目,并且由于 \hat{K}_i 中含有四个费米子算符,其 \hat{T} 乘积的内交换次序不必改号,故贡献相同.仍以图 18.3-5 ①为例,它实际上可分成二组,即 (1,3) 与 (2,4) 左右换位二组,如图 18.3-7 所示.每组又可仿图 18.3-6 作出四个,这样共有八个拓扑等价图,所以合起来要去掉因子 $\left(\frac{1}{n!}\right) \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^n$.

现在,可以根据上述规则写出图 18.3-5 中各个图的对应表达

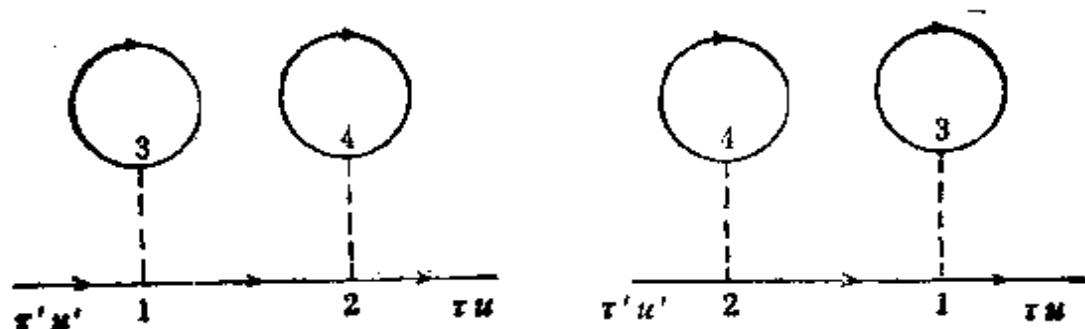


图 18.3-7

式。将十个表达式加起来就是二级 Green 函数 G_2 。显然，这要比直接从 (18.3-10) 式展开简单得多。那样做共有 $5! = 120$ 项，对应的图也有 120 个。从上述分析可知，真正独立的拓扑不等价的图只有十个，只要写出对应的表达式即可，这也就是说，将 120 项进行归并，成为仅有十项之和。

例如，对应于图 18.3-5 ①的表达式为

$$G_{(1)} = -(-1)^2 \left(\frac{-1}{\hbar} \right)^2 \int_0^{\hbar} d\tau_1 du_1 d\tau_2 du_2 d\tau_3 du_3 d\tau_4 du_4 \\ \times V_0(\tau_1 u_1, \tau_3 u_3) V_0(\tau_2 u_2, \tau_4 u_4) G_0(\tau u, \tau_2 u_2) \\ \times G_0(\tau_2 u_2, \tau_1 u_1) G_0(\tau_1 u_1, \tau' u')$$

其它九个图也可仿此写出来。这样，二级 Green 函数 G_2 也就可以较简单地表示出来。

上述处理过程实质上不过是对

$$\langle \hat{T} \hat{K}_1(u_1) \cdots \hat{K}_l(u_n) \hat{\phi}_1(\tau u) \hat{\phi}_1^\dagger(\tau' u') \rangle$$

作符合 Wick 定理的各种排列，并将这些排列按不等价拓扑图分类。每个拓扑图代表 $\frac{1}{n!} \left(\frac{1}{2} \right)^n$ 个与自身等价的拓扑图。这样，有几个不等价拓扑图就有几个有效的数学表达式。将它们加起来就等于第 n 级 Green 函数。

§ 18.4 Green 函数的周期性和 Fourier 变换

为了今后使 Green 函数更便于计算和体现出一定的物理意义，要考察它的周期性和进行 Fourier 变换。

1. 准周期性

我们先证明两个算符 \hat{Q} 和 \hat{P} 积的平均值有下列特性:

$$\begin{aligned}\langle \hat{Q}_{He}(u)_{He} \hat{P}(u') \rangle &= \langle \hat{Q}_{He}(u-u') \hat{P}_{He}(0) \rangle \\ &= \langle \hat{Q}_{He}(0) \hat{P}_{He}(u'-u) \rangle \quad (18.4-1)\end{aligned}$$

这表明求两个算符积的平均值, 当一个算符的时间转移(乘负号)到另一个算符时其值不变. 由上式可引出

$$\langle \hat{Q}_{He}(u+s) \hat{P}_{He}(u'+s) \rangle = \begin{cases} \langle \hat{Q}_{He}(u) \hat{P}_{He}(u' + s - s) \rangle \\ = \langle \hat{Q}_{He}(u) \hat{P}_{He}(u') \rangle \quad (18.4-2) \\ \langle \hat{Q}_{He}(s) \hat{P}_{He}(u' + s - u) \rangle \quad (18.4-3) \end{cases}$$

(18.4-2) 式表明两个算符的时间都平移 s 后的乘积平均值不变. 这就是所谓“定态性”(stationarity).

证明: 我们先证明 (18.4-1) 式

$$\begin{aligned}\langle \hat{Q}_{He}(u) \hat{P}_{He}(u') \rangle &= \text{tr} \frac{e^{-\beta K}}{Z} \hat{Q}_{He}(u) \hat{P}_{He}(u') \\ &= \text{tr} \frac{e^{-\beta K}}{Z} e^{\frac{K}{\hbar} u} \hat{Q} e^{-\frac{K}{\hbar}(u-u')} \hat{P} e^{-\frac{K}{\hbar} u'} \\ &= \frac{1}{Z} \text{tr} e^{-\frac{K}{\hbar} u'} e^{-\beta K} e^{\frac{K}{\hbar} u} \hat{Q} e^{-\frac{K}{\hbar}(u-u')} \hat{P} \\ &= \frac{1}{Z} \text{tr} e^{-\beta K} e^{\frac{K}{\hbar}(u-u')} \hat{Q} e^{-\frac{K}{\hbar}(u-u')} \hat{P} \\ &= \frac{1}{Z} \text{tr} e^{-\beta K} \hat{Q}_{He}(u-u') \hat{P} \\ &= \langle \hat{Q}_{He}(u-u') \hat{P}_{He}(0) \rangle \quad (\text{证毕})\end{aligned}$$

其中第三个等式的成立是因为若干算符积经循环置换后其迹 tr 不变. 由此可证得 (18.4-2) 和 (18.4-3) 两式.

对于 (18.1-3) 式, Green 函数也可写为

$$G(\tau u, \tau' u') = \theta(u-u') G^>(\tau u, \tau' u') + \theta(u'-u) G^<(\tau u, \tau' u') \quad (18.4-4)$$

其中

$$G'(\tau u, \tau' u') = -\langle \hat{\phi}_{He}(\tau u) \hat{\phi}_{He}^\dagger(\tau' u') \rangle (u > u') \quad (18.4-5)$$

$$G'(\tau u, \tau' u') = \mp \langle \hat{\phi}_{He}^\dagger(\tau' u') \hat{\phi}_{He}(\tau u) \rangle (u < u') \quad (18.4-6)$$

利用 (18.4-1) 式, 有

$$G'(\tau u, \tau' u') = G'(\tau 0, \tau'(u' - u)) = G'(\tau(u - u'), \tau' 0) \quad (18.4-7)$$

$$G'(\tau u, \tau' u') = G'(\tau 0, \tau'(u' - u)) = G'(\tau(u - u'), \tau' 0) \quad (18.4-8)$$

令

$$\xi \equiv u - u' \quad (-\beta\hbar \leq \xi \leq \beta\hbar) \quad (18.4-9)$$

则有

$$G(\tau u, \tau' u') = G(\tau \xi, \tau' 0) = \theta(\xi) G'(\tau \xi, \tau' 0) + \theta(-\xi) G'(\tau \xi, \tau' 0) \quad (18.4-10)$$

$$G(\tau(\xi > 0), \tau' 0) = G'(\tau \xi, \tau' 0) \quad (18.4-11)$$

$$G(\tau(\xi < 0), \tau' 0) = G'(\tau \xi, \tau' 0) \quad (18.4-12)$$

下面推导 G' 与 G' 的关系

$$\begin{aligned} G'(\tau \xi, \tau' 0) &= \mp \langle \hat{\phi}_{He}^\dagger(\tau' 0) \hat{\phi}_{He}(\tau \xi) \rangle \\ &= \mp Z^{-1} \text{tr} e^{-\beta \mathbf{K}} \hat{\phi}_{He}^\dagger(\tau' 0) e^{\frac{\mathbf{K} \xi}{\hbar}} \hat{\phi}_{He}(\tau 0) e^{-\frac{\mathbf{K} \xi}{\hbar}} \\ &= \mp Z^{-1} \text{tr} \hat{\phi}_{He}(\tau 0) e^{-\frac{\mathbf{K} \xi}{\hbar}} e^{-\beta \mathbf{K}} \hat{\phi}_{He}^\dagger(\tau' 0) e^{\frac{\mathbf{K} \xi}{\hbar}} \end{aligned} \quad (18.4-13)$$

其中最后一个等式的成立是利用了循环置换后其迹 tr 不变。在 (18.4-13) 式右边插入

$$1 = e^{+\beta \mathbf{K}} e^{-\beta \mathbf{K}}$$

得

$$\begin{aligned} G'(\tau \xi, \tau' 0) &= \mp Z^{-1} \text{tr} \hat{\phi}_{He}(\tau 0) e^{-\frac{\mathbf{K}(\xi + \beta\hbar)}{\hbar}} \hat{\phi}_{He}^\dagger(\tau' 0) e^{\frac{\mathbf{K}(\xi + \beta\hbar)}{\hbar}} e^{-\beta \mathbf{K}} \\ &= \mp Z^{-1} \text{tr} e^{-\beta \mathbf{K}} \hat{\phi}_{He}(\tau 0) e^{-\frac{\mathbf{K}(\xi + \beta\hbar)}{\hbar}} \hat{\phi}_{He}^\dagger(\tau' 0) e^{\frac{\mathbf{K}(\xi + \beta\hbar)}{\hbar}} \\ &= \mp \langle \hat{\phi}_{He}(\tau 0) \hat{\phi}_{He}^\dagger(\tau', (-\xi - \beta\hbar)) \rangle \\ &= \mp \langle \hat{\phi}_{He}(\tau, (\xi + \beta\hbar)) \hat{\phi}_{He}^\dagger(\tau' 0) \rangle \quad [\text{由 (18.4-1) 式}] \\ &= \mp G(\tau(\xi + \beta\hbar), \tau' 0) \quad [\text{由 (18.4-11) 式}] \quad (18.4-14) \end{aligned}$$

这表明, $\xi \leq 0$ 的 Green 函数值可通过上式由 $(\xi + \beta\hbar) > 0$ 求出。这就是所谓准周期性。

2. Fourier 变换

由于 G 含有编时算符, 因此是时间变量的不连续函数, 这对时间变量的积分是十分困难的。如果进行 Fourier 变换, 则能得到较简单的表达式, 并且能体现某些物理特征。让 $G(\tau\xi, \tau'0)$ 作下列展开

$$G(\tau\xi, \tau'0) = \frac{1}{\beta\hbar} \sum_n G(\tau\tau', \omega_n) e^{-i\omega_n\xi} \quad (18.4-15)$$

其中频率

$$\omega_n = \frac{\pi n}{\beta\hbar} \quad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \infty) \quad (18.4-16)$$

展开系数

$$G(\tau\tau', \omega_n) = \frac{1}{2} \int_{-\beta\hbar}^{\beta\hbar} d\xi e^{i\omega_n\xi} G(\tau\xi, \tau'0) \quad (18.4-17)$$

将 (18.4-10) 代入上式, 得

$$\begin{aligned} G(\tau\tau', \omega_n) &= \frac{1}{2} \int_{-\beta\hbar}^{\beta\hbar} d\xi e^{i\omega_n\xi} \theta(\xi) G^>(\tau\xi, \tau'0) \\ &\quad + \frac{1}{2} \int_{-\beta\hbar}^{\beta\hbar} d\xi e^{i\omega_n\xi} \theta(-\xi) G^<(\tau\xi, \tau'0) \\ &= \frac{1}{2} \int_0^{\beta\hbar} d\xi e^{i\omega_n\xi} G^>(\tau\xi, \tau'0) \\ &\quad \pm \frac{1}{2} \int_{-\beta\hbar}^0 d\xi e^{i\omega_n\xi} G^>(\tau(\xi + \beta\hbar), \tau'0) \quad [\text{由(18.4-14)式}] \\ &= \frac{1}{2} \int_0^{\beta\hbar} d\xi e^{i\omega_n\xi} G^>(\tau\xi, \tau'0) \\ &\quad \pm \frac{1}{2} e^{i\omega_n\beta\hbar} \int_0^{\beta\hbar} d\eta e^{i\omega_n\eta} G^>(\tau\eta, \tau'0) \quad (\text{令 } \eta = \xi + \beta\hbar) \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2} (1 \pm e^{-i\omega_n \beta \hbar}) \int_0^{\beta \hbar} d\xi e^{i\omega_n \xi} G^>(\tau \xi, \tau' 0) \quad (18.4-18)$$

其中十号只用于玻色子算符；一号只用于费米子算符。因子

$$\frac{1}{2} (1 \pm e^{-i\omega_n \beta \hbar}) = \frac{1}{2} (1 \pm e^{-n' \pi i}) \quad (18.4-19)$$

要得非零解，必须使

$$e^{-n' \pi i} = \begin{cases} 1 & n' \text{ 为偶数, 玻色子算符} \\ -1 & n' \text{ 为奇数, 费米子算符} \end{cases}$$

因此

$$\omega_n = \begin{cases} \frac{2n\pi}{\beta \hbar} & \text{玻色子算符} \\ \frac{(2n+1)\pi}{\beta \hbar} & \text{费米子算符} \end{cases} \quad (18.4-20)$$

代入(18.4-18)式,得

$$\begin{aligned} G(\tau \tau', \omega_n) &= \int_0^{\beta \hbar} d\xi e^{i\omega_n \xi} G^>(\tau \xi, \tau' 0) \\ &= \int_0^{\beta \hbar} d\xi e^{i\omega_n \xi} G(\tau \xi, \tau' 0) \end{aligned} \quad (18.4-21)$$

其中第二个等式的成立是因为积分限大于零时 $G(\tau \xi, \tau' 0)$ 总为 $G^>(\tau \xi, \tau' 0)$ 。上式的重要性，在于 $G(\tau \tau', \omega_n)$ 只需用一个 $G^>(\tau \xi, \tau' 0)$ (不需用 $G^>$ 和 $G^<$) 来进行积分变换。

上述 Fourier 变换展开实质上是将一个以时间 t 为自变量的函数 $G(t)$ 分解为各种频率 ω 的函数的叠加,即

$$G(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} g(\omega) e^{-i\omega t} d\omega$$

称 $g(\omega)$ 为 $G(t)$ 的谱。

§ 18.5 图形方法(用坐标-频率表示)

1. 展开

在上一节，我们已经将以坐标-时间为自变量的 Green 函数

变换到以坐标-频率为自变量的 Green 函数, 于是也可以作出相应的图形表示.

可以将 Green 函数 $G(\tau u, \tau' u')$ 写成展开形式[见 (18.2-21) 式]

$$G(\tau u, \tau' u') = \sum_{k=0}^{\infty} G_k(\tau u, \tau' u') \quad (18.5-1)$$

由“定态性”可知

$$G(\tau u, \tau' u') = G(\tau \xi, \tau' 0) = \sum_{k=0}^{\infty} G_k(\tau \xi, \tau' 0) \quad (18.5-2)$$

由 Fourier 变换可得

$$\begin{aligned} G(\tau \tau', \omega_n) &= \int_0^{\beta \hbar} d\xi e^{i\omega_n \xi} G(\tau \xi, \tau' 0) \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \int_0^{\beta \hbar} d\xi e^{i\omega_n \xi} G_k(\tau \xi, \tau' 0) \end{aligned} \quad (18.5-3)$$

下面就可以逐项用图表示.

2. 零级 Green 函数

$$G_0(\tau \tau', \omega_n) = \int_0^{\beta \hbar} d\xi e^{i\omega_n \xi} G_0(\tau \xi, \tau' 0) \quad (18.5-4)$$

这个零级 Green 函数可用下图 (图 18.5-1) 表示



图 18.5-1

3. 一级 Green 函数

$$G_1(\tau \tau', \omega_n) = \int_0^{\beta \hbar} d\xi e^{i\omega_n \xi} G_1(\tau \xi, \tau' 0) \quad (18.5-5)$$

$$= \int_0^{\beta \hbar} d\xi e^{i\omega_n \xi} G_1(\tau u, \tau' u')$$

$$= \left(\frac{-1}{\hbar} \right) \int_0^{\beta \hbar} d\xi e^{i\omega_n \xi} \int_0^{\beta \hbar} d\tau_1 du_1 d\tau_2 du_2$$

$$\times \{ V_0(\tau_1 u_1, \tau_2 u_2) G_0(\tau_2 u_2, \tau_1 u_1) G_0(\tau_1 u_1, \tau' u') G_0(\tau u, \tau_2 u_2) \\ \pm V_1(\tau_1 u_1, \tau_2 u_2) G_0(\tau_2 u_2, \tau_2 u_2) G_0(\tau_1 u_1, \tau' u') G_0(\tau u, \tau_1 u_1) \}$$

$$[\text{由 (18.3-9) 式}] \quad (18.5-6)$$

现在要将上式右边进行 Fourier 变换展开。其中

$$\begin{aligned} G_0(\tau_2 u_2, \tau_1 u_1) &= G_0(\tau_2(u_2 - u_1), \tau_1 0) \\ &= \frac{1}{\beta \hbar} \sum_{n'} G_0(\tau_2 \tau_1, \omega_{n'}) e^{-i \omega_{n'}(u_2 - u_1)} \end{aligned} \quad (18.5-7)$$

$$\begin{aligned} G_0(\tau_1 u_1, \tau' u') &= G_0(\tau_1(u_1 - u'), \tau' 0) \\ &= \frac{1}{\beta \hbar} \sum_{n''} G_0(\tau_1 \tau', \omega_{n''}) e^{-i \omega_{n''}(u_1 - u')} \end{aligned} \quad (18.5-8)$$

$$\begin{aligned} G_0(\tau u, \tau_2 u_2) &= G_0(\tau(u - u_2), \tau_2 0) \\ &= \frac{1}{\beta \hbar} \sum_{n'''} G_0(\tau \tau_2, \omega_{n'''}) e^{-i \omega_{n'''}(u - u_2)} \end{aligned} \quad (18.5-9)$$

$$\begin{aligned} G_0(\tau_2 u_2, \tau_2 u_2) &= G_0(\tau_2 0, \tau_2 0) \\ &= \frac{1}{\beta \hbar} \lim_{\tau \rightarrow 0} \sum_{n'} G_0(\tau_2 \tau, \omega_{n'}) e^{i \omega_{n'} \tau} \end{aligned} \quad (18.5-10)$$

$$\begin{aligned} G_0(\tau_1 u_1, \tau' u') &= G_0(\tau_1(u_1 - u'), \tau' 0) \\ &= \frac{1}{\beta \hbar} \sum_{n''} G_0(\tau_1 \tau', \omega_{n''}) e^{-i \omega_{n''}(u_1 - u')} \end{aligned} \quad (18.5-11)$$

$$\begin{aligned} G_0(\tau u, \tau_1 u_1) &= G_0(\tau(u - u_1), \tau_1 0) \\ &= \frac{1}{\beta \hbar} \sum_{n'''} G_0(\tau \tau_1, \omega_{n'''}) e^{-i \omega_{n'''}(u - u_1)} \end{aligned} \quad (18.5-12)$$

对于 $V_0(\tau_1 u_1, \tau_2 u_2)$ ，由 (18.3-6) 式可写成 δ 函数形式，而 δ 函数又可进行 Fourier 变换展开，故

$$\begin{aligned} V_0(\tau_1 u_1, \tau_2 u_2) &= V(\tau_1 - \tau_2) \delta(u_1 - u_2) \\ &= V(\tau_1 - \tau_2) \frac{1}{\beta \hbar} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{\frac{i n \pi}{\beta \hbar}(u_1 - u_2)} \\ &= \frac{1}{\beta \hbar} \sum_{n=-\infty}^{\infty} e^{i \omega_{2n}(u_1 - u_2)} V(\tau_1 - \tau_2, \omega_{2n}) \end{aligned} \quad (18.5-13)$$

其中

$$V(\tau_1 - \tau_2, \omega_{2n}) = V(\tau_1 - \tau_2) \quad (18.5-14)$$

将 (18.5-7) 到 (18.5-13) 式代入 (18.5-6) 式右边，得

$$G_1(\tau\tau', \omega_n)$$

$$\begin{aligned}
&= \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{-1}{\hbar} \left(\frac{1}{\beta \hbar} \right)^4 \int_0^{\beta \hbar} d\xi e^{i\omega_n \xi} \int_0^{\beta \hbar} d\tau_1 du_1 d\tau_2 du_2 \\
&\quad \times \left\{ \sum_n V(\tau_1 - \tau_2, \omega_{2m}) e^{-i\omega_{2m}(u_1 - u_2)} \right. \\
&\quad \times \sum_{n'} G_0(\tau_2 \tau_1, \omega_{n'}) e^{-i\omega_{n'}(u_2 - u_1)} \\
&\quad \times \sum_{n''} G_0(\tau_1 \tau', \omega_{n''}) e^{-i\omega_{n''}(u_1 - u')} \\
&\quad \times \sum_{n'''} G_0(\tau \tau_2, \omega_{n'''}) e^{-i\omega_{n'''}(u - u_2)} \\
&\quad + (\pm) \sum_n V(\tau_1 - \tau_2, \omega_{2m}) e^{-i\omega_{2m}(u_1 - u_2)} \\
&\quad \times \sum_{n'} G_0(\tau_2 \tau_2, \omega_{n'}) e^{-i\omega_{n'} u} \\
&\quad \times \sum_{n''} G_0(\tau_1 \tau', \omega_{n''}) e^{-i\omega_{n''}(u_1 - u')} \\
&\quad \times \left. \sum_{n'''} G_0(\tau \tau_1, \omega_{n'''}) e^{-i\omega_{n'''}(u - u_1)} \right\} \quad (18.5-15)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \lim_{\eta \rightarrow 0} \left(\frac{-1}{\beta \hbar^2} \right) \sum_{n'} \int d\tau_1 d\tau_2 \{ V(\tau_1 - \tau_2, \omega_{n'} - \omega_n) \\
&\quad \times G_0(\tau_2 \tau_1, \omega_{n'}) \times G_0(\tau_1 \tau', \omega_n) G_0(\tau \tau_2, \omega_n) \\
&\quad + (\pm) V(\tau_1 - \tau_2, 0) G_0(\tau_1 \tau_2, \omega_{n'}) \\
&\quad \times e^{-i\omega_{n'} u} G_0(\tau_1 \tau', \omega_n) G_0(\tau \tau_1, \omega_n) \} \quad (18.5-16)
\end{aligned}$$

下面证明上式的第二个等式。

证明：对于 (18.5-15) 式 \$\{\dots\}\$ 中的第一项，有积分

$$\begin{aligned}
S_1 &\equiv \int_0^{\beta \hbar} d\xi du_1 du_2 e^{i\omega_n \xi - i\omega_{2m}(u_1 - u_2) - i\omega_{n'}(u_2 - u_1)} \\
&\quad \times e^{-i\omega_{n''}(u_1 - u') - i\omega_{n'''}(u - u_2)} \\
&= \int_0^{\beta \hbar} d\xi e^{i\omega_n \xi + i\omega_{n'''} u - i\omega_{n''} u} \int_0^{\beta \hbar} du_1 e^{-i(\omega_{2m} - \omega_{n'} + \omega_{n''}) u_1}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \int_0^\infty dt_2 e^{i(\omega_{2m} - \omega_{n'} + \omega_{n''})t_2} \\
& = (\beta\hbar)^2 \delta_{(\omega_{2m} - \omega_{n'} + \omega_{n''}), 0} \delta_{(\omega_{2m} - \omega_{n'} + \omega_{n''}), 0} \\
& \quad \times \int_0^{\beta\hbar} d\xi e^{i\omega_n \xi + i\omega_{n''} u' - i\omega_{n''} u} \\
& = (\beta\hbar)^2 \delta_{(\omega_{2m} - \omega_{n'} + \omega_{n''}), 0} \delta_{(\omega_{2m} - \omega_{n'} + \omega_{n''}), 0} \\
& \quad \times \int_0^{\beta\hbar} d\xi e^{i(\omega_n - \omega_{n'} + \omega_{2m})\xi} \\
& = (\beta\hbar)^3 \delta_{(\omega_{2m} - \omega_{n'} + \omega_{n''}), 0} \delta_{(\omega_n - \omega_{n'} + \omega_{2m}), 0} \quad (18.5-17)
\end{aligned}$$

第四个等式成立是由于其左边两个 δ 符号决定了 $\omega_{n'} = \omega_{n''}$, 即

$$\omega_{2m} - \omega_{n'} = -\omega_{n''} \quad (\text{第一个 } \delta \text{ 符号})$$

$$\omega_{2m} - \omega_{n'} = -\omega_{n''} \quad (\text{第二个 } \delta \text{ 符号})$$

故

$$\omega_{n''} = \omega_{n'} \quad (18.5-18)$$

还有

$$\xi = u - u'$$

同样, (18.5-15) 式 $\{\dots\}$ 的第二项中有积分

$$S_2 = (\beta\hbar)^3 e^{-i\omega_n \eta} \delta_{(\omega_{2m} + \omega_{n''} - \omega_{n''}), 0} \delta_{\omega_{2m}, 0} \delta_{(\omega_n - \omega_{n''}), 0} \quad (18.5-19)$$

将 S_1 和 S_2 代入 (18.5-15) 式, 再利用 δ 符号, 即得 (18.5-16) 式。

我们可以从 (18.5-5) 到 (18.5-16) 式归纳出高阶项 Green 函数所具有的特征。

(1) 对于 ξ 的积分在各级 Green 函数中都是相同的。这可由 (18.5-3) 式看到。

(2) 随着级次的升高, 对 $V(\tau_i u_i, \tau_j u_j)$ 积分的个数也增加。第 k 级 Green 函数包含 $2k$ 个 $V(\tau_i u_i, \tau_j u_j)$ 积分。

(3) 从 (18.5-19) 式可以看到, 第 k 级 Green 函数会出现 $(2k+1)$ 个 δ 符号。

(4) S_1 和 S_2 积分揭示了频率守恒, 这一点特别有意义。

下面我们将讨论以坐标-频率表示的 Green 函数的图形表示。作用规则如下;

(1) 用带箭头的实线表示 $G_0(\tau_k \tau_l, \omega_n)$, 实线两端分别标有 τ_k, τ_l , 线旁标以 ω_n , 箭头方向从 τ_l 向 τ_k .

(2) 用虚线表示相互作用 $V(\tau_i - \tau_j, \omega_\alpha - \omega_\beta)$, 虚线两端分别标以 τ_i 和 τ_j ; 线旁标以 $\omega_\alpha - \omega_\beta$.

(3) 设置两个外点 τ 和 τ' .

(4) 由 S_1 和 S_2 可知, δ 符号显示了频率守恒. 为了在图中能有所体现, 规定进入内点的频率为正, 离开内点的频率为负. 这样, 虚线上的频率为二者之差. 如果在虚线上也标以箭头, 则对每个内点, 进入的频率之和等于离去的频率之和.

由以上的讨论可以看出, 用坐标-频率表示的图形和拓扑性与用坐标-时间表示的图形和拓扑性相同.

例如, 与 (18.5-16) 式中 $\{\dots\}$ 中第一项对应的图为图 18.5-2, 而与第二项对应的图为图 18.5-3.

(5) 对于第 k 级 Green 函数, 画出 k 条虚线, 每条虚线有两个内点.

(6) 画两个外点 τ 和 τ' .

(7) 用实线连接内点和外点的方法是:

(a) 一个外点只与一条实线相连. 线旁标以 ω_n .

(b) 一个外点只有一个箭头进入, 另一个外点只有一个箭头离去.

(c) 每个内点只与两条实线相连, 其中一条的箭头进入, 另一条的箭头离去.

(d) 画出相连的拓扑不等价的全部图形.

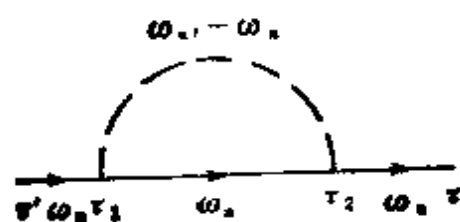


图 18.5-2

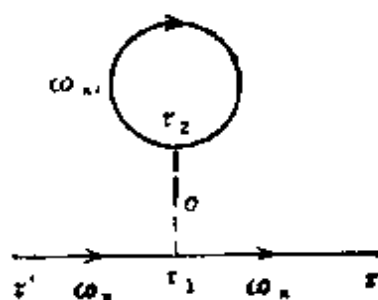


图 18.5-3

4. 数学表达式

与 § 18.3 类似, 可以由图形写出 Green 函数的数学表达式. 具体规则如下:

(1) 每条虚线表示相互作用 V , 虚线的端点和频率是 V 的自变量, 即

$$V(\tau_1 - \tau_2, \omega_n)$$

(2) 每一条实线代表一个零级 Green 函数 $G_0(\tau_i, \tau_j, \omega_n)$. τ_i 和 τ_j 就是实线两端点, ω_n 就是实线旁所标频率 ω_n . n 是奇数为费米子算符, 偶数为玻色子算符.

(3) 对全部内点积分 $\int \prod_i d\tau_i$, 而不包含外点.

(4) 检查全部内点是否频率之和为零, 如图 18.5-4 所示. 虚线上的箭头可按图的任一方式确定. 和号 Σ 只对内点求和.

(5) 如果是费米子算符, 则乘以 $(-1)^F$, F 是图中实线闭合圈的个数. 对于玻色子算符不用这条规则, 即取 $F = 0$.

(6) 乘以因子 $\left(\frac{-1}{\beta \hbar}\right)^k$, k 是级的数目.

(7) 对于一个实线闭合圈. 乘以因子 $e^{\pm i \omega_n \eta}$, 这是为了积分收敛.

(8) 不乘因子 $\left(\frac{1}{k!}\right)$, 因为只考虑拓扑不等价图.

如果引入产生算符和湮灭算符, 则上述的 τ 和 τ' 成为积分变量, Green 函数可以用量子数-频率来描述, 相应的图形也是如

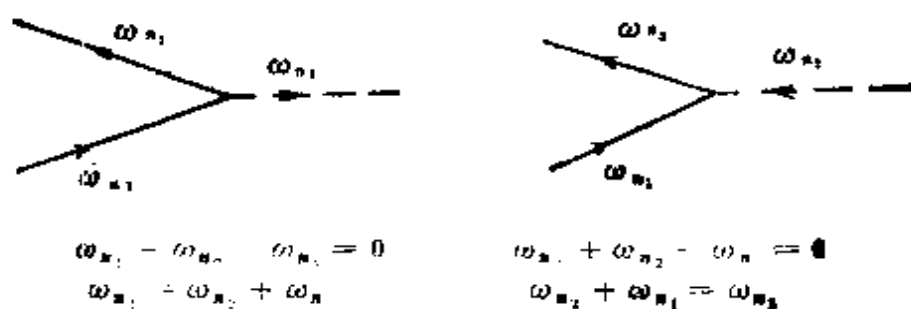


图 18.5-4

此。这在下一节讨论。

§ 18.6 图形方法(用量子数-频率表示)

1. 变换

我们知道,场算符是

$$\hat{\phi}(\tau) = \sum_{\lambda} \hat{c}_{\lambda} \phi_{\lambda}(\tau)$$

$$\hat{\phi}^{\dagger}(\tau) = \sum_{\lambda} \hat{c}_{\lambda}^{\dagger} \phi_{\lambda}^*(\tau)$$

代入 Green 函数,得

$$\begin{aligned} G(\tau u, \tau' u') &= -\langle \hat{T} \hat{\phi}(\tau u) \hat{\phi}^{\dagger}(\tau' u') \rangle \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} G_k(\tau u, \tau' u') \quad [\text{由 (18.5-1) 式}] \\ &= \sum_{\lambda, \lambda'} \phi_{\lambda}(\tau) \phi_{\lambda'}^*(\tau') G_{\lambda \lambda'}(u, u') \end{aligned} \quad (18.6-1)$$

其中

$$G_{\lambda \lambda'}(u, u') = -\langle \hat{T} \hat{C}_{\lambda}(u) \hat{C}_{\lambda'}^{\dagger}(u') \rangle \quad (18.6-2)$$

根据 (18.5-1) 和 (18.6-1) 式, $G_{\lambda \lambda'}(u, u')$ 可展开为

$$G_{\lambda \lambda'}(u, u') = \sum_{k=0}^{\infty} G_{k, \lambda \lambda'}(u, u') \quad (18.6-3)$$

进行 Fourier 变换展开,利用 $\{\phi\}$ 的正交归一性,得

$$G_{k, \lambda \lambda'}(\omega_n) = \int d\tau d\tau' \phi_{\lambda}^*(\tau) \phi_{\lambda'}(\tau') \phi_{\lambda'}(\tau') G_k(\tau \tau', \omega_n) \quad (18.6-4)$$

2. 零级 Green 函数

取 $k=0$, 得用量子数-频率表示的零级 Green 函数

$$G_{0, \lambda \lambda'}(\omega_n) = \int d\tau d\tau' \phi_{\lambda}^*(\tau) \phi_{\lambda'}(\tau') G_0(\tau \tau', \omega_n) \quad (18.6-5)$$

可以证明

$$G_{0, \lambda \lambda'}(\omega_n) = G_0(\lambda, \omega_n) \delta_{\lambda \lambda'} \quad (18.6-6)$$

这表明非对角矩阵元 $G_{0, \lambda \lambda'}(\omega_n)$ 都为零。从物理上理解, 零级

Green 函数既然没有相互作用,就不会有不同量子态间的跃迁.相应的图形如图 18.6-1 所示.图中标以箭头的实线表示零级 Green 函数,并在线旁标以 λ 和 ω_n .

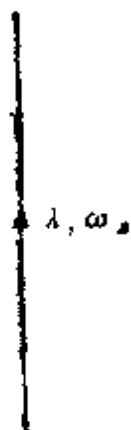


图 18.6-1

3. 一级 Green 函数

$$G_{1, \lambda \lambda'}(\omega_n) = \int d\tau d\tau' \phi_{\lambda}^*(\tau) \phi_{\lambda'}(\tau') G_1(\tau\tau', \omega_n) \quad (18.6-7)$$

将 (18.5-16) 式代入上式,并注意到

$$\begin{aligned} G_1(\tau_i \tau_j, \omega_n) &= \sum_{\lambda_1 \lambda_2} \phi_{\lambda_1}(\tau_i) \phi_{\lambda_2}^*(\tau_j) G_{0, \lambda_1 \lambda_2}(\omega_n) \\ &= \sum_{\lambda_1 \lambda_2} \phi_{\lambda_1}(\tau_i) \phi_{\lambda_2}^*(\tau_j) G_0(\lambda_1, \omega_n) \delta_{\lambda_1 \lambda_2} \end{aligned} \quad (18.6-8)$$

两边再对 τ, τ', τ_1 和 τ_2 积分,得

$$\begin{aligned} G_{1, \lambda \lambda'}(\omega_n) &= \left(\frac{-1}{\beta \hbar^2} \right) \sum_{\lambda_1 \lambda_2} [V_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda \lambda'}(\omega_n - \omega_n) \\ &\quad \times G_0(\lambda_1, \omega_n) G_0(\lambda', \omega_n) G_0(\lambda, \omega_n) \\ &\quad + (\pm) V_{\lambda \lambda_1 \lambda_2 \lambda'}(0) G_0(\lambda_1, \omega_n) \\ &\quad \times e^{-i\omega_n \eta} G_0(\lambda', \omega_n) G_0(\lambda, \omega_n)] \end{aligned} \quad (18.6-9)$$

其中

$$\begin{aligned} V_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4}(\omega_n) &= \int d\tau_1 d\tau_2 \phi_{\lambda_1}^*(\tau_1) \phi_{\lambda_2}^*(\tau_2) V(\tau_1 - \tau_2, \omega_n) \\ &\quad \times \phi_{\lambda_3}(\tau_2) \phi_{\lambda_4}(\tau_1) \end{aligned} \quad (18.6-10)$$

这是个矩阵元. λ_1 和 λ_2 标记的 $\phi_{\lambda_1}^*(\tau_1)$ 和 $\phi_{\lambda_2}^*(\tau_2)$ 来自产生场算符 $\hat{\phi}^\dagger(\tau_1)$ 和 $\hat{\phi}^\dagger(\tau_2)$; λ_3 和 λ_4 标记的 $\phi_{\lambda_3}(\tau_2)$ 和 $\phi_{\lambda_4}(\tau_1)$ 来自湮灭场算符 $\hat{\phi}(\tau_2)$ 和 $\hat{\phi}(\tau_1)$. 我们规定离开内点的 λ 表示产生场算符的量子数; 进入内点的 λ 表示湮灭场算符的量子数. 这样, $V_{\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4}$ 的图形如图 18.6-2 所示. 有了图 18.6-1 和图 18.6-2, 可以画出 $G_{1, \lambda \lambda'}(\omega_n)$ 的两个图形(图 18.6-3). 此二图与前述的本质

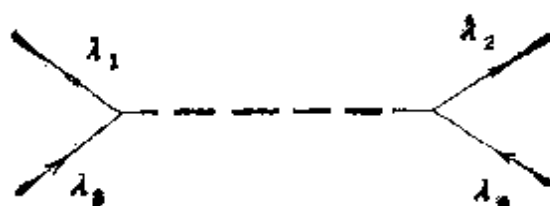


图 18.6-2

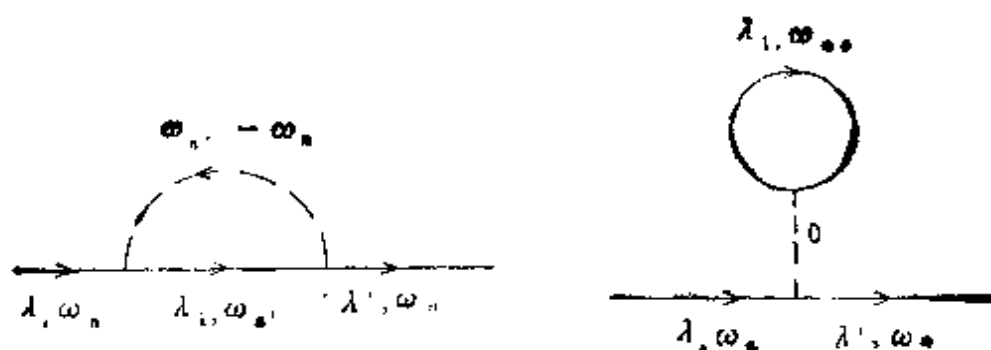


图 18.6-3

上一样。

4. 一般作图法和表达式规则

这与前述的规则几乎是相同的。

(1) 对第 k 级 Green 函数,画 k 条虚线, 每条虚线标以箭头和频率。虚线的两个端点称为内点。

(2) 画两个外点。

(3) 用带箭头并标以量子数和频率的实线连接各个外点和内点。

(a) 每个外点只用一条实线与图的其它部分连接, 这线称为外线。除两条外实线外, 其余称为内实线。

(b) 离开外点的外线用 λ, ω_n 标记; 进入外点的外线用 λ', ω_n 标记。

(c) 每个内点必有进入的一条实线和离开的一条实线。实线标以 λ_i 和频率。

(d) 画全部拓扑不等价相连图。

(4) 每条虚线表示矩阵元 $V_{\lambda_1 \lambda_2, \lambda_3 \lambda_4}(\omega_n)$, λ_1 和 λ_2 标记从内点离去的实线, λ_3 和 λ_4 标记进入内点的实线.

(5) 每条实线表示 $G_0(\lambda_i, \omega_i)$.

(6) 对全部内线的 λ_i 和 ω_i 求和.

(7) 对费米子算符乘因子 $(-1)^F$, F 为图中封闭实线圈的个数. 对玻色子取 $F = 0$.

(8) 对实线封闭圈乘以因子 $e^{\pm i \omega_n \eta}$, 以保证收敛.

(9) 不乘因子 $\frac{1}{k!}$.

(10) 乘因子 $\left(\frac{-1}{\beta \hbar}\right)^k$.

至此, 我们已给出三种表示的 Green 函数的微扰展开及图形表示方法. 三种表示的共同特征是各级 Green 函数都可由零级 Green 函数组合而成. 因而还应导出零级 Green 函数的表达式. 下一节就讨论这个问题.

§ 18.7 零级 Green 函数的表达式

1. 有关公式回顾

在推导零级 Green 函数表达式之前, 复习一些有关公式是有益的. 零级 Green 函数为

$$\begin{aligned} G_0(\tau u, \tau' u') &= -\langle \hat{T} \hat{\phi}_1(\tau u) \hat{\phi}_1^\dagger(\tau' u') \rangle \\ &= -\sum_{\{n\}} \left\langle \{n\} \left| \frac{e^{-\beta \mathbf{K}_0}}{Z_0} \hat{T} \hat{\phi}_1(\tau u) \hat{\phi}_1^\dagger(\tau' u') \right| \{n\} \right\rangle \end{aligned} \quad (18.7-1)$$

其中 $|\{n\}\rangle$ 是粒子数占据态, Z_0 为零级配分函数.

$$\begin{aligned} Z_0 &= \sum_{\{n\}} e^{-\beta \sum_k (\epsilon_k - \mu) n_k} \quad [\text{由 (18.5-30) 式}] \\ &= \prod_k [1 + e^{-\beta(\epsilon_k - \mu)}]^{+1} \quad [\text{由 (18.5-33) 式}] \end{aligned} \quad (18.7-2)$$

态 $|\{n\}\rangle$ 正交归一, 即

$$\langle \{n'\} | \{n\} \rangle = \delta_{n'_1 n_1} \delta_{n'_2 n_2} \cdots = \delta_{\{n'\} \{n\}} \quad (18.7-3)$$

可以选态 $|\{n\}\rangle$ 为 \hat{K}_0 的本征态, 这样

$$\begin{aligned}\hat{K}_0|\{n\}\rangle &= \sum_i (\varepsilon_i - \mu) \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_i |\{n\}\rangle \\ &= \sum_i (\varepsilon_i - \mu) n_i |\{n\}\rangle\end{aligned}\quad (18.7-4)$$

\hat{K}_0 也可写成

$$\hat{K}_0 = \sum_i \hat{K}_{0i} \quad (18.7-5)$$

比较上二式, 得

$$\hat{K}_{0i} = (\varepsilon_i - \mu) \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_i \quad (18.7-6)$$

从而得

$$\begin{aligned}\hat{K}_{0i}|\{n\}\rangle &= \hat{K}_{0i}|n_1 n_2 \cdots n_i \cdots\rangle \\ &= (\varepsilon_i - \mu) n_i |n_1 n_2 \cdots n_i \cdots\rangle\end{aligned}\quad (18.7-7)$$

对于无相互作用的 \hat{K}_0 的本征态, 可写成

$$|n_1 n_2 \cdots\rangle = |n_1\rangle |n_2\rangle \cdots \quad (18.7-8)$$

这样, 任意算符 A_i , 有

$$\begin{aligned}A_i |n_1 n_2 \cdots\rangle &= A_i |n_1\rangle |n_2\rangle \cdots \\ &= |n_1\rangle |n_2\rangle \cdots A_i |n_i\rangle \cdots\end{aligned}\quad (18.7-9)$$

场算符为(在相互作用表象中)

$$\begin{aligned}\hat{\phi}_i(\tau u) &= \sum_k \phi_k(\tau) \hat{c}_{ik}(u) = \sum_k \phi_k(\tau) e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{K}_0 \tau} \hat{c}_k e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{K}_0 u} \\ &\quad (18.7-10)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\hat{\phi}_i^\dagger(\tau' u') &= \sum_{k'} \phi_{k'}^*(\tau') \hat{c}_{ik'}^\dagger(u') \\ &= \sum_{k'} \phi_{k'}^*(\tau') e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{K}_0 \tau'} \hat{c}_{k'}^\dagger e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{K}_0 u'}\end{aligned}\quad (18.7-11)$$

由定义和 (18.7-5) 式可知

$$\begin{aligned}\hat{c}_{ik}(u) &= e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{K}_0 u} \hat{c}_k e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{K}_0 u} \\ &= e^{\frac{i}{\hbar} \sum_a \mathbf{K}_{0a} u} \hat{c}_k e^{-\frac{i}{\hbar} \sum_a \mathbf{K}_{0a} u}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \left[\prod_{\alpha \neq 1} e^{\frac{u}{\hbar} \mathbf{K}_{0\alpha}} \prod_{\alpha \neq 1} e^{-\frac{u}{\hbar} \mathbf{K}_{0\alpha}} \right] e^{\frac{u}{\hbar} \mathbf{K}_{11}} \hat{c}_1 e^{-\frac{u}{\hbar} \mathbf{K}_{01}} \\
&= e^{\frac{u}{\hbar} \mathbf{K}_{01}} \hat{c}_1 e^{-\frac{u}{\hbar} \mathbf{K}_{01}}
\end{aligned} \quad (18.7-12)$$

同样,有

$$\hat{c}_{1'}^\dagger(u') = e^{\frac{u'}{\hbar} \mathbf{K}_{01'}} \hat{c}_{1'}^\dagger e^{-\frac{u'}{\hbar} \mathbf{K}_{01'}} \quad (18.7-13)$$

式中利用了下列对易关系

$$[\hat{\mathbf{K}}_{0\alpha}, \hat{\mathbf{K}}_{0\alpha'}]_- = 0 \quad (18.7-14)$$

$$[\hat{\mathbf{K}}_{0\alpha}, \hat{c}_1]_- = 0 \quad \text{当 } \alpha \neq 1 \text{ 时} \quad (18.7-15)$$

(18.7-12) 和 (18.7-13) 式表示 \hat{c}_1 和 \hat{c}_1^\dagger 转换到相互作用表象中去时,只需用到 $\hat{\mathbf{K}}_{01}$, 而不必涉及到整体 $\hat{\mathbf{K}}_0$.

2. 零级 Green 函数三种表示

(1) 以坐标-时间表示的零级 Green 函数 $G_0(\tau u, \tau' u')$

已知零级 Green 函数为

$$G_0(\tau u, \tau' u') = \theta(u - u') G_0^>(\tau u, \tau' u') + \theta(u' - u) G_0^<(\tau u, \tau' u') \quad (18.7-16)$$

其中

$$G_0^>(\tau u, \tau' u') = -\text{tr} \frac{e^{-\beta \mathbf{K}_0}}{Z_0} \hat{\phi}_1(\tau u) \hat{\phi}_1^\dagger(\tau' u') \quad (18.7-17)$$

$$G_0^<(\tau u, \tau' u') = \mp \text{tr} \frac{e^{-\beta \mathbf{K}_0}}{Z_0} \hat{\phi}_1^\dagger(\tau' u') \hat{\phi}_1(\tau u) \quad (18.7-18)$$

将 (18.7-10) 和 (18.7-11) 二式代入 (18.7-17) 式,得

$$G_0^>(\tau u, \tau' u') = \sum_{\mu'} \phi_1(\tau) \phi_{\mu'}^*(\tau') G_{0,1\mu'}^>(u, u') \quad (18.7-19)$$

其中

$$G_{0,1\mu'}^>(u, u') = - \sum_{\{n\}} \left\langle \{n\} \left| \frac{e^{-\beta \mathbf{K}_0}}{Z_0} \hat{c}_1(u) \hat{c}_{1'}^\dagger(u') \right| \{n\} \right\rangle \quad (18.7-20)$$

$$= - \sum_{\{n\}} \frac{e^{-\beta \sum_{\alpha} (\epsilon_{\alpha} - \mu) n_{\alpha}}}{Z_0} \times \langle \{n\} | e^{\frac{\mu}{\hbar} \mathbf{K}_{0\lambda}} \hat{\mathbf{c}}_{\lambda} e^{-\frac{\mu}{\hbar} \mathbf{K}_{0\lambda}} e^{\frac{\mu'}{\hbar} \mathbf{K}_{0\lambda'}} \hat{\mathbf{c}}_{\lambda'}^{\dagger} e^{-\frac{\mu'}{\hbar} \mathbf{K}_{0\lambda'}} | \{n\} \rangle$$

[由 (18.7-4), (18.7-12) 和 (18.7-18) 式] (18.7-21)

$$= - \sum_{\{n\}} \frac{1}{Z_0} e^{-\beta \sum_{\alpha} (\epsilon_{\alpha} - \mu) n_{\alpha}} e^{\frac{\mu}{\hbar} (\epsilon_{\lambda} - \mu) n_{\lambda}} e^{-\frac{\mu'}{\hbar} (\epsilon_{\lambda'} - \mu) n_{\lambda'}} \times \langle \{n\} | \hat{\mathbf{c}}_{\lambda} e^{-\frac{\mu}{\hbar} \mathbf{K}_{0\lambda}} e^{\frac{\mu'}{\hbar} \mathbf{K}_{0\lambda'}} \hat{\mathbf{c}}_{\lambda'}^{\dagger} | \{n\} \rangle$$

(18.7-22)

下面的关键是计算矩阵元

$$I_{\{n\}, \{n'\}} = \langle \{n\} | \hat{\mathbf{c}}_{\lambda} e^{-\frac{\mu}{\hbar} \mathbf{K}_{0\lambda}} e^{\frac{\mu'}{\hbar} \mathbf{K}_{0\lambda'}} \hat{\mathbf{c}}_{\lambda'}^{\dagger} | \{n'\} \rangle$$

(18.7-23)

对于上式, 我们已知

$$\hat{\mathbf{c}}_{\lambda'}^{\dagger} | n_1 n_2 \cdots n_{\lambda} \cdots n_{\lambda'} \cdots \rangle = \xi_{\lambda'}^{\dagger} | n_1 n_2 \cdots n_{\lambda} \cdots n_{\lambda'} + 1 \cdots \rangle$$

(18.7-24)

其中 $\xi_{\lambda'}^{\dagger}$ 为 $\hat{\mathbf{c}}_{\lambda'}^{\dagger}$ 的本征值, 同样有

$$\hat{\mathbf{c}}_{\lambda} | n_1 n_2 \cdots n_{\lambda} \cdots n_{\lambda'} + 1 \cdots \rangle = \xi_{\lambda} | n_1 n_2 \cdots n_{\lambda} - 1 \cdots n_{\lambda'} + 1 \cdots \rangle$$

(18.7-25)

还有

$$\hat{\mathbf{K}}_{0\lambda'} | n_1 n_2 \cdots n_{\lambda} \cdots n_{\lambda'} + 1 \cdots \rangle = (\epsilon_{\lambda'} - \mu)(n_{\lambda'} + 1) | n_1 n_2 \cdots n_{\lambda} \cdots n_{\lambda'} + 1 \cdots \rangle$$

(18.7-26)

$$\hat{\mathbf{K}}_{0\lambda} | n_1 n_2 \cdots n_{\lambda} \cdots n_{\lambda'} + 1 \cdots \rangle = (\epsilon_{\lambda} - \mu)n_{\lambda} | n_1 n_2 \cdots n_{\lambda} \cdots n_{\lambda'} + 1 \cdots \rangle$$

(18.7-27)

将 (18.7-24) 到 (18.7-27) 式代入 (18.7-23) 式, 并注意到 $| \{n\} \rangle$ 的正交归一化, 得

$$\begin{aligned} I_{\{n\}, \{n'\}} &= \langle \{n\} | \hat{\mathbf{c}}_{\lambda} e^{-\frac{\mu}{\hbar} \mathbf{K}_{0\lambda}} e^{\frac{\mu'}{\hbar} \mathbf{K}_{0\lambda'}} \hat{\mathbf{c}}_{\lambda'}^{\dagger} | \{n'\} \rangle \delta_{\lambda\lambda'} \\ &= e^{-\frac{(\mu - \mu')}{\hbar} (\epsilon_{\lambda} - \mu)(n_{\lambda} + 1)} \langle n_1 n_2 \cdots n_{\lambda} \cdots | \hat{\mathbf{c}}_{\lambda} \hat{\mathbf{c}}_{\lambda'}^{\dagger} | n_1 n_2 \cdots n_{\lambda} \cdots \rangle \delta_{\lambda\lambda'} \\ &= e^{-\frac{(\mu - \mu')}{\hbar} (\epsilon_{\lambda} - \mu)(n_{\lambda} + 1)} \langle n_{\lambda} | \hat{\mathbf{c}}_{\lambda} \hat{\mathbf{c}}_{\lambda'}^{\dagger} | n_{\lambda} \rangle \delta_{\lambda\lambda'} \\ &= e^{-\frac{(\mu - \mu')}{\hbar} (\epsilon_{\lambda} - \mu)(n_{\lambda} + 1)} (1 \mp n_{\lambda}) \delta_{\lambda\lambda'} \end{aligned}$$

(18.7-28)

最后一个等式的成立是因为

$$\hat{c}_i \hat{c}_i^\dagger = 1 \mp \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_i = 1 \mp \hat{n}_i = 1 \mp \langle n_i | \hat{n}_i | n_i \rangle \quad (18.7-29)$$

将 (18.7-28) 式代入 (18.7-27) 式, 得

$$\begin{aligned} G_{0, \lambda \lambda'}^>(u, u') &= -\delta_{\lambda \lambda'} e^{-\frac{u-u'}{\hbar}(\epsilon_\lambda - \mu)} (1 \mp n_\lambda) \\ &\quad \times \sum_{\{n\}} \frac{1}{Z_0} e^{-\beta \sum_{\alpha} (\epsilon_{\alpha} - \mu) n_{\alpha}} \\ &= -\delta_{\lambda \lambda'} e^{-\frac{(u-u')}{\hbar}(\epsilon_\lambda - \mu)} \langle (1 \mp \hat{n}_\lambda) \rangle \end{aligned} \quad (18.7-30)$$

其中

$$\begin{aligned} \langle \hat{n}_\lambda \rangle &= \frac{1}{Z_0} \sum_{\{n\}} e^{-\beta \sum_{\alpha} (\epsilon_{\alpha} - \mu) n_{\alpha}} n_{\lambda} \\ &= \frac{1}{Z_0} \sum_n e^{-\beta(\epsilon_1 - \mu)n_1} \sum_{n_2} e^{-\beta(\epsilon_2 - \mu)n_2} \cdots \\ &\quad \times \sum_{n_\lambda} e^{-\beta(\epsilon_\lambda - \mu)n_\lambda} \sum_{n_{\lambda+1}} e^{-\beta(\epsilon_{\lambda+1} - \mu)n_{\lambda+1}} \cdots \\ &= \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_\lambda - \mu)} \mp 1} \end{aligned} \quad (18.7-31)$$

现将 (18.7-30) 式代入 (18.7-19) 式, 得

$$\begin{aligned} G_0^>(\tau u, \tau' u') &= \sum_{\lambda, \lambda'} \phi_\lambda(\tau) \phi_{\lambda'}^*(\tau') G_{0, \lambda \lambda'}^>(u, u') \\ &= -\sum_{\lambda} \phi_\lambda(\tau) \phi_\lambda^*(\tau') e^{-\frac{u-u'}{\hbar}(\epsilon_\lambda - \mu)} \langle (1 \mp n_\lambda) \rangle \end{aligned} \quad (18.7-32)$$

类似地, 可得

$$G_0^<(\tau u, \tau' u') = \mp \sum_{\lambda} \phi_\lambda(\tau) \phi_\lambda^*(\tau') e^{-\frac{u-u'}{\hbar}(\epsilon_\lambda - \mu)} \langle \hat{n}_\lambda \rangle \quad (18.7-33)$$

将此二式代入 (18.7-16) 式, 得到用坐标-时间表示的零级 Green 函数

$$\begin{aligned} G_0(\tau u, \tau' u') &= \sum_{\lambda} \phi_\lambda(\tau) \phi_\lambda^*(\tau') [-\theta(u-u') e^{-\frac{u-u'}{\hbar}(\epsilon_\lambda - \mu)} \langle (1 \mp \hat{n}_\lambda) \rangle \\ &\quad \mp \theta(u' - u) e^{-\frac{u-u'}{\hbar}(\epsilon_\lambda - \mu)} \langle \hat{n}_\lambda \rangle] \end{aligned} \quad (18.7-34)$$

(2) 以坐标-频率表示的零级 Green 函数
由 (18.7-32) 式可知

$$G_0^>(\mathbf{r}\xi, \mathbf{r}'0) = - \sum_{\lambda} \phi_{\lambda}(\mathbf{r}) \phi_{\lambda}^*(\mathbf{r}') e^{-\frac{(\epsilon_{\lambda}-\mu)}{\hbar}\xi} \langle (1 \mp \hat{n}_{\lambda}) \rangle \quad (18.7-35)$$

其中

$$\xi = u - u'$$

对此式进行 Fourier 变换, 即得到用坐标-频率表示的零级 Green 函数[注意到 (18.4-21) 式]

$$\begin{aligned} G_0(\mathbf{r}\mathbf{r}', \omega_n) &= - \sum_{\lambda} \phi_{\lambda}(\mathbf{r}) \phi_{\lambda}^*(\mathbf{r}') \langle (1 \mp \hat{n}_{\lambda}) \rangle \\ &\quad \times \int_0^{\beta\hbar} d\xi e^{i\omega_n\xi} e^{-\frac{\epsilon_{\lambda}-\mu}{\hbar}\xi} \\ &= - \sum_{\lambda} \frac{\phi_{\lambda}(\mathbf{r}) \phi_{\lambda}^*(\mathbf{r}')}{i\omega_n - \hbar^{-1}(\epsilon_{\lambda} - \mu)} \langle (1 \mp \hat{n}_{\lambda}) \rangle \\ &\quad \times [e^{-\beta(\epsilon_{\lambda}-\mu)} e^{i\omega_n\beta\hbar} - 1] \\ &= - \sum_{\lambda} \frac{\phi_{\lambda}(\mathbf{r}) \phi_{\lambda}^*(\mathbf{r}')}{i\omega_n - \hbar^{-1}(\epsilon_{\lambda} - \mu)} \end{aligned} \quad (18.7-36)$$

其中第三个等式的成立是因为仿计算 $\langle \hat{n}_{\lambda} \rangle$ 的方法计算 $\langle 1 \mp \hat{n}_{\lambda} \rangle$, 得

$$[e^{-\beta(\epsilon_{\lambda}-\mu)} e^{i\omega_n\beta\hbar} - 1] = \frac{1}{\langle 1 \mp \hat{n}_{\lambda} \rangle} \quad (18.7-37)$$

(18.7-36) 式比 (18.7-34) 式简单得多, 但仍有麻烦的 \sum_{λ} 运算.

(3) 用量子数-频率表示的零级 Green 函数
由 (18.7-36) 式可知

$$G_0(\mathbf{r}\mathbf{r}', \omega_n) = \sum_{\sigma} \frac{\phi_{\sigma}(\mathbf{r}) \phi_{\sigma}^*(\mathbf{r}')}{i\omega_n - \hbar^{-1}(\epsilon_{\sigma} - \mu)} \quad (18.7-38)$$

由 (18.6-5) 和 (18.6-6) 式可知

$$G_{0,\lambda\lambda'}(\omega_n) = G_{0,\lambda\lambda'}(\omega_n) \delta_{\lambda\lambda'} = G_0(\lambda, \omega_n) \delta_{\lambda\lambda'}$$

$$= \int d\tau d\tau' \phi_a^*(\tau) \phi_a(\tau') G_a(\tau\tau', \omega_n) \quad (18.7-39)$$

将 (18.7-38) 式代入 (18.7-39) 式, 得

$$\begin{aligned} G_a(\lambda, \omega_n) &= \sum_a \left\{ d\tau \phi_a^*(\tau) \phi_a(\tau) \right\} d\tau' \phi_a^*(\tau') \phi_a(\tau') \\ &\quad \times \frac{1}{i\omega_n - \hbar^{-1}(\epsilon_a - \mu)} \\ &= \sum_a \delta_{aa} \frac{1}{i\omega_n - \hbar^{-1}(\epsilon_a - \mu)} \\ &= \frac{1}{i\omega_n - \hbar^{-1}(\epsilon_a - \mu)} \end{aligned} \quad (18.7-40)$$

这是最简单的形式。

§ 18.8 Dyson 方程

1. 自能

我们必须进一步解决 Green 函数微扰展开的求和问题, 否则 Green 函数方法也无法应用。我们从对 Feymann 图作进一步分析着手。

考虑一级 Green 函数 $G_1(\tau u, \tau' u')$ 中的第二项 [(18.3-8) 式]

$$\begin{aligned} G_{1(2)}(\tau u, \tau' u') &= \left(\frac{-1}{\hbar} \right) \int_0^{\beta\hbar} d\tau_1 du_1 d\tau_2 du_2 V_0(\tau_1 u_1, \tau_2 u_2) \\ &\quad \times G_0(\tau_1 u_2, \tau_1 u_1) G_0(\tau_1 u_1, \tau' u') G_0(\tau u, \tau_2 u_2) \end{aligned} \quad (18.8-1)$$

这个式子中 $G_0(\tau_1 u_1, \tau' u')$ 和 $G_0(\tau u, \tau_2 u_2)$ 包含了非积分变量 τu 和 $\tau' u'$, 而 $V_0(\tau_1 u_1, \tau_2 u_2)$ 和 $G_0(\tau_1 u_2, \tau_1 u_1)$ 只包含积分变量, 故可以将它们二者作为一个整体来对待, 设为

$$\Sigma^{(1(2))}(\bar{1}, \bar{2}) = \left(\frac{-1}{\hbar} \right) V_0(\bar{1}, \bar{2}) G_0(\bar{1}\bar{2}) \quad (18.8-2)$$

其中 $\bar{1} \equiv \tau_2 u_2$, $\bar{2} \equiv \tau_1 u_1$ 。将此式代入 (18.8-1) 式, 得

$$G_{1(2)}(\tau u, \tau' u') = \int_0^{\beta\hbar} d\bar{1} d\bar{2} G_0(\tau u, \bar{1}) \Sigma^{(1(2))}(\bar{1}, \bar{2}) G_0(\bar{2}, \tau' u') \quad (18.8-3)$$

对应于 (18.8-1) 和 (18.8-3) 式的图, 如图 18.8-1 (a) 和 (b) 所示。

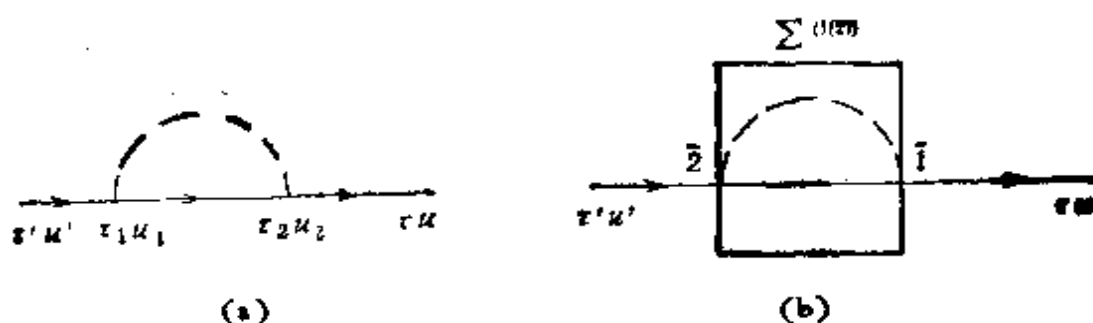


图 18.8-1

可以发现, 其它各级 Green 函数都可以写成 (18.8-3) 式的简单形式, 只是“ Σ ”中的内容各不相同。这样, 任何复杂的 Green 函数都能归并成图 18.8-1(b) 的形式。这无非是一个 Σ 连接两条外线, 一条进入 Σ , 一条离开 Σ 。这两条外线是零级 Green 函数。以后会知道对 Σ 还可以分解。再举一个三级 Green 函数的例子。三级 Green 函数中有一项为

$$\begin{aligned}
 G_{3(1)}(\tau u, \tau' u') &= \left(\frac{-1}{\hbar}\right)^3 \int_0^{\beta \hbar} d\tau_1 du_1 d\tau_2 du_2 d\tau_3 du_3 d\tau_4 du_4 d\tau_5 du_5 d\tau_6 du_6 \\
 &\quad \times V_0(\tau_1 u_1, \tau_2 u_2) V_0(\tau_3 u_3, \tau_4 u_4) V_0(\tau_5 u_5, \tau_6 u_6) \\
 &\quad \times G_0(\tau u, \tau_6 u_6) G_0(\tau_6 u_6, \tau_1 u_1) G_0(\tau_1 u_1, \tau_2 u_2) \\
 &\quad \times G_0(\tau_2 u_2, \tau_3 u_3) G_0(\tau_3 u_3, \tau_4 u_4) G_0(\tau_4 u_4, \tau_5 u_5) G_0(\tau_5 u_5, \tau' u') \\
 &= \int_0^{\beta \hbar} d\bar{1} d\bar{2} G_0(\tau u, \bar{1}) \Sigma^{(3(1))}(\bar{1}, \bar{2}) G_0(\bar{2}, \tau' u') \quad (18.8-4)
 \end{aligned}$$

其中

$$G_0(\tau u, \bar{1}) \equiv G_0(\tau u, \tau_6 u_6) \quad (18.8-5)$$

$$G_0(\bar{2}, \tau' u') \equiv G_0(\tau_1 u_1, \tau' u') \quad (18.8-6)$$

$$\begin{aligned}
 \Sigma^{(3(1))}(\bar{1}, \bar{2}) &= \left(\frac{-1}{\hbar}\right)^3 \int_0^{\beta \hbar} d\tau_3 du_3 d\tau_4 du_4 d\tau_5 du_5 d\tau_6 du_6 \\
 &\quad \times V_0(\tau_1 u_1, \tau_2 u_2) V_0(\tau_3 u_3, \tau_4 u_4) V_0(\tau_5 u_5, \tau_6 u_6) \\
 &\quad \times G_0(\tau_6 u_6, \tau_1 u_1) G_0(\tau_1 u_1, \tau_2 u_2) G_0(\tau_2 u_2, \tau_3 u_3) \\
 &\quad \times G_0(\tau_3 u_3, \tau_4 u_4) G_0(\tau_4 u_4, \tau_5 u_5) G_0(\tau_5 u_5, \tau_6 u_6) \quad (18.8-7)
 \end{aligned}$$

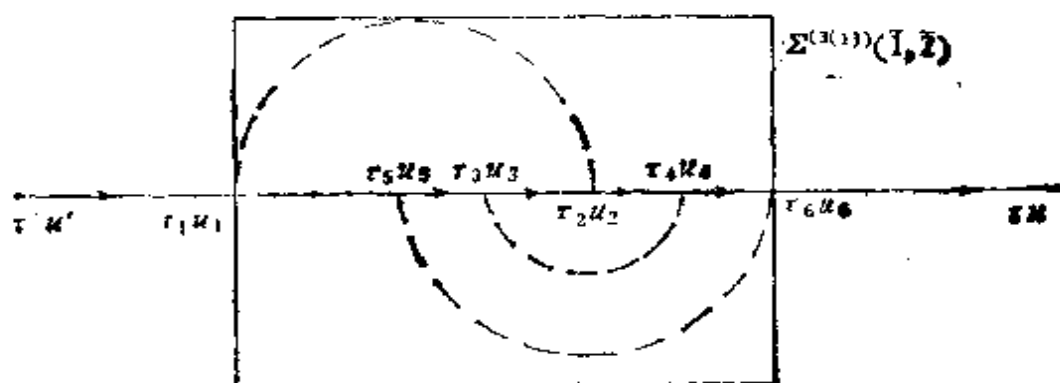


图 18.8-2

与 (18.8-7) 式对应的图为图 18.8-2.

一般说来,第 k 级 Green 函数中第 i 项为

$$G_{k(i)}(\tau u, \tau' u') = \int d\bar{1} d\bar{2} G_0(\tau u, \bar{1}) \Sigma^{(k(i))}(\bar{1}, \bar{2}) G_0(\bar{2}, \tau' u') \quad (18.8-8)$$

与此式对应的图为图 18.8-3.

上述的 Σ 称为自能 (self-energies), 相应的图为自能图, 即将两条外线去掉后留下的图. 从它的表达式不难看出, Σ 之所以称为自能, 是因为其自己与自己相互作用——自己形成的场又作用于自己使自身能量发生变化. 零级 Green 函数因为不包含相互作用, 所以没有自能部分.

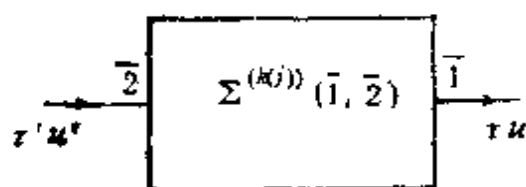


图 18.8-3

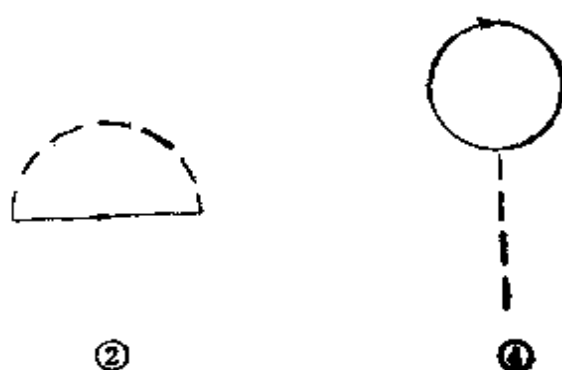


图 18.8-4

2. 正规自能和非正规自能

考虑一级 Green 函数, 它有两个不等价拓扑相连图 (如图

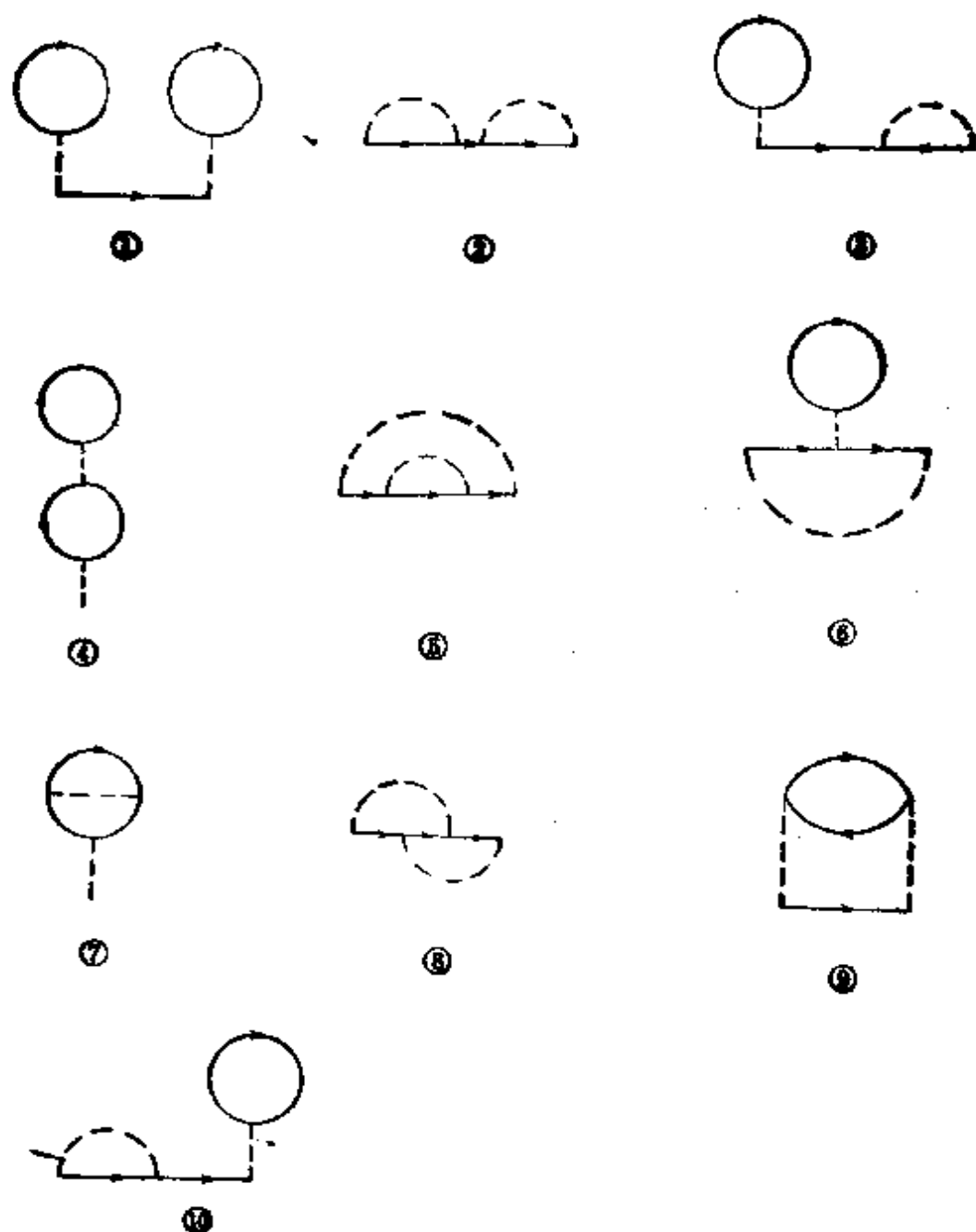


图 18.8-5

18.3-5 中②和④), 相应的自能图也有两个, 如图 18.8-4 所示。

至于二级 Green 函数, 有十个不等价拓扑相连图, 相应的就有十个自能图, 如图 18.8-5 所示。这十个自能图就是将图 18.3-5 的十个图去掉两条外线而得。

观察图 18.8-5, 有两类自能图。一类是所谓非正规自能 Σ ,

即可以借割断一条实线而被分解成两个自能图。如图 18.8-5 中的①, ②, ③和⑩。另一类是所谓正规自能 Σ , 它无法用上述方法被分解, 如图 18.8-5 中的④—⑨。正规自能也称为不可约自能, 非正规自能也称为可约自能。

容易想象, 正规自能如造房子的砖块, 由它可以连成高阶非正规自能, 连线就是零级 Green 函数 G_0 。例如图 18.8-5 ⑩非正规自能是由两个一级正规自能相连而成, 如图 18.8-6 所示。

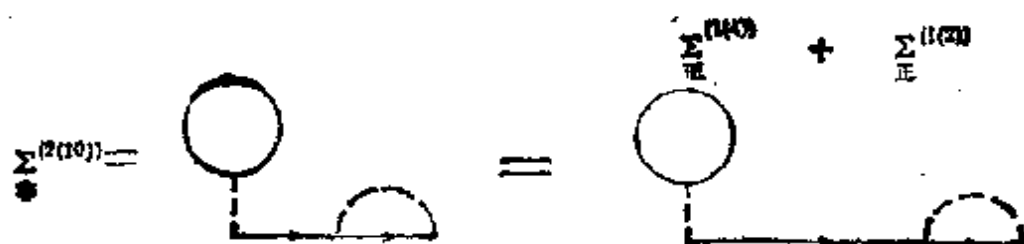


图 18.8-6

再如图 18.8-7 所示, 四级非正规自能由两个一级正规自能和一个二级正规自能连成。

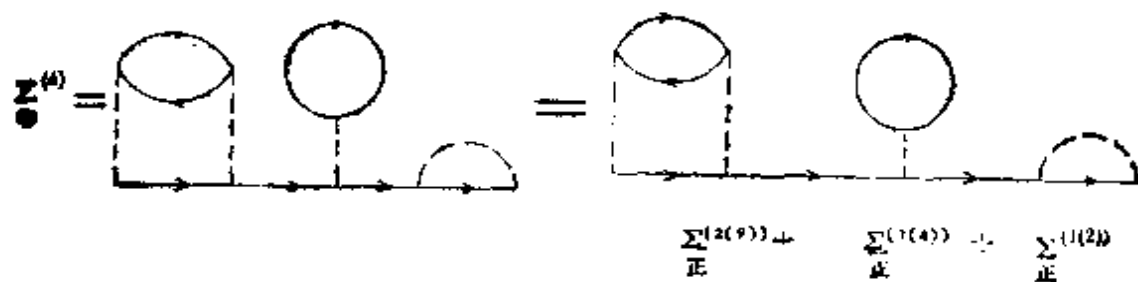


图 18.8-7

由图 18.8-6 和图 18.8-7 可以看出, 自能的连接可用自能数学表达式表示。如图 18.8-6 所示, 等号两边可写成

$$\Sigma_{\bullet}^{(2(10))} = \Sigma_{\bullet}^{(1(4))} G_0 \Sigma_{\bullet}^{(1(2))} \quad (18.8-9)$$

对于图 18.8-7, 等号两边可写成

$$\Sigma_{\bullet}^{(4)} = \Sigma_{\bullet}^{(2(9))} G_0 \Sigma_{\bullet}^{(1(4))} G_0 \Sigma_{\bullet}^{(1(2))} \quad (18.8-10)$$

总之,可以写成

$$\Sigma = \Sigma^{(0)} G_0 \Sigma^{(0)} \quad (18.8-11)$$

如果 $\Sigma^{(0)}$ 和 $\Sigma^{(1)}$ 还可以分解,则再分,直到正规自能为止,即

$$\Sigma = \Sigma^{(0)'} G_0 \Sigma^{(1)''} \Sigma G_0 \Sigma^{(1)'} G_0 \Sigma^{(1)''} \quad (18.8-12)$$

3. Dyson 方程

一般说来, Green 函数总可以展开成零级,一级,二级,…… Green 函数之和,即

$$G = G_0 + G_1 + G_2 + \dots \quad (18.8-13)$$

从前面的讨论可知, G_1, G_2, \dots 各级 Green 函数都可以写成自能形式,各级自能都会有若干正规和非正规自能部分。下面我们从自能图出发来导出 Dyson 方程。



图 18.8-8

定义完全自能 Σ 是全部自能之和(一般是无穷多个各式各样正规和非正规自能之和);定义完全正规自能 Σ^* 是全部正规自能之和(一般是无穷多个各式各样正规自能之和)。二者如图 18.8-8 和图 18.8-9 所示。

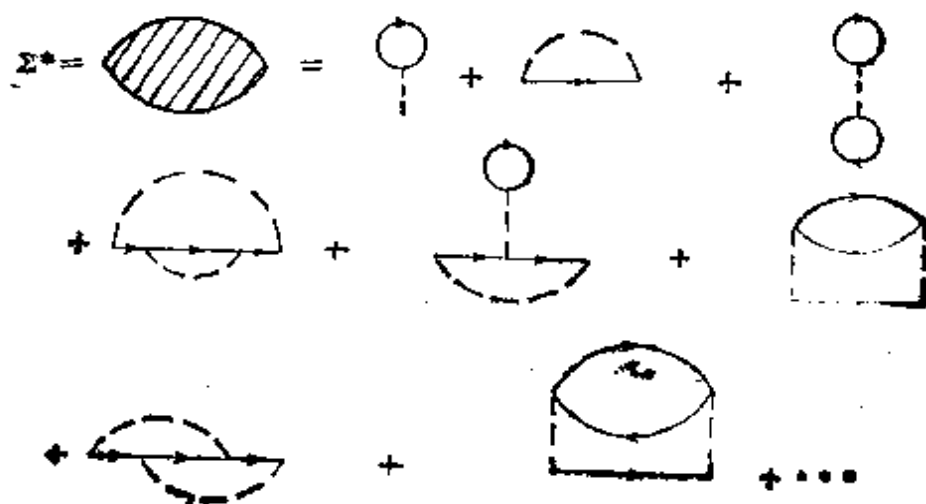


图 18.8-9

用双线(带箭头)表示精确的 Green 函数 G ; 用带箭头的实线表示零级 Green 函数 G_0 。再注意到非正规自能可由各式各样正规自能用适当方式连成。于是,由上述定义可得 Green 函数图形,如图 18.8-10 所示。

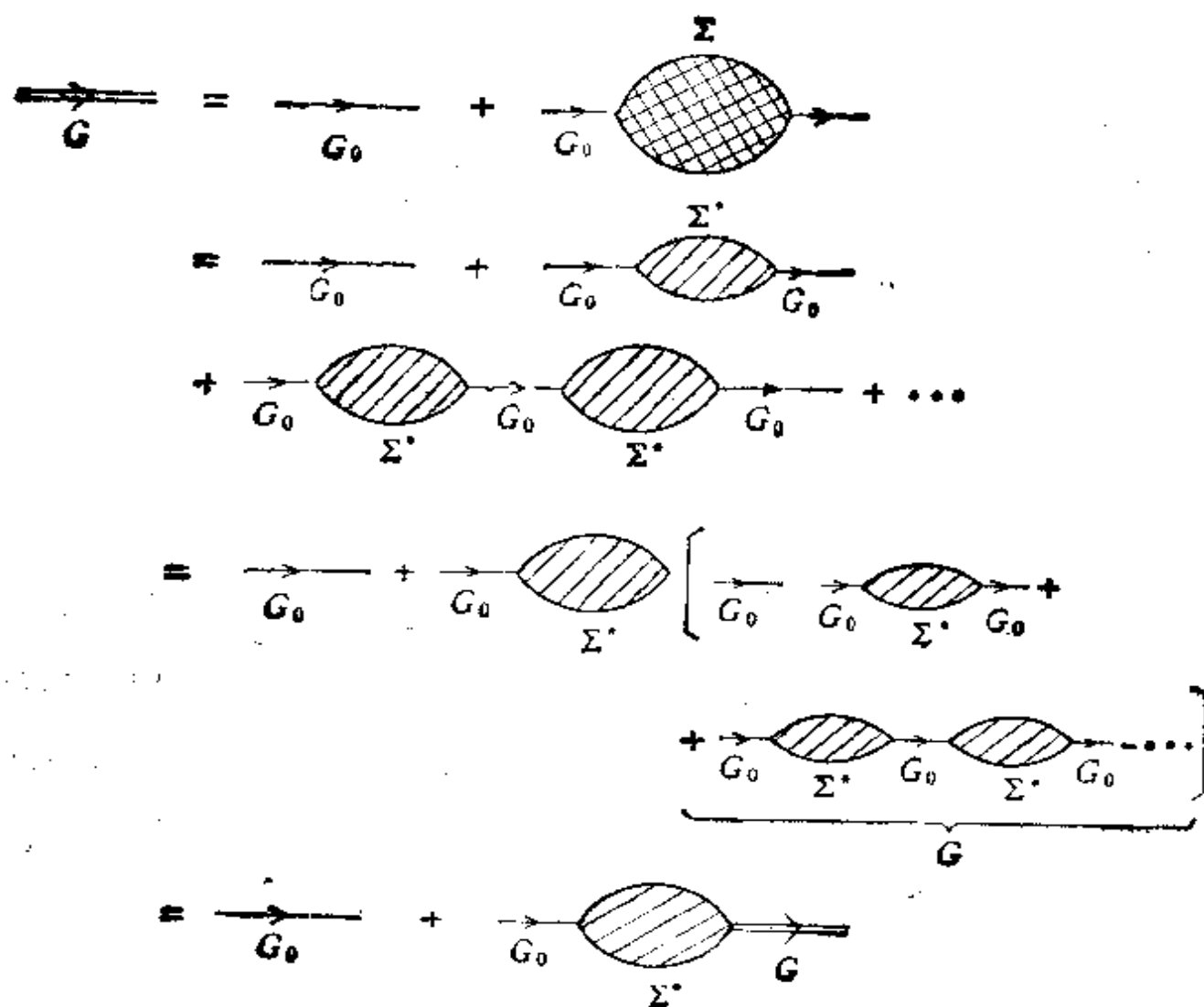


图 1.8-8-10

写成表达式,即为

$$G = G_0 + G_0 \Sigma G_0$$

$$= G_0 + G_0 \Sigma^* G_0 + G_0 \Sigma^* G_0 \Sigma^* G_0 + \dots \quad (18.8-14)$$

$$= G_0 + G_0 \Sigma^* G \quad (18.8-15)$$

显然,上式可写成

$$G = \frac{G_0}{1 - G_0 \Sigma^*} \quad (18.8-16)$$

$$= \frac{1}{\frac{1}{G_0} - \Sigma^*} \quad (18.8-17)$$

这就是 Dyson 方程. 它是 Green 函数与完全正规自能的关系. 如果能求得完全正规自能, 就可以求得 Green 函数. 当然, 完全正规自能也只能近似求得.

由 (18.8-15) 式, 用迭代法可以写出 G 的各级近似式. 如果要求零级近似, 即略去 (18.8-15) 式的第二项, 得零级近似 Green 函数

$$G^{(0)} \cong G_0 \quad (18.8-18)$$

要进一步求近似 Green 函数 G , 需对 Σ^* 作近似. Σ^* 包含着无穷个不同类型的正规自能, 无法精确求得, 只能作近似处理. 现取 Σ^* 为一级正规自能之和近似 (如图 18.8-11 所示), 则近似 Green 函数为

$$G \cong G_0 + G_0 \Sigma^{(1)*} G_0 + G_0 \Sigma^{(1)*} G_0 \Sigma^{(1)*} G_0 + \dots \quad (18.8-19)$$

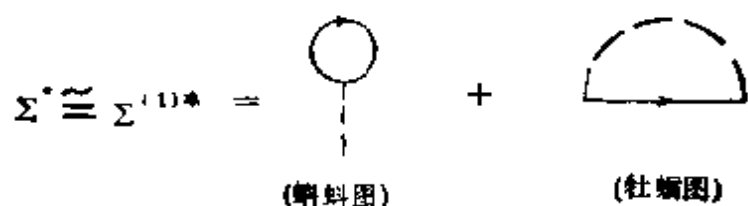


图 18.8-11

与此式对应的图为图 18.8-12. 从这里可以看到, 尽管 Σ^* 取了极简单的近似 $\Sigma^{(1)*}$, 但由 Dyson 方程求得的近似 Green 函数 G 仍包含无穷多个图形之和. 必须注意, 这里的无穷多个自能图无非都是由若干个简单的蝌蚪图和牡蛎图连成的, 并没有包含其它类型的正规自能图 (如图 18.8-5 中⑥—⑨), 所以仍然是近似而不是精确的 Green 函数 G . 如果我们取图 18.8-13 中的 Σ^* , 则可得

Green 函数.

在实际问题中, 可以根据具体物理问题选择由若干个起重要作用的正规自能组成近似 Σ^* , 来求近似 Green 函数. 这种方法就是所谓部分和或选择和.

§ 18.9 Green 函数的传播特性

设 Heisenberg 绘景中体系的基态为 $|\Psi_{\text{He}}^0\rangle$, 则 Green 函数为

$$G(\tau, \tau') = -i \langle \Psi_{\text{He}}^0 | \hat{T} [\hat{\phi}_{\text{He}}(\tau) \hat{\phi}_{\text{He}}^\dagger(\tau')] | \Psi_{\text{He}}^0 \rangle$$

当 $t > t'$ 时, $\hat{\phi}_{\text{He}}^\dagger(\tau') |\Psi_{\text{He}}^0\rangle$ 代表在 τ' 处 t' 时刻向体系基态 $|\Psi_{\text{He}}^0\rangle$ 投入一个粒子的态, 因为 $\hat{\phi}_{\text{He}}^\dagger(\tau)$ 是产生算符, 而 $\hat{\phi}_{\text{He}}(\tau) |\Psi_{\text{He}}^0\rangle$ 是在 τ 处 t 时刻向基态 $|\Psi_{\text{He}}^0\rangle$ 投入一个粒子的态. 二者的积为 Green 函数 $\langle \Psi_{\text{He}}^0 | \hat{\phi}_{\text{He}}(\tau) \hat{\phi}_{\text{He}}^\dagger(\tau') | \Psi_{\text{He}}^0 \rangle$, 它表示在 τ', t' 加一粒子后, 又在稍后时刻 t 另一地点 τ 发现该粒子的几率. 这就是投入的粒子在体系中随时间在传播.

当 $t < t'$ 时, $\hat{\phi}_{\text{He}}(\tau) |\Psi_{\text{He}}^0\rangle$ 代表在 τ 处 t 时刻在体系基态 $|\Psi_{\text{He}}^0\rangle$ 中产生一个空穴. $\hat{\phi}_{\text{He}}^\dagger(\tau') |\Psi_{\text{He}}^0\rangle$ 代表在 τ' 处 t' 时刻在体系基态 $|\Psi_{\text{He}}^0\rangle$ 中产生一个空穴. 二者的积为 Green 函数

$$\langle \Psi_{\text{He}}^0 | \hat{\phi}_{\text{He}}^\dagger(\tau') \hat{\phi}_{\text{He}}(\tau) | \Psi_{\text{He}}^0 \rangle,$$

它代表在 τ, t 产生一个空穴后, 又在稍后时刻 t' 另一地点 τ' 发现

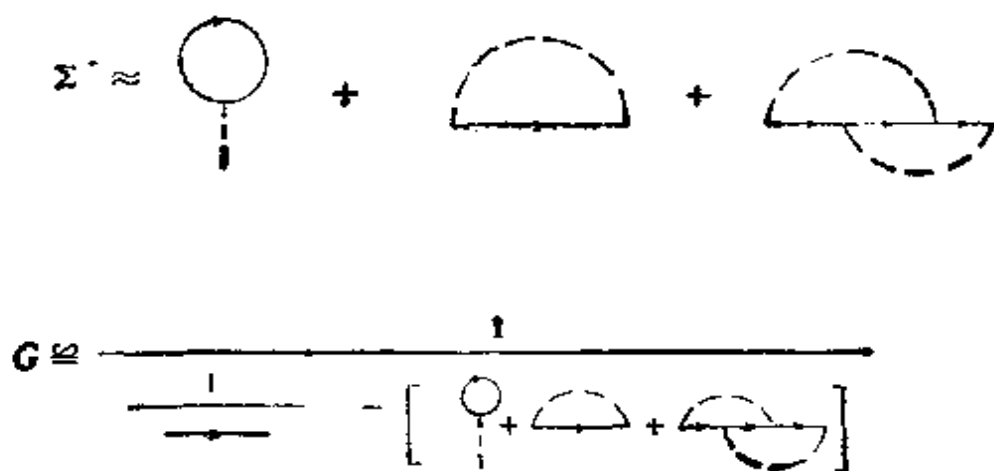


图 18.8-13

该空穴的几率。这就是空穴在体系中随时间在传播。

如果将 Green 函数经 Fourier 变换转换到动量空间中去,则上述的传播意义为,在 t 时刻投入一个动量为 \mathbf{K} 的粒子,此粒子在体系中与其它粒子作用会改变频率,则在稍后时刻 t' 发现该粒子处于动量为 \mathbf{K}' 的几率就是 Green 函数。对于空穴也可以说同样的话。所以,Green 函数有时也被称为传播子 (propagator)。

上面提到的 Green 函数是基态的平均。严格说来,体系只在绝对零度时处于纯基态。所以 $-i\langle\psi_{\text{He}}^0|\hat{T}[\hat{\phi}_{\text{He}}(\tau)\hat{\phi}_{\text{He}}^\dagger(\tau')]| \psi_{\text{He}}^0\rangle$ 又称为绝对零度 Green 函数。当温度高于绝对零度,原则上就会出现各种激发态,从而需有对于巨正则系综的 Green 函数(本章开头定义的)。这也称为大于 0K Green 函数,或温度 Green 函数或热力学 Green 函数。

松原将时间 t 变换为虚时间 $u \equiv it$, 所以又称为虚时 Green 函数。

为了使松原函数收敛,必须要求当 $u > u'$ 时, $e^{-\beta\hbar + (u-u')}$ 中指数 $-\beta\hbar + (u-u') < 0$, 这就要求 $u-u' < \beta\hbar$, 即

$$\xi \equiv u - u' \leq \beta\hbar;$$

类似地,有 $\xi \equiv u - u' \geq -\beta\hbar$ (当 $u' > u$ 时)。总之,要求 $-\beta\hbar \leq \xi \leq \beta\hbar$, u, u' 在 0 到 $\beta\hbar$ 范围内变化。

参 考 文 献

- [1] R. Paul, "Field Theoretical Methods in Chemical Physics". Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York, 1982.
- [2] Attila Szabo, Neil S. Ostlund, "Modern Quantum Chemistry", MacMillan Publishing Co., New York, 1982.
- [3] Stanley Raimes, "Many-Electron Theory", North-Holland Publishing Co., Amsterdam-London, 1972.
- [4] Richard D. Mattuck, "A Guide to Feynmann Diagrams in the Many-Body Problem", McGraw-Hill International Book Co., New York, 1976.
- [5] J. Linderberg and Y. Öhrn, "Propagators in Quantum Chemistry", Academic Press, London, New York, 1973.

第十九章 各种形式的 Green 函数及某些应用

§ 19.1 密度算符对外场微扰的线性响应

前面讨论的 Green 函数只用于多粒子体系的平衡态。我们要发展非平衡态的 Green 函数方法。这对研究在外界作用或内部输运过程中体系力学量的变化有重要意义；在动力学（如化学动力学）和光谱等问题中也有重要应用。

如果外场较弱，计算可只算到外场的线性项，体系力学量的变化正比于外界作用强度，故称为线性响应。这种响应与 Green 函数可联系起来。从而由 Green 函数可算出体系力学量随外界作用的变化。

设外场与体系力学量 \hat{B} 作用所引起体系的附加 Hamilton 量为

$$\hat{K}_t(t) = -BF(t) \quad (19.1-1)$$

其中 $F(t)$ 是时间函数。设无外场时平衡体系的 Hamilton 量为 \hat{K} ，则当有外场作用时体系的总 Hamilton 量为

$$\hat{K}_T(t) = \hat{K}_t(t) + \hat{K} \quad (19.1-2)$$

为了讨论体系力学量在外场作用下的变化，必须先考察密度算符在外场作用下的变化。已知平衡态的密度算符是

$$\begin{aligned} \hat{\rho}_{eq}(t) &= \frac{e^{-\beta\hat{K}}}{Z} = \hat{\rho}_{eq} \\ \frac{\partial \hat{\rho}_{eq}}{\partial t} &= [\hat{K}, \hat{\rho}_{eq}]_- = 0 \end{aligned} \quad (19.1-3)$$

当有外场作用时，密度算符 $\hat{\rho}(t)$ 并不是简单地将上式中的 \hat{K} 用 $\hat{K}_T(t)$ 代替而成，可以证明

$$\hat{\rho}(t) = \frac{e^{-\beta\hat{K}}}{Z} + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{K}(t-t')} [\hat{\rho}_{eq}, \hat{B}]_- e^{\frac{i}{\hbar}\hat{K}(t-t')} F(t') \quad (19.1-4)$$

证明：密度算符满足以下微分方程

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}(t)}{\partial t} = [\hat{K}_T, \hat{\rho}(t)]_- \quad (19.1-5)$$

所以真正的 $\hat{\rho}(t)$ 应是从这个方程解出来的。然而，又不可能精确地将 $\hat{\rho}(t)$ 解出来，只能采取微扰近似。引入参数 λ （先认为小于 1，最后再取为 1），令

$$\hat{K}_T(t) = \hat{K} + \lambda \hat{K}_c \quad (19.1-6)$$

再将 $\hat{\rho}(t)$ 按 λ 的幂级数展开，得

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}_{eq}(t) + \lambda \hat{\rho}_1(t) + \lambda^2 \hat{\rho}_2(t) + \dots \quad (19.1-7)$$

将 (19.1-6) 和 (19.1-7) 两式代入 (19.1-5) 式，并只取到 λ 一次项，得

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} [\hat{\rho}_{eq} + \lambda \hat{\rho}_1(t)]_- \\ = [(\hat{K} + \lambda \hat{K}_c), \hat{\rho}_{eq} + \lambda \hat{\rho}_1(t)]_- \\ = [\hat{K}, \hat{\rho}_{eq}]_- + \lambda [\hat{K}, \hat{\rho}_1(t)]_- + \lambda [\hat{K}_c \hat{\rho}_{eq}]_- + O(\lambda^2) \end{aligned} \quad (19.1-8)$$

比较两边的相同 λ 幂次项，得

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}_{eq}}{\partial t} = [\hat{K}, \hat{\rho}_{eq}]_- = 0 \quad (19.1-9)$$

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}_1(t)}{\partial t} = [\hat{K}, \hat{\rho}_1(t)]_- + [\hat{K}_c(t), \hat{\rho}_{eq}]_- \quad (19.1-10)$$

为了获得 $\hat{\rho}_1(t)$ ，我们引入一个 $\hat{\rho}'_1(t)$ ，使

$$\hat{\rho}_1(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{K} t} \hat{\rho}'_1(t) e^{\frac{i}{\hbar} \hat{K} t} \quad (19.1-11)$$

两边对 t 偏微商，并注意到 (19.1-10) 式，得

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}_1(t)}{\partial t} &= i\hbar \left[\left(-\frac{i}{\hbar} \hat{K} \right) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{K} t} \hat{\rho}'_1(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{K} t} \right. \\ &\quad \left. + \frac{i}{\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{K} t} \hat{\rho}'_1(t) e^{\frac{i}{\hbar} \hat{K} t} \hat{K} \right] \\ &\quad + e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{K} t} i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}'_1(t)}{\partial t} e^{\frac{i}{\hbar} \hat{K} t} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= [\hat{K}, \hat{\rho}_1(t)]_- + e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{K} t} i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}_1(t)}{\partial t} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{K} t} \\
&= [\hat{K}, \hat{\rho}_1(t)]_- + [\hat{K}_e(t), \hat{\rho}_{eq}]_- \quad [\text{由 (19.1-10) 式}] \\
&\quad (19.1-12)
\end{aligned}$$

于是,得 $\hat{\rho}_1(t)$ 所满足的微分方程为

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}_1(t)}{\partial t} = e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{K} t} [\hat{K}_e(t), \hat{\rho}_{eq}]_- e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{K} t} \quad (19.1-13)$$

积分得

$$\hat{\rho}_1(t) = C + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{K} t'} [\hat{K}_e(t'), \hat{\rho}_{eq}]_- e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{K} t'} \quad (19.1-14)$$

其中 C 为积分常数. 将 (19.1-14) 式代入 (19.1-11) 式, 可得

$$\begin{aligned}
\hat{\rho}_1(t) &= e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{K} t} C e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{K} t} + \frac{1}{i\hbar} e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{K} t} \\
&\quad \times \left\{ \int_0^t dt' e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{K} t'} [\hat{K}_e(t'), \hat{\rho}_{eq}]_- e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{K} t'} \right\} e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{K} t} \\
&= C + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{K} (t-t')} [\hat{K}_e(t'), \hat{\rho}_{eq}]_- e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{K} (t-t')} \\
&= C + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' T(t') \quad (19.1-15)
\end{aligned}$$

其中

$$T(t') \equiv e^{\frac{i}{\hbar} \mathbf{K} t'} [\hat{K}_e(t'), \hat{\rho}_{eq}]_- e^{-\frac{i}{\hbar} \mathbf{K} t'}$$

只要定出 C , 就能算出 $\hat{\rho}_1(t)$. 由 (19.1-7) 式, 令 $\lambda = 1$, 得 $\hat{\rho}(t)$ 的一级近似为

$$\begin{aligned}
\hat{\rho}(t) &\cong \hat{\rho}_{eq} + \hat{\rho}_1(t) \\
&= \frac{e^{-\beta \mathbf{K}}}{Z} + C + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' T(t') \quad (19.1-16)
\end{aligned}$$

为了确定积分常数 C , 置上式变量 $t = 0$, 此时外场作用并未加上, 密度算符应为 $\hat{\rho}_{eq}$. 这样就得

$$\hat{\rho}(0) = \frac{e^{-\sigma K}}{Z} + C = \frac{e^{-\beta K}}{Z}$$

故

$$C = 0$$

将 $\hat{K}_c(t') = -\mathbf{B}F(t')$ 代入 (19.1-15) 和 (19.1-16) 两式就证明了 (19.1-4) 式。

§ 19.2 响应函数, 关联函数和谱函数

1. 力学量对于外场微扰的线性响应

我们要考察在外场作用下, 体系的任一力学量 \mathbf{A} 是如何响应的。

有外场微扰时, 力学量 \mathbf{A} 的平均值为

$$\langle \mathbf{A} \rangle(t) = \text{tr} \hat{\rho}(t) \mathbf{A} \quad (19.2-1)$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{\{n\}} \left\langle \{n\} \left| \frac{e^{-\beta K}}{Z} \mathbf{A} \right| \{n\} \right\rangle \\ &\quad + \frac{1}{i\hbar} \int_0^t dt' \sum_n \langle \{n\} | e^{-\frac{i}{\hbar} K(t-t')} [\hat{\rho}_{\text{eq}}, \hat{\mathbf{B}}]_- \\ &\quad \times e^{\frac{i}{\hbar} K(t-t')} \mathbf{A} | \{n\} \rangle F(t') \quad [\text{由 (19.1-4) 式}] \\ &\equiv \langle \mathbf{A} \rangle_{\text{eq}} + \Delta \langle \mathbf{A} \rangle(t) \end{aligned} \quad (19.2-2)$$

其中 $\langle \mathbf{A} \rangle_{\text{eq}}$ 是无外场微扰平衡体系时的力学量 \mathbf{A} 的平均值。 $\Delta \langle \mathbf{A} \rangle(t)$ 是有外场与无外场微扰时力学量 \mathbf{A} 的平均值之差, 其表达式为

$$\begin{aligned} \Delta \langle \mathbf{A} \rangle(t) &= \langle \mathbf{A} \rangle(t) - \langle \mathbf{A} \rangle_{\text{eq}} \\ &= \int_0^t dt' \phi(t-t') F(t') \end{aligned} \quad (19.2-3)$$

式中

$$\begin{aligned} \phi(x) &\equiv \frac{1}{i\hbar} \sum_n \langle \{n\} | e^{-\frac{i}{\hbar} K x} [\hat{\rho}_{\text{eq}}, \hat{\mathbf{B}}]_- e^{\frac{i}{\hbar} K x} \mathbf{A} | \{n\} \rangle \\ &= \frac{1}{i\hbar} \text{tr} \{ e^{-\frac{i}{\hbar} K x} [\hat{\rho}_{\text{eq}}, \hat{\mathbf{B}}]_- e^{\frac{i}{\hbar} K x} \mathbf{A} \} \end{aligned} \quad (19.2-4)$$

是响应函数 (response function), 由它及 $F(t)$ 可算出力学量 \mathbf{A} 在外场微扰时的改变量 $\Delta\langle\mathbf{A}\rangle(t)$.

2. 响应函数, 关联函数和谱函数

可以导出响应函数的三种形式.

(1) 利用循环后迹不变, 响应函数[(19.2-4)式]

$$\begin{aligned}\phi(t) &= \frac{1}{i\hbar} \text{tr} \left\{ e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{K}t} [\hat{\rho}_{\text{eq}}, \hat{\mathbf{B}}]_- e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{K}t} \mathbf{A} \right\} \\ &= \frac{1}{i\hbar} \text{tr} [\hat{\rho}_{\text{eq}}, \hat{\mathbf{B}}]_- e^{\frac{i}{\hbar}\mathbf{K}t} \mathbf{A} e^{-\frac{i}{\hbar}\mathbf{K}t} \\ &= \frac{1}{i\hbar} \text{tr} [\hat{\rho}_{\text{eq}}, \hat{\mathbf{B}}]_- \mathbf{A}_{\text{He}}(t) \quad [\text{由(17.4-8)式}] \quad (19.2-5)\end{aligned}$$

(2) 由上式可以证明:

$$\phi(t) = \frac{1}{i\hbar} \text{tr} \hat{\rho}_{\text{eq}} [\mathbf{B}, \mathbf{A}_{\text{He}}(t)]_- = \frac{1}{i\hbar} \langle [\mathbf{B}, \mathbf{A}_{\text{He}}(t)]_- \rangle \quad (19.2-6)$$

证明: 由(19.2-5)式, 得

$$\begin{aligned}\phi(t) &= \frac{1}{i\hbar} \text{tr} \hat{\rho}_{\text{eq}} \hat{\mathbf{B}} \mathbf{A}_{\text{He}}(t) - \frac{1}{i\hbar} \text{tr} \hat{\mathbf{B}} \hat{\rho}_{\text{eq}} \mathbf{A}_{\text{He}}(t) \\ &= \frac{1}{i\hbar} \text{tr} \hat{\rho}_{\text{eq}} \hat{\mathbf{B}} \mathbf{A}_{\text{He}}(t) - \frac{1}{i\hbar} \text{tr} \hat{\rho}_{\text{eq}} \mathbf{A}_{\text{He}}(t) \hat{\mathbf{B}} \\ &= \frac{1}{i\hbar} \langle \hat{\mathbf{B}} \mathbf{A}_{\text{He}}(t) \rangle - \frac{1}{i\hbar} \langle \mathbf{A}_{\text{He}}(t) \hat{\mathbf{B}} \rangle \quad (19.2-7)\end{aligned}$$

$$= \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{\mathbf{B}}, \mathbf{A}_{\text{He}}(t)]_- \rangle$$

$$= \frac{1}{i\hbar} \text{tr} \hat{\rho}_{\text{eq}} [\hat{\mathbf{B}}, \mathbf{A}_{\text{He}}(t)]_- \quad (19.2-8)$$

(3) (19.2-7)式的第二项为

$$-\frac{1}{i\hbar} \text{tr} e^{-\beta\mathbf{K}} \mathbf{A}_{\text{He}}(t) \hat{\mathbf{B}}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{i\hbar Z} \text{tr } \mathbf{B} e^{-\beta \mathbf{K}} \mathbf{A}_{\text{He}}(t) \\
&= \frac{1}{i\hbar Z} \text{tr } e^{-\beta \mathbf{K}} e^{\beta \mathbf{K}} \mathbf{B} e^{-\beta \mathbf{K}} \mathbf{A}(t) \\
&= \frac{1}{i\hbar Z} \text{tr } e^{-\beta \mathbf{K}} e^{\frac{i}{\hbar}(\frac{\hbar}{i}\beta)\mathbf{K}} \mathbf{B} e^{-\frac{i}{\hbar}(\frac{\hbar}{i}\beta)\mathbf{K}} \mathbf{A}_{\text{He}}(t) \\
&= \frac{1}{i\hbar} \text{tr } \frac{e^{-\beta \mathbf{K}}}{Z} \mathbf{B} \left(\frac{\hbar}{i} \beta \right) \mathbf{A}_{\text{He}}(t) \quad (19.2-9)
\end{aligned}$$

将 (19.2-9) 式代入 (19.2-7) 式, 得

$$\begin{aligned}
\phi(t) &= \frac{1}{i\hbar} \text{tr } \frac{e^{-\beta \mathbf{K}}}{Z} [\mathbf{B} \mathbf{A}_{\text{He}}(t) - \mathbf{B}(\hbar\beta/i) \mathbf{A}_{\text{He}}(t)] \\
&= \frac{-1}{i\hbar} \langle [\mathbf{B}(\hbar\beta/i) - \mathbf{B}] \mathbf{A}(t) \rangle \quad (19.2-10)
\end{aligned}$$

注意到 $\mathbf{B} \equiv \mathbf{B}(0)$, 上式中的

$$\mathbf{B}(\hbar\beta/i) - \mathbf{B} = \int_0^\beta d\lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \mathbf{B}(\hbar\lambda/i) \quad (19.2-11)$$

其中

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} \mathbf{B}(\hbar\lambda/i) = -i\hbar \mathbf{B}(\hbar\lambda/i) \quad (19.2-12)$$

而在 Heisenberg 表象中

$$\mathbf{B}(\hbar\lambda/i) = e^{\frac{i}{\hbar}(\frac{\hbar}{i}\lambda)\mathbf{K}} \mathbf{B} e^{-\frac{i}{\hbar}(\frac{\hbar}{i}\lambda)\mathbf{K}} = e^{\lambda \mathbf{K}} \mathbf{B} e^{-\lambda \mathbf{K}} \quad (19.2-13)$$

将此式代入 (19.2-11) 式, 得

$$\begin{aligned}
\mathbf{B}(\hbar\beta/i) - \mathbf{B} &= -i\hbar \int_0^\beta d\lambda e^{\lambda \mathbf{K}} \mathbf{B} e^{-\lambda \mathbf{K}} \\
&= -i\hbar \int_0^\beta d\lambda \mathbf{B}(-i\hbar\lambda) \quad (19.2-14)
\end{aligned}$$

再将此式代入 (19.2-10) 式, 得响应函数为

$$\phi(t) = \int_0^\beta d\lambda \langle \mathbf{B}(-i\hbar\lambda) \mathbf{A}(t) \rangle \quad (19.2-15)$$

考虑到这个函数的形式, 日本 Kubo 引出一个一般 Kubo 变换式

$$\hat{C} \equiv \frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\lambda \hat{C}(-i\hbar\lambda) \quad (19.2-16)$$

其中 \hat{C} 为任一算符。将此变换用于 (19.2-15) 式, 得 Kubo 型响应函数

$$\phi(t) = \beta \langle \hat{\mathbf{B}}(-i\hbar\lambda) \hat{\mathbf{A}}_{He}(t) \rangle \quad (19.2-17)$$

这个表达式特别重要。可以看出, 这里涉及到有时间差的两个算符积的平均值, 即下列类型的平均值

$$F_{\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}}}(t, t') \equiv \langle \hat{\mathbf{A}}(t) \hat{\mathbf{B}}(t') \rangle \quad (19.2-18)$$

通常称 $F_{\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}}}(t, t')$ 为关联函数 (correlation function)。

3. 响应函数与关联函数的关系

我们选择 $\hat{\mathbf{K}}$ 的本征函数 $|\{n\}\rangle$ 为基组, 即有下式

$$\hat{\mathbf{K}}|\{n\}\rangle = \sum_i (\varepsilon_i - \mu) n_i |\{n\}\rangle \quad (19.2-19)$$

利用 (19.2-13) 和 (19.2-19) 式的结果, (19.2-15) 式可写为

$$\begin{aligned} \phi(t) &= \sum_{\{n\}} \sum_{\{m\}} \int_0^\beta d\lambda \left\langle \{n\} \left| \frac{e^{-\beta\hat{\mathbf{K}}}}{Z} e^{i\lambda\hat{\mathbf{K}}\hat{\mathbf{B}}} \right| \{m\} \right\rangle \\ &\quad \times \langle \{m\} | e^{-\lambda\hat{\mathbf{K}}} e^{\frac{t}{\hbar}\hat{\mathbf{K}}} \hat{\mathbf{A}} e^{-\frac{t}{\hbar}\hat{\mathbf{K}}} | \{n\} \rangle \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{\{n\}, \{m\}} \int_0^\beta d\lambda e^{-\beta \sum_i (\varepsilon_i - \mu) n_i} e^{i\lambda \sum_i (\varepsilon_i - \mu) n_i - m_i} \\ &\quad \times e^{-\frac{it}{\hbar} \sum_i (\varepsilon_i - \mu) (n_i - m_i)} \langle \{n\} | \hat{\mathbf{B}} | \{m\} \rangle \langle \{m\} | \hat{\mathbf{A}} | \{n\} \rangle \end{aligned} \quad (19.2-20)$$

其中第一个等式的成立是因为插入 $\sum_{\{m\}} |\{m\}\rangle \langle \{m\}| = 1$ 。将其中

带 λ 的指数部分进行 Taylor 展开, 得

$$\begin{aligned} &\int_0^\beta d\lambda e^{i\lambda \sum_i (\varepsilon_i - \mu) n_i - m_i} \\ &= \int_0^\beta d\lambda \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\lambda^N}{N!} \left[\sum_i (\varepsilon_i - \mu) (n_i - m_i) \right]^N \end{aligned}$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\beta^{N+1}}{(N+1)!} \left| \sum_i (\varepsilon_i - \mu)(n_i - m_i) \right|^N \quad (19.2-21)$$

此式右边与(19.2-20)式的带时间 t 指数部分乘积的结果是

$$\begin{aligned} & \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\beta^{N+1}}{(N+1)!} \left[\sum_i (\varepsilon_i - \mu)(n_i - m_i) \right]^N e^{-\frac{i}{\hbar} \sum_i (\varepsilon_i - \mu)(n_i - m_i)t} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\beta^{N+1}}{(N+1)!} \left(\frac{-i\hbar}{t} \right)^N \frac{\partial^N}{\partial t^N} e^{-\frac{i}{\hbar} \sum_i (\varepsilon_i - \mu)(n_i - m_i)t} \end{aligned} \quad (19.2-22)$$

将此式代入(19.2-20)式,得

$$\begin{aligned} \phi(t) &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\beta^{N+1}}{(N+1)!} (i\hbar)^N \frac{\partial^N}{\partial t^N} \sum_{\{n\}, \{m\}} \langle \{n\} | \frac{e^{-\beta \hat{K}}}{Z} \hat{B} | \{m\} \rangle \\ &\quad \times \langle \{m\} | e^{\frac{i}{\hbar} \hat{K}t} \hat{A} e^{-\frac{i}{\hbar} \hat{K}t} | \{n\} \rangle \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\beta^{N+1}}{(N+1)!} (i\hbar)^N \frac{\partial^N}{\partial t^N} \langle \hat{B} \hat{A}_{He}(t) \rangle \end{aligned} \quad (19.2-23)$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\beta^{N+1}}{(N+1)!} (i\hbar)^N \frac{\partial^N}{\partial t^N} \langle \hat{B}(-t) \hat{A} \rangle \quad (19.2-24)$$

$$= \frac{-1}{i\hbar} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\beta^{N+1}}{(N+1)!} (i\hbar)^{N+1} \frac{\partial^{N+1}}{\partial t^{N+1}} \langle \hat{B} \hat{A}_{He}(t) \rangle \quad (19.2-25)$$

$$= \frac{1}{i\hbar} (1 - e^{i\hbar\beta \frac{\partial}{\partial t}}) \langle \hat{B} \hat{A}_{He}(t) \rangle \quad (19.2-26)$$

$$= \frac{1}{i\hbar} (1 - e^{i\hbar\beta \frac{\partial}{\partial t}}) F_{\hat{B}\hat{A}}(0, t) \quad \text{由 [(19.2-18) 式]} \quad (19.2-27)$$

$$\stackrel{\hbar \rightarrow 0}{\approx} -\beta \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{B} \hat{A}_{He}(t) \rangle \quad (19.2-28)$$

由此可见,只要知道关联函数 $F_{\hat{B}\hat{A}}$, 就可以算出响应函数 $\phi(t)$, 但

从 (19.2-25) 式可看到有高阶以至于无穷阶的微商, 这是极不利的。为此, 要进行 Fourier 交换。

4. 响应函数的 Fourier 变换, 谱函数

对响应函数 $\phi(t)$ 可进行下列 Fourier 变换

$$\phi(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \phi(t) \quad (19.2-29)$$

再引入一个谱函数 (Spectral function) $I(\omega)$, 定义为

$$\langle \mathbf{B} \mathbf{A}_{He}(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' e^{i\omega' t} I(\omega') \quad (19.2-30)$$

现在将 (19.2-26) 和 (19.2-30) 二式代入 (19.2-29) 式, 得

$$\begin{aligned} \phi(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} (1 - e^{i\hbar\beta \frac{\partial}{\partial t}}) \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' e^{i\omega' t} I(\omega') \\ &= \frac{1}{2\pi i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' (1 - e^{-\beta\hbar\omega'}) e^{i\omega' t} I(\omega') \\ &= \frac{1}{2\pi i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' [(1 - e^{-\beta\hbar\omega'}) I(\omega')] \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(\omega' - \omega)t} \\ &= \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' (1 - e^{-\beta\hbar\omega'}) I(\omega') \delta(\omega' - \omega) \\ &= \frac{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})}{i\hbar} I(\omega) \stackrel{\hbar \rightarrow 0}{\approx} \frac{1}{i} \beta \omega I(\omega) \end{aligned} \quad (19.2-31)$$

其中第二个等式是由于

$$\begin{aligned} (e^{i\hbar\beta \frac{\partial}{\partial t}}) e^{i\omega' t} &= \left[1 + \frac{1}{1!} \left(i\hbar\beta \frac{\partial}{\partial t} \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{2!} \left(i\hbar\beta \frac{\partial}{\partial t} \right)^2 + \dots \right] e^{i\omega' t} \\ &= \left[1 + \frac{1}{1!} (-\beta\hbar\omega') + \frac{1}{2!} (-\beta\hbar\omega')^2 + \dots \right] e^{i\omega' t} \\ &= e^{-\beta\hbar\omega'} e^{i\omega' t} \end{aligned}$$

由 (19.2-30) 式可知, 谱函数实际上是关联函数 $F_{\mathbf{B}\mathbf{A}}(0, t)$ 的

Fourier 变换,即

$$I(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} F_{\hat{B}\hat{A}}(0, t) \quad (19.2-32)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} F_{\hat{B}\hat{A}}(-t, 0) \quad (19.2-33)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} F_{\hat{B}\hat{A}}(t, 0) \quad (19.2-34)$$

其中 (19.2-33) 式的成立是因为 $F_{\hat{B}\hat{A}}$ 的定态性,即

$$F_{\hat{B}\hat{A}}(0, t) = \langle \hat{B} \hat{A}_{He}(t) \rangle = \langle \hat{B}(-t), \hat{A}_{He}(0) \rangle = F_{\hat{B}\hat{A}}(-t, 0).$$

(19.2-34) 式是改变积分变量符号 $t \rightarrow -t$ 而得.

§ 19.3 谱函数与各种特殊 Green 函数的关系及其 Lehmann 表示

本节将谱函数 $I(\omega)$, 响应函数 $\phi(\omega)$, 关联函数 $F_{\hat{B}\hat{A}}$ 与各种 Green 函数联系起来,并要给出重要的 Lehmann 表示. 它们彼此的关系如下:

$$\begin{array}{ccc} & \text{Lehmann 表示} & \\ & \downarrow & \\ \phi(\omega) & \longleftrightarrow I(\omega) & \longleftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} I_m \bar{G}(\omega) \\ I_m \bar{G}^A(\omega) \\ I_m \bar{G}^R(\omega) \\ I_m \bar{G}^>(\omega) \\ I_m \bar{G}^<(\omega) \end{array} \right\} \text{Lehmann 表示} \\ & \updownarrow & \\ & F_{\hat{B}\hat{A}} & \end{array}$$

1. 五种特殊 Green 函数

我们定义五种特殊 Green 函数,它们都与谱函数和关联函数有联系.

$$(1) \bar{G}_{\hat{B}\hat{A}}^>(t) = -i\theta(t) \langle \hat{B}(t) \hat{A} \rangle \quad (19.3-1)$$

$$(2) \bar{G}_{\hat{B}\hat{A}}^<(t) = -iY\theta(-t) \langle \hat{A} \hat{B}(t) \rangle \begin{cases} Y = 1, \text{玻色子算符} \\ Y = -1, \text{费米子算符} \end{cases} \quad (19.3-2)$$

$$(3) \text{因果 Green 函数 (causal Green function)}$$

$$\begin{aligned}
\bar{G}(t) &= \bar{G}_{\hat{B}\hat{A}}(t) + \bar{G}_{\hat{A}\hat{B}}(t) \\
&= -i\theta(t)\langle\hat{B}(t)\hat{A}\rangle - iY\theta(-t)\langle\hat{A}\hat{B}(t)\rangle \\
&= -i\langle\hat{T}\hat{B}(t)\hat{A}\rangle
\end{aligned} \quad (19.3-3)$$

(4) 推迟 Green 函数 (retarded Green function)

$$\bar{G}^R(t) = -i\theta(t)\langle[\hat{B}(t), \hat{A}]_{\pm}\rangle \begin{cases} +, \text{玻色子算符} \\ -, \text{费米子算符} \end{cases} \quad (19.3-4)$$

(5) 超前 Green 函数 (advanced Green function)

$$\langle\bar{G}^A(t) = i\theta(-t)\langle[\hat{B}(t), \hat{A}]_{\pm}\rangle \begin{cases} +, \text{玻色子算符} \\ -, \text{费米子算符} \end{cases} \quad (19.3-5)$$

2. 关联函数与因果 Green 函数的关系

(1) 设基组 $|\{n\}\rangle$ 为 \hat{K} 的本征函数, 则有

$$\hat{K}|\{m\}\rangle = \sum_i (\varepsilon_i - \mu)m_i|\{m\}\rangle \equiv \sum_i \varepsilon_i m_i|\{m\}\rangle \quad (19.3-6)$$

$$\hat{K}|\{n\}\rangle = \sum_i (\varepsilon_i - \mu)n_i|\{n\}\rangle \equiv \sum_i \varepsilon_i n_i|\{n\}\rangle \quad (19.3-7)$$

又知

$$\hat{B}(t) = e^{\frac{i}{\hbar}\hat{K}t} \hat{B} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{K}t} \quad (19.3-8)$$

代入关联函数(省去 $F_{\hat{B}\hat{A}}(t, 0)$ 中的 0)

$$\begin{aligned}
F_{\hat{B}\hat{A}}(t) &= \langle\hat{B}(t)\hat{A}\rangle \\
&= \sum_{\{m\}} \left\langle \{m\} \left| \frac{e^{-\beta\hat{K}}}{Z} \hat{B}(t)\hat{A} \right| \{m\} \right\rangle \\
&= \sum_{\{m\}} \left\langle \{m\} \left| \frac{e^{-\beta\hat{K}}}{Z} e^{\frac{i}{\hbar}\hat{K}t} \hat{B} e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{K}t} \hat{A} \right| \{m\} \right\rangle \\
&= \sum_{\{m\}, \{n\}} \left\langle \{m\} \left| \frac{e^{-\beta\hat{K}}}{Z} e^{\frac{i}{\hbar}\hat{K}t} \hat{B} \right| \{n\} \right\rangle \langle \{n\} | e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{K}t} \hat{A} | \{m\} \rangle \\
&= \sum_{\{m\}, \{n\}} \frac{e^{-\beta \sum_i \varepsilon_i m_i}}{Z} \langle \{m\} | \hat{B} | \{n\} \rangle \langle \{n\} | \hat{A} | \{m\} \rangle
\end{aligned}$$

$$\times e^{-\frac{i}{\hbar} \sum_i e_i (n_i - m_i) t} \quad (19.3-9)$$

其中第四个等式的成立是因为插入 $\sum_n |\{n\}\rangle \langle \{n\}| = 1$.

(2) 将 (19.3-9) 式代入 (19.2-34) 式, 可得谱函数 $I(\omega)$ 的 Lehmann 表示

$$\begin{aligned} I(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} F \hat{B} \hat{A}(t) \\ &= \sum_{\{m\}, \{n\}} \frac{e^{-\beta \sum_i e_i m_i}}{Z} \langle \{m\} | \hat{B} | \{n\} \rangle \langle \{n\} | \hat{A} | \{m\} \rangle \\ &\quad \times \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i[\omega - \frac{1}{\hbar} \sum_i e_i (n_i - m_i)]t} \\ &= \sum_{\{m\}, \{n\}} \frac{e^{-\beta \sum_i e_i m_i}}{Z} \langle \{m\} | \hat{B} | \{n\} \rangle \langle \{n\} | \hat{A} | \{n\} \rangle \\ &\quad \times \delta \left[\omega - \frac{1}{\hbar} \sum_i e_i (n_i - m_i) \right] \end{aligned} \quad (19.3-10)$$

实际上这就是频率表示.

(3) 将 (19.3-9) 式代入 (19.3-3) 式, 再经 Fourier 变换, 可求得因果 Green 函数的 Lehmann 表示——频率表示. 即

$$\begin{aligned} \bar{G}(t) &= \sum_{\{m\}, \{n\}} \frac{e^{-\beta \sum_i e_i m_i}}{Z} \langle \{m\} | \hat{B} | \{n\} \rangle \langle \{n\} | \hat{A} | \{m\} \rangle \\ &\quad \times (-i) \theta(t) e^{-\frac{i}{\hbar} \sum_i e_i (n_i - m_i) t} \\ &\quad + \sum_{\{m\}, \{n\}} \frac{e^{-\beta \sum_i e_i n_i}}{Z} \langle \{m\} | \hat{B} | \{n\} \rangle \langle \{n\} | \hat{A} | \{m\} \rangle \\ &\quad \times (-i) \gamma \theta(-t) e^{-\frac{i}{\hbar} \sum_i e_i (n_i - m_i) t} \end{aligned} \quad (19.3-11)$$

其中第二项已作了 $\{m\}$ 与 $\{n\}$ 对换. 因为 $\{m\}$ 与 $\{n\}$ 是傀标, 可

以这样做。

现在将上式左边进行 Fourier 变换

$$\bar{G}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \bar{G}(t) \quad (19.3-12)$$

将 (19.3-11) 式代入上式右边, 包含两项积分, 第一项积分为

$$\begin{aligned} S_1 &= (-i) \int_{-\infty}^{\infty} dt \theta(t) e^{i[\omega - \frac{1}{h} \sum_j e_j (n_j - m_j)]t} \\ &= (-i) \int_0^{\infty} dt e^{i[\omega - \frac{1}{h} \sum_j e_j (n_j - m_j)]t} \\ &= \lim_{\eta \rightarrow 0} (-i) \int_0^{\infty} dt e^{i[\omega - \frac{1}{h} \sum_j e_j (n_j - m_j) + i\eta]t} \\ &= \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{\omega - \frac{1}{h} \sum_j e_j (n_j - m_j) + i\eta} \\ &= P \frac{1}{\omega - \frac{1}{h} \sum_j (n_j - m_j) e_j} - \pi i \delta \\ &\quad \times \left[\omega - \frac{1}{h} \sum_j (n_j - m_j) e_j \right] \end{aligned} \quad (19.3-13)$$

其中第三个等式是为了保证积分收敛, 最后一个等式成立见本节 [附注]。类似地, 第二项积分为

$$\begin{aligned} S_2 &= \lim_{\eta \rightarrow 0} (-i) \int_{-\infty}^0 dt e^{i[\omega - \frac{1}{h} \sum_j e_j (n_j - m_j) - i\eta]t} \\ &= \lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{1}{\omega - \frac{1}{h} \sum_j e_j (n_j - m_j) - i\eta} \\ &= P \frac{1}{\omega - \frac{1}{h} \sum_j (n_j - m_j) e_j} \\ &\quad + \pi i \delta \left[\omega - \frac{1}{h} \sum_j (n_j - m_j) e_j \right] \end{aligned} \quad (19.3-14)$$

上二式中 P 表示主值积分。将这两个积分 S_1 和 S_2 代入 (19.3-12) 式, 得因果 Green 函数的 Lehmann 表示

$$\begin{aligned} \bar{G}(\omega) = & \frac{1}{Z} \sum_{m, n} \langle \{m\} | \mathbf{B} | \{n\} \rangle \langle \{n\} | \mathbf{A} | \{m\} \rangle \frac{1}{2\pi} \\ & \times \left[\frac{e^{-\beta \sum_i m_i \epsilon_i}}{\omega - \frac{1}{\hbar} \sum_i (n_i - m_i) \epsilon_i + i\eta} \right. \\ & \left. - Y \frac{e^{-\beta \sum_i n_i \epsilon_i}}{\omega - \frac{1}{\hbar} \sum_i (n_i - m_i) \epsilon_i - i\eta} \right] \quad (19.3-15) \end{aligned}$$

此式的虚部为

$$\begin{aligned} -\text{Im } G(\omega) = & \frac{1}{Z} \sum_{m, n} \langle \{m\} | \mathbf{B} | \{n\} \rangle \langle \{n\} | \mathbf{A} | \{m\} \rangle \\ & \times \left[\frac{e^{-\beta \sum_i m_i \epsilon_i}}{\omega - \frac{1}{\hbar} \sum_i (n_i - m_i) \epsilon_i + i\eta} + Y \frac{e^{-\beta \sum_i n_i \epsilon_i}}{\omega - \frac{1}{\hbar} \sum_i (n_i - m_i) \epsilon_i - i\eta} \right] \\ & \times \delta \left(\omega - \frac{1}{\hbar} \sum_i (n_i - m_i) \epsilon_i \right) \\ = & (1 + Y e^{-\beta \hbar \omega}) \sum_{m, n} \frac{e^{-\beta \sum_i m_i \epsilon_i}}{Z} \langle \{m\} | \hat{\mathbf{B}} | \{n\} \rangle \\ & \times \langle \{n\} | \mathbf{A} | \{m\} \rangle \delta \left[\omega - \frac{1}{\hbar} \sum_i (n_i - m_i) \epsilon_i \right] \\ = & (1 + Y e^{-\beta \hbar \omega}) I(\omega) \quad [\text{由 (19.3-10) 式}] \quad (19.3-16) \end{aligned}$$

其中第二个等式的成立是因为利用了 δ 函数条件

$$\sum_i n_i \epsilon_i = \omega \hbar + \sum_i m_i \epsilon_i$$

于是得到谱函数与因果 Green 函数的关系为

$$I(\omega) = \frac{1}{1 + Y e^{-\beta \hbar \omega}} I_m \bar{G}(\omega) \quad (19.3-17)$$

所以只要算出 Green 函数 $\bar{G}(\omega)$ 就容易求出谱函数。与前面类

似的推导可证明谱函数与其它几个 Green 函数的关系

$$I(\omega) = I_m \bar{G}_{\hat{B}\hat{A}}^>(\omega) \quad (19.3-18)$$

$$I(\omega) = Y e^{\beta \hbar \omega} I_m \bar{G}_{\hat{A}\hat{B}}^<(\omega) \quad (19.3-19)$$

$$I(\omega) = \frac{1}{1 \pm e^{-\beta \hbar \omega}} I_m \bar{G}^R(\omega) \quad (19.3-20)$$

$$I(\omega) = \frac{1}{1 \pm e^{-\beta \hbar \omega}} I_m \bar{G}^A(\omega) \quad (19.3-21)$$

〔附注〕

设有下列积分(图 19.3-1), 并进行变量交换 $z = x + i\eta$, 则

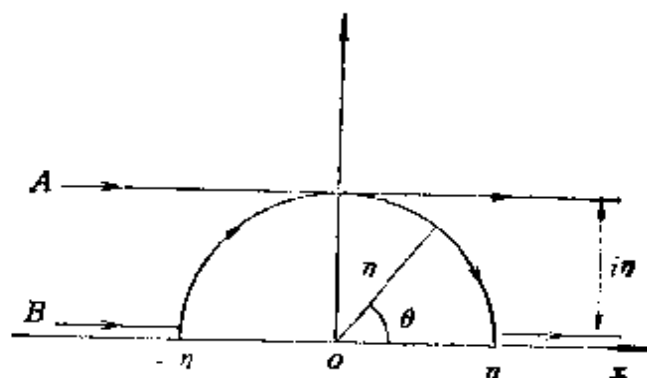


图 19.3-1

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x)}{x + i\eta} dx = \lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{-x+i\eta}^{x+i\eta} \frac{f(z - i\eta)}{z} dz$$

(积分路线为 A)

$$= \lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{-\eta} \frac{f(z)}{z} dz + \lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{\eta}^{\infty} \frac{f(z)}{z} dz + \lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{-\eta}^{\eta} \frac{f(z)}{z} dz$$

(积分路线为 B)

$$= P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x)}{x} dx + \lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{\eta}^{-\eta} \frac{f(z)}{z} dz \quad (1)$$

(沿实轴积分)

式中 $P \int_{-\infty}^{\infty}$ 表示主值积分, 也可写为 $\int_{-\infty}^{\infty}$, 第二项积分 $\lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{\eta}^{-\eta}$ 的路线是从 $-\eta$

到 η 的上半圆, 有

$$\begin{aligned} \lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{\eta}^{-\eta} \frac{f(z)}{z} dz &= \lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{\eta e^{i\theta}}^{\eta e^{i\pi}} \frac{f(\eta e^{i\theta})}{\eta e^{i\theta}} d(\eta e^{i\theta}) \\ &= i \int_{\pi}^0 f(0) d\theta = -i\pi f(0) \end{aligned}$$

$$= -i\pi \int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x)dx \quad (2)$$

将(2)式代入(1)式,并推广到 $x \pm i\eta$ 情况,得

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x)}{x \pm i\eta} dx = P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(x)}{x} dx \mp \pi \int_{-\infty}^{\infty} f(x)\delta(x)dx$$

比较此式两边,得

$$\lim_{\eta \rightarrow 0} \frac{f(x)}{x \pm i\eta} = P \frac{f(x)}{x} \pm i\pi f(x)\delta(x)$$

§19.4 Green 函数的矩阵形式

为了以后有效地将 Green 函数用于实际问题,必须引出不同的表现形式.

1. Liouville 算符(超算符)

已知在 Heisenberg 表象中的某算符 $A_i(t)$ 为

$$A_i(t) = e^{\frac{i}{\hbar}Kt} A_i e^{-\frac{i}{\hbar}Kt} \quad (19.4-1)$$

将此式指数部分进行幂级数展开,得

$$\begin{aligned} A_i(t) &= \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \sum_{(j+l)=n} \frac{1}{j!l!} \left(\frac{i}{\hbar}\right)^{j+l} (-1)^l \hat{K}^l A_i \hat{K}^j \right\} t^n \\ &= A_i + \frac{i}{\hbar} [\hat{K}, A_i]_- t + \frac{1}{2!} \\ &\quad \times \left(\frac{i}{\hbar}\right)^2 [\hat{K}, [\hat{K}, A_i]_-]_- t^2 + \dots \\ &= A_i + (iL_t) A_i + \frac{1}{2!} (iL_t)^2 A_i \\ &\quad + \frac{1}{3!} (iL_t)^3 A_i + \dots \\ &= e^{iL_t} A_i \end{aligned} \quad (19.4-2)$$

其中定义了一个 Liouville 算符 L , 满足下列等式

$$LA_i \equiv \frac{1}{\hbar} [\hat{K}, A_i]_- \quad (19.4-3)$$

(19.4-2) 式的伴为

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_i^\dagger(t) &= [e^{\frac{i}{\hbar}Kt} \mathbf{A}_i e^{-\frac{i}{\hbar}Kt}]^\dagger \\ &= e^{\frac{i}{\hbar}Kt} \mathbf{A}_i^\dagger e^{-\frac{i}{\hbar}Kt} \\ &= e^{i\hat{\mathbf{L}}t} \mathbf{A}_i^\dagger \end{aligned} \quad (19.4-4)$$

要注意, 从 (19.4-2) 到 (19.4-4) 式只是在 \mathbf{A}_i 右上角上加 + 号. Liouville 算符 $\hat{\mathbf{L}}$ 也称超算符 (super-operator), 因为这是作用在另一个算符上的算符, 如 (19.4-2) 和 (19.4-4) 两式所示. \mathbf{A}_i 和 \mathbf{A}_i^\dagger 可以看成是矢量 \mathbf{A} 和 \mathbf{A}^\dagger 的分量.

下面证明一个有用的等式:

$$\begin{aligned} ((i\hat{\mathbf{L}})^n \mathbf{A}_i | \mathbf{A}_i) &= (-1)^n (\mathbf{A}_i | (i\hat{\mathbf{L}})^n \mathbf{A}_i) \\ &= (-1)^n (\mathbf{A}_i | (i\hat{\mathbf{L}})^n | \mathbf{A}_i) \end{aligned} \quad (19.4-5)$$

证明:

$$\begin{aligned} (e^{i\hat{\mathbf{L}}t} \mathbf{A}_i | \mathbf{A}_i) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} ((i\hat{\mathbf{L}})^n \mathbf{A}_i | \mathbf{A}_i) \\ &= (\mathbf{A}_i | e^{-i\hat{\mathbf{L}}t} \mathbf{A}_i) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^n}{n!} (\mathbf{A}_i | (-1)^n (i\hat{\mathbf{L}})^n \mathbf{A}_i) \end{aligned}$$

比较第一、三两个等号右边, 即得 (19.4-5) 式.

2. Green 函数的矩阵形式

以下我们要论证 Green 函数的一个矩阵形式的通式, 即

$$-iG(x) = \left(\mathbf{A} \left| \frac{1}{x - i\hat{\mathbf{L}}} \right| \mathbf{A} \right) \quad (19.4-6)$$

证明: 考虑 (19.3-2) 式的 Green 函数

$$\begin{aligned} \bar{G}_{\hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}}}^<(t) &= -i\gamma\theta(-t) \langle \hat{\mathbf{A}}\hat{\mathbf{B}}(t) \rangle \\ &= -i\gamma\theta(-t) \langle \mathbf{A} e^{i\hat{\mathbf{L}}t} \hat{\mathbf{B}} \rangle \quad \text{[由 (19.4-2) 式]} \end{aligned} \quad (19.4-7)$$

对此式进行 Fourier 变换, 得

$$\begin{aligned}
\bar{G}_{\hat{A}\hat{B}}^<(\omega) &= \frac{-i\gamma}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \theta(-t) \langle \hat{A} e^{i\hat{L}t} \hat{B} \rangle \\
&= \frac{-i}{2\pi} \gamma \left\langle \hat{A} \int_{-\infty}^0 dt e^{(i\omega + i\hat{L} + \eta)t} \hat{B} \right\rangle \\
&= \frac{-i}{2\pi} \gamma \left\langle \hat{A} \frac{1}{(i\omega + \eta) + i\hat{L}} \hat{B} \right\rangle \quad (19.4-8)
\end{aligned}$$

最后一个等式是利用了 § 19.3 末[附注]中积分的结果。现在引入复数 $z = \eta + i\omega$ ，则上式成为

$$\begin{aligned}
\frac{2\pi}{i} \bar{G}_{\hat{A}\hat{B}}^<(z) &= -\gamma \left\langle \hat{A} \frac{1}{z + i\hat{L}} \hat{B} \right\rangle \\
&\equiv -\gamma \left(\hat{A} \left| \frac{1}{z + i\hat{L}} \right| \hat{B} \right) \quad (19.4-9)
\end{aligned}$$

其中定义了二元积 (binary product)

$$(\hat{A}^\dagger | \hat{B}) \equiv \text{tr} \frac{e^{-\beta \hat{K}}}{Z} \hat{A} \hat{B} \quad (19.4-10)$$

再由 (19.3-3) 式，可得以 ω 或 z 为自变量的因果 Green 函数

$$\begin{aligned}
\bar{G}(\omega) &= \frac{i}{2\pi} \left\langle \frac{1}{(i\omega - \eta) + i\hat{L}} \hat{B} \hat{A} \right\rangle \\
&= \gamma \frac{i}{2\pi} \left\langle \hat{A} \frac{1}{(i\omega + \eta) + i\hat{L}} \hat{B} \right\rangle \quad (19.4-11)
\end{aligned}$$

或改为以复自变量 z 表示，即为

$$\bar{G}(z) = \frac{i}{2\pi} \left[\left\langle \frac{1}{z + i\hat{L}} \hat{B} \hat{A} \right\rangle - \gamma \left\langle \hat{A} \frac{1}{z + i\hat{L}} \hat{B} \right\rangle \right] \quad (19.4-12)$$

式中的 $(z + i\hat{L})^{-1}$ 可展开为

$$\frac{1}{z \pm i\hat{L}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(\mp i\hat{L})^n}{z^{n+1}} \quad (19.4-13)$$

代入上式，并且省略 2π 因子，取 $\gamma = \pm 1$ ，得

$$\frac{2\pi}{i} \bar{G}(z) \Rightarrow \frac{1}{i} \bar{G}(z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{z^{n+1}} \{ \langle (-i\hat{L})^n \hat{B} \hat{A} \rangle \mp \langle \hat{A} (-i\hat{L})^n \hat{B} \rangle \}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{n=0}^{\infty} \left(\hat{B}^\dagger \left| \frac{(i\hat{L})^n}{z^{n+1}} \right| A \right) \\
&= \left(\hat{B}^\dagger \left| \frac{1}{z - i\hat{L}} \right| A \right) \quad [\text{由 (19.4-33) 式}] \quad (19.4-14)
\end{aligned}$$

其中第二个等式的成立是因为

$$\langle (-i\hat{L})^n \hat{B} A \mp A (-i\hat{L})^n \hat{B} \rangle = \langle [(-i\hat{L})^n \hat{B}, A]_\mp \rangle \quad (19.4-15)$$

以及定义

$$(\hat{B}^\dagger | A) \equiv \text{tr} \frac{e^{-\beta \hat{K}}}{Z} [\hat{B}, A]_\mp \quad (19.4-16)$$

现在由 (19.4-14) 式可写出一般的 Green 函数矩阵形式。引入矢量算符 \underline{A} 和 \underline{A}^\dagger ，即 \underline{A} 由分量 A_1, A_2, A_3, \dots 构成； \underline{A}^\dagger 由分量 $A_1^\dagger, A_2^\dagger, \dots$ 构成。二元积定义为 $(\underline{A} | \underline{A})$ 。这样，Green 函数的矩阵形式就可写成

$$-iG(z) = \left(\underline{A} \left| \frac{1}{z - i\hat{L}} \right| \underline{A} \right)$$

只要特定地选择 \underline{A} 的分量和二元积定义，就可以得到特定的 $-iG(z)$ 。(19.4-9) 和 (19.4-14) 式是上式的矩阵元。

3. Green 函数的产生算符和湮灭算符表示

由二次量子化方法可知，算符 \underline{A} 可以用产生算符和湮灭算符来表示。设 \underline{A} 是 n 体算符，则二次量子化形式为

$$\underline{A} = \sum_{\substack{l_1 \dots l_n \\ k_1 \dots k_n}} \begin{bmatrix} (A_1)_{l_1 \dots l_n, k_1 \dots k_n} \hat{C}_{l_1}^\dagger \dots \hat{C}_{l_n}^\dagger \hat{C}_{k_1} \dots \hat{C}_{k_n} \\ \vdots \\ (A_N)_{l_1 \dots l_n, k_1 \dots k_n} \hat{C}_{l_1}^\dagger \dots \hat{C}_{l_n}^\dagger \hat{C}_{k_1} \dots \hat{C}_{k_n} \end{bmatrix} \quad (19.4-17)$$

$$\underline{A}^\dagger = \sum_{\substack{l_1 \dots l_n \\ k_1 \dots k_n}} \begin{bmatrix} (A_1)^*_{l_1 \dots l_n, k_1 \dots k_n} \hat{C}_{k_n}^\dagger \dots \hat{C}_{k_1}^\dagger \hat{C}_{l_n} \dots \hat{C}_{l_1} \\ \vdots \\ (A_N)^*_{l_1 \dots l_n, k_1 \dots k_n} \hat{C}_{k_n}^\dagger \dots \hat{C}_{k_1}^\dagger \hat{C}_{l_n} \dots \hat{C}_{l_1} \end{bmatrix} \quad (19.4-18)$$

由 Green 函数的矩阵形式 [(19.4-6) 式] 可得某一 Green 函数矩阵元为

$$G_{ij}(z) = \sum_{\substack{(l_1, l_2, \dots, l_n) \\ (k_1, k_2, \dots, k_n)}} (A_i)_{l_1 \dots l_n}^* (A_j)_{l_1 \dots l_n} g_{(l_1, l_2, \dots, l_n)(k_1, k_2, \dots, k_n)}^{(2n)}(z) \quad (19.4-19)$$

其中

$$\{l\} \equiv (l_1, \dots, l_n) \quad \{k\} \equiv (k_1, \dots, k_n)$$

$$\{\bar{l}\} \equiv (l_n, \dots, l_1) \quad \{\bar{k}\} \equiv (k_n, \dots, k_1)$$

$$-ig_{(l_1, l_2, \dots, l_n)(k_1, k_2, \dots, k_n)}^{(2n)}(z)$$

$$= \left(C_{l_1}^\dagger \dots C_{l_n}^\dagger C_{k_1} \dots C_{k_n} \right) \left| \frac{1}{z - i\hat{L}} \right| C_{k_1}^\dagger \dots C_{k_n}^\dagger C_{k_1} \dots C_{k_n}$$

(19.4-20)

如果能算出 $g(z)$, 就能算出 $G(z)$. 但 $g(z)$ 的精确计算也是极困难的, 必须进行近似计算.

为了使 Green 函数 $g_{(l_1, l_2, \dots, l_n)(k_1, k_2, \dots, k_n)}^{(2n)}$ 进一步简化, 引入下列记号:

$$\{l\} = l_1 \quad \{k\} = k_1 \quad (19.4-21)$$

$$\{\bar{l}\} = l_1' \quad \{\bar{k}\} = k_1' \quad (19.4-22)$$

$$|\hat{F}_l^{(1)}\rangle \equiv |C_l^\dagger\rangle \quad (19.4-23)$$

$$|\hat{F}_l^{(2)}\rangle \equiv |\hat{C}_l^\dagger \hat{C}_{k_1'}\rangle \quad (19.4-24)$$

$$|\hat{F}_l^{(3)}\rangle \equiv |\hat{C}_l^\dagger C_{l_2'}^\dagger C_{k_1'}\rangle \quad (19.4-25)$$

$$|\hat{F}_l^{(4)}\rangle \equiv |C_{l_1'}^\dagger C_{l_2'}^\dagger C_{k_1'} C_{k_2'}\rangle \quad (19.4-26)$$

.....

进一步又可以按 $l = 1, 2, 3, \dots$ 排成一列, 被当作矢量, 即

$$\begin{aligned} \underline{\hat{F}}^{(1)} &\equiv \begin{bmatrix} \hat{F}_1^{(1)} \\ \hat{F}_2^{(1)} \\ \vdots \end{bmatrix} & \underline{\hat{F}}^{+(1)} &\equiv \begin{bmatrix} \hat{F}_1^{+(1)} \\ \hat{F}_2^{+(1)} \\ \vdots \end{bmatrix} \\ \underline{\hat{F}}^{(2)} &\equiv \begin{bmatrix} \hat{F}_1^{(2)} \\ \hat{F}_2^{(2)} \\ \vdots \end{bmatrix} & \underline{\hat{F}}^{+(2)} &\equiv \begin{bmatrix} \hat{F}_1^{+(2)} \\ \hat{F}_2^{+(2)} \\ \vdots \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (19.4-27)$$

利用上述记号, 则有

$$A_i = \sum_{\substack{(l_1, l_2, \dots, l_n) \\ k_1, k_2, \dots, k_n}} (A_i)_{l_1, \dots, l_n, k_n, \dots, k_1} C_{l_1}^\dagger C_{l_2}^\dagger \dots C_{l_n}^\dagger C_{k_n} C_{k_{n-1}} \dots C_{k_1}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_I (\mathbf{A}_I)^{(2n)} \hat{\mathbf{F}}_I^{(2n)} \\
&= (\tilde{\mathbf{A}}_I)^{(2n)} \cdot \hat{\mathbf{F}}^{(2n)} \quad (19.4-28a)
\end{aligned}$$

类似地有

$$\tilde{\mathbf{A}}_I^* = (\tilde{\mathbf{A}}_I)^{*(2n)} \cdot \hat{\mathbf{F}}^{+(2n)} \quad (19.4-28b)$$

式中 $(2n)$ 是 \mathbf{A}_I 的 $2n$ 个下标 $l_1 l_2 \cdots l_n$ 和 $k_1 k_2 \cdots k_n$ 。 I 是 $2n$ 个下标压缩成单个下标 I 。

运用上述记号,可以简化 g 形式,如

$$\begin{aligned}
-ig_{I'}^{(1)}(z) &= -ig_{l_1 k_1, l'_1 k'_1}^{(1)}(z) = \left(\hat{\mathbf{C}}_{k_1}^\dagger \left| \frac{1}{z - i\hat{\mathbf{L}}} \right| \hat{\mathbf{C}}_{l_1} \right) \\
&\equiv \left(\hat{\mathbf{F}}_I^{(1)} \left| \frac{1}{z - i\hat{\mathbf{L}}} \right| \hat{\mathbf{F}}_{I'}^{(1)} \right) \quad (19.4-29)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
-ig_{I'}^{(2)}(z) &= -ig_{l_1 k_1, l'_1 k'_1}^{(2)}(z) \\
&= \left(\hat{\mathbf{C}}_{l_1}^\dagger \hat{\mathbf{C}}_{k_1} \left| \frac{1}{z - i\hat{\mathbf{L}}} \right| \hat{\mathbf{C}}_{l'_1}^\dagger \hat{\mathbf{C}}_{k'_1} \right) \\
&\equiv \left(\hat{\mathbf{F}}_I^{(2)} \left| \frac{1}{z - i\hat{\mathbf{L}}} \right| \hat{\mathbf{F}}_{I'}^{(2)} \right) \quad (19.4-30)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
-ig_{I'}^{(4)}(z) &= -ig_{l_1 l_2 k_1 k_2, l'_1 l'_2 k'_1 k'_2}^{(4)}(z) \\
&= \left(\hat{\mathbf{C}}_{l_1}^\dagger \hat{\mathbf{C}}_{l_2}^\dagger \hat{\mathbf{C}}_{k_1} \hat{\mathbf{C}}_{k_2} \left| \frac{1}{z - i\hat{\mathbf{L}}} \right| \hat{\mathbf{C}}_{l'_1}^\dagger \hat{\mathbf{C}}_{l'_2}^\dagger \hat{\mathbf{C}}_{k'_1} \hat{\mathbf{C}}_{k'_2} \right) \\
&= \left(\hat{\mathbf{F}}_I^{(4)} \left| \frac{1}{z - i\hat{\mathbf{L}}} \right| \hat{\mathbf{F}}_{I'}^{(4)} \right) \quad (19.4-31)
\end{aligned}$$

这种形式,当 n 越大时,更显示出其简明。相应的矩阵形式为

$$-ig^{(n)}(z) = \left(\hat{\mathbf{F}}^{(n)} \left| \frac{1}{z - i\hat{\mathbf{L}}} \right| \hat{\mathbf{F}}^{(n)} \right) \quad (19.4-32)$$

4. 高阶 $\hat{\mathbf{F}}^{(n)}$ 的产生

(1) 将前面介绍过的 Liouville 算符作用在 $\hat{\mathbf{F}}^{(n)}$ 上,可以产

生 $\hat{\mathbf{F}}^{(0)}$, 即

$$\mathbf{L}\mathbf{F}^{(0)} = \sum_i W_{ij}\mathbf{F}^{(0)} + \sum_j H_{ij}\mathbf{F}^{(0)} \quad (19.4-33)$$

其矩阵形式为

$$\mathbf{L}\hat{\mathbf{F}}^{(0)} = \mathbf{W} \cdot \hat{\mathbf{F}}^{(0)} + \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{F}}^{(0)} \quad (19.4-34)$$

只要重复将 \mathbf{L} 作用在 $\mathbf{F}^{(0)}$ 上, 就会出现更高阶 $\hat{\mathbf{F}}^{(n)}$. 这就表明各阶 $\hat{\mathbf{F}}^{(n)}$ 之间有着重要联系. 下面我们来证明这个结果.

证明: 由 (19.4-3) 式可知

$$\mathbf{L}\mathbf{F}^{(0)} = \frac{1}{\hbar} [\hat{\mathbf{K}}, \mathbf{F}^{(0)}]_- \quad (19.4-35)$$

这里我们设 $\hat{\mathbf{K}}$ 为二体算符(实际问题几乎都是二体作用问题), 即

$$\begin{aligned} \mathbf{K} = \hat{\mathbf{K}}_0 + \hat{\mathbf{K}}_1 = & \sum_i (\varepsilon_i - \mu) \mathbf{C}_i^\dagger \mathbf{C}_i \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i_1, i_2, \\ i_3, i_4}} V_{i_1, i_2, i_3, i_4} \mathbf{C}_{i_1}^\dagger \mathbf{C}_{i_2}^\dagger \mathbf{C}_{i_3} \mathbf{C}_{i_4} \end{aligned} \quad (19.4-36)$$

将上式和 $\hat{\mathbf{F}}^{(0)} = \mathbf{C}_i^\dagger$ 代入 (19.4-35) 式, 得

$$\begin{aligned} \mathbf{L}\mathbf{C}_i^\dagger = & \frac{1}{\hbar} [\hat{\mathbf{K}}, \mathbf{C}_i^\dagger]_- \\ = & \frac{1}{\hbar} \sum_j (\varepsilon_j - \mu) \delta_{ij} \hat{\mathbf{C}}_j^\dagger \\ & + \frac{1}{2\hbar} \sum_{i' i''} (V_{i i' i'', i} + V_{i i' i, i''}) \hat{\mathbf{C}}_i^\dagger \hat{\mathbf{C}}_{i'}^\dagger \hat{\mathbf{C}}_{i''} \\ = & \sum_{i''} W_{i i''} \mathbf{C}_{i''}^\dagger + \sum_{i' i''} H_{i i' i''} \mathbf{C}_i^\dagger \mathbf{C}_{i'}^\dagger \mathbf{C}_{i''} \end{aligned} \quad (19.4-37)$$

其中

$$W_{i i} \equiv \frac{1}{\hbar} (\varepsilon_i - \mu) \delta_{i i} \quad (19.4-38)$$

$$H_{i i' i''} \equiv \frac{1}{2\hbar} (V_{i i' i'', i} + V_{i i' i, i''}) \quad (19.4-39)$$

再简化 (19.4-37) 式中的傀标, 并注意到 $\mathbf{F}^{(0)}$ 的定义 [(19.4-27) 式], 则 (19.4-37) 式可写为

$$\mathbf{L}\hat{\mathbf{F}}^{(0)} = \sum_i W_{ij}\mathbf{F}_i^{(0)} + \sum_j H_{ij}\mathbf{F}_j^{(0)} \quad (19.4-40)$$

相应的矩阵形式为

$$\mathbf{L}\hat{\mathbf{F}}^{(0)} = \mathbf{W} \cdot \hat{\mathbf{F}}^{(0)} + \mathbf{H} \cdot \hat{\mathbf{F}}^{(0)} \quad (19.4-41)$$

现在考虑单体 Green 函数 $g^{(0)}(z)$, 即

$$-ig^{(0)}(z) = \left(\hat{\mathbf{F}}^{(0)} \left| \frac{1}{z - i\mathbf{L}} \right| \hat{\mathbf{F}}^{(0)} \right) \quad (19.4-42)$$

将 $(z - i\mathbf{L})^{-1}$ 展开, 代入上式, 得

$$\begin{aligned} -ig^{(0)}(z) &= \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{z^{p+1}} (\hat{\mathbf{F}}^{(0)} | (i\mathbf{L})^p | \hat{\mathbf{F}}^{(0)}) \\ &= \frac{1}{z} (\hat{\mathbf{F}}^{(0)} | \hat{\mathbf{F}}^{(0)}) + \frac{1}{z^2} (\hat{\mathbf{F}}^{(0)} | (i\mathbf{L}) | \hat{\mathbf{F}}^{(0)}) \\ &\quad + \frac{1}{z^3} (\hat{\mathbf{F}}^{(0)} | (i\mathbf{L})^2 | \hat{\mathbf{F}}^{(0)}) + \dots \end{aligned} \quad (19.4-43)$$

只要注意到 (19.4-40) 式, 就可以看到右边由于 \mathbf{L} 的作用会产生许多高阶 $\hat{\mathbf{F}}^{(n)}$, 从 $\hat{\mathbf{F}}^{(0)}$ 到很大的 $\hat{\mathbf{F}}^{(n)}$ 都能产生。还可以看到, 各阶都包含单体 Green 函数。这就表明, 不能简单地取前面几项来作近似, 因为被略去的项中还包含 $\hat{\mathbf{F}}^{(0)}$ 。下一节将讨论这个问题。

§ 19.5 Green 函数的连分式表示

1. 投影算符

(1) 为了以后计算的需要, 我们定义一个投影算符:

$$\hat{\Pi}_i = \frac{|\hat{\mathbf{F}}_i^{(0)}\rangle\langle\hat{\mathbf{F}}_i^{(0)}|}{(\hat{\mathbf{F}}_i^{(0)}|\hat{\mathbf{F}}_i^{(0)})} \quad (19.5-1)$$

由于满足幂等关系

$$\begin{aligned} \hat{\Pi}_i^2 &= |\hat{\mathbf{F}}_i^{(0)}\rangle \frac{(\hat{\mathbf{F}}_i^{(0)}|\hat{\mathbf{F}}_i^{(0)})}{(\hat{\mathbf{F}}_i^{(0)}|\hat{\mathbf{F}}_i^{(0)})} \langle\hat{\mathbf{F}}_i^{(0)}| \\ &= \frac{|\hat{\mathbf{F}}_i^{(0)}\rangle\langle\hat{\mathbf{F}}_i^{(0)}|}{(\hat{\mathbf{F}}_i^{(0)}|\hat{\mathbf{F}}_i^{(0)})} = \hat{\Pi}_i \end{aligned} \quad (19.5-2)$$

故为投影算符。

与 Π_I 互补的算符是

$$\hat{\sigma}_I \equiv (1 - \Pi_I) \quad (19.5-3)$$

这也是投影算符, 因为

$$\begin{aligned} \hat{\sigma}_I^2 &= (1 - \hat{\Pi}_I)^2 = (1 - 2\Pi_I + \hat{\Pi}_I^2) \\ &= (1 - 2\hat{\Pi}_I + \hat{\Pi}_I) = 1 - \hat{\Pi}_I = \hat{\sigma}_I \end{aligned}$$

$\hat{\sigma}_I$ 与 $\hat{\Pi}_I$ 互补, 因为

$$\hat{\sigma}_I \hat{\sigma}_I = (1 - \Pi_I) \Pi_I = \hat{\Pi}_I - \hat{\Pi}_I^2 = \Pi_I - \hat{\Pi}_I = 0$$

如果将 $\hat{\Pi}_I$ 作用在 $\hat{\mathbf{F}}^{(n)}$ 上, 显然, 只能得到 $\hat{\mathbf{F}}^{(n)}$ 在第 I 个 $\hat{\mathbf{F}}^{(n)}$ 上的投影。如果希望一次作用就能得到在各个 $\hat{\mathbf{F}}^{(n)}, I = 1, 2, 3, \dots$ 上的投影, 可以定义下列投影算符。

(2) 定义投影算符 $\hat{\mathbf{P}}^{(n)}$

$$\hat{\mathbf{P}}^{(n)} \equiv \sum_{I, J} |\hat{\mathbf{F}}_I^{(n)}\rangle \alpha_{IJ}^{(n)} \langle \hat{\mathbf{F}}_J^{(n)}| \quad (19.5-4)$$

其中 $\alpha_{IJ}^{(n)}$ 是矩阵 $\alpha^{(n)}$ 的矩阵元, 而 $\alpha^{(n)}$ 又是下列矩阵 $\lambda^{(n)}$ 之逆, 即

$$\frac{1}{\alpha^{(n)}} \equiv \lambda^{(n)} = \begin{bmatrix} (\hat{\mathbf{F}}_1^{(n)} | \hat{\mathbf{F}}_1^{(n)}) & (\hat{\mathbf{F}}_1^{(n)} | \hat{\mathbf{F}}_2^{(n)}) & \dots \\ (\hat{\mathbf{F}}_2^{(n)} | \hat{\mathbf{F}}_1^{(n)}) & (\hat{\mathbf{F}}_2^{(n)} | \hat{\mathbf{F}}_2^{(n)}) & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \quad (19.5-5)$$

故

$$\sum_I \alpha_{IJ}^{(n)} \lambda_{JK}^{(n)} = \delta_{IK} \quad (19.5-6)$$

$\hat{\mathbf{P}}^{(n)}$ 是投影算符, 因为

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{P}}^{(n)2} &= \sum_{I, J} |\hat{\mathbf{F}}_I^{(n)}\rangle \alpha_{IJ}^{(n)} \langle \hat{\mathbf{F}}_J^{(n)}| \cdot \sum_{K, L} |\hat{\mathbf{F}}_K^{(n)}\rangle \alpha_{KL}^{(n)} \langle \hat{\mathbf{F}}_L^{(n)}| \\ &= \sum_{I, J, K, L} |\hat{\mathbf{F}}_I^{(n)}\rangle \alpha_{IJ}^{(n)} \langle \hat{\mathbf{F}}_J^{(n)} | \hat{\mathbf{F}}_K^{(n)} \rangle \alpha_{KL}^{(n)} \langle \hat{\mathbf{F}}_L^{(n)}| \\ &= \sum_{I, J, K, L} |\hat{\mathbf{F}}_I^{(n)}\rangle \alpha_{IJ}^{(n)} \lambda_{JK}^{(n)} \alpha_{KL}^{(n)} \langle \hat{\mathbf{F}}_L^{(n)}| \end{aligned}$$

$$= \sum_{KL} |\hat{\mathbf{F}}_K^{(n)}\rangle \alpha_{KL}^{(n)} \langle \hat{\mathbf{F}}_L^{(n)}| \quad [\text{由 (19.5-6) 式}]$$

$$= \hat{\mathbf{P}}^{(n)} \quad (19.5-7)$$

这个投影算符 $\hat{\mathbf{P}}^{(n)}$ 如果作用于 $\hat{\mathbf{F}}_K^{(m)}$ 上, 则可得到在 $\hat{\mathbf{F}}^{(n)}$ 上全部分量的投影, 即

$$\hat{\mathbf{P}}^{(n)} \hat{\mathbf{F}}_K^{(m)} = \sum_{i,j} |\hat{\mathbf{F}}_i^{(n)}\rangle \alpha_{ij}^{(n)} \langle \hat{\mathbf{F}}_j^{(n)}| \hat{\mathbf{F}}_K^{(m)} \quad (19.5-8)$$

类似地, 与 $\hat{\mathbf{P}}^{(n)}$ 的互补投影算符为

$$\hat{\mathbf{Q}}^{(n)} = 1 - \hat{\mathbf{P}}^{(n)} \quad (19.5-9)$$

$$\hat{\mathbf{Q}}^{(n)} \hat{\mathbf{P}}^{(n)} = 0 \quad (19.5-10)$$

2. Green 函数的连分式表示

连分式表示, 可用于 Green 函数的实际计算。从 (19.4-30) 式出发 (为了方便, 省写 $\hat{\mathbf{F}}^{(n)}$ 右上方的 (n)) 可以证明, $g(x)$ 可化成如下形式:

$$-ig(x) = \left(\hat{\mathbf{E}} \left| \frac{1}{z - i\mathbf{L}} \right| \hat{\mathbf{E}} \right) \quad (19.5-11)$$

$$= \frac{(\hat{\mathbf{E}} | \hat{\mathbf{E}})}{z1 - (\hat{\mathbf{E}} | i\mathbf{L} | \hat{\mathbf{E}}) \cdot a + \left(\hat{\mathbf{Y}} \left| \frac{1}{z - i\hat{\mathbf{L}}_1} \right| \hat{\mathbf{Y}} \right) \cdot a}$$

$$(19.5-12)$$

证明: 将 $\hat{\mathbf{Q}} + \hat{\mathbf{P}} = 1$ [(19.5-9) 式] 插入 (19.5-11) 式, 得

$$-ig(x) = \left(\hat{\mathbf{E}} \left| \frac{1}{z - i\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{Q}} - i\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{P}}} \right| \hat{\mathbf{E}} \right) \quad (19.5-13)$$

将 $(z - i\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{Q}} - i\hat{\mathbf{L}}\hat{\mathbf{P}})^{-1}$ 展开, 就可逐步使上式变换成连分式。

先考虑如下的展开式

$$(A - B)^{-1} = [A(1 - A^{-1}B)]^{-1} = (1 - A^{-1}B)^{-1}A^{-1}$$

用二项式定理展开, 上式中

$$(1 - A^{-1}B)^{-1} = 1 + A^{-1}B + A^{-1}BA^{-1}B + A^{-1}BA^{-1}BA^{-1}B + \dots$$

将此式代入上式,得

$$\frac{1}{A-B} = \frac{1}{A} + \frac{1}{A} B \frac{1}{A} + \frac{1}{A} B \frac{1}{A} B \frac{1}{A} + \dots \quad (19.5-14)$$

这个式子就是下列方程的迭代结果,即

$$\frac{1}{A-B} = \frac{1}{A} + \frac{1}{A} B \frac{1}{A-B} \quad (19.5-15)$$

零级近似为

$$\frac{1}{A-B} = \frac{1}{A} \quad (19.5-16)$$

一级近似为

$$\frac{1}{A-B} = \frac{1}{A} + \frac{1}{A} B \frac{1}{A} \quad (19.5-17)$$

二级近似为

$$\frac{1}{A-B} = \frac{1}{A} + \frac{1}{A} B \frac{1}{A} + \frac{1}{A} B \frac{1}{A} B \frac{1}{A} \quad (19.5-18)$$

一直迭代下去,即得(19.5-14)式。

现在回到(19.5-13)式。令

$$A \equiv z - iL\hat{Q}$$

$$B \equiv -iLP$$

则由(19.5-17)式,得

$$\begin{aligned} -ig(x) &= \left(\hat{\underline{F}} \left| \frac{1}{z - iL\hat{Q}} \right| \hat{\underline{F}} \right) \\ &+ \left(\hat{\underline{F}} \left| \frac{1}{z - iL\hat{Q}} iLP \frac{1}{z - iL\hat{Q}} \right| \hat{\underline{F}} \right) \quad (19.5-19) \end{aligned}$$

对此式的第一项按二项式定理展开,得

$$\begin{aligned} \left(\hat{\underline{F}} \left| \frac{1}{z - iL\hat{Q}} \right| \hat{\underline{F}} \right) &= \left(\hat{\underline{F}} \left| \frac{1}{z} + \frac{iL\hat{Q}}{z^2} + \frac{iL\hat{Q}iL\hat{Q}}{z^3} + \dots \right| \hat{\underline{F}} \right) \\ &= \frac{1}{z} (\hat{\underline{F}} | \hat{\underline{F}}) \quad (19.5-20) \end{aligned}$$

其中第二个等式的成立是因为

$$\hat{Q}|\hat{E}) = (1 - \hat{P})|\hat{E}) = |\hat{E}) - \hat{P}|\hat{E}) = |\hat{E}) - |\hat{E}) = 0 \quad (19.5-21)$$

对于 (19.5-19) 式的第二项, 利用投影算符 \hat{P} 的定义, [(19.5-4) 式], (19.5-19) 式可写为

$$\begin{aligned} -ig(z) &= \frac{1}{z} (\hat{E}|\hat{E}) + \left(\hat{E} \left| \frac{1}{z - i\hat{L}\hat{Q}} i\hat{L} \right| \hat{E} \right) \\ &\quad \cdot \alpha \cdot \left(\hat{E} \left| \frac{1}{z - i\hat{L}} \right| \hat{E} \right) - \frac{1}{z} (\hat{E}|\hat{E}) \\ &\quad + \left(\hat{E} \left| \frac{1}{z - i\hat{L}\hat{Q}} i\hat{L} \right| \hat{E} \right) \cdot \alpha \cdot (-ig(z)) \quad (19.5-22) \end{aligned}$$

将此式第二项中 α 前的因子再按二项式定理展开, 得

$$\begin{aligned} &\left(\hat{E} \left| \frac{1}{z - i\hat{L}\hat{Q}} \right| \hat{E} \right) \\ &= \left(\hat{E} \left| \frac{i\hat{L}}{z} + \frac{i\hat{L}\hat{Q}i\hat{L}}{z^2} + \frac{i\hat{L}\hat{Q}i\hat{L}\hat{Q}i\hat{L}}{z^3} + \dots \right| \hat{E} \right) \\ &= \frac{1}{z} (\hat{E}|i\hat{L}|\hat{E}) \\ &\quad + \frac{1}{z} \left(\hat{E} | i\hat{L}\hat{Q} \left[\frac{1}{z} + \frac{\hat{Q}i\hat{L}\hat{Q}}{z^2} + \frac{(\hat{Q}i\hat{L}\hat{Q})(\hat{Q}i\hat{L}\hat{Q})}{z^3} + \dots \right] \hat{Q}i\hat{L} | \hat{E} \right) \\ &= \frac{1}{z} (\hat{E}|i\hat{L}|\hat{E}) + \frac{1}{z} \left(\hat{E} | i\hat{L}\hat{Q} \frac{1}{z - \hat{Q}i\hat{L}\hat{Q}} \hat{Q}i\hat{L} | \hat{E} \right) \quad (19.5-23) \end{aligned}$$

其中第二个等式的成立是因为利用了 $\hat{Q}\hat{Q} = \hat{Q}$ 幂等关系。将 (19.5-23) 式代入 (19.5-22) 式, 得

$$-ig(z) = \frac{1}{z} (\hat{E}|\hat{E}) + \frac{1}{z} \left[(\hat{E}|i\hat{L}|\hat{E}) \right]$$

$$+ \left(\underline{\hat{F}} \left| i\hat{L}\hat{Q} \cdot \frac{1}{z - \hat{Q}i\hat{L}\hat{Q}} \right| \hat{Q}i\hat{L} \right| \underline{\hat{F}} \right) \cdot a \cdot \{-ig(x)\} \quad (19.5-24)$$

移项得

$$-ig(x) = \frac{(\underline{\hat{F}}|\underline{\hat{F}})}{z1 - (\underline{\hat{F}}|i\hat{L}|\underline{\hat{F}}) \cdot a - \left(\underline{\hat{F}} \left| i\hat{L}\hat{Q} \cdot \frac{1}{z - i\hat{Q}\hat{L}\hat{Q}} \right| \hat{Q}i\hat{L} \right| \underline{\hat{F}} \right) \cdot a} \quad (19.5-25)$$

如果令

$$|\underline{\hat{Y}}\rangle \equiv \hat{Q}i\hat{L}|\underline{\hat{F}}\rangle, \quad (\underline{\hat{F}}|i\hat{L}\hat{Q} = -(\underline{\hat{Y}}| \quad (19.5-26)$$

$$L = \hat{Q}\hat{L}\hat{Q} \quad (19.5-27)$$

则上式为

$$-ig(x) = \frac{(\underline{\hat{F}}|\underline{\hat{F}})}{z1 - (\underline{\hat{F}}|i\hat{L}|\underline{\hat{F}}) \cdot a + \left(\underline{\hat{Y}} \left| \frac{1}{z - i\hat{L}_1} \right| \underline{\hat{Y}} \right) \cdot a} \quad (19.5-28)$$

可以看到,上式分母中第三项还可以重复上述步骤展开,一直可以进行下去,从而得到 Green 函数的连分式表示如下:

$$-ig(x) = \frac{(\underline{\hat{F}}|\underline{\hat{F}})}{z1 - (\underline{\hat{F}}|i\hat{L}|\underline{\hat{F}}) \cdot a} + \frac{(\underline{\hat{Y}}|\underline{\hat{Y}}) \cdot a}{z1 - (\underline{\hat{Y}}|i\hat{L}_1|\underline{\hat{Y}}) \cdot \beta} + \frac{(\underline{\hat{K}}|\underline{\hat{K}}) \cdot \beta}{z1 - \dots} \quad (19.5-29)$$

此式的优点是可以根据物理和化学问题的具体要求决定取到哪一级近似。例如,令 $(\underline{\hat{Y}}|\underline{\hat{Y}}) = 0$, 则由 (19.5-29) 式得近似 Green 函数

$$\begin{aligned} -ig(x) &\cong \frac{(\underline{\hat{F}}|\underline{\hat{F}})}{z1 - (\underline{\hat{F}}|i\hat{L}|\underline{\hat{F}}) \cdot a} \\ &= \frac{1}{a} \cdot \frac{(\underline{\hat{F}}|\underline{\hat{F}})}{z \frac{1}{a} - (\underline{\hat{F}}|i\hat{L}|\underline{\hat{F}})} \\ &= \frac{(\underline{\hat{F}}|\underline{\hat{F}})(\underline{\hat{F}}|\underline{\hat{F}})}{z(\underline{\hat{F}}|\underline{\hat{F}}) - (\underline{\hat{F}}|i\hat{L}|\underline{\hat{F}})} \end{aligned} \quad (19.5-30)$$

其中第三个等式的成立是因为

$$\underline{\hat{L}} = \frac{1}{\underline{\hat{g}}} = (\underline{\hat{F}}|\underline{\hat{F}})$$

对于单体算符, (19.5-30) 式为

$$-ig^{(1)}(x) = \frac{(\underline{\hat{F}}^{(1)}|\underline{\hat{F}}^{(1)})(\underline{\hat{F}}^{(1)}|\underline{\hat{F}}^{(1)})}{x(\underline{\hat{F}}^{(1)}|\underline{\hat{F}}^{(1)}) - (\underline{\hat{F}}^{(1)}|\underline{\hat{L}}|\underline{\hat{F}}^{(1)})} \quad (19.5-31)$$

如果要再高一级近似, 可令 $(\hat{K}, \hat{K}) = 0$ 即可。这种连分式表示又有新的困难, 就是有许多逆矩阵要计算, 下一节将讨论这个问题。

3. 超矢量和超矩阵

(1) 引入超矢量 (super-vector) 和超矩阵 (super-matrix) 可使 Green 函数连分式的计算简化。

一般的列矢量就是将某一矢量 \hat{F} 的分量排成一列, 如下式所示:

$$\hat{S}^{(1)} \equiv \hat{F} = \begin{bmatrix} \hat{F}_1 \\ \hat{F}_2 \\ \hat{F}_3 \\ \vdots \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} \hat{S}_1^{(1)} \\ \hat{S}_2^{(1)} \\ \hat{S}_3^{(1)} \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (19.5-32)$$

右上标 (1) 是指一个矢量的分量的排列。如果有两个矢量 (如 \hat{F} 和 $i\hat{L}\hat{F}$) 都有自己的分量, 我们仍可以将二者的分量依次排成一列, 即

$$\hat{S}^{(2)} \equiv \begin{bmatrix} \hat{F} \\ i\hat{L}\hat{F} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{F}_1 \\ \hat{F}_2 \\ \vdots \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} i\hat{L}\hat{F}_1 \\ i\hat{L}\hat{F}_2 \\ \vdots \end{bmatrix} \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} \hat{S}_1^{(2)} \\ \hat{S}_2^{(2)} \\ \hat{S}_3^{(2)} \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (19.5-33)$$

一般说来, 对于 N 个矢量 $\hat{F}, i\hat{L}\hat{F}, \dots, (i\hat{L})^{N-1}\hat{F}$ 可写成

$$\hat{\mathbf{S}}^{(N)} = \begin{bmatrix} \underline{\mathbf{F}} \\ (i\mathbf{L})\hat{\mathbf{F}} \\ \vdots \\ (i\mathbf{L})^{N-1}\underline{\mathbf{F}} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{F}_1 \\ \hat{\mathbf{F}}_2 \\ \vdots \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} i\mathbf{L}\mathbf{F}_1 \\ i\mathbf{L}\mathbf{F}_2 \\ \vdots \end{bmatrix} \\ \vdots \\ \begin{bmatrix} (i\mathbf{L})^{N-1}\mathbf{F}_1 \\ (i\mathbf{L})^{N-1}\mathbf{F}_2 \\ \vdots \end{bmatrix} \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} \mathbf{S}_1^{(N)} \\ \hat{\mathbf{S}}_2^{(N)} \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (19.5-34)$$

可见, $\hat{\mathbf{F}}, (i\mathbf{L})\hat{\mathbf{F}}, (i\mathbf{L})^2\hat{\mathbf{F}}, \dots, N$ 个矢量(其中每个矢量有分量)就成了所谓超矢量算符 $\hat{\mathbf{S}}^{(N)}$ 的分量.

同样,对于右矢,也可写成

$$|\hat{\mathbf{S}}^{(1)}\rangle \equiv |\hat{\mathbf{F}}\rangle$$

$$|\hat{\mathbf{S}}^{(2)}\rangle \equiv |\hat{\mathbf{F}}, i\mathbf{L}\hat{\mathbf{F}}\rangle$$

.....

$$|\hat{\mathbf{S}}^{(N)}\rangle \equiv |\hat{\mathbf{F}}, i\mathbf{L}\hat{\mathbf{F}}, (i\mathbf{L})^2\hat{\mathbf{F}}, \dots, (i\mathbf{L})^{N-1}\hat{\mathbf{F}}\rangle \quad (19.5-35)$$

现在可以定义任意算符 \mathbf{Q} 的超矩阵形式 $\hat{\mathbf{Q}}^{(N)}$, 如

$$\hat{\mathbf{Q}}^{(1)} = (\hat{\mathbf{S}}^{(1)}|\mathbf{Q}|\hat{\mathbf{S}}^{(1)}) = (\hat{\mathbf{F}}|\hat{\mathbf{Q}}|\hat{\mathbf{F}}) \quad (19.5-36)$$

$$\hat{\mathbf{Q}}^{(2)} = (\hat{\mathbf{S}}^{(2)}|\mathbf{Q}|\hat{\mathbf{S}}^{(2)}) = \begin{bmatrix} (\hat{\mathbf{F}}|\mathbf{Q}|\hat{\mathbf{F}}) & (\hat{\mathbf{F}}|\hat{\mathbf{Q}}|i\mathbf{L}\hat{\mathbf{F}}) \\ (i\mathbf{L}\hat{\mathbf{F}}|\mathbf{Q}|\hat{\mathbf{F}}) & (i\mathbf{L}\hat{\mathbf{F}}|\hat{\mathbf{Q}}|i\mathbf{L}\hat{\mathbf{F}}) \end{bmatrix} \quad (19.5-37)$$

$$\hat{\mathbf{Q}}^{(3)} = (\hat{\mathbf{S}}^{(3)}|\mathbf{Q}|\hat{\mathbf{S}}^{(3)})$$

$$= \begin{bmatrix} (\hat{\mathbf{F}}|\mathbf{Q}|\hat{\mathbf{F}}) & (\hat{\mathbf{F}}|\hat{\mathbf{Q}}|i\mathbf{L}\hat{\mathbf{F}}) & (\hat{\mathbf{F}}|\hat{\mathbf{Q}}|(i\mathbf{L})^2\hat{\mathbf{F}}) \\ (i\mathbf{L}\hat{\mathbf{F}}|\mathbf{Q}|\hat{\mathbf{F}}) & (i\mathbf{L}\hat{\mathbf{F}}|\hat{\mathbf{Q}}|i\mathbf{L}\hat{\mathbf{F}}) & ((i\mathbf{L})\hat{\mathbf{F}}|\hat{\mathbf{Q}}|(i\mathbf{L})^2\hat{\mathbf{F}}) \\ ((i\mathbf{L})^2\hat{\mathbf{F}}|\hat{\mathbf{Q}}|\hat{\mathbf{F}}) & ((i\mathbf{L})^2\hat{\mathbf{F}}|\hat{\mathbf{Q}}|i\mathbf{L}\hat{\mathbf{F}}) & ((i\mathbf{L})^2\hat{\mathbf{F}}|\mathbf{Q}|\hat{\mathbf{F}}) \end{bmatrix} \quad (19.5-38)$$

可见, 超矩阵也无非是大矩阵里还有小矩阵而已, 而这个大矩阵与普通矩阵并无两样. 从 $\hat{\mathbf{Q}}^{(1)}$ 到 $\hat{\mathbf{Q}}^{(N)}$ 可以看到, 如果要计算 $(\hat{\mathbf{F}}|\hat{\mathbf{Q}}|\hat{\mathbf{F}})$, 则可以从任何一个超矩阵 $\hat{\mathbf{Q}}^{(N)}$ 中挑出 $\hat{\mathbf{Q}}^{(1)}$ 元素,

即左上角那个元素进行计算。而 $\hat{Q}_j^{(N)}$ 总可以写成三个矩阵元积

$$\hat{Q}_j^{(N)} = \underline{\hat{A}}_j^{(N)} \cdot \underline{\hat{B}}_j^{(N)} \cdot \underline{\hat{C}}_j^{(N)} \quad (19.5-39)$$

其 (11) 元素为

$$\begin{aligned} \hat{Q}_{11}^{(N)} &= [A_{11}, A_{12}, \dots] \begin{bmatrix} \hat{B}_{11} & \hat{B}_{12} & \dots \\ \hat{B}_{21} & \hat{B}_{22} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{C}_{11} \\ \hat{C}_{21} \\ \vdots \end{bmatrix} \\ &= \underline{\hat{A}}_{11}^{(N)+} \cdot \underline{\hat{B}}_1^{(N)} \cdot \underline{\hat{C}}_1^{(N)} \end{aligned} \quad (19.5-40)$$

其中 $\underline{\hat{A}}_{11}^{(N)+}$ 是 $\underline{\hat{A}}^{(N)}$ 的第一行; $\underline{\hat{C}}_1^{(N)}$ 是 $\underline{\hat{C}}^{(N)}$ 的第一列。

(2) 现在可将 Green 函数 [(19.5-30) 式] 写成超矩阵形式

$$-ig_j(z) = \frac{(\hat{\underline{S}}|\hat{\underline{S}})}{z1 - (\hat{\underline{S}}|i\hat{\underline{L}}|\hat{\underline{S}}) \cdot \alpha_j} + \frac{(\hat{\underline{Y}}_j|\hat{\underline{Y}}_j) \cdot \alpha_j}{z1 - (\hat{\underline{Y}}_j|i\hat{\underline{L}}_j|\hat{\underline{Y}}_j) \cdot \beta_j + \dots} \quad (19.5-41)$$

上式右边的 $\hat{\underline{S}}$ 实际上是 $\hat{\underline{S}}^{(N)}$ 。如果 (N) 足够大, 也就是包含足够的 $(i\hat{\underline{L}})^{N-1}\hat{\underline{Y}}$, 则可令 $(\hat{\underline{Y}}_j|\hat{\underline{Y}}_j) = 0$, 这样, 上式成为

$$-ig_j(z) = \frac{(\hat{\underline{S}}|\hat{\underline{S}})(\hat{\underline{S}}|\hat{\underline{S}})}{z(\hat{\underline{S}}|\hat{\underline{S}}) - (\hat{\underline{S}}|i\hat{\underline{L}}|\hat{\underline{S}})} \quad (19.5-42)$$

注意, 这个 $-ig_j(z)$ 并不等于 (19.5-31) 式的一级近似 Green 函数 $-ig(z)$, 只是形式相同。但是, 取 (19.5-42) 式超矩阵的 (11) 元素即等于 Green 函数

$$\begin{aligned} -ig_{11}(z) &= -ig(z) = \left(\hat{\underline{F}} \left| \frac{1}{z - i\hat{\underline{L}}} \right| \hat{\underline{F}} \right) \\ &= \hat{\underline{A}}_1^+ \cdot [z(\hat{\underline{S}}|\hat{\underline{S}}) - (\hat{\underline{S}}|i\hat{\underline{L}}|\hat{\underline{S}})]^{-1} \cdot \hat{\underline{A}}_1 \quad [\text{由 (19.5-40) 式}] \end{aligned} \quad (19.5-43)$$

其中

$$\begin{aligned} (\hat{\underline{S}}|\hat{\underline{S}}) &= \begin{bmatrix} (\hat{\underline{F}}|\hat{\underline{F}}) & (\hat{\underline{F}}|i\hat{\underline{L}}\hat{\underline{F}}) & (\hat{\underline{F}}|(i\hat{\underline{L}})^2\hat{\underline{F}}) & \dots \\ (i\hat{\underline{L}}\hat{\underline{F}}|\hat{\underline{F}}) & (i\hat{\underline{L}}\hat{\underline{F}}|i\hat{\underline{L}}\hat{\underline{F}}) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \\ (\hat{\underline{S}}|i\hat{\underline{L}}|\hat{\underline{S}}) &= \begin{bmatrix} (\hat{\underline{F}}|i\hat{\underline{L}}|\hat{\underline{F}}) & (\hat{\underline{F}}|i\hat{\underline{L}}|i\hat{\underline{L}}\hat{\underline{F}}) & (\hat{\underline{F}}|i\hat{\underline{L}}|(i\hat{\underline{L}})^2\hat{\underline{F}}) & \dots \\ (i\hat{\underline{L}}\hat{\underline{F}}|i\hat{\underline{L}}|\hat{\underline{F}}) & (i\hat{\underline{L}}\hat{\underline{F}}|i\hat{\underline{L}}|i\hat{\underline{L}}\hat{\underline{F}}) & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \end{aligned}$$

$\hat{A}_n = (\hat{S}|\hat{S})$ 的第一列

$\hat{A}_n^\dagger = (\hat{S}|\hat{S})$ 的第一行

从 (19.5-43) 式可以看出, 计算 Green 函数不论精确到哪一级, 只要求一个逆矩阵 $[z(\hat{S}|\hat{S}) - (\hat{S}|iL|\hat{S})]^{-1}$, 而不像 (19.5-30) 式所表示的, 精确级别越高求逆矩阵越多, 带来极大麻烦. 超矩阵形式 [(19.5-43) 式] 并不像连分式那样有无限多级, 而只是一个式子, 其近似程度表现在 $\hat{S}^{(N)}$ 的 (N) 取多少?

§ 19.6 一级连分式近似

从本节到 § 19.9 将要介绍 Green 函数在分子中电子结构的某些应用. 在讲具体应用之前, 首先要对 Green 函数的近似表达式及物理意义有所阐述.

1. 单粒子 Green 函数及其物理意义

(1) 下面我们不考虑热力学问题, 所以含热力学势算符 \hat{K} 被 Hamilton 算符 \hat{H} 代替, 即

$$\hat{K} = \hat{H} - \mu\hat{N} \Rightarrow \hat{H} \quad (19.6-1)$$

设 N 个电子体系的波函数 $|\varphi_n\rangle$ ($n = 0, 1, 2, \dots$), 基态为 $|\varphi_0\rangle$, 真空态为 $|0\rangle$. 体系的单电子自旋轨道为 $\{\phi_i\}$. 将产生算符 $\hat{c}_1^\dagger, \hat{c}_2^\dagger, \dots, \hat{c}_N^\dagger$ 作用在真空态 $|0\rangle$ 上, 得到 N 个电子体系的基态 $|\varphi_0\rangle$, 即

$$\begin{aligned} |\varphi_0\rangle &\equiv |\{n\}_0\rangle = \hat{c}_1^\dagger \hat{c}_2^\dagger \cdots \hat{c}_N^\dagger |0\rangle \\ &= \begin{array}{ccccccc} 1 & 1 & 1 & \cdots & 1 & 0 & 0 \cdots \\ \downarrow & \downarrow & \downarrow & & \downarrow & & \\ n_1 & n_2 & n_3 & & n_N & & \end{array} \end{array} \quad (19.6-2)$$

此式最右边表示 N 个电子分别处于前 N 个单电子能级上. 由于 Pauli 原理, 每个单电子能级只占据一个电子, 即 $n_1 = 1, n_2 = 1, \dots, n_N = 1$. 至于 N 个电子体系的激发态, 是来源于从某个占据自旋轨道 α_i 上的电子跃迁到某个空白自旋轨道 m_i 上, 亦即从基态的第 α_i 占据自旋轨道消灭一个电子, 而在第 m_i 空白自旋轨道上产

生一个电子，用场论表示为

$$\begin{aligned}
 |\Psi_n\rangle &\equiv |\{n\}\rangle = \hat{c}_{\alpha_i}^\dagger \hat{c}_{\alpha_j} |\Psi_0\rangle = \hat{c}_{\alpha_i}^\dagger |1\ 1\ \cdots\ 0\ \cdots\ 1\ 0\ 0\ \cdots\rangle \\
 &\quad \downarrow \alpha_i \\
 &\quad \underbrace{\alpha_1 \rightarrow \alpha_N}_{\alpha_1 \rightarrow \alpha_N} \\
 &= |1\ 1\ \cdots\ 0\ \cdots\ 1\ 0\ 0\ \cdots\ 0\ 1\ 0\ 0\ \cdots\rangle \\
 &\quad \downarrow \alpha_i \quad \downarrow m_i \\
 &\quad \underbrace{\alpha_1 \rightarrow \alpha_N}_{\alpha_1 \rightarrow \alpha_N} \\
 &\equiv |\Psi_{\alpha_i \rightarrow m_i}\rangle \quad (19.6-3)
 \end{aligned}$$

当然激发态的形成也不局限于一个电子激发，可以是多个电子激发。其中 $|\{n\}\rangle = |n_1 n_2 \cdots\rangle$ 。

体系波函数 $|\Psi_n\rangle$ 当然满足 Schrödinger 方程

$$\hat{H}|\Psi_n\rangle = E_n |\Psi_n\rangle \quad (n=0, 1, 2, \cdots) \quad (19.6-4)$$

(2) 由 (19.4-32) 式取 $n=1$ ，得单粒子 Green 函数为

$$-ig^{(1)}(z) = \left(\hat{\mathbf{F}}^{(1)} \left| \frac{1}{z - i\mathbf{L}} \right| \hat{\mathbf{F}}^{(1)} \right) \quad (19.6-5)$$

其中

$$\hat{\mathbf{F}}^{(1)} = \begin{bmatrix} \mathbf{F}^{(1)} \\ \hat{\mathbf{F}}^{(1)} \\ \vdots \end{bmatrix} \equiv \begin{bmatrix} \hat{c}_1^\dagger \\ \hat{c}_2^\dagger \\ \vdots \end{bmatrix} \text{ 或 } \begin{bmatrix} \hat{c}_1 \\ \hat{c}_2 \\ \vdots \end{bmatrix} \quad (19.6-6)$$

(19.6-5) 式的矩阵元为

$$-ig_k^{(1)}(z) = \left(\hat{c}_k^\dagger \left| \frac{1}{z - i\mathbf{L}} \right| \hat{c}_i^\dagger \right) \text{ 或 } \left(\hat{c}_k \left| \frac{1}{z - i\mathbf{L}} \right| \hat{c}_i \right) \quad (19.6-7)$$

以时间为变量的 Green 函数，亦即相应于 (19.6-5) 式的矩阵元

$$\begin{aligned}
 g_{pq}^{(1)}(t) &= -i\theta(t) \langle \hat{c}_{p\text{He}}(t) \hat{c}_{q\text{He}}^\dagger(0) \rangle - i\gamma\theta(-t) \langle \hat{c}_{q\text{He}}^\dagger(0) \hat{c}_{p\text{He}}(t) \rangle \\
 &= -i \langle \hat{\mathbf{T}} \hat{c}_{p\text{He}}(t) \hat{c}_{q\text{He}}^\dagger(0) \rangle \\
 &= -i \langle \Psi_0 | \hat{\mathbf{T}} \hat{c}_{p\text{He}}(t) \hat{c}_{q\text{He}}^\dagger(0) | \Psi_0 \rangle \\
 &= -i\theta(t) \langle \Psi_0 | \hat{c}_{p\text{He}}(t) \hat{c}_{q\text{He}}^\dagger(0) | \Psi_0 \rangle
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + i\theta(-t) \langle \Psi_0 | \hat{c}_{q_{He}}^\dagger(0) \hat{c}_{p_{He}}(t) | \Psi_0 \rangle \quad (\text{取 } \gamma = -1) \\
& = -i\theta(t) \langle \Psi_0 | e^{\frac{i}{\hbar} H t} \hat{c}_p e^{-\frac{i}{\hbar} H t} \hat{c}_q^\dagger | \Psi_0 \rangle \\
& \quad + i\theta(-t) \langle \Psi_0 | \hat{c}_q^\dagger e^{\frac{i}{\hbar} H t} \hat{c}_p e^{-\frac{i}{\hbar} H t} | \Psi_0 \rangle \quad (\text{省写 } t=0) \\
& = -i\theta(t) \sum_n \langle \Psi_0 | e^{\frac{i}{\hbar} H t} \hat{c}_p e^{-\frac{i}{\hbar} H t} | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{c}_q^\dagger | \Psi_0 \rangle \\
& \quad + i\theta(-t) \sum_n \langle \Psi_0 | \hat{c}_q^\dagger | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | e^{\frac{i}{\hbar} H t} \hat{c}_p e^{-\frac{i}{\hbar} H t} | \Psi_0 \rangle \\
& \qquad \qquad \qquad \left(\text{插入 } \sum_n | \Psi_n \rangle \langle \Psi_{n-1} | \right) \\
& = -i\theta(t) \sum_n e^{\frac{i}{\hbar} (E_0 - E_n)t} \langle \Psi_0 | \hat{c}_p | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{c}_q^\dagger | \Psi_0 \rangle \\
& \quad + i\theta(-t) \sum_n e^{\frac{i}{\hbar} (E_n - E_0)t} \langle \Psi_0 | \hat{c}_q^\dagger | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{c}_p | \Psi_0 \rangle
\end{aligned} \tag{19.6-8}$$

将此式进行 Fourier 变换, 仿 (19.3-12) — (19.3-15) 式做法, 可得 Lehmann 频率表示

$$\begin{aligned}
g_{pq}^{(1)}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \sum_n \frac{\langle \Psi_0 | \hat{c}_p | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{c}_q^\dagger | \Psi_0 \rangle}{\omega - \frac{1}{\hbar} (E_n - E_0) + i\eta} \\
& \quad + \frac{1}{2\pi} \sum_n \frac{\langle \Psi_0 | \hat{c}_q^\dagger | \Psi_n \rangle \langle \Psi_n | \hat{c}_p | \Psi_0 \rangle}{\omega - \frac{1}{\hbar} (E_0 - E_n) - i\eta}
\end{aligned} \tag{19.6-9}$$

让我们对此式进行一些物理分析。式中 $\hat{c}_q^\dagger | \Psi_0 \rangle$ 是在基态 $| \Psi_0 \rangle$ (N 个电子占据最低 N 个自旋轨道) 上再产生一个 ϕ_q 态电子, 从而 $\hat{c}_q^\dagger | \Psi_0 \rangle$ 是 $N+1$ 个电子体系的波函数。要 $\langle \Psi_n | \hat{c}_q^\dagger | \Psi_0 \rangle \neq 0$, $\langle \Psi_n |$ 必然是 $N+1$ 个电子体系波函数。于是 (19.6-9) 式第一项分母中的 E_n 也必然是 $N+1$ 个电子体系的能量。同样, 在第二项中要使 $\langle \Psi_0 | \hat{c}_p | \Psi_n \rangle \neq 0$, $| \Psi_n \rangle$ 必然是 $N-1$ 个电子体系的波函数, 分母中的 E_n 也必然是 $N-1$ 个电子体系的能量。这样, (19.6-9) 式应写为

$$g_{pq}^{(1)}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \sum_n \frac{\langle \Psi_0 | \hat{c}_p | \Psi_n^{N+1} \rangle \langle \Psi_n^{N+1} | \hat{c}_q^\dagger | \Psi_0^N \rangle}{\omega - \frac{1}{\hbar} (E_n^{N+1} - E_0^N) + i\eta}$$

$$+ \frac{1}{2\pi} \sum_n \frac{\langle \Psi_0 | \hat{c}_q^\dagger | \Psi_n^{N-1} \rangle \langle \Psi_n^{N-1} | \hat{c}_p | \Psi_0^N \rangle}{\omega - \frac{1}{\hbar} (E_0^N - E_n^{N-1}) - i\eta} \quad (19.6-10)$$

此式可用复数 z 表示

$$g_{pq}^{(1)}(z) = \frac{1}{2\pi} \sum_n \frac{\langle \Psi_0^N | \hat{c}_p | \Psi_n^{N+1} \rangle \langle \Psi_n^{N+1} | \hat{c}_q^\dagger | \Psi_0^N \rangle}{z - \frac{1}{\hbar} (E_n^{N+1} - E_0^N) + i\eta}$$

$$+ \frac{1}{2\pi} \sum_n \frac{\langle \Psi_0^N | \hat{c}_q^\dagger | \Psi_n^{N-1} \rangle \langle \Psi_n^{N-1} | \hat{c}_p | \Psi_0^N \rangle}{z - \frac{1}{\hbar} (E_0^N - E_n^{N-1}) - i\eta} \quad (19.6-11)$$

上式第一项的单极点是(图 19.6-1 中的黑点)

$$z_s = \frac{1}{\hbar} (E_n^{N+1} - E_0^N) + i\eta \quad (19.6-12)$$

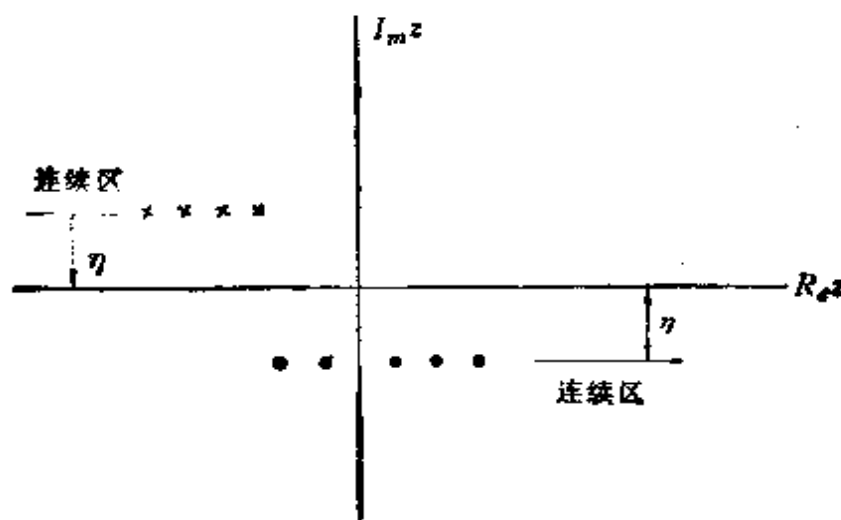


图 19.6-1

第二项的单极点是(图 19.6-1 中的叉点)

$$z_l = \frac{1}{\hbar} (E_0^N - E_n^{N-1}) + i\eta \quad (19.6-13)$$

极点的物理意义为，如果我们研究有 N 个电子的分子(或原子)，则一系列极点 z_n 值将给出一系列具有 N 个电子的分子(原子)获得一个电子的亲能，因为 z_n 值体现了能量差 $(E_n^{N+1} - E_0^N)$ ，这个能量差就是具有 N 个电子的分子(原子)基态能量与获得一个电子后体系处于第 n 能级的能量差。由于 $(E_n^{N+1} - E_0^N)$ 可正可负，所以 z_n 极点可以出现在第 III 和第 IV 象限。同理，一系列 z_l 值体现了处于基态的具有 N 个电子的分子(原子)的电离能。由于 $(E_0^N - E_l^{N-1})$ 只可能是负值，所以极点只能出现在第 II 象限。

所以，一旦得到上述 Green 函数的 Lehmann 表示，就能容易地求得电离能和亲能。应当指出，这是从 Green 函数 Lehmann 表示的物理意义角度讲的。实际上，式中的精确波函数 $|\Psi_n\rangle$ 是无法求得的。但是，我们可以设法求得在保持 Lehmann 的形式下的近似式，其极点仍具有上述物理意义。我们将利用连分式方法求出近似表达式。

2. 一级连分式近似

(1) 设

$$\hat{\mathbf{F}}^{(N)} = \begin{bmatrix} \hat{\mathbf{F}}_1 \\ \hat{\mathbf{F}}_2 \\ \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \hat{\mathbf{c}}_1 \\ \hat{\mathbf{c}}_2 \\ \vdots \end{bmatrix} - \hat{\mathbf{c}} \quad (19.6-14)$$

Green 函数为[略去 $g^{(1)}$ 的右上标表示单体的 (1)]

$$g(z) = i \left(\hat{\mathbf{c}} \left| \frac{1}{z - i\hat{\mathbf{L}}} \right| \hat{\mathbf{c}} \right)$$

改变一下变量，令

$$z = \frac{E}{i\hbar}$$

则 Green 函数为

$$G(E) = \frac{-1}{\hbar} g\left(\frac{E}{i\hbar}\right)$$

$$= \frac{(\hat{\mathbf{F}}|\hat{\mathbf{F}})}{E1 + \frac{\hbar(\hat{\mathbf{F}}|i\hat{\mathbf{L}}|\hat{\mathbf{F}})}{i}} \cdot \alpha = \frac{\hbar^2(\hat{\mathbf{Y}}|\hat{\mathbf{Y}}) \cdot \underline{\alpha}}{E1 + \frac{\hbar(\hat{\mathbf{Y}}|i\hat{\mathbf{L}}|\hat{\mathbf{Y}})}{i}} \cdot \beta = \dots \quad (19.6-15)$$

只要讨论此式的极点即可。

(2) 最简单的一级近似 Green 函数 $G^{(1)}(E)$ 是令

$$(\hat{\mathbf{Y}}|\hat{\mathbf{Y}}) = 0 \quad (19.6-16)$$

而

$$\alpha = 1 \quad (19.6-17)$$

这是因为

$$\begin{aligned} \lambda^{(1)} &= (\hat{\mathbf{F}}^{(1)}|\hat{\mathbf{F}}^{(1)}) \\ &= \langle \psi_0 | [\hat{\mathbf{F}}^{(1)+}, \hat{\mathbf{F}}^{(1)}]_{\pm} | \psi_0 \rangle \end{aligned}$$

由 (19.7-14) 式, 其矩阵元为

$$\langle \psi_0 | [\hat{\mathbf{c}}_p^\dagger, \hat{\mathbf{c}}_q]_{\pm} | \psi_0 \rangle = \delta_{pq}$$

故

$$\lambda^{(1)} = 1$$

而由定义可知

$$\alpha^{(1)} = \lambda^{(1)-1} = 1$$

由此出发, 可以证明一级 Green 函数的 Lehmann 表示

$$G_{pq}^{(1)}(E) = \frac{\delta_{pq}}{E - \epsilon_p} \quad (19.6-18)$$

证明: 方程 (19.7-15) 之逆为

$$G^{(1)-1}(E) = E1 + \frac{\hbar(\hat{\mathbf{F}}^{(1)}|i\mathbf{L}|\hat{\mathbf{F}}^{(1)})}{i} \quad (19.6-19)$$

它的矩阵元 (p, q) 为

$$G_{pq}^{(1)-1}(E) = E\delta_{pq} - i\hbar(\hat{\mathbf{c}}_p|i\mathbf{L}|\hat{\mathbf{c}}_q) \quad (19.6-20)$$

其中

$$i\mathbf{L}|\hat{\mathbf{c}}_q) = \frac{i}{\hbar} [\mathbf{H}, \hat{\mathbf{c}}_q]_- \quad (19.6-21)$$

此等式可由 (19.4-3) 和 (19.6-1) 式得到。而 Hamilton 算符 \hat{H} 的二次量子化形式为

$$\hat{H} = \sum_{rs} \langle r | \hat{h}_1 | s \rangle \hat{c}_r^\dagger \hat{c}_s + \frac{1}{2} \sum_{rstu} \langle rs | \hat{h}_{12} | tu \rangle \hat{c}_r^\dagger \hat{c}_s^\dagger \hat{c}_t \hat{c}_u \quad (19.6-22)$$

其中 \hat{h}_1 是电子动能和电子-核吸引能算符, \hat{h}_{12} 是电子-电子排斥能算符。 r, s, t, u 表示分子的单电子轨道 $\phi_r, \phi_s, \phi_t, \phi_u$ 的下标。将 \hat{H} 代入 (19.6-21) 式, 并注意费米子算符的对易性质, 得

$$\begin{aligned} [\hat{H}, \hat{c}_q] &= - \sum_r \langle q | \hat{h}_1 | r \rangle \hat{c}_r \\ &= - \frac{1}{2} \sum_{rst} (\langle qr | \hat{h}_{12} | rs \rangle - \langle qr | \hat{h}_{12} | sr \rangle) \hat{c}_r^\dagger \hat{c}_s \hat{c}_t \end{aligned} \quad (19.6-23)$$

为了后面书写简便, 我们引入记号

$$\begin{aligned} \langle qr || rs \rangle &\equiv \langle qr | \hat{h}_{12} | rs \rangle - \langle qr | \hat{h}_{12} | sr \rangle \\ &\equiv \int d\tau_1 d\tau_2 \phi_q^*(\tau_1) \phi_r^*(\tau_2) \hat{h}_{12} (1 - \hat{p}_{12}) \phi_r(\tau_1) \phi_s(\tau_2) \end{aligned} \quad (19.6-24)$$

其中 \hat{p}_{12} 是对换算符, 即 $\hat{p}_{12}[\phi_r(\tau_1)\phi_s(\tau_2)] = \phi_s(\tau_1)\phi_r(\tau_2)$ 。第二个等式的右边就是量子化学中的 Coulomb 能和交换能的表达式。

现在回到 (19.6-20) 式第二项。对于纯态, 则

$$\begin{aligned} (\hat{c}_r | i\mathbf{L} | \hat{c}_q) &= (\hat{c}_r | i\mathbf{L} \hat{c}_q) \quad [\text{由 (19.6-16) 式}] \\ &= \sum_{\{n\}} \left\langle \{n\} \left| \frac{e^{-\beta \hat{H}}}{Z} [\hat{c}_r^\dagger, i\mathbf{L} \hat{c}_q]_+ \right| \{n\} \right\rangle \\ &= \langle \Psi_0 | [\hat{c}_r^\dagger, i\mathbf{L} \hat{c}_q]_+ | \Psi_0 \rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} \sum_r \langle q | \hat{h}_1 | r \rangle \langle \Psi_0 | [\hat{c}_r^\dagger, \hat{c}_r]_+ | \Psi_0 \rangle \\ &= \frac{i}{2\hbar} \sum_{rst} \langle qr || rs \rangle \langle \Psi_0 | [\hat{c}_r^\dagger, \hat{c}_t^\dagger \hat{c}_s \hat{c}_r]_+ | \Psi_0 \rangle \quad [\text{由 (19.6-21) 和 (19.6-23) 式}] \end{aligned} \quad (19.6-25)$$

考虑到基态 $|\Psi_0\rangle$ 的归一化以及费米子算符的对易关系, 上式中

$$\langle \Psi_0 | [\hat{c}_p^\dagger, \hat{c}_r]_- | \Psi_0 \rangle = \delta_{pr} \quad (19.6-26)$$

$$\begin{aligned} & \langle \Psi_0 | [\hat{c}_p^\dagger, \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_r \hat{c}_i]_+ | \Psi_0 \rangle \\ &= -\delta_{pr} \langle \Psi_0 | \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_r | \Psi_0 \rangle + \delta_{pr} \langle \Psi_0 | \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_i | \Psi_0 \rangle \\ &= -\delta_{pr} \delta_{ir} n_i + \delta_{pr} \delta_{is} n_i \\ &= -\delta_{pr} \delta_{ir} + \delta_{pr} \delta_{is} \end{aligned} \quad (19.6-27)$$

我们处理费米子体系,取 $n_i = 1$ 或 0 。将 (19.6-26) 和 (19.6-27) 式代入 (19.6-25) 式,得

$$\begin{aligned} (\hat{c}_p | iL | \hat{c}_q) &= \frac{i}{\hbar} \langle q | \hat{h}_1 | p \rangle + \frac{i}{2\hbar} \sum_i (\langle q_i || i p \rangle - \langle q_i || p i \rangle) \\ &= \frac{-i}{\hbar} \left[\langle q | \hat{h}_1 | p \rangle + \sum_i \langle q_i || p i \rangle \right] \end{aligned} \quad (19.6-28)$$

其中第二个等号成立是因为

$$\begin{aligned} \langle q_i || i p \rangle &= \langle q_i | \hat{h}_{12} | i p \rangle - \langle q_i | \hat{h}_{12} | p i \rangle \\ &= -\langle q_i || p i \rangle \end{aligned} \quad (19.6-29)$$

只要将 (19.6-28) 式代入 (19.6-20) 式,就得到一级近似 Green 函数之逆为

$$G_{pq}^{(1)-1}(E) = E\delta_{pq} - \left[\langle q | \hat{h}_1 | p \rangle + \sum_i \langle q_i || p i \rangle \right] \quad (19.6-30)$$

此式还表现不出象 Lehmann 表达式那样具有明显的分母零点形式,所以还要进一步推演,只要引入通常的 Hartree-Fock 算符 \hat{F} 就能达到目的。由 (19.6-24) 式可知, (19.6-30) 式中第二项[注意到 (19.6-27) 式]

$$\begin{aligned} & \langle q | \hat{h}_1 | p \rangle + \sum_i n_i \langle q_i || p i \rangle \\ &= \int d\tau_1 \phi_q^*(\tau_1) \left[\hat{h}_1(\tau_1) \right. \\ & \quad \left. + \sum_i n_i \int d\tau_2 \phi_i^*(\tau_2) \hat{h}_{12}(\tau_1, \tau_2) (1 - \hat{p}_{12}) \phi_i(\tau_2) \right] \phi_p(\tau_1) \\ &= \int d\tau_1 \phi_q^*(\tau_1) \mathbf{F}(\tau_1) \phi_p(\tau_1) \end{aligned} \quad (19.6-31)$$

式中 Hartree-Fock 算符

$$\hat{\mathbf{F}}(\tau_1) = \mathbf{h}_1(\tau_1) + \sum_i n_i \int d\tau_2 \phi_i^*(\tau_2) \hat{\mathbf{h}}_{12}(\tau_1, \tau_2) (1 - \hat{\mathbf{p}}_{12}) \phi_i(\tau_2) \quad (19.6-32)$$

如果分子轨道 $\{\phi\}$ 是 $\hat{\mathbf{F}}$ 的本征波函数, 即

$$\hat{\mathbf{F}}\phi_p = \varepsilon_p \phi_p \quad (19.6-33)$$

其中 ε_p 为 \mathbf{F} 的本征值。将 (19.6-33) 式代入 (19.6-31) 式, 得

$$\langle q | \hat{\mathbf{h}}_1 | p \rangle + \sum_i n_i \langle q | \hat{\mathbf{h}}_{12} | p \rangle = \varepsilon_p \delta_{pq} \quad (19.6-34)$$

再将此式代入 (19.6-30) 式, 得

$$G_{pq}^{(1)-1}(E) = (E - \varepsilon_p) \delta_{pq}$$

即得一级近似 Green 函数的 Lehmann 表示

$$G_{pq}^{(1)}(E) = \frac{\delta_{pq}}{E - \varepsilon_p} \quad (19.6-18)$$

这就是 Hartree-Fock Green 函数。一系列 ε_p 值就是此 Green 函数的极点, 而 ε_p 就是 Hartree-Fock 分子(原子)的单电子轨道能量。由 (19.6-9) 到 (19.6-13) 式的讨论可知, 当极点 ε_p 落在第二象限时 ($p = 1, 2, \dots, N$), 即为 N 个电子体系的分子(原子)的电离能 $E_p^{(N-1)} - E_0^{(N)} = -\varepsilon_p$ 。当极点 ε_p 落在第三、四象限内 ($p = N+1, N+2, \dots$), 即为亲和能 $E_p^{(N+1)} - E_0^{(N)} = \pm |\varepsilon_p|$ 。对于 Hartree-Fock 近似的轨道能量, 我们是可以求得的, 由 (19.6-35) 式就可以知道这个轨道能量具有体系的电离能和亲和能的物理含义, 这是 Green 函数的优越性, 也就是所熟知的 Koopmans 定理。

大家知道, Koopmans 定理是很近似的, 其结果并没有包含得失一个电子的松弛能和关联能。一级近似 Green 函数虽与 Koopmans 定理的结果一样近似, 但人们可以求二级近似 Green 函数, 能求得包含相当程度的松弛能和关联能的比较满意的结果,

§ 19.7 二级连分式近似

上一节我们以 Green 函数的一级近似得出 Koopmans 定理。如果取二级近似 Green 函数连分式表示, 就可以得出比 Koopmans 定理更为精确的电离能结果, 即

$$E \cong \varepsilon_{\alpha_i} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha_1, m_1, n_1} \frac{|\langle m_1 n_1 | \alpha_i \alpha_1 \rangle|^2}{\varepsilon_{\alpha_i} + \varepsilon_{\alpha_1} - \varepsilon_{m_1} - \varepsilon_{n_1}} \\ + \frac{1}{2} \sum_{\alpha_1, \alpha_i, \beta_1} \frac{|\langle \alpha_i \beta_1 | \alpha_i m_1 \rangle|^2}{\varepsilon_{\alpha_i} + \varepsilon_{m_1} - \varepsilon_{\alpha_1} - \varepsilon_{\beta_1}}$$

其中 α 和 β 只指能量最低的第 $1-N$ 分子轨道; m 和 n 只指 $N+1$ 以上的分子轨道。上式的第二、三项是对 ε_{α_i} 的修正。Koopmans 定理成立的前提是电离(亲和)前后的单电子轨道不变。实际上, 当电离一个电子后, 余下的 $N-1$ 个电子体系的单电子轨道与原先 N 个电子体系的单电子轨道必然有所不同, 所以正确的电离能应当是 N 个电子体系的总能量与 $N-1$ 个电子体系的总能量之差。这要计算二次总能量, 但计算量是很大的。亲和能的正确计算也是如此。Green 函数二级连分式近似则有较好的修正。修正部份的计算是较简单的。

上式是从相应的二级近似 Green 函数 $G^{[2]}$ 导出的。经过相当冗长的演算^[1], 可得

$$[G^{[2]}(E)^{-1}]_{pq} = (E - \varepsilon_p) \delta_{pq} - \sum_{\alpha_1, (m_1 < n_1)} \frac{\langle m_1 n_1 | p \alpha_1 \rangle \langle q \alpha_1 | m_1 n_1 \rangle}{E + \varepsilon_{\alpha_1} - \varepsilon_{m_1} - \varepsilon_{n_1}} \\ - \sum_{m_1, (\alpha_1 < \beta_1)} \frac{\langle \alpha_i \beta_1 | p m_1 \rangle \langle q m_1 | \alpha_i \beta_1 \rangle}{E + \varepsilon_{m_1} - \varepsilon_{\alpha_1} - \varepsilon_{\beta_1}} \\ = (E - \varepsilon_p) \delta_{pq} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha_1, m_1, n_1} \frac{\langle m_1 n_1 | p \alpha_1 \rangle \langle q \alpha_1 | m_1 n_1 \rangle}{E + \varepsilon_{\alpha_1} - \varepsilon_{m_1} - \varepsilon_{n_1}} \\ - \frac{1}{2} \sum_{\alpha_1, \alpha_i, \beta_1} \frac{\langle \alpha_i \beta_1 | p m_1 \rangle \langle q m_1 | \alpha_i \beta_1 \rangle}{E + \varepsilon_{m_1} - \varepsilon_{\alpha_1} - \varepsilon_{\beta_1}}$$

上式的零点即二级近似 Green 函数的极点。由此可求得电离能及亲和能。例如, 为了求 α_i 轨道的电离能, 现在就不是简单地等

于 $-\varepsilon_{\alpha_i}$, 而应由上式来计算。令 $p = q = \alpha_i$ 及上式右边为零, 则得

$$E - \varepsilon_{\alpha_i} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha_1, m_1, n_1} \frac{\langle m_1 n_1 | \alpha_i \alpha_i \rangle \langle \alpha_i \alpha_i | m_1 n_1 \rangle}{E + \varepsilon_{\alpha_1} - \varepsilon_{m_1} - \varepsilon_{n_1}} \\ - \frac{1}{2} \sum_{m_1, \alpha_1, \beta_1} \frac{\langle \alpha_1 \beta_1 | \alpha_i m_1 \rangle \langle \alpha_i m_1 | \alpha_1 \beta_1 \rangle}{E + \varepsilon_{m_1} - \varepsilon_{\alpha_1} - \varepsilon_{\beta_1}} = 0$$

对上式解出 E , 就是 α_i 轨道的电离能。但是, 精确地解此方程是困难的。然而, 我们已认识到 E 值必定最接近于 ε_{α_i} 值, 因而, 我们将上式两个分母中的 E 以 ε_{α_i} 近似地代替。这样, 移项即得近似的

$$E \cong \varepsilon_{\alpha_i} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha_1, m_1, n_1} \frac{|\langle m_1 n_1 | \alpha_i \alpha_i \rangle|^2}{\varepsilon_{\alpha_i} + \varepsilon_{\alpha_1} - \varepsilon_{m_1} - \varepsilon_{n_1}} \\ + \frac{1}{2} \sum_{m_1, \alpha_1, \beta_1} \frac{|\langle \alpha_1 \beta_1 | \alpha_i m_1 \rangle|^2}{\varepsilon_{\alpha_i} + \varepsilon_{m_1} - \varepsilon_{\alpha_1} - \varepsilon_{\beta_1}}$$

对于求亲和能, 只要将上式中的 ε_{α_i} 改为 ε_{m_i} 就可以得到。

要注意的是, 上式 $\langle \cdots \rangle$ 中的 $\{\alpha\}$ 和 $\{m\}$ 是分子轨道, 而不是原子轨道。因而, 积分 $\langle \cdots \rangle$ 是分子轨道上电子的排斥积分和交换积分, 而不是原子轨道上电子的排斥积分和交换积分。

上式中第一项只与所讨论的轨道 α_i 有关。这就是 Koopmans 定理近似; 从第二、三修正项可以看出, 它们与 α_i 轨道以外的许多轨道 $\{\alpha_1\}$, $\{\beta_1\}$, $\{m_1\}$ 和 $\{n_1\}$ 都有关系, 这就包含着一定程度的松弛能和关联能。

§ 19.8 分子电离能及亲和能计算实例

用 Green 函数方法计算分子的电离能及亲和能比 Koopmans 定理的结果好, 而计算量比其它复杂的从头计算(如组态相互作用和多体微扰等)方法小。下面列出若干实例。

1. N_2 , H_2O 和 H_2S 分子的电离能

按 Koopmans 定理, 状态 ${}^2\Pi_g$ 与 ${}^2\Sigma_g$ 的能量次序是颠倒的, 这是因为没有考虑到电子关联。但在各种较精确的计算中得到了改

正。表 19.8-1 表 19.8-2 和表 19.8-3 列出了不同基组的 Green 函数方法以及其它从头计算方法的结果。Green 函数方法的基组是用 $(9s5p)$ 以及 $(11s7p)/[5s4p]$ 加上 $1, 2, 3d$ 型或 $1f$ 型极化轨道；其它从头计算大都是采用双 ζ 加上极化轨道以及组态相互作用方法的结果。

表 19.8-1 N_2 分子的电离能 (eV)

分子轨道	Green 函数方法 ^[4]					其它从头计算方法			实验值
	$9s5p$	$11s7p1d$	$11s7p2d$	$11s7p3d$	$11s7p2d1f$	[2]	[3]	[4]	
$2\sigma_g$	14.85	15.31	15.45	15.53	15.52	15.94	15.35	16.04	15.60
$1\pi_u$	16.34	16.80	16.76	16.75	16.83	17.20	16.63	17.11	16.98
$1\sigma_u$	18.37	19.01	18.91	18.96	18.98	19.01	18.31	19.68	18.78

表 19.8-2 H_2O 分子的电离能 (eV)

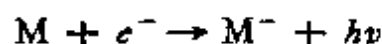
分子轨道		$1b_1(\pi)$	$2a_1$	$1b_2$
Green 函数方法 ^[4]	$9s5p$	12.37	14.32	18.95
	$11s7p1d$	12.78	14.78	18.94
	$11s7p2d$	12.87	14.85	18.98
	$11s7p3d$	12.83	14.85	18.94
	$11s7p4d$	12.81	14.84	18.92
	$11s7p3d1f$	12.90	14.85	18.91
其它从头计算方法	[6]	12.48	14.68	18.85
	[7]	12.42	14.73	18.97
	[8]	12.79	15.12	19.19
实验值 [5]		12.78	14.83 ± 0.11	18.72 ± 0.22

表 19.8-3 H_2S 分子的电离能 (eV)^[4]

分子轨道	$12s9p$	$12s9p1d$	$12s9p2d$	$12s9p3d$	$12s9p2d1f$	实验值
$1b_1(\pi)$	9.91	10.14	10.25	10.24	10.38	10.48
$2a_1$	12.76	13.19	13.28	13.32	13.36	13.4
$1b_2$	15.72	15.67	15.59	15.57	15.58	15.5

2. C_2 , P_2 , O_2 , SO_2 分子的亲和能

分子的电子亲和能是下述过程



即中心分子 M 与一个电子 e^- 结合成为一个带负电的分子 M^- ，同时放出能量 $h\nu$ 。表 19.8-4 列出 C_2 , P_2 , O_2 和 SO_2 等分子亲和能的计算值与实验值。

表 19.8-4 C_2 , P_2 , O_2 , 和 SO_2 , 等分子的亲和能 (eV)⁽¹⁾

分 子	基 组	H-F亲和能	垂直亲和能	绝热亲和能	实验值
C_2	(11s7p1d)/[5s4p1d]	3.19	3.46	3.47	3.54
	(12s8p1d)/[6s5p1d]	3.24	3.54	3.55	
	(11s7p2d)/[5s4p2d]	3.20	3.59	3.60	
P_2	(12s9p2d)/[7s5p2d]	-0.59	0.002	0.12	0.3±0.5 0.24±0.23
	(12s9p3d)/[7s5p3d]	-0.60	0.006	0.13	
	(13s10p2d)/[7s5p2d]	-0.38	0.176	0.30	
O_2	(11s7p1d)/[5s4p1d]	1.44	1.76	2.26	1.9→2.2
	(10s6p1d)/[5s3p1d]	1.60	1.67	2.17	
SO_2	(11s9p1d/9s5p)/[6s4p1d/4s2p]	0.73	0.84	1.08	1.09
	(13s10p1d/10s6p1d)/[7s5p1d/5s3p1d]	0.51	0.69	0.93	

§ 19.9 双粒子 Green 函数与激发态的关系

如果要计算多电子体系的激发能，这时体系的电子数 N 并不增加或减少。对于这种情况要用到所谓双粒子 Green 函数，即

$$G(\tau_4 u_4, \tau_3 u_3, \tau_2 u_2, \tau_1 u_1) = -\langle \hat{T} [\phi_{He}(\tau_4 u_4) \phi_{He}^\dagger(\tau_3 u_3) \phi_{He}(\tau_2 u_2) \phi_{He}^\dagger(\tau_1 u_1)] \rangle$$

经过复杂冗长的推导过程，可得到下列 Lehmans 表示

$$G = \sum_n B_n \frac{1}{\omega - (E_n^{(N+)} - E_0^{(N)}) + i\eta}$$

只要算出 B_n ，就可以算出不同的激发能，这方面的具体研究比较

复杂,故从略,但基本概念是与前几章一样的。

参 考 文 献

- [1] R. Paul, "Field Theoretical Methods in Chemical Physics", Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam-Oxford-New York, 1982.
- [2] M. F. Herman, D. L. Yeager, K. F. Freed and V. McKoy, *Chem. Phys. Lett.*, **46**, 1(1977).
- [3] S. K. Shih, W. Butscher, R. J. Buenker and S. D. Peyerimhoff, *Chem. Phys.*, **29**, 241(1978).
- [4] Cleanthes A. Nicolaides and Donald R. Beck edi., "Excited States in Quantum Chemistry", D. Reidel Publishing Company, Dordrecht-Boston-London, 1979.
- [5] D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker and C. R. Brundle, "Molecular Photoelectron Spectroscopy", Wiley-Inter. Science, New York, 1970.
- [6] W. Meyer, *Int. J. Quantum Chem. Symp.*, **5**, 341(1971).
- [7] D. P. Chong, F. G. Herring and D. McWilliams, *J. Chem. Phys.*, **61**, 958(1974).
- [8] I. Hubač and M. Urban, *Theor. Chim. Acta*, **45**, 185(1977).
- [9] Richard D. Mattuck, "A Guide to Feynman Diagrams in The Many-Body Problem", McGraw-Hill International Book Company, New York, 1976.

第二十章 置换群的表示

置换群 S_n 的表示理论在量子力学中起重要作用。在由 n 个全同粒子组成的体系中, S_n 是使 Hamilton 量不变的群, 因此, 体系的状态函数可以按 S_n 群的不可约表示分类。按照 Pauli 原理, 电子体系的总状态函数必属于 S_n 群的全反对称表示。但若波函数可以表示成几部分的乘积(或其线性组合), 则每一部分可以属于其它不可约表示。置换群的表示理论也是研究线性变换群表示的有力工具。

§ 20.1 置换群不可约表示的特征标

1. 不可约表示的标记。Young 图和 Young 表

我们知道, 有限群不可约表示的数目等于它的共轭元素类的数目, 而置换群 S_n 的共轭类由置换的循环结构确定, 即具有相同循环结构的置换属于同一共轭类(参看上册, § 7.3-4), 通常用 $(\nu) = (1^{\nu_1} 2^{\nu_2} \cdots n^{\nu_n})$ 标志, 它表示该共轭类中的置换包含有 ν_1 个单循环, ν_2 个 2 循环, \cdots , ν_n 个 n 循环(当然这里说的都是独立循环)。显然, ν_i 为零或正整数, 而且

$$1\nu_1 + 2\nu_2 + \cdots + n\nu_n = n \quad (20.1-1)$$

这个方程的一组解决定一种循环结构。为了标志置换群的不可约表示, 定义一组数 $\{\lambda_i\}$, 即

$$\begin{aligned} \nu_1 + \nu_2 + \cdots + \nu_n &= \lambda_1 \\ \nu_2 + \cdots + \nu_n &= \lambda_2 \\ &\cdots \cdots \cdots \\ \nu_n &= \lambda_n \end{aligned} \quad (20.1-2)$$

显然有

$$\begin{aligned} \lambda_1 &\geq \lambda_2 \geq \cdots \geq \lambda_n \geq 0 \\ \lambda_1 + \lambda_2 + \cdots + \lambda_n &= n \end{aligned} \quad (20.1-3)$$

整数 n 按(20.1-3)式分解为一组正整数 $\{\lambda_i\}$, 称为 n 的一种分割,

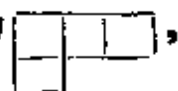
记作 $[\lambda] \equiv [\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_n]$. 分割和循环结构之间有一一对应关系. 实际上, 从(20.1-2)式可解得

$$\nu_1 = \lambda_1 - \lambda_2, \nu_2 = \lambda_2 - \lambda_3, \cdots, \nu_n = \lambda_n \quad (20.1-4)$$

所以分割方式的数目等于循环结构的数目, 也就等于共轭元素类和不等价不可约表示的数目. 通常用分割 $[\lambda] \equiv [\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_n]$ 来标志置换群的不可约表示, 其中等于零的 λ_i 可以不写, 数值相同的 λ_i 可以写成幂次的形式; 例如, 8 的一种分割方式为 $8 = 4 + 2 + 1 + 1$, 记作 $[421^2]$.

人们常常用 Young 图来表示分割和标志不可约表示. 若 n 的分割为 $[\lambda] = [\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_n]$, $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \cdots \geq \lambda_n$, 则 Young 图按以下方式构造: 第一行排 λ_1 个方框, 第二行排 λ_2 个方框, \cdots , 第 n 行排 λ_n 个方框. 每行的头一个方框对齐. 显然 Young 图上一行的方框数不少于其下一行的方框数, 左一列的方框数不少于其右一列的方框数, 而方框的总数目为 n . 这种 Young 图称为规则 Young 图. 把对应于分割 $[\lambda]$ 的 Young 图的行和列调换得到的 Young 图叫做原来 Young 图的对偶 Young 图, 其对应的分割记作 $[\bar{\lambda}]$. 例如 $[31]$ 的对偶 Young 图为 $[21^2]$. 由 $[\lambda]$ 和 $[\bar{\lambda}]$ 标记的表示称为对偶表示, 若 $[\lambda] = [\bar{\lambda}]$, 则称为自偶表示. 至于哪个 Young 图对应于哪个不可约表示, 将在计算不可约表示的特征标时得到说明.

把数字 $1, \cdots, n$ 分别填入 Young 图的各个方框中就得到 Young 表. 如果按 Young 表的每一行看右边方框的数字都大于左边方框的数字, 按每一列看下面的数字都大于上面的数字, 就说那样的表是标准 Young 表. 从一个规则 Young 图有可能造出几个标准 Young 表. 例如, 分割 $[32]$ 的规则 Young 图为



可以造出以下几个标准 Young 表:

1	2	3
4	5	

1	2	4
3	5	

1	2	5
3	4	

1	3	4
2	5	

下面我们将证明, 从一个 Young 图所可能造出来的标准 Young 表的数目, 正好是对应于该 Young 图的不可约表示的维数, 因此我们可以用 Young 表来标志不可约表示的基。

2. 子群与母群不可约表示特征标的关系

利用置换群 S_n 的商群可以得出它的一部分不可约表示。 S_n 的一个正规子群是交错群 A_n 。由二阶商群 $\frac{S_n}{A_n}$ 可以得出 S_n 的两个一维表示: 全对称表示, 所有置换的特征标都是 1; 全反对称表示, 特征标对于偶置换为 +1, 奇置换为 -1, 但是当 $n \neq 4$ 时, S_n 只有 A_n 是真正规子群, 所以除全对称和全反对称表示之外其它都是忠实表示, 上述方法就无能为力了, S_4 是个例外, 它除 A_4 之外还有一个四阶子群 V_4 , 商群 $\frac{S_4}{V_4}$ 与 S_3 同构, S_4 除全对称与全反对称表示之外还有一个二维表示, 所以 S_4 有三个非忠实表示。

计算置换群的不可约表示特征标的一种方法是找出它和它的任一个子群的不可约表示特征标之间的关系, 这样就可以从阶数较低的群的不可约表示特征标计算阶数较高的群的不可约表示特征标。下面来说明这种方法。

设群 G 的阶为 g 。它有一个子群 H , 阶为 h 。群 G 中有类 K_i , 其元素数目为 g_i 。这 g_i 个元素有一部分可能不在子群 H 中, 在子群 H 中的也可能分为几个共轭类, 因为这 g_i 个元素借以进行共轭变换的元素包含在 G 中, 但可能不包含在 H 中。设群 G 的 K_i 类在子群 H 中分为 K_{i1}, K_{i2}, \dots 等几类, 其元素数目分别为 h_{i1}, h_{i2}, \dots ; $h_{i1} + h_{i2} + \dots = h_i \leq g_i$ 。显然, 包含在子群 H 的同一类中的元素在母群 G 中一定属于同一类。设群 G 有不可约表示 $D^{(\mu)}(G)$, 它的 K_i 类的特征标为 $\chi_i^{(\mu)}$ 。表示 $D^{(\mu)}(G)$ 中与子群 H 各元素对应的矩阵集合自然构成 H 的一个表示 $D^{(\mu)}(H)$, 一般说来, 这是可约表示, 亦即是几个不可约表示之和。现在的问题是如何从子群的不可约表示特征标算出母群的不可约表示特征标。设子群 H 的不可约表示为 $\Delta^{(\nu)}(H)$, 它的 $K_{i\alpha}$ 类的特征标为 $\phi_{i\alpha}^{(\nu)}$ 。如果 G 中元

素 R 存在于 H 中, 则

$$D^{(\mu)}(R) = \sum_{\nu} a_{\mu\nu} \Delta^{(\nu)}(R) \quad R \in H \quad (20.1-5)$$

$a_{\mu\nu}$ 是正整数. 如果群 G 的 K_i 类中至少有一个元素存在于子群的 $K_{i'}$ 类中, 则由 (20.1-5) 式得

$$\chi_i^{(\mu)} = \sum_{\nu} a_{\mu\nu} \phi_{i'}^{(\nu)} \quad (20.1-6)$$

用 $h_{i'} \phi_{i'}^{*(\sigma)}$ 乘 (20.1-6) 式, 并对子群 H 的所有类求和, 利用正交关系, 得

$$\begin{aligned} \sum_{i'} h_{i'} \phi_{i'}^{*(\sigma)} \chi_i^{(\mu)} &= \sum_{i'} \sum_{\nu} h_{i'} \phi_{i'}^{*(\sigma)} a_{\mu\nu} \phi_{i'}^{(\nu)} \\ &= \sum_{\nu} a_{\mu\nu} \sum_{i'} h_{i'} \phi_{i'}^{*(\sigma)} \phi_{i'}^{(\nu)} \\ &= \sum_{\nu} a_{\mu\nu} h \delta_{\sigma\nu} = h a_{\mu\sigma} \end{aligned} \quad (20.1-7)$$

再用 $g_l \chi_l^{*(\mu)}$ 乘两边并对 μ 求和

$$\begin{aligned} \sum_{\mu} \sum_{i'} g_l \chi_l^{*(\mu)} h_{i'} \phi_{i'}^{*(\sigma)} \chi_i^{(\mu)} &= \sum_{\mu} h a_{\mu\sigma} g_l \chi_l^{*(\mu)} = h g_l \sum_{\mu} a_{\mu\sigma} \chi_l^{*(\mu)} \\ &= \sum_{i'} h_{i'} \phi_{i'}^{*(\sigma)} \left[\sum_{\mu} g_l \chi_l^{*(\mu)} \chi_i^{(\mu)} \right] \\ &= \sum_{i'} h_{i'} g \phi_{i'}^{*(\sigma)} \delta_{il} \\ &= g \sum_{K_{l'}} h_{i'} \phi_{i'}^{*(\sigma)} \end{aligned} \quad (20.1-8)$$

其中 $\sum_{K_{l'}}$ 表示求和遍及子群 H 中所有由群 G 的 K_l 类得来的类 (由于 δ_{il} 的作用, 不属于由 K_l 类来的 H 的各类从求和中消失). (20.1-8) 式可写成

$$\sum_{\mu} a_{\mu\sigma} \chi_i^{*(\mu)} = \sum_{K_{i_r}} \frac{g h_{i_r}}{h g_i} \phi_{i_r}^{*(\sigma)} \quad (20.1-9)$$

其复数共轭为

$$\sum_{\mu} a_{\mu\sigma} \chi_i^{(\mu)} = \sum_{K_{i_r}} \frac{g h_{i_r}}{h g_i} \phi_{i_r}^{(\sigma)} \quad (20.1-10)$$

上式对于群 G 中有元素在子群 H 中的各共轭类都成立。如果群 G 的 K_i 类中没有一个元素在子群 H 中, 用 $\chi_i^{*(\mu)}$ 乘(20.1-6)式并对 μ 求和, 由正交关系得

$$\sum_{\mu} \chi_i^{(\mu)} \chi_j^{*(\mu)} = 0 = \sum_{\mu} \sum_{\nu} a_{\mu\nu} \phi_{i_r}^{(\nu)} \chi_j^{*(\mu)} \quad (20.1-11)$$

注意, 这里 i 代表有元素在子群 H 中的群 G 的类 K_i , 而 K_{i_r} 代表由 K_i 类得来的子群 H 中的各类。但 H 中的任何一类总是由群 G 中的某一类来的, 故对 i_r 求和, 也就是对子群 H 的所有类求和了。于是, 当(20.1-11)式两端同乘以 $h_{i_r} \phi_{i_r}^{*(\rho)} / h$ 并对 i_r 求和时, 由正交关系得

$$\begin{aligned} & \sum_{\nu, i_r} \sum_{\mu} a_{\mu\nu} \phi_{i_r}^{(\nu)} \chi_j^{*(\mu)} h_{i_r} \phi_{i_r}^{*(\rho)} / h \\ &= \sum_{\mu, \nu} a_{\mu\nu} \chi_j^{*(\mu)} \left(\sum_{i_r} \phi_{i_r}^{(\nu)} \phi_{i_r}^{*(\rho)} h_{i_r} / h \right) \\ &= \sum_{\mu, \nu} a_{\mu\nu} \chi_j^{*(\mu)} \delta_{\nu\rho} \\ &= \sum_{\mu} a_{\mu\rho} \chi_j^{*(\mu)} = 0 \end{aligned} \quad (20.1-12)$$

取复数共轭, 得

$$\sum_{\mu} a_{\mu\rho} \chi_j^{(\mu)} = 0 \quad (20.1-13)$$

上式对群 G 中没有元素在子群 H 中的各共轭类皆成立。(20.1-10) 和 (20.1-13) 式给出群 G 的复合特征标与子群 H 的单纯特征标之间的一组关系式。由这组关系式和正交关系就可以从子群 H 的单纯特征标求出群 G 的单纯特征标。下面举例说明如何从 S_3 的单

纯特征标求 S_3 的单纯特征标。设 S_3 的特征标表已知为(循环结构前的数字表明属于这一共轭类的元素数目)

共轭类 不可约表示	$1(1^3)$	$3(1\ 2)$	$2(3)$
$\phi^{(1)}$	1	1	1
$\phi^{(2)}$	1	-1	1
$\phi^{(3)}$	2	0	-1

S_4 有五个共轭类, 所以有五个不可约表示, 其中全对称表示和全反对称表示可写出如下:

共轭类 不可约表示	$1(1^4)$	$6(1^2\ 2)$	$3(2^2)$	$8(1\ 3)$	$6(4)$
$\chi^{(1)}$	1	1	1	1	1
$\chi^{(2)}$	1	-1	1	1	-1

现在, 利用(20.1-10)和(20.1-13)式求复合特征标。 (2^2) 和 (4) 类不包含在 S_3 中, 所以它的复合特征标为零。由 S_3 的 $\phi^{(i)}$ 表示和(20.1-10)式, 注意到 S_4 的共轭类与 S_3 的共轭类之间的关系 $(1^4) \rightarrow (1^3), (1^2\ 2) \rightarrow (1\ 2), (1\ 3) \rightarrow (3)$ 以及 $\phi^{(1)} \equiv 1$, 可求得几个复合特征标为

$$\phi_{(1^4)}^{(1)} = \frac{24 \cdot 1}{6 \cdot 1} \cdot 1 = 4$$

$$\phi_{(1^2\ 2)}^{(2)} = \frac{24 \cdot 3}{6 \cdot 6} \cdot 1 = 2$$

$$\phi_{(1\ 3)}^{(3)} = \frac{24 \cdot 2}{6 \cdot 8} \cdot 1 = 1$$

所以整组复合特征标 $\phi^{(i)}$ 为 4, 2, 0, 1, 0 (按上表的顺序排列, 下同)。由正交关系得知它包含一次 $\chi^{(1)}$, 即

$$a_{\chi^{(1)}} = \sum_i \frac{g_i}{g} \phi_i^{(1)} \chi_i^{(1)}$$

$$= \frac{1}{24}(1 \times 4 + 6 \times 2 + 3 \times 0 + 8 \times 1 + 6 \times 0)$$

$$= 1$$

由 $\phi^{(1)}$ 减去 $\chi^{(1)}$, 得到 $\chi^{(4)} = 3, 1, -1, 0, -1$, 由表示的不可约性判据

$$\sum_i \frac{g_i}{g} \chi_i^{(4)2}$$

$$= \frac{1}{24}(3^2 + 6 \times 1^2 + 3 \times (-1)^2 + 8 \times 0^2 + 6 \times (-1)^2)$$

$$= 1$$

可知 $\chi^{(4)}$ 是一组不可约表示的特征标。再利用 S_3 的 $\phi^{(2)}$, 可得

$$\phi_{(1^4)}^{(2)} = \frac{24 \cdot 1}{6 \cdot 1} \cdot 1 = 4$$

$$\phi_{(1^2 2)}^{(2)} = \frac{24 \cdot 3}{6 \cdot 6} \cdot (-1) = -2$$

$$\phi_{(13)}^{(2)} = \frac{24 \cdot 2}{6 \cdot 8} \cdot 1 = 1$$

所以一组复合特征标 $\phi^{(2)}$ 是 4, -2, 0, 1, 0. 容易证明它含有 $\chi^{(4)}$ 一次。由 $\phi^{(2)}$ 减去 $\chi^{(4)}$ 得到 $\chi^{(5)} = 3, -1, -1, 0, 1$. 容易验证, 它是不可约表示的特征标。再利用 S_3 的 $\phi^{(3)}$, 可得

$$\phi_{(1^4)}^{(3)} = \frac{24 \cdot 1}{6 \cdot 1} \cdot 2 = 8$$

$$\phi_{(1^2 2)}^{(3)} = \frac{24 \cdot 3}{6 \cdot 6} \cdot 0 = 0$$

$$\phi_{(13)}^{(3)} = \frac{24 \cdot 2}{6 \cdot 8} \cdot (-1) = -1$$

即 $\phi^{(3)} = 8, 0, 0, -1, 0$. 容易验证, 它包含 $\chi^{(4)}$ 和 $\chi^{(5)}$ 各一次。由 $\phi^{(3)}$ 中减去 $\chi^{(4)}$ 和 $\chi^{(5)}$ 得到 $\chi^{(3)}$, 即

$$\chi^{(3)} = 2, 0, 2, -1, 0$$

容易证明, 它是单纯特征标。这样就求得 S_4 的全部不可约表示特征标了, 列表如下:

不可约表示 \ 共轭类	1(1 ⁴)	6(1 ³ 2)	3(2 ²)	8(13)	6(4)
$\chi^{(1)}$	1	1	1	1	1
$\chi^{(2)}$	1	-1	1	1	-1
$\chi^{(3)}$	2	0	2	-1	0
$\chi^{(4)}$	3	1	-1	0	-1
$\chi^{(5)}$	3	-1	-1	0	1

按类似的方式,我们可以从 S_4 的单纯特征标求 S_5 的单纯特征标,又可以从 S_5 的单纯特征标求 S_6 的单纯特征标等,原则上可以求任意置换群 S_n 的单纯特征标。但这种做法当 n 很大时变得非常麻烦,不合实用。

3. 求置换群不可约表示特征标的 Frobenius 公式

上面由 S_{n-1} 的特征标求 S_n 的特征标的方法中只利用了一个子群关系来求母群的复合特征标。如果对 S_n 的更多子群使用(20.1-10)和(20.1-13)式,就可以得出直接计算置换群单纯特征标的公式来。其原理如下:取 $\phi_r^{(e)}$ 为子群的恒等表示,则 $\phi_r^{(e)} \equiv 1$ 。设子群 H 中有 h_i 个元素是从群 G 的 K_i 类来的,不管它们在 H 中分成几类,即

$$\sum_{K_i} h_i = h$$

则

$$\chi_r^{(H)} = \frac{g h_i}{h g_i} \quad (20.1-14)$$

和(20.1-13)式给出 G 的一组复合特征标。设 $G = S_n$ 。对于分割 $[\lambda] = [\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_n]$, 把 λ_1 个字母, λ_2 个字母, ..., 分组分别造出 $S_{\lambda_1}, S_{\lambda_2}, \cdots$ 子群。这些子群包含不同的字母, 其元素可以对易, 所以可以造出直积群 $S_{[\lambda]} = S_{\lambda_1} \otimes S_{\lambda_2} \otimes \cdots \otimes S_{\lambda_n}$ 。 $S_{[\lambda]}$ 是 S_n 的子群, 对它使用(20.1-13)和(20.1-14)式, 就得到 S_n 群的一组复合特征标。对每种分割都这样做, 就可以得出若干组这样的复合特征

标,其数目就是对 n 的可能的分割方式,也就是 S_n 群的共轭类和不等价不可约表示的数目。可以证明,由不同分割得出的复合特征标组是线性无关的,所以可以从这些复合特征标组求得 S_n 群的单纯特征标。经过详细的推导, Frobenius 证明,对于 S_n 群,若定义

$$S_i = \sum_j x_j^i \quad (i = 1, \dots, m) \quad (20.1-15)$$

m 是不小于 Young 图的行数的自然数;对于循环结构为 $(l) = (1^{\lambda_1} 2^{\lambda_2} 3^{\lambda_3} \dots)$ 的 K_l 类,定义

$$S_{(l)} = S_1^{\lambda_1} S_2^{\lambda_2} S_3^{\lambda_3} \dots \quad (20.1-16)$$

则用分割 $[\lambda] = [\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_m]$ 标记的不可约表示的特征标 $\chi_{[\lambda]}^{(l)}$ 可由以下恒等式求得

$$S_{(l)} D(x_1 \dots x_m) = \sum_{[\lambda]} \chi_{[\lambda]}^{(l)} \sum_P \delta_P \hat{P} x_1^{h_1} x_2^{h_2} \dots x_m^{h_m} \quad (20.1-17)$$

其中 $D(x_1 \dots x_m)$ 是 Vandermonde 行列式,即

$$\begin{aligned} D(x_1 \dots x_m) &= \begin{vmatrix} x_1^{m-1} & x_1^{m-2} & \dots & x_1 & 1 \\ x_2^{m-1} & x_2^{m-2} & \dots & x_2 & 1 \\ & & \dots & & \\ x_m^{m-1} & x_m^{m-2} & \dots & x_m & 1 \end{vmatrix} \\ &= \prod_{i < j}^m (x_i - x_j) \\ &= \sum_P \delta_P \hat{P} x_1^{m-1} x_2^{m-2} \dots x_{m-1} x_m^0 \quad (20.1-18) \end{aligned}$$

$h_i = \lambda_i + m - i$, \hat{P} 代表对 x_i 的下标的置换, δ_P 按置换的奇偶性取 (-1) 或 $(+1)$ 。对 P 的求和遍及对 x_i 的下标的所有可能置换,对 $[\lambda]$ 求和遍及行数不多于 m 的 Young 图对应的不可约表示。具体的计算特征标的办法就是:对于一定的共轭类 (l) ,把 (20.1-17) 式两边都展开成 x_i 的幂的乘积的多项式,对比两边同类项的系数来确定 $\chi_{[\lambda]}^{(l)}$ 。这个公式的证明比较冗长,这里从略,有兴趣的读者可以看参考文献[1]的 189 页。下面举例说明它的用法。仍以 S_4 为例, S_4 有五类: (1^4) , $(1^2 2)$, (2^2) , (1^3) , (4) , 有五个不等价

不可约表示[4], [31][2²], [21²], [1⁴]. 考虑一行的 Young 图, 由 (20.1-17) 式的左边得

$$m = 1, D(x_1) = 1$$

$$S_{(1)} = x_1^1$$

$$S_{(1^2)} = x_1^2(x_1^1)^1 = x_1^3$$

$$S_{(2)} = (x_1^1)^2 = x_1^2$$

$$S_{(13)} = x_1(x_1^1)^1 = x_1^2$$

$$S_{(4)} = (x_1^1)^4 = x_1^4$$

故

$$D(x_1)S_{(1)} = x_1^4, x_1^3, x_1^2, x_1^2, x_1^4 \quad (20.1-19)$$

而由(20.1-17)式右边得一项, $h_1 = \lambda_1 + 1 = 1 + 1 = 4$, 即

$$\begin{aligned} \sum_{(1)} \chi_{(1)}^{(1)} \sum_P \delta_P \hat{P} x_1^{\lambda_1+1-1} &= \chi_{(1)}^{(4)} x_1^4 \\ &= \chi_{(1^4)}^{(1)} x_1^4, \chi_{(1^2 2)}^{(1)} x_1^4, \chi_{(2^2)}^{(1)} x_1^4, \chi_{(1^3 1)}^{(1)} x_1^4, \chi_{(4)}^{(1)} x_1^4 \end{aligned} \quad (20.1-20)$$

可见表示[4]中各共轭类的特征标都是 1, 显然, 这是全对称表示.

考虑两行的 Young 图, 即

$$m = 2, D(x_1 x_2) = (x_1 + x_2)$$

$$S_{(1^2)} = (x_1 + x_2)^2 = x_1^2 + 2x_1^1 x_2^1 + x_2^2$$

$$\begin{aligned} S_{(1^2 2)} &= (x_1 + x_2)^2 (x_1^2 + x_2^2) \\ &= x_1^4 + 2x_1^3 x_2 + 2x_1^2 x_2^2 + 2x_1 x_2^3 + x_2^4 \end{aligned} \quad (20.1-21)$$

$$S_{(2^2)} = (x_1^2 + x_2^2)^2 = x_1^4 + 2x_1^2 x_2^2 + x_2^4$$

$$S_{(13)} = (x_1^3 + x_2^3)(x_1 + x_2) = x_1^4 + x_1^3 x_2 + x_1 x_2^3 + x_2^4$$

$$S_{(4)} = x_1^4 + x_2^4$$

故有

$$\begin{aligned} D(x_1 x_2)S_{(1^2)} &= x_1^3 + 3x_1^2 x_2 + 2x_1^1 x_2^2 + 2x_1^2 x_2^1 + 3x_1 x_2^3 + x_2^3 \\ D(x_1 x_2)S_{(1^2 2)} &= x_1^5 + x_1^4 x_2 + x_1^2 x_2^3 + x_2^5 \\ D(x_1 x_2)S_{(2^2)} &= x_1^5 - x_1^3 x_2 + 2x_1^2 x_2^2 - 2x_1^2 x_2^1 + x_1 x_2^3 - x_2^5 \\ D(x_1 x_2)S_{(13)} &= x_1^5 - x_1^3 x_2^2 + x_1^2 x_2^3 - x_2^5 \\ D(x_1 x_2)S_{(4)} &= x_1^5 - x_1^4 x_2 + x_1 x_2^4 - x_2^5 \end{aligned} \quad (20.1-22)$$

如果把方程(20.1-17)右边展开, 则它包含有 4 的三种分割 [4].

[31], [2²] ([21²] 和 [1⁴] 不能出现, 因为这里 Young 图只有两行). 对于 [4], $\lambda_1 = 4, \lambda_2 = 0, h_1 = \lambda_1 + m - 1 = 5, h_2 = \lambda_2 + m - 2 = 0$, 所以各 $D(x_1 x_2) S_{(l)}$ 的表示式 (20.1-22) 中 x_1^4 项的系数就是相应类 (l) 的特征标. 显然都等于 1. 这当然与由一行 Young 图求得的结果一致. 对于 [31], $\lambda_1 = 3, \lambda_2 = 1, h_1 = \lambda_1 + m - 1 = 4, h_2 = \lambda_2 + m - 2 = 1$, 故各 $D(x_1 x_2) S_{(l)}$ 的表达式 (20.1-22) 中对应于 $x_1^3 x_2$ 项的系数就是各类 (l) 的特征标, 它们是

$$\chi_{(l)}^{[31]} = 3, 1, -1, 0, -1$$

(数字按 (20.1-22) 式中 (l) 出现的先后次序排列, 下同). 对于 [2²], $\lambda_1 = 2, \lambda_2 = 2, h_1 = \lambda_1 + m - 1 = 3, h_2 = \lambda_2 + m - 2 = 2$, 故 (20.1-22) 式中 $x_1^2 x_2^2$ 项的系数就是对应类 (l) 的特征标, 即

$$\chi_{(l)}^{[2^2]} = 2, 0, 2, -1, 0$$

如果取 $m = 4$, 就可以求得 S_4 的全部五个不可约表示的特征标. 上面这个例子说明 (20.1-17) 式确定了 Young 图与不可约表示特征标的对应关系, 也就说明了哪个 Young 图对应于哪个不可约表示的问题.

利用 Frobenius 公式容易求得不可约表示的维数的解析表达式. 不可约表示的维数等于单位元素的特征标 χ_0 . 按 (20.1-17) 式, $\chi_0 = \chi_{(l)}^{(1)}$ 是

$$D(x_1 \cdots x_m)(x_1 + \cdots + x_m)^n \quad (20.1-23)$$

展开式中 $x_1^{h_1} x_2^{h_2} \cdots x_m^{h_m}$ 项的系数. (20.1-23) 式中的 $D(x_1 \cdots x_m)$ 展开时各项的形式是

$$\pm x_1^{k_1} x_2^{k_2} \cdots x_m^{k_m} \quad (20.1-24)$$

其中 $(k_1 \cdots k_m)$ 是排列 $m-1, m-2, \cdots, 0$ 的某种置换, 正负号由置换的奇偶性决定 (奇置换取负号, 偶置换取正号). 将 $(x_1 + x_2 + \cdots + x_m)^n$ 项展开, 其一般项为

$$\begin{aligned} & \frac{n!}{\lambda_1! \cdots \lambda_m!} x_1^{\lambda_1} x_2^{\lambda_2} \cdots x_m^{\lambda_m} \\ &= \frac{n!}{(h_1 - k_1)! \cdots (h_m - k_m)!} x_1^{h_1 - k_1} \cdots x_m^{h_m - k_m} \quad (20.1-25) \end{aligned}$$

将(20.1-24)式乘(20.1-25)式,归并同类项,就得到 $x_1^{h_1} \cdots x_m^{h_m}$ 项的系数为

$$x_0 = n! \sum_{(k)} \pm \frac{1}{(h_1 - k_1)! \cdots (h_m - k_m)!} \quad (20.1-26)$$

对 (k) 的求和遍及 $(m-1, m-2, \cdots, 0)$ 的所有置换。把(20.1-26)式写成行列式形式

$$x_0 = n! \begin{vmatrix} \frac{1}{[h_1 - (m-1)]!} & \frac{1}{[h_1 - (m-2)]!} & \cdots & \frac{1}{h_1!} \\ \frac{1}{[h_2 - (m-1)]!} & \frac{1}{[h_2 - (m-2)]!} & \cdots & \frac{1}{h_2!} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{1}{[h_m - (m-1)]!} & \frac{1}{[h_m - (m-2)]!} & \cdots & \frac{1}{h_m!} \end{vmatrix} \quad (20.1-27)$$

把同一行的共同因子 $\frac{1}{h_i!}$ 抽出,得

$$x_0 = \frac{n!}{h_1! \cdots h_m!} \times \begin{vmatrix} h_1(h_1-1) \cdots (h_1-m+2) & h_1(h_1-1) \cdots (h_1-m+3) & \cdots & h_1! \\ h_2(h_2-1) \cdots (h_2-m+2) & h_2(h_2-1) \cdots (h_2-m+3) & \cdots & h_2! \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ h_m(h_m-1) \cdots (h_m-m+2) & h_m(h_m-1) \cdots (h_m-m+3) & \cdots & h_m! \end{vmatrix} \quad (20.1-28)$$

(20.1-28)式的每一列都是 h_i 的多项式, 次数分别为 $(m-1), (m-2), \cdots, 1, 0$, 并且多项式系数头一项都是 1。根据行列式的运算规则, 我们可以从右到左, 逐列从左边一列减去右边各列乘以适当系数, 使得最后只剩下头一项。这是可能的, 因为同一列中各个多项式只是 h_i 的下标 i 不同。于是(20.1-28)式可变成

$$x_0 = \frac{n!}{h_1! \cdots h_m!}$$

$$\cdot \begin{vmatrix} h_1^{m-1} & h_1^{m-2} & \cdots & h_1 & 1 \\ h_2^{m-1} & h_2^{m-2} & \cdots & h_2 & 1 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ h_m^{m-1} & h_m^{m-2} & \cdots & h_m & 1 \end{vmatrix} \quad (20.1-29)$$

或写成

$$\begin{aligned} \chi_0 &= \frac{n!}{h_1! \cdots h_m!} D(h_1 \cdots h_m) \\ &= \frac{n!}{h_1! \cdots h_m!} \prod_{i=1}^m (h_i - h_i) \end{aligned} \quad (20.1-30)$$

下面再利用 Frobenius 公式证明一个有用的关系式

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{n(n-1)}{2} \frac{\chi}{\chi_0} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \lambda_i (\lambda_i + 1) = \sum_{i=1}^m i \lambda_i \end{aligned}$$

其中 $\chi = \chi_{(1^{n-2})}^{[\lambda]}$, $\chi_0 = \chi_{(1^n)}^{[\lambda]}$, $[\lambda] = [\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_m]$. 按照 Frobenius

公式, $\chi_{(1^{n-2})}^{[\lambda]}$ 是

$$D(x_1 \cdots x_m) (x_1 + \cdots + x_m)^{n-2} (x_1^2 + \cdots + x_m^2) \quad (20.1-31)$$

展开式中 $x_1^{h_1} x_2^{h_2} \cdots x_m^{h_m}$ 项的系数, $h_i = \lambda_i + m - i$. 仿照推导 (20.1-30) 式的过程, 可得

$$\chi = \sum_{i=1}^m \frac{(n-2)!}{h_1! h_2! \cdots (h_i-2)! \cdots h_m!} D(h_1 h_2 \cdots (h_i-2) \cdots h_m) \quad (20.1-32)$$

由 (20.1-30) 和 (20.1-32) 式得

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{n(n-1)}{2} \frac{\chi}{\chi_0} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \frac{h_i (h_i - 1) D(h_1 h_2 \cdots (h_i - 2) \cdots h_m)}{D(h_1 h_2 \cdots h_m)} \end{aligned} \quad (20.1-33)$$

上式中分子和分母都是 h_i 的反对称函数, 因此 ξ 必为二次对称多

项式, 设

$$\xi = A \sum h_i^2 + B \sum h_i h_j + C \sum h_i + F \quad (20.1-34)$$

代入(20.1-33)式, 得

$$\begin{aligned} & \sum_i h_i (h_i - 1) D(h_1 h_2 \cdots (h_i - 2) \cdots h_m) \\ &= 2D(h_1 h_2 \cdots h_m) (A \sum h_i^2 + B \sum h_i h_j + C \sum h_i + F) \end{aligned} \quad (20.1-35)$$

这是关于 h_i 的恒等式, 两边展开, 比较同类项的系数, 就可以求得 A, B, C, F . 先看 h_1 的指数为 $m+1$ 或 m , h_2 的指数 $\geq m-2$ 的项. 左边, 这样的项只能在 $i=1$ 时出现, 它是

$$h_1(h_1 - 1) \begin{vmatrix} (h_1 - 2)^{m-1} & (h_1 - 2)^{m-2} \\ h_2^{m-1} & h_2^{m-2} \end{vmatrix} |h_3^{m-3} \cdots h_{m-1}| \quad (20.1-36)$$

这里 $|h_3^{m-3} \cdots h_{m-1}|$ 是它前面的二阶子行列式的代数余子式. 展开(20.1-36)式, 得

$$\begin{aligned} & h_1(h_1 - 1) \{ h_2^{m-2} [h_1^{m-1} - 2(m-1)h_1^{m-2} + \cdots] \\ & \quad - h_2^{m-1} [h_1^{m-2} - 2(m-2)h_1^{m-3} + \cdots] \} |h_3^{m-3} \cdots h_{m-1}| \\ &= [h_1^{m+1} h_2^{m-2} + h_1^m h_2^{m-2} - 2m h_1^m h_2^{m-2} - h_1^m h_2^{m-1} \cdots] |h_3^{m-3} \cdots h_{m-1}| \end{aligned} \quad (20.1-37)$$

而由(20.1-35)式右边得

$$2(h_1^{m-1} h_2^{m-2} - h_1^{m-2} h_2^{m-1}) (A h_1^2 + B h_1 h_2 + C h_1 + \cdots) |h_3^{m-3} \cdots h_{m-1}| \quad (20.1-38)$$

比较(20.1-37)和(20.1-38)式同类项的系数, 得

$$A = \frac{1}{2}, \quad B = 0, \quad C = -\frac{1}{2} (2m-1) \quad (20.1-39)$$

至于 F , 它是(20.1-35)式右边 $h_1^{m-1} h_2^{m-2} \cdots h_{m-1}$ 项系数的 $\frac{1}{2}$, 而(20.1-35)式左边只能从主对角线得到这一项. 在第 i 项中, 对角项是

$$h_1^{m-1} h_2^{m-2} \cdots h_i (h_i - 1) (h_i - 2)^{m-i} \cdots h_{m-1}$$

展开,得到这一项中 $h_1^{m-1}h_2^{m-2}\cdots h_i^{m-i}\cdots h_{m-1}$ 的系数是

$$2(m-i)(m-i-1) + 2(m-i) = 2(m-i)^2$$

故

$$\begin{aligned} F &= \frac{1}{2} \sum_i 2(m-i)^2 \\ &= \frac{1}{6} m(m-1)(2m-1) \end{aligned} \quad (20.1-40)$$

将以上结果代入(20.1-34)式,得

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m h_i^2 - \frac{1}{2} (2m-1) \sum_{i=1}^m h_i \\ &\quad + \frac{1}{6} m(m-1)(2m-1) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m (\lambda_i + m - i)^2 - \frac{1}{2} (2m-1) \sum_{i=1}^m (\lambda_i + m - i) \\ &\quad + \frac{1}{6} m(m-1)(2m-1) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \lambda_i(\lambda_i + 1) - \sum_{i=1}^m i\lambda_i \end{aligned} \quad (20.1-41)$$

这就是要证明的结果。

4. 图解方法

用 Frobenius 公式原则上可以求得 S_n 的所有不可约表示的特征标,但当 n 较大时计算比较麻烦,用图解方法比较简单一些.图解方法的根据也是(20.1-17)式.

先看 S_n 群的单位元素,即 $(1) = (1^n)$ 的情况。(20.1-17)式左边是

$$D(x_1 \cdots x_m) \left(\sum_{i=1}^m x_i \right)^n$$

为了将这个式子展开,我们从 $D(x_1 \cdots x_m)$ 出发,逐次用 $(\sum x_i)$ 去

乘它, 乘 n 次就得到需要的结果了. 由 $D(x_1 \cdots x_m)$ 的表示式可知, 任意交换两个变量的指标它都改变符号, 即 $D(x_1 \cdots x_m)$ 是反对称函数, 而 (Σx_i) 是对于变量指标的交换不变的对称函数, 所以当逐次用 (Σx_i) 去乘 $D(x_1 \cdots x_m)$ 时, 每次都得到反对称函数. 因此, 每次乘后得到的多项式中不会有任何非零项有两个变量的幂次相等参看 [(20.1-22) 式]. $x_{(1^n)}^{(\lambda)}$ 是

$$\sum_p \delta_p \hat{P}(x_1^{\lambda_1+m-1} x_2^{\lambda_2+m-2} \cdots x_m^{\lambda_m})$$

项的系数. 由于 $\lambda_1 \geq \lambda_2 \geq \cdots \geq \lambda_n$, 上式中 x_1 的幂次一定大于 x_2 的, x_2 的幂次又一定大于 x_3 的, 等等. 我们从

$$D(x_1 \cdots x_m) = \sum_p \delta_p \hat{P}(x_1^{m-1} x_2^{m-2} \cdots x_{m-1} x_m^0)$$

出发, 用 (Σx_i) 去乘一次就使齐次多项式的每一项的总幂次增加 1 (其中某个变量的幂次增加 1). 因为得到的结果应是反对称的, 所以其中不可能有两个变量幂次相等的项 (这样的项互相抵消了). 例如

$$\begin{aligned} D(x_1 x_2 x_3) &= \begin{vmatrix} x_1^2 & x_1 & 1 \\ x_2^2 & x_2 & 1 \\ x_3^2 & x_3 & 1 \end{vmatrix} \\ &= x_1^2 x_2 x_3^0 + x_2^2 x_3 x_1^0 + x_3^2 x_1 x_2^0 \\ &\quad - x_2^2 x_1 x_3^0 - x_3^2 x_2 x_1^0 - x_1^2 x_3 x_2^0 \\ &= \sum_p \delta_p \hat{P}(x_1^2 x_2 x_3^0) \\ D(x_1 x_2 x_3)(x_1 + x_2 + x_3) &= x_1^3 x_2 x_3^0 + x_2^3 x_3 x_1^0 + x_3^3 x_1 x_2^0 \\ &\quad - x_1^3 x_1 x_2^0 - x_2^3 x_2 x_3^0 - x_3^3 x_3 x_1^0 \\ &= \sum_p \delta_p \hat{P}(x_1^3 x_2 x_3^0) \end{aligned}$$

再用 $(x_1 + x_2 + x_3)$ 乘一次, 得

$$\begin{aligned} D(x_1 x_2 x_3) \cdot (x_1 + x_2 + x_3)^2 &= (x_1^4 x_2 x_3^0 - x_1^4 x_1 x_2^0 + x_2^4 x_3 x_1^0 \\ &\quad - x_1^4 x_1 x_3^0 + x_2^4 x_2 x_3^0 - x_3^4 x_3 x_1^0) + (x_1^3 x_2^2 x_3^0 - x_2^3 x_1^2 x_3^0) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + x_2^3 x_1^2 x_3^0 - x_1^2 x_2^2 x_3^0 + x_1^3 x_1^0 x_3^0 - x_1^2 x_2^2 x_3^0) \\
& = \sum_P \delta_P \hat{P}(x_1^4 x_2 x_3^0) + \sum_P \delta_P \hat{P}(x_1^3 x_2^2 x_3^0)
\end{aligned}$$

再乘一次就可得到

$$\begin{aligned}
& D(x_1 x_2 x_3)(x_1 + x_2 + x_3)^3 \\
& = \sum_P \delta_P \hat{P}(x_1^4 x_2 x_3^0 + 2x_1^3 x_2^2 x_3^0 + x_1^3 x_2^2 x_3^0)
\end{aligned}$$

由此求得相应的特征标 $\chi_{(1^3)}^{(21)} = 1$, $\chi_{(1^3)}^{(21)} = 2$, $\chi_{(1^3)}^{(1^4)} = 1$. 从上面的例子可以看出, 只有在被 \hat{P} 作用的多项式中 x_i 的幂次总保持高于其它变量的幂次的项才能够对 $x_1^{l_1+m-1} x_2^{l_2+m-2} \cdots x_m^{l_m}$ 的系数 (即 $\chi_{(1^n)}^{(\lambda)}$) 有贡献. 类似地, 可以知道只有在被 \hat{P} 作用的多项式中 x_i 的幂次总保持高于除 x_i 之外的所有变量的幂次的项才能对 $\chi_{(1^n)}^{(\lambda)}$ 有贡献, 等等. 换句话说, 只有总保持 x_1 的幂次增加的速度不低于 x_2 的幂次增加的速度, x_2 的幂次增加的速度又不低于 x_3 的幂次增加的速度, ... 的项, 才会对 $\chi_{(1^n)}^{(\lambda)}$ 有贡献. 显然, 若按以上规则使各 x_i 的幂次增加, 使得 x_1 增加 λ_1 次幂, x_2 增加 λ_2 次幂, 等等, 则完成这一过程有多少种方式, $\chi_{(1^n)}^{(\lambda)}$ 就等于多少. 例如, 对于 S_4 群的 $\chi_{(1^4)}^{(21^2)}$, 就是要使 x_1 增加二次方, x_2 和 x_3 各增加一次方. 符合以上规则的升幂方式有三种: $x_1 x_1 x_2 x_3$, $x_1 x_2 x_1 x_3$, $x_1 x_2 x_3 x_1$, 因此 $\chi_{(1^4)}^{(21^2)} = 3$.

以上使 x_i 升幂的方式可想象成构作 Young 图的方式, x_i 要增加的幂次就是 Young 图第一行的方框数, x_2 要增加的幂次就是第二行的方框数, 等等. 上面指出的升幂规则, 相当于在构作 Young 图的过程中, 上一行的方框数一定要多于或等于下一行的方框数, 亦即任何时候得到的 Young 图都要是规则 Young 图 (这种构作 Young 图的方式叫做一个方框的规则应用). 如果把方框摆上去的顺序编号, 按每种方式构成的 Young 图都是一个标准 Young 表, 所以上面指出的 x_i 的升幂规则相当于要求在构作过程中每个 Young 表都是标准 Young 表. 由于 $\chi_{(1^n)}^{(\lambda)}$ 是表示 $[\lambda]$ 的维数, 所以由标志表示 $[\lambda]$ 的 Young 图能够得到的标准 Young 表的

数目就等于表示 $[\lambda]$ 的维数。这正是我们在前面提到过的命题。

按上述方法，我们可以很快地把 S_4 的各个不可约表示的维数 $n_\lambda = \chi_{(1)}^{l_\lambda}$ 求出如下：

$[\lambda]$	构造 Young 图的方式	n_λ																		
$[4]$	<table border="1"><tr><td>1</td><td>2</td><td>3</td><td>4</td></tr></table>	1	2	3	4	1														
1	2	3	4																	
$[31]$	<table border="1"><tr><td>1</td><td>2</td><td>3</td></tr><tr><td>4</td><td></td><td></td></tr></table> <table border="1"><tr><td>1</td><td>2</td><td>4</td></tr><tr><td>3</td><td></td><td></td></tr></table> <table border="1"><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																				
$[2^2]$	<table border="1"><tr><td>1</td><td>2</td></tr><tr><td>3</td><td>4</td></tr></table> <table border="1"><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																			
$[21^2]$	<table border="1"><tr><td>1</td><td>2</td></tr><tr><td>3</td><td></td></tr><tr><td>4</td><td></td></tr></table> <table border="1"><tr><td>1</td><td>3</td></tr><tr><td>2</td><td></td></tr><tr><td>4</td><td></td></tr></table> <table border="1"><tr><td>1</td><td>4</td></tr><tr><td>2</td><td></td></tr><tr><td>3</td><td></td></tr></table>	1	2	3		4		1	3	2		4		1	4	2		3		3
1	2																			
3																				
4																				
1	3																			
2																				
4																				
1	4																			
2																				
3																				
$[1^4]$	<table border="1"><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																				

再看求其它各共轭类 (l) 特征标的图解方法。还是从 (20.1-17) 式出发，要找 $\chi_{(l)}^{\lambda}$ 就是要找 $D(x_1 \cdots x_m) S_{(l)}$ 展开式中 $x_1^{l_1+m-1} x_2^{l_2+m-2} \cdots x_m^{l_m}$ 的系数求出来。设 $(l) = (l_1 l_2 \cdots l_i \cdots)$ ，逐步用

$$S_{l_i} = \sum_i x_i^{l_i}, \cdots, S_{l_1} = \sum_i x_i^{l_1}$$

去乘

$$D(x_1 \cdots x_m) = \sum_P \delta_P \hat{P}(x_1^{m-1} x_2^{m-1} \cdots x_{m-1}^0 x_m^0)$$

在这一过程中，各项中 x_i 的幂次逐渐升高，如果在任何一步中某一项有两个变量的幂指数相等，这一项系数必为零。我们先看用

S_1 去乘时各个变量的幂次升高的情况。如果 $l_1 = 1$, 也就是用 $\sum x_i$ 去乘, 情况如前所述, 在 $\sum_P \delta_P \hat{P}$ 的作用下, 多项式中只有 x_1

的幂指数增加 1 的项能留下来。如果 $l_1 = 2$, 就是用 $\sum x_i^2$ 去乘, 在 $\sum_P \delta_P \hat{P}$ 的作用下, 多项式中只有两项留下来, x_1^2 乘上去, 使得 x_1

的幂指数增加 2, 得到 $x_1^{m+2} x_2^{m-2} \cdots x_m^0$ 项, x_1^2 乘上去, 使得 x_2 的幂指数增加 2, 得到 $x_1^{m-1} x_2^{m+1} x_3^{m-3} \cdots x_m^0$ 项。通过 $\sum_P \delta_P \hat{P}$ 的作用,

交换变量的指标可以变成等价的 $-x_1^{m+1} x_2^{m-1} x_3^{m-3} \cdots x_m^0$ 项 [即

$$\sum_P \delta_P \hat{P}(x_1^{m-1} x_2^{m+1} x_3^{m-3} \cdots x_m^0) = \sum_P \delta_P \hat{P}(-x_1^{m+1} x_2^{m-1} x_3^{m-3} \cdots x_m^0)],$$

其它项皆为零, 例如乘上 x_3^2 , 就使得 x_3 的幂指数增加 2, 变成和 x_1 的一样, 从而等于零。当 $l = 3$ 时, 不为零的项为

$$x_1^{m+2} x_2^{m-2} x_3^{m-4} \cdots x_m^0, x_1^{m-1} x_2^{m+1} x_3^{m-3} \cdots x_m^0, x_1^{m-1} x_2^{m-2} x_3^m x_4^{m-4} \cdots x_m^0;$$

通过 $\sum_P \delta_P \hat{P}$ 的作用可以转变成幂指数按下降顺序排列的形式, 得到以下三项: (a) $x_1^{m+2} x_2^{m-2} x_3^{m-4} \cdots x_m^0$, (b) $-x_1^{m+1} x_2^{m-1} x_3^{m-3} \cdots x_m^0$,

(c) $x_1^m x_2^{m-1} x_3^{m-2} x_4^{m-4} \cdots x_m^0$ 。从幂次升高的效果看, 相当于三种情况: (a) 使第一个变量幂次升高 3, (b) 使第一个变量的幂次升高 2, 使第二个变量的幂次升高 1, (c) 使第一、二、三个变量的

幂次都升高 1。正负号的规律是, 使奇数个变量的幂次升高时取正号, 使偶数个变量的幂次升高时取负号。可以把上述结果推广, 总结成以下规则: 用 $\sum_i x_i^{l_i}$ 去乘 $D(x_1 \cdots x_m)$, 得到的 $\sum_P \delta_P \hat{P}$

作用的式子中有 l_i 项不等于零。第一项 x_1 的幂次升高 l_1 (没有说的变量幂次不变, 下同), 第二项 x_1 的幂次增加 $l_1 - 1$, x_2 的幂次增加 1, 取负号, \cdots , 在第 l_i 项中, 从 x_1 到 x_i 的幂次都增加 1,

其正负号视 l_i 为奇数或为偶数而定。例如, $l_i = 4$, 得到四项: $x_1^{m+3} x_2^{m-3} \cdots x_m^0$, $-x_1^{m+2} x_2^{m-2} x_3^{m-3} \cdots x_m^0$, $x_1^{m+1} x_2^{m-1} x_3^{m-2} x_4^{m-4} \cdots x_m^0$, $-x_1^m x_2^{m-1} x_3^{m-2} x_4^{m-3} x_5^{m-5} \cdots x_m^0$ 。如果我们把这个规则换成拼 Young

图的规则,就是在把 l_1 个方框拼图的过程中,拼成的 Young 图总保持是“ Γ ”形的(包括一行和一列的图作为极端情况)。或者设想成,把方框摆到任一行中去,到比上一行多出一个之后转而摆入上一行,直到把 l_1 个方框都摆完,得到的图应该是规则 Young 图。

再考虑继续乘以 S_{l_1}, S_{l_2}, \dots 时的情况。设想已乘过 S_{l_1}, S_{l_2} 等,在 $\sum_p \delta_p \hat{P}$ 作用的式子中有一项为

$$\pm (x_1^{v_1-1} x_2^{v_2-1} \cdots x_{p-1}^{v_{p-1}-1} x_p^{v_p-p} \cdots x_q^{v_q-q} \cdots x_m^{v_m}) \\ \times x_1^{v_1} x_2^{v_2} \cdots x_{p-1}^{v_{p-1}-1} x_p^{v_p} \cdots x_q^{v_q} \cdots x_m^{v_m}$$

其中 $v_1 \geq v_2 \geq \cdots \geq v_{p-1} \geq v_p \cdots \geq v_q \geq \cdots \geq v_m$ 。现在把它乘以 $S_r = \sum_i x_i^r$ (对应于长度为 r 的循环), x_i^r 乘上去,若使其中两个变量的幂次相等,则结果为零。设

$v_{p-1} + (m - p + 1) > v_q + (m - q) + r > v_p + (m - p)$, 也就是把 x_q^r 乘上去后,这一项中 x_q 的幂次增加 r 。若把变量按幂次降序排列, x_q 就跑到 x_{p-1} 和 x_p 之间了,即

$$\pm x_1^{v_1+(m-1)} \cdots x_{p-1}^{v_{p-1}+(m-p+1)} x_p^{v_p+(m-p)} \cdots x_q^{v_q+(m-q)+r} \cdots x_m^{v_m} \\ = \pm x_1^{v_1+(m-1)} \cdots x_{p-1}^{v_{p-1}+(m-p+1)} x_q^{v_q+(m-q)+r} x_p^{v_p+(m-p)} \cdots x_m^{v_m} \\ = \pm (x_1^{v_1-1} \cdots x_{p-1}^{v_{p-1}-1} x_q^{v_q-p} x_p^{v_p-p} \cdots x_m^{v_m}) \\ \times x_1^{v_1} \cdots x_{p-1}^{v_{p-1}} x_q^{v_q+p-q+r} x_p^{v_p} x_{p+1}^{v_{p+1}-1} \cdots x_{q-1}^{v_{q-1}-1} x_q^{v_q-1} \cdots x_m^{v_m}$$

(20.1-42)

如果考虑 $\sum_p \delta_p \hat{P}$ 对变量指标的作用,把上式变成变量仍按自然顺序排列的项,则变量幂次升高的规律是,第 p 个变量 x_p 的幂次增加 $r - (q - p) + (v_q - v_p)$,从第 $p+1$ 个变量 x_p 开始到第 q 个变量 x_q 为止,这中间每个变量的幂次变为它前面一个变量原来的幂指数加 1,符号的正负视 $(q - p)$ 为奇或偶而定,即 (20.1-42) 式表示的项变为

$$\begin{aligned}
& (\pm 1)^{q-p+1} (x_1^{m-1} \cdots x_{p-1}^{m-p+1} x_p^{m-p} \cdots x_{m-1} x_m^0) \\
& \times x_1^{v_1} \cdots x_{p-1}^{v_{p-1}} x_p^{v_p+1} x_{p+1}^{v_{p+1}+1} \cdots x_{q-1}^{v_{q-1}+1} x_q^{v_q+1} \cdots x_m^{v_m} \\
& \times x_{p+1}^{v_{p+1}+1} \cdots x_{q-1}^{v_{q-1}+1} x_{q+1}^{v_{q+1}} \cdots x_m^{v_m}
\end{aligned}$$

现在, 我们再把变量幂次升高的规律用拼 Young 图的规则来表达, 结果就还是和上面说过的一样, 也就是说, 把方框加到第 q 行, 直到这行比上一行的方框数多 1 (即 x_q 的幂指数已变成 $v_{q-1}+1$), 然后转而加到上一行, \cdots , 直到把 r 个方框加完, 得到的图应该是规则 Young 图; 若方框摆过的行数为奇, 则取正号, 反之, 取负号; 这叫做 r 个方框的规则应用. 显然, 这个规则与 $(x_1^{m-1} x_2^{m-2} \cdots x_{m-1} x_m^0)$ 的存在与否无关.

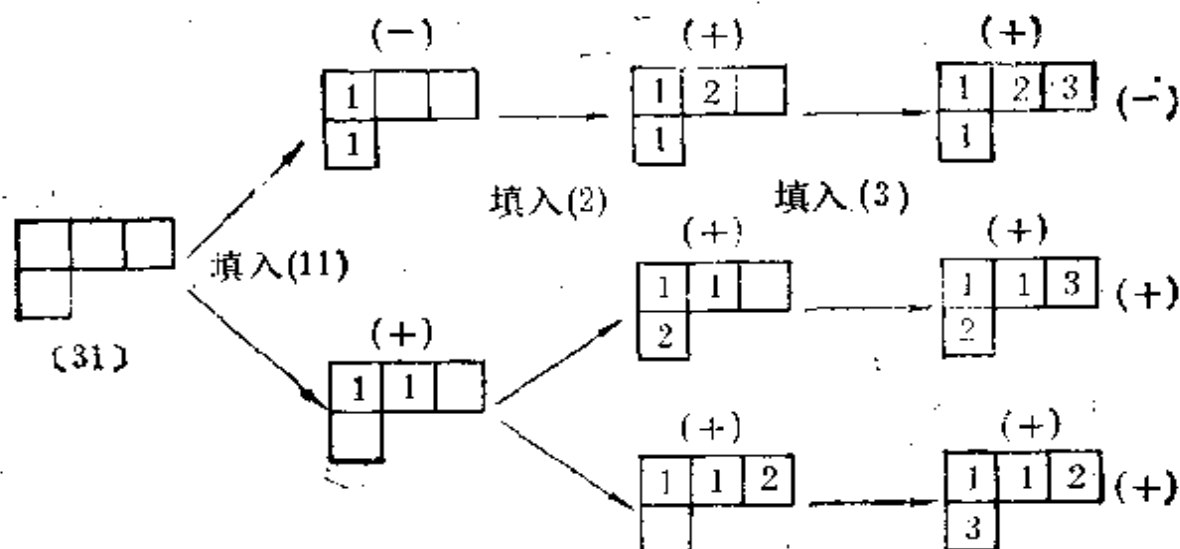
要求出特征标 $\chi_{[l]}^{(0)}$, $[\lambda] = [\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_m]$, $l = (l_1 l_2 \cdots l_i)$, 就是要找出 $D(x_1 \cdots x_m) S_{(0)}$ 中 $x_1^{l_1+m-1} x_2^{l_2+m-2} \cdots x_m^{l_m}$ 项的系数. 让每一个这样的项对应于标志 $[\lambda]$ 的一个 Young 图. 为了使其系数不为零, 拼 Young 图时应遵守上述规则; 其系数为正或负, 则由在摆入 l_1 个方框, l_2 个方框, \cdots , l_i 个方框的过程中正负号的乘积决定. 于是每有一种方式拼成标志 $[\lambda]$ 的 Young 图, 这一项的系数就改变 ± 1 . 所以拼成这种 Young 图的方式的代数和就是 $\chi_{[l]}^{(0)}$. 这样, 我们就得到求 S_n 的不可约表示特征标的图解规则如下: 为了求得 $[\lambda] = [\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_m]$ 表示中第 $l = (l_1 l_2 \cdots l_i)$ 类的特征标, 我们用一组一组的方框按规则允许的各种方式拼造 Young 图 $[\lambda]$, 各组方框的数目分别为 l_1, l_2, \cdots, l_i (每组方框对应于一个独立循环). 先用哪一组方框拼图是没有关系的, 但摆入每组方框时都要遵守以下规则: 从任一行开始摆入方框, 到这一行的方框数比上一行多 1 以后, 转而摆入上一行, \cdots , 继续下去, 直到摆完一组方框, 此时得到的应是规则 Young. 若摆入的方框占奇数行, 则取正号, 而占偶数行时, 取负号. 把各组方框 (共 n 个) 都摆完以后得到标志 $[\lambda]$ 的 Young 图, 其正负号由在各组方框填入过程中的正负号乘积确定. 设有 c 种拼造 Young 图 $[\lambda]$ 的方式

带正号, f 种方式带负号, 则

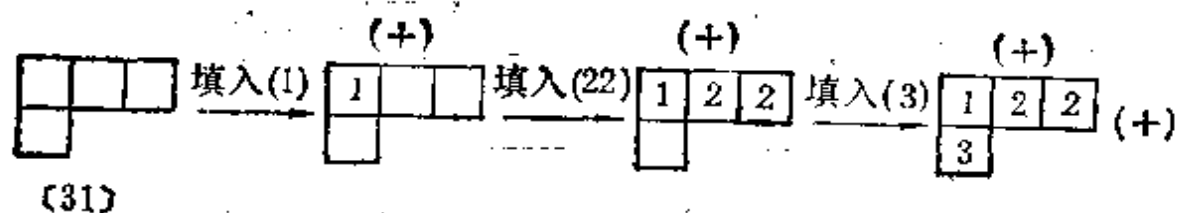
$$\chi_{(31)}^{(31)} = e - f \quad (20.1-43)$$

为了便于拼图, 我们可以把同一组的方框用相同的数字标记. 先作出标志 [1] 的 Young 图, 再把一組組數字填入方框中去. 填數字時要遵守擺方框的規則. 下面舉幾個例子.

(1) S_3 的 $\chi_{(1^2)}^{(31)}$. 先作出 Young 圖 [31], 把三組數 (11), (2), (3) 填入, 填入方式如下:

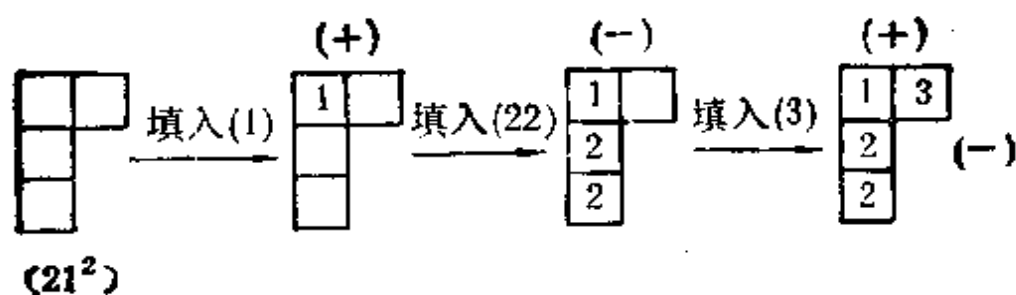


故由 (20.1-43) 式得 $\chi_{(1^2)}^{(31)} = 2 - 1 = 1$. 我們也可以按 (1), (22), (3) 的方式填數, 即

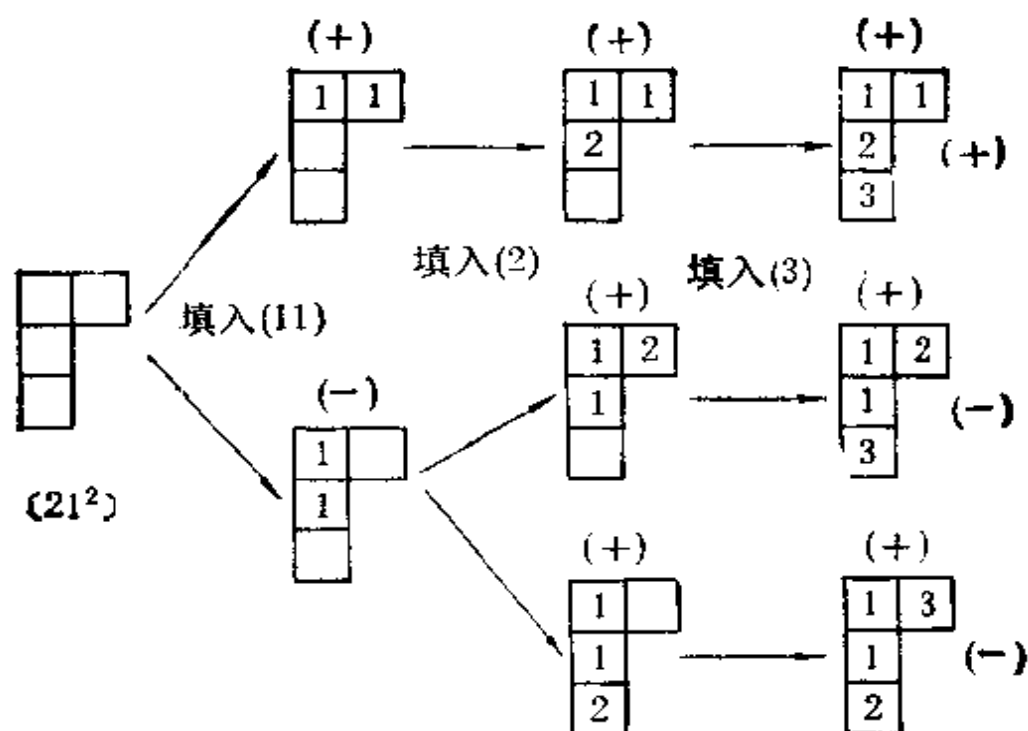


現在只有一種填充方式, 故 $\chi_{(1^2)}^{(31)} = 1$. 可見, 先填入哪一組方框是沒有關係的, 但填入的次序選得合適可以簡化拼图過程, 方便計算.

(2) S_4 的 $\chi_{(21)}^{(31)}$. 一種填充方式為

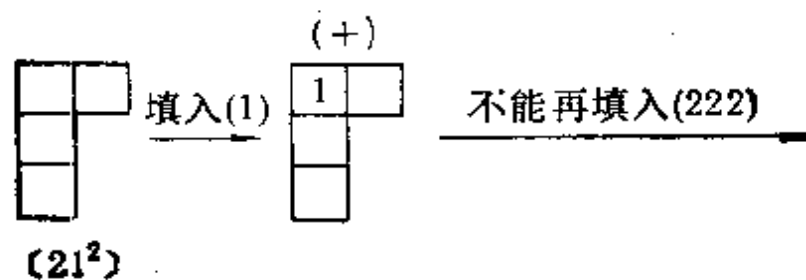


故 $x_{(3)}^{(21^2)} = -1$. 另一种填充方式是

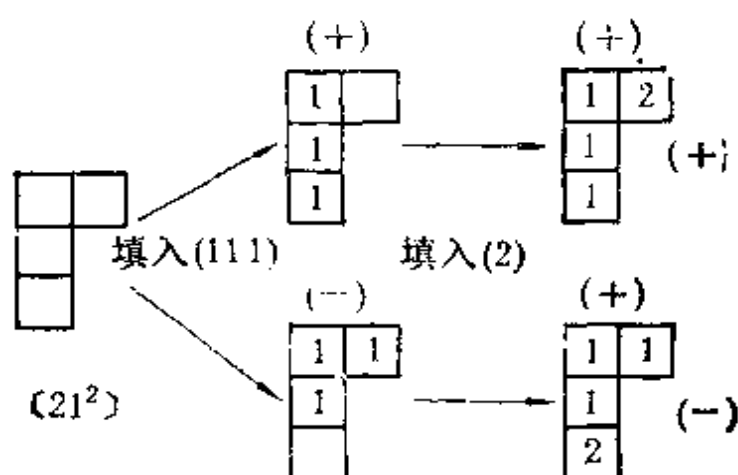


故 $x_{(3)}^{(21^2)} = -2 + 1 = -1$. 显然, 第一种填充方式简单.

(3) S_3 的 $x_{(3)}^{(21^2)}$. 一种填充方式是



故 $x_{(3)}^{(21^2)} = 0$. 若按另一种填充方式



结果仍然是 $\chi_{[21^2]}^{[21^2]} = 1 - 1 = 0$.

利用图解方法,容易证明以下一些一般性结果.

(1) $\chi_{[1]}^{[1]} = 1$. 因为 Young 图只有一行,不论 (l) 是什么,都只有一种填充方式,且总符号为正.

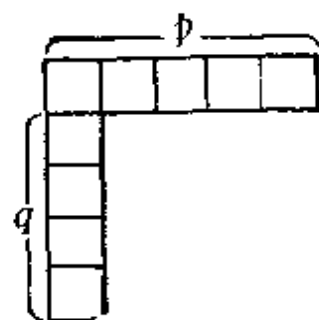
(2) $\chi_{[1]}^{[1]^q} = \pm 1$. (l) 为偶置换时取 +1, 为奇置换时取 (-1). Young 只有一列, (l) 只能有一种填充方式. 偶数长度的循环有偶数个方框,摆到 Young 图上去占有偶数行,符号为负. 反之,奇数长度的循环,符号为正. 因为偶置换包含有偶数个偶长度的循环,故总结果为 +1, 奇置换包含奇数个偶长度的循环,故总结果为 -1.

(3) 证明 $\chi_{[1]}^{[p]^q} = (-1)^q$, 其中 $p + q = n$, $q = 0, 1, \dots, n-1$. (n) 类在其它不可约表示中的特征标为零.

证明: Young 图如右所示. 把 n 个数字填入,只有一种方式,当 q 为奇数时, $q+1$ 为偶数行,故为负号. 由此即得

$$\chi_{[1]}^{[p]^q} = (-1)^q$$

对于其它不可约表示对应的 Young 图,我们无法把 n 个数字按规则填入,故特征标为零.



(4) 证明: $\chi_{[1^{n-1}, 1]}^{[1^{n-1}, 1]} = n-1$ (20.1-44)

证明：把(1)填进 Young 图中去，只有一种方式



这种图再填 2, 3, ... 循环的数字时只有唯一的一种方式，但再填单循环的数字可有不同方式。若有 α 组单循环，则有 $\alpha - 1$ 种填充

方式，因为 (a) 是一种图，(b) 是另一种图。

(a) 图以后只有唯一的填充方式，(b) 图再填单循环数字时还有两种方式，...，继续下去，把所有单循环数字填完，就不能再存在 (b) 型图。以后再填入其它长度循环数字都只有唯一方式。在整个填充过程中，每次都只填入一行，故符号恒为正。由此可知， $\chi_{(1^{\alpha_1} 2^{\beta_1} \dots)}^{(\alpha-1, 1)} = \alpha - 1$ 。

类似地，可以证明

$$\chi_{(1^{\alpha_1} 2^{\beta_1} \dots)}^{(\alpha-2, 1^2)} = \frac{(\alpha-1)(\alpha-2)}{2} - \beta \quad (20.1-45)$$

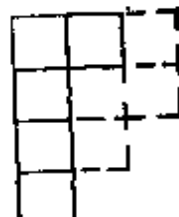
$$\chi_{(1^{\alpha_1} 2^{\beta_1} \dots)}^{(\alpha-2, 2)} = \frac{(\alpha-1)(\alpha-2)}{2} + \beta - 1 \quad (20.1-46)$$

(5) 对偶表示的特征标。 $\chi_{\bar{\lambda}}^{(\lambda)} = \chi_{\bar{\lambda}}^{(\lambda)} \cdot \chi_{\bar{\lambda}}^{(\lambda)}$

证明：设想对应于 $[\lambda]$ 的 Young 图是用方框按规则拼成的，则为得到它的对偶表示 $[\bar{\lambda}]$ 的 Young 图，只需要把拼图的方式改变为，凡是应加到 $[\lambda]$ 图的行(或列)中去的方框都改成加到 $[\bar{\lambda}]$ 的列(或行)中去。例如，设在拼 Young 图的过程中已经得到对偶图(a)和(b)(实线部分)。

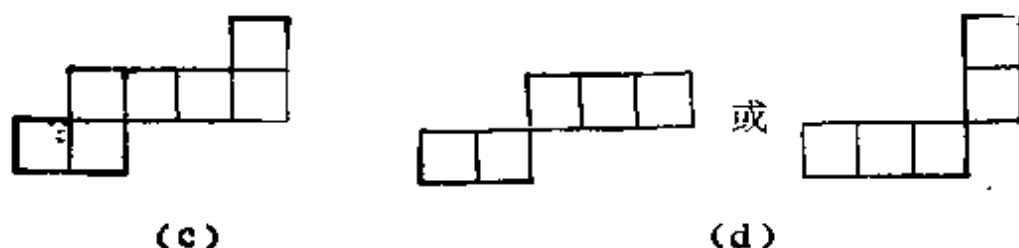


(a)



(b)

继续加上更多的方框时,例如再加上四个,则为再得到对偶图,加方框的方式之一即如图中虚线所示,向两个图中加入方框时,行与列对调,顺序相反。根据加方框的规则可知,新加的方框(虚线部分)构成连通的条状[形如图(c)]而不会是断开的形状[图(d)]。



因此, r 个方框占有的行数和列数的总和为 $r + 1$ (头一个方框占一行一列,以后每加一个方框就多占一行或一列)。如果 r 是奇数, $r + 1$ 就是偶数,加入的方框占的行数若为奇数,列数也必为奇数。在拼对偶图时,填入 $[\lambda]$ 图中的列数就是填入 $[\tilde{\lambda}]$ 图中的行数。所以,它们的符号必须同时为正或负。若 r 是偶数, $r + 1$ 就是奇数,若方框占奇数行,则必占偶数列,反之亦然。于是,若 $[\lambda]$ 图的符号为正,则 $[\tilde{\lambda}]$ 图的符号必为负,反之亦然。因此,对于任何一类元素 (l) ,每有一种拼 $[\lambda]$ Young 图的方式,就相应地有一种拼 $[\tilde{\lambda}]$ Young 图的方式。若 (l) 为偶置换,必有偶数个偶符号循环,拼成的对偶图的总符号相同,故 $\chi_{(l)}^{[\lambda]} = \chi_{(l)}^{[\tilde{\lambda}]}$ 。若 (l) 为奇置换,则必有奇数个偶符号循环,拼成的对偶图总符号必相反,故 $\chi_{(l)}^{[\lambda]} = -\chi_{(l)}^{[\tilde{\lambda}]}$ 。因为 $\chi_{(1)}^{[1]} = 1$, $\chi_{(1)}^{[\tilde{1}]} = -1$, 故

$$\chi_{(l)}^{[\tilde{\lambda}]} = \chi_{(l)}^{[\lambda]} \chi_{(1)}^{[1]} \quad (20.1-47)$$

5. 不可约表示特征标的循环公式

S_n 的不可约表示特征标用 S_{n-} 的不可约表示特征标表示出来的公式有时是很有用的,可以利用 Frobenius 公式或者通过图解方法得到,显然,凡是按规则从 S_n 的 $[\lambda]$ Young 图中取去 r

个方框所得 Young 图都对应于 S_{n+r} 的不可约表示,反之,把 r 个方框按规则加到 S_{n+r} 的这些不可约表示对应的 Young 图中都可以得到 S_n 的 $[1]$ Young 图,所以这些图都对 $\chi_{[1]}^{(n)}$ 有贡献. 根据这点,我们可以从 S_{n+r} 群的不可约表示特征标计算 S_n 群的不可约表示特征标.

按 Frobenius 公式, S_n 群的不可约表示特征标 $\chi_{[1]}^{(n)}$ 由下式给出

$$S_{[1]} D(x_1 \cdots x_m) = \sum_{[1]} \chi_{[1]}^{(n)} \sum_P \delta_P \hat{P}(x_1^{1+m-1} x_2^{1+m-2} \cdots x_m^{1+m}) \quad (20.1-17)$$

其中 (l) 为 S_n 群的一个共轭类, $l = (l_1 l_2 \cdots l_n)$, $l_1 + l_2 + \cdots + l_n = n$. 考虑 S_{n+r} 群的 $(k) = ((l)r)$ 共轭类, (k) 是在 (l) 循环结构的基础上再增加一个 r 循环,则

$$S_{[k]} D(x_1 \cdots x_m) = \sum_{[v]} \chi_{[k]}^{(n+r)} \sum_P \delta_P \hat{P}(x_1^{v_1+m-1} x_2^{v_2+m-2} \cdots x_m^{v_m+m})$$

但 $S_{[k]} = S_{[1]} S_r$, 故

$$\begin{aligned} & \sum_{[v]} \chi_{[k]}^{(n+r)} \sum_P \delta_P \hat{P}(x_1^{v_1+m-1} x_2^{v_2+m-2} \cdots x_m^{v_m+m}) \\ &= (x_1^r + \cdots + x_m^r) \sum_{[1]} \chi_{[1]}^{(n)} \sum_P \delta_P \hat{P}(x_1^{1+m-1} \cdots x_m^{1+m}) \end{aligned} \quad (20.1-48)$$

令(20.1-48)式两边同类项的系数相等,得

$$\chi_{[k]}^{(n+r)} = \sum_{[1]}' \pm \chi_{[1]}^{(n)} \quad (k) = ((l)r) \quad (20.1-49)$$

求和号 $\sum_{[1]}'$ 的含义如下: 从(20.1-48)式看,右边的一项

$$\sum_P \delta_P \hat{P}(x_1^{1+m-1} \cdots x_i^{1+m-i} \cdots x_m^{1+m})$$

依次用 x_i^r 去乘,就使其中的 x_i 的幂指数变成 $x_i^{1+m-i+r}$,如果这个幂指数与任何其它变量的幂指数相同,这一项就变成零. 否则,可

以利用 $\sum_P \delta_P \hat{P}$ 的作用变成形如

$$\sum_P \delta_P \hat{P}(x_1^{v_1+m-1} x_2^{v_2+m-2} \cdots x_m^{v_m})$$

的项,就说明这一项对 $x_k^{[v]}$ 有贡献。因比 $\sum_{[\lambda]}$ 可确定如下:从 $[\lambda]$

的一组幂指数出发,则

$$\lambda_1 + m - 1, \lambda_2 + m - 2, \cdots, \lambda_m \quad (20.1-50)$$

把某个幂指数增加 r , 如果经过交换变量指标后能得到对应于 $[v]$ 的一组数

$$v_1 + m - 1, v_2 + m - 2, \cdots, v_m \quad (20.1-51)$$

则这种 $[\lambda]$ 就包括在求和 $\sum_{[\lambda]}$ 之中,其符号由交换指标的奇偶性

决定。这样,我们就可以根据(20.1-49)式由子群 S_m 的特征标计算母群 S_{n+m} 的特征标。

实际上比较方便的办法是反过来,从指定的幂指数组

$$(v_i + m - i) = v_1 + m - 1, v_2 + m - 2, \cdots, v_m \quad (20.1-52)$$

出发,逐项把每个数减去 r , 然后把数组重排成降序,从得到的数组中依次减去 $(m - i)$, 如果剩下的数组 $[\lambda]$ 对应于规则 Young 图, $[\lambda]$ 就应该包括在(20.1-49)式的求和中, m 的选取是任意的,一般让它等于 $[v]$ 的行数,这样包括有负数的数组一定不对应于规则 Young 图,可以立即弃去。举例说明如下:

(1) 将 S_5 的 $x_{[4]}^{(v)}$ 用 S_{10} 的特征标 $x_{[\lambda]}^{(v)}$ 表示出来, $(k) = ((1)3)$, 取 $m = 4$, 按(20.1-52)式列出数组

$$(v_i + m - i) = 4 + 4 - 1, 4 + 4 - 2, 4 + 4 - 3, 3 + 4 - 4 \\ = 7, 6, 5, 3$$

逐个减去 3, 得到四个数组

$$\textcircled{1} 4, 6, 5, 3$$

$$\textcircled{2} 7, 3, 5, 3$$

$$\textcircled{3} 7, 6, 2, 3$$

④ 7, 6, 5, 0

其中②有两个幂指数相等, 对应于零, 应弃去。剩下的三组经重排为降序后变成下面的三组:

① 6, 5, 4, 3 (+)

② 7, 6, 3, 2 (-)

③ 7, 6, 5, 0 (+)

右边的符号表明重排时数字置换的奇偶性。为了求得 $[1]$ 值, 从上面数组中的第一个数减 $(m-1)$, 第二个数减 $(m-2)$, \dots (因为这组数对应于 $\lambda_i + m - i$), 得

① 3, 3, 3, 3 (+)

② 4, 4, 2, 2 (-)

③ 4, 4, 4, 0 (+)

由此可得

$$\chi_{(6)3}^{(43)} = +\chi_{(6)}^{(31)} - \chi_{(6)}^{(421)} + \chi_{(6)}^{(51)}$$

(2) 证明

$$\chi_{(7653)}^{(7653)} = -\chi_{(7)}^{(741)} - \chi_{(7)}^{(7621)}$$

取 $m=4$, 对应于(20.1-52)式的数组为

$$\begin{aligned} (v_i + m - i) &= 7 + 4 - 1, 6 + 4 - 2, 5 + 4 - 3, 3 + 4 - 4 \\ &= 10, \quad 8, \quad 6, \quad 3 \end{aligned}$$

逐个数减去 4, 得到四个数组

① 6, 8, 6, 3

② 10, 4, 6, 3

③ 10, 8, 2, 3

④ 10, 8, 6, -1

①和④应弃去; 经置换后得到数组

① 10, 6, 4, 3 (-)

② 10, 8, 3, 2 (-)

减去 $(m-1)$, $(m-2)$, \dots 以后得到 $[1]$ 数组

① 7, 4, 3, 3 (-)

② 7, 6, 2, 2 (-)

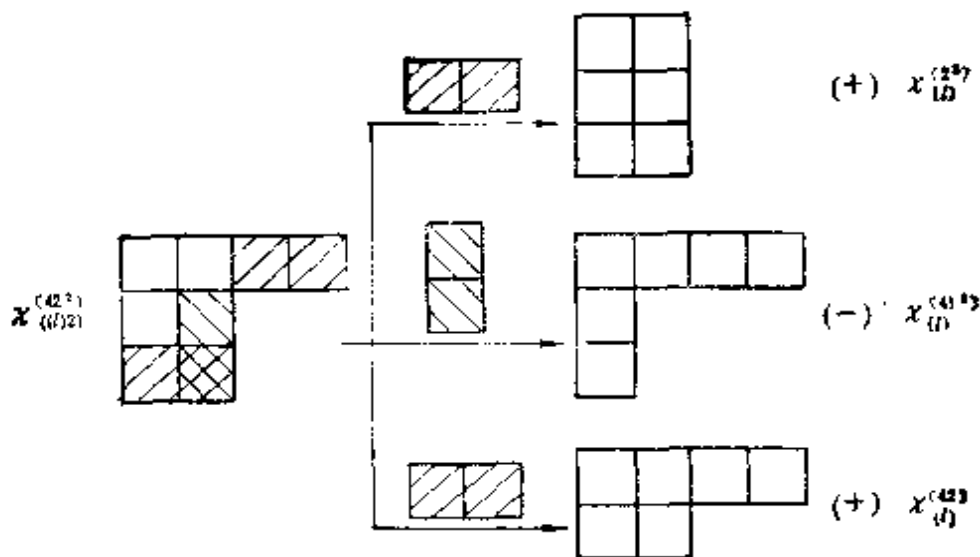
故得

$$\chi_{(6)4}^{(76^{13})} = -\chi_{(6)}^{(743^1)} - \chi_{(6)}^{(762^2)}$$

以上运算若用图解方法进行,问题就变成,知道了 Young 图 $[\nu] = [\nu_1\nu_2\cdots\nu_m]$, 按照拼图规则,从哪些 $[\lambda] = [\lambda_1\cdots\lambda_m]$ 图拼上 r 个方框可以得到它? 因为得到规则 Young 图的方式的代数和就是特征标,我们就可以根据从 $[\lambda]$ 图得到 $[\nu]$ 图的可能方式,从 $[\lambda]$ 的特征标求出 $[\nu]$ 的特征标了. 注意,按照拼 Young 图的规则, r 个方框加上,必须成连接的条状,不能分成断开的几段[参看 1237 页图(c)和(d)];加上之后所得的图应是规则 Young 图. 加上去的方框占奇数行时取正号,偶数行时取负号. 实际上,由 $[\lambda]$ 图拼出 $[\nu]$ 图还不如从 $[\nu]$ 图按规则取掉指定数目的方框得出 $[\lambda]$ 图方便,所以通常采用从 $[\nu]$ 图取下方框的办法. 举例如下:

(1) 求 $\chi_{(6)2}^{(42^2)} = ?$

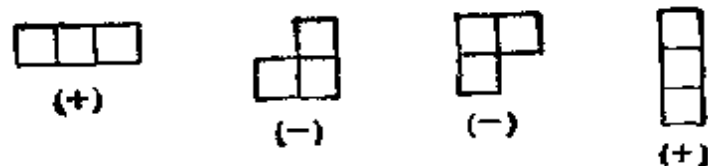
这是取掉两个方框的情况,按规则可以有三种取法:



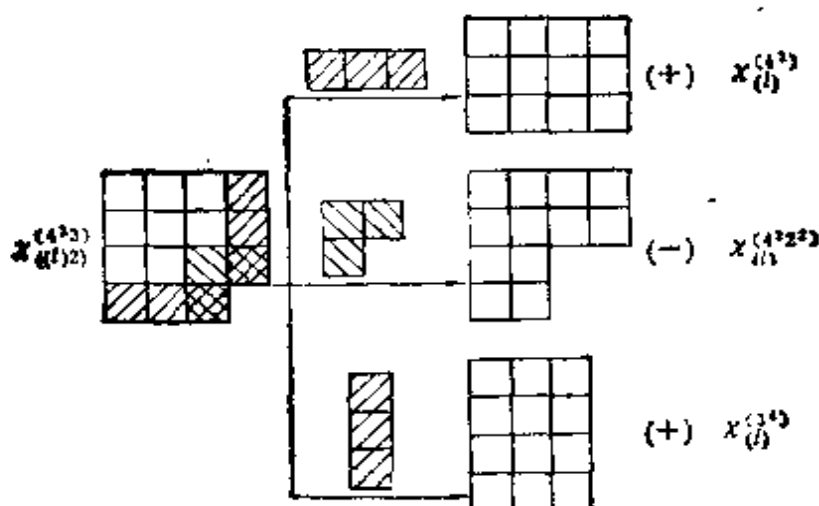
故

$$\chi_{(6)2}^{(42^2)} = \chi_{(6)}^{(2^2)} - \chi_{(6)}^{(41)} + \chi_{(6)}^{(42)}$$

(2) 将 $\chi_{(6)3}^{(4^3)}$ 用 $\chi_{(6)}^{(4)}$ 表示. 取下三循环的方框有四种符合规则的方式:



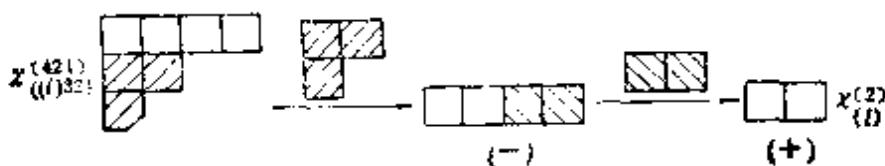
故



故得

$$x_{((6)3)}^{(4,3)} = x_{(6)}^{(4,1)} - x_{(6)}^{(4,2,1)} + x_{(6)}^{(3,4)}$$

(3) 将 $x_{((6)3)}^{(4,2)}$ 用 $x_{(6)}^{(3)}$ 表示, 这里要减去一个三循环和一个二循环, 分两步进行如下:



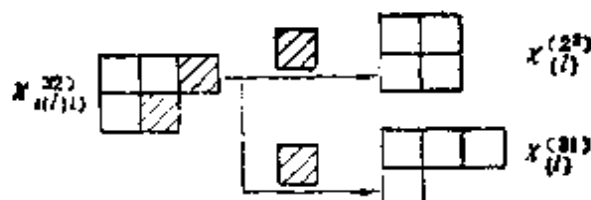
即

$$x_{((6)3)}^{(4,2)} = -x_{(6)}^{(2)} = -1$$

一个重要的情况是从 S_n 的 Young 图上取掉单个方框, 这时符号总是正的, 又因为得到的每个图代表 S_{n-1} 的一个不可约表示, 所以所得结果就说明了 S_n 的不可约表示在 S_{n-1} 中分解为哪些不可约表示之和, 亦即得到置换群的分支律. 因为 $r \approx 1$, (20.1-49) 式变成

$$\chi_{(d)}^{(p)} = \sum_i \chi_{(i)}^{(p_1, \dots, p_r-1, i)} \quad (20.1-53)$$

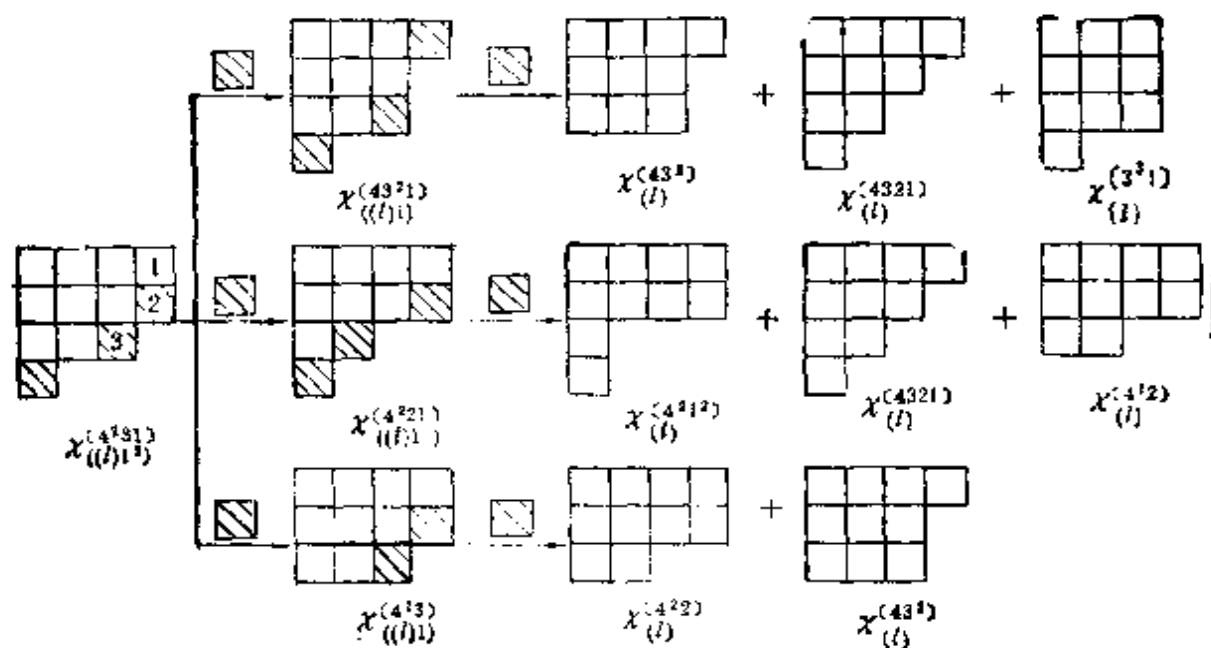
求和遍及符合条件 $p_r - 1 \geq p_{r+1}$ 的分割。用图解方法就是从 $\chi_{(d)}^{(p)}$ 图中逐行取掉一个方框，从得到的图中弃去非规则 Young 图就行了。例如



故

$$\chi_{(d)}^{(32)} = \chi_{(d)}^{(22)} + \chi_{(d)}^{(31)}$$

考虑相继取下两个单循环的情况。例如



故

$$\chi_{(d)}^{(4321)} = \chi_{(d)}^{(321)} + \chi_{(d)}^{(412)} + 2\chi_{(d)}^{(431)} + 2\chi_{(d)}^{(421)} + 2\chi_{(d)}^{(411)}$$

从这个例子中可以看出一个规律：从一个 Young 图中相继取下两个方框时，如果上一行比下一行多出两个以上方框，可以直接在同一行中一次取掉两个方框，例如 $\chi_{(d)}^{(4321)} \rightarrow \chi_{(d)}^{(321)}$ ；当不是

在同一行取去方框时，若不论先取去哪一行的方框都得到规则 Young 图，得到的项的系数就是 2，若只有一种允许的取下两个方框的方式，系数就是 1。例如，从 $[4^2 3 1]$ 中取去 $(2, 3)$ 两个方框得到 $[4^2 3']$ ，先取方框 2 或先取方框 3，得到的都是规则 Young 图，所以 $\chi_{(4^2 3')}^{[4^2 3 1]}$ 项的系数为 2。反之，取下 $(1, 2)$ 两个方框，必须先取 2 后取 1，不能先取 1 后取 2，故 $\chi_{(3^2 1)}^{[4^2 3 1]}$ 的系数为 1。显然，后一种情况只在从 Young 图中相邻而等长的两行取下两个方框时才会出现。如用数学式子表达，就是

$$\chi_{(b)}^{[a]} = \sum_{\substack{r \\ (v_r - 2 \geq v_{r+1})}} \chi_{(b)}^{[v_1 \cdots v_r - 2 \cdots]} + \sum_{\substack{r, s \\ v_r - 1 \geq v_{r+1} \\ v_s - 1 \geq v_{s+1}}} a_{rs} \chi_{(b)}^{[v_1 \cdots v_r - 1 \cdots v_s - 1 \cdots]} \quad (20.1-54)$$

其中若 r 和 s 是相邻的两行，并且 $v_r = v_s$ ，则 $a_{rs} = 1$ ，否则 $a_{rs} = 2$ 。

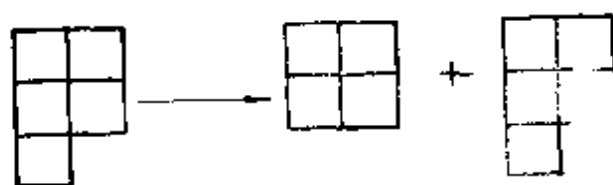
§ 20.2 正交表示

1. 不可约表示按子群链的分解

分支律说明 S_n 群的不可约表示向 S_{n-1} 群分解时包含哪些不可约表示。因为 S_n 群的 $((1)1)$ 共轭类来自它的各个 S_{n-1} 子群的 (1) 共轭类，所以同时包含在 S_{n-1} 和 S_n 群中的置换 R 必具有 $((1)1)$ 形的循环结构。对于这样的置换 R ，根据 (20.1-53) 式，它在 S_n 群中的表示矩阵可以用它在 S_{n-1} 群中的表示矩阵的直和来表达

$$D^{[v]}(R) = \sum_{\substack{r \\ (v_r - 1 \geq v_{r+1})}} D^{[v_{(r)}]}(R) \quad (20.2-1)$$

式中 $[v_{(r)}] \equiv [v_1 v_2 \cdots v_r - 1 \cdots v_m]$ 。例如，由

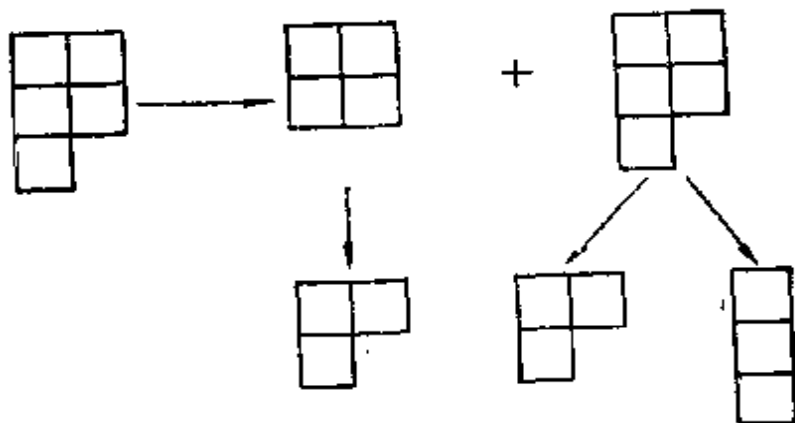


$$\chi_{(4^2 3 1)}^{[4^2 3 1]} = \chi_{(4^2 3')}^{[4^2 3 1]} + \chi_{(3^2 1)}^{[4^2 3 1]}$$

得

$$\mathbf{D}^{[2^2 1]}(R) = \begin{bmatrix} \mathbf{D}^{[2^2]}(R) & 0 \\ 0 & \mathbf{D}^{[21^2]}(R) \end{bmatrix} \quad (20.2-2)$$

以上关于 $S_n \rightarrow S_{n-1}$ 群的讨论自然也适用于 $S_{n-1} \rightarrow S_{n-2}$ 。所以,如果置换 R 同时包含在 $S_n \supset S_{n-1} \supset S_{n-2}$ 子群链中,则必具有 $((l')1^2)$ 形的循环结构,它在 S_n 群中的表示矩阵将分成更小的对角块。例如



$$\chi_{((l')1^2)}^{[2^2 1]} = \chi_{(l')}^{[21]} + \chi_{(l')}^{[22]} + \chi_{(l')}^{[1^3]} \quad (20.2-3)$$

故有

$$\mathbf{D}^{[2^2 1]}(R) = \begin{bmatrix} \mathbf{D}^{[21]}(R) & 0 \\ 0 & \mathbf{D}^{[21]}(R) & 0 \\ 0 & 0 & \mathbf{D}^{[1^3]}(R) \end{bmatrix} \quad (20.2-4)$$

(20.1-54)式表明,从 S_n 群的不可约表示 $[\nu]$ 向 S_{n-2} 群的不可约表示分解时可能出现三种情况:

(1) 若 $[\nu] = [\nu_1 \nu_2 \cdots \nu_m]$ 中有一个 $\nu_r \geq \nu_{r+1} + 2$, 则得到 S_{n-2} 的不可约表示 $[\nu_{(r,r)}] = [\nu_1 \nu_2 \cdots (\nu_r - 2) \cdots \nu_m]$ 一次。

(2) 若有一个 $\nu_r = \nu_{r+1}$, 则得到 S_{n-2} 的不可约表示

$$[\nu_{(r+1,r)}] = [\nu_1 \nu_2 \cdots (\nu_r - 1)(\nu_{r+1} - 1) \cdots \nu_m]$$

一次。

(3) 若有 $\nu_r - 1 \geq \nu_{r+1}$ 和 $\nu_r - 1 \geq \nu_{r+1}$, 则得到 S_{n-2} 的不可约表示 $[\nu_{(r,r)}] = [\nu_{(r,r)}] = [\nu_1 \nu_2 \cdots (\nu_r - 1) \cdots (\nu_r - 1) \cdots \nu_m]$ 两次。

根据出现的情况我们就可以由 S_{n-1} 的不可约表示矩阵造出

S_n 的不可约表示矩阵 $D^{(\lambda)}(R)$ ，这里 R 是同时存在于

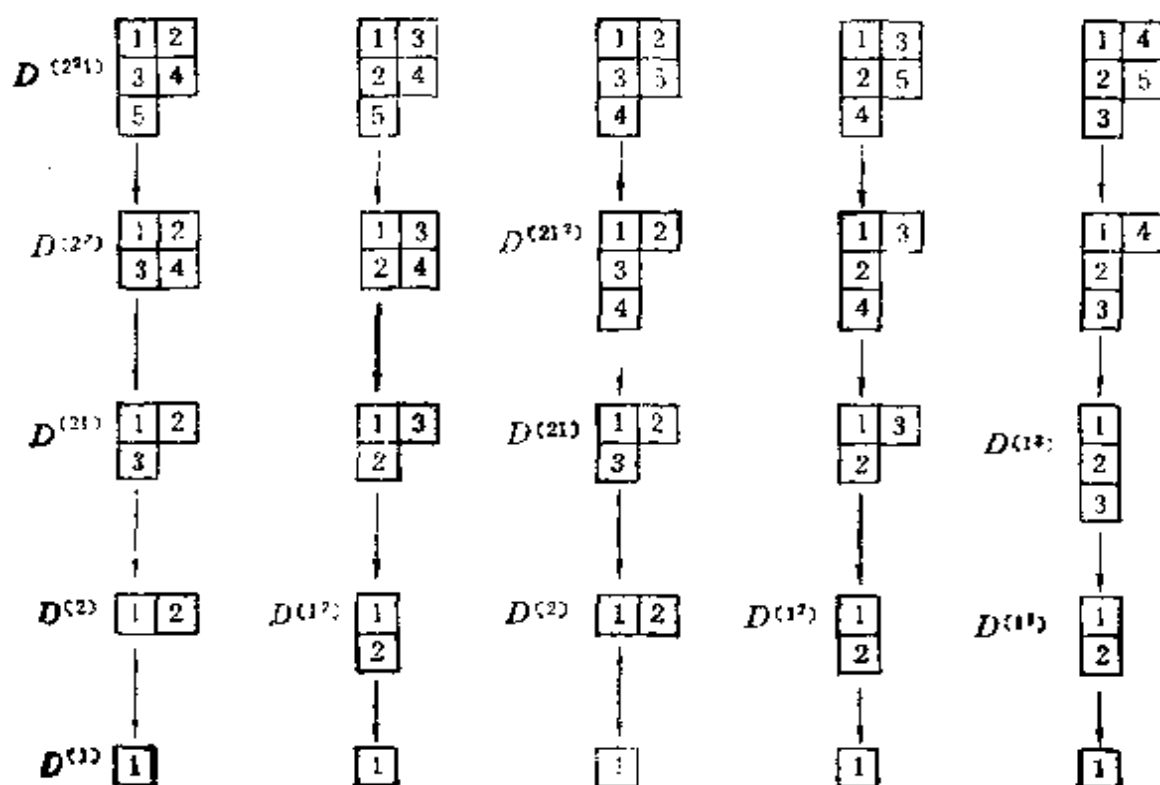
$$S_n \supset S_{n-1} \supset S_{n-2}$$

群链中的置换。

以上讨论可以继续下去，对于子群链

$$S_n \supset S_{n-1} \supset S_{n-2} \supset \cdots \supset S_{n-i}$$

中的置换。前一个群的不可约表示矩阵依次是后一个群的不可约表示矩阵的直和。可以看出，这样造出来的表示矩阵，它的基有以下特点：既是 S_n 群不可约表示的基，又是 S_{n-1} 群不可约表示的基，还是 S_{n-2} 群不可约表示的基，等等。为了标志这种基，可以使用标准 Young 表。因为从一个 Young 图可以得到的标准表的数目等于这个 Young 图对应的不可约表示的维数，也就是等于不可约表示基的数目，Young 表与不可约表示基之间可以建立一一对应关系。从 S_n 群的标准表去掉最末一个数字的方框（相当于保持最末一个数字不参与置换）仍然是一个标准表，它标志 S_{n-1} 群的一个不可约表示基；再去掉最末一个数字的方框，就得到标志 S_{n-2} 群不可约表示基的标准表，等等。例如



以上 Young 表逐步缩小的过程，反映出置换群表示逐步按子群表示分解的过程，也确定了基函数按子群链的分类。

通常把去掉方框的 Young 图的行号按顺序写出排列起来，叫做山内 (Yamanouchi) 符号，用来标志不可约表示的基。例如上例中 $D^{[21]}$ 的五个基用 Yamanouchi 符号表示，就是

$$32211, 32121, 23211, 23121, 21321$$

用山内符号标志不可约表示基有以下几个特点：(1) 从右向左读时，数字表明拼 Young 图时把方框放入各行的顺序。(2) 符号中出现某一数字的次数就表示 Young 图中该行的方框数，例如 32211 表明第一行和第二行各有两个方框，第三行有一个方框。(3) 把它的头一个数字去掉就得到下一级子群的不可约表示基的标志。因此从左向右看相同的数字越多就是越小子群的同不可约表示的基。所以，把山内符号按降码顺序排列，则当把基函数按子群链分类时，不论分到子群链的哪个阶段，同一个子群的不可约表示基都在一起。例如，(20.2-3) 式所表示的矩阵，用山内符号标志它的基函数，就是

$$\begin{array}{l} 32211 \\ 32121 \\ 23211 \\ 23121 \\ 21321 \end{array} \left[\begin{array}{c|c|c} D^{[21]}(R) & & \\ \hline & D^{[21]}(R) & \\ \hline & & D^{[1^3]}(R) \end{array} \right] \quad (20.2-5)$$

可以看出，头一个数字相同的基，表明是属于 S_4 群的一个不可约表示，头两个数字相同的基，表明是属于 S_3 群的一个不可约表示。显然， $D^{[\nu(r)]}(R)$ 的不可约表示基的山内符号一定是以 r 开头的，因为 $[\nu(r)]$ 图是从 $[\nu]$ 图的第 r 行取掉一个方框得到的。同理， $D^{[\nu(r,s)]}(R)$ 的不可约表示基的山内符号开头两个数字一定是 rs 。我们下面把 $D^{[\nu(r)]}(R)$ 和 $D^{[\nu(r,s)]}(R)$ 记为 $D_r^{[\nu]}$ 和 $D_{rs}^{[\nu]}$ ，下标说明对角矩阵块对应的基函数山内符号开头的字母。

2. 不可约正交表示的矩阵的构成

下面说明,当 S_{n-1} 的不可约正交表示矩阵已经知道时,如何造出 S_n 的不可约正交表示矩阵. 如上所述,对于同时包含有 S_n 和 S_{n-1} 中的元素, S_n 的不可约表示矩阵可以表达为 S_{n-1} 的相应元素的不可约表示矩阵之直和. 下面说明, S_n 群中那些不包含在 S_{n-1} 群中的元素的表示矩阵的求法. 为此,只要找出对换 $(n-1, n)$ 的表示矩阵 $U(n-1, n)$ 就行了,因为任意置换都可以表示成对换的连乘积,而对于 $i = 1, \dots, n-2$, 对换 (i, n) 为

$$(i, n) = (n-1, n)(i, n-1)(n-1, n) \quad (20.2-6)$$

$(i, n-1)$ 对应的表示矩阵 $U(i, n-1)$ 则假定是已经知道的,故

$$U(i, n) = U(n-1, n)U(i, n-1)U(n-1, n) \quad (20.2-7)$$

可以求得,从而任何置换的表示矩阵都可求得.

同时,在 S_n 和 S_{n-2} 群中的任意置换的矩阵 V 具有以下形式:

$$V_{rs,pq} = V_{rs,rs} \delta_{rs,pq} \quad (20.2-8)$$

这里下标表明对应基函数的山内符号的开头数字. 这个式子表明 V 是对角块矩阵. 因为对换 $(n-1, n)$ 与 S_{n-2} 群的任意置换可对易(不包含相同符号的循环),故

$$VU = UV \quad (20.2-9)$$

(20.2-9)式中的一个矩阵块是

$$(VU)_{rs,pq} = (UV)_{rs,pq} \quad (20.2-10)$$

即

$$V_{rs,rs} U_{rs,pq} = U_{rs,pq} V_{pq,pq} \quad (20.2-11)$$

其中 $V_{rs,rs}$ 和 $V_{pq,pq}$ 是 S_{n-2} 的不可约表示矩阵,只有当 $pq = rs$ 或 $pq = sr$ 时才是等价的(可选为相同的). 所以根据 Schur 引理,若 $pq \neq rs$ 或 $pq \neq sr$, 则 $U_{rs,pq} = 0$, 而当 $pq = rs$ 或 $pq = sr$ 时, U 为纯量矩阵

$$U_{rs,rs} = \sigma_{rs,rs} E_{rs,rs} \quad (20.2-12)$$

$$U_{rs,sr} = \sigma_{rs,sr} E_{rs,sr} \quad (20.2-13)$$

其中 $\sigma_{rs,rs}$ 和 $\sigma_{rs,sr}$ 为常数, $\mathbf{E}_{lm,ef}$ 是在山内符号的 lm 行 ef 列上的单位矩阵块。

我们要求 \mathbf{U} 是正交表示矩阵,即要求

$$\mathbf{U}^T \mathbf{U} = \mathbf{E} \quad (20.2-14)$$

上面已经说过,当 S_n 的 $[v]$ 表示分解为 S_{n-1} 的不可约表示时可能出现三种情况。在第一和第二两种情况下都只出现 (rs,rs) 矩阵块,故

$$\begin{aligned} \mathbf{U}_{rs,rs}^T \mathbf{U}_{rs,rs} &= \sigma_{rs,rs} \mathbf{E}_{rs,rs} \sigma_{rs,rs} \mathbf{E}_{rs,rs} \\ &= \sigma_{rs,rs}^2 \mathbf{E}_{rs,rs} = \mathbf{E}_{rs,rs} \end{aligned}$$

故

$$(\sigma_{rs,rs})^2 = 1 \quad (20.2-15)$$

在第三种情况下,存在 (rs,rs) 和 (rs,sr) 矩阵块,故

$$\begin{aligned} \mathbf{U}_{rs,rs}^T \mathbf{U}_{rs,rs} + \mathbf{U}_{rs,sr}^T \mathbf{U}_{rs,sr} \\ = (\sigma_{rs,rs})^2 \mathbf{E}_{rs,rs} + (\sigma_{rs,sr})^2 \mathbf{E}_{rs,rs} = \mathbf{E}_{rs,rs} \end{aligned}$$

故

$$(\sigma_{rs,rs})^2 + (\sigma_{rs,sr})^2 = 1 \quad (20.2-16)$$

根据类算符的性质可知[参看上册(8.5-11)式]

$$\sum_{R \in K} \mathbf{U}^{[v]}(R) = \frac{g_K \chi_K^{[v]} }{\chi_0^{[v]} } \mathbf{E} \quad (20.2-17)$$

其中 \mathbf{E} 是单位矩阵, $\chi_0^{[v]}$ 是表示 $[v]$ 的维数, g_K 和 $\chi_K^{[v]}$ 分别是 K 类元素的数目和特征标。对于 S_n 群,对换的数目为 $n(n-1)/2$, 故

$$\sum_{i < j}^n \mathbf{U}(i, j) = \frac{n(n-1)}{2} \cdot \frac{\chi}{\chi_0} \mathbf{E} = \xi \mathbf{E} \quad (20.2-18)$$

ξ 由(20.1-41)式给出。同样,对于 S_{n-1} 群的表示矩阵和 S_{n-2} 群的表示矩阵,有

$$\sum_{i < j}^{n-1} \mathbf{U}_r(i, j) = \xi_r \mathbf{E}_{r,r} \quad (20.2-19)$$

$$\sum_{i < j}^{n-2} \mathbf{U}_{rs}(i, j) = \xi_{rs} \mathbf{E}_{rs,rs} \quad (20.2-20)$$

由(20.2-18)和(20.2-19)式得

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^{n-1} U(i, n) &= \sum_{i < j}^n U(i, j) - \sum_r^{\oplus} \sum_{i < j}^{n-1} U_r(i, j) \\ &= \sum_r^{\oplus} (\xi - \xi_r) E_{r, r} \quad (20.2-21)\end{aligned}$$

类似地有

$$\sum_{i=1}^{n-2} U(i, n-1) = \sum_{r, s}^{\oplus} (\xi_r - \xi_{rs}) E_{r, rs} \quad (20.2-22)$$

$$\sum_{i=1}^{n-2} U(i, n-1) = \sum_{r'}^{\oplus} (\xi_s - \xi_{s'}) E_{s, s'} \quad (20.2-23)$$

用 $U(n-1, n)$ 乘(20.2-21)式, 得

$$\begin{aligned}& \sum_r^{\oplus} (\xi - \xi_r) E_{r, r} U(n-1, n) \\ &= \sum_{i=1}^{n-1} U(i, n) U(n-1, n) \\ &= \sum_{i=1}^{n-2} U(i, n) U(n-1, n) \\ &\quad + U(n-1, n) U(n-1, n) \\ &= \sum_{i=1}^{n-2} U(i, n) U(n-1, n) + E \quad (20.2-24)\end{aligned}$$

但是

$$\begin{aligned}& \sum_{i=1}^{n-2} U(i, n) U(n-1, n) \\ &= U(n-1, n) \left[U(n-1, n) \sum_{i=1}^{n-2} U(i, n) U(n-1, n) \right] \\ &= U(n-1, n) \sum_{i=1}^{n-2} U(n-1, n) U(i, n) U(n-1, n)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \mathbf{U}(n-1, n) \sum_{i=1}^{n-2} \mathbf{U}(i, n-1) \\
&= \mathbf{U}(n-1, n) \sum_{rs}^{\oplus} (\xi_r - \xi_{rs}) \mathbf{E}_{rs,rs} \quad (20.2-25)
\end{aligned}$$

由此得

$$\begin{aligned}
&\sum_r^{\oplus} (\xi - \xi_r) \mathbf{E}_{r,r} \mathbf{U}(n-1, n) \\
&= \mathbf{U}(n-1, n) \sum_{rs}^{\oplus} (\xi_r - \xi_{rs}) \mathbf{E}_{rs,rs} = \mathbf{E} \quad (20.2-26)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\sum_r^{\oplus} (\xi - \xi_r) \mathbf{E}_{r,r} \mathbf{U}(n-1, n) \\
&= \mathbf{U}(n-1, n) \sum_{rs}^{\oplus} (\xi_r - \xi_{rs}) \mathbf{E}_{rs,rs} = \mathbf{E} \quad (20.2-27)
\end{aligned}$$

考察以上方程的 rs, pq 矩阵块, 得

$$\begin{aligned}
&(\xi - \xi_r) \mathbf{U}_{rs,rs}(n-1, n) \\
&= \mathbf{U}_{rs,rs}(n-1, n) (\xi_r - \xi_{rs}) = \mathbf{E}_{rs,rs} \\
&\quad (pq = rs) \quad (20.2-28)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&(\xi - \xi_r) \mathbf{U}_{rs,rs}(n-1, n) \\
&= \mathbf{U}_{rs,rs}(n-1, n) (\xi_r - \xi_{rs}) = 0 \\
&\quad (pq = sr) \quad (20.2-29)
\end{aligned}$$

$$\mathbf{U}_{rs,pq} = 0 \quad (pq \neq rs \text{ 或 } sr) \quad (20.2-30)$$

将(20.2-28)式代入(20.2-12)式, 得

$$\sigma_{rs,rs} = 1/(\xi - 2\xi_r + \xi_{rs}) \quad (20.2-31)$$

将(20.2-29)式代入(20.2-13)式, 得

$$\sigma_{rs,rs} = 0 \quad \text{除非 } \xi - \xi_r - \xi_r + \xi_{rs} = 0 \quad (20.2-32)$$

把 ξ 的值[(20.1-41)式]代入, 注意到 $[\nu_r]$ 的第 r 行比 $[\nu]$ 的第 r 行少 1, 得

$$\begin{aligned}
\xi - \xi_r &= \frac{1}{2} [\nu_r(\nu_r + 1) - (\nu_r - 1)\nu_r] - [r\nu_r - r(\nu_r - 1)] \\
&= \nu_r - r \quad (20.2-33)
\end{aligned}$$

对于第一种情况, $s = r$, $[v_{(r,r)}]$ 比 $[v]$ 的 r 行少 2, 故

$$\xi_r - \xi_{rr} = v_r - 1 - r \quad (20.2-34)$$

代入(20.2-31)式, 得

$$\sigma_{rr,rr} = 1 \quad (20.2-35)$$

对于第二种情况, $s = r - 1$, $v_{r-1} = v_r$, 故得

$$\sigma_{rs,rs} = -1 \quad (20.2-36)$$

对于第三种情况, $[v_{(r,s)}]$ 的 s 行比 $[v_{(r)}]$ 的 s 行少 1, 故

$$\xi_r - \xi_{rs} = v_r - s \quad (20.2-37)$$

$$\sigma_{rs,rs} = \frac{1}{v_r - v_s + s - r} = \frac{1}{\tau_{rs,rs}} = -\sigma_{rs,rs} \quad (20.2-38)$$

由(20.2-16)式得

$$\sigma_{rs,rs} = \pm \sqrt{1 - \sigma_{rs,rs}^2} = \pm \sqrt{1 - \left(\frac{1}{\tau_{rs,rs}}\right)^2} \quad (20.2-39)$$

$\sigma_{rs,rs}$ 是实数, 因为 $|\sigma_{rs,rs}| < 1$. 正负号的选择是任意的. 这里选取正号. $\tau_{rs,rs} = v_r - v_s + s - r$, 叫做从 r 到 s 的轴距, 有简单的几何意义: 它是在 Young 图中, 从 r 方框出发, 先水平后垂直到达 s 方框所需要走的步数的代数和, 规定向左、向下走是正的, 向右向上走是负的.

根据上面的讨论, 可以得到 $U(n-1, n)$ 矩阵的构成规则如下: 对于第一种情况, 只有对角块, $U_{rr,rr} = E_{rr,rr}$. 对于第二种情况, 也只有对角块, $U_{rr,rs} = -E_{rr,rs}$ ($s = r - 1$). 对于第三种情况, 在对角块上是

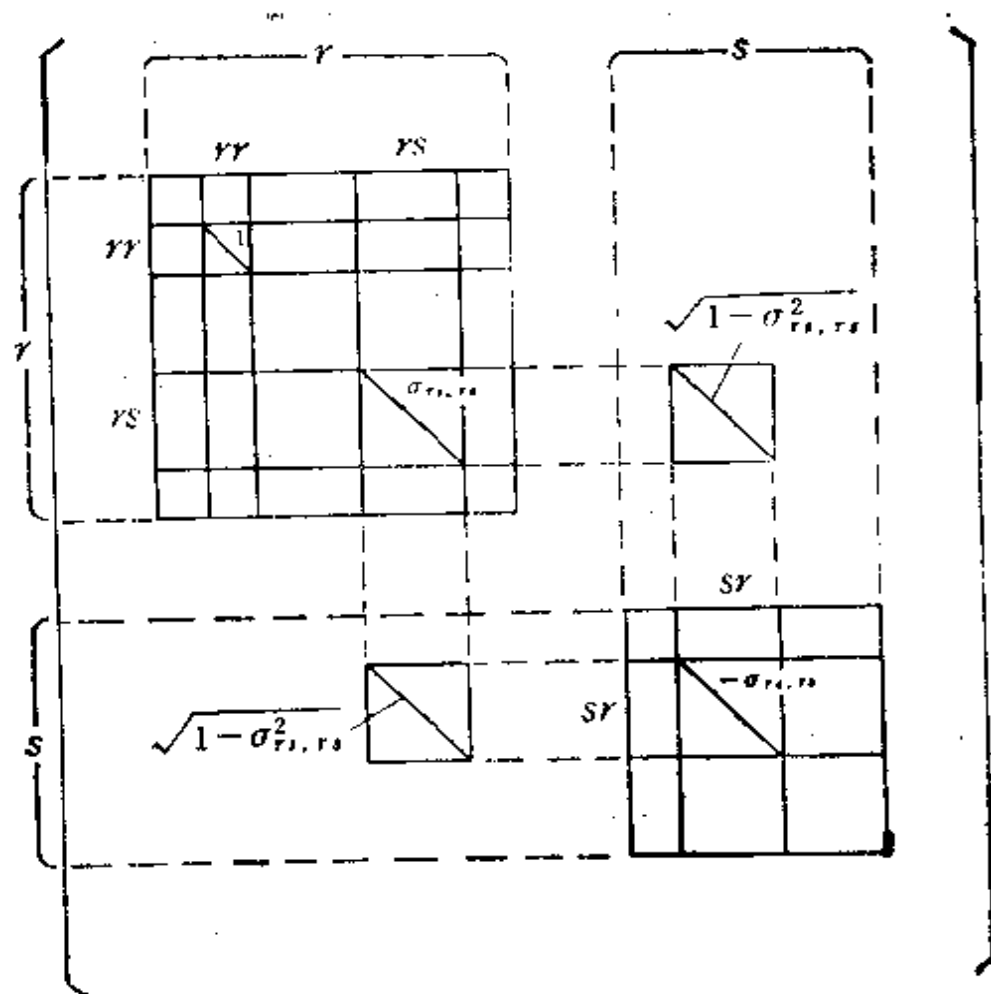
$$U_{rr,rs} = \frac{1}{\tau_{rs,rs}} E_{rs,rs}, \quad U_{rs,rs} = -U_{rr,rs}$$

此外还存在非零的非对角矩阵块

$$U_{rs,rs} = \sigma_{rs,rs} E_{rs,rs} = \sqrt{1 - \sigma_{rs,rs}^2} E_{rs,rs} = \sqrt{1 - \left(\frac{1}{\tau_{rs,rs}}\right)^2} E_{rs,rs}$$

其中 $\tau_{rs,rs} = v_r - v_s + s - r$. 注意到 U 是正交矩阵, $UU^T = E$; 而因为是对换, $U^t = E$. 故 $U = U^t$, 即 U 是对称矩阵, $\sigma_{rs,rs} =$

$\sigma_{rs,rs}$. 下面的图表明 $\mathbf{U}(n-1, n)$ 的结构.



用山内符号标志基函数 Φ , 以上结果可表达为:

$$(1) (n-1, n) \Phi(r, r, r_{n-2}, \dots, 1) = \Phi(r, r, r_{n-2}, \dots, 1)$$

$$(2) (n-1, n) \Phi(r, r-1, r_{n-2}, \dots, 1)$$

$$= -\Phi(r, r-1, r_{n-2}, \dots, 1)$$

$$(3) (n-1, n) \Phi(r, s, r_{n-2}, \dots, 1)$$

$$= \sigma_{rs,rs} \Phi(r, s, r_{n-2}, \dots, 1)$$

$$+ \sqrt{1 - \sigma_{rs,rs}^2} \Phi(s, r, r_{n-2}, \dots, 1) \quad (20.2-40)$$

$$\sigma_{rs,rs} = 1/\tau_{rs,rs}.$$

下面举 S_3 的 $\mathbf{D}^{[21]}((45))$ 为例. 上面已经给出它的五个基函数的山内符号为 32211, 32121, 23211, 23121, 21321. 按 (20.2-38) 式得 $\tau_{32,32} = 1 - 2 + 2 - 3 = -2$, $\tau_{23,23} = 2 - 1 +$

$$3 - 2 = 2,$$

$$r_{21,21} = -1, \sqrt{1 - \left(\frac{1}{r_{32,32}}\right)^2} = \frac{\sqrt{3}}{2},$$

由此得

$$\mathbf{D}^{[21]}((45)) = \begin{array}{c} \begin{array}{ccccc} & 32211 & 32121 & 23211 & 23121 & 21321 \end{array} \\ \begin{array}{c} 32211 \\ 32121 \\ 23211 \\ 23121 \\ 21321 \end{array} \left[\begin{array}{ccccc} -\frac{1}{2} & 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & 0 & 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{3}/2 & 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \end{array} \right] \end{array}$$

又如, S_5 的 $\mathbf{D}^{[31]}((45))$, 作出标准 Young 表后即可知五个基函数的山内符号为 22111, 21211, 21121, 12211, 12121. 容易算

出, $r_{22,22} = 1$, $r_{21,21} = -2 = -r_{12,12}$, $\sqrt{1 - \frac{1}{r_{21,21}^2}} = \frac{\sqrt{3}}{2}$, 故得

$$\mathbf{D}^{[31]}((45)) = \begin{array}{c} \begin{array}{ccccc} & 22111 & 21211 & 21121 & 12211 & 12121 \end{array} \\ \begin{array}{c} 22111 \\ 21211 \\ 21121 \\ 12211 \\ 12121 \end{array} \left[\begin{array}{ccccc} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & 0 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & \sqrt{3}/2 \\ \sqrt{3}/2 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & 0 \\ 0 & \sqrt{3}/2 & 0 & 0 & \frac{1}{2} \end{array} \right] \end{array}$$

对偶表示中对应于相邻字母对换的矩阵有以下关系: 若 $[\nu]$ 和 $[\bar{\nu}]$ 为对偶表示, 把对偶表示的基适当排列, 使得 $[\nu]$ 的标准表转置后就是 $[\bar{\nu}]$ 的标准表(这时 $[\bar{\nu}]$ 的标准表就是按山内符号从

小到大排列了), 则 $D^{[2]}((n-1, n))$ 与 $D^{[2]}((n-1, n))$ 的对角元只是符号相反, 非对角元的符号相同. 这从矩阵元的计算规则就可以知道, 因为两个对偶 Young 图的相应两个方框的轴距绝对值相等, 符号相反. 非对角元规定都取正号, 所以相同. 把 $D^{[32]}$ 作为 $D^{[221]}$ 的对偶表示, 将它的山内符号标志的基按上述规则重新排列, 则 $D^{[221]}((45)) = D^{[32]}((45))$ 成为

$$D^{[32]}((45)) = \begin{array}{c} \begin{array}{ccccc} & 12121 & 12211 & 21121 & 21211 & 22111 \\ \begin{array}{c} 12121 \\ 12211 \\ 21121 \\ 21211 \\ 22111 \end{array} & \left[\begin{array}{cc|cc|c} \frac{1}{2} & 0 & \sqrt{3}/2 & 0 & \\ 0 & \frac{1}{2} & 0 & \sqrt{3}/2 & \\ \hline \sqrt{3}/2 & 0 & -\frac{1}{2} & 0 & \\ 0 & \sqrt{3}/2 & 0 & -\frac{1}{2} & \\ \hline & & 0 & & 1 \end{array} \right] \end{array} \end{array}$$

将它和 $D^{[221]}$ 的表示矩阵比较就可证实上述结果.

以上我们是造出了 $(n-1, n)$ 的表示矩阵 $D^{[2]}((n-1, n))$. 矩阵 $D^{[2]}((i, n))(i \neq n-1)$ 可通过乘法关系

$$(i, n) = (n, n-1)(i, n-1)(n-1, n)$$

从 S_{n-1} 群的表示矩阵求得, 从而可以求得 S_n 的 $[2]$ 表示的所有矩阵. 这样, 我们可以从 S_1 开始, 逐步造出 S_2, S_3, \dots, S_n 的所有表示矩阵. 下面举一个系统的例子, 以便使读者对这个过程有具体的印象.

我们知道 S_2 的特征标表为

S_2	(1 ²)	(2)
[2]	1	1
[1 ²]	1	-1

对于 S_3 , Young 表与对应的山内符号如下:

Young 表:

1	2	3
---	---	---

1	2
3	

1	3
2	

1
2
3

山内符号:

111

211

121

321

[3]和[1³]表示已经知道, 只要求[21]的表示矩阵. 对换(12)在 $S_3 \supset S_2$ 群链中, 故表示矩阵是 S_2 中对换(12)的表示矩阵之直和

$$D^{[21]}((12)) = \begin{matrix} 211 \\ 121 \end{matrix} \begin{bmatrix} D^{[21]}(12) & 0 \\ 0 & D^{[11]}(12) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

对换 [23] 不包含在 S_2 中. 按上述规则可算得 $\tau_{21,21} = -2$, $\tau_{12,12} = 2$, 故得

$$D^{[21]}((23)) = \begin{matrix} 211 \\ 121 \end{matrix} \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

于是, 由 (13) = (23)(12)(23) 得

$$\begin{aligned} D^{[21]}((13)) &= \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \end{aligned}$$

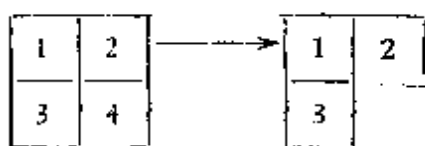
由(123) = (13)(12)和(132) = (12)(13)得

$$D^{[21]}((123)) = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{D}^{[21]}((132)) = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

对于 S_4 , 有五类: $(1')$, (13) , (2^2) , (1^22) , (4) ; 有五个不可约表示 $[4]$, $[31]$, $[2^2]$, $[21^2]$, $[1^4]$, 表示 $[4]$ 和 $[1^4]$ 已经知道了. 考虑 $[2^2]$, Young 表 and 山内符号为

Young 表:



山内符号:

2211

211

2121

121

S_4 中的对换有 (12) , (13) , (23) , (14) , (24) , (34) 六个, 其中 (12) , (13) , (23) 包含在 S_3 中, 而且从 S_4 到 S_3 , $[2^2]$ 表示变为 $[21]$ 表示, 不分支, 所以这三个对换在 S_4 中的表示矩阵和在 S_3 中的一样

$$\mathbf{D}^{[2^2]}((12)) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{D}^{[2^2]}((13)) = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{D}^{[2^2]}((23)) = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

对换 (34) 不包含在 S_3 中, 山内符号 2211 对应于第一种情况, 2121 对应于第二种情况, 故有

$$\mathbf{D}^{[2^2]}((34)) = \begin{array}{c} 2211 \\ 2121 \end{array} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

这样, 我们就可得出

$$D^{[2^2]}((14)) = D^{[2^2]}((34))D^{[2^2]}((13))D^{[2^2]}((34))$$

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

$$D^{[2^2]}((24)) = D^{[2^2]}((34))D^{[2^2]}((23))D^{[2^2]}((34))$$

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

其它元素的表示矩阵都可由上面六个矩阵的乘积得出。再考虑 $[31]$ 表示, Young 表 and 山内符号为

Young 表:

1	2	3
4		

 \longrightarrow

1	2	3
---	---	---

山内符号: 2111 111

Young 表:

1	2	4
3		

 \longrightarrow

1	2
3	

山内符号: 1211 211

Young 表:

1	3	4
2		

 \longrightarrow

1	3
2	

山内符号: 1121 121

对换 $(12), (13), (23)$ 包含在 S_3 中, 故表示矩阵为相应对换在 S_3 中的表示矩阵之直和

$$D^{[31]}((12)) = \begin{matrix} 2111 \\ 1211 \\ 1121 \end{matrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$D^{[31]}((13)) = \begin{matrix} 2111 \\ 1211 \\ 1121 \end{matrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

$$D^{[31]}((23)) = \begin{matrix} 2111 \\ 1211 \\ 1121 \end{matrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 & \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix}$$

对换(34)不包含在 S_3 中, 山内符号 1121 对应于第一种情况, 而 $\tau_{21,21} = -3 = -\tau_{12,12}$, 故得

$$D^{[31]}((34)) = \begin{matrix} 2111 \\ 1211 \\ 1121 \end{matrix} \begin{bmatrix} -\frac{1}{3} & \frac{\sqrt{8}}{3} & 0 \\ \frac{\sqrt{8}}{3} & \frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$D^{[31]}((14)) = D^{[31]}((34))D^{[31]}((13))D^{[31]}((34))$$

$$D^{[31]}((24)) = D^{[31]}((34))D^{[31]}((23))D^{[31]}((34))$$

其它置换的表示矩阵可由对换的表示矩阵之乘积得出, $[21^4]$ 表示的矩阵可类似地求出。

下面我们只是把山内符号标志的基函数当作一种符号抽象地使用, 没有涉及它的具体形式。有了不可约表示矩阵, 就可以用投影算符

$$\hat{P}_{(Y)}^{[\nu]} = \frac{n_\nu}{n!} \sum_{R \in S_n} D_{(Y)(Y)}^{[\nu]}(R) \hat{R} \quad (20.2-41)$$

造出表示 $[\nu]$ 的对应于山内符号 (Y) 的基函数, 式中 n_ν 是表示 $[\nu]$ 的维数(参看上册, § 8.2-7)。把投影算符 $\hat{P}_{(Y)}^{[\nu]}$ 作用在某种有置换变量的函数 $\phi(1, \dots, n)$ (例如单粒子态乘积函数, 置换变

量是粒子的坐标)上,得到

$$\begin{aligned}\psi_{(Y)}(1, \cdots, n) &= \hat{P}_{(Y)}^{(Y)} \phi(1, \cdots, n) \\ &= \frac{n!}{n!} \sum_{R \in S_n} D_{(Y)(Y)}^{(Y)} \hat{R} \phi(1, \cdots, n)\end{aligned}\quad (20.2-42)$$

就是要求的结果。实际上,在多电子理论中,就可以用这种办法造出具有指定置换对称性的波函数。

§ 20.3 自然表示

1. 群代数

利用群代数研究群的表示是一种普遍的方法,我们先对它作简要的介绍。我们在就一组元素的集合定义一个群的时候只定义了乘法运算,没有定义元素的加法和乘以数的运算(注意:在实数加法群中元素相加是群的乘法运算)。现在我们来考察在群元素的集合中引入加法和乘以数的运算的必要性及其效果。

设有任意函数 ϕ , 它在与群元素 R 对应的算符 \hat{R} 的作用下变成函数 $\hat{R}\phi$ 。这些函数的线性组合还是一个函数

$$\phi = \sum_R x_R \hat{R}\phi = \left(\sum_R x_R \hat{R} \right) \phi = \hat{x}\phi \quad (20.3-1)$$

ϕ 也可以看成是由算符 \hat{R} 的线性组合 \hat{x} 作用在函数 ϕ 上得到的, 这就是算符乘以数和相加的含义。函数 $\hat{x}\phi$ 在群元素 S 的算符 \hat{S} 作用下变为

$$\begin{aligned}\hat{S}\hat{x}\phi &= \hat{S} \sum_R x_R \hat{R}\phi = \sum_R x_R \hat{S}\hat{R}\phi \\ &= \sum_{S^{-1}R} x_{S^{-1}R} \hat{R}\phi = \sum_R x'_R \hat{R}\phi\end{aligned}\quad (20.3-2)$$

故

$$\hat{S}x_R = x'_R = x_{S^{-1}R} \quad (20.3-3)$$

我们可以把 $\hat{R}\phi$ 作为函数空间中的一个基矢, $\{\hat{R}\phi\}$ 集合张成一个线性空间, 则(20.3-1)式中的 $\hat{x}\phi$ 就是这个空间中的一个矢量, 其坐标为 $[x_R]$, 而 (20.3-2) 式代表这个空间中矢量的一种线性变换, (20.3-3) 式表明进行这种变换时矢量坐标的变换关系。

(20.3-2)式中的 S 自然可以推广到算符的线性组合

$$\hat{s} = \sum_S \alpha_S \hat{S},$$

(20.3-2)式变为

$$\begin{aligned} \hat{s}\hat{x}\phi &= \sum_S \alpha_S \hat{S}\hat{x}\phi = \sum_{S,R} \alpha_S x_R \hat{S}\hat{R}\phi \\ &= \sum_{S,R} \alpha_S x_S^{-1} \hat{R}\phi = \sum_R x'_R \hat{R}\phi = \hat{x}'\phi \end{aligned} \quad (20.3-4)$$

$$\hat{s}x_R = x'_R = \sum_S \alpha_S x_S^{-1} R \quad (20.3-5)$$

但 ϕ 是任意函数，可以从方程两边去掉。再用群元素代替相应的算符，则以上方程变为

$$s = \sum_S \alpha_S S, \quad x = \sum_R x_R R \quad (20.3-6)$$

$$\begin{aligned} sx &= \sum_{S,R} \alpha_S x_R SR = \sum_{S,R} \alpha_S x_S^{-1} R \\ &= \sum_R x'_R R = x' \end{aligned} \quad (20.3-7)$$

$$x'_R = \sum_S \alpha_S x_S^{-1} R = \sum_T \alpha_{RT}^{-1} x_T \quad (20.3-8)$$

(20.3-6) 式中的 s 和 x 可以解释为以群元素 R 为基矢张成的线性空间中的矢量，(20.3-7) 式代表在这一空间中的一种线性变换，(20.3-8)式表明在这种变换中坐标的变换关系。另一方面，(20.3-7)式又代表这个空间中两个矢量的乘积，它表明这种乘法是封闭的，因为乘积 x' 也在这个空间中，(20.3-8)式给出这个乘积矢量的坐标。所以这又是一种特别的线性空间。具有这种性质的线性空间是与“代数”的概念相联系的。

一个线性矢量空间，若对于其中定义的乘法运算是封闭的，就构成一个代数；矢量就是代数的元素，线性空间的维数就是代数的维数。所以一个代数中定义有三种运算，即元素的加法、乘法和乘以数。代数 A 中的加法运算具有以下性质：

(a) 有零元素, $0 \in A$

(b) 对于每个元素, $s \in A$ 有一个加法逆元素 $-s \in A$,
 $s + (-s) = 0$

(c) A 对于加法构成 Abel 群, 因为满足 Abel 群的条件: 对于 $s, t, u \in A$,

$s + t \in A$ (封闭性)

$s + 0 = 0 + s = s$ (有单位元素)

$s + (-s) = 0$ (有逆元素) (20.2-9)

$s + (t + u) = (s + t) + u$ (服从结合律)

$s + t = t + s$ (可对易性)

代数 A 中乘以数的运算, 具有以下性质:

(a) 有封闭性: 若 $s \in A$, 对于任意数 $\alpha \in K$ (K 是定义线性空间的数域), $\alpha s \in A$.

(b) 服从结合律 $(\alpha\beta)s = \alpha(\beta s)$ $\alpha, \beta \in K$

(c) 服从分配律 $(\alpha + \beta)s = \alpha s + \beta s$ (20.3-10)

(d) 具有单位元素 1, $1s = s1 = s$

实际上, 代数这两方面的性质就是线性矢量空间的性质。代数 A 中两个元素相乘的运算具有以下性质:

(a) 封闭性: 若 $s \in A$, $t \in A$, 则 $st \in A$

(b) 服从分配律: $s(t + u) = st + su$ (20.3-11)

$(s + t)u = su + tu$

(c) 有乘法的单位元素 1, $1s = s1 = s$

(d) 如果两个元素的乘法服从结合律, $s(tu) = (st)u$, 则称为结合代数。否则称为非结合代数。两个元素相乘一般是不可对易的。由于不是每个元素都有逆元素, 代数 A 对于其中定义的乘法运算不构成群。

由上面的讨论可以知道, 以群元素的线性组合为矢量, 它的完全集合构成线性空间; 若通过群元素的乘法来定义两个矢量的乘法运算, 则它具有代数的性质, 称为群代数。群代数的元素是群元素的线性组合

$$x = \sum_R x_R R, \quad y = \sum_S y_S S \quad (20.3-12)$$

两个元素的加法定义为

$$z = x + y = \sum_R (x_R + y_R) R = \sum_R z_R R \quad (20.3-13)$$

$$z_R = x_R + y_R$$

代数元素的乘法通过群元素的乘法定义

$$\begin{aligned} z = xy &= \left(\sum_R x_R R \right) \left(\sum_S y_S S \right) \\ &= \sum_{R,S} x_R y_S RS \\ &= \sum_{R,S} x_S y_{S^{-1}R} R = \sum_{R,S} x_{RS^{-1}} y_S R \\ &= \sum_R z_R R \end{aligned} \quad (20.3-14)$$

$$z_R = \sum_S x_S y_{S^{-1}R} = \sum_S x_{RS^{-1}} y_S$$

群代数的乘法运算服从结合律,所以是结合代数。如果坐标 x_R 的值限于取实数,就是实数域上的一个群代数。若 x_R 可取任意复数值,就得到复数域上的一个群代数。

与群代数密切相关的还有矩阵代数, $n \times n$ 方阵的完全集合张成一个 n^2 维矩阵代数,因为其中定义有封闭的加法、乘法和乘以数的运算。若选取 n^2 个线性独立的 $n \times n$ 方阵 \mathbf{e}_{ik} 为基(这种方阵只有第 i 行第 k 列交叉处的矩阵元为 1, 其余元素全为零), 任何 $n \times n$ 方阵 \mathbf{M} 都可以表示为

$$\mathbf{M} = [\alpha_{ik}] = \sum_{ik} \alpha_{ik} \mathbf{e}_{ik} \quad (20.3-15)$$

按矩阵的乘法规则,有

$$\mathbf{e}_{ij} \mathbf{e}_{ik} = \mathbf{e}_{ik} \quad (20.3-16)$$

$$\mathbf{e}_{ij} \mathbf{e}_{lk} = 0 \quad (j \neq l)$$

$$\mathbf{e}_{ii} \mathbf{M} \mathbf{e}_{kk} = \alpha_{ik} \mathbf{e}_{ik} \quad (20.3-17)$$

任何一个代数, 如果有 n^2 个线性独立的基, 并且基的乘法满足

(20.3-16)式,就与由 n 阶矩阵的完全集合构成的代数同构(即两者的元素和元素的乘法具有一一对应关系)。

(2) 群代数的表示. 设对应于群代数 $A(G)$ 的元素 $\{a, b, \dots\}$ 有矩阵的集合 $D\{D(a), D(b), \dots\}$, 满足以下关系

$$\begin{aligned} D(\lambda a + \mu b) &= \lambda D(a) + \mu D(b) \\ D(ab) &= D(a)D(b) \end{aligned} \quad (20.3-18)$$

($D(a), D(b)$ 等不一定不相同), 并且群的单位元素对应于单位矩阵, 则集合 $D\{D(a), D(b), \dots\}$ 构成群代数 $A(G)$ 的一个矩阵表示。显然集合 D 是一个矩阵代数, 其维数最多等于群 G 的阶。群代数 $A(G)$ 的每个表示包含有群 G 的一个表示, 因为群元素是群代数中的一个元素, 即当 a, b 等限定为群元素时, 群代数的表示就是群的表示了。反之, 群 G 的每个表示都给出群代数的一个表示, 因为若

$$a = \sum_s \alpha_s S$$

则

$$D(a) = \sum_s \alpha_s D(S)$$

显然, 群和群代数的表示的约化性质和等价关系相同, 因此可以通过研究群代数的表示得出群的表示。

为了得出群代数的矩阵表示, 需要选定一组基函数。一种特殊的选择是取群元素为基, (20.3-8) 式给出由这组基得到的表示矩阵。这种表示称为正规表示, 包含有群的一个正规表示。这种表示是可约的。为了得到不可约表示, 需要找出群代数的不变子代数。

(3) 理想子代数。代数 $A(G)$ 中的一个线性子空间, 如果对于代数 $A(G)$ 的乘法是封闭的, 就是 $A(G)$ 的一个子代数。如果对于代数 $A(G)$ 中的任意元素 s 与子代数 $B(G)$ 中的任意元素 u , 乘积 su 都在 $B(G)$ 中, 就说 $B(G)$ 是一个左理想子代数, 简称左理想。如上所述, 代数中的矢量乘积可以看作一种线性变换,

代数同时起算符集合与表示空间的作用，左边的因子作为算符，右边的因子是被变换的矢量。因此一个左理想也就是代数 $A \equiv A(G)$ 中的一个对于 A 中的任意算符（元素）的作用不变的子空间。如果一个左理想除本身及零空间外不包含其它左理想，就称为最小左理想，一个最小左理想就是一个最小的不变子空间，荷载一个不可约表示。在最小左理想中选择一组基矢，则群代数的任意元素对它们作用得到的矢量都可以表示为这组基矢的线性组合，从而给出表示矩阵。显然，不可约表示只确定到等价关系，因为基矢的选择有任意性。

我们用类似方式定义右理想（最小右理想），若 $R \subset A, x \in R, a \in A$ ，则 $xa \in R$ 。双侧理想 T 的定义是，若 $T \subset A, x \in T, a, b \in A$ ，则 $ax \in T, xb \in T$ 。若双侧理想 T 除其本身和零以外不包含其它双侧理想，就说是简单双侧理想。如果 A 的两个左理想 L 和 L' 的元素 $x \in L$ 和 $x' \in L'$ 对于任意元素的左乘有一一对应关系，也就是说，若 $x \leftrightarrow x'$ ，则 $(ax)' \leftrightarrow ax'$ ，就说 L 和 L' 作为表示空间是等价的。显然，若通过右乘一个元素能从一个左理想产生另一个左理想，则这两个左理想是等价的。因为，若 $xb = x'$ ，则 $(ax)b = a(xb) = ax'$ 。由于简单双侧理想对于右乘是不变的，所以，如果它包含有几个最小左理想，则由这些左理想给出的不可约表示是等价的。

设 L_1 是 A 的一个左理想，即 $sL_1 = L_1, s \in A$ ，则 A 必可分解为 L_1 与另一个左理想 L_2 的直和

$$A = L_1 \oplus L_2 \quad (20.3-19)$$

因为 L_1 是正规表示的一个不变子空间，而正规表示是可分解的，其表示空间可以分解为不变子空间的直和。由此可知一个代数可以分解为若干个简单双侧理想的直和，也可以分解为若干个最小左理想的直和，每个双侧理想可能包含几个左理想。显然，只要完成这种分解，有限群的正规表示可以分解为哪些不等价不可约表示以及求出这些不可约表示的表示矩阵的问题就解决了。

(4) 代数按左理想的分解及其不可约表示，下面来讨论怎样

把代数分解为左理想的问题。设代数 A 分解为左理想 L_1 与 L_2 的直和

$$A = L_1 \oplus L_2$$

则 A 中任意元素 s 可唯一地分解为左理想中元素 s_1 与 s_2 之和

$$s = s_1 + s_2 \quad s_1 \in L_1, s_2 \in L_2 \quad (20.3-20)$$

群 G 的单位元素 e 也是代数 A 的一个元素, 故同样可以分解

$$e = e_1 + e_2 \quad e_1 \in L_1, e_2 \in L_2 \quad (20.3-21)$$

因为 $es = se = s$, 故

$$se_1 + se_2 = s_1 + s_2 \quad se_1 \in L_1, se_2 \in L_2$$

因为分解是唯一的, 故

$$se_1 = s_1 \quad se_2 = s_2 \quad (20.3-22)$$

若 $s \in L_1$, 即 $s = s_1$, 则 $s_1 e_1 = s_1$, $s_1 e_2 = s_2 = 0$. 特别是, 由 $s_1 = e_1$ 得

$$e_1 e_1 = e_1 \quad e_1 e_2 = 0 \quad (20.3-23)$$

同样可以得到

$$e_2 e_2 = e_2 \quad e_2 e_1 = 0 \quad (20.3-24)$$

因此, 我们可以把群的单位元素 e 分解为 L_1 和 L_2 中的元素 e_1 和 e_2 , 它们是幂等的 (即 $e_i^2 = e_i$), 互斥的 ($e_i e_j = 0, i \neq j$), 它把 A 中任意元素在 L_i 中的成分投影出来并把非 L_i 中的元素排除掉. 故若用 A 的全部元素左乘 e_i 就得到左理想 L_i , 即 $Ae_i = L_i$. 因此我们把 e_i 称为左理想子代数 L_i 的生成元. 以上讨论容易推广到最小左理想, 得到以下定理: 若代数 A 可分解为最小左理想的直和 $A = L_1 \oplus L_2 \oplus \cdots \oplus L_k$, 则存在一组相应的生成元

$$e_1, e_2, \dots, e_k$$

使得

$$e_1 + e_2 + \cdots + e_k = e \quad e_i e_j = e_i \delta_{ij} \quad (20.3-25)$$

$$Ae_i = L_i \quad L_i e_j = L_i \delta_{ij} \quad (20.3-26)$$

最小左理想的生成元称为本原等幂的. 关于本原等幂生成元有以下定理: 若 e_i 是本原等幂的, 则对于任意元素 $x \in A$,

$$e_i x e_i = \xi_i e_i \quad (20.3-27)$$

反之,若 e_i 是等幂生成元,并且对于所有 x , $e_i x e_i = \xi_i e_i$, 则 e_i 是本原等幂的(证明见参考文献[2]第三章).

设简单双侧理想 A' 是 f 个等价的左理想 L_i 的直和

$$A' = L_1 \oplus L_2 \oplus \cdots \oplus L_f \quad (20.3-28)$$

生成元分别为 e 和 e_1, e_2, \dots, e_f , 而

$$\begin{aligned} e &= e_1 + e_2 + \cdots + e_f \\ e_h e_k &= e_h \delta_{hk} \end{aligned} \quad (20.3-29)$$

则对于任意一个 $x \in A'$, 由 $x = xe = ex = exe$ 得

$$x = \sum_{i,k} e_i x e_k = \sum_{i,k} x_{ik} \quad (20.3-30)$$

其中 $x_{ik} = e_i x e_k$ 叫做 A' 的 (i, k) 种元素, 亦即 A' 中任意元素被分解为各 (i, k) 种元素之和. 这种分解是唯一的, 因为

$$e_j x_{ik} e_l = \delta_{ij} \delta_{kl} x_{ik}, \text{ 即 } x_{ik}$$

不能由一种变为另一种. 反过来看, 如果把各 (i, k) 种元素 y_{ik}

加起来, 得到 $y = \sum_{ik} y_{ik}$. 若将 y 分解, 还得到各种中的元素 y_{ik} .

若把 $\{y_{ik}\}$ 排成矩阵的形式, 则 A' 中每个元素与这样的矩阵之间有一一对应关系; 而且, 两个元素之和(或乘以数)对应于两个矩阵之和(或乘以数), 两个元素之积对应于两个矩阵之积, 即

$$\begin{aligned} e_i x y e_k &= e_i \left(\sum_{jh} e_j x e_h \right) \left(\sum_{lm} e_l y e_m \right) e_k \\ &= \sum_h x_{ih} y_{hk} \end{aligned} \quad (20.3-31)$$

在 (i, k) 类中的元素 x_{ik} 具有把 A' 中的左理想 L_i 映射到另一个左理想 L_k 的作用, $L_i x_{ik} = L_k$. 我们在 (i, k) 类中选出元素 e_{ik} , 使它具有性质

$$e_{ik} e_{kj} = e_{ij} \quad (i, j = 1, \dots, f) \quad (20.3-32)$$

亦即先把 L_i 映射到 L_k , 再映射到 L_j 等价于直接从 L_i 映射到 L_j , 于是, 有 $e_{ik} e_{ki} = e_{ii}$, 但 $L_i e_{ii} = L_i = L_i e_i$, 故 $e_i = e_{ii}$. 若 $k \neq h$, 则

$$e_{ik}e_{hj} = e_{ik}(e_{kh}e_{hh})e_{hj} = e_{ik}(e_{kh}e_h)e_{hj} = 0 \quad (20.3-33)$$

因为, 根据(20.3-27)式, $e_i x e_i = \xi_i e_i$, 即

$$e_{ii} x e_{ii} = x_{ii} = \xi_i e_{ii}$$

故

$$\begin{aligned} x_{ik} &= e_{ii} x_{ik} e_{kk} \\ &= e_{ii} e_{ii} x_{ik} e_{kk} e_{kk} = e_{ii} \xi_{ik} e_{ii} e_{kk} = \xi_{ik} e_{ik} \end{aligned} \quad (20.3-34)$$

因为 $e_{ii} x_{ik} e_{kk}$ 是 (i, i) 类元素, 可表示为常数乘以 e_{ii} . 由此可得

$$\begin{aligned} x &= \sum_{i,k} e_i x e_k = \sum_{i,k} x_{ik} = \sum_{i,k} \xi_{ik} e_{ik} \\ x + y &= \sum_{i,k} (x_{ik} + y_{ik}) = \sum_{i,k} (\xi_{ik} + \eta_{ik}) e_{ik} \\ xy &= \sum_{i,k} \left(\sum_j x_{ij} y_{jk} \right) = \sum_{i,k} \left(\sum_j \xi_{ij} \eta_{jk} e_{ij} e_{jk} \right) \\ &= \sum_{i,k} \left(\sum_j \xi_{ij} \eta_{jk} \right) e_{ik} \end{aligned} \quad (20.3-35)$$

所以 A' 中任意元素都与一个矩阵 $[\xi_{ik}]$ 对应, 并且有对应的加法和乘法关系. e_{ik} 对应的矩阵显然是 i 行 k 列交叉点的元素为 1, 其余元素全为零的矩阵. 取这种矩阵为基, 矩阵集合 $\{[\xi_{ik}]\}$ 构成一个 $f \times f$ 的完全矩阵代数. 因此, 简单双侧理想 A 与 $f \times f$ 的完全矩阵代数同构.

f 个元素 $e_{ih} (i = 1, \dots, f)$ 的集合是左理想 L_h 中的一组正交归一基组, 因为若 x 是 L_h 中的一个元素, 则

$$\begin{aligned} x &= x e_h = \sum_{i,k} e_{ii} x e_{kk} e_{hh} = \sum_{i,k} e_{ii} x e_{kk} \delta_{kh} \\ &= \sum_i e_{ii} x e_{hh} = \sum_i x_{ih} = \sum_i \xi_{ih} e_{ih} \end{aligned} \quad (20.3-36)$$

即 L_h 中的任意元素都可以由 f 个 e_{ih} 的线性组合表示出来, 所以 $\{e_{ih}\}$ 是一组基, 而且是正交归一的; ξ_{ih} 则是一组坐标. 由此可见, 若简单双侧理想包含 f 个最小左理想, 则每个左理想都是 f 维的.

与 A' 同构的矩阵代数构成 A' 的一个矩阵表示。对于 A' 中任意两个元素的乘积

$$ax = \sum_{i,k} \left(\sum_j \alpha_{ij} \xi_{jk} \right) e_{ik} \quad (20.3-37)$$

上式左边的因子 a 可以看作算符, 因子 x 可以看作被变换的矢量。为了得到 L_h 子空间产生的不可约表示, 令 $x \in L_h$, 上式中对 k 的求和就只剩下 $k = h$ 一项, 故

$$ax = \sum_i \left(\sum_j \alpha_{ij} \xi_{jh} \right) e_{ih} = \sum_i \xi'_{ih} e_{ih} \quad (20.3-38)$$

上式用矩阵表示, 就是

$$\begin{bmatrix} \xi'_{1h} \\ \vdots \\ \xi'_{jh} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{11} & \cdots & \alpha_{1f} \\ \vdots & & \vdots \\ \alpha_{f1} & \cdots & \alpha_{ff} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \xi_{1h} \\ \vdots \\ \xi_{jh} \end{bmatrix} \quad (20.3-39)$$

$\{\xi_{ih}\}$ 和 $\{\xi'_{ih}\}$ 分别表示变换前后矢量的坐标, 因此 a 的表示矩阵就是 $[\alpha_{ij}]$ 。这就说明了与 A' 同构的矩阵代数构成 A' 的一个矩阵表示。

如果代数 A 分解为 r 个简单双侧理想的直和

$$A = A^{(1)} \oplus \cdots \oplus A^{(r)} \quad (20.3-40)$$

则 A 与 r 个同构于各双侧理想 $A^{(i)}$ 的矩阵代数 $D^{(i)}$ 的直和 D 同构

$$D = D^{(1)} \oplus \cdots \oplus D^{(r)} \quad (20.3-41)$$

容易证明, 每一个 $D^{(i)}$ 都是 A 的一个不可约表示, 因为 $D^{(i)}$ 是 $A^{(i)}$ 的一个表示, A 的任意两个元素的乘积可分解到各 $A^{(i)}$ 中

$$ax = a^{(1)}x^{(1)} + \cdots + a^{(r)}x^{(r)} \quad (20.3-42)$$

为求 $A^{(i)}$ 中左理想 $L_h^{(i)}$ 产生的不可约表示, 把 x 限于 $L_h^{(i)}$ 中, 上式就只剩下一项, 即

$$ax = a^{(i)}x \quad (20.3-43)$$

a 的作用与 $a^{(i)}$ 的作用是一样的。所以 $A^{(i)}$ 也是 A 的不可约矩阵表示。表示矩阵的矩阵元 $d_{lm}^{(i)}$ 按下式计算:

$$e_{li}^{(i)} a e_{mm}^{(i)} = d_{lm}^{(i)} e_{lm}^{(i)} \quad (20.3-44)$$

当把 a 限于群元素 S 时就得到群的不可约表示, 其矩阵元 $d_{lm}^{(i)}$ 由

下式决定:

$$e_{ii}^{(0)} S e_{mm}^{(0)} = d_{im}^{(0)} e_{im} \quad (20.3-45)$$

2. 置换群代数按左理想与双侧理想的分解

下面我们把群代数方法具体用到置换群上. 为了求得不可约表示, 需要找出最小左理想的生成元——本原等幂元. 对于置换群, Young 提出很简单的构成本原等幂元的方法.

若元素 e 满足 $e^2 = \kappa e$, $\kappa \neq 0$, 就说 e 是实际等幂元, 因为 $e' = \frac{1}{\kappa} e$ 是等幂元

$$e'e' = \frac{1}{\kappa^2} ee = \frac{1}{\kappa} e = e' \quad (20.3-46)$$

设有 Young 表 T , 把表中同一行数字的任意置换称为水平置换, 记作 p , 所有水平置换之和记作 P , 则

$$P = \sum_p p \quad (20.3-47)$$

类似地, 把表中同一列数字的任意置换称为垂直置换, 记作 q , 所有垂直置换之代数和记作 Q , 则

$$Q = \sum q \quad (20.3-48)$$

式中 ϵ_q 当 q 是偶置换时为 $+1$, 奇置换时为 -1 . 那么, 可以证明

$$Y = PQ = \sum_{p,q} \epsilon_p \epsilon_q pq \quad (20.3-49)$$

是实际等幂元, 由 Y 产生的左理想是最小的, 从而产生不可约表示. 由不同 Young 图的表得到的不可约表示是不等价的, 由同一 Young 图的不同 Young 表得出的不可约表示是等价的. 如果一个 Young 图给出 f 个标准表, 则由对应于 f 个标准表的实际等幂元 Y_1, \dots, Y_f 生成的 f 个左理想是线性独立的, 其直和构成一个简单双侧理想子代数.

在证明这个重要定理之前, 先举一些例子.

(1) Young 图只有一行, 即分割 $[n]$, $Q = e$ (恒等置换), 故

$Y = P = \sum_R R$, R 为 n 个数字的置换, 共有 $n!$ 个。对于任意置

换 S , $SP = \sum_R SR = P$, 故

$$P^2 = \sum_S S \sum_R R = n! \sum_R R = n! P$$

所以 P 是实际等幂的, 用任意代数元素 $s = \sum_S \alpha_S S$ 左乘 P 得

$$sP = \sum_S \alpha_S SP = \left(\sum_S \alpha_S \right) P = \alpha P$$

所以由 P 产生的左理想是由 P 的倍数构成的, 是一个一维子空间。对于任意群元素 S ,

$$S(\alpha P) = \alpha P$$

即这个左理想给出恒等表示, 又称全对称表示。

(2) Young 图只有一列, 即分割 $[1^n]$, $P = e$, 故

$$Y = Q = \sum_R \varepsilon_R R.$$

R 为 n 个数字的一种置换。对于任意置换 S ,

$$SQ = \sum_R \varepsilon_R SR = \sum_S \varepsilon_S \varepsilon_R R = \varepsilon_S Q$$

$$\begin{aligned} Q^2 &= \left(\sum_R \varepsilon_R R \right) \left(\sum_S \varepsilon_S S \right) = \sum_R \sum_S \varepsilon_R \varepsilon_S RS \\ &= n! \sum_R \varepsilon_R R = n! Q \end{aligned}$$

故 Q 是实际等幂的。对于任意代数元素

$$s = \sum_S \alpha_S S,$$

则

$$sQ = \sum_S \alpha_S SQ = \left(\sum_S \alpha_S \varepsilon_S \right) Q = \alpha Q$$

所以 Q 产生的左理想是一维子空间。对于任意群元素 S , 则

$$S(\alpha Q) = \varepsilon_S(\alpha Q)$$

所以由这个左理想得出的是全反对称表示。

(3) Young 图[21]。有两个 Young 表:

$$(a) \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array} \quad (b) \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 3 \\ \hline 2 & \\ \hline \end{array}$$

对于表 (a), $P = [e + (12)]$, $Q = [e - (13)]$, 故

$$Y_1 = PQ = [e + (12)][e - (13)] = e + (12) - (13) - (132)$$

$$Y_1^2 = 3Y_1$$

对于表 (b), $P = [e + (13)]$, $Q = [e - (12)]$, 故

$$Y_2 = PQ = [e + (13)][e - (12)] = e + (13) - (12) - (123)$$

$$Y_2^2 = 3Y_2$$

S_3 群代数的元素作用在 Y_1 上生成一个二维左理想, 由它可得出 S_3 群的一个不可约表示。用 S_3 的各个元素左乘 Y_1 , 得

$$eY_1 = Y_1$$

$$(12)Y_1 = Y_1$$

$$(13)Y_1 = (13) + (123) - e - (23) = -Y_1'$$

$$(23)Y_1 = (23) + (132) - (123) - (12) = -Y_1 + Y_1'$$

$$(123)Y_1 = -Y_1'$$

$$(132)Y_1 = -Y_1 + Y_1'$$

$$eY_1' = Y_1'$$

$$(13)Y_1' = -(13)(13)Y_1 = -Y_1$$

$$(12)Y_1' = -(12)(13)Y_1 = Y_1 - Y_1'$$

$$(23)Y_1' = -(23)(13)Y_1 = Y_1'$$

$$(123)Y_1' = -(123)(13)Y_1 = -(23)Y_1 = Y_1 - Y_1'$$

$$(132)Y_1' = -(132)(13)Y_1 = -(12)Y_1 = -Y_1$$

由此即得一组表示矩阵如下:

$$\begin{aligned}
e &\sim \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, (12) \sim \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}, (13) \sim \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}, \\
(23) &\sim \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}, (123) \sim \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & -1 \end{bmatrix}, \\
(132) &\sim \begin{bmatrix} -1 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}
\end{aligned}$$

当然,矩阵是与基的选择有关的、用类似方法可用 Y_1 作出另一组不可约表示矩阵

$$\begin{aligned}
e &\sim \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, (12) \sim \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}, (13) \sim \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \\
(23) &\sim \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 1 & 1 \end{bmatrix}, (123) \sim \begin{bmatrix} -1 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \\
(132) &\sim \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & -1 \end{bmatrix}
\end{aligned}$$

对比特征标,可知这两个表示是等价的,但由 Y_1 与 Y_2 产生的两个左理想是相互独立的,这两个不可约表示各由一个左理想荷载。

由 S_3 的另外两个 Young 图 $[3]$ 和 $[1^3]$ 可以得到

$$Y_{[3]} = [e + (12) + (13) + (23) + (123) + (132)]$$

$$Y_{[3]}^1 = 6Y_{[3]}$$

$$Y_{[1^3]} = [e - (12) - (13) - (23) + (123) + (132)]$$

$$Y_{[1^3]}^1 = 6Y_{[1^3]}$$

直接的计算可以证明, S_3 的单位元素分解为四个本原等幂元的和

$$e = \frac{1}{6} Y_{[3]} + \frac{1}{3} Y_{[2]}^{(2)} + \frac{1}{3} Y_{[2]}^{(1)} + \frac{1}{6} Y_{[1^3]}$$

故 S_3 的群代数可分解为四个最小左理想的直和。由 $Y_{[2]}^{(2)}$ 和 $Y_{[1^3]}$ 产生的两个线性无关的最小左理想的直和构成一个简单双侧理想。

(4) Young 图 $[2^1]$ 有 5 个标准表,其中之一为

1	2
3	4
5	

, 对应

的实际等幂元为

$$P = [e + (12)][e + (34)] = e + (12) + (34) + (12)(34)$$

$$\begin{aligned} Q &= [e - (13) - (15) - (35) + (135) + (153)][e - (24)] \\ &= e - (13) - (15) - (35) + (135) + (153) \\ &\quad - (24) + (13)(24) + (15)(24) + (35)(24) \\ &\quad - (135)(24) - (153)(24) \end{aligned}$$

$$Y = PQ$$

显然,有很多置换不包含在 Y 的和式中.

下面证明上述定理,分几步进行.

(1) 我们定义的 p, q 是对给定的一个表来说的. 设给定的表为 T , 用 rT 表示置换 r 作用于表 T 上的数字, 得出的新表 T' 为

$$T' = rT$$

是调换了数字位置后的表. 于是 $s' = rsr^{-1}$ 对 T' 的作用与 s 对 T 的作用相同, 亦即把对应位置上的数字进行了置换(具体置换的数字不相同). 所以若 p 是 T 表的一个水平置换, 则 $rpr^{-1} = p'$ 对于 $T' = rT$ 表也是一个水平置换.

每一个置换最多能写成一种 pq 形式. 因为若有 $pq = p_1q_1$, 则 $p_1^{-1}p = q_1q^{-1}$, 这个元素同时是水平置换和垂直置换, 显然, 只能是恒等置换

$$p_1^{-1}p = q_1q^{-1} = e$$

故 $p_1 = p$, $q_1 = q$, 因此可以把 Y 写成

$$Y = \sum_{(pq)} \varepsilon_{pq} pq \quad (20.3-50)$$

对 (pq) 的求和遍及所有可能写成属于表 T 的 pq 形式的置换. 属于表 T 的 pq 作用在 T 上时, 实际的过程是先作一个水平置换, 再

对变换后的表作一个垂直置换

$$T' = pqT = pqp^{-1}pT = q'(pT) \quad (20.3-51)$$

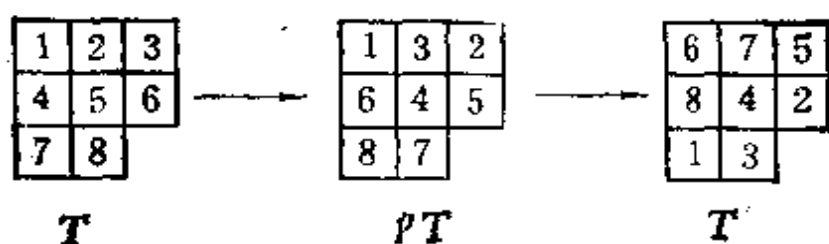
显然, q' 对于 T' 也是一个垂直置换

$$q'T' = pqp^{-1}pT = q''(pT)$$

(2) 在 T 表中出现在同一行的数字绝不会出现在 $T' = pqT$ 的同一列. 因为出现在 $pqT = q'(pT)$ 的同一列的数字在 pT 中仍在同一列, 而 p 不能把不同列的数字调换, 所以不会在 T 的同一行中出现. 反过来说, 如果表 T 中没有出现在同一行的任意两个数字出现在 T' 的同一列, 则 $T' = pqT$, 亦即 T' 可由 T 经过对于 T 是 pq 形的置换得到. 因为 T' 各列中的各个数字出现在 T 的不同行中, 可以通过 p 置换使 T 各列中的数字变得与 T' 的相同 (但顺序仍不同), 再通过 q' 置换使 pT 表变得与 T' 一样, 即

$$T' = q'pT = pqp^{-1}pT = pqT$$

例如



若 $T' = pqT$, 则

$$Q'pqP = Q'pqp^{-1}pP = Q'q'P = \varepsilon_{q'}Q'P = \varepsilon_qQ'P$$

因为 q 和 q' 的奇偶性相同.

(3) 考虑不同的 Young 图, 用 $[\nu] = [\nu_1\nu_2\cdots\nu_r]$ 来标记, 若最先出现的差 $\{\cdots, \nu_i - \nu'_i, \cdots\}$ 为正数, 就说 $[\nu] > [\nu']$, 例如 $[653] > [64^1]$. 若 T 属于 $[\nu]$, T' 属于 $[\nu']$, $[\nu] > [\nu']$, 则必有两个数字, 它们在 T 的同一行, 又在 T' 的同一列. 因为若在 T 同一行中的数字没有在 T' 同一列中的, 则 T 的第一行中的 ν_1 个数字必在 T' 的不同列, 故 T' 必不少于 ν_1 列, 即 $\nu'_1 \geq \nu_1$. 但已假定 $\nu_1 \geq \nu'_1$, 故只能 $\nu_1 = \nu'_1$. 通过 q 置换可以把这些数移到 T' 的

第一行,这样 T 和 T' 的第一行就全相同. 再同样处理第二行, 第三行, ..., 最后得到两个相同的表 and 图, 这与假设矛盾, 所以 T 中必有在同一行的两个数字在 T' 的同一列中.

若有两个数在 T 的同一行又在 T' 的同一列, 则 $Q'P = 0$, 从而 $Y'Y = 0$. 因为, 若令这两个数字的对换为 t , 则 $t' = t$, 而 t 对于 T 是 p 置换, 对于 T' 是 q 置换, 故

$$Q'P = Q't'P = q'Q'pP = -Q'P = 0 \quad (20.3-52)$$

$$Y'Y = P'Q'PQ = P'(Q'P)Q = 0 \quad (20.3-53)$$

于是, 对于不同的图, 若 $\nu > \nu'$, 则总有

$$Y'Y = 0$$

(4) 若 s 不是 pq 形置换, 则存在对换 p 和 q , 使得 $psq = s$. 因为 s 不是 pq 形的, 故 $T' = sT$ 中有两个在同一列的数字在 T 的同一行. 设这两个字母的对换为 t , 则 t 对于 T 是 p 形置换, 对于 Q' 是 q' 形置换, 从而 $s^{-1}ts$ 是 q 形置换. 取 $p = t, q = s^{-1}ts$, 则

$$psq = ts s^{-1}ts = t^2s = s$$

若 s 是 pq 形的, 则 $psq = p(p_1q_1)q = p_1q_1$, 于是有 (λ 为一个数)

$$pYq = pPQq = \varepsilon_q PQ = \varepsilon_q Y \quad (20.3-54)$$

$$p\lambda Yq = \lambda \varepsilon_q Y \quad (20.3-55)$$

反过来, 任意群代数的元素 $a = \sum_s \alpha_s S$ 若满足

$$paq = \varepsilon_q a \quad (\text{对于所有 } p, q) \quad (20.3-56)$$

则可写成

$$a = \lambda Y \quad (20.3-57)$$

其中 λ 为数值系数. 因为, 由 (20.3-56) 式得

$$\sum_s \alpha_s pSq = \sum_s \alpha_s \varepsilon_q S \quad (20.3-58)$$

当 S 遍历群的所有元素时, psq 同时也遍历所有元素, 所以 (20.3-58) 式两边各项是一一对应的. 若 S 不是 pq 形的, 则 $psq = s$,

其中 p, q 为对换, 故 $\alpha_s = \varepsilon_q \alpha_s = -\alpha_s = 0$, 所以 a 中只有 pq 形的项. 当 s 是 pq 形置换时, (20.3-58) 式左边当 $s = e$ 时出现的 pq 项则在右边当 $s = pq$ 时出现, 故

$$\alpha_e = \varepsilon_q \alpha_{pq} \quad (20.3-59)$$

故

$$\begin{aligned} a &= \sum_s \alpha_s S = \sum_{pq} \alpha_{pq}(pq) = \sum_{pq} \alpha_{pq} \varepsilon_q \varepsilon_q(pq) \\ &= \alpha_e \sum_{pq} \varepsilon_q(pq) = \lambda Y \end{aligned} \quad (20.3-60)$$

上式中已令 $\lambda = \alpha_e$.

(5) $Y = \sum_{pq} \varepsilon_q(pq) = PQ$ 是实际等幂元. 因为

$$pY^2q = pPQPQq = PQPQ\varepsilon_q = \varepsilon_q Y^2$$

由(20.3-56)和(20.3-57)式可知

$$Y^2 = \lambda Y$$

从(20.3-60)式看, λ 是 Y^2 中单位元素 e 出现的次数, 显然不能等于零, 故 Y 是实际等幂元.

事实上, 可以进一步证明 $\lambda = \frac{n!}{f}$, f 是 Y 产生的左理想的维数. 用 Y 右乘是群代数中的一种映射, 把任意元素 x 映射到左理想 AY 的元素 xY 上, 而用 Y 右乘 xY 相当于把它乘 λ 倍.

$$(xY)Y = x\lambda Y = \lambda(xY)$$

线性变换的矩阵的迹不随坐标系的选择而改变. 设 x 和 Y 在以群元素为基的坐标系中的坐标分别为 $\gamma(s)$ 和 $\delta(t)$, 经 Y 右乘后 x 的坐标变为 $\gamma'(s)$, 则由(20.3-14)式可知

$$\gamma'(s) = \sum_t \gamma(t) \delta(t^{-1}s)$$

对应于右乘 Y 的变换矩阵是 $\{\delta(t^{-1}s)\}$, 其迹为

$$\sum_s \delta(s^{-1}s) = n! \delta(e) = n! \quad (20.3-61)$$

另一方面, 若选一个坐标系, 使它的头 f 个基矢张成由 Y 产生的左

理想子代数, 则右乘 Y 就把坐标为 $(\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n)$ 的矢量变成另一矢量, 其坐标为

$$(\gamma'_1, \dots, \gamma'_f, \underbrace{0, \dots, 0}_{(n! - f) \text{ 个}})$$

再右乘 Y 就得到这个矢量的 λ 倍, 可见, 对应于右乘 Y 的变换矩阵是一个分块矩阵, 其左上角是 λE_f 形的矩阵块 (E_f 是 f 维的单位矩阵), 其它元素全为零. 这种矩阵的迹为 λf , 与 (20.3-61) 式比较, 即得

$$\lambda = \frac{n!}{f} \quad (20.3-62)$$

由此可知

$$Y' = \frac{n!}{f} Y \quad (20.3-63)$$

是等幂生成元.

由 Y' 产生的左理想是最小的, 因为, 对于任意 x ,

$$\begin{aligned} p(Y'xY')q &= \left(\frac{n!}{f}\right)^2 pPQxPQq = \left(\frac{n!}{f}\right)^2 \varepsilon_q PQxPQ \\ &= \varepsilon_q (Y'xY') \end{aligned} \quad (20.3-64)$$

根据 (20.3-60) 式, 有

$$Y'xY' = \lambda Y'$$

于是, 由 (20.3-27) 式得知, Y' 是本原等幂的, 故产生最小左理想.

(6) 属于同一个图的不同表得到的本原等幂元 $e_i = Y'_i$ 和 $e_j = Y'_j$ 产生的不可约表示是等价的. 因为 T_i 和 T_j 若属于同一个图, 必有置换 s , 使得 $T_j = sT_i$. 因为 $p' = sps^{-1}$, $q' = sqs^{-1}$, 故 $e_j = se_is^{-1}$, 而

$$e_is^{-1}e_j = e_is^{-1}se_is^{-1} = e_i^2s^{-1} = e_is^{-1} \neq 0$$

用 $e_is^{-1}e_j$ 右乘由 e_i 产生的左理想 L_i 就能把 L_i 映射到左理想 L_j 上, L_i 和 L_j 荷载等价的表示. L_j 是由 e_j 产生的, 故由 e_i 和 e_j 得出的不可约表示等价.

若 e_i 和 e'_k 是由不同 Young 图的表得出的本原等幂元, 则由 (20.3-53) 式可知, 若 $[v_i] > [v'_k]$, 则 $e'_ke_i = 0$, 故

$$e'_k s e_i s^{-1} = 0, \quad e'_k s e_i = 0,$$

从而

$$x_{ki} = e'_k x e_i = \sum_j x_j e'_j s e_i = 0 \quad (20.3-65)$$

即找不到一个代数元素去右乘由 e'_k 产生的左理想 L'_k , 达到把 L'_k 映射到由 e_i 产生的左理想 T_i 的目的, 可见, 它们是不等价的, 从而由它们产生的不可约表示也不等价。

(7) 设由一个图可以得到 f' 个标准表. 把数字从左到右、从上到下逐行读出得到一个 n 位数, 我们说这个 n 位数大的表较大, 由较大的表产生的等幂元较大. 例如, 若

$$T_1 = \begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & 2 & 3 \\ \hline 4 & 5 & \\ \hline \end{array}, \quad T_2 = \begin{array}{|c|c|c|} \hline 1 & 2 & 4 \\ \hline 3 & 5 & \\ \hline \end{array}$$

则 $T_2 > T_1$, $e_2 > e_1$. 可以证明, 若 $e_i < e_k$, 则

$$e_k e_i = 0 \quad (20.3-66)$$

这只要证明 T_i 必有同一行的两个数字在 T_k 的同一列就行了. 设 T_i 和 T_k 中头一个出现不同数字的位置在 λ 行 μ 列的交点处, 数字分别为 ρ 和 σ , 按约定, $\rho < \sigma$. 这两个表的 λ 行以上的各行数字一定相同. μ 大于 1, 因为 λ 行的头一个数, 按标准表的规定, 完全由上一行的数字决定了, 它一定是剩下的数字中最小的一个. 设在 T_k 中数字 ρ 出现在 χ 行 ν 列处, 则不可能 $\chi < \lambda$, 也不可能 $\chi = \lambda$, $\nu < \mu$, 因为在 σ 出现之前的 T_i 和 T_k 表的数字一样. $\chi \geq \lambda$, $\nu \geq \mu$ 也不可能, 因为这些位置上的数字必须大于 σ . 所以只能是 $\chi > \lambda$, $\nu < \mu$, 即 ρ 一定在 σ 的左下方. 在 λ 行 ν 列处, T_i 和 T_k 表的数字相同. 设这个数字为 θ . 于是 (θ, ρ) 在 T_i 的同一行, 又在 T_k 的同一列, $e_k e_i = 0$. 利用这个结果可以证明由 f' 个表得到的本原等幂元产生的左理想是线性独立的. 事实上, 若对于任意元素 x_i 下式成立

$$x_1 e_1 + x_2 e_2 + \cdots + x_{f'} e_{f'} = 0 \quad (20.3-67)$$

则用 e_1 乘上式, 由于 $e_1 < e_i (i = 2, \cdots, f')$, $e_1 e_i = 0$,

$$x_1 c_1^2 = x_1 c_1 = 0$$

因 $c_1 \neq 0$, 故必有

$$x_1 = 0 \quad (20.3-68a)$$

同样, 可证明

$$x_2 = x_3 = \cdots = x_p = 0 \quad (20.3-68b)$$

所以这 p 个子空间的和是直和, 它们构成一个简单的双侧理想, 因为由不同图产生的左理想不等价, 不可能包括在其中, 而由同一个图产生的左理想相互等价, 不可能有更小的双侧理想。

可以进一步证明 $\sum_i f_i^2 = n!$, 其中 i 标志与第 i 个 Young 图

相联系的简单双侧理想。这个结果实际上与上册(8.2-67)式表达同样的结论, 即正规表示中包含有关群的全部不可约表示, 而且一个表示出现的次数等于它的维数。这个结论对所有有限群都是成立的。这样, 我们从正规表示的分解可以得到所有不可约表示。

3. 自然表示

将置换群代数分解为最小左理想的直和以后就容易造出它的不可约表示矩阵了。只要找到一组基 $\{e_{ik}\}$, 具有性质

$$e_{ik}e_{kj} = e_{ij}, \quad e_{ik}e_{hj} = 0 \quad (k \neq h) \quad (20.3-69)$$

则群 G 的表示矩阵 $\mathbf{D}(R)$ 的矩阵元 d_{ik} 由下式给出

$$e_{ii} R e_{kk} = d_{ik} e_{ik} \quad (20.3-70)$$

由同一个 Young 图给出的不同标准 Young 表 T_i 和 T_k 可以得出不同的等幂元 e_i 和 e_k , 若 $i > k$, 则

$$e_i e_k = 0 \quad (20.3-66)$$

但是, 对于 $i < k$, 上式一般不成立。所以这里的 e_i 和 e_k 还不具有 (20.3-29) 式中的等幂生成元的性质, 因此不能把它们当作 (20.3-70) 式中的 e_{ii} 和 e_{kk} 。Young 指出, 可以按以下方式造出具有 (20.3-29) 式所示性质的基。设 $T_i = s_{ik} T_k$ (s_{ik} 是把 T_k 表变为 T_i 表的置换, 显然, 有 $s_{ij}s_{jk} = s_{ik}$)。用下标区别由不同的表得来的 P 和 Q , 令

$$c'_i = P_i Q'_i = P_i Q_i \omega_i = c_i \omega_i \quad (20.3-71)$$

式中

$$\omega_i = 1 + \xi_i^{(1)} r_i^{(1)} + \xi_i^{(2)} r_i^{(2)} + \dots \quad (20.3-72)$$

其中 $r_i^{(p)}$ 是若干个 p_{ik} 的乘积 $p_{i1}p_{ik}p_{km}\dots$, p_{ik} 表示对 T_k 表进行的水平置换, 使得 $p_{ik}T_k$ 中各列的数字与 T_i 各列中的数字分别相同(但这些数字在各列中的顺序可以不同); i, l, k 等指标从小到大排列; T_l, T_k, T_m 等表中没有两个在同一列的数字出现在 T_i 的同一行。(20.3-72)式的求和遍及所有可能的乘积 $p_{i1}p_{ik}, p_{i1}p_{lm}, p_{ik}p_{km}, p_{i1}p_{ik}p_{km}\dots$; $\xi_i^{(p)} = (-1)^\lambda$, 其中 λ 是乘积 $p_{i1}\dots p_{km}$ 中因子的数目。例如, 有五个表 T_1, T_2, T_3, T_4, T_5 , 后面的表同一行上的两个数字不在前面的表的同一列上, 则 ω_i 的表达式如下:

$$\omega_5 = 1$$

$$\omega_4 = 1 - p_{45}\omega_5 = 1 - p_{45}$$

$$\omega_3 = 1 - p_{34} - p_{35} + p_{34}p_{45}$$

$$\omega_2 = 1 - p_{23} - p_{24} - p_{25} + p_{23}p_{34} + p_{23}p_{35} + p_{24}p_{45}p_{23}p_{34}p_{45}$$

$$\begin{aligned} \omega_1 = 1 - p_{12} - p_{13} - p_{14} - p_{15} + p_{12}p_{23} + p_{12}p_{24} + p_{12}p_{25} \\ + p_{13}p_{34} + p_{13}p_{35} + p_{14}p_{45} - p_{12}p_{23}p_{34} - p_{12}p_{23}p_{35} \\ - p_{12}p_{24}p_{45} - p_{13}p_{34}p_{45} + p_{12}p_{23}p_{34}p_{45} \end{aligned}$$

可以证明

$$e_{ik} = \frac{1}{\lambda} s_{ik} c'_k = \frac{1}{\lambda} P_{is_{ik}} Q'_k = \frac{1}{\lambda} P_{is_{ik}} Q_k \omega_k \quad (20.3-73)$$

具有(20.3-32)和(20.3-33)式的性质。由 f 个 $c'_i = c_{ij}$ 产生 f 个线性独立的左理想 $L_j (j = 1, \dots, f)$, 它们构成一个简单双侧理想; $s_{1j}c'_j, s_{2j}c'_j, \dots, s_{lj}c'_j$ 是 L_j 的一组基, 由这组基即可按(20.3-70)式造出不可约表示矩阵。

实际上, 可以不造出这组基而直接按以下步骤造不可约表示矩阵。

(1) 作出相应不可约表示的 Young 图的所有标准表, 由小到大从左到右排列。设 $i < k < l < m < \dots$,

(2) 找出 T_i 同一列中的两个数字不出现在其同一行中的所有表 T_k, T_l, T_m, \dots 来, 作出水平置换 $p_{ik}, p_{il}, p_{il}p_{ik}, \dots$, 写出各 $r^{(v)}$ 项, 并记下它的符号 $\xi_i^{(v)} = (-1)^l, l$ 为乘积的因子数目.

(3) 设要求置换 S 的表示矩阵, 作出表 $T_i^{(0)} = S^{-1}T_i, T_i^{(1)} = (r_i^{(0)}S)^{-1}T_i, T_i^{(2)} = (r_i^{(1)}S)^{-1}T_i, \dots (i = 1, 2, \dots, f)$, 写出和式 $T_i^{(0)} + \xi_i^{(1)}T_i^{(1)} + \xi_i^{(2)}T_i^{(2)} + \dots$, 排在矩阵左边的第 i 行

(4) 矩阵元 $\sigma_{ik} = \epsilon_q^{(0)}\xi_i^{(0)} + \epsilon_q^{(1)}\xi_i^{(1)} + \epsilon_q^{(2)}\xi_i^{(2)} + \dots$, 其中 ϵ_q 按以下方式决定: 若 T_k 有同一行的两个数字在 $T_i^{(v)}$ 的同一列, 则 $\epsilon_q^{(v)} = 0$; 否则, 对 $T_i^{(v)}$ 进行垂直置换 q , 使 $T_i^{(v)}$ 变成 T_k , $\epsilon_q^{(v)}$ 就由 q 为偶置换或奇置换而取值 $+1$ 或 -1 .

举例如下: 设要造 S_5 的 $[32]$ 表示中对应于 $S = (12345)$ 的矩阵

(1) 有五个标准 Young 表, 按从小到大的顺序排列如下:

1	2	3
4	5	

T_1

1	2	4
3	5	

T_2

1	2	5
3	4	

T_3

1	3	4
2	5	

T_4

1	3	5
2	4	

T_5

(2) 只有 T_5 中出现在同一行的两个数字不出现在 T_1 的同一列, 故只有 $p_{15} = (24)(35)$ 一项. $r_1^{(1)} = (24)(35)$.

(3) $S^{-1} = (15432), (r_1^{(1)}S)^{-1} = [(24)(35)(12345)]^{-1} = (15234)$

$$T_1^{(0)} = S^{-1}T_1 = \begin{array}{|c|c|c|} \hline 5 & 1 & 2 \\ \hline 3 & 4 & \\ \hline \end{array}$$

$$T_1^{(0)} = (r_1^{(1)} S)^{-1} T_1 = \begin{bmatrix} 5 & 3 & 4 \\ 1 & 2 \end{bmatrix}, \quad \xi_1^{(0)} = -1$$

$$T_2^{(0)} = S^{-1} T_2 = \begin{bmatrix} 5 & 1 & 3 \\ 2 & 4 \end{bmatrix}$$

$$T_3^{(0)} = S^{-1} T_3 = \begin{bmatrix} 5 & 1 & 4 \\ 2 & 3 \end{bmatrix}$$

$$T_4^{(0)} = S^{-1} T_4 = \begin{bmatrix} 5 & 2 & 3 \\ 1 & 4 \end{bmatrix}$$

$$T_5^{(0)} = S^{-1} T_5 = \begin{bmatrix} 5 & 2 & 4 \\ 1 & 3 \end{bmatrix}$$

(4) 作出 S_5 的 [32] 表示中 (12345) 的矩阵如下:

$\begin{bmatrix} 5 & 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{bmatrix} \quad \begin{bmatrix} 5 & 3 & 4 \\ 1 & 2 \end{bmatrix}$	$\begin{matrix} T_1 & T_2 & T_3 & T_4 & T_5 \\ \hline -1 & -1 & 1 & 1 & 0 \\ \\ -1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ \\ -1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ \\ 0 & -1 & 0 & 1 & 0 \end{matrix}$
$\begin{bmatrix} 5 & 1 & 3 \\ 2 & 4 \end{bmatrix}$	
$\begin{bmatrix} 5 & 1 & 4 \\ 2 & 3 \end{bmatrix}$	
$\begin{bmatrix} 5 & 2 & 3 \\ 1 & 4 \end{bmatrix}$	
$\begin{bmatrix} 5 & 2 & 4 \\ 1 & 3 \end{bmatrix}$	

因为置换群 S_n 的生成元可取为 (12) 和 $(12\cdots n)$, 所以只要用这种方法造两个矩阵, 其它矩阵即可由它们的乘积给出。

这样造出来的表示叫做自然表示。显然, 自然表示矩阵的造法比正交表示矩阵的造法简单, 但它不是正交矩阵, 使用有不便之处。关于自然表示矩阵造法的详细讨论, 请参阅文献[2]或[5]的有关章节。读者可能已经注意到, 在造正交表示矩阵时, 我们是先造出不可约表示矩阵, 再由矩阵通过投影算符造出基函数; 而在造自然表示矩阵时, 我们是先造出不可约表示基函数, 再由基函数造表示矩阵。两种方法殊途同归, 都达到把表示矩阵和表示空间约化的目的。

§ 20.4 内积与 Clebsch-Gordan 系数。外积

1. 不可约表示的内积及其约化

置换群不可约表示的直积称为内积表示, 以便区别于另一种称为外积的表示。和其它有限群的情况一样, 内积表示一般是可约的。知道了不可约表示的特征标, 即可得到内积表示的特征标, 就可以按上册第八章说过的一般方法进行约化。对于置换群, 内积约化也可以用图解方式进行, 有时还能得到 Clebsch-Gordan 级数的分析表达式。

设要将直积 $[\lambda] \otimes [n-1, 1]$ 约化。由(20.1-44)式可知,

$$\chi_{(1^{\alpha_1} \beta_1 \dots)}^{[\alpha-1, 1]} = \alpha - 1,$$

故 $[\mu]$ 表示包含在 $[\lambda] \otimes [n-1, 1]$ 中的次数为

$$\begin{aligned} a_{[\mu]} &= \sum_i \frac{g_i}{g} \chi_i^{[\lambda]} \chi_i^{[\mu]} \chi_i^{[\alpha-1, 1]} \\ &= \sum_{\substack{\alpha, \beta, \gamma, \dots \\ (\alpha + 2\beta + \dots = n)}} \frac{1}{\alpha! 2^\beta \beta! \dots} \chi_{(1^{\alpha_2} \beta_1 \dots)}^{[\lambda]} \chi_{(1^{\alpha_2} \beta_1 \dots)}^{[\mu]} \chi_{(1^{\alpha_2} \beta_1 \dots)}^{[\alpha-1, 1]} \\ &= \sum_{\substack{\alpha, \beta, \gamma, \dots \\ (\alpha + 2\beta + \dots = n)}} \frac{(\alpha - 1)}{\alpha! 2^\beta \beta! \dots} \chi_{(1^{\alpha_2} \beta_1 \dots)}^{[\lambda]} \chi_{(1^{\alpha_2} \beta_1 \dots)}^{[\mu]} \end{aligned} \quad (20.4-1)$$

因为 $g = n!$, $g_i = \frac{n!}{\alpha! 2^\beta \beta! \dots}$, 特征标都是实数, 求和遍及 S_n

所有的共轭类。上式分为两大项, 含 (-1) 这一项由正交关系知道

等于 $\delta_{[\lambda][\mu]}$, 含 α 的一项是

$$\sum_{\alpha\beta\gamma\cdots} \frac{\alpha}{\alpha! 2^\beta \beta! \cdots} \chi_{(1^\alpha 2^\beta \cdots)}^{[\lambda]} \chi_{(1^\alpha 2^\beta \cdots)}^{[\mu]} \\ = \sum_{\substack{\alpha\beta\gamma\cdots \\ (\alpha \neq 0)}} \frac{1}{(\alpha-1)! 2^\beta \beta! \cdots} \chi_{(1^{\alpha-1} 2^\beta \cdots)}^{[\lambda]} \chi_{(1^{\alpha-1} 2^\beta \cdots)}^{[\mu]} \quad (20.4-2)$$

利用分支律, 上式可变成

$$\sum_{(\alpha \neq 0)} \frac{1}{(\alpha-1)! 2^\beta \beta! \cdots} \sum_{[\lambda']} \chi_{(1^{\alpha-1} 2^\beta \cdots)}^{[\lambda']} \sum_{[\mu']} \chi_{(1^{\alpha-1} 2^\beta \cdots)}^{[\mu']} \\ = \sum \frac{1}{\alpha'! 2^\beta \beta! \cdots} \left[\sum_{[\lambda'] \cup [\mu']} \chi_{(1^{\alpha'} 2^\beta \cdots)}^{[\lambda']} \chi_{(1^{\alpha'} 2^\beta \cdots)}^{[\mu']} \right] \quad (20.4-3)$$

其中 $\alpha' = \alpha - 1$, $\alpha' + 2\beta + \cdots = n - 1$, $[\lambda']$ 和 $[\mu']$ 是分别从 $[\lambda]$ 和 $[\mu]$ 中取去一个方框得到的规则 Young 图对应的不可约表示. 根据 S_{n-1} 群的正交关系可知, 每一对 $[\lambda']$ 和 $[\mu']$ 配合给出一个 $\delta_{[\lambda'] \cup [\mu']}$. 由此即可得出求 $a_{[\mu]}$ 的图解方法如下: 如果从 $[\lambda]$ 取下一个方框与从 $[\mu]$ 取下一个方框得到的 Young 图相同, $[\mu]$ 就包含在 $[\lambda] \otimes [n-1, 1]$ 中. 也可以表述为, 从 $[\lambda]$ 取下一个方框再加上得到的规则 Young 图对应的不可约表示 $[\mu]$ 包含在 $[\lambda] \otimes [n-1, 1]$ 中. $[\mu] = [\lambda]$ 作为特殊情况处理. 若 $[\lambda]$ 有 r 个不同长度的行, 就有 r 种取下一个方框的方式, 这样就得到 $[\lambda]$ r 次, 但由于存在 $(-1)\delta_{[\lambda][\mu]}$ 一项, 结果是 $[\lambda]$ 出现 $(r-1)$ 次. 例如

$$\begin{array}{c} \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \end{array} \otimes \begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \square & & \\ \hline \square & & \\ \hline \end{array} = (2-1) \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \square & \square & \square \\ \hline \square & \square & \square \\ \hline \end{array} + \\ \\ \begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \square & \square & \square \\ \hline \square & \square & \square \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \end{array} \end{array} \quad (20.4-4)$$

这个方法可以推广到其它 $[\lambda] \otimes [\nu]$ 的内积分解中去, 只要知道其中一个表示特征标的分析表达式 ($\chi_{(\alpha_1, \alpha_2, \dots)}^{[\lambda]}$ 表示为 α, β, \dots 的多项式函数). 例如, 已知



$$\begin{aligned}\chi_{(\alpha_1, \alpha_2, \dots)}^{[n-2, 1^2]} &= \frac{(\alpha-1)(\alpha-2)}{2} - \beta \\ &= \frac{1}{2} \alpha(\alpha-1) - \alpha - \beta + 1 \quad (20.4-5)\end{aligned}$$



则仿以上步骤可以证明 $[\lambda] \otimes [n-2, 1^2]$ 的分解可按以下方式完成:

(a) $+1$ 贡献一个 $+\lambda$.

(b) $-\alpha$ 贡献 $-\sum[\mu]$, 求和中包括所有从 $[\lambda]$ 取下一个方框再加上得到的规则 Young 图所对应的不可约表示.

(c) $\frac{1}{2} \alpha(\alpha-1)$ 贡献 $\frac{1}{2} \sum[\mu]$, 求和中包括从 $[\lambda]$ 中相继取下两个方框再加上得到的规则 Young 图对应的不可约表示.

(d) $-\beta$ 贡献 $-\frac{1}{2} \sum \epsilon_\mu [\mu]$, $\epsilon_\mu = \epsilon_{\mu_1} \cdot \epsilon_{\mu_2}$, 其中 $[\mu]$ 是从 $[\lambda]$ 中规则地取下两个方框(取下  时 $\epsilon_{\mu_1} = 1$, 取下  时 $\epsilon_{\mu_1} = -1$) 再加入到其它位置上得到的规则 Young 图对

应的不可约表示(加上  时, $\epsilon_{\mu_2} = 1$, 加上  时, $\epsilon_{\mu_2} = -1$).

四项加起来就得到 $[\lambda] \otimes [n-2, 1^2]$ 的分解表达式. 例如, 计算

$$\begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \end{array} \otimes \begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \square & & \\ \hline \square & & \\ \hline \end{array} = ?$$

$$(2^2 1) \otimes (3 1^2) = ?$$

$$(a) \text{ 贡献 } + \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \square & \\ \hline \end{array}$$

$$(b) \text{ 贡献 } -2 \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \square & \\ \hline \end{array} - \begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \square & \square & \\ \hline \square & & \\ \hline \end{array} - \begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \square & & \\ \hline \square & & \\ \hline \end{array} - \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \\ \hline \square & \\ \hline \square & \\ \hline \end{array}$$

$$(c) \text{ 贡献 } \frac{1}{2} \left\{ 5 \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \square & \\ \hline \end{array} + 4 \begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \square & \square & \\ \hline \square & & \\ \hline \end{array} + 4 \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \\ \hline \square & \\ \hline \square & \\ \hline \end{array} + 2 \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \square & \square & \square & \square \\ \hline \square & & & \\ \hline \square & & & \\ \hline \end{array} \right.$$

$$+ 5 \begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \square & & \\ \hline \square & & \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array}$$

$$(d) \text{ 贡献 } -\frac{1}{2} \left[\begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \square & \\ \hline \end{array} - \begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \square & & \\ \hline \square & & \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array} \right]$$

四项加起来,得到

$$[2^21] \otimes [31^2] = [2^21] \oplus [21^3] \oplus [41] \oplus [32] \oplus 2[31^2] \quad (20.4-6)$$

容易核实,上式左右两边的维数相等: 左边为 $5 \times 6 = 30$, 右边为 $5 + 4 + 4 + 5 + 2 \times 6 = 30$.

对于比较简单的 Young 图对应的表示,可以用这种方法求得内积分解的分析表达式. 例如

$$\begin{aligned} [n-1,1] \otimes [n-1,1] \\ = [n] \oplus [n-1,1] \oplus [n-2,2] \oplus [n-2,1^2] \end{aligned} \quad (20.4-7)$$

$$\begin{aligned} [n-1,1] \otimes [n-2,2] \\ = [n-1,1] \oplus [n-2,2] \oplus [n-2,1^2] \oplus [n-3,3] \end{aligned}$$

$$\oplus [n-3, 2, 1] \quad (n > 4) \quad (20.4-8)$$

$$\begin{aligned} & [n-1, 1] \otimes [n-2, 1^2] \\ &= [n-1, 1] \oplus [n-2, 2] \oplus [n-2, 1'] \oplus [n-3, 2, 1] \\ & \quad \oplus [n-3, 1^3] \quad (n > 4) \quad (20.4-9) \end{aligned}$$

利用对偶表示特征标的关系，可以简化内积分解的计算。因为

$$[\lambda] \otimes [1^n] = [\tilde{\lambda}], [1^n] \otimes [1^n] = [n], [\lambda] \otimes [n] = [\lambda] \quad (20.4-10)$$

故

$$\begin{aligned} [\lambda] \otimes [\mu] &= [\lambda] \otimes [n] \otimes [\mu] = [\lambda] \otimes [1^n] \otimes [1^n] \otimes [\mu] \\ &= [\tilde{\lambda}] \otimes [\tilde{\mu}] \\ [\tilde{\lambda}] \otimes [\mu] &= [\lambda] \otimes [\tilde{\mu}] \quad (20.4-11) \end{aligned}$$

例如，由(20.4-11)式以及(20.4-4)和(20.4-6)式可知

$$\begin{aligned} [32] \otimes [21^3] &= [32] \oplus [2^3 1] \oplus [31^2] \oplus [21^3] \\ [32] \otimes [31^2] &= [32] \oplus [2^2 1] \oplus 2[31^2] \oplus [21^3] \oplus [41] \end{aligned}$$

常常需要判断内积表示中包含全对称表示和全反对称表示的次数。我们知道，酉表示的直积 $[\lambda^*] \otimes [\mu]$ 当且仅当 $[\lambda] = [\mu]$ 时才含恒等表示一次。对于置换群，表示都是实的，酉表示就是正交表示， $[\lambda^*] = [\lambda]$ ，所以内积 $[\lambda] \otimes [\mu]$ 当且仅当 $[\lambda] = [\mu]$ 时才包含恒等表示一次，而由 $[n] \otimes [1^n] = [1^n]$ 可知，内积 $[\lambda] \otimes [\mu]$ 中当且仅当 $[\lambda] = [\tilde{\mu}]$ 时才包含全反对称表示一次。

置换群还有一种所谓外积表示，与上面讨论的内积表示是不同的。关于外积表示及其约化的问题将在 § 20.4-3 中讨论。

2. Clebsch-Gordan 系数

下面讨论置换群正交表示的 CG 系数。置换群的 CG 系数具有有限群 CG 系数的一般性质，可用投影算符方法求得。一般说来，这种方法比较麻烦，但在特殊情况下，则能方便地把 CG 系数计算出来。例如， $[\lambda] \otimes [\mu]$ 中，当且仅当 $[\lambda] = [\mu]$ 时，恒等

表示才出现一次。于是用投影算符 (20.2-41) 式可得恒等表示之基函数为

$$\begin{aligned}
 \psi^{[n]} &= \frac{\alpha}{n!} \sum_R \hat{R}[\phi_i^{[\lambda]} \phi_j^{[\lambda]}] \\
 &= \frac{\alpha}{n!} \sum_{lmR} [\phi_l^{[\lambda]} D_l^{[\lambda]}(R) \phi_m^{[\lambda]} D_m^{[\lambda]}(R)] \\
 &= \frac{\alpha}{n!} \sum_{lm} \phi_l^{[\lambda]} \phi_m^{[\lambda]} \left[\sum_R D_l^{[\lambda]}(R) D_m^{[\lambda]}(R) \right] \\
 &= \frac{\alpha}{n!} \sum_{lm} \phi_l^{[\lambda]} \phi_m^{[\lambda]} \left(\frac{n!}{n_\lambda} \delta_{lm} \delta_{ij} \right) \\
 &= \left(\frac{\alpha}{n_\lambda} \right) \delta_{ij} \sum_l [\phi_l^{[\lambda]} \phi_l^{[\lambda]}] \quad (20.4-12)
 \end{aligned}$$

由归一条件, 即

$$\begin{aligned}
 \int \psi^{[n]} \psi^{[n]} d\tau &= \frac{\alpha^2}{n_\lambda^2} \int \left(\sum_l \phi_l^{[\lambda]} \phi_l^{[\lambda]} \right)^2 d\tau \\
 &= \frac{\alpha^2}{n_\lambda^2} \cdot n_\lambda = 1 \quad (20.4-13)
 \end{aligned}$$

故

$$\begin{aligned}
 \alpha &= \sqrt{n_\lambda} \\
 \psi^{[n]} &= \frac{1}{\sqrt{n_\lambda}} \sum_l (\phi_l^{[\lambda]} \phi_l^{[\lambda]}) \quad (20.4-14)
 \end{aligned}$$

由此即得 CG 系数为

$$\langle \lambda i \lambda j | [n] 1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{n_\lambda}} \delta_{ij} \quad (20.4-15)$$

例如, 对于 S_4 的 $[31]$ 表示, 用山内符号标志的基分别为 $\phi_{(211)}^{[31]}$, $\phi_{(121)}^{[31]}$, $\phi_{(112)}^{[31]}$ 。由这些基的乘积组成的全对称表示的基函数为

$$\psi^{(4)} = \frac{1}{\sqrt{3}} [\phi_{(211)}^{[31]} \phi_{(211)}^{[31]} + \phi_{(121)}^{[31]} \phi_{(121)}^{[31]} + \phi_{(112)}^{[31]} \phi_{(112)}^{[31]}] \quad (20.4-16)$$

用类似方法可求得构成全反对称表示基函数时的 CG 系数。只有 $[\lambda] = [\mu]$ 时 $[\lambda] \otimes [\mu]$ 中才出现全反对称表示一次, 故

$$\psi^{[1^n]} = \frac{\alpha}{n!} \sum_K \hat{K}(\phi_i^{[\lambda]}(R) \phi_j^{[\lambda]}(R))$$

$$= \frac{\alpha}{n!} \sum_{klm} \varepsilon_R \phi_l^{[k]} \phi_m^{[l]} D_{li}^{[k]}(R) D_{m}^{[l]}(R)$$

$$= \frac{\alpha}{n!} \sum_{l,m} \phi_l^{[k]} \phi_m^{[l]} \left(\sum_k \varepsilon_R D_{li}^{[k]}(R) D_m^{[l]}(R) \right)$$

利用 $D^{[k]}(R)$ 和 $D^{[l]}(R)$ 的关系, 上式可简化为

$$\phi^{[1^n]} = \frac{\alpha}{n!} \sum_l (-1)^{l_r} \phi_l^{[k]} \phi_l^{[l]} \quad (20.4-17)$$

式中 l_r 是把山内符号 (l) 的数字变成自然顺序所需进行的对换的数目, (l) 与 (l) 对应的 Young 表有互为转置的关系。由归一条件得知 $\alpha = \sqrt{n!}$, 故

$$\phi^{[1^n]} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_l (-1)^{l_r} \phi_l^{[k]} \phi_l^{[l]} \quad (20.4-18)$$

$$\langle l, \bar{l}, k | [1^n] 1 \rangle = \frac{1}{\sqrt{n!}} (-1)^{l_r} \delta_{lk} \quad (20.4-19)$$

例如, 对于 S_4 , 由其 $[31]$ 和 $[21^2]$ 表示的基的乘积可构成全反对称表示的基如下:

$$\phi^{[1^4]} = \frac{1}{\sqrt{3}} [-\phi_{(211)}^{[31]} \theta_{(1321)}^{[21^2]} + \phi_{(1211)}^{[31]} \theta_{(3121)}^{[21^2]} - \phi_{(1121)}^{[31]} \theta_{(3211)}^{[21^2]}]$$

(20.4-20)

按 § 20.2 的方法, 容易求得

$$\mathbf{D}^{[31]}((34)) = \begin{matrix} 2111 \\ 1211 \\ 1121 \end{matrix} \begin{bmatrix} -\frac{1}{3} & \frac{\sqrt{8}}{3} & 0 \\ \frac{\sqrt{8}}{3} & \frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{D}^{[21^2]}((34)) = \begin{matrix} 1321 \\ 3121 \\ 3211 \end{matrix} \begin{bmatrix} \frac{1}{3} & \frac{\sqrt{8}}{3} & 0 \\ \frac{\sqrt{8}}{3} & -\frac{1}{3} & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

于是,可以验证

$$(34)\phi^{(1')} = (-1)\phi^{(1)} \quad (20.4-21)$$

在比较简单的情况下, CG 系数可以根据基的变换性质得到. 例如,对于

$$[21] \otimes [21] = [3] \oplus [21] \oplus [1^3] \quad (20.4-22)$$

设要求由二组[21]表示的基偶合成新的[21]表示的基时的 CG 系数,记原来[21]表示的两组基为 $\phi_1 \equiv \phi(211)$, $\phi_2 \equiv \phi(121)$ 和 $\phi'_1 \equiv \phi'(211)$, $\phi'_2 \equiv \phi'(121)$, 新的[21]表示的基为 $\psi_1 \equiv \psi(211)$, $\psi_2 \equiv \psi(121)$. 设

$$\begin{aligned} \psi_1 &= c_{11}^1 \phi_1 \phi'_1 + c_{12}^1 \phi_1 \phi'_2 + c_{21}^1 \phi_2 \phi'_1 + c_{22}^1 \phi_2 \phi'_2 \\ \psi_2 &= c_{11}^2 \phi_1 \phi'_1 + c_{12}^2 \phi_1 \phi'_2 + c_{21}^2 \phi_2 \phi'_1 + c_{22}^2 \phi_2 \phi'_2 \end{aligned} \quad (20.4-23)$$

我们要确定这八个系数. 按 § 20.2 的方法, 可造出以下两个表示矩阵

$$\begin{aligned} \mathbf{D}^{[21]}((12)) &= \begin{matrix} 211 \\ 121 \end{matrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \\ \mathbf{D}^{[21]}((13)) &= \begin{matrix} 211 \\ 121 \end{matrix} \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} \end{bmatrix} \end{aligned}$$

故用(12)作用(20.4-23)式,得

$$\begin{aligned} \psi_1 &= c_{11}^1 \phi_1 \phi'_1 - c_{12}^1 \phi_1 \phi'_2 - c_{21}^1 \phi_2 \phi'_1 + c_{22}^1 \phi_2 \phi'_2 \\ -\psi_2 &= c_{11}^2 \phi_1 \phi'_1 - c_{12}^2 \phi_1 \phi'_2 - c_{21}^2 \phi_2 \phi'_1 + c_{22}^2 \phi_2 \phi'_2 \end{aligned} \quad (20.4-24)$$

比较(20.4-23)和(20.4-24)式即得

$$c_{12}^1 = c_{21}^1 = c_{11}^2 = c_{22}^2 = 0 \quad (20.4-25)$$

用(13)作用(20.4-23)式,得

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2}\psi_1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\psi_2 &= c_{11}^1 \left(-\frac{1}{2}\phi_1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\phi_2\right) \left(-\frac{1}{2}\phi'_1 - \frac{\sqrt{3}}{2}\phi'_2\right) \\ &\quad + c_{22}^1 \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}\phi_1 + \frac{1}{2}\phi_2\right) \left(-\frac{\sqrt{3}}{2}\phi'_1 + \frac{1}{2}\phi'_2\right) \end{aligned} \quad (20.4-26)$$

将 ϕ_1, ϕ_2 的表达式代入上式左边, 比较同类项系数, 得

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2} c_{11}' &= \frac{1}{4} c_{11}' + \frac{3}{4} c_{22}' \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} c_{21}' &= \frac{\sqrt{3}}{4} (c_{11}' - c_{22}') \\ &= -\frac{\sqrt{3}}{2} c_{12}' \end{aligned} \quad (20.4-27)$$

由此即得

$$\begin{aligned} c_{11}' &= -c_{22}' \\ c_{21}' &= c_{12}' \end{aligned} \quad (20.4-28)$$

再利用归一条件, 即得

$$\begin{aligned} \phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 \phi_1' - \phi_2 \phi_2') \\ \phi_2 &= -\frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 \phi_1' + \phi_2 \phi_2') \end{aligned} \quad (20.4-29)$$

所以非零的 CG 系数有四个. 用类似的方法也可求得 (22.4-22) 式表示的内积约化中的其它 CG 系数[当然也可以用(20.4-15)和(20.4-19)式求出], 列表如下:

CG 系数	[3](111)	[21](211)	[213](121)	[1 ³](321)
(211)·(211) [*]	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0
(211)·(121) [*]	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$
(121)·(211) [*]	0	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$
(121)·(121) [*]	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	0

下面讨论置换群 CG 系数的对称性质. 当 $n > 4$ 时, 置换群 S_n 不是简单可约的, 即两个表示的直积中包含某个不可约表示的

次数可能多于 1，这使 CG 系数的含义不那么明确，因为，若 $\{\phi_i^{[\lambda T_1]}\}$ 是第 T_1 个不可约表示 $D^{[\lambda]}$ 的一组基，有多少个 $[\lambda]$ 表示就有多少组这样的基。取所有的 $\mathbf{D}^{[\lambda T_1]}(R)$ 为相同的矩阵 $\mathbf{D}^{[\lambda]}(R)$ ，则这些基组的任意线性组合仍然是 $\mathbf{D}^{[\lambda]}(R)$ 的基组，即

$$\psi_i^{[\lambda T_1]} = \sum_{T'_1} c_{T'_1 T_1} \phi_i^{[\lambda T'_1]} \quad (20.4-30)$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{R}} \psi_i^{[\lambda T_1]} &= \hat{\mathbf{R}} \left[\sum_{T'_1} c_{T'_1 T_1} \phi_i^{[\lambda T'_1]} \right] \\ &= \sum_{T'_1} c_{T'_1 T_1} \hat{\mathbf{R}} \phi_i^{[\lambda T'_1]} \\ &= \sum_{T'_1 s'} c_{T'_1 T_1} \phi_{i'}^{[\lambda T'_1]} D_{ii'}^{[\lambda]}(R) \\ &= \sum_{i'} \left(\sum_{T'_1} c_{T'_1 T_1} \phi_{i'}^{[\lambda T'_1]} \right) D_{ii'}^{[\lambda]}(R) \\ &= \sum_{i'} \psi_{i'}^{[\lambda T_1]} D_{ii'}^{[\lambda]}(R) \end{aligned} \quad (20.4-31)$$

因此，当 $[\lambda]$ 表示重复出现时，CG 系数没有确定的数值，也谈不上它的对称性质。另一方面，置换群的所有表示都是实表示。当表示矩阵为正交矩阵时，由上册(8.3-30)式可知，CG 系数满足

$$\begin{aligned} \sum_{i'} D_{ii'}^{[\lambda]}(R) D_{ii'}^{[\nu]}(R) \langle \mu \nu l | \lambda T_1 s \rangle \\ = \sum_{i'} D_{ii'}^{[\lambda T_1]}(R) \langle \mu \nu k | \lambda T_1 s' \rangle \end{aligned} \quad (20.4-32)$$

这是关于 CG 系数的实系数线性方程组，因此可以把 CG 系数选为实数。利用置换群 CG 系数的这些特点，可以把 $T_1 > 1$ 时的 CG 系数确定下来，并且使它具有较高的对称性质，具体的做法如下：假定我们已经随意选定 $D^{[\lambda T_1]}$ 的基组 $\{\phi_i^{[\lambda T_1]}\}$ 等并造出 CG 系数。注意到 $[\nu] \otimes [\mu] \otimes [\lambda]$ 与乘积因子的顺序无关，由此可知， $[\nu] \otimes$

$[\mu]$ 中包含 $[\lambda]$ 的次数等于 $[\mu] \otimes [\lambda]$ 中包含 $[\nu]$ 的次数, 也等于 $[\nu] \otimes [\lambda]$ 中包含 $[\mu]$ 的次数. 用这些 CG 系数造出方阵 M , 其 μ 矩阵元为

$$M_{j\mu} = \sum_{sl} \langle \mu j \nu l | \lambda T_{\lambda s} \rangle \langle \lambda s \nu l | \varepsilon T_{\varepsilon t} \rangle \quad (20.4-33)$$

可以证明

$$M_{j\mu} = \sqrt{\frac{n_\lambda}{n_\mu}} m_{T_\lambda T_\mu}^{(\lambda\mu)\nu} \delta_{j\mu} \quad (20.4-34)$$

其中 $m_{T_\lambda T_\mu}^{(\lambda\mu)\nu}$ 是一个与 $[\lambda]$, $[\mu]$, $[\nu]$ 有关的矩阵 $\mathbf{m}^{(\lambda\mu)\nu}$ 的矩阵元. 可以证明 $\mathbf{m}^{(\lambda\mu)\nu}$ 是实正交矩阵

$$\sum_{T_\mu} m_{T_\lambda T_\mu}^{(\lambda\mu)\nu} m_{T_\lambda T'_\mu}^{(\lambda\mu)\nu} = \delta_{T_\lambda T'_\lambda} \quad (20.4-35)$$

假定 $[\mu] \approx [\nu] \approx [\lambda]$, 我们用矩阵 $m^{(\lambda\mu)\nu}$ 对基组作变换, 令

$$\sum_{T_\mu} m_{T_\lambda T_\mu}^{(\lambda\mu)\nu} \phi_i^{[\mu T_\mu]} \rightarrow \phi_i^{[\mu T_\lambda]} \quad (\text{对所有 } i) \quad (20.4-36)$$

则导致 CG 系数相应地变换

$$\sum_{T_\mu} m_{T_\lambda T_\mu}^{(\lambda\mu)\nu} \langle \lambda s \nu l | \mu T_\mu j \rangle \rightarrow \langle \lambda s \nu l | \mu T_\lambda j \rangle$$

(对所有 j, s, l) (20.4-37)

新的 CG 系数具有对称性质

$$\langle \mu j \nu l | \lambda T_{\lambda s} \rangle / \sqrt{n_\lambda} = \langle \lambda s \nu l | \mu T_{\lambda j} \rangle / \sqrt{n_\mu} \quad (20.4-38)$$

利用(20.4-33)式和 CG 系数的正交性质可以证明. 我们也可以对 $\phi_i^{[\mu T_\mu]}$ 作上述变换, 得到

$$\frac{\langle \mu j \nu l | \lambda T_{\lambda s} \rangle}{\sqrt{n_\lambda}} = \frac{\langle \mu j \lambda s | \nu T_{\lambda l} \rangle}{\sqrt{n_\nu}} \quad (20.4-39)$$

因为已假定 $[\nu] \approx [\mu] \approx [\lambda]$, 乘积 $\phi_i^{[\mu]} \phi_l^{[\nu]}$ 等中各因子的排列顺序并无关系, 所以有

$$\langle \mu j \nu l | \lambda T_{\lambda s} \rangle = \langle \nu l \mu j | \lambda T_{\lambda s} \rangle \quad (20.4-40)$$

$$\langle \mu j \lambda s | \nu T_1 l \rangle = \langle \lambda s \mu j | \nu T_1 l \rangle \quad (20.4-41)$$

$$\langle \lambda s \nu l | \mu T_2 j \rangle = \langle \nu \lambda s | \mu T_2 j \rangle \quad (20.4-42)$$

若 $[\mu], [\nu], [\lambda]$ 三者之中有两个相等, 例如 $[\mu] = [\nu] \neq [\lambda]$, 则同样可用 $m^{(\lambda\mu)}$ 矩阵作(20.4-36)和(20.4-37)式的变换, 得到的新 CG 系数具有对称性质

$$\frac{\langle \mu j \mu l | \lambda T_1 s \rangle}{\sqrt{n_\lambda}} = \frac{\langle \lambda s \mu l | \mu T_1 j \rangle}{\sqrt{n_\mu}} = \frac{\langle \mu l \lambda s | \mu T_1 j \rangle}{\sqrt{n_\mu}} \quad (20.4-43)$$

但交换指标 j 和 l 时要分两种情况: 如果 $\phi_i^{(\lambda T_1)}$ 属于反对称积, 则交换这两个指标使 $\phi_i^{(\lambda T_1)}$ 改变符号, 从而所有 CG 系数也改变符号. 反之, 若 $\phi_i^{(\lambda T_1)}$ 属于对称积, 则交换指标不改变符号(参考 §8.3-2). 于是, 得

$$\begin{aligned} \frac{\langle \mu j \mu l | \lambda T_1 s \rangle}{\sqrt{n_\lambda}} &= \delta_{T_1} \frac{\langle \mu l \mu j | \lambda T_1 s \rangle}{\sqrt{n_\lambda}} = \frac{\langle \lambda s \mu l | \mu T_1 j \rangle}{\sqrt{n_\mu}} \\ &= \delta_{T_1} \frac{\langle \lambda s \mu j | \mu T_1 l \rangle}{\sqrt{n_\mu}} = \frac{\langle \mu l \lambda s | \mu T_1 j \rangle}{\sqrt{n_\mu}} \\ &= \delta_{T_1} \frac{\langle \mu j \lambda s | \mu T_1 l \rangle}{\sqrt{n_\mu}} \end{aligned} \quad (20.4-44)$$

其中, 若 $\phi_i^{(\lambda T_1)}$ 属于对称积, $\delta_{T_1} = 1$, 属于反对称积, $\delta_{T_1} = -1$. 若 $[\mu] = [\nu] = [\lambda]$, 同样有

$$\langle \lambda j \lambda l | \lambda T_1 s \rangle = \delta_{T_1} \langle \lambda l \lambda j | \lambda T_1 s \rangle \quad (20.4-45)$$

现在可以令

$$\langle \lambda l \lambda j | \lambda T_1 s \rangle = \pm \langle \lambda s \lambda l | \lambda T_1 j \rangle \quad (20.4-46)$$

于是, 可得

$$\begin{aligned} \langle \lambda j \lambda l | \lambda T_1 s \rangle &= \delta_{T_1} \langle \lambda l \lambda j | \lambda T_1 s \rangle = \pm \langle \lambda s \lambda l | \lambda T_1 j \rangle \\ &= \pm \delta_{T_1} \langle \lambda l \lambda s | \lambda T_1 j \rangle = \delta_{T_1} \langle \lambda j \lambda s | \lambda T_1 l \rangle \\ &= \pm \delta_{T_1} \langle \lambda s \lambda j | \lambda T_1 l \rangle \end{aligned} \quad (20.4-47)$$

利用对偶表示之间的关系还可以得到 CG 系数的一些对称性质. 因为 $[\lambda] \otimes [1^n] = [\bar{\lambda}]$, 所以 $[\lambda]$ 和 $[\bar{\lambda}]$ 的基函数之间

有一一对应关系。由(20.4-39)和(20.4-19)式得

$$\frac{\langle \lambda i \tilde{\lambda} k | [1^n] 1 \rangle}{\sqrt{n^{[1^n]}}} = \frac{\langle \lambda i [1^n] 1 | \tilde{\lambda} k \rangle}{\sqrt{n_1}} = \frac{1}{\sqrt{n_1}} (-1)^{l_i^{[1]}} \delta_{ik} \quad (20.4-48)$$

式中 $l_i^{[1]}$ 是使 $[\lambda]$ 表示的第 i 个基函数的山内符号变为自然数顺序时需要进行的对换次数。故

$$\begin{aligned} \langle \lambda i [1^n] 1 | \tilde{\lambda} k \rangle &= (-1)^{l_i^{[1]}} \delta_{ik} \\ \phi_i^{[1]} &= (-1)^{l_i^{[1]}} \phi_i^{[1]} \phi^{[1^n]} \end{aligned} \quad (20.4-49)$$

因为 $[\alpha] \otimes [\beta] = [\tilde{\alpha}] \otimes [\tilde{\beta}]$, 设 $[\alpha] \otimes [\beta]$ 中包含 $[\gamma]$, 则我们可以把 $\phi_i^{[\gamma]}$ 表示成

$$\begin{aligned} \phi_i^{[\gamma]} &= \sum_{j,k} \langle \tilde{\alpha} j \tilde{\beta} k | \gamma i \rangle \phi_j^{[\alpha]} \phi_k^{[\beta]} \\ &= \sum_{j,k} \langle \tilde{\alpha} j \tilde{\beta} k | \gamma i \rangle \phi_j^{[\alpha]} \phi_k^{[\beta]} (-1)^{(l_j^{[\alpha]} + l_k^{[\beta]})} \phi^{[1^n]} \phi^{[1^n]} \\ &= \phi^{[1^n]} \sum_{j,k} \langle \tilde{\alpha} j \tilde{\beta} k | \gamma i \rangle (-1)^{(l_j^{[\alpha]} + l_k^{[\beta]})} \phi_j^{[\alpha]} \phi_k^{[\beta]} \end{aligned} \quad (20.4-50)$$

式中 $\phi^{[1^n]} = \phi^{[1^n]} \phi^{[1^n]}$ 。另一方面,

$$\phi_i^{[\gamma]} = \sum_{j,k} \langle \alpha j \beta k | \gamma i \rangle \phi_j^{[\alpha]} \phi_k^{[\beta]} \quad (20.4-51)$$

逐项比较(20.4-50)和(20.4-51)式, 注意 $\phi^{[1^n]}$ 对于任何置换是不变的, 它的存在不影响 $\phi_j^{[\alpha]}$ 和 $\phi_k^{[\beta]}$ 的偶合, 就得到

$$\langle \alpha j \beta k | \gamma i \rangle = (-1)^{(l_j^{[\alpha]} + l_k^{[\beta]})} \langle \tilde{\alpha} j \tilde{\beta} k | \gamma i \rangle \quad (20.4-52)$$

或

$$\langle \tilde{\alpha} j \tilde{\beta} k | \gamma i \rangle = (-1)^{(l_j^{[\alpha]} + l_k^{[\beta]})} \langle \alpha j \beta k | \gamma i \rangle \quad (20.4-53)$$

类似地可以导出

$$\langle \alpha j \tilde{\beta} k | \tilde{\gamma} i \rangle = (-1)^{(l_j^{[\gamma]} + l_k^{[\beta]})} \langle \alpha j \beta k | \gamma i \rangle \quad (20.4-54)$$

$$\langle \tilde{\alpha} j \beta k | \tilde{\gamma} i \rangle = (-1)^{(l_j^{[\gamma]} + l_k^{[\alpha]})} \langle \alpha j \beta k | \gamma i \rangle \quad (20.4-55)$$

利用 CG 系数的对称性质可以简化它的计算。关于置换群 CG 系数的计算问题, 可参看文献[1]。

3. 外积表示及其约化

置换群的外积及其约化问题是这样提出来的。设 $[\lambda']$ 为 $S_{r'}$ 的不可约表示, $[\lambda'']$ 为 $S_{r''}$ 的不可约表示, 则 $[\lambda'] \otimes [\lambda'']$ 是直积群 $S_{r'} \otimes S_{r''}$ 的一个不可约表示, $S_{r'} \otimes S_{r''}$ 是 $S_r (r = r' + r'')$ 群的子群, $[\lambda'] \otimes [\lambda'']$ 的表示空间并不构成 S_r 群的表示空间, 所以 $[\lambda'] \otimes [\lambda'']$ 也不是 S_r 群的表示。但我们可以把这个表示空间扩充, 使它荷载 S_r 群的一个可约表示, 这个表示称为 S_r 群的 $[\lambda']$ 表示和 $S_{r''}$ 群的 $[\lambda'']$ 表示的外积, 记作 $[\lambda'] \odot [\lambda'']$ 。所谓外积表示 $[\lambda'] \odot [\lambda'']$ 的约化问题就是要把它约化为 S_r 群的不可约表示之和。

这个问题在量子力学中出现是很自然的。设有两个孤立原子分别含有 r' 和 r'' 个电子。在每个原子内部, 根据全同性的要求, 电子可以互相交换, 所以原子的电子状态函数应分别按 $S_{r'}$ 和 $S_{r''}$ 的不可约表示分类。当这两个原子离开无限远时, 它们的电子彼此不发生交换, 两个原子的电子状态函数的乘积就是复合体系的总状态函数, 可按 $S_{r'} \otimes S_{r''}$ 的不可约表示分类。当两个原子相互接近而构成分子体系时, 两个原子的电子就不再可分辨了, 所有电子都可以互相交换, 所以分子体系的状态函数应按 $S_r (r = r' + r'')$ 的不可约表示分类。设两个原子体系的状态函数分别为 $\phi_i^{(\lambda')} (i = 1, \dots, n_{\lambda'})$ 和 $\psi_j^{(\lambda'')} (j = 1, \dots, n_{\lambda''})$ 。这些状态函数的乘积集合 $\{\phi_i^{(\lambda')} \psi_j^{(\lambda'')}\}$ 张成一个空间。若电子的置换仍限于 $S_{r'}$ 和 $S_{r''}$ 子群之内, 则这个空间是 $n_{\lambda'} \cdot n_{\lambda''}$ 维的, 是 $S_{r'} \otimes S_{r''}$ 的不可约表示空间。它对于 S_r 群的置换并不是封闭的, 所以不构成 S_r 群的表示空间。但若允许电子的置换遍及 S_r 群, 即 $\phi_i^{(\lambda')}$ 中的电子坐标可以和 $\psi_j^{(\lambda'')}$ 中的电子坐标交换, 则乘积集合 $\{\phi_i^{(\lambda')} \psi_j^{(\lambda'')}\}$ 中的乘积函数将增至 $\frac{r!}{r'!r''!} n_{\lambda'} n_{\lambda''}$ 个, 因为 r 个电子分为 r' 个和 r'' 个两组的方式有 $\frac{r!}{r'!r''!}$ 种。它们张成 S_r 群的一个可约表示空间, 外

积约化就是把这个表示空间荷载的表示分解为 S_r 群的不可约表示之和。

在 § 20.1-2 中我们讨论由子群的特征标计算母群的特征标时已经得出下面两个式子：对于有元素包含在子群中的母群的 K_l 共轭类元素 l ，

$$\sum_{\mu} a_{\mu\sigma} \chi_l^{(\mu)} = \sum_{K_{l_r}} \frac{g h_{l_r}}{h g_l} \phi_{l_r}^{(\sigma)} \quad (20.1-10)$$

式中各个符号的含义见 § 20.1-2。对于没有元素包含在子群中的母群各共轭类元素 l ，则

$$\sum_{\mu} a_{\mu\sigma} \chi_l^{(\mu)} = 0 \quad (20.1-13)$$

现在 $g = r!$ ， $h = h_{\alpha}$ (S_r 群中循环结构为 α 的共轭类包含的元素数目)， $g_l = r'!r''!$ ， $h_{l_r} = h_{\alpha'}h_{\alpha''}$ ($h_{\alpha'}$ 和 $h_{\alpha''}$ 分别为 $S_{r'}$ 和 $S_{r''}$ 群中循环结构为 α' 和 α'' 的共轭类中的元素数目)， $\phi_{l_r}^{(\sigma)} = \chi_{\alpha'}^{(\lambda')} \chi_{\alpha''}^{(\lambda'')}$ ， $l = \alpha$ ，故有

$$\sum_{\lambda} a_{\lambda\lambda'} \chi_{\alpha}^{(\lambda)} = \frac{r!}{h_{\alpha} r'! r''!} \sum_{\alpha', \alpha''} h_{\alpha'} h_{\alpha''} \chi_{\alpha'}^{(\lambda')} \chi_{\alpha''}^{(\lambda'')} \quad (20.4-56)$$

$\alpha' \in S_{r'}, \alpha'' \in S_{r'}, \alpha' + \alpha'' = \alpha$

式中右边的求和遍及来自 S_r 的 α 共轭类的 $S_{r'}$ 的 α' 共轭类和 $S_{r''}$ 的 α'' 共轭类。还有

$$\sum_{\lambda} a_{\lambda\lambda'} \chi_{\alpha}^{(\lambda)} = 0 \quad \alpha \neq \alpha' + \alpha'' \quad (20.4-57)$$

因此，由 $S_{r'}$ 和 $S_{r''}$ 的不可约表示特征标可以求出外积表示 $[\lambda'] \odot [\lambda'']$ 的特征标。利用特征标的正交定理就可以求出 $a_{\lambda\lambda'}$ ，外积约化问题也就解决了。

不过，外积约化过程更常用图解方法来完成。这种图解方法的数学依据将在下一章 (§ 21.2-3) 中给出，这里只介绍图解方法的具体做法 (图解规则)。先看一个简单的情况： S_2 群的两个 [1] 表示的外积约化。设一个 [1] 表示的基为 $\phi(1)$ ，另一个 [1] 表示的基为 $\phi(2)$ (这里基函数的变量 (1) 和 (2) 可以理解为电子标号)。

直积空间为 $\phi(1)\phi(2)$ ，它不构成 S_2 的表示空间，因为它对置换 $(1,2)$ 不是封闭的。若允许 $(1), (2)$ 电子交换，则此空间扩充为 $\{\phi(1)\phi(2), \phi(2)\phi(1)\}$ 。由此可组合出对称函数 $\phi(1)\phi(2) + \phi(2)\phi(1)$ （它属于 S_2 的全对称表示 $[2]$ ）和反对称函数 $\phi(1)\phi(2) - \phi(2)\phi(1)$ （它属于 S_2 的全反对称表示 $[1^2]$ ），由此可得

$$[1] \odot [1] = [2] \oplus [1^2]$$

或用图解方式表达为

$$\boxed{} \odot \boxed{} = \boxed{} \boxed{} \oplus \boxed{\begin{smallmatrix} \\ \end{smallmatrix}}$$

再看 S_2 的表示 $[2]$ 和 S_1 的表示 $[1]$ 的外积。已知表示 $[2]$ 的基函数 $\phi(1)\phi(2) + \phi(2)\phi(1)$ 对于电子的交换是对称的。表示 $[1]$ 的基函数 θ 和它结合可能得出两种函数，其一是 θ 与 ϕ, ϕ 交换电子时它表现为对称的，这种函数自然属于 S_2 的表示 $[3]$ ；另一是 θ 与 ϕ （或 ϕ ）交换电子时表现为反对称的，这种函数应属于 S_2 的 $[21]$ 表示。由此可得

$$[2] \odot [1] = [3] \oplus [21]$$

或用图解方式表达

$$\boxed{} \boxed{} \odot \boxed{\theta} = \boxed{} \boxed{} \theta \oplus \boxed{\begin{smallmatrix} \\ \theta \end{smallmatrix}}$$

我们也可以把上述过程改为把 $[2]$ 的基函数结合到 $[1]$ 的基函数上，结果自然应该一样，即

$$\boxed{} \boxed{} \odot \boxed{} = \boxed{} \odot \boxed{} \boxed{}$$

设用 $\boxed{\alpha} \boxed{\alpha}$ 标志 $[2]$ 的基函数（这样就满足了它在交换电子时的全对称性要求），则有

$$\begin{array}{|c|} \hline \\ \hline \end{array} \odot \begin{array}{|c|c|} \hline \alpha & \alpha \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|c|c|} \hline & \alpha & \alpha \\ \hline \end{array} \oplus \begin{array}{|c|c|} \hline & \alpha \\ \hline \alpha & \\ \hline \end{array}$$

两个 $\begin{array}{|c|} \hline \alpha \\ \hline \end{array}$ 方框是不能放在同一列的,因为它们既是对称的,就不能是反对称的。类似地,我们有

$$\begin{array}{|c|c|} \hline & \\ \hline & \\ \hline \end{array} \odot \begin{array}{|c|} \hline \alpha \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|c|} \hline & \\ \hline & \\ \hline \alpha & \\ \hline \end{array} \oplus \begin{array}{|c|c|} \hline & \alpha \\ \hline & \\ \hline \end{array}$$

或

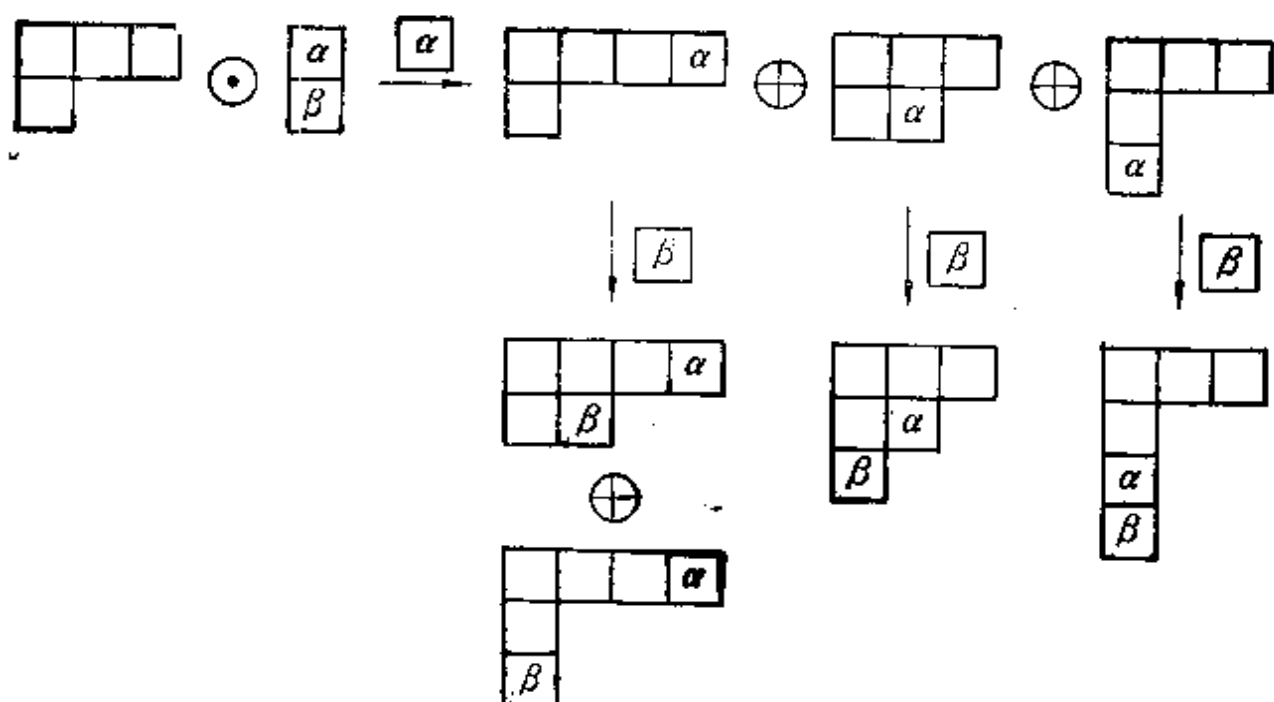
$$\begin{array}{|c|} \hline \\ \hline \end{array} \odot \begin{array}{|c|} \hline \alpha \\ \hline \beta \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|} \hline \\ \hline \alpha \\ \hline \beta \\ \hline \end{array} \oplus \begin{array}{|c|c|} \hline & \alpha \\ \hline \beta & \\ \hline \end{array}$$

这里是原来同一列的 $\begin{array}{|c|} \hline \alpha \\ \hline \end{array}$, $\begin{array}{|c|} \hline \beta \\ \hline \end{array}$ 两个方框不能出现在同一行,理由是它们既是反对称的,就不能又是对称的。

以上方法可以推广到一般情况。外积表示 $[\lambda'] \odot [\lambda'']$ 的约化可按以下规则用图解方式进行:把 $[\lambda'']$ 的 Young 图的每一行分别填上相同的字母,例如,第一行全填上 α ,第二行全填上 β, \dots ,然后把这些填有字母的方框拆开来,按所有可能的方式拼到 $[\lambda']$ 的 Young 图上去。拼图时要遵循以下三条规则:

- (1) 带有相同字母的方框不能在同一列中出现;
- (2) 把所有带字母的方框摆完之后,从右到左从上到下逐行把这些字母读出,在读出的过程中总保持 α 的数目 $\geq \beta$ 的数目 $\geq \gamma$ 的数目 \dots ;

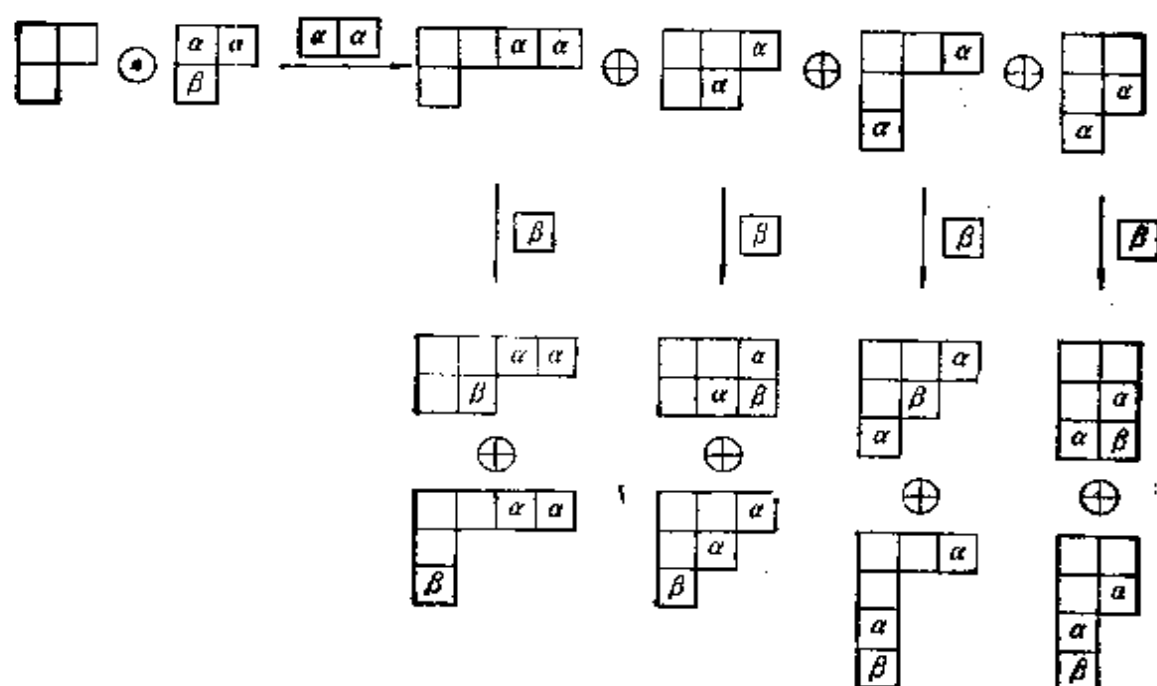
(3) 得到的图应是规则 Young 图。这样得到的全部 Young 图就代表了外积表示 $[\lambda'] \odot [\lambda'']$ 约化后得到的全部不可约表示,例如,



故有

$$[31] \odot [1^2] = [42] \oplus [41^2] \oplus [321] \oplus [31^3]$$

又如



由此可得

$$[21] \odot [21] = [42] \oplus [41^2] \oplus [3^2] \oplus 2[321] \oplus [31^3] \oplus [2^3] \oplus [2^2 1^2]$$

容易验证, 所得结果满足关于表示空间维数的方程

$$\frac{(r' + r'')!}{r'! r''!} n_{\lambda'} \cdot n_{\lambda''} = \sum_{\lambda} a_{\lambda \lambda' \lambda''} n_{\lambda} \quad (20.4-58)$$

式中 $a_{\lambda \lambda' \lambda''}$ 是外积 $[\lambda'] \odot [\lambda'']$ 中表示 $[\lambda]$ 出现的次数, n_{λ} 是 $[\lambda]$ 的维数. 上述图解约化方法比根据(20.4-56)和(20.4-57)式计算出特征标再利用正交定理进行约化显然要简单一些.

我们还可以证明以下结果. 设有外积约化关系

$$[\lambda'] \odot [\lambda''] = \sum_{\lambda} a_{\lambda \lambda' \lambda''} [\lambda] \quad (20.4-59)$$

其中 $[\lambda'], [\lambda'']$ 和 $[\lambda]$ 分别是 $S_{r'}, S_{r''}$ 和 $S_{r'+r''}$ 的不可约表示. 另一方面, $S_{r'+r''}$ 的 $[\lambda]$ 表示对于其子群 $S_{r'} \otimes S_{r''}$ 来说一般是可约的, 注意到 $S_{r'} \otimes S_{r''}$ 的不可约表示总具有 $[\lambda'] \otimes [\lambda'']$ 的形式, 可设约化关系为

$$[\lambda] = \sum_{\lambda', \lambda''} b_{\lambda \lambda' \lambda''} [\lambda'] \otimes [\lambda''] \quad (20.4-60)$$

则

$$a_{\lambda \lambda' \lambda''} = b_{\lambda \lambda' \lambda''} \quad (20.4-61)$$

其证明如下: 由(20.4-60)式可得

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha}^{(\lambda)} &= \sum_{\lambda', \lambda''} b_{\lambda \lambda' \lambda''} \chi_{\alpha'}^{(\lambda')} \chi_{\alpha''}^{(\lambda'')}, \\ \alpha &= \alpha' + \alpha'', \quad \alpha' \in S_{r'}, \quad \alpha'' \in S_{r''} \end{aligned} \quad (20.4-62)$$

利用正交定理可得

$$b_{\lambda \lambda' \lambda''} = \frac{1}{r'! r''!} \sum_{\substack{\alpha' \in S_{r'} \\ \alpha'' \in S_{r''}}} h_{\alpha'} h_{\alpha''} \chi_{\alpha}^{(\lambda)} \chi_{\alpha'}^{(\lambda')} \chi_{\alpha''}^{(\lambda'')} \quad (20.4-63)$$

式中 $h_{\alpha'}$ 和 $h_{\alpha''}$ 分别是 $S_{r'}$ 和 $S_{r''}$ 中共轭类 α' 和 α'' 包含的元素数目. 另一方面, 根据(20.4-59)式, 有

$$\chi_{\alpha}^{([\lambda'] \odot [\lambda''])} = \sum_{\lambda} a_{\lambda \lambda' \lambda''} \chi_{\alpha}^{(\lambda)} \quad (20.4-64)$$

根据正交定理, 可得

$$a_{\lambda\lambda'\lambda''} = \frac{1}{(r' + r'')!} \sum_{\alpha} h_{\alpha} \chi_{\alpha}^{(\lambda)} \chi_{\alpha}^{(\lambda') \oplus (\lambda'')} \quad (20.4-65)$$

式中 h_{α} 是 $S_{r'+r''}$ 中共轭类 α 所包含的元素数目。注意到, 对于 $\alpha = \alpha' + \alpha''$ 的共轭类

$$\chi_{\alpha}^{(\lambda') \oplus (\lambda'')} = \frac{(r' + r'')!}{r'! r''!} \sum_{\alpha' + \alpha'' = \alpha} \frac{h_{\alpha'} h_{\alpha''}}{h_{\alpha}} \chi_{\alpha'}^{(\lambda')} \chi_{\alpha''}^{(\lambda'')} \quad (20.4-66)$$

对于 $\alpha \neq \alpha' + \alpha''$ 的共轭类

$$\chi_{\alpha}^{(\lambda') \oplus (\lambda'')} = 0 \quad (20.4-67)$$

将(20.4-66)和(20.4-67)式代入(20.4-65)式, 得

$$\begin{aligned} a_{\lambda\lambda'\lambda''} &= \frac{1}{r'! r''!} \sum_{\alpha} \sum_{\alpha' + \alpha'' = \alpha} h_{\alpha'} h_{\alpha''} \chi_{\alpha'}^{(\lambda)} \chi_{\alpha'}^{(\lambda')} \chi_{\alpha''}^{(\lambda'')} \\ &= \frac{1}{r'! r''!} \sum_{\substack{\alpha' \in S_{r'} \\ \alpha'' \in S_{r''}}} h_{\alpha'} h_{\alpha''} \chi_{\alpha'}^{(\lambda)} \chi_{\alpha'}^{(\lambda')} \chi_{\alpha''}^{(\lambda'')} \quad (20.4-68) \end{aligned}$$

比较(20.4-68)和(20.4-63)式, 即得(20.4-61)式的结果。

关于置换群在物理学和化学中的应用, 限于篇幅, 本章就不讨论了, 有兴趣的读者可参考文献[7]和[8]。

参 考 文 献

- [1] M. Hamermesh, "Group Theory and its Application to Physical Problems", Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1962.
- [2] H. Boerner, "Representation of Groups", North-Holland, Amsterdam, 1963.
- [3] C. D. H. 奇泽姆著, 汉汪卿、王银桂译, 《量子化学中的群论方法》, 科学出版社, 1981.
- [4] J. P. 艾立阿特、P. G. 道伯尔著, 全道荣译《物理学中的对称性》, 第二卷, 科学出版社, 1986.
- [5] D. E. Rutherford, "Substitutional Analysis", Edinburgh, 1948.
- [6] 陈金全, 《群表示论的新途径》, 上海科学技术出版社, 1984.
- [7] J. Hinze (Ed.), "The Permutation Group in Physics and Chemistry" (Lecture Notes in Chemistry, No. 12), Springer-Verlag, Berlin, 1979.
- [8] P. R. Bunker, "Molecular Symmetry and Spectroscopy", Academic Press, New York, 1979.

第二十一章 线性变换群的整式表示

§ 21.1 线性变换群表示空间的约化

1. n 维空间的线性变换群

n 维空间中线性变换的完全集合构成群, 称为一般线性变换群, 也称全线性群. 线性变换经常通过矩阵来表述, 所以全线性群可看作是由 $n \times n$ 非奇异方阵的完全集合构成的群. 如果矩阵元是复数, 则称为复线性群, 记作 $GL(n, C)$, 此时一个矩阵由 $2n^2$ 个实数确定; $2n^2$ 个实参数连续变化就得到全部群元素, 所以它是连续群. 不过, 在这一章里我们暂时不涉及它的连续性这一方面.

实际上, 有意义的是全线性群的某些特殊子群. 在 $GL(n, C)$ 群中行列式等于 $+1$ 那一部分元素构成的子群称为复特殊线性群, 又称特殊么模群, 记作 $SL(n, C)$. 它的元素由 $2n^2 - 2$ 个参数标志, 因为复矩阵的行列式等于 1 相当于两个实数方程:

$$\det \mathbf{R} = 1 + 0i,$$

两个条件使独立参数减少了两个. 因为由基矢量的分量组成的行列式是有关空间中的单位体积, 当基矢作变换

$$\mathbf{e}'_i = \sum_j R_{ji} \mathbf{e}_j \quad (i = 1, \dots, n)$$

时, 体积元的变换系数为变换矩阵 \mathbf{R} 的行列式, 故 $\det \mathbf{R} = 1$ 就表示变换中保持体积不变, 所以 $SL(n, C)$ 是保持体积不变的群.

$GL(n, C)$ 中由酉矩阵构成的子群称为酉群, 记作 $U(n)$. 酉变换保持酉标积 $\left(\sum_{i=1}^n z_i^* z_i\right)$ 不变, 酉矩阵 \mathbf{R} 满足 $\mathbf{R}^H \mathbf{R} = \mathbf{R} \mathbf{R}^H = \mathbf{I}$ 的条件, 这相当于 n^2 个实数方程, 所以酉群的独立参数有

$$2n^2 - n^2 = n^2 \text{ 个.}$$

酉群 $U(n)$ 加上行列式等于 1 的条件就得到单模酉群 (特殊酉

群), 记作 $SU(n)$, 有 $n^2 - 1$ 个独立参数. $SU(n)$ 是 $SL(n, C)$ 和 $U(n)$ 的交, 即它们的共同元素. 保持量

$$\left(- \sum_{i=1}^p z_i^* z_i + \sum_{j=p+1}^{p+q} z_j^* z_j \right)$$

不变的线性变换群, 记作 $U(p, q)$, 独立参数有 $(p+q)^2$ 个. $U(p, q)$ 中行列式等于 1 的矩阵构成的子群记作 $SU(p, q)$

保持复标量积 $\sum_{i=1}^n z_i z_i$ 不变的线性变换群称为复正交群, 记作 $O(n, C)$. 正交矩阵满足 $\mathbf{R}^T \mathbf{R} = \mathbf{R} \mathbf{R}^T = \mathbf{I}$ 的条件, 这相当于 $n(n+1)$ 个实数方程, 所以 $O(n, C)$ 的独立参数是 $2n^2 - n(n+1) = n(n-1)$ 个. 由正交条件可知 $(\det \mathbf{R})^2 = 1, \det \mathbf{R} = \pm 1$, 所以 $O(n, C)$ 的元素分为不相连通的两部分. 行列式等于 +1 的这一部分构成特殊复正交群 $SO(n, C)$. 保持量

$$\left(- \sum_{i=1}^p z_i^2 + \sum_{j=p+1}^{p+q} z_j^2 \right)$$

不变的复矩阵集合构成群 $O(p, q, C)$, 其中行列式等于 1 的矩阵构成子群 $SO(p, q, C)$.

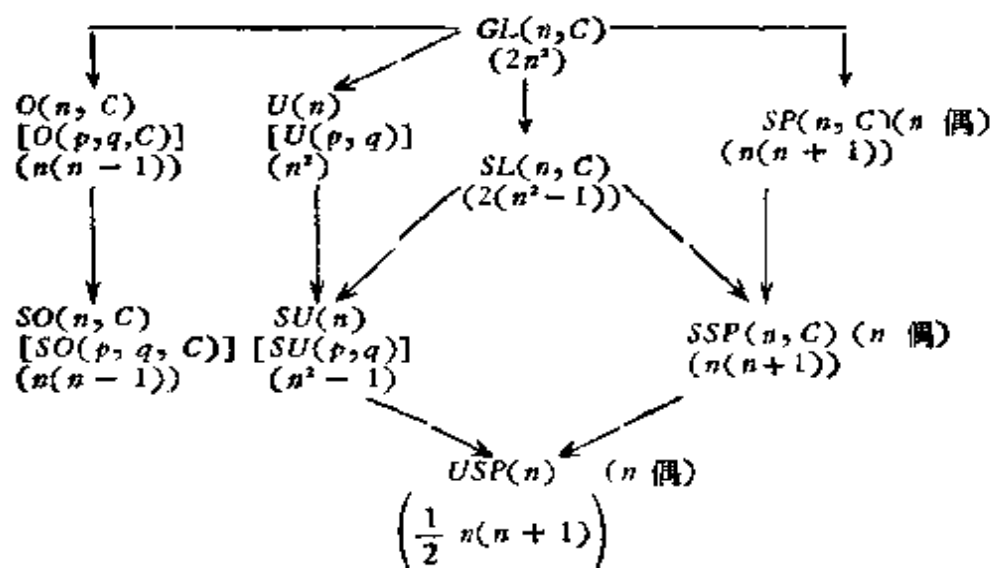
保持量 $\{u|v\} = \sum_{i,k} g_{ik} u_i v_k, g_{ik} = -g_{ki}$, 不变的线性变换群称为复辛群 $SP(n, C)$, 它的矩阵由 $n(n+1)$ 个参数决定. 由于 $\mathbf{G} = [g_{ik}]$ 是反对称矩阵, $\mathbf{G}^T = -\mathbf{G}$, $\det \mathbf{G} = (-1)^n \det \mathbf{G}$, n 必须是偶数, 否则 $\det \mathbf{G} = 0$, 所以仅当空间的维数是偶数时才会有辛群. 辛群一定是么模的. $SP(n, C)$ 中由酉阵构成的子群称为酉辛群, 记作 $USP(n)$ 或 $SP(n)$. 酉辛群有 $\frac{1}{2} n(n+1)$ 个实参数.

n 维实线性空间中的非奇异线性变换用实矩阵表示, 它们的完全集合构成全实线性群 $GL(n, R)$, 它的元素由 n^2 个参数决定. $GL(n, R)$ 中由行列式等于 +1 的矩阵构成的子群称为特殊实线性群 $SL(n, R)$, 它有 $n^2 - 1$ 个独立参数. 由实正交矩阵构成的子群称为实正交群 $O(n, R)$, $O(n, R)$ 分为不连通的两部分,

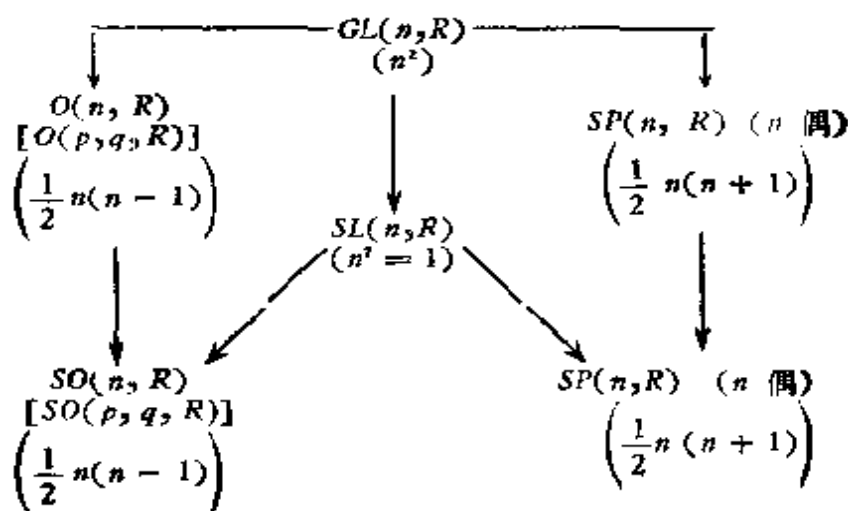
其中 $\det R = 1$ 的部分构成特殊正交群 $SO(n, R)$ 。实正交群的独立参数是 $\frac{1}{2} n(n-1)$ 个。保持量 $\left(-\sum_{i=1}^p x_i^2 + \sum_{i=p+1}^{p+q} x_i^2\right)$ 不变的变换矩阵集合构成群 $O(p, q, R)$ ，其行列式等于 $+1$ 的矩阵集合构成子群 $SO(p, q, R)$ 。保持量 $\{x|y\} = \sum_{ik} g_{ik} x_i y_k, g_{ik} = -g_{ki}$ 不变的群称为实辛群， $SP(n, R)$ 。同样，实辛群只对偶数维空间才有定义。实辛群有 $\frac{1}{2} n(n+1)$ 个参数，*一定是么模的。

以上全线性群的子群系统可图示如下：

(a) 复矩阵群



(b) 实矩阵群



2. 张量空间

(1) 矢量的逆变分量与共变分量。一个矢量可以表示为各分量之和

$$\alpha = \sum_i \alpha^i \mathbf{e}_i \quad (i = 1, \dots, n) \quad (21.1-1)$$

式中 \mathbf{e}_i 是基矢, α^i 是 α 沿基矢 \mathbf{e}_i 方向的分量(坐标)。当 $\{\mathbf{e}_i\}$ 作变换

$$\mathbf{e}'_i = \sum_j \mathbf{e}_j A_{ji} \quad (21.1-2)$$

时, 矢量 α 是不变的, 故有

$$\begin{aligned} \alpha &= \sum_i \alpha^i \mathbf{e}_i = \sum_{i,j} \alpha^i \mathbf{e}_j A_{ji}^{-1} = \sum_j \left(\sum_i A_{ji}^{-1} \alpha^i \right) \mathbf{e}_j \\ &= \sum_j \alpha'^j \mathbf{e}'_j \end{aligned} \quad (21.1-3)$$

故有

$$\alpha'^j = \sum_i A_{ji}^{-1} \alpha^i \quad (21.1-4)$$

令 $\mathbf{R} = \mathbf{A}^T$, 则基矢的变换为

$$\mathbf{e}'_i = \sum_j R_{ji} \mathbf{e}_j \quad (21.1-5)$$

坐标的变换为

$$\alpha'^j = \sum_i R_{ji}^{-1} \alpha^i \quad (21.1-6)$$

写成矩阵方程, 是

$$\begin{aligned} \mathbf{e}' &= \mathbf{R} \mathbf{e} \\ \alpha' &= \mathbf{R}^* \alpha \end{aligned}$$

其中 \mathbf{R}^* 是 \mathbf{R} 的逆矩阵的转置, 称为 \mathbf{R} 的逆步矩阵。注意, 这里我们按习惯把基矢 $\{\mathbf{e}_i\}$ 用列矩阵 \mathbf{e} 表示。我们说, 坐标 $\{\alpha_i\}$ 对于基矢 $\{\mathbf{e}_i\}$ 来说是逆变的, 或者说, $\{\alpha_i\}$ 是矢量 α 的逆变分量。

一个矢量由它的逆变分量完全决定 (当然是在给定基矢的条

件下), 但一个矢量 α 也可以用另一组标量 $\{\alpha_i\}$ 来标志

$$\alpha_i = \langle \alpha | e_i \rangle \quad (i = 1, \dots, n) \quad (21.1-7)$$

当基矢作变换

$$e'_i = \sum_j R_{ji} e_j$$

时, 则

$$\alpha'_i = \sum_j \langle \alpha | R_{ji} e_j \rangle = \sum_j R_{ji} \alpha_j \quad (21.1-8)$$

即 $\{\alpha_i\}$ 像基矢 $\{e_i\}$ 一样变换. 我们说 $\{\alpha_i\}$ 是矢量 α 的共变分量. 我们知道复空间中矢量

$$\alpha = \sum_i \alpha^i e_i \text{ 和 } \beta = \sum_i \beta^i e_i$$

的标量积的一种定义方式为

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \sum_{i,j} \alpha^{i*} \beta^j \langle e_i | e_j \rangle = \sum_{i,j} \alpha^{i*} g_{ij} \beta^j \quad (21.1-9)$$

式中 $g_{ij} = \langle e_i | e_j \rangle$ 是两个基矢量的标量积, 以 g_{ij} 为元素的矩阵 $\mathbf{G} = [g_{ij}]$ 通常称为测度矩阵. 不同性质的测度矩阵赋予线性矢量空间以不同的特征. 矢量的共变分量与逆变分量通过测度矩阵联系起来, 即

$$\begin{aligned} \alpha_i &= \sum_j \langle \alpha^j e_j | e_i \rangle = \sum_j \alpha^{j*} \langle e_j | e_i \rangle \\ &= \sum_j \alpha^{j*} g_{ji} \end{aligned} \quad (21.1-10)$$

取复数共轭, 得

$$\alpha_i^* = \sum_j \alpha^j g_{ji}^* \quad (21.1-11)$$

如果测度矩阵不是奇异的, 则可求(21.1-11)式的逆, 记 $[g_{ij}]$ 的逆矩阵为 $[g^{ij}]$, 即

$$\sum_j g_{ij} g^{jj'} = \delta_{ii'}$$

则

$$\alpha^j = \sum_i \alpha_i^* (g^{ij})^* \quad (21.1-12)$$

(21.1-10)和(21.1-12)式表明一个矢量的逆变分量和共变分量之间的联系,它们是可以互相转换的. 矢量 α 和 β 的标量积可以通过它们的共变分量和(或)逆变分量表示

$$\begin{aligned} \langle \alpha | \beta \rangle &= \sum_{i,j} \alpha_i^* g_{ij} \beta^j \\ &= \sum_i \alpha_i \beta^i = \sum_{i,j} \beta_j^* (g^{ij})^* \alpha_i \end{aligned} \quad (21.1-13)$$

在西空间中,测度矩阵为单位矩阵,即 $g_{ij} = \delta_{ij}$, 则 $\alpha^i = \alpha_i^*$, 即逆变分量与共变分量互为复数共轭,

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \sum_i \alpha_i^* \beta^i = \sum_i \alpha_i \beta_i^*,$$

这是我们熟知的结果. 当为实空间时,(21.1-10)和(21.1-12)式变为:

$$\alpha_i = \sum_j \alpha^j g_{ji}, \quad \alpha^j = \sum_i \alpha_i g^{ij} \quad (i, j = 1, \dots, n) \quad (21.1-14)$$

$$\begin{aligned} \langle \alpha | \beta \rangle &= \sum_i \alpha_i \beta^i = \sum_{ij} \alpha^j g_{ij} \beta^i \\ &= \sum_{ij} \alpha_i g^{ij} \beta_j \end{aligned} \quad (21.1-15)$$

在正交基中, $g_{ij} = g^{ij} = \delta_{ij}$, 则

$$\alpha_i = \alpha^i \quad (21.1-16)$$

矢量的共变分量与逆变分量没有区别,

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \sum_i \alpha_i \beta_i = \sum_i \alpha^i \beta^i$$

(2) 两个矢量的张量积(直积)的变换规则. 设有矢量

$$\alpha = \sum_{i=1}^n \alpha^i \mathbf{e}_i \text{ 和 } \beta = \sum_{j=1}^n \beta^j \mathbf{e}_j$$

他们的张量积有 n^2 个分量, 可以是逆变分量, 共变分量或共变逆

变混合分量,各按不同的方式变换。设基矢的变换为

$$\mathbf{e}'_i = \sum_j R_{ij} \mathbf{e}_j \quad (21.1-17)$$

则逆变分量的变换为

$$\alpha'^i \beta'^k = \sum_{ij} R_{ij}^{\#} R_{kl}^{\#} \alpha^j \beta^l \quad (21.1-18)$$

共变分量的变换为

$$\alpha'_i \beta'_k = \sum_{ij} R_{ij} R_{kl} \alpha_j \beta_l \quad (21.1-19)$$

共变逆变混合分量的变换为

$$\alpha'_i \beta'^k = \sum_{ij} R_{ij} R_{kl}^{\#} \alpha_j \beta^l \quad (21.1-20)$$

当然,以上结果可以引伸到包括复数共轭的情况。我们由此抽象出張量的定义。设有 n^2 个量 $T_{jl}(j, l = 1, \dots, n)$, 当基矢按 (21.1-17) 式变换时,按下式变换:

$$T'_{ik} = \sum_{jl} R_{ij} R_{kl} T_{jl} \quad (21.1-21)$$

就说这 n^2 个量构成一个二秩共变张量的分量。例如,在实空间中,测度矩阵的 n^2 个元素按下式变换:

$$g'_{ij} = \sum_{kl} R_{ik} R_{jl} g_{kl} \quad (21.1-22)$$

所以有时把 $\{g_{ij}\}$ 的集合看成一个二秩共变张量的分量,这个张量就叫做测度张量。类似地,若 n^2 个量 $T^{ij}(j, l = 1, \dots, n)$ 按下式变换

$$T'_{ik} = \sum_{jl} R_{il}^{\#} R_{kj}^{\#} T^{jl} \quad (21.1-23)$$

就说这 n^2 个量构成二秩逆变张量的分量;而按

$$(T'_i)^j = \sum_l R_{il} R_{kl}^{\#} T_l^k \quad (21.1-24)$$

变换的 n^2 个量 T_l^i 构成一秩共变一秩逆变的混合二秩张量的分

量。例如, 矢量 \mathbf{x} 和 \mathbf{y} 有变换关系

$$\mathbf{y} = \mathbf{T}\mathbf{x} \quad (21.1-25)$$

\mathbf{T} 为从 \mathbf{x} 到 \mathbf{y} 的变换矩阵, (21.1-25) 式可写成

$$y^i = \sum_j T^i_j x^j \quad (21.1-26)$$

当基矢量作变换(21.1-17)式时, 即

$$\begin{aligned} y^{i'} &= \sum_j R^{*}_{i'j} y^j \\ x^{j'} &= \sum_i R^{*}_{ij} x^i \end{aligned} \quad (21.1-27)$$

\mathbf{T} 的 n^2 个矩阵元将按以下方式变换:

$$\begin{aligned} y^{i'} &= \sum_j R^{*}_{i'j} y^j = \sum_j R^{*}_{i'j} \left[\sum_l T^j_l x^l \right] \\ &= \sum_j R^{*}_{i'j} \left[\sum_l T^j_l \left(\sum_m R_{ml} x^{m'} \right) \right] \\ &= \sum_m \left(\sum_{jl} R^{*}_{i'j} T^j_l R_{ml} \right) x^{m'} \\ &= \sum_m T^{i'}_m x^{m'} \end{aligned} \quad (21.1-28)$$

故有

$$T^{i'}_m = \sum_{jl} R_{ml} R^{*}_{i'j} T^j_l \quad (21.1-29)$$

所以 n^2 个矩阵元 T_{ij} 构成一个一秩共变一秩逆变混合二秩张量的分量。显然, 按照定义, 标量是零秩张量而矢量是一秩张量。推而

广之, n^r 个量 $\left\{ T^{l_1+1 \cdots l_r}_{i_1 i_2 \cdots i_s} \right\}$ 若按下式变换

$$\left(T^{l_1+1 \cdots l_r}_{i_1 i_2 \cdots i_s} \right)' = \sum_{(j)(d)} R_{i_1 j_1} \cdots R_{i_s j_s} R^{*}_{l_1+1 j_{s+1}} \cdots R^{*}_{l_r j_r} T^{l_1+1 \cdots l_r}_{j_1 \cdots j_r} \quad (21.1-30)$$

就说它们是 s 秩共变 $r-s$ 秩逆变的 r 秩混合张量的分量, $i_1, i_2, \cdots, i_s, l_{s+1}, \cdots, l_r$ 称为张量指标, 当它们取 $1, \cdots, n$ 值各种可能的组合时就得到 n^r 个张量的分量, 在西空间中取正交基组时, \mathbf{R}

是酉矩阵,则

$$\mathbf{R}^\# = (\mathbf{R}^{-1})^T = (\mathbf{R}^H)^T = \mathbf{R}^* \quad (21.1-31)$$

故共变与逆变按互为复数共轭的矩阵变换。在实空间中并取正交基组,则 \mathbf{R} 是正交矩阵,

$$\mathbf{R}^T = \mathbf{R}^{-1}, \quad \mathbf{R}^\# = \mathbf{R} \quad (21.1-32)$$

共变与逆变按相同的矩阵变换。上述三种类型的张量就彼此相同了。

两个张量的和是一个张量,乘以数仍是张量, 所以有 n^r 个分量的张量集合构成 n^r 维张量空间。实际上, n^r 维张量空间是一个 n^r 维矢量空间, n^r 维张量具有 n^r 维矢量的所有性质。但它的变换矩阵不是任意的 n^r 阶方阵。因为这个空间是 n 维空间的 r 次直乘幂空间,它的 n^r 个基矢为 $\mathbf{e}_{i_1}\mathbf{e}_{i_2}\cdots\mathbf{e}_{i_r}$, $i_1, i_2, \cdots, i_r = 1, \cdots, n$, 当 n 维空间中的基矢作变换 [(21.1-17)式] 时, n^r 个基矢按 \mathbf{R} 的 r 次直乘幂变换, 这个空间中任意张量的变换方式也就确定下来了。换言之, 它的变换矩阵当然有 $(n^r)^2$ 个矩阵元, 但却是由 \mathbf{R} 的 n^r 个矩阵元确定的。所以讨论张量空间中的变换总离不开作为它的基础的 n 维空间中的变换。需要注意的是, r 个矢量的张量积是一个 r 秩张量, 有 n^r 个分量, 但不是每个 r 秩张量都可以分解为 r 个矢量的张量积, 因为 r 个矢量由 nr 个数确定, 而 n^r 维空间中的一个矢量要由 n^r 个数才能确定。不过, 任意张量总可以表示成矢量的张量积的线性组合, 只要把 n 维空间中各基矢的分量的张量积取作单位张量就行了。

3. 全线性群的 Kronecker 乘幂表示

n 维空间 R_n 中的线性变换群 $GL(n, C)$ 是通过一个矩阵群 $G_n\{\mathbf{A}_i\}$ 表达出来的, 这个矩阵群本身是它的一个忠实表示, 有时称为它的定义表示。为了求得其它表示, 我们利用定义表示的基矢造出张量积空间。为了确定起见, 我们首先考虑 r 秩共变张量空间 $[R_n]^r$ 。 R_n 空间中的变换 \mathbf{A}_i 在 $[R_n]^r$ 中诱导出变换

$$\underbrace{\mathbf{A}_i \otimes \mathbf{A}_j \otimes \cdots \otimes \mathbf{A}_i}_{r \text{ 个因子}}$$

即 \mathbf{A}_i 的 r 次 Kronecker 乘幂, 而 $\mathbf{A}_i \mathbf{A}_j$ 诱导出变换

$$\underbrace{(\mathbf{A}_i \mathbf{A}_j) \otimes (\mathbf{A}_i \mathbf{A}_j) \otimes \cdots \otimes (\mathbf{A}_i \mathbf{A}_j)}_{r \text{ 个因子}} \\ = \underbrace{(\mathbf{A}_i \otimes \cdots \otimes \mathbf{A}_i)}_{r \text{ 个因子}} \underbrace{(\mathbf{A}_j \otimes \cdots \otimes \mathbf{A}_j)}_{r \text{ 个因子}}$$

因此这个张量积空间荷载 G_n 的一个表示 $(G_n)^r$, 称为 G_n 的 r 秩张量积表示, 一般是可约表示. 对于全线性群来说, 在线性变换方面没有加任何限制, 不能从那方面去约化张量积表示, 我们只能从张量指标的置换性质去约化它. 显然, 由此得到的表示矩阵的元素是 \mathbf{A} 的矩阵元的 r 次齐次多项式. 这种表示称为 $GL(n, C)$ 群的整式表示. 对于一大类群 (所谓单纯紧 Lie 群, 参看第二十二章), 所有的不可约表示都可以从张量积表示的约化得出.

下面说明如何根据张量指标对称性把张量积空间约化. 先考虑二秩张量, 任何二秩张量总可以分解为一个对称张量和一个反对称张量的直和

$$T_{ij} = T_{ij}^S \oplus T_{ij}^A \quad (21.1-33)$$

式中对称张量 \mathbf{T}^S 对于张量指标 i 和 j 的交换是对称的, 即

$$T_{ij}^S = \frac{1}{2} (T_{ij} + T_{ji}) \quad (21.1-34)$$

反对称张量 \mathbf{T}^A 对于张量指标 i 和 j 的交换是反对称的, 即

$$T_{ij}^A = \frac{1}{2} (T_{ij} - T_{ji}) \quad (21.1-35)$$

这一分解是唯一的, 因为只有零张量同时具有对称与反对称的性质. 这两个子空间在线性群元素的作用下是不变的, 因为对称张量只能由对称张量组合而成, 它不可能包含反对称张量, 反之亦然. 以上结果表明, 线性群 G_n 的直积表示 $G_n \otimes G_n$ 可以通过张量指标的对称化与反对称化约化为两个表示, 即对称积表示和反对称积表示. 对于有限分立群, 这个结果在上册 § 8.3-2 中得到过了, 那里讨论的点群是全线性群的一种子群.

为了普遍地讨论 n 维张量空间约化的问题, 我们引入张量指

标置换群。设有任意张量 \mathbf{T} ，它的分量为 $T_{i_1 i_2 \dots i_r}$ ，定义置换

$$p = \begin{pmatrix} 1 & 2 & \dots & r \\ 1' & 2' & \dots & r' \end{pmatrix}$$

它对张量 \mathbf{T} 的作用是使它变成另一个张量 $p\mathbf{T}$ ， $p\mathbf{T}$ 的分量为

$$(pT)_{i_1 i_2 \dots i_r} = T_{p(i_1 i_2 \dots i_r)} = T_{i_1' i_2' \dots i_r'} \quad (21.1-36)$$

例如， $r = 3$ ， $p = (123)$ ，则

$$(pT)_{111} = T_{111} \quad (21.1-37)$$

(注意，不是 T_{222} ，因为是置换 i_k 的附标 k ，不是置换 i_k 本身)。置换 p 的集合构成张量指标置换群 S_r 。我们可以按张量指标的置换性质来把张量分类，亦即张量空间可以分解为按 S_r 的不可约表示分类的子空间。上面举的例子中二秩张量空间分解为对称张量空间和反对称张量空间是这种分类的一个实例，按 S_2 的两个不可约表示 $[2]$ 和 $[1^2]$ 分类。(21.1-37) 式代表一种线性变换，容易把变换矩阵写出来。显然，每一个 S_r 的不可约表示标志的子空间对于这种线性变换是一个不变子空间，问题是它是否也是对于线性群元素 R 的作用为不变子空间呢？

张量 \mathbf{T} 在群 $GL(n, C)$ 元素的作用下的变换为

$$\mathbf{T}' = [\mathbf{A}]\mathbf{T} \quad (21.1-38)$$

详细写出来就是

$$T'_{i_1 i_2 \dots i_r} = \sum_{(k)} a_{i_1 k_1} a_{i_2 k_2} \dots a_{i_r k_r} T_{k_1 k_2 \dots k_r} \quad (21.1-39)$$

$[\mathbf{A}]'$ 的作用与对张量指标的置换可以互易，例如，对于 $[\mathbf{A}]'$ ，

$p = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 1 \end{pmatrix}$ ，则

$$\begin{aligned} (p[\mathbf{A}]'\mathbf{T})_{i_1 i_2} &= (pT')_{i_1 i_2} = T'_{p(i_1 i_2)} = T'_{i_2 i_1} \\ &= \sum_{j_1 j_2} a_{i_2 j_1} a_{i_1 j_2} T_{j_1 j_2} = \sum_{j_1 j_2} a_{i_2 j_2} a_{i_1 j_1} T_{j_1 j_2} \\ &= \sum_{j_1 j_2} a_{i_1 j_1} a_{i_2 j_2} (pT)_{j_1 j_2} = ([\mathbf{A}]'pT)_{i_1 i_2} \end{aligned} \quad (21.1-40)$$

即

$$p((\mathbf{A} \otimes \mathbf{A})\mathbf{T}) = (\mathbf{A} \otimes \mathbf{A})(p\mathbf{T}) \quad (21.1-41)$$

推广之,有

$$p([A]^r T) = [A]^r (pT) \quad (21.1-42)$$

或

$$(pT')_{(i)} = \sum_j a_{(i)(j)} (pT)_{(j)} \quad (21.1-43)$$

这里 $(i), (j)$ 代表二组指标 $(i_1 i_2 \cdots i_r), (j_1 j_2 \cdots j_r)$, $a_{(i)(j)} = a_{i_1 j_1} a_{i_2 j_2} \cdots a_{i_r j_r}$. 因此, $[A]^r$ 对于张量指标的置换是双对称的, 也就是说, 若同时将 p 作用在指标 $(i)(j)$ 上不改变它的矩阵元

$$a_{p(i)p(j)} = a_{(i)(j)} \quad (21.1-44)$$

根据置换 p 与变换 $[A]^r$ 可以对易的性质, 我们下面证明, 可以造出对于线性群 $GL(n, C)$ 的作用不变的子空间, 这样的子空间称为对称类, 它可以用 S_r 群的不可约表示来标志.

4. 张量空间按对称类的约化

下面我们来讨论如何根据张量指标的置换对称性来约化张量空间. 根据 § 20.2 可知, 由 S_r 群可以构成群代数 A_r , 它可以分解为双侧理想的直和, 而每个双侧理想又可分解为左理想或右理想的直和

$$A_r = A^{(1)} \oplus A^{(2)} \oplus \cdots \oplus A^{(k)} \oplus \cdots \quad (21.1-45)$$

$$A^{(k)} = l_i^{(k)} \oplus \cdots \oplus l_p^{(k)} \quad (21.1-46)$$

或者

$$A^{(k)} = r_i^{(k)} \oplus \cdots \oplus r_p^{(k)} \quad (21.1-47)$$

其中 $A^{(k)}$ 是第 k 个双侧理想, $l_i^{(k)}$ 和 $r_i^{(k)}$ 分别是 $A^{(k)}$ 中的第 i 个左理想与右理想. 所有这些理想子代数的等幂生成元由单位元素的分解得出

$$\begin{aligned} 1 &= e^{(1)} \oplus e^{(2)} \oplus \cdots \oplus e^{(k)} \oplus \cdots \\ e^{(k)} &= e_i^{(k)} \oplus \cdots \oplus e_p^{(k)} \\ e^{(h)} e^{(k)} &= 0 \quad (\text{若 } h \neq k) \\ e_i^{(h)} e_j^{(k)} &= 0 \quad (\text{除非 } h = k, i = j) \end{aligned} \quad (21.1-48)$$

我们知道每个 $A^{(k)}$ 对应于 S_r 群的一种不可约表示, 每个左理想 $l_i^{(k)}$

是这种不可约表示的第 i 个表示空间。

如果我们用右理想 $r_i^{(k)}$ 中的元素 x 作用在张量空间上 (也就是作用在张量的指标上), 就得到由 $x\mathbf{T}$ 的集合构成的子空间 $R_i^{(k)} (x \in r_i^{(k)}, \mathbf{T}$ 为任意张量), 这样的子空间称为一个对称类。这个子空间可以由右理想的生成元 $e_i^{(k)}$ 来产生, 因为对于任意张量 \mathbf{T} , $e_i^{(k)}\mathbf{T} \in R_i^{(k)}$, $e_i^{(k)}$ 作用在整个张量空间上就产生子空间 $R_i^{(k)}$ 了。所以 $e_i^{(k)}$ 也是 $R_i^{(k)}$ 的等幂生成元, 或者说是作用在 R_{n^r} 空间中的投影算符, 它把空间 R_{n^r} 投影到子空间 $R_i^{(k)}$ 中。这个子空间是线性的, 即

$$e_i^{(k)}(\lambda\mathbf{T}) = \lambda e_i^{(k)}\mathbf{T} \quad (21.1-49)$$

$$e_i^{(k)}(\mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2) = e_i^{(k)}\mathbf{T}_1 + e_i^{(k)}\mathbf{T}_2 \quad (21.1-50)$$

这个子空间对于 $[\mathbf{A}]^r$ 的变换不变, 若 $\mathbf{T} \in R_i^{(k)}$, 则 $e_i^{(k)}\mathbf{T} = \mathbf{T}$, 即

$$[\mathbf{A}]^r\mathbf{T} = [\mathbf{A}]^r e_i^{(k)}\mathbf{T} = e_i^{(k)}([\mathbf{A}]^r\mathbf{T}) \quad (21.1-51)$$

即 $[\mathbf{A}]^r\mathbf{T} \in R_i^{(k)}$ 。如果我们用由 1 的分解得到的所有右理想的等幂生成元作用在 r 秩张量积空间 R_{n^r} 上, 就将 R_{n^r} 相应地分解为线性群的不变子空间的直和(分解为对称类)

$$R_{n^r} = R^{(1)} \oplus R^{(2)} \oplus \cdots \oplus R^{(k)} \oplus \cdots \quad (21.1-52)$$

$$R^{(k)} = R_1^{(k)} \oplus \cdots \oplus R_i^{(k)} \oplus \cdots \quad (21.1-53)$$

由每个双侧理想产生一个子空间 $R^{(k)}$, $R^{(k)}$ 对于 S_r 中的任意置换和线性群中的任意变换是不变的, 但显然不是不可约的。由每个右理想产生一个对 $[\mathbf{A}]^r$ 不变的子空间 $R_i^{(k)}$, $R_i^{(k)}$ 一般不是对 S_r 不变的子空间 (左理想才是对 S_r 不变的子空间, 而右理想一般不与左理想重合)。反之, 若给定 R_{n^r} 的一个对 $[\mathbf{A}]^r$ 不变的子空间 $R_i^{(k)}$, r 为一组元素 x 的集合, x 具有以下性质: $x\mathbf{T} \in R_i^{(k)}$, 对任意张量 \mathbf{T} , 则 r 正好就是群代数 A_r 的右理想 $r_i^{(k)}$ 。因为若 $x_1\mathbf{T}$ 和 $x_2\mathbf{T}$ 在 $R_i^{(k)}$ 中, 则 $x_1\mathbf{T} + x_2\mathbf{T} = (x_1 + x_2)\mathbf{T}$ 也在 $R_i^{(k)}$ 中, 故 r 是线性子空间。右乘 A_r 的任意元素 a 不会使 x 越出 r , 因为若 $x \in r$, $a \in A_r$, \mathbf{T} 为任意张量, 则 $(xa)\mathbf{T} = x(a\mathbf{T})$ 在 $R_i^{(k)}$ 中, 故 (xa) 在 r 中。所以 r 确是一个右理想; 可以记作

$r_i^{(k)}$. 若 $e_i^{(k)}$ 是 $R_i^{(k)}$ 的生成元, $T \in R_i^{(k)}$, 则 $e_i^{(k)}T = T$. 若 $x \in r_i^{(k)}$, 则 $xT \in R_i^{(k)}$, $e_i^{(k)}(xT) = xT$, 故 $e_i^{(k)}x = x$. 所以 $e_i^{(k)}$ 也是 A_r 中右理想 $r_i^{(k)}$ 的生成元. 容易看出, $R_i^{(k)}$ 和 $r_i^{(k)}$ 同时是可约的或不可约的.

所以群代数 A_r 的分解为右理想与 $R_{\alpha}r$ 的分解为不变子空间完全是对应的. 不过, 在这种对应之中保留有两点差异. 第一, A_r 的右理想的维数由 r 完全确定. $R_i^{(k)}$ 的维数与右理想 $r_i^{(k)}$ 的维数并不相同, 下面我们再给出计算 $R_i^{(k)}$ 的维数的方法. 第二, 有一些 $R_i^{(k)}$ 是零空间. 下面我们再说明对应于哪些 $A_r^{(k)}$ 的 $R_i^{(k)}$ 是零空间. 这点差异并不影响对应性.

但是子空间 $R_i^{(k)}$ 不能与置换群 S_r 的不可约表示空间直接联系起来, 因为它应是 A_r 的最小左理想子代数而不是右理想子代数. 为了建立这种联系, Weyl 给出了对称类与左理想之间的对应关系. 设 $a = \sum_S \alpha(S)S$ 是群代数 A_r 的一个元素, 定义

$$\tilde{a} = \sum_S \alpha(S)S^{-1} = \sum_S \alpha(S^{-1})S.$$

这是群代数 A_r 到其自身的一种同构映射 $a \longleftrightarrow \tilde{a}$, $\tilde{\tilde{a}} = a$, $ab \longleftrightarrow \tilde{b}\tilde{a}$, 因此 $ea \longleftrightarrow \tilde{a}\tilde{e}$, 亦即由 e 产生的右理想映射到由 \tilde{e} 产生的左理想上. 反之, 由 \tilde{e} 产生的右理想映射到由 e 产生的左理想上. 若它们是不可约的, 则四者同时在一个双侧理想中. 显然, 双侧理想映射到它自身. Weyl 把对称类 $R_i^{(k)}$ 与 $r_i^{(k)}$ 的对应左理想 $\tilde{r}_i^{(k)}$ 对应起来. 于是, 可以把由 $\tilde{e}_i^{(k)}$ 产生的左理想荷载的置换群不可约表示与 $e_i^{(k)}$ 产生的对称类 $R_i^{(k)}$ 荷载的不可约表示对应起来, 用相同的分割 [2] (Young 图) 来标志.

5. Young 算符

下面具体讨论如何构成张量空间的对称类. 由 $\tilde{e}_i^{(1)}$ 产生的左理想对应于由 $e_i^{(1)}$ 产生的对称类 $R_i^{(1)}$. 我们知道, 对于指定的 Young 图 $[\lambda] = [\lambda, \lambda, \dots, \lambda, 1]$, 每个 Young 表给出一个左理想

的实际等幂元 $e^{(1)}$

$$\tilde{e}_i^{(\lambda)} = \sum_{pq} \epsilon_{ipq} p q = P Q - \sum_S \epsilon(S) S \quad (21.1-54)$$

所以对应的右理想实际等幂元是

$$e_i^{(k)} = \sum_j \varepsilon(S^{-1})S = \sum_j \varepsilon(S)S^{-1} \quad (21.1-55)$$

若 S 不是 pq 形的, 则 $\varepsilon(S) = \varepsilon(S^{-1}) = 0$, 若 S 是 pq 形的, 则 $\varepsilon(S) = \pm 1$. 因 $S^{-1} = (pq)^{-1} = q^{-1}p^{-1} = q'p'$ 是 qp 形的, 还有 q 和 q^{-1} 的奇偶性相同, 故 $\varepsilon(S) = \varepsilon(S^{-1})$, 于是有

$$e_i^{[2]} = \sum_{q,p} \varepsilon_{q,p} q^p = Q^P \quad (21.1-56)$$

$e^{(\lambda)}$ 称为对应于 Young 图 $[\lambda]$ 的第 i 个标准表的 Young 算符。它作用到张量积空间 R_n^r 上就投影出一个子空间(对称类), 这个子空间中的任意张量的指标具有用 Young 图 $[\lambda]$ 标示的置换对称性, 而同时对于 $[A]^r$ 的作用是不变的。为了标志张量指标的置换性质, 用张量指标代替相应的 Young 表中的数字, 得到“张量指标图”。例如, $r = 2$, 则对称张量记作 $T \begin{array}{|c|c|} \hline i_1 & i_2 \\ \hline \end{array}$ 反对称张量

记作 $T \begin{bmatrix} i_1 \\ i_2 \end{bmatrix}$ ，对于 $r=3$ ，有 $T \begin{bmatrix} i_1 & i_2 & i_3 \end{bmatrix}$ ， $T \begin{bmatrix} i_1 & i_2 \\ i_3 \end{bmatrix}$ ， $T \begin{bmatrix} i_1 \\ i_2 \\ i_3 \end{bmatrix}$ 。

一般说来,对于图 $[\lambda_1 \cdots \lambda_r]$, 有

[illegible]

注意,填入图中的是数字 i_1, i_2 等,即矢量的分量序号 $1, 2, \dots, n$ (可以相同或不相同),不是矢量的序号 $1, 2, \dots, r$ (填入 Young 表中的是矢量的序号)。为了得到对应于指定 Young 表的对称类,按该 Young 表作出 Young 算符 $\hat{Y} = QP$, 用它作用在任

意张量上就得到具有指定对称性的张量。例如，对于 Young 表

$$\begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \\ \hline \end{array}, \text{ Young 算符为 } \hat{Y} = [e - (13)][e + (12)] = e +$$

$(12) - (13) - (123)$ ，作用在任意张量 $T_{i_1 i_2 i_3}$ 上，得

$$\begin{aligned} T \begin{array}{|c|c|} \hline i_1 & i_2 \\ \hline i_3 & \\ \hline \end{array} &= [e + (12) - (13) - (123)]T_{i_1 i_2 i_3} \\ &= T_{i_1 i_2 i_3} + T_{i_2 i_1 i_3} - T_{i_3 i_2 i_1} - T_{i_2 i_3 i_1} \end{aligned} \quad (21.1-58)$$

对于 Young 表 $\begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & 4 \\ \hline \end{array}$ ， $\hat{Y} = [e - (13)][e - (24)][e + (12)]$

$[e + (34)]$ ，故

$$\begin{aligned} T \begin{array}{|c|c|} \hline i_1 & i_2 \\ \hline i_3 & i_4 \\ \hline \end{array} &= T_{i_1 i_2 i_3 i_4} - T_{i_3 i_2 i_1 i_4} - T_{i_1 i_4 i_3 i_2} + T_{i_3 i_4 i_1 i_2} \\ &\quad + T_{i_2 i_1 i_3 i_4} - T_{i_2 i_3 i_1 i_4} - T_{i_4 i_1 i_3 i_2} \\ &\quad + T_{i_4 i_3 i_1 i_2} + T_{i_1 i_2 i_4 i_3} - T_{i_3 i_2 i_4 i_1} - T_{i_1 i_4 i_2 i_3} \\ &\quad + T_{i_3 i_4 i_2 i_1} + T_{i_3 i_1 i_4 i_2} - T_{i_1 i_3 i_4 i_2} - T_{i_4 i_1 i_2 i_3} \\ &\quad + T_{i_4 i_3 i_2 i_1} \end{aligned} \quad (21.1-59)$$

上面我们只是抽象地从数学方面讨论张量空间及其约化问题，还没有涉及与物理问题的联系。用量子力学中，当我们从单粒子近似出发讨论多电子体系时就遇到张量积空间及其约化问题。设单粒子态函数 a 是 n 重简并的，则 a^r 组态有 n^r 个简并的乘积态函数，每一个这种简并的态函数就是 r 秩张量空间的一个张量（没有一定指标置换对称性的一般张量），它的分量的指标位置序号和数值说明哪个粒子处于哪个单粒子态。张量空间的对称性分类和约化就是要造出对粒子具有一定置换对称性的总状态函数。例如，考虑三个函数乘积构成的一般张量 $T_{i_1 i_2 i_3} = \phi_{i_1}(1)\phi_{i_2}(2)\phi_{i_3}(3)$ ， $(i_1, i_2, i_3 = 1, 2, 3)$ ，这里函数的自变量标态粒子序号

而函数下标区别不同的单粒子态。我们要从 $T_{i_1 i_2 i_3}$ 造出具有确定指标置换对称性的张量。对于 Young 表 $\begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \end{bmatrix}$ ， $\hat{Y} = e + (12) + (13) + (23) + (123) + (132)$ ，作用在 $T_{123} = \phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)$ 上，得

$$\begin{aligned} \psi \begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \end{bmatrix} &= \hat{Y}T_{123} = \phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3) \\ &+ \phi_2(1)\phi_1(2)\phi_3(3) \\ &+ \phi_3(1)\phi_2(2)\phi_1(3) \\ &+ \phi_1(1)\phi_3(2)\phi_2(3) \\ &+ \phi_3(1)\phi_1(2)\phi_2(3) \\ &+ \phi_2(1)\phi_3(2)\phi_1(3) \end{aligned} \quad (21.1-60)$$

对于 Young 表 $\begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{bmatrix}$ ，

$$\hat{Y} = e - (12) - (13) - (23) + (123) + (132)$$

有

$$\begin{aligned} \psi \begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{bmatrix} &= \hat{Y}T_{123} = \phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3) - \phi_2(1)\phi_1(2)\phi_3(3) \\ &- \phi_3(1)\phi_2(2)\phi_1(3) - \phi_1(1)\phi_3(2)\phi_2(3) \\ &+ \phi_3(1)\phi_1(2)\phi_2(3) + \phi_2(1)\phi_3(2)\phi_1(3) \\ &= \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_1(2) & \phi_1(3) \\ \phi_2(1) & \phi_2(2) & \phi_2(3) \\ \phi_3(1) & \phi_3(2) & \phi_3(3) \end{vmatrix} \end{aligned} \quad (21.1-61)$$

对于表 $\begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 3 \end{bmatrix}$ ， $\hat{Y} = e + (12) - (13) - (123)$

$$\psi \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 3 \end{bmatrix} = \hat{Y}T_{123} = \phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3) + \phi_2(1)\phi_1(2)\phi_3(3)$$

$$= \phi_3(1)\phi_2(2)\phi_1(3) - \phi_3(1)\phi_1(2)\phi_2(3) \quad (21.1-62)$$

而对于表 $\begin{bmatrix} 1 & 3 \\ 2 \end{bmatrix}$, $\hat{Y}' = e - (12) + (13) - (132)$

$$\begin{aligned} \psi' \begin{bmatrix} 1 & 3 \\ 2 \end{bmatrix} &= \hat{Y}' T_{12} = \phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3) - \phi_2(1)\phi_1(2)\phi_3(3) \\ &\quad + \phi_3(1)\phi_2(2)\phi_1(3) - \phi_2(1)\phi_3(2)\phi_1(3) \end{aligned} \quad (21.1-63)$$

注意上述 $\psi \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 3 \end{bmatrix}$ 和 $\psi' \begin{bmatrix} 1 & 3 \\ 2 \end{bmatrix}$ 属于不同子空间 $R^{[2]}$, 即对于 $[A]^3$

变换属于不同子空间。为了求得各子空间的所有张量, 只要将 \hat{Y} 或 \hat{Y}' 作用在所有任意张量上, 亦即作用于整个三秩张量空间, 例如, \hat{Y}' 产生的另一个张量是

$$\begin{aligned} \psi' \begin{bmatrix} 1 & 3 \\ 2 \end{bmatrix}^{(1)} &= \hat{Y}' T_{12} = \phi_1(1)\phi_3(2)\phi_2(3) + \phi_3(1)\phi_1(2)\phi_2(3) \\ &\quad - \phi_2(1)\phi_3(2)\phi_1(3) - \phi_2(1)\phi_1(2)\phi_3(3) \end{aligned} \quad (21.1-64)$$

$\psi' \begin{bmatrix} 1 & 3 \\ 2 \end{bmatrix}$ 和 $\psi' \begin{bmatrix} 1 & 3 \\ 2 \end{bmatrix}^{(1)}$ 是线性独立的, 可以取为 $R \begin{bmatrix} 1 & 3 \\ 2 \end{bmatrix}$ 子空间的

一组基。类似地, 可以求得 $\psi \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 3 \end{bmatrix}^{(1)}$, 它与 $\psi \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 3 \end{bmatrix}$ 是线性无

关的, 可取为子空间 $R \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 3 \end{bmatrix}$ 的一组基。 $R \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 3 \end{bmatrix}$ 或 $R \begin{bmatrix} 1 & 3 \\ 2 \end{bmatrix}$ 对

于 S_3 不是不变子空间。容易看出, (23) $\psi' \begin{bmatrix} 1 & 3 \\ 2 \end{bmatrix} = \psi \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 3 \end{bmatrix}^{(1)}$ 。

(23) $\psi \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 3 \end{bmatrix} = \psi' \begin{bmatrix} 1 & 3 \\ 2 \end{bmatrix}^{(1)}$, 因此, $\psi \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 3 \end{bmatrix}$ 和 $\psi' \begin{bmatrix} 1 & 3 \\ 2 \end{bmatrix}^{(1)}$ 。

$\psi' \begin{bmatrix} 1 & 3 \\ 2 \end{bmatrix}$ 和 $\psi \begin{bmatrix} 1 & 3 \\ 2 \end{bmatrix}^{(1)}$ 分别构成 S_3 的 [21] 表示的两个不变子空

间的基。

如果一个张量对于其行指标的置换是对称的, 就说是行对称张量。一般对称类中的张量不是行对称的, 因为 $H = QPT$, PT 虽然是行对称的, Q 作用上去就破坏了这种对称性。但是, 一个对称类中的张量对于其一系列中的指标置换一定是反对称的, 因为 $qQ = \varepsilon_q Q$, 故若 q 为对换, 则

$$qH = qQPT = -QPT = -H \quad (21.1-65)$$

由此我们可以知道对应于哪些 Young 图 $[\lambda]$ 的子空间 $R^{[\lambda]}$ 是零空间。对于 n 维空间, 矢量有 n 个分量, 若 Young 图多于 n 行, 则填入其第一列的张量指标中至少有两个重复, 从而这种张量恒为零, 因为若对换这两个指标, 则 $qH = H = -H = 0$ 。所以, 行数多于 n 的 Young 图 $[\lambda]$ 对应的 $R^{[\lambda]}$ 为零空间。若 Young 图 $[\lambda]$ 的行数少于 n , 则一定有相应对称性的非零张量, $R^{[\lambda]}$ 一定不是零空间。

我们在后面再给出线性群不可约子空间的维数的解析式。这里我们介绍如何从它的张量指标图求出它的维数。如果张量指标图中每行从左到右数字不减少, 每列从上到下数字增大, 就说它是标准图, 对应的张量分量称为标准分量。一个对称类的维数等于它的标准指标图数。这类似于置换群代数中最小左理想的维数等于它的标准 Young 表的数目。例如, $n = 2$, $r = 3$, 则对于 Young 图 $[3], \begin{bmatrix} \square & \square & \square \end{bmatrix}$, 标准指标图有

$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$, $\begin{bmatrix} 1 & 1 & 2 \end{bmatrix}$, $\begin{bmatrix} 1 & 2 & 2 \end{bmatrix}$, $\begin{bmatrix} 2 & 2 & 2 \end{bmatrix}$, 所以 $R^{[3]}$

子空间是四维的, 对于 $\begin{bmatrix} & \\ & \end{bmatrix}$, 标准指标图有 $\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 2 \end{bmatrix}$, $\begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 3 \end{bmatrix}$,

所以 $R^{[21]}$ 是二维的. 对于 $\begin{bmatrix} \\ \\ \end{bmatrix}$ 不存在标准图, 是零空间. 我

们知道 S_3 的群代数中对应于 $[21]$ 的右理想有两个, 所以这种对称类的子空间也有两个. 整个张量空间是 $2^3=8$ 维的, $[3]$ 和 $[21]$ 两个对称类的总维数也是 $1 \times 4 + 2 \times 2 = 8$ 维的. 又如, $n=3$, $r=3$, 张量空间是 $3^3=27$ 维的. 对于全对称类 $[3]$, 标准指标图

有 $\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$, $\begin{bmatrix} 1 & 1 & 2 \end{bmatrix}$, $\begin{bmatrix} 1 & 1 & 3 \end{bmatrix}$, $\begin{bmatrix} 1 & 2 & 2 \end{bmatrix}$,

$\begin{bmatrix} 1 & 2 & 3 \end{bmatrix}$, $\begin{bmatrix} 1 & 3 & 3 \end{bmatrix}$, $\begin{bmatrix} 2 & 2 & 2 \end{bmatrix}$, $\begin{bmatrix} 2 & 2 & 3 \end{bmatrix}$,

$\begin{bmatrix} 2 & 3 & 3 \end{bmatrix}$, $\begin{bmatrix} 3 & 3 & 3 \end{bmatrix}$, 共 10 个, $R^{[3]}$ 是 10 维的, 全反对称类

标准指标图只有 $\begin{bmatrix} 1 \\ 2 \\ 3 \end{bmatrix}$ 一个, $R^{[1^3]}$ 是一维的. $[21]$ 类标准指标图

有 $\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 2 \end{bmatrix}$, $\begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 2 \end{bmatrix}$, $\begin{bmatrix} 1 & 3 \\ 2 \end{bmatrix}$, $\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 3 \end{bmatrix}$, $\begin{bmatrix} 1 & 2 \\ 3 \end{bmatrix}$,

$\begin{bmatrix} 1 & 3 \\ 3 \end{bmatrix}$, $\begin{bmatrix} 2 & 2 \\ 3 \end{bmatrix}$, $\begin{bmatrix} 2 & 3 \\ 3 \end{bmatrix}$, 共 8 个, $R^{[21]}$ 是 8 维的, 总维数

是 $10 + 1 + 2 \times 8 = 27$.

§ 21.2 全线性群表示与置换群表示的联系

1. 全线性群张量积表示矩阵的约化形式

由上面的讨论可知，全线性群的 r 次直乘幂表示是 n^r 维的，它的表示空间可以按对称类约化为子空间。每一个对称类子空间出现的次数等于在群代数 A_r 的分解中相应 Young 图的双侧理想中包含的右理想子代数的个数，这样，我们就知道 n^r 维直积表示矩阵分解时分块的形式了。矩阵按对应于非零空间的分割 (Young 图) 分成大对角块，每一个大对角块再分成几个小对角块，小对角块的数目等于对称类 (线性群的不变子空间) 出现的次数，而维数则等于子空间的维数。例如， $n=2, r=3$ 时，分解形式为

$$\left[\begin{array}{cc|cc} \boxed{(3)} & 0 & & \\ \hline 0 & \boxed{\begin{array}{c} (21) \\ (1) \end{array}} & 0 & \\ & 0 & \boxed{\begin{array}{c} (21) \\ (2) \end{array}} & \end{array} \right] \begin{array}{l} \left. \vphantom{\begin{array}{c} (3) \\ (21) \\ (21) \end{array}} \right\} 4 \\ \left. \vphantom{\begin{array}{c} (21) \\ (1) \end{array}} \right\} 2 \\ \left. \vphantom{\begin{array}{c} (21) \\ (2) \end{array}} \right\} 2 \end{array} \quad (21.2-1)$$

$n=3, r=3$ 时的分解形式为

$$\left[\begin{array}{cc|cc|cc} \boxed{(3)} & & & & & \\ \hline & & & & & \\ \hline 0 & \boxed{\begin{array}{c} (21) \\ (1) \end{array}} & 0 & & & \\ & 0 & \boxed{\begin{array}{c} (21) \\ (2) \end{array}} & & & \end{array} \right] \begin{array}{l} \left. \vphantom{\begin{array}{c} (3) \\ (21) \\ (21) \end{array}} \right\} 10 \\ \left. \vphantom{\begin{array}{c} (21) \\ (1) \end{array}} \right\} 8 \\ \left. \vphantom{\begin{array}{c} (21) \\ (2) \end{array}} \right\} 8 \end{array} \quad (21.2-2)$$

与一大块对应的子空间，不论对于 $[\mathbf{A}]'$ 变换或者 S_r 群的置换都是不变的。但每一小块对应的子空间则只对 $[\mathbf{A}]'$ 的作用不变，因而产生 $GL(n, C)$ 群的一个不可约表示。在 S_r 群元素的作用下，不同子空间的对应基之间要互相混合，因为右理想不是 S_r 群的不变子空间（左理想才是）。实际上各 $R^{[\lambda]} (i = 1, 2, \dots, n_1, n_1 \text{ 为 } [\lambda] \text{ 表示的维数})$ 子空间的对应基的集合正好构成 S_r 群的一个表示空间的一组基，产生 S_r 群的 $[\lambda]$ 表示。这可说明如下：因为 $[\mathbf{A}]'$ 与 p 可对易，故若

$$[\mathbf{A}]'T_\alpha = \sum_{\beta} D^{[\lambda]}([\mathbf{A}]')_{\beta\alpha} T_\beta$$

则

$$\begin{aligned} [\mathbf{A}]'(pT)_\alpha &= p([\mathbf{A}]'T)_\alpha = p \sum_{\beta} D^{[\lambda]}([\mathbf{A}]')_{\beta\alpha} T_\beta \\ &= \sum D^{[\lambda]}([\mathbf{A}]')_{\beta\alpha} (pT)_\beta \end{aligned} \quad (22.2-3)$$

也就是说，若 $\{T_\alpha\}$ 是全线性群 $D^{[\lambda]}$ 表示的基，则 $\{(pT)_\alpha\}$ 也是 $D^{[\lambda]}$ 表示的具有相同变换矩阵的基。反之，若

$$pT_\alpha = \sum_{\beta} D^{[\mu]}(p)_{\beta\alpha} T_\beta$$

则

$$\begin{aligned} p([\mathbf{A}]'T)_\alpha &= [\mathbf{A}]'(pT)_\alpha = [\mathbf{A}]' \sum_{\beta} D^{[\mu]}(p)_{\beta\alpha} T_\beta \\ &= \sum_{\beta} D^{[\mu]}(p)_{\beta\alpha} ([\mathbf{A}]'T)_\beta \end{aligned} \quad (21.2-4)$$

也就是说，若 $\{T_\alpha\}$ 是置换群 S_r 的不可约表示 $D^{[\mu]}$ 的基，则 $\{([\mathbf{A}]'T)_\alpha\}$ 也是 $D^{[\mu]}$ 的具有相同变换矩阵的基。这样，我们可以选择子空间 $R^{[\lambda]}$ 的基函数，使得它们同时是线性群和置换群的不可约表示基。设把这样的基组记为 $\{\phi_{\lambda}^{(\mu)}\}$ ，其中 $[\lambda]$ 标志表示空间对应的分割或 Young 图； $\mu = 1, \dots, n_1$ ，用以标志置换群的不可约表示 $[\mu]$ 的基（例如代表山内符号）， n_1 为 $[\mu]$ 表示的维数； $\alpha = 1, \dots, d_1$ ，用以标志线性群不可约表示 $[\lambda]$ 的基， d_1 为不可约表示 $[\lambda]$ 的维数。把这组基函数按以下方式排成长方阵，

得

$$\begin{bmatrix} \Phi_{11}^{[\lambda]} & \Phi_{12}^{[\lambda]} & \cdots & \Phi_{1d_1}^{[\lambda]} \\ \Phi_{21}^{[\lambda]} & \Phi_{22}^{[\lambda]} & \cdots & \Phi_{2d_1}^{[\lambda]} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Phi_{n_11}^{[\lambda]} & \Phi_{n_12}^{[\lambda]} & \cdots & \Phi_{n_1d_1}^{[\lambda]} \end{bmatrix} \quad (21.2-5)$$

则它的每一行是线性群一个不可约表示的一组基, 给出线性群的一个不可约表示, 有多少行, 这一种表示 $[\lambda]$ 中就包含多少个等价的不可约表示。把基函数逐行从左到右, 从上到下排列, 表示矩阵就具有(21.2-1)或(21.2-2)式中的一个大方块的形式。把所有不可约表示的基函数都按以上方式排列, 表示矩阵就具有(21.2-1)或(21.2-2)式的形式了。另一方面, (21.2-5)式中的每一列是 S_i 群的一个不可约表示的一组基, 给出 S_i 的一个不可约表示, 列的数目就是这种表示中包括的等价不可约表示的数目。若把(21.2-5)式中的基函数逐列从上到下, 从左到右排列, 则表示矩阵的形式为(21.2-6)式中的一个大对角块的形式(以与(21.2-2)式对应的矩阵为例)。把所有不可约表示的基函数都按以上方式排列, 表示矩阵就具有(21.2-6)的形式了, 其中每个小对角块是置换群 S_i 的一个不可约表示矩阵。

$$\begin{bmatrix} \text{Block 1} & 0 \\ 0 & \text{Block 2} \end{bmatrix} \quad (21.2-6)$$

总起来说, R^n 就是张量积空间 R^n , 同时是置换群 S_n 和全线性群 $GL(n, C)$ 的表示空间, 它可分解为若干个子空间 $R^{[\lambda]}$, 每个这种子空间对应于 S_n 群的代数的一个具有 $[\lambda]$ 对称性的双侧理想. $R^{[\lambda]}$ 荷载的表示中置换群 S_n 的不可约表示 $[\lambda]$ 出现的次数等于线性群的不可约表示 $[\lambda]$ 的维数. 置换群的不可约表示 $[\lambda]$ 的维数等于线性群的不可约表示 $[\lambda]$ 出现的次数.

2. 全线性群整式不可约表示的特征标

全线性群的整式不可约表示的矩阵元是它的定义表示矩阵的元素的齐次多项式, 它的不可约表示的特征标自然还是同样次数的齐次多项式. 设 $GL(n, C)$ 群的某个矩阵 A 的本征值全不相同, 我们可以通过非奇导矩阵 B 把它对角化

$$BAB^{-1} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & & 0 \\ & \varepsilon_2 & \\ 0 & & \ddots \\ & & & \varepsilon_n \end{bmatrix} \quad (21.2-7)$$

其中 $\varepsilon_k (k=1, \dots, n)$, ω_k 是一个复数. 显然, 属于同一共轭类的矩阵具有相同的本征值, 所以数组 $\varepsilon \equiv \{\varepsilon_i\} = (\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n)$ 完全表征 $GL(n, C)$ 的一个共轭类. 因为特征标是共轭类的函数, 矩阵 A 的 r 次齐次整式表示的特征标 $\phi(A)$ 一定是 $\{\varepsilon_i\}$ 的 r 次齐次多项式 $\phi(A) = \phi(BAB^{-1}) = \phi(\varepsilon)$, 并且, ε_i 的位置不同的矩阵可以彼此变换, 属于同一共轭类, 所以 $\phi(A)$ 一定是 $\{\varepsilon_i\}$ 的 r 次齐次对称多项式. $\phi(A)$ 又称为 S 函数. 即使 A 的本征式不是全不相同, 以上结论仍然成立, 因为在 A 的附近可以找到一个本征值全不相同的矩阵 A' , 对于 $\phi(A')$ 以上结论成立, 而当 $A' \rightarrow A$ 时, $\varepsilon'_i \rightarrow \varepsilon_i$, $\phi(\varepsilon') = \phi(A') \rightarrow \phi(\varepsilon) = \phi(A)$, 所以 $\phi(A)$ 也有以上性质. 利用 $\phi(A)$ 的这些性质和分支律可以求出 $\phi(A)$ 的解析表达式.

定理: $GL(n, C)$ 的不可约整式表示 $[\lambda] \equiv [\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n]$ 的特征标为

$$\phi(\varepsilon) \equiv \phi(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n) = \frac{|\varepsilon^{l_1} \varepsilon^{l_2} \dots \varepsilon^{l_{n-1}} \varepsilon^{l_n}|}{|\varepsilon^{n-1} \varepsilon^{n-2} \dots \varepsilon^1|} \quad (21.2-8)$$

式中 $l_1 = \lambda_1 + n - 1, l_2 = \lambda_2 + n - 2, \dots, l_k = \lambda_k + n - k$, 分子和分母是两个行列式

$$|\varepsilon^{l_1} \varepsilon^{l_2} \dots \varepsilon^{l_{n-1}} \varepsilon^{l_n}| = \begin{vmatrix} \varepsilon_1^{l_1} & \varepsilon_1^{l_2} & \dots & \varepsilon_1^{l_{n-1}} & \varepsilon_1^{l_n} \\ \varepsilon_2^{l_1} & \varepsilon_2^{l_2} & \dots & \varepsilon_2^{l_{n-1}} & \varepsilon_2^{l_n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varepsilon_n^{l_1} & \varepsilon_n^{l_2} & \dots & \varepsilon_n^{l_{n-1}} & \varepsilon_n^{l_n} \end{vmatrix} \quad (21.2-9)$$

$$|\varepsilon^{n-1} \varepsilon^{n-2} \dots \varepsilon^1| = \begin{vmatrix} \varepsilon_1^{n-1} & \varepsilon_1^{n-2} & \dots & \varepsilon_1 & 1 \\ \varepsilon_2^{n-1} & \varepsilon_2^{n-2} & \dots & \varepsilon_2 & 1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varepsilon_n^{n-1} & \varepsilon_n^{n-2} & \dots & \varepsilon_n & 1 \end{vmatrix} \quad (21.2-10)$$

当 ε_i 中有若干个相等时需求(21.2-8)式的极限。

证明: 由 $\lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_n = r$ 可得

$$l_1 + l_2 + \dots + l_n = r + \frac{1}{2} n(n-1)$$

所以分子是 $r + \frac{1}{2} n(n-1)$ 次齐次多项式。分母是著名的

Vandermonde 行列式, 等于 $\prod_{i < j} (\varepsilon_i - \varepsilon_j)$, 是 $\frac{1}{2} n(n-1)$ 次齐

次多项式。分子显然可以被每个 $(\varepsilon_i - \varepsilon_j)$ 整除, 因而可以被分母整除。分子和分母都是反对称齐次多项式(行列式), 所以商一定是一个对称的 r 次齐次多项式。这符合对 $\varphi(\mathbf{A})$ 的要求。下面再用归纳法证明(21.2-8)式。这个式子对于 $n=1$ 显然成立, $\phi(\varepsilon_1) = \varepsilon_1^1$ 。设(21.2-8)式对 $(n-1)$ 成立, 为了证明它对于 n 也成立, 我们利用 $GL(n, C)$ 的分支律, 用 $GL(n-1, C)$ 的表示 $[\lambda']$ 的特征标把 $GL(n, C)$ 表示的特征标表达。设

$$l'_i = \lambda'_i + (n-1) - i$$

则

$$l_1 > l_1' \geq l_2 > l_2' \geq l_3 \cdots \geq l_{n-1} > l_{n-1}' \geq l_n.$$

在 $GL(n-1, C)$ 中, $\varepsilon_n = 1$ (第 n 个基保持不变), 故

$$\phi(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \cdots, \varepsilon_{n-1}, 1) = \sum_{l_1'=1}^{l_1-1} \sum_{l_2'=1}^{l_2-1} \cdots \sum_{l_{n-1}'=1}^{l_{n-1}-1} \frac{|\varepsilon^{l_1'} \cdots \varepsilon^{l_{n-1}'} \varepsilon^{l_n'}|}{|\varepsilon^{n-1} \cdots \varepsilon^1|} \quad (21.2-11)$$

行列式中 ε 的下标只取 $1, 2, \cdots, n-1$. 按照行列式的求和规则, 得

$$\begin{aligned} \phi(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \cdots, \varepsilon_{n-1}, 1) &= (|\varepsilon^{l_1-1} + \varepsilon^{l_1-2} + \cdots + \varepsilon^{l_2}, \varepsilon^{l_2-1} + \varepsilon^{l_2-2} + \cdots \\ &\quad + \varepsilon^{l_3}, \cdots, \varepsilon^{l_{n-1}-1} + \cdots + \varepsilon^{l_n}|) / (|\varepsilon^{n-1} \cdots \varepsilon^1|) \end{aligned} \quad (21.2-12)$$

用 $\varepsilon_j = 1$ 乘分子和分母的 j 行, $j = 1, 2, \cdots, n-1$, 分母就变为与(21.2-10)式一样(注意 $\varepsilon_n = 1$), 分子变成

$$|\varepsilon^{l_1} - \varepsilon^{l_2}, \varepsilon^{l_2} - \varepsilon^{l_3}, \cdots, \varepsilon^{l_{n-1}} - \varepsilon^{l_n}|.$$

在这个行列式中添加 $(n-1)$ 个零在第 n 行, 再添加 ε^{l_n} 列, 并不改变行列式的值, 因为根据 Gauss 展开定理, 起作用的只有 ε^{l_n} 这个数, 而 $\varepsilon_n = 1$. 若在每个列中都加上它后面的所有列, 就得到行列式(21.2-9)式(当 $\varepsilon_n = 1$ 时的值). 这就证明了(21.2-8)式对于 $\phi(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \cdots, \varepsilon_{n-1}, 1)$ 是成立的. 这是 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \cdots, \varepsilon_{n-1}$ 的 r 次非齐次多项式, 它是由 $\phi(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \cdots, \varepsilon_n)$ 当 $\varepsilon_n = 1$ 时得到的. 若令 $\varepsilon_n \approx 1$, 应得到 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \cdots, \varepsilon_n$ 的齐次多项式, 所以我们只要在幂次不够 r 的项中补上 ε_n 的幂使达到 r 次, 就得到 $\phi(\mathbf{A})$ 的表达式了. 因此 $\phi(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \cdots, \varepsilon_{n-1}, 1)$ 完全决定了 $\phi(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \cdots, \varepsilon_n)$, (21.2-8) 式对于前者成立, 对于后者也就成立. 于是定理证毕.

从 (21.2-8) 式容易得到线性群表示的维数公式. 表示的维数就是单位元素的特征标. 此时 $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \cdots = \varepsilon_n = 1$, 需要求极限, 令 $\varepsilon_1 = \exp[(n-1)t]$, $\varepsilon_2 = \exp[(n-2)t]$, \cdots , $\varepsilon_{n-1} =$

$\exp t, \varepsilon_n = 1$ (当 $t \rightarrow 0$ 时, 所有 $\varepsilon_i \rightarrow 1$), 代入 (21.2-8) 式, 把分子和分母中的共同因子消去, 就得到分子是 n 个数 $e^{l_1 t}, \dots, e^{l_n t}$ 之差的乘积, 而分母是 $e^{(n-1)t}, \dots, 1$ 之差的乘积。把各式差的因子 $(e^{l_i t} - e^{l_j t})$ 展开成 t 的幂级数, 取极限 $t \rightarrow 0$, 就得到分子是 l_1, \dots, l_n 之差的乘积, 分母是 $(n-1), (n-2), \dots, 0$ 之差的乘积。由此即可得到 $GL(n, C)$ 群不可约整式表示 $[\lambda] \equiv [\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n]$ 的维数 ${}^n N_{[\lambda]}$ 为

$$\begin{aligned} {}^n N_{[\lambda]} &= \frac{\prod_{i < j \leq n} (l_i - l_j)}{\prod_{i < j = 1}^{n-1} [(n-i) - (n-j)]} \\ &= \frac{D(l_1, l_2, \dots, l_n)}{D(n-1, n-2, \dots, 0)} \end{aligned} \quad (21.2-13)$$

其中 D 为 Vandermonde 行列式, l_i 的定义可参见 (21.2-8) 式。利用 (21.2-8) 式容易证明两个有用的公式。

(1) 若 $l_n > 0$, 则从 (21.2-8) 式分子的第一行抽出 $\varepsilon_1^{l_n}, \dots$, 从第 n 行抽出 $\varepsilon_n^{l_n}$ 作因子, 得

$$(\varepsilon_1 \varepsilon_2 \cdots \varepsilon_n)^{l_n} |\varepsilon_1^{l_1-l_n}, \varepsilon_2^{l_2-l_n}, \dots, \varepsilon_{n-1}^{l_{n-1}-l_n}, \varepsilon^n|$$

对于幺模群, $(\varepsilon_1 \varepsilon_2 \cdots \varepsilon_n) = 1$, 故

$$\begin{aligned} \chi^{[\lambda]}(\varepsilon) &= \chi^{[\lambda']}(\varepsilon) \\ [\lambda'] &= [\lambda_1 - \lambda_n, \dots, \lambda_{n-1} - \lambda_n, 0] \end{aligned} \quad (21.2-14)$$

即 Young 图左边多出来的有 n 行的列, 对于幺模群来说, 可以去掉。例如, 对于三维幺模群

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \square & \square & \square & \square \\ \hline \square & \square & \square & \\ \hline \square & \square & & \\ \hline \end{array} & \begin{array}{c} = \\ = \end{array} & \begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \square & & \\ \hline \end{array} \\ [532] & & [310] \end{array}$$

(2) 从(21.2-8)式的分子各行提出 $\varepsilon_1^{i_1}, \dots, \varepsilon_n^{i_n}$, 则分子成为

$$(\varepsilon_1 \cdots \varepsilon_n)^{i_1} |1, \varepsilon_1^{-i_1}, \dots, \varepsilon_n^{-i_n}|$$

类似地, 使分母变成

$$(\varepsilon_1 \cdots \varepsilon_n)^{n-1} |1, \varepsilon^{-1}, \dots, \varepsilon^{-n+1}|$$

利用 $(\varepsilon_1 \varepsilon_2 \cdots \varepsilon_n) = 1$, 再令 $\varepsilon_i^{-1} = \delta_i$, 并调换各列, 可得

$$\chi^{(\lambda)}(\delta) = \frac{|\delta^{j_1-1} \delta^{j_1-1} \delta^{j_1-1} \cdots \delta^{j_1-1} 1|}{|\delta^{n-1} \delta^{n-2} \cdots \delta, 1|}$$

即对于么模群

$$\chi^{(\lambda)}(\varepsilon) = \chi^{(\lambda'')}(\varepsilon^{-1})$$

$$[\lambda''] = [\lambda_1 - \lambda_n, \lambda_1 - \lambda_{n-1}, \dots, \lambda_1 - \lambda_2]$$

(21.2-15)

例如, 对于三维么模群[参看(21.3-5)式],

$$[32] = [3 - 0, 3 - 2] = [31]^{\#}$$

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{|c|c|c|} \hline & & \\ \hline & & \\ \hline & & \\ \hline \end{array} & \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} & \begin{array}{|c|c|c|} \hline & & \\ \hline & & \\ \hline & & \\ \hline \end{array}^{\#} \\ [32] & \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \end{array} & [31]^{\#} \end{array}$$

3. 线性群与置换群特征标的关系

上面我们已经看到线性群与置换群的表示之间有密切的关系, 下面找出它们的特征标之间的关系的分析表达式。

设 $[\lambda] = [\lambda_1 \cdots \lambda_r]$ 标志 S_r 群的一个不可约表示 $D^{(\lambda)}$, 其特征标为 $\chi_r^{(\lambda)}$, $\alpha = (1^{\alpha_1} 2^{\alpha_2} \cdots r^{\alpha_r})$ 表示置换群的一个共轭类。这个分割也标志 $GL(n, C)$ 群的一个 r 次齐次整式不可约表示 $C^{(\lambda)}$, 其特征标为 $\phi_{[\lambda]}(A)$, A 表示 $GL(n, C)$ 群的一类元素。上节已经指出置换群的表示矩阵与线性群的表示矩阵之间的关系, 适当选取基函数, 则对于每个对应于非零张量空间的 Young 图 $[\lambda]$, 若置换群的 n_i 维表示出现 m_i 次, 则线性群的 m_i 维表示出现 n_i 次。于是 n' 维张量积表示的约化表示矩阵的形式为, 对于

置换群 S_r ,

$$[S] = \sum_{[\lambda]}^{\oplus} m_{\lambda} D^{[\lambda]} = E_{m_1} \otimes D^{[\lambda^{(1)}]} \oplus E_{m_2} \otimes D^{[\lambda^{(2)}]} \oplus \dots \oplus E_{m_r} \otimes D^{[\lambda^{(r)}]} \quad (21.2-16)$$

式中 E_{m_i} 是 m_i 阶单位矩阵。对于线性群, 则

$$[A]' = \sum_{[\lambda]}^{\oplus} n_{\lambda} C^{[\lambda]} \\ = E_{n_1} \otimes C^{[\lambda^{(1)}]} \oplus E_{n_2} \otimes C^{[\lambda^{(2)}]} \oplus \dots \oplus E_{n_r} \otimes C^{[\lambda^{(r)}]} \quad (21.2-17)$$

把两个矩阵相乘, 注意分块矩阵的乘法规则, 得

$$\begin{aligned} [S][A]' &= \{E_{m_1} \otimes D^{[\lambda^{(1)}]}\} \{E_{n_1} \otimes C^{[\lambda^{(1)}]}\} \\ &\quad \oplus \{E_{m_2} \otimes D^{[\lambda^{(2)}]}\} \{E_{n_1} \otimes C^{[\lambda^{(1)}]}\} \\ &\quad \oplus \dots \oplus \{E_{m_r} \otimes D^{[\lambda^{(r)}]}\} \{E_{n_r} \otimes C^{[\lambda^{(r)}]}\} \\ &= \{E_{m_1} \otimes E_{n_1}\} \{D^{[\lambda^{(1)}]} \otimes C^{[\lambda^{(1)}]}\} \oplus \{E_{m_2} \otimes E_{n_1}\} \\ &\quad \cdot \{D^{[\lambda^{(2)}]} \otimes C^{[\lambda^{(1)}]}\} \oplus \dots \oplus \{E_{m_r} \otimes E_{n_r}\} \\ &\quad \cdot \{D^{[\lambda^{(r)}]} \otimes C^{[\lambda^{(r)}]}\} = D^{[\lambda^{(1)}]} \otimes C^{[\lambda^{(1)}]} \oplus D^{[\lambda^{(2)}]} \\ &\quad \otimes C^{[\lambda^{(2)}]} \oplus \dots \oplus D^{[\lambda^{(r)}]} \otimes C^{[\lambda^{(r)}]} \quad (21.2-18) \end{aligned}$$

上式左边的矩阵元是 $\alpha_{S(j)(k)}[(j), (k)]$, $(j), (k)$ 是二组张量指标, 这里把 $[S]$ 当作置换算符 S 看待, 因为是双对称变换, 有

$$\alpha_{S(j)(k)} = \alpha_{(j)} S^{-1}(k)$$

设 S 的循环结构为 $(\alpha) = (1^{\alpha_1} 2^{\alpha_2} \dots)$, 对 (21.2-18) 式两边求对角和, 得

$$\sum_{(j)} \alpha_{S(j)(j)} = \sum_{[\lambda]} \chi_{(\alpha)}^{[\lambda]} \phi^{[\lambda]}([A]') \quad (21.2-19)$$

因为

$$\sum_{(j)} \alpha_{S(j)(j)} = \sum_{(j)} \alpha_{(j) S^{-1}(j)} = \sigma_1^{\alpha_1} \sigma_2^{\alpha_2} \dots \sigma_r^{\alpha_r}$$

其中

$$\sigma_i = \sum_{j_i} \alpha_{j_i j_i}$$

是 A 矩阵的迹,

$$\sigma_1 = \sum_{i,j \in S} \alpha_{j_1 i_1} \alpha_{i_1 j_1}$$

是 $[A]^r$ 矩阵的迹, ...,

$$\sigma_r = \sum_{i_1, \dots, i_r \in S} \alpha_{i_1 i_2} \alpha_{i_2 i_3} \cdots \alpha_{i_r i_1}$$

是 $[A]^r$ 矩阵的迹。例如, $r=6$, $S=(3)(12)(456)$, 则 $S^{-1}=(3)(12)(465)$,

$$\begin{aligned} \sum_{(j)} \alpha_{(j)S^{-1}(j)} &= \sum_{(j)} (\alpha_{j_3 i_3})(\alpha_{i_1 j_2} \alpha_{j_1 i_1})(\alpha_{j_4 j_6} \alpha_{j_5 i_4} \alpha_{i_5 j_4}) \\ &= \sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \end{aligned}$$

故 (21.2-19) 式可写成

$$\sigma_1^{\alpha_1} \sigma_2^{\alpha_2} \cdots \sigma_r^{\alpha_r} = \sum_{[\lambda]} \chi_{[\alpha]}^{[\lambda]} \phi_{[\lambda]}([A]^r) \quad (21.2-20)$$

对角和对于相似变换是不变的, 故

$$\sigma_r = \text{tr}([A]^r) = \varepsilon_1^r + \varepsilon_2^r + \cdots + \varepsilon_n^r \quad (21.2-21)$$

其中 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n$ 是 $[A]$ 的本征值。假定 $n \geq r$, 所有 $[\lambda]$ 都对应于非零张量空间。将 $\phi_{[\lambda]}([A]^r)$ 的表达式 [(21.2-8) 式] 代入上式, 得

$$\sigma_1^{\alpha_1} \cdots \sigma_r^{\alpha_r} |\varepsilon_1^{n-1} \varepsilon_2^{n-2} \cdots \varepsilon_l| = \sum_{[\lambda]} \chi_{[\alpha]}^{[\lambda]} |\varepsilon_1^{l_1} \varepsilon_2^{l_2} \cdots \varepsilon_l^{l_l}| \quad (21.2-22)$$

其中 $l_i = \lambda_i + n - i$ 。可以看出, (21.2-22) 式就是计算置换群特征标的 Frobenius 公式 [(20.1-17) 式] (ε_i 代替了 x_i)。利用置换群特征标的正交关系, 将 (21.2-20) 式两边乘 $h_\alpha \chi_{[\alpha]}^{[\lambda]}$ (h_α 是 (α) 类中元素的数目) 并对所有类求和, 得

$$\begin{aligned} \phi^{[\lambda]}([A]^r) &= \frac{1}{r!} \sum_{(\alpha)} h_\alpha \chi_{[\alpha]}^{[\lambda]} \sigma_1^{\alpha_1} \sigma_2^{\alpha_2} \cdots \sigma_r^{\alpha_r} \\ &= \sum_{(\alpha)} \frac{\chi_{[\alpha]}^{[\lambda]}}{\alpha_1! \cdots \alpha_r!} \left(\frac{\sigma_1}{1}\right)^{\alpha_1} \left(\frac{\sigma_2}{2}\right)^{\alpha_2} \cdots \left(\frac{\sigma_r}{r}\right)^{\alpha_r} \end{aligned} \quad (21.2-23)$$

(21.2-23) 式就是线性群特征标与置换群的特征标的联系的分析表达式。

4. 全线性群直积表示的约化

设 $[\lambda']$ 为 $GL(n, C)$ 的不可约 r' 次齐次整式表示, $[\lambda'']$ 为 $GL(n, C)$ 的不可约 r'' 次齐次整式表示, 则 $[\lambda']$ 与 $[\lambda'']$ 的直积表示是 $GL(n, C)$ 群的 $(r' + r'')$ 次齐次整式表示, 一般说来, 是可约表示. 设 $[\lambda]$ 表示在其中包含 c_λ 次, 即

$$[\lambda'] \otimes [\lambda''] = \sum_{[\lambda]} c_\lambda [\lambda]$$

则存在以下关于特征标的方程

$$\phi^{[\lambda']}(A) \phi^{[\lambda'']}(A) = \sum_{[\lambda]} c_\lambda \phi^{[\lambda]}(A) \quad (21.2-24)$$

线性群表示直积的约化就是根据 $[\lambda']$ 和 $[\lambda'']$ 找出非负整数 c_λ 来. 下面我们证明, 线性群表示直积的约化是等价于它的张量指标置换群的外积约化的. 设张量指标置换群相应的外积约化是

$$[\lambda'] \odot [\lambda''] = \sum_{[\lambda]} a_\lambda [\lambda] \quad (21.2-25)$$

则有 $a_\lambda = c_\lambda$. 证明如下: 将(21.2-23)式以及对于 $[\lambda']$ 和 $[\lambda'']$ 的类似表达式代入(21.2-24)式, 可得

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r'! r''!} \sum_{\alpha', \alpha''} h_{\alpha'} h_{\alpha''} \chi_{\alpha'}^{[\lambda']} \chi_{\alpha''}^{[\lambda'']} \sigma_1^{\alpha'_1 + \alpha''_1} \cdots \sigma_r^{\alpha'_r + \alpha''_r} \\ &= \frac{1}{r!} \sum_{\alpha} h_{\alpha} \sum_{[\lambda]} c_\lambda \chi_{\alpha}^{[\lambda]} \sigma_1^{\alpha_1} \cdots \sigma_r^{\alpha_r} \end{aligned} \quad (21.2-26)$$

因为假定 $r \leq n$, 所以 σ_i 是线性独立的 ($n = r$ 时 $\{\sigma_i\}$ 对 $\{e_k\}$ 的 Jacobi 行列式就是 Vandermonde 行列式, 不恒等于零, 所以 σ_i 是线性独立的). 令上式两边系数相等, 即得

$$\begin{aligned} \sum_{[\lambda]} c_\lambda \chi_{\alpha}^{[\lambda]} &= \begin{cases} \frac{r!}{h_{\alpha} r'! r''!} \sum_{\alpha', \alpha''} h_{\alpha'} h_{\alpha''} \chi_{\alpha'}^{[\lambda']} \chi_{\alpha''}^{[\lambda'']} & (\alpha = \alpha' + \alpha'') \\ 0 & (\alpha \neq \alpha' + \alpha'') \end{cases} \\ &= \sum_{[\lambda]} a_\lambda \chi_{\alpha}^{[\lambda]} \end{aligned} \quad (21.2-27)$$

于是有

$$c_1 = \sigma_1 \quad (21.2-28)$$

下面我们根据线性群的特征标公式求 c_1 ，同时也就给置换群的外积约化图解方法一个数学证明。将

$$\phi^{(1)}(A) = \frac{|\varepsilon^{l_1} \varepsilon^{l_2} \cdots \varepsilon^{l_n}|}{|\varepsilon^{n-1} \varepsilon^{n-2} \cdots 1|}$$

的分子分母同乘以 $|\varepsilon^{r-1} \varepsilon^{r-2} \cdots 1|$ ，将一个行列式转置，则分母乘积的第 (i, j) 个元素是

$$\sum_{k=1}^n \varepsilon_k^{r-i} \varepsilon_k^{r-j} = \sigma_{2r-(i+j)}$$

分子乘积的第 (i, j) 个元素是

$$\sum_{k=1}^n \varepsilon_k^{l_i+n-j} = \sigma_{l_i+n-j}$$

故有

$$\phi^{(1)}(A) = \frac{\begin{vmatrix} \sigma_{l_1+n-1} & \sigma_{l_1+n-2} & \cdots & \sigma_{l_1} \\ \sigma_{l_2+n-1} & \sigma_{l_2+n-2} & \cdots & \sigma_{l_2} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \sigma_{l_n+n-1} & \sigma_{l_n+n-2} & \cdots & \sigma_{l_n} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \sigma_{2n-1} & \sigma_{2n-2} & \cdots & \sigma_{n-1} \\ \sigma_{2n-3} & \sigma_{2n-4} & \cdots & \sigma_{n-2} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \sigma_{n-1} & \sigma_{n-2} & \cdots & \sigma_0 \end{vmatrix}} \quad (21.2-29)$$

其中 $\sigma_0 = \sum_k \varepsilon_k^n = n$ 。同样有

$$\phi^{(1')}(A) \phi^{(1'')}(A) = \frac{\begin{vmatrix} \sigma_{l'_1+l''_1} & \sigma_{l'_1+l''_2} & \cdots & \sigma_{l'_1+l''_n} \\ \sigma_{l'_2+l''_1} & \sigma_{l'_2+l''_2} & \cdots & \sigma_{l'_2+l''_n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \sigma_{l'_n+l''_1} & \sigma_{l'_n+l''_2} & \cdots & \sigma_{l'_n+l''_n} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \sigma_{2n-1} & \sigma_{2n-2} & \cdots & \sigma_{n-1} \\ \sigma_{2n-3} & \sigma_{2n-4} & \cdots & \sigma_{n-2} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \sigma_{n-1} & \sigma_{n-2} & \cdots & \sigma_0 \end{vmatrix}} \quad (21.2-30)$$

(21.2-29)和(21.2-30)式的分母相同，所以只要看(21.2-30)式的分子可分解为哪几个(21.2-29)式的分子类型的行列式就知道 c_1 了。设定义 δ_i 为“使 σ_i 的指数增加1”的算符。显然，这类算符、它的乘积以及逆算符都是可对易的。那么将

$$\Delta_0 = \begin{vmatrix} \delta_1^{s-1} & \delta_1^{s-2} & \cdots & \delta_1^0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \delta_n^{s-1} & \delta_n^{s-2} & \cdots & \delta_n^0 \end{vmatrix} \quad (21.2-31)$$

作用在 $(\sigma_{i_1}' \sigma_{i_2}' \cdots \sigma_{i_n}')$ 上，就得到(21.2-29)式的分子，将

$$\Delta_1 = \begin{vmatrix} \delta_1^{l''} & \cdots & \delta_1^{l''} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \delta_n^{l''} & \cdots & \delta_n^{l''} \end{vmatrix} \quad (21.2-32)$$

作用上去就得到(21.2-30)式的分子，于是有

$$\begin{aligned} (\phi^{[l']}(A) \phi^{[l'']}(A))_{\neq} &= \Delta_1 (\sigma_{i_1}' \sigma_{i_2}' \cdots \sigma_{i_n}') \\ &= \Delta_1 \Delta_0^{-1} (\phi^{[l]}(A))_{\neq} \end{aligned} \quad (21.2-33)$$

但是

$$\phi^{[l'']}(A)(\delta_1, \delta_2, \cdots, \delta_n) = \frac{\Delta_1}{\Delta_0} \quad (21.2-34)$$

所以只要将用 (δ_i) 表示的 $\phi^{[l'']}(A)$ 的表达式作用到 $\phi^{[l]}(A)$ 的分子上，所得到的非零行列式都属于 $\phi^{[l]}(A)$ 。将 $\phi^{[l'']}(A)(\delta_1, \delta_2, \cdots, \delta_n)$ 表示成多项式

$$\begin{aligned} &\phi^{[l'']}(A)(\delta_1, \delta_2, \cdots, \delta_n) \\ &= \frac{1}{r''!} \sum_{\alpha''} h_{\alpha''} \chi_{\alpha''}^{[l'']}(A)(\delta_1 + \delta_2 + \cdots + \delta_n)^{\alpha''} \\ &\quad \times (\delta_1^{s_1} + \delta_2^{s_1} + \cdots + \delta_n^{s_1})^{\alpha_1'} \cdots (\delta_1^{s_r} + \delta_2^{s_r} + \cdots + \delta_n^{s_r})^{\alpha_r'} \\ &= \sum_{(\rho)} d_{\rho} \delta_1^{\rho_1} \delta_2^{\rho_2} \cdots \delta_n^{\rho_n} \end{aligned} \quad (21.2-35)$$

一项一项地将 (δ_i) 的齐次单项式作用在 $\phi^{[l]}(A)$ 的分子上，行列式中各行的指数就升高，第一列升高 ρ_1 ，第二列升高 ρ_2, \cdots ；所得到的行列式若有两列相等，则为零。本来各列是按指数降序排列的，升高之后指数就可能不是按降序排列了。将各列调换使指数再成降序，就得到各 $\phi^{[l]}(A)$ 的分子，某一指定的 $\phi^{[l]}(A)$ 的

分子出现的次数的代数和就是该 $[\lambda]$ 表示包含在直积表示 $[\lambda'] \otimes [\lambda'']$ 中的次数, 即 c_{λ} 。以上过程用图解方法进行, 就得到置换群外积约化的图解规则。举例如下:

(1) $[\lambda'] = [\lambda'_1 \lambda'_2 \cdots \lambda'_n]$, $r' = \lambda'_1 + \lambda'_2 + \cdots + \lambda'_n$; $[\lambda''] = [1]$, $r'' = 1$ 。求 $[\lambda'] \otimes [\lambda''] = ?$ 在本例中,

$$\phi^{[\lambda]}(\delta) = \delta_1 + \cdots + \delta_n$$

$[\lambda']$ 的分子是

$$\begin{vmatrix} \sigma_{l'_1+n-1} & \sigma_{l'_1+n-2} & \cdots & \sigma_{l'_1} \\ \sigma_{l'_2+n-1} & \sigma_{l'_2+n-2} & \cdots & \sigma_{l'_2} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \sigma_{l'_n+n-1} & \sigma_{l'_n+n-2} & \cdots & \sigma_{l'_n} \end{vmatrix} \quad (l'_i = \lambda'_i + n - i)$$

因为 δ_i 只使 σ_i 的指数变化, 所以用 $(l'_1, l'_2, \cdots, l'_n)$ 就可以标记它。逐次用 $\delta_1, \delta_2, \cdots, \delta_n$ 作用上去, 得出以下各组指标:

$$(l'_1 + 1, l'_2, \cdots, l'_n), (l'_1, l'_2 + 1, \cdots, l'_n), \cdots, \\ (l'_1, l'_2, \cdots, l'_n + 1).$$

如果有任意两个指标相同, 对应的行列式即为零, 应弃去, 剩下的就是包含在直积 $[\lambda'] \otimes [1]$ 中的 $[\lambda]$ 的特征标公式中的分子。于是, 每组指标与一个 $[\lambda]$ 对应。将 l'_i 用 λ'_i 表示, 得

$$[\lambda'] \otimes [1] = [\lambda'_1 + 1, \lambda'_2, \cdots, \lambda'_n] \oplus [\lambda'_1, \lambda'_2 + 1, \lambda'_3, \cdots, \lambda'_n] \\ \oplus \cdots \oplus [\lambda'_1, \cdots, \lambda'_r + 1] \oplus [\lambda'_1, \lambda'_2, \cdots, \lambda'_r, 1]$$

(2) $[4, 1] \otimes [1^2]$, $r'' = 2$, $[\lambda''] = 1^2$ 。 S_5 有两个共轭类, $\chi_{(2)}^{(1)} = -1$, $\chi_{(2)}^{(2)} = +1$ 。故

$$\begin{aligned} \phi_{[\lambda'']}(\delta) &= \frac{1}{2} (1 \times 1 \times (\delta_1 + \delta_2 + \cdots + \delta_n)^2 \\ &\quad - 1 \times 1 \times (\delta_1^2 + \delta_2^2 + \cdots + \delta_n^2)) \\ &= \delta_1 \delta_2 + \delta_1 \delta_3 + \cdots + \delta_1 \delta_n + \delta_2 \delta_3 + \delta_2 \delta_4 + \cdots \\ &= \sum_{i < k} \delta_i \delta_k \end{aligned}$$

取 $n = 4$, (因为得到的 $[\lambda]$ 不可能超过 4 行), 则

$$\phi_{[\lambda'']}(\delta) = \delta_1 \delta_2 + \delta_1 \delta_3 + \delta_1 \delta_4 + \delta_2 \delta_3 + \delta_2 \delta_4 + \delta_3 \delta_4$$

将各项作用在 $(l_1, l_2, l_3, l_4) = (7, 3, 1, 0)$ 上, 得出以下各数组: $(8, 4, 1, 0), (8, 3, 2, 0), (8, 3, 1, 1), (7, 4, 2, 0), (7, 4, 1, 1), (7, 3, 2, 1)$. 显然有两组对应的行列式为零, 剩下四组用 λ_i 代替 l_i , 得

$$[4, 1] \otimes [1^3] = [5, 2] \oplus [51^2] \oplus [421] \oplus [41^3]$$

(3) $[32] \otimes [2]$. $r'' = 2$, $[\lambda''] = [2]$, 故有(取 $n = 4$)

$$\begin{aligned}\phi_{[4, 1]}(\delta) &= \frac{1}{2} [(\delta_1 + \delta_2 + \cdots + \delta_n)^2 \\ &\quad + (\delta_1^2 + \delta_2^2 + \cdots + \delta_n^2)] \\ &= \delta_1^2 + \delta_2^2 + \delta_3^2 + \delta_4^2 + \delta_1\delta_2 + \delta_1\delta_3 \\ &\quad + \delta_1\delta_4 + \delta_2\delta_3 + \delta_2\delta_4 + \delta_3\delta_4\end{aligned}$$

将各项作用在 $(l_1, l_2, l_3, l_4) = (6, 4, 1, 0)$ 上, 得以下各组 (l') : $(8, 4, 1, 0), (6, 6, 1, 0), (6, 4, 3, 0), (6, 4, 1, 2), (7, 5, 1, 0), (7, 4, 2, 0), (7, 4, 1, 1), (6, 5, 2, 0), (6, 5, 1, 1), (6, 4, 2, 1)$. 其中 $(6, 4, 1, 2) = -(6, 4, 2, 1)$, 消去, 剩下的非零项用 λ_i 表示, 就得到

$$[32] \otimes [2] = [52] \oplus [32^2] \oplus [43] \oplus [421] \oplus [3^41].$$

(4) $[32] \otimes [21]$. $r'' = 3$, $[\lambda''] = [21]$. S_3 有三个共轭类: $1(1^3)$, $3(1, 2)$, $2(3)$, 对应的 $[21]$ 表示的特征标为 $\chi_{(1^3)}^{[21]} = 2$, $\chi_{(3)}^{[21]} = 0$, $\chi_{(2)}^{[21]} = -1$, 代入(21.2-35)式, 得(取 $n = 5$)

$$\begin{aligned}\phi_{[4, 1]}(\delta) &= \frac{1}{3!} [1 \times 2(\delta_1 + \delta_2 + \delta_3 + \delta_4 + \delta_5)^2 \\ &\quad + 2 \times (-1)(\delta_1^2 + \delta_2^2 + \delta_3^2 + \delta_4^2 + \delta_5^2)]\end{aligned}$$

展开上式, 作用在 $(l') = (7, 5, 2, 1, 0)$ 上, 弃去有两个指标相同的数组, 得到以下各组 (l) : $(9, 6, 2, 1, 0), (8, 7, 2, 1, 0), (9, 5, 3, 1, 0), (8, 5, 4, 1, 0), (8, 5, 2, 3, 0), (7, 6, 4, 1, 0), (7, 6, 2, 3, 0), (7, 5, 4, 2, 0), (7, 5, 2, 3, 1), (7, 5, 3, 1, 2), 2(8, 6, 3, 1, 0), 2(8, 5, 3, 2, 0), 2(7, 6, 3, 2, 0), 2(7, 5, 3, 2, 1)$. 其中 $(7, 6, 2, 3, 0)$ 和 $(7, 6, 3, 2, 0)$ 相消一项, $(8, 5, 2, 3, 0)$ 和 $(8, 5, 3, 2, 0)$ 消去一项, $(7, 5, 3, 1, 2), (7, 5, 2, 3, 1)$ 和

2(7,5,3,2,1)消去,剩下的非零项用 λ_i 表示,得:

$$[32] \otimes [21] = [53] \oplus [3^2, 2] \oplus [32^2 1] \oplus [431] \oplus [421^2] \\ \oplus [3^3 1^2] \oplus [4^2] \oplus [521] \oplus [42^2]$$

5. 无自旋量子化学

作为线性群和置换群在量子化学中应用的例子,我们简单介绍一下“无自旋量子化学”方法。当我们不考虑旋-轨偶合作用时,多电子体系的 Hamilton 算符中不包含自旋算符,但体系的波函数由于 Pauli 原理的限制却与电子自旋有关。对于单电子体系,波函数可写成空间部分与自旋部分的乘积(旋-轨函数)。对于多电子体系,总波函数是旋-轨函数乘积的反对称线性组合(Slater 行列式函数或其线性组合),空间部分与自旋部分不明显地分为两部分。若能把体系的总波函数表示成两部分的乘积,就可以利用 Hamilton 量不包含自旋算符这点来简化计算。

我们知道,多电子体系的波函数对于交换电子一定是反对称的。换句话说,必须是置换群的全反对称表示的基函数。把波函数的空间部分和与自旋有关部分看成各自是置换群的不可约表示基函数,则总波函数可看作是两个不可约表示的内积的基函数。我们知道置换群的内积中,当且只当两个表示互为对偶表示时才含有一次,并且只含有一次全反对称表示。由(20.4-18)式可知,若自旋函数 $\{\theta_i\}$ 属于表示 $[\tilde{\lambda}]$, 则空间函数 $\{\phi_i\}$ 必属于表示 $[\lambda]$, 全反对称波函数按下式构成(n_1 为 $[\lambda]$ 表示的维数):

$$\Psi^{[\lambda]} = \frac{1}{\sqrt{n_1}} \sum_{i=1}^{n_1} \epsilon_i^{[\lambda]} \theta_i^{[\lambda]}(1, \dots, n) \phi_i^{[\lambda]}(1, \dots, n) \quad (21.2-36)$$

将上式代入 Schrödinger 方程,得到

$$\sum_i \epsilon_i^{[\lambda]} (\hat{H} \phi_i^{[\lambda]}) \theta_i^{[\lambda]} = \sum_i \epsilon_i^{[\lambda]} (E \phi_i^{[\lambda]}) \theta_i^{[\lambda]}$$

因为 $\theta_i^{[\lambda]}$ 是线性独立的,令上式各项系数相等得

$$\hat{H} \phi_i^{[\lambda]} = E \phi_i^{[\lambda]} \quad (i = 1, \dots, n_1) \quad (21.2-37)$$

(21.2-37) 式就是形式上不涉及自旋的波动方程, 是“无自旋量子化学”讨论问题的出发点。例如, 体系的总能量 $E_{[1]}$ 为

$$E_{[1]} = \langle \phi^{[1]} | \hat{H} | \phi^{[1]} \rangle \quad (21.2-38)$$

(假定 $\phi^{[1]}$ 已经正交归一化)。这样, 总能量的计算就只须用到波函数的空间部分, 自旋部分的作用只表现在确定 $[1]$ 上——每种 $[1]$ 与一种自旋多重态对应。

容易确定自旋多重态与 $[1]$ 的关系。总自旋函数可以看作是单电子自旋函数的张量积空间中的一个态矢量, 从单电子自旋函数构成具有确定对称性的多电子自旋函数的问题可以当作构成张量积空间并加以约化的问题处理。自旋空间是二维的, 因此 $[1]$ 不能超过两行。在同一列中不能同时出现两个 α (或 β) 自旋函数, 反映 Pauli 原理。设想两个电子从无限远开始逐渐接近形成一个双电子体系。单电子自旋函数 α 和 β 是线性群的二维表示的基。当形成二电子体系时, 四个乘积函数 $\alpha(1)\alpha(2)$, $\alpha(1)\beta(2)$, $\beta(1)\alpha(2)$, $\beta(1)\beta(2)$ 构成二秩张量积空间的基矢, 这个张量积空间同时荷载线性群和置换群的一个可约表示。对于线性群, 其约化方式为

$$[1] \otimes [1] = [2] + [1^2]$$

对于电子标号的置换群, 这是一个外积约化问题, 用图解方式表达, 就是

$$\square \odot \square = \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \end{array} \oplus \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \end{array}$$

$[2]$ 是线性群的三维表示, 而 $[1^2]$ 是一维表示。两个电子的总自旋 $S = 1$ 时是三重态, 属三维表示, $S = 0$ 时是单重态, 属一维表示, 因此, 我们得到 $S = 1$ 对应于 $[2]$, 而 $S = 0$ 对应于 $[1^2]$ 。

再看三电子体系, 根据自旋角动量偶合的规则, 总自旋 S 可以等于 $0 + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$, $1 - \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$, $1 + \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$, 即两个二重态和一个四重态。而按置换群的外积约化, 我们有

$$\begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array} \odot \square = \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \\ \hline \end{array} \oplus \begin{array}{|c|} \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array}$$

与 $0 + \frac{1}{2} = \frac{1}{2}$ 比较可知, $[21]$ 对应于 $S = \frac{1}{2}$, 因为 $[1^3]$ 对应于零张量空间。再由外积约化关系

$$\begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \end{array} \odot \square = \begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \end{array} \oplus \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \\ \hline \end{array}$$

和 $1 \pm \frac{1}{2} = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$, 以及 $[21]$ 对应于 $S = \frac{1}{2}$ 可知, $S = \frac{3}{2}$ 对应于 $[3]$ 。根据表示的维数, $[3]$ 是四维的, $[21]$ 是二维的, 也可以得出 $[3]$ 对应于四重态, $S = \frac{3}{2}$, $[21]$ 对应于二重态, $S = \frac{1}{2}$ 。类似地, 对于四电子体系, 我们有以下对应关系:

$$[2] \quad \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \\ \hline \end{array} \odot \square = \begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \square & & \\ \hline \end{array} \oplus \begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \end{array} \oplus \begin{array}{|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \square \\ \hline \end{array}$$

$$S \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{2} \quad 1 \quad 0$$

(三维) (一维)

$$[2] \quad \begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \end{array} \odot \square = \begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \end{array} \oplus \begin{array}{|c|c|c|} \hline \square & \square & \square \\ \hline \square & & \\ \hline \end{array}$$

$$S \quad \frac{3}{2} \quad \frac{1}{2} \quad 2 \quad 1$$

(五维) (三维)

继续这样推下去, 可以得出以下规律, 总自旋量子数 S 与

$$[\lambda] \equiv [\lambda_1, \lambda_2]$$

的关系为

$$S = \frac{1}{2} (\lambda_1 - \lambda_2) \quad (21.2-39)$$

因为 $\lambda_1 + \lambda_2 = n$, n 为体系的总电子数, 故有

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= \frac{1}{2} n + S \\ \lambda_2 &= \frac{1}{2} n - S \end{aligned} \quad (21.2-40)$$

故对应于总自旋量子数为 S 的态的 Young 图为

$$\left[\frac{1}{2} n + S, \frac{1}{2} n - S \right]$$

这样, 我们就可以根据自旋多重态确定波函数的空间部分所属的不可约表示 $[\lambda]$ 并应用(21.2-37)和(21.2-38)式确定体系波函数的空间部分和体系的总能量了。

考虑 Li 的基态 $(1s)^2 2s$, 设三个单电子旋-轨函数是 $\phi_{1s}(1)\alpha(1), \phi_{1s}(2)\beta(2), \phi_{2s}(3)\alpha(3)$ (或 $\phi_{2s}(3)\beta(3)$), 自旋二重态 2S 对应的 Young 图是 $\begin{array}{|c|c|} \hline \square & \square \\ \hline \square & \square \\ \hline \end{array}$, 两个标准 Young 表是 $\begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & \square \\ \hline \end{array}, \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 3 \\ \hline 2 & \square \\ \hline \end{array}$, 相

应的 Young 算符是

$$\hat{Y}_1 = [e - (13) + (12) - (123)]$$

$$\hat{Y}_2 = [e - (12) + (13) - (132)]$$

把 \hat{Y}_1 作用在 $\phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2)\phi_{2s}(3)$ 上, 得

$$\begin{aligned} \phi_1 &= \frac{1}{2} \hat{Y}_1(\phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2)\phi_{2s}(3)) \\ &= [\phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2)\phi_{2s}(3) - \phi_{2s}(1)\phi_{1s}(2)\phi_{1s}(3)] \end{aligned}$$

把 \hat{Y}_2 作用在 $\phi_{1s}(1)\phi_{2s}(2)\phi_{1s}(3)$ 上, 得

$$\begin{aligned} \phi_2 &= \frac{1}{2} \hat{Y}_2(\phi_{1s}(1)\phi_{2s}(2)\phi_{1s}(3)) \\ &= \frac{1}{2} (23)\hat{Y}_1(23)(23)(\phi_{1s}(1)\phi_{1s}(2)\phi_{2s}(3)) \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2} (23)\phi_1 = [\phi_{1r}(1)\phi_{2r}(2)\phi_{1r}(3) \\ - \phi_{2r}(1)\phi_{1r}(2)\phi_{1r}(3)]$$

[21]的对偶表示仍是[21],但基应取对偶 Young 表,故 $\hat{Y}_1 = \hat{Y}_2$, $\hat{Y}_2 = \hat{Y}_1$. 把它们作用在单电子自旋函数的乘积上,得

$$\begin{aligned} \Theta_1 &= \frac{1}{2} \hat{Y}_1(\alpha(1)\beta(2)\alpha(3)) \\ &= [\alpha(1)\beta(2)\alpha(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)] \\ \Theta_2 &= \frac{1}{2} \hat{Y}_2(\alpha(1)\alpha(2)\beta(3)) \\ &= [\alpha(1)\alpha(2)\beta(3) - \beta(1)\alpha(2)\alpha(3)] \end{aligned}$$

由此即可求得

$$\psi^{[11]} = N(\phi_1\Theta_1 - \phi_2\Theta_2) \quad (21.2-41)$$

式中 N 为归一化常数. 将 $\phi_1, \phi_2, \Theta_1, \Theta_2$ 的表达式代入 (21.2-41) 式,整理后可得

$$\psi = N \det [\phi_{1r}(1)\alpha(1)\phi_{1r}(2)\beta(2)\phi_{2r}(3)\alpha(3)]$$

可见用 (21.2-41) 式与用 Slater 行列式的描述方法是一致的(在单粒子近似下). 但 (21.2-41) 式不一定要要求 ϕ_i 具有单粒子轨道乘积的线性组合的形式. 这对于讨论电子相关问题很有价值, 因为考虑电子相关作用时, 用其它形式的函数(例如电子对函数), 效果可能更好. 体系的总能量值为

$$\begin{aligned} E &= \langle \phi_1 | \hat{H} | \phi_1 \rangle / \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle = \phi_2 | \hat{H} | \phi_2 \rangle / \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle \\ &= [\langle \phi_{1r}(1)\phi_{1r}(2)\phi_{2r}(3) | \hat{H} | \phi_{1r}(1)\phi_{1r}(2)\phi_{2r}(3) \rangle \\ &\quad + \langle \phi_{2r}(1)\phi_{1r}(2)\phi_{1r}(3) | \hat{H} | \phi_{2r}(1)\phi_{1r}(2)\phi_{1r}(3) \rangle \\ &\quad - 2\langle \phi_{1r}(1)\phi_{1r}(2)\phi_{2r}(3) | \hat{H} | \phi_{2r}(1)\phi_{1r}(2)\phi_{1r}(3) \rangle] / 2 \end{aligned}$$

关于“无自旋量子化学”方法的进一步讨论,可参考文献[8].

§ 21.3 线性群不可约表示的分支律

1. 全线性群的整式表示系统

上面我们讨论了全线性群的由共变张量荷载的整式表示. 表示的约化是根据张量指标的置换对称性进行的. 不可约表示用张

量指标置换群的分割(或 Young 图)来标志。所以全线性群的整式不可约表示与置换群的不可约表示是紧密相关的。这种讨论可以按完全相同的方式对逆变张量进行,而且得到完全类似的结果。

设全线性群 $G_n\{A\}$ 的定义表示 Γ_n 的表示空间中的基矢进行变换

$$\mathbf{e}'_{i_1} = \sum_{j_1=1}^n a_{i_1 j_1} \mathbf{e}_{j_1} \quad (i_1 = 1, \dots, n) \quad (21.3-1)$$

式中 $\{a_{i_1 j_1}\}$ 是矩阵 \mathbf{A} 的元素,则其一秩逆变张量分量的变换为

$$(x^{j_1})' = \sum_{i_1=1}^n a_{i_1 j_1}^{\#} x^{i_1} \quad (21.3-2)$$

式中 $\{a_{i_1 j_1}^{\#}\}$ 是 \mathbf{A} 的逆步矩阵 $\mathbf{A}^{\#}$ 的元素。显然一秩逆变张量荷载全线性群 $G_n\{A\}$ 的一个不可约表示,因为

$$(\mathbf{A}_1 \mathbf{A}_2)^{\#} = [(\mathbf{A}_1 \mathbf{A}_2)^{-1}]^T = [\mathbf{A}_2^{-1} \mathbf{A}_1^{-1}]^T = \mathbf{A}_1^{\#} \mathbf{A}_2^{\#}$$

通常称这个表示为 Γ_n 的逆步表示,记作 $\Gamma_n^{\#}$ 。

r 秩逆量张量集合构成 n^r 维矢量空间,当 $G_n\{A\}$ 的基矢作 (21.3-1) 式的变换时,其中的张量按下式变换:

$$(T^{i_1 i_2 \dots i_r})' = \sum_{(j)} a_{i_1 j_1}^{\#} a_{i_2 j_2}^{\#} \dots a_{i_r j_r}^{\#} T^{j_1 j_2 \dots j_r} \quad (21.3-3)$$

式中 $a_{i_1 j_1}^{\#} a_{i_2 j_2}^{\#} \dots a_{i_r j_r}^{\#}$ 是矩阵 $\mathbf{A}^{\#}$ 的 r 次直乘幂的矩阵元。因此 r 秩逆变张量空间荷载 $G_n\{A\}$ 群的一个直积表示 $(\Gamma_n^{\#})^r$

$$(\Gamma_n^{\#})^r = \underbrace{\Gamma_n^{\#} \otimes \Gamma_n^{\#} \otimes \dots \otimes \Gamma_n^{\#}}_{r \text{ 个因子}} \quad (21.3-4)$$

这个表示是可约的,它的约化也是根据张量指标的置换对称性来进行。张量积空间被分解为若干个子空间,每个子空间由指标具有确定置换对称性(用分割 $[\lambda]$ 来标志)的逆变张量组成。每个这样的子空间荷载 $G_n\{A\}$ 的一个不可约逆步表示。从置换对称性考虑也应当用分割 $[\lambda]$ 去标记它,但为了避免与由相同对称类型的共变张量荷载的表示混淆,通常定义另一组数

$$[\lambda]^{\#} \equiv [\lambda_1^{\#} \lambda_2^{\#} \dots \lambda_r^{\#}] \quad (21.3-5)$$

来标记对称类型为 $[\lambda]$ 的逆步表示,这里 $\lambda_i^{\#}$ 为非正整数,并且

$$0 \geq \lambda_1^{\#} \geq \lambda_2^{\#} \geq \cdots \geq \lambda_r^{\#} \quad (21.3-6)$$

$$\sum_{i=1}^r \lambda_i^{\#} = -r \quad (21.3-7)$$

λ_i 与 $\lambda_i^{\#}$ 之间有下面的关系:

$$\lambda_i^{\#} = -\lambda_{n+1-i} \quad (21.3-8)$$

显然, 由 r_1 秩共变 $r - r_1$ 秩逆变混合张量集合构成的张量空间也荷载 $G_n\{A\}$ 的可约表示

$$(\Gamma_n)^{r_1}(\Gamma_n^{\#})^{r-r_1} \equiv \underbrace{\Gamma_n \otimes \cdots \otimes \Gamma_n}_{r_1 \text{ 个因子}} \otimes \underbrace{\Gamma_n^{\#} \otimes \cdots \otimes \Gamma_n^{\#}}_{r-r_1 \text{ 个因子}} \quad (21.3-9)$$

分别根据 r_1 个共变张量指标与 $r - r_1$ 个逆变张量指标的置换对称性也可以将它约化。不过, 对于混合张量积表示, 只用这种约化方法还不能得到 $G_n\{A\}$ 群的不可约表示, 因为还存在一种约化方法, 那就是在共变与逆变张量之间进行缩约(求对迹)的运算, 通过这种运算可以从张量空间中分出对于 Γ_n 表示空间基矢变换为不变的子空间, 因而荷载 $G_n\{A\}$ 的不可约表示。所谓对 r 秩混合张量进行缩约运算, 就是把指定的一对共变张量指标与逆变张量指标取相同数值的 n 个 r 秩张量分量加起来, 作为 $(r - 2)$ 秩张量(称为原张量的对迹)的分量。显然, 对迹比原张量少两个张量指标, 它们在缩约运算中被“缩约”掉了, 所以缩约运算可以从 r 秩张量空间造出 $r - 2$ 秩张量子空间来, 这个子空间对于 $G_n\{A\}$ 群的作用是不变的。例如, 基于三维空间的一秩共变一秩逆变混合张量有 9 个分量 $x^1y_1, x^1y_2, x^1y_3, x^2y_1, x^2y_2, x^2y_3, x^3y_1, x^3y_2, x^3y_3$, 张量的缩约运算就是求出 $x^1y_1 + x^2y_2 + x^3y_3 = \langle x|y \rangle$, 作为 $2 - 2 = 0$ 秩张量的分量(标量)。若把 9 个分量排成 3×3 矩阵, 则以上运算就是对矩阵求迹, 所以又称为求对迹运算。这里求对迹的结果得到一个标量, 它对于 $G_n\{A\}$ 的作用当然是不变的, 荷载 $G_n\{A\}$ 的一个恒等表示。又如, 基于三维空间的一秩逆变二秩共变混合张量有 $3^3 = 27$ 个分量: $x^1y_1z_1, \cdots, x^1y_1z_3, \cdots$, 可以在指标 (i_1, i_2) 之间进行求对迹运算, 得到一个 $3 - 2 = 1$ 秩张量

$$(x^1y_1 + x^2y_2 + x^3y_3)z_i = \langle x|y \rangle z_i \quad (i = 1, 2, 3)$$

也可以在指标 (i_1, i_3) 之间进行缩约运算

$$(x^1 z_1 + x^2 z_2 + x^3 z_3) y_i = \langle x | z \rangle y_i \quad (i = 1, 2, 3)$$

所以通过缩约运算得出两个矢量。这些矢量的集合构成两个三维子空间,它们对于 $G_n\{A\}$ 群的变换是不变的,荷载 $G_n\{A\}$ 的三维不可约表示[100],

推广到一般情况,一般张量 $T_{i_1 i_2 \dots i_{r_1}}^{j_1+1 \dots j_{r_1+1} j_1 \dots j_{r_1}}$ 对于指标 i_{r_1} 和 j_{r_1+1} 的缩约运算可表达为

$$T_{i_1 i_2 \dots i_{r_1}}^{j_1+1 \dots j_{r_1+1} j_1 \dots j_{r_1}} \equiv \sum_i T_{i_1 i_2 \dots i_{r_1}}^{j_1+1 \dots j_{r_1+1} i} \quad (21.3-10)$$

容易证明,张量的缩约运算与线性变换可以对易。例如,对于指标 $(1, r_1 + 1)$ 的缩约,有

$$\begin{aligned} & \left(T_{i_1 i_2 \dots i_{r_1}}^{j_1+1 \dots j_{r_1+1} j_1 \dots j_{r_1}} \right) \\ &= \sum_{(i)} a_{i_1 i_1} \dots a_{i_{r_1} i_{r_1}} a_{i_{r_1+1} j_{r_1+1}} \dots a_{i_{r_1} j_{r_1}} T_{i_1 i_2 \dots i_{r_1}}^{j_1+1 \dots j_{r_1+1} j_1 \dots j_{r_1}} \left[\left(T_{i_1 i_2 \dots i_{r_1}}^{j_1+1 \dots j_{r_1+1} j_1 \dots j_{r_1}} \right)' \right]^{(1, r_1+1)} \\ &= \sum_{(i)} \left(\sum_j a_{i_1 j_1} a_{j_1 i_{r_1+1}}^{\#} \right) a_{i_2 j_2} \dots a_{i_{r_1+1} j_{r_1+2}}^{\#} \dots T_{i_1 i_2 \dots i_{r_1}}^{j_1+1 \dots j_{r_1+1} j_1 \dots j_{r_1}} \\ &= \sum_{(i)} \delta_{i_1 j_{r_1+1}} a_{i_1 j_1} \dots a_{i_{r_1+1} j_{r_1+2}}^{\#} \dots T_{i_1 i_2 \dots i_{r_1}}^{j_1+1 \dots j_{r_1+1} j_1 \dots j_{r_1}} \\ &= \sum_{i_1 \dots i_{r_1}} a_{i_1 j_1} \dots a_{i_{r_1+1} j_{r_1+2}}^{\#} \dots \sum_j T_{i_1 i_2 \dots i_{r_1}}^{j_1+1 \dots j_{r_1+1} j_1 \dots j_{r_1}} \\ &= \sum_{i_1 \dots i_{r_1}} a_{i_1 j_1} \dots a_{i_{r_1+1} j_{r_1+2}}^{\#} \dots T_{i_1 i_2 \dots i_{r_1}}^{(j_1+1)} \\ &= (T_{i_1 i_2 \dots i_{r_1}}^{(j_1+1)})' \end{aligned} \quad (21.3-11)$$

于是对迹等于零的张量对于线性变换构成不变子空间,因为进行线性变换后得到的张量的对迹等于由原张量求得的对迹进行线性变换的结果,自然仍是零。这样,我们就可以从混合张量空间中分出零迹张量空间来,它荷载 $G_n\{A\}$ 群的不可约表示(假定张量指标的对称性约化已经完成)。

例如,表示 $\Gamma_n \otimes \Gamma_n^* = [100 \dots] \otimes [00 \dots -1]$ 的荷载张量为

$\{T_i^j\}(i, j = 1, 2, \dots, n)$, 则其零迹张量的分量可求得为

$$S_i^j = T_i^j - \frac{1}{n} \left(\sum_i T_i^i \right) \delta_{ij} \quad (21.3-12)$$

容易验证 S_i^j 是零迹的, 即

$$\sum_i S_i^i = \sum_i \left[T_i^i - \frac{1}{n} \sum_i T_i^i \right] = 0 \quad (21.3-13)$$

因为加上一个零迹条件, 零迹张量空间是 $n' - 1$ 维的, 它荷载 G_n 群的一个不可约表示。我们把这个不可约表示记为 $[100 \cdots 0-1]$ 。 $\{T_i^j\}$ 的对迹是一个标量, 它荷载 G_n 群的恒等表示 $[00 \cdots 0]$, 所以有以下约化关系:

$$[100 \cdots] \otimes [00 \cdots 0-1] = [000 \cdots 0] \oplus [100 \cdots -1] \quad (21.3-14)$$

可以证明: 混合张量总可以唯一地表示为一个零迹张量与另一个张量之和, 即

$$T_{i_1 i_2 \cdots i_{r_1}}^{j_1+1 \cdots j_r} = T_{i_1 i_2 \cdots i_{r_1}}^{0 j_1+1 \cdots j_r} + \Phi_{i_1 i_2 \cdots i_{r_1}}^{j_1+1 \cdots j_r} \quad (21.3-15)$$

其中

$$\begin{aligned} \Phi_{i_1 i_2 \cdots i_{r_1}}^{j_1+1 \cdots j_r} &= \delta_{i_1 i_{r_1+1}} \bar{T}_{i_2 \cdots i_{r_1}}^{(1, r_1+1) j_1+2 \cdots j_r} \\ &+ \delta_{i_1 i_{r_1+2}} \bar{T}_{i_2 \cdots i_{r_1}}^{(1, r_1+2) j_1+3 \cdots j_r} + \cdots \end{aligned} \quad (21.3-16)$$

为此, 只需证明由零迹张量 T^0 组成的子空间与由 Φ 组成的子空间 Σ 正交, 即对于任意 J^0 和 Φ ,

$$\langle T^0 | \Phi \rangle = \sum_i \left(T_{i_1 \cdots i_{r_1}}^{0 j_1+1 \cdots j_r} \cdot \Phi_{i_1 \cdots i_{r_1}}^{j_1+1 \cdots j_r} \right) = 0 \quad (21.3-17)$$

当 $i_{r_1+1} = i_1$ 时, 我们有

$$\begin{aligned} &\sum_{\substack{i_2 \cdots i_{r_1} \\ i_{r_1+2} \cdots i_r}} \left(\sum_{i_1} T_{i_1 i_2 \cdots i_{r_1}}^{0 j_1+1 \cdots j_r} \right) \cdot \bar{T}_{i_2 \cdots i_{r_1}}^{(1, r_1+1) j_1+2 \cdots j_r} \\ &= \sum_{\substack{i_2 \cdots i_{r_1} \\ i_{r_1+2} \cdots i_r}} 0 \cdot \bar{T}_{i_2 \cdots i_{r_1}}^{(1, r_1+1) j_1+2 \cdots j_r} = 0 \end{aligned} \quad (21.3-18)$$

实际上, (21.3-18) 式对任何一对共变-逆变指标都成立, 所以 (21.3-17) 式成立. 反之, 正交于子空间 Σ 的张量一定是零迹张量, 因为, 若 (21.3-17) 式成立, 则对任何一对共变-逆变指标, (21.3-18) 式都成立, 而 $\bar{T}^{(1, r_1+1)}_{i_1 \dots i_{r_1+1}}$ 为任意张量, 所以

$$\sum_i \left(T^{i_1+1 \dots i_{r_1+1}}_{i_1 \dots i_{r_1+1}} \right) = 0$$

零迹张量空间的维数等于原来张量空间的维数减去零迹条件. 不但零迹张量空间对于线性群的变换是不变的, Σ 子空间对于线性群的变换也是不变的, 因为 Φ 中每一项变为类似的一项, 例如

$$\begin{aligned} \sum_{(i)} & a_{i_1 j_1} \cdots a_{i_{r_1} j_{r_1}} a_{i_{r_1+1} j_{r_1+1}}^* \cdots a_{i_{r_1+r_1} j_{r_1+r_1}}^* \delta_{i_1 j_{r_1+1}} \bar{T}^{(1, r_1+1)}_{i_1+1 \dots i_{r_1+r_1}} \\ &= \sum_{(i)} \left(\sum_{i_1} a_{i_1 j_1} a_{i_{r_1+1} j_{r_1+1}}^* \right) a_{i_2 j_2} \cdots a_{i_{r_1+2} j_{r_1+2}}^* \cdots a_{i_{r_1+r_1} j_{r_1+r_1}}^* \bar{T}^{(1, r_1+1)}_{i_1+1 \dots i_{r_1+r_1}} \\ &= \sum_{i_1 \dots i_{r_1}} \delta_{i_1 j_{r_1+1}} a_{i_2 j_2} \cdots a_{i_{r_1} j_{r_1}} a_{i_{r_1+2} j_{r_1+2}}^* \cdots a_{i_{r_1+r_1} j_{r_1+r_1}}^* \bar{T}^{(1, r_1+1)}_{i_1+1 \dots i_{r_1+r_1}} \\ &= \delta_{i_1 j_{r_1+1}} \bar{T}^{(1, r_1+1)}_{i_1+1 \dots i_{r_1+r_1}} \quad (21.3-19) \end{aligned}$$

根据零迹条件可以把零迹张量用原来张量表达出来. 例如, (21.3-12) 式就是二秩混合零迹张量的表达式. 对于一秩逆变二秩共变张量 $\{x^i y_{i_2} z_{i_3}\}$, 我们有

$$x^i y_{i_2} z_{i_3} = (x^i y_{i_2} z_{i_3})^0 + \delta_{i_1 i_2} \bar{T}^{(1, 2)}_{i_1} + \delta_{i_1 i_3} \bar{T}^{(1, 3)}_{i_1} \quad (21.3-20)$$

其中 $(x^i y_{i_2} z_{i_3})^0$ 是无迹张量的条件, 由此可得

$$\left(\sum_i x^i y_i \right) z_{i_3} = n \bar{T}^{(1, 2)}_{i_3} + \bar{T}^{(1, 3)}_{i_3} \quad (i_3 = 1, \dots, n)$$

$$\left(\sum_i x^i z_i \right) y_{i_2} = \bar{T}^{(1, 2)}_{i_2} + n \bar{T}^{(1, 3)}_{i_2} \quad (i_2 = 1, \dots, n)$$

解以上方程组, 得

$$\bar{T}_j^{(a,z)} = \frac{1}{n^2 - 1} \left[n \left(\sum_i x^i y_i \right) z_j - \left(\sum_i x^i z_i \right) y_j \right]$$

$$\bar{T}_j^{(a,y)} = \frac{1}{n^2 - 1} \left[n \left(\sum_i x^i z_i \right) y_j - \left(\sum_i x^i y_i \right) z_j \right]$$

(21.3-21)

将(21.3-21)式代入(21.3-20)式,即可得到 $(x^i y_i z_i)^0$ 的表达式.

所以,一个具有确定指标置换对称性的混合张量空间至少可以分为两个子空间的直和,其一为零迹张量空间,荷载线性群的一个不可约表示,另一个子空间 Σ 也荷载线性群的一个表示,它可能是不可约的或可约的.如果是可约的,则从 Σ 空间还可以分出零迹张量空间.如此继续下去,我们就可以实现对混合张量空间的完全约化.

总起来说,由混合张量空间约化得出的子空间当且仅当满足以下条件时,荷载全线性群的一个不可约表示:

(1) 共变指标有确定的置换对称性.

(2) 逆变指标有确定的置换对称性.

(3) 对任何一对共变-逆变指标的求迹为零. 这种不可约表示常称为伴随表示.

下面举出 $GL(3, C)$ 群的头几个不可约表示,作为全线性群不可约整式表示系统的例子,这里 $n = 3$.

当 $r = 0$ 时,得出恒等表示[000]

当 $r = 1$ 时,共变张量荷载三维表示[100],逆变张量荷载三维逆步表示[00-1],

当 $r = 2$ 时,张量积空间是九维的.共变张量荷载一个六维表示[200]和一个三维表示[110],逆变张量荷载一个六维逆步表示[00-2]和一个三维逆步表示[0-1-1],混合张量荷载一个恒等表示[000](对迹)和一个八维伴随表示[10-1](零迹张量).

当 $r = 3$ 时,张量积空间是 27 维的.共变张量荷载一个十维表示[300],一个一维表示[111]和两个八维表示[210].逆变张量荷载一个十维逆步表示[00-3],一个一维逆步表示[-1-1-1]和两

个八维逆步表示[0-1-2]。二秩共变一秩逆变混合张量 T^a_c 按指

标的置换对称性可分为两类: $T \begin{smallmatrix} \boxed{a} \\ \boxed{b \ c} \end{smallmatrix}$ 和 $T \begin{smallmatrix} \boxed{a} \\ \boxed{b} \\ \boxed{c} \end{smallmatrix}$ 。 $T \begin{smallmatrix} \boxed{a} \\ \boxed{b \ c} \end{smallmatrix}$ 的

对迹有两个,即

$$P_c = \sum_a T \quad (c = 1, 2, 3)$$

$$P_b = \sum_a T \begin{smallmatrix} \boxed{a} \\ \boxed{b \ a} \end{smallmatrix} = \sum_a T \begin{smallmatrix} \boxed{a} \\ \boxed{a \ b} \end{smallmatrix} \quad (b = 1, 2, 3)$$

(21.3-22)

它们是一秩共变张量, 荷载一个三维不可约表示 [100]。按 (21.3-20)和(21.3-21)式,零迹张量为

$$S \begin{smallmatrix} \boxed{a} \\ \boxed{b \ c} \end{smallmatrix} = T \begin{smallmatrix} \boxed{a} \\ \boxed{b \ c} \end{smallmatrix} - \frac{1}{4} (P_c \delta_{ab} + P_b \delta_{ac}) \quad (21.3-23)$$

容易验证它们是零迹的,例如

$$\sum_a S \begin{smallmatrix} \boxed{a} \\ \boxed{a \ c} \end{smallmatrix} = \sum_a T \begin{smallmatrix} \boxed{a} \\ \boxed{b \ c} \end{smallmatrix} - \frac{1}{4} (3P_c + P_c) = 0$$

张量 $T \begin{smallmatrix} \boxed{a} \\ \boxed{a \ c} \end{smallmatrix}$ 是 $3 \times 6 = 18$ 维的,有三个零迹条件(b 或 $c =$

1,2,3),故零迹张量是 $18 - 3 = 15$ 维的,荷载表示[20-1]。

$T \begin{smallmatrix} \boxed{a} \\ \boxed{b} \\ \boxed{c} \end{smallmatrix}$ 的对迹有两个,即

$$Q_c = \sum_a T \begin{bmatrix} a \\ a \\ c \end{bmatrix} \quad c = 1, 2, 3 \quad (21.3-24)$$

$$Q_b = \sum_a T \begin{bmatrix} a \\ b \\ a \end{bmatrix} = - \sum_a T \begin{bmatrix} a \\ a \\ b \end{bmatrix} \quad b = 1, 2, 3$$

给出一个三维表示。零迹张量为

$$S \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} = T \begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} - \frac{1}{2} (Q_c \delta_{ab} - Q_b \delta_{ac}) \quad (21.3-25)$$

其维数为 $3 \times 3 - 3 = 6$, 荷载表示 $[11-1]$, 故二秩共变一秩逆变混合张量积表示的约化结果是

$$\Gamma_3 \otimes \Gamma_3 \otimes \Gamma_3^* = [100] \oplus [20-1] \oplus [100] \oplus [11-1]$$

一秩共变二秩逆变混合张量空间荷载的表示有类似的约化结果, 即

$$\Gamma_3 \otimes \Gamma_3^* \otimes \Gamma_3^* = [00-1] \oplus [10-2] \\ \oplus [00-1] \oplus [1-1-1]$$

以上结果总结于表 21.3-1 中。

2. 全线性群、么模群、酉群和特殊酉群的不可约表示间的关系

$GL(n, C)$ 的不可约表示对于其子群 $GL(n, R)$, $SL(n, C)$, $SL(n, R)$, $U(n)$, $SU(n)$ 仍是不可约的。从上面的讨论知道 $GL(n, C)$ 的整式不可约表示矩阵元是变换矩阵 \mathbf{A} 的元素 a_{ij} 的齐次多项式 $\phi_{\alpha\beta}^{(\lambda)}(\mathbf{a})$ (\mathbf{a} 代表 a_{ij} 的集合)。改变基矢, 矩阵元将保持为 a_{ij} 的齐次多项式, 但表示矩阵的形式可以改变, 成为某种约化形式, 即有一部分 (在非对角块上的) $\phi_{\alpha\beta}^{(\lambda)}(\mathbf{a})$ 恒等于零。这种基矢变换肯定不能使 $GL(n, C)$ 群的所有元素的表示矩阵变成同样的约化形式, 因为已经假定所说表示对于 $GL(n, C)$ 是不可

约的。但若参数 \mathbf{a} 的取值范围使矩阵 \mathbf{A} 在子群 H 之内时 $GL(n, C)$ 的某一不可约表示的矩阵可能具有共同的约化形式，这时 $GL(n, C)$ 的这一表示对于其子群 H 是可约的。如果不能实现这种情况，则 $GL(n, C)$ 的不可约表示对于其子群 H 也是不可约的。

表 21.3-1 $GL(3, C)$ 的不可约表示举例

秩数 r	张量空间维数 3^r	包含的不可约表示	不可约表示的维数
0	1	$[0 \ 0 \ 0]$	1
1	3	$[1 \ 0 \ 0]$ $[0 \ 0 \ -1]$	3 3
2	9	$[2 \ 0 \ 0]$ $[1 \ 1 \ 0]$ $[0 \ 0 \ -2]$ $[0 \ -1 \ -1]$	6 3 6 3
3	27	$[3 \ 0 \ 0]$ $2 \times [2 \ 1 \ 0]$ $[1 \ 1 \ 1]$ $[0 \ 0 \ -3]$ $2 \times [0 \ -1 \ -2]$ $[-1 \ -1 \ -1]$ $2 \times [1 \ 0 \ 0]$ $[2 \ 0 \ -1]$ $[1 \ 1 \ -1]$ $2 \times [0 \ 0 \ -1]$ $[1 \ 0 \ -2]$ $[1 \ -1 \ -1]$	10 8 1 10 8 1 3 15 6 3 15 6

考虑 $GL(n, R)$ 子群。此时每个矩阵元只取实数值。如果一个表示对于 $GL(n, R)$ 是可约的，这就表明，当 \mathbf{a} 取所有实数值时，有一部分齐次多项式 $\phi_{\alpha}^{(1)}(\mathbf{a}) \equiv 0$ 。但如果是这样，则当 \mathbf{a} 取任意复数值时 $\phi_{\alpha}^{(1)}(\mathbf{a})$ 也恒等于零，就意味着这一表示对于

$GL(n, C)$ 也是可约的, 这与假设矛盾, 所以 $GL(n, C)$ 的不可约表示对于 $GL(n, R)$ 也是不可约的.

再考虑么模群 $SL(n, C)$. $GL(n, C)$ 的矩阵 A 可以写成 $A = aB$, 使得 $\det B = 1$, 这只要使 $a = (\det A)^{\frac{1}{n}}$ 就行了, 因为

$$\det A = \det(aB) = a^n \det B = \det A \det B$$

故

$$\det B = 1$$

显然, B 是 $SL(n, C)$ 的元素, 所以对应于每个 $GL(n, C)$ 的元素都有一个 $SL(n, C)$ 的元素. 若一个表示对于 $SL(n, C)$ 是可约的, 这就表明, 对于所有的 B , 有一部分齐次多项式 $\phi_{\alpha\beta}^{(r)}(b) \equiv 0$. 这样一来, 对于 $GL(n, C)$ 的任意元素 A 也一定有 $\phi_{\alpha\beta}^{(r)}(a) = a^r \phi_{\alpha\beta}^{(r)}(b) = 0$ (r 是齐次多项式 $\phi_{\alpha\beta}^{(r)}(a)$ 的幂次), 表明这一表示对于 $GL(n, C)$ 也是可约的, 与假设矛盾, 所以 $GL(n, C)$ 的不可约表示也一定是 $SL(n, C)$ 的不可约表示. 类似地, 可以证明, $GL(n, C)$ 的不可约表示对于 $SL(n, R)$ 也是不可约的. 还可以证明, 对于 $U(n), SU(n)$ 也是不可约的.

但是, $GL(n, C)$ 的不等价不可约表示在么模群 $SL(n, C)$, $SL(n, R)$, $SU(n)$ 中却可能是等价的, 事实上,

$$[\lambda] = [\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n] \text{ 和 } [\lambda'] = [\lambda_1 - \lambda_n, \lambda_2 - \lambda_n, \dots, \lambda_{n-1} - \lambda_n] \quad (\lambda_n \neq 0)$$

对于 $GL(n, C)$ 群是不等价的. 但根据(21.2-14)式, 对于么模群 $SL(n, C)$, $SL(n, R)$, $SU(n)$, 它们是等价的, 因此么模群的不可约表示只要用 $n-1$ 行的 Young 图来标志就行了. 还有, (21.2-15)式表明, 对于么模群的不可约表示有以下等价关系

$$[\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n]^{\#} = [\lambda_1 - \lambda_n, \lambda_2 - \lambda_{n-1}, \dots, \lambda_1 - \lambda_2] \quad (21.3-26)$$

表 21.3-2 表明 $GL(3, C)$ 群和 $SU(3)$ 群一些不可约表示之间的关系.

$GL(n, C) \cdots SU(n)$ 的不可约表示对于全正交群和辛群则可能是可约的. 后面再详细讨论这个问题.

表 21.3-2 $GL(3, C)$ 和 $SU(3)$ 群一些不可约表示间的关系

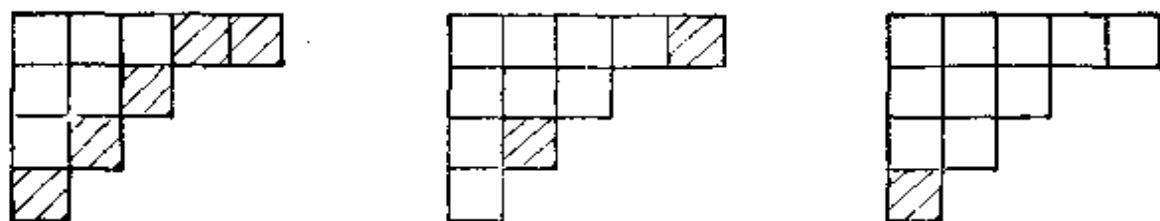
$GL(3, C)$ 的不可约表示 $[\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3]$	$SU(3)$ 群的不可约表示 $[\lambda_1 \lambda_2] = [\lambda_1 - \lambda_3, \lambda_2 - \lambda_3]$	维数
$\begin{bmatrix} [0 \ 0 \ 0] \\ [1 \ 1 \ 1] \\ [-1 \ -1 \ -1] \end{bmatrix}$	$[0 \ 0]$	1
$\begin{bmatrix} [1 \ 0 \ 0] \\ 0 \ -1 \ -1 \end{bmatrix}$	$[1 \ 0]$	3
$\begin{bmatrix} [0 \ 0 \ -1] \\ [1 \ 1 \ 0] \end{bmatrix}$	$[1 \ 1]$	3
$\begin{bmatrix} [2 \ 0 \ 0] \\ [1 \ -1 \ -1] \end{bmatrix}$	$[2 \ 0]$	6
$\begin{bmatrix} [0 \ 0 \ -2] \\ [1 \ 1 \ -1] \end{bmatrix}$	$[2 \ 2]$	6
$\begin{bmatrix} [1 \ 0 \ -1] \\ [2 \ 1 \ 0] \\ [0 \ -1 \ -2] \end{bmatrix}$	$[2 \ 1]$	8
$\begin{bmatrix} [3 \ 0 \ 0] \\ [0 \ 0 \ -3] \end{bmatrix}$	$[3 \ 0]$	10
$[2 \ 0 \ -1]$	$[3 \ 3]$	10
$[1 \ 0 \ -2]$	$[3 \ 1]$	15
	$[3 \ 2]$	15

3. $GL(n, C)$ 群的不可约表示限于其子群 $GL(n-1, C)$ 时的分支律

$GL(n, C)$ 的另一种子群是 $GL(n-1, C)$, 亦即限于线性矢量空间 R_n 中保持某一个分量不变的线性变换集合构成的子群, $GL(n, C)$ 的不可约表示对于 $GL(n-1, C)$ 是可约的. 假设 R_n 中保持不变的是 x_n 分量(或基矢 e_n), 线性群的变换矩阵 A 就具有 $a_{in} = 0, a_{nk} = 0$ ($i, k \neq n$), $a_{nn} = 1$ 的约化形式. 变换只在 $n-1$ 维空间中进行, 张量指标 i_n 自然可以从指标图中去掉.

考虑 $GL(n, C)$ 群的对应于 $[\lambda] = [\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_n]$ 的不可约表示. 不可约表示的维数等于标准指标图的数目. 根据标准指标图

的构造规则, n 分量如果出现就一定出现在每一列的最末一个方框, 例如, 下图的划线方框。



如果从所有的指标图中把指标 n 的方框取掉, 就得到没有 n 指标的标准图。这些标准图属于不同的 Young 图, 每种 Young 图标志 $GL(n-1, C)$ 群的一个不可约表示。显然, 这些不可约表示的维数之和应等于 $[\lambda]$ 表示的维数。不同对称性的子空间是不会被线性变换 A 混合的, $[\lambda]$ 表示的矩阵就分成若干个对角块, 每块对应于一种 Young 图。于是 $GL(n, C)$ 的表示 $[\lambda]$ 就分解为 $GL(n-1, C)$ 子群的若干个不可约表示之和。如果这些不可约表示的 Young 图用 $[\lambda'] = [\lambda'_1, \dots, \lambda'_{n-1}]$ 标志, 则所有符合条件

$$\lambda_1 \geq \lambda'_1 \geq \lambda_2 \geq \lambda'_2 \geq \dots \geq \lambda_{n-1} \geq \lambda'_{n-1} \geq \lambda_n \quad (21.3-27)$$

的 $[\lambda']$ 都存在于和式中, 即

$${}^n D^{[\lambda]} = \sum_{[\lambda']} {}^{n-1} D^{[\lambda']} \quad (21.3-28)$$

此式就是全线性群 $GL(n, C)$ 的不可约表示对于其子群 $GL(n-1, C)$ 的分支律。应注意的是, $[\lambda']$ 可以由不同秩的张量空间荷载, 不同表示的矩阵的元素可能是不同幂次的齐次多项式。例如, 全对称表示 ${}^n D^{[\lambda]}$ 分解为

$${}^n D^{[\lambda]} = {}^{n-1} D^{[\lambda]} \oplus {}^{n-1} D^{[\lambda-1]} \oplus \dots \oplus {}^{n-1} D_1 \quad (21.3-29)$$

全反对称表示分解为

$${}^n D^{[\lambda]} = {}^{n-1} D^{[\lambda]} \oplus {}^{n-1} D^{[\lambda-1]} \quad (21.3-30)$$

4. 全线性群的不可约表示在正交群及旋转群中的约化性质

全正交群是全线性群的子群, 由正交矩阵的完全集合构成。正

交矩阵具有性质

$$\begin{aligned} \mathbf{A}\mathbf{A}^T &= \mathbf{A}^T\mathbf{A} = \mathbf{I} \\ \mathbf{A}^{-1} &= \mathbf{A}^T \\ \mathbf{A}^* &= (\mathbf{A}^{-1})^T = \mathbf{A} \end{aligned} \quad (21.3-31)$$

即 \mathbf{A} 是自逆步矩阵, 所以逆变张量与共变张量按相同方式变换, 只要讨论共变张量空间的对称约化就行了. 但全线性群的不可约表示对于正交群是可约的, 因为由(21.3-31)式有

$$\sum_i a_{ij}a_{ik} = \sum_i a_{ji}a_{ki} = \delta_{jk} \quad (21.3-32)$$

这表明对于正交群来说, 张量的任意两个指标之间可以进行缩约, 得到的对迹构成不变子空间, 因此可以将张量空间约化. 例如, 由二秩张量的缩约得出的对迹对于正交变换不变

$$\begin{aligned} \left(\sum_i T_{ii} \right)' &= \sum_i (T_{ii})' = \sum_i \sum_{i_1 i_2} a_{i i_1} a_{i i_2} T_{i_1 i_2} \\ &= \sum_{i_1 i_2} \delta_{i_1 i_2} T_{i_1 i_2} = \sum_i T_{ii} \end{aligned} \quad (21.3-33)$$

像在 § 21.3-1 中一样, 可以证明, r 秩共变张量的任意一对指标的缩约与正交变换对易, 因此可以把张量空间分解为零迹张量子空间和一个由对迹构成的张量子空间的直和. 例如, 二秩张量分解为

$$\begin{aligned} T_{ij} &= \left(T_{ij} - \frac{1}{n} \sum_k T_{kk} \delta_{ij} \right) \\ &\quad + \frac{1}{n} \sum_k T_{kk} \delta_{ij} \end{aligned} \quad (21.3-34)$$

其中 $\left(T_{ij} - \frac{1}{n} \sum_k T_{kk} \delta_{ij} \right)$ 为零迹张量, $T^{(1,2)} = \frac{1}{n} \sum_k T_{kk}$ 为

零秩张量. 三秩张量分解为

$$T_{i_1 i_2 i_3} = T_{i_1 i_2 i_3}^0 + \delta_{i_1 i_2} \bar{T}_{i_3}^{(1,2)} + \delta_{i_1 i_3} \bar{T}_{i_2}^{(1,3)} + \delta_{i_2 i_3} \bar{T}_{i_1}^{(2,3)} \quad (21.3-35)$$

根据 $T_{i_1 i_2 i_3}^0$ 为零迹张量的条件, 可求得

$$\begin{aligned}
\bar{T}_i^{(1,2)} &= \frac{1}{n^2 + n - 2} \left[(n+1) \sum_i T_{ii} \right. \\
&\quad \left. - \sum_i T_{i\bar{i}} - \sum_i T_{\bar{i}i} \right] \\
\bar{T}_i^{(1,3)} &= \frac{1}{n^2 + n - 2} \left[- \sum_i T_{i\bar{i}} \right. \\
&\quad \left. + (n+1) \sum_i T_{i\bar{i}} - \sum_i T_{\bar{i}i} \right] \quad (21.3-36) \\
\bar{T}_i^{(2,3)} &= \frac{1}{n^2 + n - 2} \left[- \sum_i T_{i\bar{i}} \right. \\
&\quad \left. - \sum_i T_{i\bar{i}} \right. \\
&\quad \left. + (n+1) \sum_i T_{\bar{i}i} \right]
\end{aligned}$$

由张量

$$\Phi_{i_1 i_2 i_3} = \delta_{i_1 i_2} \bar{T}_{i_3}^{(1,2)} + \delta_{i_1 i_3} \bar{T}_{i_2}^{(1,3)} + \delta_{i_2 i_3} \bar{T}_{i_1}^{(2,3)}$$

构成的子空间是 $3 - 2 = 1$ 秩张量空间。

张量指标的置换与缩约运算对易，不改变张量的对迹。我们可以先造出零迹张量空间，再根据张量指标的置换对称性约化它。由于零迹条件的限制，属于某一对称类的线性独立的张量将减少，或者是零张量，即某些对称类型的子空间维数降低，甚至变为零空间。例如，对于二秩张量，在 $GL(3, C)$ 群中， $T \begin{smallmatrix} \boxed{1} & \boxed{1} \end{smallmatrix}$ 构成的子

空间是六维的，六个基矢可取为

$$\begin{aligned}
&T \begin{smallmatrix} \boxed{1} & \boxed{1} \end{smallmatrix}, T \begin{smallmatrix} \boxed{1} & \boxed{2} \end{smallmatrix}, T \begin{smallmatrix} \boxed{1} & \boxed{3} \end{smallmatrix}, T \begin{smallmatrix} \boxed{2} & \boxed{2} \end{smallmatrix}, \\
&T \begin{smallmatrix} \boxed{2} & \boxed{3} \end{smallmatrix}, T \begin{smallmatrix} \boxed{3} & \boxed{3} \end{smallmatrix}.
\end{aligned}$$

在 $O(3, C)$ 群中有一个零迹条件

$$T \begin{smallmatrix} \boxed{1} & \boxed{1} \end{smallmatrix} + T \begin{smallmatrix} \boxed{2} & \boxed{2} \end{smallmatrix} + T \begin{smallmatrix} \boxed{3} & \boxed{3} \end{smallmatrix} = 0 \quad (21.3-37)$$

所以这一对称类型的子空间只是五维的。对于 $O(3, C)$ 群，

T

1

 类型的张量是零张量，因为由零迹条件

$$T \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 1 \\ \hline 2 & 2 \\ \hline 3 & 3 \\ \hline \end{array} + T \begin{array}{|c|c|} \hline 2 & 2 \\ \hline 2 & 2 \\ \hline 3 & 3 \\ \hline \end{array} + T \begin{array}{|c|c|} \hline 3 & 3 \\ \hline 2 & 2 \\ \hline 3 & 3 \\ \hline \end{array} = 0 \quad (21.3-38)$$

得 T

1	1
2	
3	

 $= 0$ 。由

$$T \begin{array}{|c|c|} \hline 2 & 2 \\ \hline 1 & 1 \\ \hline 3 & 3 \\ \hline \end{array} + T \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 1 \\ \hline 1 & 1 \\ \hline 3 & 3 \\ \hline \end{array} + T \begin{array}{|c|c|} \hline 3 & 3 \\ \hline 1 & 1 \\ \hline 3 & 3 \\ \hline \end{array} = 0 \quad (21.3-39)$$

得

$$T \begin{array}{|c|c|} \hline 2 & 2 \\ \hline 1 & 1 \\ \hline 3 & 3 \\ \hline \end{array} = 0 = -T \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 2 & 1 \\ \hline 3 & 3 \\ \hline \end{array} = T \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 2 & 1 \\ \hline 3 & 3 \\ \hline \end{array}$$

类似地，可求得

$$T \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 3 \\ \hline 2 & 2 \\ \hline 3 & 1 \\ \hline \end{array} = -T \begin{array}{|c|c|} \hline 3 & 3 \\ \hline 2 & 2 \\ \hline 1 & 1 \\ \hline \end{array} = 0$$

T

 类型的张量分量全为零，所以是零张量。同样可以证明，

T

 类型的张量对于 $O(3, C)$ 群来说是零张量。在 $GL(3)$ 群

中，这一对称类型的子空间是六维的，标准指标图为

$$T \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 1 \\ \hline 2 & 2 \\ \hline \end{array}, T \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 1 \\ \hline 2 & 3 \\ \hline \end{array}, T \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 2 & 3 \\ \hline \end{array}, T \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 1 \\ \hline 3 & 3 \\ \hline \end{array}, T \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & 3 \\ \hline \end{array}, T \begin{array}{|c|c|} \hline 2 & 2 \\ \hline 3 & 3 \\ \hline \end{array}.$$

由

$$T \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 1 \\ \hline 2 & 2 \\ \hline \end{array} + T \begin{array}{|c|c|} \hline 2 & 2 \\ \hline 2 & 2 \\ \hline \end{array} + T \begin{array}{|c|c|} \hline 3 & 3 \\ \hline 2 & 2 \\ \hline \end{array} = 0$$

得

$$T \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 1 \\ \hline 2 & 2 \\ \hline \end{array} + T \begin{array}{|c|c|} \hline 2 & 2 \\ \hline 3 & 3 \\ \hline \end{array} = 0 \quad (21.3-40)$$

由

$$T \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 1 \\ \hline 2 & 3 \\ \hline \end{array} + T \begin{array}{|c|c|} \hline 2 & 2 \\ \hline 2 & 3 \\ \hline \end{array} + T \begin{array}{|c|c|} \hline 3 & 3 \\ \hline 2 & 3 \\ \hline \end{array} = 0$$

得

$$T \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 1 \\ \hline 2 & 3 \\ \hline \end{array} = 0.$$

由

$$T \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 1 \\ \hline 3 & 3 \\ \hline \end{array} + T \begin{array}{|c|c|} \hline 2 & 2 \\ \hline 3 & 3 \\ \hline \end{array} + T \begin{array}{|c|c|} \hline 3 & 3 \\ \hline 3 & 3 \\ \hline \end{array} = 0$$

得

$$T \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 1 \\ \hline 3 & 3 \\ \hline \end{array} + T \begin{array}{|c|c|} \hline 2 & 2 \\ \hline 3 & 3 \\ \hline \end{array} = 0 \quad (21.3-41)$$

由

$$T \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 1 \\ \hline 1 & 2 \\ \hline \end{array} + T \begin{array}{|c|c|} \hline 2 & 2 \\ \hline 1 & 2 \\ \hline \end{array} + T \begin{array}{|c|c|} \hline 3 & 3 \\ \hline 1 & 2 \\ \hline \end{array} = 0$$

得

$$T \begin{array}{|c|c|} \hline 3 & 3 \\ \hline 1 & 2 \\ \hline \end{array} = T \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 3 & 3 \\ \hline \end{array} = 0$$

由

$$T \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 1 \\ \hline 1 & 3 \\ \hline \end{array} + T \begin{array}{|c|c|} \hline 2 & 2 \\ \hline 1 & 3 \\ \hline \end{array} + T \begin{array}{|c|c|} \hline 3 & 3 \\ \hline 1 & 3 \\ \hline \end{array} = 0$$

得

$$T \begin{array}{|c|c|} \hline 2 & 2 \\ \hline 1 & 3 \\ \hline \end{array} = -T \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 2 \\ \hline 2 & 3 \\ \hline \end{array} = 0$$

由

$$T \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 1 \\ \hline 3 & 3 \\ \hline \end{array} + T \begin{array}{|c|c|} \hline 2 & 2 \\ \hline 3 & 3 \\ \hline \end{array} + T \begin{array}{|c|c|} \hline 3 & 3 \\ \hline 3 & 3 \\ \hline \end{array} = 0$$

得

$$T \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 1 \\ \hline 3 & 3 \\ \hline \end{array} + T \begin{array}{|c|c|} \hline 2 & 2 \\ \hline 3 & 3 \\ \hline \end{array} = 0 \quad (21.3-42)$$

联立(21.3-40), (21.3-41)和(21.3-42)式,得

$$T \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 1 \\ \hline 2 & 2 \\ \hline \end{array} = T \begin{array}{|c|c|} \hline 1 & 1 \\ \hline 3 & 3 \\ \hline \end{array} = T \begin{array}{|c|c|} \hline 2 & 2 \\ \hline 3 & 3 \\ \hline \end{array} = 0$$

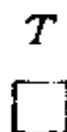
$T \begin{array}{|c|c|} \hline & \\ \hline & \\ \hline \end{array}$ 类型的张量只有零分量,故为零张量.以上讨论可以推广,

由零迹条件导出以下定理: 对于 $O(n, C)$ 群,若无迹张量对应的 Young 图的头两列的长度之和超过 n , 则该对称类型的张量为零张量.

因此,对于 $GL(n, C)$ 群中存在的很多对称类型的张量,在 $O(n, C)$ 群中是不存在的,只有一部分 Young 图对应于非零张量,从而标志 $O(n, C)$ 群的不可约表示. 这部分 Young 图称为允许 Young 图(允许分割),它们满足条件:

$$l_1 + l_2 \leq n \quad (21.3-43)$$

其中 l_1 和 l_2 分别为 Young 图的第一列和第二列的长度. 当 n 为奇数时,每个第一列长度 $l_1 \leq \frac{n}{2}$ 的允许 Young 图 T 都有一个联属 Young 图 T' , T' 的第一列长度是 $n - l_1$, 其余各列与 T 各列的长度相同. 因为 $l_1 + l_2 \leq n$, $l_1 \geq l_2$, 所以 $n - l_1 \geq l_2$, $0 \leq (n - l_1) + l_2 = n - (l_1 - l_2) \leq n$, 亦即 T' 也一定是允许的 Young 图. 由 T 和 T' 所标志的表示称为联属表示. 例如, $n = 3$ 时,有



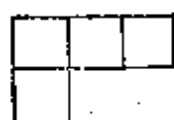
(1)



(11)

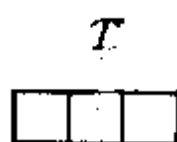


(3)

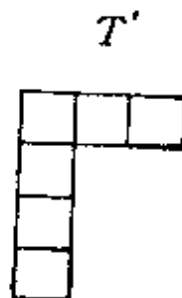


(31)

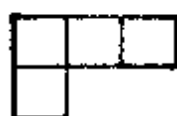
$n = 5$ 时, 有



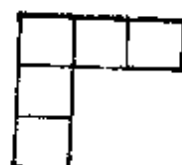
(3)



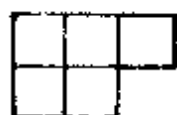
(3111)



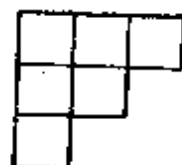
(31)



(311)

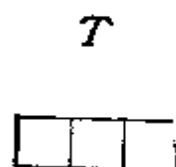


(32)



(321)

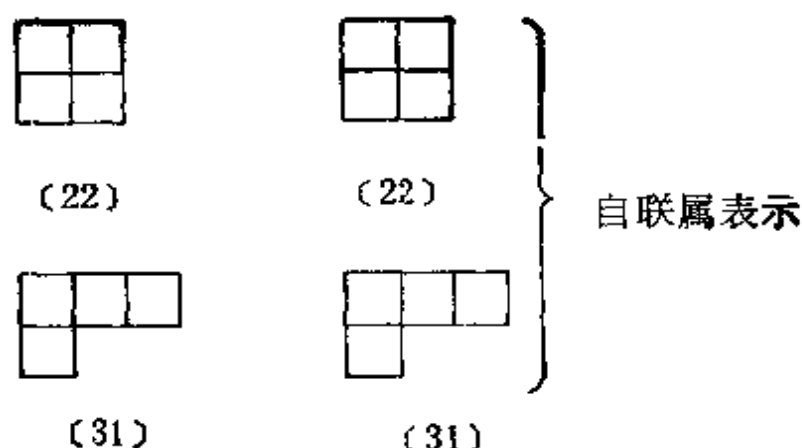
当 n 为偶数时, 每个 $l_1 < \frac{n}{2}$ 的表示也有一个联属表示, 但 $l_1 = \frac{n}{2}$ 的表示与其联属表示相同, 称为自联属表示. 例如, $n = 4$ 时, 有



(3)



(211)



于是, 全正交群 $O(n, C)$ 的表示 T 可以用 $(\mu) \equiv (\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_r)$ 来标志, 当 n 为奇数时, $r = \frac{1}{2}(n-1)$; n 为偶数时, $r = \frac{1}{2}n$, $\mu_1 \geq \mu_2 \geq \dots \geq \mu_r \geq 0$, 而且满足方程

$$\mu_1 + \mu_2 + \dots + \mu_r = r \quad (21.3-44)$$

取 $r = 0, 1, 2, \dots$, 所有满足方程(21.3-44)的非负数组 $\{\mu\} \equiv (\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_r)$ 都给出一个对应的表示 T 和一个联属表示 T' (除非 $T = T'$)。这样, 我们就可以列出全正交群的所有不等价不可约表示。

若限于特殊复正交群(它的矩阵的行列式值等于+1), 则可以证明, T 与其联属表示 T' 是等价的。例如三维全正交群的表示 Γ_2 和 Γ_3 在三维旋转群中是等价的。因此特殊复正交群 $SO(n, C)$ 或旋转群 ($SO(n, R)$) 的不可约表示可以用 r 行的图或数组 $(\mu) \equiv (\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_r)$ 来标志, 其中 $r \leq \frac{n}{2}$ 。但当 n 为偶数时, 自联属表示分裂为两个维数相同的不等价不可约表示, 因此不能简单地用数组 (μ) 标志。通常引入新的数组, 例如, 对于 $SO(4) \equiv SO(4, R)$ (下面不标明 R 或 C 时就指实参数群), 定义

$$i_1 = \frac{1}{2}(\mu_1 + \mu_2), \quad i_2 = \frac{1}{2}(\mu_1 - \mu_2)$$

用 $(i_1 i_2)$ 和 $(j_1 j_2)$ 来标志由自联属表示分裂出来的两个不可约

表示, 表 21.3-3 列出 $O(3)-SO(3)$, $O(4)-SO(4)$ 和 $O(5)-SO(5)$ 的一些不可约表示.

表 21.3-3 $O(3)-SO(3)$, $O(4)-SO(4)$, $O(5)-SO(5)$
的一些不可约表示

$O(3)$		$SO(3)$	维数	$O(4)$		$SO(4)$	维数	$O(5)$		$SO(5)$	维数
T	T			T	T			T	T		
[000]	[111]	(0)	1	[0000]	[1111]	(0 0)	1	[00000]	[11111]	(00)	1
[100]	[110]	(1)	3	[1000]	[1110]	$(\frac{1}{2} \frac{1}{2})$	4	[10000]	[11110]	(10)	5
[200]	[210]	(2)	5	[2000]	[2110]	(1 1)	9	[20000]	[21110]	(20)	14
[300]	[310]	(3)	7	[3000]	[3110]	$(\frac{3}{2} \frac{3}{2})$	16	[11000]	[11100]	(11)	10
				[1100]		(1 0)	3	[30000]	[31110]	(30)	30
						(0 1)	3	[21000]	[21100]	(21)	35
				[2100]		$(\frac{3}{2} \frac{1}{2})$	8	[40000]	[41110]	(40)	55
						$(\frac{1}{2} \frac{3}{2})$	8	[31000]	[31100]	(31)	81
				[3100]		(2 1)	15	[22000]	[22100]	(22)	35
						(1 2)	15				
				[2200]		(2 0)	5				
						(0 2)	5				

$SO(n)$ 群的表示的维数等于 $GL(n)$ 群的维数减去零迹条件, 例如, 对于 $GL(3)$, (μ_1) 的维数是

$$\frac{1}{2} (\mu_1 + 1)(\mu_1 + 2).$$

$SO(3)$ 的零迹条件有 $\frac{1}{2} \mu_1(\mu_1 - 1)$ 个, 故 $SO(3)$ 的 (μ_1) 表示的维数为

$$\frac{1}{2}(\mu_1 + 1)(\mu_1 + 2) - \frac{1}{2}\mu_1(\mu_1 - 1) = 2\mu_1 + 1$$

这是大家熟知的结果, 对于 $SO(5)$, 表示 $(\mu_1 \mu_2)$ 的维数是

$$N(\mu_1 \mu_2) = \frac{1}{6}(\mu_1 - \mu_2 + 1)(\mu_1 + \mu_2 + 2)(2\mu_1 + 3)(2\mu_2 + 1)$$

5. 全线性群的不可约表示在辛群中的约化性质

辛群是保持非退化的斜对称双线性型 (斜积) $\{\phi|\phi\}$ 不变的线性变换群, 斜积

$$\{\phi|\psi\} = \sum_{i,k} h_{ik} \phi_i \psi_k \quad (h_{ik} = -h_{ki})$$

用矩阵表示, 就是

$$\{\phi|\phi\} = \phi^T H \psi \quad (21.3-45)$$

H 是辛空间的测度矩阵, 是斜对称的, 即

$$H^T = -H \quad (21.3-46)$$

所以

$$\det(H^T) = \det(-H) = (-1)^n \det H = \det H$$

若 n 为奇数, 则 $\det H = 0$, H 是奇异矩阵, $\{\phi|\phi\}$ 就是退化的, 因此 n 一定要是偶数, 辛群只有对偶维数空间才有定义. 若 A 是辛群的变换矩阵, 则根据定义, 有

$$\{\phi'|\phi'\} = \phi^T A^T H A \phi = \{\phi|\phi\} = \phi^T H \phi \quad (21.3-47)$$

$$A^T H A = H \quad (21.3-48)$$

$$(A^T)^{-1} = A^{\#} = H A H^{-1} \quad (21.3-49)$$

H 是非奇异矩阵, 所以辛变换矩阵等价于它的逆步矩阵.

可以选择辛空间的基组 $e_1, e_1', \dots, e_n, e_n' (n = 2\nu)$, 使得

$$h_{\alpha\beta} = \{e_\alpha|e_\beta\} = h_{\alpha'\beta'} = \{e_{\alpha'}|e_{\beta'}\} = 0$$

$$h_{\alpha\beta'} = \{e_\alpha|e_{\beta'}\} = -h_{\alpha'\beta} = -\{e_{\alpha'}|e_\beta\} = \delta_{\alpha\beta}$$

测度矩阵 H 根据基的排列次序不同, 有不同形式

$$H = \begin{bmatrix} 0 & 1 & & & \\ 1 & 0 & & & \\ & & 0 & 1 & \\ & & -1 & 0 & \\ & & & & \ddots & \\ & & & & & 0 & 1 \\ & & & & & -1 & 0 \end{bmatrix},$$

$$\begin{bmatrix} & & & & 1 & & \\ & & & & 1 & & \\ & & & & \ddots & & \\ & & & & & 1 & \\ & & & & & & 1 \\ -1 & & & & & & \\ & -1 & & & & & \\ & & \ddots & & & & \\ & & & -1 & & & \\ & & & & -1 & & \end{bmatrix},$$

$$\begin{bmatrix} & & & & & & 1 \\ & & & & & & 1 \\ & & & & & & \ddots \\ & & & & & & 1 \\ & & & & 1 & & \\ & & & & & -1 & \\ & & & & & & -1 \\ & & & & & & \ddots \\ & & & & & & -1 \\ & & & & & & -1 \end{bmatrix}$$

相应的基的排列次序是:

$1, 1', 2, 2' \cdots \nu, \nu' \quad 1, 2, \cdots, \nu, 1', 2', \cdots, \nu' \quad 1, 2, \cdots, \nu, \nu', \cdots, 2, 1$

设矢量 ϕ 在这一基组中的坐标为 $\phi_\alpha, \phi_{\alpha'} (\alpha=1, \cdots, \nu)$, 两个矢量 ϕ, ψ 的斜积可表示为

$$\begin{aligned}
\{\phi|\phi\} &= (\phi_1\phi_1 - \phi_1\phi_1) + (\phi_2\phi_2 - \phi_2\phi_2) + \cdots \\
&= \sum_{ij} \varepsilon_{ij}\phi_i\phi_j \quad \varepsilon_{ij} = \begin{cases} 1 & i = \alpha, j = \alpha' \\ -1 & i = \alpha', j = \alpha \\ 0 & \text{其它情况} \end{cases}
\end{aligned} \tag{21.3-50}$$

在 $n = 2$ 的情况下, 很容易证明

$$\{\phi|\phi\} = (\phi_1\phi_1 - \phi_1\phi_1) = \begin{vmatrix} \phi_1 & \phi_1 \\ \phi_1 & \phi_1 \end{vmatrix} \tag{21.3-51}$$

当基矢作变换 \mathbf{A} 时, 斜积的变换方式为

$$\{\phi'|\phi'\} = \det \mathbf{A} \{\phi|\phi\} = \{\phi|\phi\} \tag{21.3-52}$$

故 $\det \mathbf{A} = 1$. 这个结果可以推广. 在 n 维空间中, n 个矢量 $\phi^{(1)}, \phi^{(2)}, \dots, \phi^{(n)}$ 的分量构成的行列式可以用斜积表示

$$|\phi^{(1)}\phi^{(2)}\dots\phi^{(n)}| = \frac{1}{2^n n!} \sum_p \delta_p \{\phi^{(1)}|\phi^{(2)}\} \dots \{\phi^{(n-1)}|\phi^{(n)}\} \tag{21.3-53}$$

式中右边对 p 求和遍及矢量标号的所有置换, δ_p 对奇置换为 -1 , 偶置换为 $+1$. 只要展开上式两边就可以证明. 当空间中基矢按 \mathbf{A} 变换时行列式的变换为

$$|\phi^{(1)}\phi^{(2)}\dots\phi^{(n)}|' = (\det \mathbf{A}) |\phi^{(1)}\phi^{(2)}\dots\phi^{(n)}| \tag{21.3-54}$$

辛变换保持斜积 $\{\phi^{(i)}|\phi^{(j)}\}$ 不变, 所以(21.3-53)式右边对于辛群的变换是不变的, 故其左边也不变, 即

$$|\phi^{(1)}\phi^{(2)}\dots\phi^{(n)}|' = |\phi^{(1)}\phi^{(2)}\dots\phi^{(n)}| \tag{21.3-55}$$

与(21.3-54)式比较, 得 $\det \mathbf{A} = 1$. 因此辛群一定是么模群.

下面讨论辛群的不可约表示. 因为辛变换矩阵等价于它的逆步矩阵, 我们可以只研究由共变张量空间产生的表示. 求辛群不可约表示的过程和求正交群的很类似. 首先使张量空间分解为具有确定置换对称性的对称类. 但是, 这样的对称类子空间还是可约的, 因由式(21.3-48)有

$$\sum_{kl} \varepsilon_{kl} a_{kl} a_{ij} = \varepsilon_{ij}$$

由此可知,若定义张量 $T_{i_1 i_2 \dots i_r}$ 的对迹为

$$T_{i_1 \dots i_r}^{(1)} = \sum_{i_1 i_2} \epsilon_{i_1 i_2} T_{i_1 i_2 i_3 \dots i_r} \quad (21.3-56)$$

则对于辛群来说,张量的任意两个指标之间可以进行缩约,产生较低秩的不变张量子空间。例如,由二秩张量的缩约得出一个标量(零迹张量),设

$$(T_{i_1 i_2})' = \sum_{i_1 i_2} a_{i_1 i_1} a_{i_2 i_2} T_{i_1 i_2} \quad (21.3-57)$$

则对迹的变换为

$$\begin{aligned} \left(\sum_{i_1 i_2} \epsilon_{i_1 i_2} T_{i_1 i_2} \right)' &= \sum_{\substack{i_1 i_2 \\ i_1 i_1}} \epsilon_{i_1 i_2} a_{i_1 i_1} a_{i_2 i_2} T_{i_1 i_2} \\ &= \sum_{i_1 i_2} \epsilon_{i_1 i_2} T_{i_1 i_2} \end{aligned} \quad (21.3-58)$$

即对迹是不变的,表现为一个标量。

可以证明,辛变换与缩约可以对易。设

$$(T_{i_1 i_2 \dots i_r})' = \sum_{(i)} a_{i_1 j_1} a_{i_2 j_2} \dots a_{i_r j_r} T_{j_1 j_2 \dots j_r} \quad (21.3-59)$$

则有

$$\begin{aligned} (T'_{i_1 i_2 \dots i_r})^{(1)}_{i_1 i_2} &= \sum_{i_1 i_2} \epsilon_{i_1 i_2} \sum_{(i)} a_{i_1 j_1} a_{i_2 j_2} \dots a_{i_r j_r} T_{j_1 j_2 \dots j_r} \\ &= \sum_{(i)} \left(\sum_{i_1 i_2} \epsilon_{i_1 i_2} a_{i_1 j_1} a_{i_2 j_2} \right) a_{i_3 j_3} \dots a_{i_r j_r} T_{j_1 j_2 \dots j_r} \\ &= \sum_{(i)} \epsilon_{i_1 i_2} a_{i_3 j_3} \dots a_{i_r j_r} T_{j_1 j_2 \dots j_r} \\ &= \sum_{i_3 \dots i_r} a_{i_3 j_3} \dots a_{i_r j_r} \left(\sum_{i_1 i_2} \epsilon_{i_1 i_2} T_{i_1 i_2 i_3 \dots i_r} \right) \\ &= \sum_{i_3 \dots i_r} a_{i_3 j_3} \dots a_{i_r j_r} T_{j_3 \dots j_r}^{(1)} \\ &= (T'_{j_1 \dots j_r})^{(1)} \end{aligned} \quad (21.3-60)$$

对于 r 迹张量有 $\frac{1}{2} r(r-1)$ 个对迹 $T^{(ab)}$, 由(21.3-60)式可知零

迹张量构成的子空间对于辛变换是不变的。

每一个张量可以唯一地分解为一个零迹张量 T^0 和一个张量 Φ 的直和, Φ 的分量为

$$\phi_{i_1 \dots i_r} = \underbrace{\epsilon_{i_1 i_1} \bar{T}_{i_2 \dots i_r}^{(11)} + \dots + \epsilon_{i_{\alpha} i_{\beta}} \bar{T}_{i_1 \dots i_{\alpha-1} i_{\alpha+1} \dots i_{\beta-1} i_{\beta+1} \dots i_r}^{(\alpha\beta)} + \dots}_{\text{共 } \frac{1}{2}r(r-1) \text{ 项}} \quad (21.3-61)$$

这样, 张量空间就分解为两个不变子空间的直和, 由 Φ 构成的子空间 Σ 对于辛变换也是不变的, 因为 Φ 的每项变为类似的一项, 例如

$$\begin{aligned} (\epsilon_{i_1 i_1} \bar{T}_{i_2 \dots i_r}^{(11)})' &= \sum_{(j)} a_{i_1 j_1} a_{i_2 j_2} \dots a_{i_r j_r} (\epsilon_{j_1 j_1} \bar{T}_{j_2 \dots j_r}^{(11)}) \\ &= \sum_{i_2 \dots i_r} \left(\sum_{j_1} \epsilon_{i_1 j_1} a_{i_1 j_1} a_{i_2 j_2} \dots a_{i_r j_r} \right) \bar{T}_{i_2 \dots i_r}^{(11)} \\ &= \epsilon_{i_1 i_1} \sum_{i_2 \dots i_r} a_{i_2 j_2} \dots a_{i_r j_r} \bar{T}_{i_2 \dots i_r}^{(11)} \\ &= \epsilon_{i_1 i_1} \bar{T}_{i_2 \dots i_r}^{(11)} \end{aligned} \quad (21.3-62)$$

如果 Σ 还是可约化的, 就再从中分出零迹张量和更低秩的对迹张量不变子空间。造零迹张量的方法也类似于正交群中的情况。例如, 对于 $r=3$, 有

$$T_{i_1 i_2 i_3} = T_{i_1 i_2 i_3}^0 + \epsilon_{i_1 i_1} H_{i_2} + \epsilon_{i_2 i_2} K_{i_1} + \epsilon_{i_3 i_3} L_{i_1} \quad (21.3-63)$$

由零迹条件得

$$\begin{aligned} T_{i_1}^{(12)} &= nH_{i_1} - K_{i_1} - L_{i_1} \\ T^{(31)} &= -H_{i_1} + nK_{i_1} - L_{i_1} \\ T^{(23)} &= -H_{i_1} - K_{i_1} + nL_{i_1} \end{aligned} \quad (21.3-64)$$

解之, 得

$$\begin{aligned} H_i &= \frac{1}{n^2 - n - 2} [(n-1)T_i^{(12)} + T_i^{(31)} + T_i^{(23)}] \\ K_i &= \frac{1}{n^2 - n - 2} [T_i^{(12)} + (n-1)T_i^{(31)} + T_i^{(23)}] \\ L_i &= \frac{1}{n^2 - n - 2} [T_i^{(12)} + T_i^{(31)} + (n-1)T_i^{(23)}] \end{aligned} \quad (21.3-65)$$

式中

$$\begin{aligned} T^{(12)} &= \sum_{i_1, i_2} \varepsilon_{i_1 i_2} T_{i_1 i_2 i} \\ T^{(31)} &= \sum_{i_1, i_2} \varepsilon_{i_1 i_2} T_{i_1 i_2 i_3} \\ T^{(23)} &= \sum_{i_1, i_2} \varepsilon_{i_1 i_2} T_{i_1 i_2 i_3} \end{aligned} \quad (21.3-66)$$

像正交群的情况一样,由于零迹条件,对于辛群,对应的 Young 图多于 $\nu = \frac{n}{2}$ 行的张量为零张量。所以可以用符号 $(\sigma_1 \cdots \sigma_\nu)$ 来标志 $SP(n)$ 的表示,其中 $\sigma_1 \geq \sigma_2 \geq \cdots \geq \sigma_\nu \geq 0$ 。表示 $(\sigma) \equiv (\sigma_1 \cdots \sigma_\nu)$ 的维数 $N(\sigma)$ 可按下式计算:

$$\begin{aligned} N(\sigma) &= \prod_{i=1}^{\nu} \frac{\sigma_i + \nu - i + 1}{\nu - i + 1} \\ &\times \prod_{k>i}^{\nu} \frac{(\sigma_i - \sigma_k + k - i)(\sigma_i + \sigma_k + 2\nu + 2 - i - k)}{(k - i)(2\nu + 2 - i - k)} \end{aligned} \quad (21.3-67)$$

$SP(n)$ 群的不可约表示的维数是由相应 $GL(n)$ 群的不可约表示的维数减去有效零迹条件决定的,以 $SP(4)$ 为例,具有确定置换对称性的张量用 $[\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \lambda_4]$ 标志,再进行缩约。对于 $[2000]$, 因为 $T_{\begin{smallmatrix} \boxed{a} \boxed{b} \end{smallmatrix}}$ 是对称张量,而 ε_{ab} 是反对称的,故有

$$\sum_{ab} \varepsilon_{ab} T_{\begin{smallmatrix} \boxed{a} \boxed{b} \end{smallmatrix}} = 0$$

即对迹自然为零,故 $[2000]$ 对称类型的张量空间是不可约的,荷载 $SP(4)$ 群的 10 维不可约表示(20)。对于 $[1100]$,由零迹条件

$$\sum_{ab} \varepsilon_{ab} T_{\begin{smallmatrix} \boxed{a} \\ \boxed{b} \end{smallmatrix}} = 0$$

得出一个关系式

$$T_{\begin{smallmatrix} \boxed{1} \\ \boxed{1'} \end{smallmatrix}} - T_{\begin{smallmatrix} \boxed{1'} \\ \boxed{1} \end{smallmatrix}} + T_{\begin{smallmatrix} \boxed{2} \\ \boxed{2'} \end{smallmatrix}} - T_{\begin{smallmatrix} \boxed{2'} \\ \boxed{2} \end{smallmatrix}} = 2 \left(T_{\begin{smallmatrix} \boxed{1} \\ \boxed{1'} \end{smallmatrix}} + T_{\begin{smallmatrix} \boxed{2} \\ \boxed{2'} \end{smallmatrix}} \right) = 0 \quad (21.3-68)$$

故张量 $T \begin{bmatrix} a \\ b \end{bmatrix}$ 的集合荷载 $SP(4)$ 的 $6 - 1 = 5$ 维不可约表示

(11)。表 21.3-4 列出 $SP(4)$ 群的一些不可约表示。

表 21.3-4 $SP(4)$ 群的一些不可约表示

秩数 r	$GL(4)$ 的不可约 表示 $[\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4]$	维数	$SP(4)$ 的不可约 表示 (σ_1, σ_2)	维数
0	[0000]	1	(00)	1
1	[1000]	4	(10)	4
2	[2000]	10	(20)	10
	[1100]	6	(11)	5
3	[3000]	20	(30)	20
	[2100]	20	(21)	16
4	[4000]	35	(40)	35
	[3100]	45	(31)	35
	[2200]	20	(22)	14

6. 酉群和特殊酉群的不可约表示对旋转群和辛群的分支律

n 维酉群的变换矩阵 \bar{U} 满足条件

$$\bar{U}\bar{U}^H = \bar{U}^H\bar{U} = I \quad (21.3-69)$$

由此可得 $(\det \bar{U})(\det \bar{U}^H) = |\det \bar{U}|^2 = 1$ ，从而任意酉阵 U 可写成以下形式：

$$\bar{U} = \exp(i\phi)U \quad (21.3-70)$$

其中 ϕ 为实数， U 为么模酉阵， $\det U = 1$ 。所以 n 维酉群可以分解成由 $\{\exp(i\phi)\}$ 构成的一维酉群 U_1 和由 $\{U\}$ 构成的 n 维特殊酉群 $SU(n)$ 的直积。于是酉群的表示 $\bar{\Gamma}^{(a)}$ 具有形式

$$\bar{\Gamma}^{(a)} = \exp(ir\phi) \cdot \Gamma^{(a)} \quad (21.3-71)$$

式中 r 为 Young 图的方框数（张量的秩数）， $\Gamma^{(a)}$ 是 $SU(n)$ 群的不可约表示。因为 $\bar{\Gamma}^{(a)}$ 从 $U(n)$ 限制到 $SU(n)$ 时没有约化，我们可以用同样的分割（或 Young 图）来标志两者的不可约表示。当然， r 不同的两个表示对于 $U(n)$ 群来说是不等价的，但

$SU(n)$ 是么模群, 不同 r 的 Young 图有可能是等价的, 这在 § 21.3-2 中已经说明原因了. 实际上, $SU(n)$ 的不可约表示可以只用 $n-1$ 行的 Young 图来标志.

下面讨论从特殊酉群到旋转群的分支律. 限于旋转群, 则由于有

$$\begin{aligned} \mathbf{U}\mathbf{U}^T &= \mathbf{U}^T\mathbf{U} = \mathbf{I} \\ \sum_i u_{ij}u_{ik} &= \sum_i u_{ji}u_{ki} = \delta_{jk} \end{aligned} \quad (21.3-72)$$

对任意一对张量指标可以进行缩约, 像在前面已经说过的, 张量空间可以分解为零迹张量空间与一个由对迹构成的张量空间 Σ 的直和

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}^0 + \boldsymbol{\phi}$$

\mathbf{T}^0 是零迹张量, $\boldsymbol{\phi}$ 是 Σ 子空间中的张量, 它是由张量 \mathbf{T} 的对迹组合成的, 张量的对迹比原张量的秩数低 2. 若张量 $\boldsymbol{\phi}$ 构成的不变子空间 Σ 还是可约的, 则可再分出零迹张量子空间和另一个由张量 $\boldsymbol{\phi}'$ 构成的不变子空间 Σ' , 即

$$\begin{aligned} \boldsymbol{\phi} &= \mathbf{T}^1 + \boldsymbol{\phi}' \\ \mathbf{T} &= \mathbf{T}^0 + \mathbf{T}^1 + \boldsymbol{\phi}' \end{aligned}$$

\mathbf{T}^1 也是零迹张量. 若有可能, 再对 Σ' 进行约化, …… , 如此继续下去, 可以将张量积空间分解为若干个不可约子空间的直和. 亦即任意张量 $T_{i_1 i_2 \dots i_r}$ 可以写成形如

$$\delta_{i_1 i_1'} \dots \delta_{i_s i_s'} \phi_{i_{s+1} \dots i_r} \quad (2s + r = r) \quad (21.3-73)$$

的项之和, 其中 $\phi_{i_1 \dots i_s}$ 是零迹张量. 于是, 若我们从具有确定置换对称性的 r 秩张量出发, 通过缩约, 就可以得到秩数为 $r, r-2, r-4, \dots$ 的零迹张量. 例如, 考虑由矢量 \mathbf{V} 的分量 V_i 构成的 r 秩全对称张量. 记

$$V^2 = \sum_i V_i V_i.$$

三秩张量秩分量的形式是 $V_i V_j V_k$, 其对迹为

$$V^2 V_i = \left(\sum_j V_j V_j \right) V_i$$

(注意,虽然对迹是一秩张量,它还是 \mathbf{V} 的分量的三次齐次式)。将对迹对称化后得到的对称张量为

$$\Phi_{ijk} = V^2(V_i\delta_{jk} + V_j\delta_{ki} + V_k\delta_{ij}) \quad (21.3-74)$$

(21.3-74)式的 (i, j) 对迹为

$$V^2(V_k + V_k + nV_k) = (n+2)V^2V_k$$

而 $V_iV_jV_k$ 的 (i, j) 对迹为 V^2V_k ,所以三秩的零迹对称张量是

$$T_{ijk}^0 = V_iV_jV_k - \frac{1}{n+2}V^2(V_i\delta_{jk} + V_j\delta_{ki} + V_k\delta_{ij}) \quad (21.3-75)$$

由 V 的分量构成的四秩张量分量是 $T_{ijkl} = V_iV_jV_kV_l$,类似上述结果,我们有

$$\begin{aligned} \Phi_{ijkl} &= V^2(V_iV_j\delta_{kl} + V_iV_k\delta_{jl} + \cdots) \\ \Phi'_{ijkl} &= (V^2)^2(\delta_{ij}\delta_{kl} + \delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}) \end{aligned} \quad (21.3-76)$$

故四秩对称零迹张量是

$$T_{ijkl}^0 = T_{ijkl} - \frac{1}{(n+2)(n+4)}[(n+2)\Phi_{ijkl} - \Phi'_{ijkl}] \quad (21.3-77)$$

$SU(n)$ 的表示 $[\lambda_1 \cdots \lambda_n]$ 向 $SO(3)$ 的表示 $(\mu_1 \cdots \mu_p)$ 分解意味着把具有对称性 $[\lambda_1 \cdots \lambda_n]$ 的张量 \mathbf{T} 写成形如(21.3-73)式的项之和,其中 Φ 具有对称性 $[\mu_1 \cdots \mu_p]$ 。因为(21.3-73)式中各个 $\delta_{i_\alpha, i'_\alpha}$ 的对称性为[2],我们可以认为,具有对称性 $[\lambda_1 \cdots \lambda_n]$ 的张量 \mathbf{T} 是从具有对称性 $[\mu_1 \cdots \mu_p]$ 的张量 Φ 与 s 个具有对称性[2]的张量的外积得到的,亦即 $[\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_n]$ 来自

$$[\mu_1 \cdots \mu_p] \odot \underbrace{[2] \odot \cdots \odot [2]}_{s \text{ 个因子}}$$

按构造外积的反过程,容易从 $[\lambda]$ 求出 $[\mu]$ 来,要从 $[\lambda]$ 得到 $[\mu]$,就是从 $[\lambda]$ 图中规则地逐次取下两个方框(根据规则,不能从一列中同时取下两个方框)。例如, $[\lambda] = [4]$, 取下两个方框,得 $[\mu'] = [2]$,再取下两个方框,得 $[\mu''] = 0$,于是得出 $SU(n)$ 的不可约表示[4]对 $SO(n)$ 的分支律是(每个圆括号内有 p 个数)

$$[4] = (400\cdots) + (200\cdots) + (000\cdots)$$

类似地可求得 $SU(n) \rightarrow SO(n)$ 的其它不可约表示的分支律, 例如, $SU(5) \rightarrow SO(5)$, 有

$$[21] = (21) + (10)$$

$$[22] = (22) + (20) + (00)$$

因为 $SO(n)$ 的联属表示是等价的, 只用 $\nu \leq \frac{n}{2}$ 的图来标志, 所以从 $SU(n) \rightarrow SO(n)$ 的分支律中若存在 $\nu > \frac{n}{2}$ 的联属图, 则用

与之对应的 $\nu < \frac{n}{2}$ 的图代替它, 例如, 从 $SU(5) \rightarrow SO(5)$, $[221]$ 和 $[321]$ 的分支律是

$$[221] = (221) + (21) + (10)$$

$$= (22) + (21) + (10)$$

$$[321] = (321) + (31) + (11) + (211) + (22) + (20)$$

$$= (32) + (31) + (11) + (21) + (22) + (20)$$

表 21.3-5 列出从 $SU(5) \rightarrow SO(5)$ 时一些不可约表示的分支律.

表 21.3-5 $SU(5) \rightarrow SO(5)$ 时一些不可约表示的分支律

秩数	$SU(5)$ 的不可约表示 $[\lambda]$	$SO(5)$ 的不可约表示 (μ)	维数
0	$[0]$	(00)	1
1	$[1]$	(10)	5
2	$[2]$	$(20), (00)$	15
	$[11]$	(11)	10
3	$[3]$	$(30), (10)$	35
	$[21]$	$(21), (10)$	40
4	$[4]$	$(40), (20), (00)$	70
	$[31]$	$(31), (20), (11)$	105
	$[22]$	$(22), (20), (00)$	50
	$[211]$	$(21), (11)$	45

如果 Young 图只有两列(对于电子体系, 情况是这样), 则

从 $SU(n) \rightarrow SO(n)$ 的分支律特别简单, 只要从 $SU(n)$ 的指定 Young 图出发, 一次从每列中各取下一个方框, 从零次开始, 一直到只剩下一列(或不剩)方框为止, 由此得到的所有 Young 图的和就是分支结果(若得到的 Young 图的行数大于 $n/2$, 则取相应的联属图来代替)。

从酉群到辛群的约化, 情况完全是类似的。不同的是, 任意张量可以分解为形如

$$\varepsilon_{i_1 i_1'} \cdots \varepsilon_{i_s i_s'} \Phi_{i_{s+1} \cdots i_{s+v}} \quad (2s + v = r) \quad (21.3-78)$$

的项之和, 其中 $\Phi_{i_{s+1} \cdots i_{s+v}}$ 是零迹张量。如果我们从 r 秩具有确定置换对称性的张量出发, 通过逐次缩约可以得出秩数为 $r, r-2, r-4, \cdots$ 的具有指定对称性的零迹张量。 $SU(n)$ 的表示

$$[\lambda] \equiv [\lambda_1 \cdots \lambda_n]$$

分解为 $SP(n)$ 的不可约表示 $(\sigma) = (\sigma_1 \cdots \sigma_s)$, 意味着将具有对称性 $[\lambda]$ 的张量 \mathbf{T} 写成具有对称性 $[\sigma]$ 的项之和(每个具有 $[\sigma]$ 对称性的项给出 $SP(n)$ 的一个 (σ) 表示)。因为每个 $\varepsilon_{i_\nu i_\nu'}$ 因子具有 $[11]$ 对称性, 所以可以认为具有 $[\lambda]$ 对称性的 \mathbf{T} 是从具有对称性 $[\sigma]$ 的 Φ 与 s 个 $[11]$ 的外积得来的, 即

$$[\sigma_1 \sigma_2 \cdots \sigma_s] \odot \underbrace{[11] \odot [11] \odot \cdots \odot [11]}_{r \text{ 个因子}} \rightarrow [\lambda_1 \cdots \lambda_n] \quad (21.3-79)$$

于是, 我们可以按构造外积的逆过程从 $[\lambda]$ 求出 $[\sigma]$, 具体地说, 就是从 $[\lambda]$ Young 图中每次规则地取下两个方框(按规则这两个方框不能在同行), 从零次开始一直到不能再取为止, 例如, 从 $SU(6) \rightarrow SP(6)$, $[211]$ 和 $[221]$ 表示的分支律是

$$[211] = [211] + [2] + [11] \rightarrow (211) + (200) + (110)$$

$$[221] = [221] + [111] + [21] + [10] \rightarrow (221) + (111) + (211) + (100)$$

表 21.3-6 列出 $SU(n) \rightarrow SP(n)$ ($n=4, 6$) 的一些分支律。

下表给出 $GL(n, C)$ 群限制于其子群时不可约表示的演变情况。

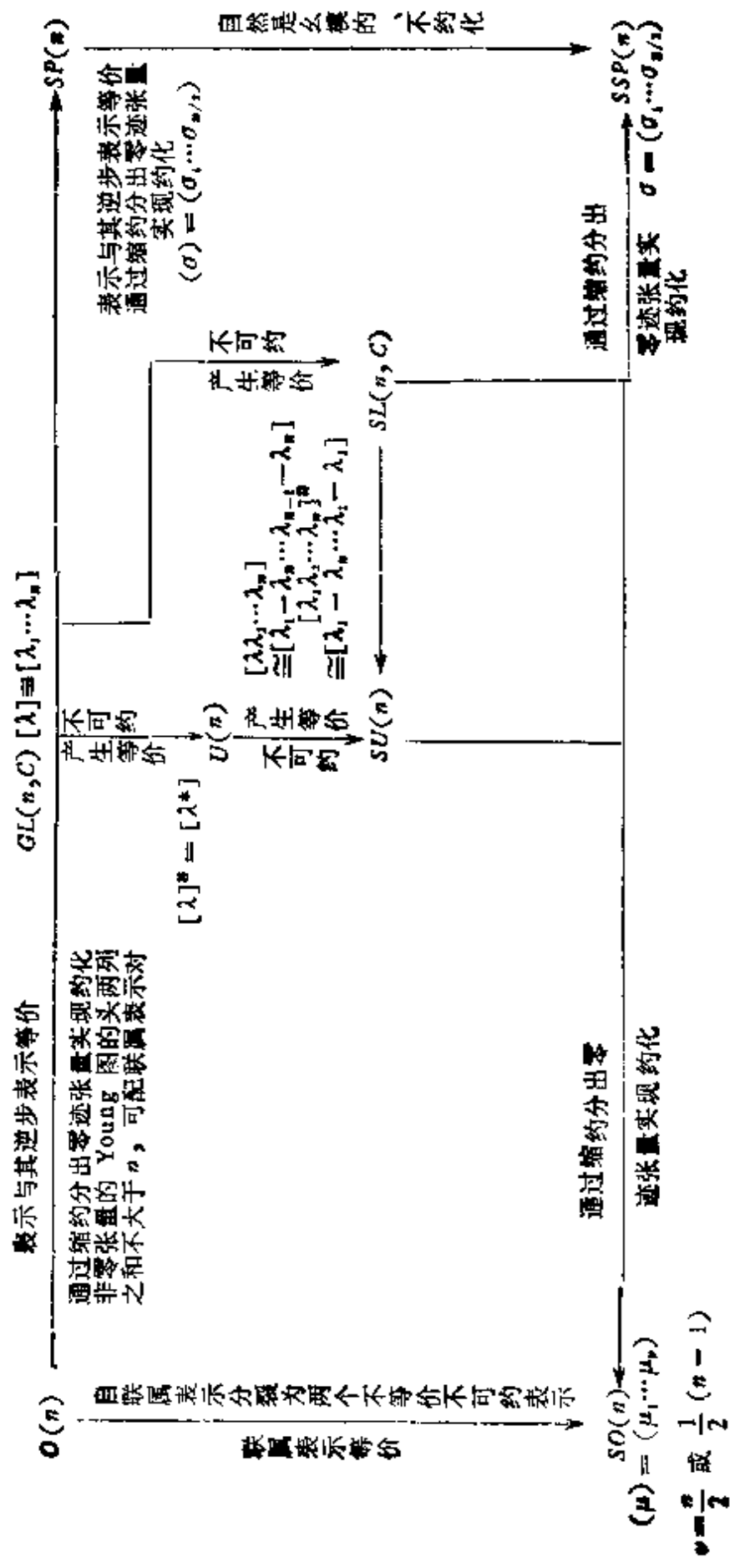


表 21.3-6 $SU(n) \rightarrow SP(n)$ 时一些不可约表示的分支律

秩数 r	$SU(4)$ 的不可约表示 $[\lambda]$	$SP(4)$ 的不可约表示 (σ)	秩数 r	$SU(6)$ 的不可约表示 $[\lambda]$	$SP(6)$ 的不可约表示 (σ)
0	[0]	(00)	0	[0]	(000)
1	[1]	(10)	1	[1]	(100)
2	[2]	(20)	2	[2]	(200)
	[11]	(11), (00)		[11]	(110), (000)
3	[21]	(21), (10)	3	[21]	(210), (100)
4	[22]	(22), (11), (00)		[111]	(111), (100)
	[211]	(20), (11)	4	[22]	(220), (110), (000)
				[211]	(221), (110), (200)
			5	[221]	(221), (111), (210), (100)
				[2111]	(210), (111), (100)

§ 21.4 $SO(3)$ 和 $SU(2)$ 群的不可约表示

1. $SO(3)$ 群的不可约表示

本节我们具体讨论 $SO(3)$ 群和与它密切相关的 $SU(2)$ 群的不可约表示。这是在量子化学中最常用到的两个群。首先简单讨论一下 $SO(3)$ 的子群 $SO(2)$ 的不可约表示。设取旋转轴为 z 轴, 则 xy 平面上点的坐标在旋转作用下的变换为

$$\begin{aligned} x' &= x \cos \theta - y \sin \theta \\ y' &= x \sin \theta + y \cos \theta \end{aligned} \quad (21.4-1)$$

式中 $0 \leq \theta < 2\pi$ 是旋转的角度。于是 $SO(2)$ 群的定义表示矩阵是

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \quad (21.4-2)$$

$SO(2)$ 群是 Abel 群, 所以所有不可约表示都是一维的。对于任意两个角度 θ_1 和 θ_2 , 特征标 $\chi(\theta)$ 满足

$$\chi(\theta_1 + \theta_2) = \chi(\theta_1)\chi(\theta_2) \quad (21.4-3)$$

因为 θ 是连续变化的, 上式的解必为

$$\chi^{(m)}(\theta) = \exp(im\theta) \quad (21.4-4)$$

若要求表示是单值的, 必须有 $\chi(2\pi) = \chi(0)$, 故 $m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. 但 $SO(2)$ 群的表示不只这一种. 实际上, 若 $m =$ 半整数, 就得到双值表示, $m = \frac{1}{3}$ 整数, 就得到三值表示, 等等. 不过, 在物理应用上, 通常 $SO(2)$ 作为三维旋转群的子群, 只考虑它的单值和双值表示.

下面讨论 $SO(3)$ 群的不可约表示. 描述三维空间中任意旋转的 $SO(3)$ 群的定义表示矩阵为

$$\mathbf{R}(\alpha\beta\gamma) = \begin{bmatrix} \cos\alpha\cos\beta\cos\gamma & -\cos\alpha\cos\beta\sin\gamma & \cos\alpha\sin\beta \\ -\sin\alpha\sin\gamma & -\sin\alpha\cos\gamma & \sin\alpha\cos\beta \\ \sin\alpha\cos\beta\cos\gamma & -\sin\alpha\cos\beta\sin\gamma & \sin\alpha\cos\beta \\ +\cos\alpha\sin\gamma & +\cos\alpha\cos\gamma & \\ -\sin\beta\cos\gamma & \sin\beta\sin\gamma & \cos\beta \end{bmatrix} \quad (21.4-5)$$

式中 (α, β, γ) 为 Euler 角 (参看上册, § 8.1-2). 容易验证, $\mathbf{R}(\alpha\beta\gamma)$ 是行列式为 +1 的正交矩阵. 上节已经指出, $SO(3)$ 的不可约表示可以用一个数 (l) 标志, 现在我们证明, l 阶球函数是 $SO(3)$ 群的 (l) 不可约表示的基函数, 或者说 l 阶球函数是按 $SO(3)$ 群的 (l) 表示变换的, 并给出具体的表示矩阵元的分析表达式.

考虑 Laplace 方程

$$\nabla^2\phi = 0 \quad (21.4-6)$$

已经证明过(上册, 第八章), Laplace 算符对于三维空间中的任意旋转是不变的. 故若 ϕ 是方程的解, 则 $\hat{\mathbf{R}}\phi$ 也是方程的解, 所以 Laplace 方程的解的集合荷载 $SO(3)$ 群的表示. 从上面的讨论我们知道, 荷载 $SO(3)$ 群的表示的张量分量具有齐次多项式的形式. 考虑 Laplace 方程的 l 次齐次多项式形式的解 ϕ , 由于 \mathbf{R} 是 x, y, z 的线性变换矩阵, $\hat{\mathbf{R}}\phi$ 将仍是一个 l 次齐次多项式. 因此在旋转时, 这些 l 次齐次多项式将在由它们构成的子空间内变换, 因而构成旋转群的表示的一组基函数. 为了找出表示的维数,

我们要找出满足条件的独立的 l 次齐次多项式的数目。这种多项式的一般表达式可写成

$$\phi = \sum_{a,b} c_{ab} (x + iy)^a (x - iy)^b z^{l-a-b} \quad (21.4-7)$$

由 ϕ 满足 Laplace 方程 $\nabla^2 \phi = 0$ 的条件, 可得

$$\begin{aligned} \sum_{a,b} c_{ab} [4ab(x + iy)^{a-1}(x - iy)^{b-1}z^{l-a-b} \\ + (l-a-b)(l-a-b-1)(x + iy)^a(x - iy)^bz^{l-a-b-2}] \\ = 0 \end{aligned} \quad (21.4-8)$$

于是可求得系数的循环公式

$$4(a+1)(b+1)c_{a+1,b+1} + (l-a-b)(l-a-b-1)c_{ab} = 0 \quad (21.4-9)$$

对于固定的 $a-b$, 各 c_{ab} 系数通过上式联系, 最后取决于一个系数。因为 $a-b$ 可取从 $-l$ 到 $+l$ 的所有值, 故对于固定的 l , Laplace 方程有 $2l+1$ 独立的 l 次齐次多项式解。实际上, 当用极坐标 r, θ, ϕ 表示这些齐次多项式时, 得到的是 r^l 乘 l 阶球函数 $Y_{lm}(\theta, \phi)$

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \Theta_{lm}(\theta) e^{im\phi} \quad (m = -l, \dots, +l) \quad (21.4-10)$$

关于球函数, 在上册 § 4.1 到 § 4.4 已详细讨论过。所以, 对于给定的 l , $\{Y_{lm}(\theta, \phi)\}$ 荷载旋转群的 $2l+1$ 维表示 $D^{(l)}$ 。

当我们用 Euler 角 (α, β, γ) 来表示旋转时, $R(\alpha, 0, 0)$ 表示沿 z 轴旋转 α 角。此时 θ 将不变而 $\phi \rightarrow \phi + \alpha$ 。按定义

$$\hat{R}(\alpha, \beta, \gamma)f(\mathbf{r}) = f(\hat{R}^{-1}\mathbf{r}) = f[\hat{R}(-\gamma, -\beta, -\alpha)\mathbf{r}]$$

故有

$$\begin{aligned} \hat{R}(\alpha, 0, 0)Y_{lm}(\theta, \phi) &= \hat{R}(\alpha, 0, 0) \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \Theta_{lm}(\theta) e^{im\phi} \right] \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \Theta_{lm}(\theta) e^{im(\phi+\alpha)} \\ &= e^{-im\alpha} Y_{lm}(\theta, \phi) \end{aligned} \quad (21.4-11)$$

把旋转作用下球函数变换的表达式写成

$$\hat{R}(\alpha, \beta, \gamma) Y_{lm}(\theta, \phi) = \sum_{m'} Y_{lm'}(\theta, \phi) D_{m'm}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (21.4-12)$$

则有

$$D_{m'm}^{(l)}(\alpha, 0, 0) = e^{-im\alpha} \delta_{m'm}$$

即

$$D^{(l)}(\alpha, 0, 0) = \begin{bmatrix} e^{-il\alpha} & & & 0 \\ & e^{-i(l-1)\alpha} & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & e^{il\alpha} \end{bmatrix} \quad (21.4-13)$$

再考虑沿 y 轴的旋转 $R(0, \beta, 0)$. 此时 ϕ 不变, $\theta \rightarrow \theta + \beta$, 于是

$$\begin{aligned} \hat{R}(0, \beta, 0) Y_{lm}(\theta, \phi) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \Theta_{lm}(\theta + \beta) e^{im\phi} \\ &= \sum_{m'} Y_{lm'}(\theta, \phi) D_{m'm}^{(l)}(0, \beta, 0) \end{aligned} \quad (21.4-14)$$

取 $\theta = 0, \phi = 0$, 则因 $\Theta_{lm}(0) = 0$ ($m \neq 0$), 有

$$\Theta_{lm}(-\beta) = \Theta_{l0}(0) D_{0m}^{(l)}(0, \beta, 0) \quad (21.4-15)$$

因为 $\Theta_{lm}(-\beta)$ 一般不等于零, $\Theta_{l0}(0) \neq 0$, 故 $D_{0m}^{(l)}(0, \beta, 0) \neq 0$, 亦即在矩阵 $\mathbf{D}^{(l)}(0, \beta, 0)$ 中 $m = 0$ 行的元素是不等于零的. 现在证明 $\mathbf{D}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma)$ 是不可约表示矩阵. 根据 Schur 引理, 这只要证明任何与 $\mathbf{D}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma)$ 对易的矩阵必为常量矩阵. 注意到

$$\mathbf{D}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma) = \mathbf{D}^{(l)}(\alpha, 0, 0) \mathbf{D}^{(l)}(0, \beta, 0) \mathbf{D}^{(l)}(0, 0, \gamma) \quad (21.4-16)$$

可得

$$D_{m'm}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im'\alpha} D_{m'm}^{(l)}(0, \beta, 0) e^{-im\gamma} \quad (21.4-17)$$

所以只要考虑任意矩阵与 $\mathbf{D}^{(l)}(\alpha, 0, 0)$ 和 $\mathbf{D}^{(l)}(0, \beta, 0)$ 的对易关系即可. 设有矩阵 \mathbf{A} 与 $\mathbf{D}^{(l)}(\alpha, 0, 0)$ 对易, 则

$$[\mathbf{A} \mathbf{D}^{(l)}(\alpha, 0, 0)]_{mm'} = [\mathbf{D}^{(l)}(\alpha, 0, 0) \mathbf{A}]_{mm'} \quad (21.4-18)$$

即

$$A_{mm'} e^{-im'\alpha} = e^{-im\alpha} A_{mm'} \quad (21.4-19)$$

故

$$A_{mm'} = a_m \delta_{mm'}$$

即 \mathbf{A} 必为对角矩阵。再设 \mathbf{A} 与 $\mathbf{D}^{(l)}(0, \beta, 0)$ 对易, 则

$$[\mathbf{A}\mathbf{D}^{(l)}(0, \beta, 0)]_{0k} = [\mathbf{D}^{(l)}(0, \beta, 0)\mathbf{A}]_{0k} \quad (\text{对所有 } k) \quad (21.4-20)$$

故有

$$a_0 \mathbf{D}_{0k}^{(l)}(0, \beta, 0) = \mathbf{D}_{0k}^{(l)}(0, \beta, 0) a_k$$

因 $\mathbf{D}_{0k}^{(l)}(0, \beta, 0) \neq 0$, 故 $a_0 = a_k$, 即 \mathbf{A} 的所有对角元相等, 也就是常量矩阵。这就证明了 $\mathbf{D}^{(l)}(l = 0, 1, 2, \dots)$ 是不可约表示。显然, l 不同的表示是不同维数的, 因而一定是不等价的。

由(21.4-16)式可知, 要得到 $\mathbf{D}^{(l)}(\alpha, \beta, r)$ 的解析表达式, 只要求出 $\mathbf{D}^{(l)}(0, \beta, 0)$ 即可。这将在下面讨论。

从(21.4-13)式可知, 表示 $D^{(l)}$ 的特征标为

$$\begin{aligned} \chi^{(l)}(\phi) &= \sum_{m=-l}^l e^{im\phi} = 1 + 2\cos\phi + \dots + 2\cos l\phi \\ &= \frac{\sin\left(l + \frac{1}{2}\right)\phi}{\sin\left(\frac{\phi}{2}\right)} \end{aligned} \quad (21.4-21)$$

这个式子在上册 § 8.4-5 中已经给出过。容易证明 $\chi^{(l)}(\phi)$ 满足以下方程 ($SO(3)$ 群特征标的正交关系式, 参看 § 22.6-2 的有关讨论):

$$\begin{aligned} &\frac{1}{\pi} \int_0^\pi \chi^{(l)}(\phi) \chi^{(l')}(\phi) (1 - \cos\phi) d\phi \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^\pi d\phi (1 - \cos\phi) \frac{\sin\left(l + \frac{1}{2}\right)\phi \sin\left(l' + \frac{1}{2}\right)\phi}{\sin^2 \frac{\phi}{2}} \end{aligned}$$

$$= \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} d\phi \sin \left(l + \frac{1}{2} \right) \phi \sin \left(l' + \frac{1}{2} \right) \phi = \delta_{ll'} \quad (21.4-22)$$

利用这个式子可以证明 $\{D^{(l)}\}$ 形成一个完全集，亦即不存在旋转群的其它单值连续表示。若这样的表示存在，它的特征标 $\chi(\phi)$ 必正交于所有 $\chi^{(l)}(\phi)$ （对所有 l ），即

$$\int_0^{\pi} d\phi (1 - \cos \phi) \chi^{(l)}(\phi) \chi(\phi) = 0 \quad (\text{对所有 } l) \quad (21.4-23)$$

上式中以 $(l+1)$ 代替 (l) ，所得式子减(21.4-23)式，得

$$\int_0^{\pi} d\phi (1 - \cos \phi) [\chi^{(l+1)}(\phi) - \chi^{(l)}(\phi)] \chi(\phi) = 0 \quad (21.4-24)$$

但 $\chi^{(0)}(\phi) = 1$ ， $\chi^{(l+1)}(\phi) - \chi^{(l)}(\phi) = 2 \cos l\phi$ ，故

$$\int_0^{\pi} d\phi [(1 - \cos \phi) \chi(\phi)] \cos l\phi = 0 \quad (21.4-25)$$

亦即 $(1 - \cos \phi) \chi(\phi)$ 的所有 Fourier 展开系数皆为零。因为 $\{\cos l\phi\}$ 在区间 $[0, \pi]$ 上形成完全集合，故 $(1 - \cos \phi) \chi(\phi)$ 必恒等于零，即 $\chi(\phi)$ 恒等于零，也就是相应的表示不存在。因此， $D^{(l)}(l = 0, 1, \dots)$ 表示构成旋转群的单值不可约表示完全集合，任何单值表示都可以用它来展开。

除了单值表示以外， $SO(3)$ 群还有所谓双值表示，在上册§8.4-6已经提到过了，它与 $SU(2)$ 群的不可约表示紧密相关，将在下面讨论。

2. $SU(2)$ 与 $SO(3)$ 群元素的联系

下面我们求出 $SU(2)$ 群和 $SO(3)$ 群的元素之间的联系的关系式。设把二维复空间中的么模酉变换表示为

$$\begin{aligned} u' &= au + bv \\ v' &= cu + dv \end{aligned} \quad (21.4-26)$$

式中 (u, v) 为一对复变量， a, b, c, d 为复参数，由于酉条件和么模条件，它们满足关系式

$$aa^* + bb^* = 1, \quad cc^* + dd^* = 1$$

$$a^*c + b^*d = 0, \quad ad - bc = 1$$

解以上方程组可得 $c = -b^*$, $d = a^*$. 于是(21.4-26)式可写成

$$\begin{aligned} u' &= au + bv \\ v' &= -b^*u + a^*v \end{aligned} \quad (21.4-27)$$

a, b 满足条件 $aa^* + bb^* = 1$, 所以么模酉变换由三个独立参数标志. $SU(2)$ 群的定义表示矩阵就是

$$A = \begin{bmatrix} a & b \\ -b^* & a^* \end{bmatrix} \quad (21.4-28)$$

考察 u, v 的对称张量积 $(u', uv, v^2) \equiv (x_1, x_2, x_3)$ 在 $SU(2)$ 元素作用下的变换, 得

$$\begin{aligned} x'_1 &= a^2x_1 + 2abx_2 + b^2x_3 \\ x'_2 &= -ab^*x_1 + (aa^* - bb^*)x_2 + a^*bx_3 \\ x'_3 &= b^{*2}x_1 - 2a^*b^*x_2 + a^{*2}x_3 \end{aligned} \quad (21.4-29)$$

作变换

$$x = \frac{1}{2}(x_1 - x_3), \quad y = \frac{i}{2}(x_1 + x_3), \quad z = x_2 \quad (21.4-30)$$

则

$$\begin{aligned} x' &= \frac{1}{2}(a^2 - b^{*2} - b^2 + a^{*2})x \\ &\quad + \frac{1}{2}i(a^2 - b^{*2} + b^2 - a^{*2})y \\ &\quad + (ab + a^*b^*)z \\ y' &= -\frac{i}{2}(a^2 + b^{*2} - b^2 - a^{*2})x \\ &\quad + \frac{1}{2}(a^2 + b^{*2} + b^2 + a^{*2})y \\ &\quad - i(ab - a^*b^*)z \\ z' &= -(a^*b + ab^*)x + i(a^*b - ab^*)y \\ &\quad + (aa^* - bb^*)z \end{aligned} \quad (21.4-31)$$

以上各式中 x, y, z 的系数都是实数, 这样就把两个复变量 (u, v) 的西变换与三个变量 x, y, z 的变换联系起来. 可以把 x, y, z 三个变量与三维空间中点的坐标联系起来. 容易证明, $x'^2 + y'^2 + z'^2 = x^2 + y^2 + z^2$, 变换矩阵的行列式为 $+1$. 这样(21.4-31)式就代表三维空间中点的坐标在旋转操作下的变换. 若取 $a = e^{i\alpha/2}$, $b = 0$, 则(21.4-31)式变成

$$\begin{aligned}x' &= x \cos \alpha - y \sin \alpha \\y' &= x \sin \alpha + y \cos \alpha \\z' &= z\end{aligned}$$

这是绕 z 轴的旋转 $R(\alpha, 0, 0)$. 于是有对应关系

$$\begin{bmatrix} e^{i\alpha/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\alpha/2} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \cos \alpha & -\sin \alpha & 0 \\ \sin \alpha & \cos \alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (21.4-32)$$

若取 $a = \cos \beta/2$, $b = \sin \beta/2$, 则得

$$\begin{aligned}x' &= x \sin \beta + x \cos \beta \\y' &= y \\z' &= z \cos \beta - x \sin \beta\end{aligned}$$

这是绕 y 轴的旋转 $R(0, \beta, 0)$, 故有对应关系

$$\begin{bmatrix} \cos \frac{\beta}{2} & \sin \frac{\beta}{2} \\ -\sin \frac{\beta}{2} & \cos \frac{\beta}{2} \end{bmatrix} \rightarrow \begin{bmatrix} \cos \beta & 0 & \sin \beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \beta & 0 & \cos \beta \end{bmatrix} \quad (21.4-33)$$

故对于以 Euler 角 (α, β, γ) 表示的旋转 $R(\alpha, \beta, \gamma) = R(\alpha, 0, 0) R(0, \beta, 0) R(0, 0, \gamma)$, 我们有对应关系:

$$\begin{bmatrix} e^{i\alpha/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\alpha/2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \frac{\beta}{2} & \sin \frac{\beta}{2} \\ -\sin \frac{\beta}{2} & \cos \frac{\beta}{2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{i\gamma/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\gamma/2} \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} \cos \frac{\beta}{2} e^{\frac{i}{2}(\alpha+\gamma)} & \sin \frac{\beta}{2} e^{\frac{i}{2}(\alpha-\gamma)} \\ -\sin \frac{\beta}{2} e^{\frac{i}{2}(\gamma-\alpha)} & \cos \frac{\beta}{2} e^{-\frac{i}{2}(\alpha+\gamma)} \end{bmatrix} \rightarrow R(\alpha, \beta, \gamma) \quad (21.4-34)$$

由上式可以看出, $SU(2)$ 的矩阵 $\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$ 和 $\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$ (即 $\alpha = 0, \beta = 0$ 或 $2\pi, \gamma = 0$) 都对应于 $SO(3)$ 的单位元素 $R(0, 0, 0) = R(0, 2\pi, 0)$. 矩阵 $\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$ 和 $\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$ 构成 $SU(2)$ 群的一个不变子群, $SU(2)$ 对这个不变子群的任意一个陪集 (包含两个元素) 都对应于 $SO(3)$ 的一个元素. 这样, $SU(2)$ 和 $SO(3)$ 有同态映射关系: 每两个 $SU(2)$ 元素映射到一个 $SO(3)$ 元素上. 将 (21.4-28) 式和 (21.4-34) 式比较, 即得出 a, b 和 α, β, γ 之间的显示关系式:

$$\begin{aligned} a &= \cos \frac{\beta}{2} e^{i(\alpha+\gamma)} \\ b &= \sin \frac{\beta}{2} e^{i(\alpha-\gamma)} \end{aligned} \quad (21.4-35)$$

3. $SU(2)$ 群的不可约表示与 $SO(3)$ 群的双值表示

下面我们从 $SU(2)$ 的定义表示矩阵 [(21.4-28)] 式出发, 通过它的张量积表示空间求出它的其它表示. 考虑 $2j+1$ 个 u 和 v 的齐次函数:

$$u^{2j}, u^{2j-1}v, u^{2j-2}v^2, \dots, uv^{2j-1}, v^{2j}$$

或写成

$$f_m = \frac{u^{j+m}v^{j-m}}{\sqrt{(j+m)!(j-m)!}} \quad (m = -j, -j+1, \dots, j-1, j) \quad (21.4-36)$$

这里 j 是整数或半奇整数. 分母的选择是为使得到的是酉表示.

对于固定的 j , $SU(2)$ 变换 (21.4-27) 式只使齐次多项式在由它们构成的子空间内变换, 因此它们构成一个 $(2j+1)$ 维表示的基。例如,

$$j = \frac{1}{2}, f_{\frac{1}{2}} = u, f_{-\frac{1}{2}} = v$$

是二维表示的基;

$$j = 1, f_1 = u^2/\sqrt{2}, f_0 = uv, f_{-1} = v^2/\sqrt{2}$$

是三维表示的基。在群元素 $R(a, b)$ 的作用下, $\{f_m\}$ 的变换为

$$\begin{aligned} \hat{R}(a, b)f_m &= \frac{1}{\sqrt{(j+m)!(j-m)!}} \\ &\times (au + bv)^{j+m} (-b^*u + a^*v)^{j-m} \quad (21.4-37) \end{aligned}$$

按二项式定理展开得

$$\begin{aligned} \hat{R}(a, b)f_m &= \sum_{\mu, \nu=0} \frac{1}{\sqrt{(j+m)!(j-m)!}} \\ &\times \frac{(j+m)!}{\mu!(j+m-\mu)!} \cdot (au)^{j+m-\mu} \\ &\times (bv)^\mu \frac{(j-m)!}{\nu!(j-m-\nu)!} (-b^*u)^{j-m-\nu} (a^*v)^\nu \\ &= \sum_{\mu, \nu=0} \frac{\sqrt{(j+m)!(j-m)!}}{(j+m-\mu)!\mu!(j-m-\nu)! \nu!} \\ &\times a^{j+m-\mu} a^{*\nu} \cdot b^\mu \cdot (-b^*)^{j-m-\nu} u^{j-\mu-\nu} v^{\mu+\nu} \quad (21.4-38) \end{aligned}$$

在上式中求和时, μ, ν 的取值不能导致出现负的阶乘。令 $\nu = j - \mu - m'$, 则 $\mu + \nu = j - m'$, $2j - \mu - \nu = j + m'$ 。用 $\mathbf{D}^{(j)}(a, b)$ 代表 $(2j+1)$ 维表示的对应于群元素 $R(a, b)$ 的矩阵, 则有

$$\begin{aligned} \hat{R}(a, b)f_m &= \sum_{m'} f_{m'} \sum_{\mu=0} \\ &\cdot \frac{[(j+m)!(j-m)!(j+m')!(j-m')!]^{\frac{1}{2}}}{(j+m-\mu)!\mu!(j-m'-\mu)!(m'-m+\mu)!} \end{aligned}$$

$$\times a^{j+m-\mu} a^{*j-m'-\mu} b^{\mu} (-b^{*})^{m'-m+\mu}$$

$$= \sum_{\mu} f_{m'} D_{m'm}^{(j)}(a, b) \quad (21.4-39)$$

其中

$$D_{m'm}^{(j)}(a, b)$$

$$= \sum_{\mu} \frac{[(j+m)!(j-m)!(j+m')!(j-m')!]^{\frac{1}{2}}}{(j+m-\mu)!\mu!(j-m'-\mu)!(m'-m+\mu)!}$$

$$\times a^{j+m-\mu} a^{*j-m'-\mu} b^{\mu} (-b^{*})^{m'-m+\mu} \quad (21.4-40)$$

容易证明, 各 f_m 是线性独立的, 并且

$$\sum_m |f_m|^2 = \sum_m \frac{|u^{j+m} v^{j-m}|^2}{(j+m)!(j-m)!}$$

$$= \frac{1}{(2j)!} \{ |u|^2 + |v|^2 \}^{2j}$$

所以 $\sum_m |f_m|^2$ 在 $\hat{\mathbf{R}}(a, b)$ 的作用下不变. 这表明 $\mathbf{D}^{(j)}(a, b)$ 是酉表示, $D_{m'm}^{(j)}(a, b)$ 就是表示矩阵的元素, 它一般不等于零, 例如

$$D_{m'm}^{(j)}(e^{i\omega/2}, 0) = \delta_{m'm} e^{im\omega} \quad (21.4-41)$$

利用类似于证明 $SO(3)$ 群的 $\mathbf{D}^{(j)}(\alpha, \beta, \gamma)$ 表示不可约的方法, 即证明与所有 $\mathbf{D}^{(j)}(a, b)$ 可对易的矩阵必为常量矩阵, 就可以证明 $\mathbf{D}^{(j)}(a, b)$ 是 $SU(2)$ 的不可约表示矩阵. j 值不同的表示维数不相同, 因此一定是不等价的.

为了求出不可约表示的特征标, 我们利用以下事实: 任何么模酉阵都可以通过么模酉变换对角化, 其本征值以互为共轭复数的

的形式成对出现, 因此所有 $SU(2)$ 群的矩阵 $\begin{bmatrix} a & b \\ -b^{*} & a^{*} \end{bmatrix}$ 都等

价于某个形如 $\begin{bmatrix} e^{i\omega/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\omega/2} \end{bmatrix}$ 的矩阵. 属于同一共轭类的矩阵具

有相同的本征值谱. 于是由 (21.4-41) 式可知, $\mathbf{D}^{(j)}$ 表示的特征标为

$$\begin{aligned}\chi^{(j)}(e^{i\omega/2}, 0) &= \sum_{m=-j}^j e^{im\omega} \\ &= \frac{\sin\left(j + \frac{1}{2}\right)\omega}{\sin \frac{\omega}{2}} \quad (0 \leq \omega < 2\pi)\end{aligned}$$

(21.4-42)

这个式子和旋转群不可约表示特征标的式子一样，类似于旋转群中的情况，利用这个式子可以证明 $\mathbf{D}^{(j)}(j = 1, 2, \dots)$ 构成 $SU(2)$ 群不可约表示的完全集合。

由于 $SO(3)$ 群是 $SU(2)$ 群的同态映象， $SU(2)$ 的不可约表示 $\mathbf{D}^{(j)}$ 也提供 $SO(3)$ 群的不可约表示。利用 $SU(2)$ 和 $SO(3)$ 元素的对应关系和 (21.4-40) 式可得

$$\begin{aligned}D_{m'm}^{(j)}(\alpha, \beta, \gamma) &= D_{m'm}^{(j)}\left(\cos \frac{\beta}{2} e^{\frac{i}{2}(\alpha+\gamma)}, \sin \frac{\beta}{2} e^{\frac{i}{2}(\alpha-\gamma)}\right) \\ &= \sum_{\mu} (-1)^{m-m'} \\ &\quad \times \frac{[(j+m)!(j-m)!(j+m')!(j-m')!]^{\frac{1}{2}}}{(j+m-\mu)!\mu!(j-m'-\mu)!(m'-m+\mu)!} \\ &\quad \times e^{im'\gamma} e^{im\alpha} \left(\cos \frac{\beta}{2}\right)^{2j+m-m'-2\mu} \left(\sin \frac{\beta}{2}\right)^{m'-m+2\mu}\end{aligned}$$

(21.4-43)

令 $\alpha = \phi$, $\beta = \gamma = 0$ ，并利用 (21.4-42) 式，可求得旋转群的特征标为

$$\chi^{(j)}(\phi) = \sum_{m=-j}^j e^{im\phi} = \frac{\sin\left(j + \frac{1}{2}\right)\phi}{\sin \frac{\phi}{2}} \quad (21.4-44)$$

对于整数 j ，它和以前对 $SO(3)$ 群得出的结果一样。对于半奇整数 j ，每个旋转对应两个矩阵 $\pm \mathbf{D}^{(j)}(\alpha, \beta, \gamma)$ ，这两个矩阵是对应

于 $SU(2)$ 群的两个元素 A 和 $-A$ 的. 显然, 这种双值性是固有的, 也就是说, 若 R 和 S 是两个旋转, 则我们只能得出

$$\mathbf{D}^{(j)}(R)\mathbf{D}^{(j)}(S) = \pm \mathbf{D}^{(j)}(RS)$$

不能给予 $\mathbf{D}^{(j)}(RS)$ 确定的符号. 事实上, 因为酉群元素 $\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$

的平方是 $\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$, 在任一个表示中它的表示矩阵一定是单位矩阵乘以 $+1$ 或 -1 , 即 $\mathbf{D}(-\mathbf{I}) = \pm \mathbf{D}(\mathbf{I})$. 在 $SU(2)$ 的 j 为整数的表示中, $\mathbf{D}(-\mathbf{I}) = \mathbf{D}(\mathbf{I})$, 故 $\mathbf{D}(-A) = \mathbf{D}(A)$ (A 为任意 $SU(2)$ 的元素), 只有一个表示矩阵对应于一个旋转. 在 $SU(2)$ 的 j 为半奇整数的表示中, $\mathbf{D}(-\mathbf{I}) = -\mathbf{D}(\mathbf{I})$, 故 $\mathbf{D}(-A) = -\mathbf{D}(A)$, 有两个表示矩阵对应于一个旋转. 所以 $SU(2)$ 群的 j 为半奇整数的表示给 $SO(3)$ 群提供一个双值表示. 显然, 双值表示不是 $SO(3)$ 群的连续表示, 因为当旋转 2π 时表示矩阵不是单位矩阵而是负单位矩阵. 引入双值群相当于把 $SO(3)$ 扩充成与 $SU(2)$ 同构的群, 从而恢复了表示的单值性与连续性.

4. 直积表示的约化和偶合系数, 3- j 符号

在 § 21.2-4 中已经说过, 如何利用置换群的外积约化方法来约化线性群的直积表示. 对于 $SU(2)$ 群, 这个过程特别简单, 因为标志不可约表示的 Young 图最多只有两行. 考虑 $SU(2)$ 的直积表示 $\lambda_1 \otimes \lambda_2$ 的约化. 设 $\lambda_1 \geq \lambda_2$, 则根据置换群外积约化规则, 得

$$\begin{array}{c} \lambda_1 \text{ 个方框} \quad \quad \quad \lambda_2 \text{ 个方框} \\ \boxed{} \cdots \boxed{} \odot \boxed{\alpha} \cdots \boxed{\lambda} \boxed{\mu} \boxed{\nu} \\ \\ (\lambda_1 + \lambda_2) \text{ 个方框} \\ = \boxed{} \cdots \boxed{} \boxed{\alpha} \cdots \boxed{\lambda} \boxed{\mu} \boxed{\nu} \oplus \boxed{} \cdots \boxed{} \boxed{\alpha} \cdots \boxed{\lambda} \boxed{\mu} \\ \quad \quad \quad \boxed{\nu} \\ \\ (\lambda_1 + \lambda_2 - 2) \text{ 个方框} \quad \quad \quad \lambda_1 \text{ 个方框} \\ \oplus \boxed{} \cdots \boxed{} \boxed{\alpha} \cdots \boxed{\lambda} \oplus \cdots \oplus \boxed{\nu} \boxed{\mu} \boxed{\lambda} \cdots \boxed{\alpha} \end{array}$$

故得 $SU(2)$ 的直积表示 $\lambda_1 \otimes \lambda_2$ 的约化结果为

$$[\lambda_1] \otimes [\lambda_2] = [\lambda_1 + \lambda_2, 0] \oplus [\lambda_1 + \lambda_2 - 1, 1] \\ \oplus [\lambda_1 + \lambda_2 - 2, 2] \oplus \cdots \oplus [\lambda_1, \lambda_2] \quad (21.4-45)$$

利用么模群表示的等价关系, 上式可变成

$$[\lambda_1] \otimes [\lambda_2] = [\lambda_1 + \lambda_2] \oplus [\lambda_1 + \lambda_2 - 2] \oplus [\lambda_1 + \lambda_2 - 4] \\ \oplus \cdots \oplus [\lambda_1 - \lambda_2] \quad (21.4-46)$$

使用 $SO(3)$ 群的表示标志符号 (j) , 上式可以写成

$$(j_1) \otimes (j_2) = (j_1 + j_2) \oplus (j_1 + j_2 - 1) \oplus \cdots \oplus (j_1 - j_2) \quad (21.4-47)$$

其中 $j_1 = \frac{1}{2} \lambda_1$, $j_2 = \frac{1}{2} \lambda_2$.

利用特征标理论也可以得出同样的结果, $SU(2)$ (或 $SO(3)$) 群的不可约表示特征标为

$$\chi^{(j)}(\phi) = \sum_{m=-j}^j e^{im\phi} \quad (21.4-48)$$

两个不可约表示的直积的特征标为

$$\begin{aligned} \chi^{(j_1 \oplus j_2)}(\phi) &= \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} e^{im_1\phi} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} e^{im_2\phi} \\ &= \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} e^{i(m_1+m_2)\phi} \\ &= \sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \sum_{m=-j}^j e^{im\phi} \\ &= \sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \chi^{(j)}(\phi) \end{aligned} \quad (21.4-49)$$

由此可得

$$\mathbf{D}^{(j_1)} \otimes \mathbf{D}^{(j_2)} = \sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2} \mathbf{D}^{(j)} \quad (21.4-50)$$

对于群 G , 如果(1)它的每个元素都是自轭的(即元素及其逆元素属于同一共轭类), (2)它的任何两个不可约表示的直积中包

含任何一个不可约表示都不超过一次,就说群 G 是简单可约群. 条件(1)保证 G 的所有特征标都是实的,因而只可能是第一类或第二类表示. 条件(2)保证把基函数乘积线性组合为不可约表示的基时,组合系数确定到一个相因子. $SU(2)$ [或 $SO(3)$] 群的元素都是自轭的,故(21.4-50)式表明它们是简单可约群.

下面讨论 $SU(2)$ 和 $SO(3)$ 群的 CG 系数(对于旋转群又称为 Wigner 系数或矢偶系数),即两个不可约表示的基函数乘积组合成不可约表示基函数时的组合系数. 从上面的讨论可以知道,只要考虑 $SU(2)$ 的 CG 系数就行了. $SU(2)$ 的 CG 系数有分析表达式,有许多种推导方法(例如,参看文献[1], 369 页,或文献[3], 10 页),这里只给出结果. 用 $|j, m\rangle$ 标志 (j) 表示的 m 行基. 对于 $(j_1) \otimes (j_2) \supset (j)$, 若将偶合基 $|jm\rangle$ 表示为

$$|jm\rangle = \sum_{m_1, m_2} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | jm \rangle |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \quad (21.4-51)$$

则有

$$\begin{aligned} & \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | jm \rangle \\ &= \delta_{m_1+m_2, m} \left\{ (2j+1) \frac{(j_1+j_2-j)!(j+j_1-j_2)!(j+j_2-j_1)!}{(j_1+j_2+j+1)!} \right. \\ & \quad \times (j_1+m_1)!(j_1-m_1)!(j_2+m_2)! \\ & \quad \times (j_2-m_2)!(j_3+m_3)!(j_3-m_3)! \left. \right\}^{\frac{1}{2}} \\ & \quad \times \sum_x \frac{(-1)^x}{x!} [(j_1+j_2-j-x)!(j_1 \\ & \quad -m_1-x)!(j_2+m_2-x)! \\ & \quad \times (j-j_2+m_1+x)!(j-j_1-m_2+x)!]^{-1} \end{aligned} \quad (21.4-52)$$

式中 x 的取值范围是不导致出现负的阶乘(阶乘应理解为有关的 Γ 函数). (21.4-52)式表明 $SU(2)$ 和 $SO(3)$ 群的 CG 系数可取为实数. 这个公式相当复杂,但在特殊情况下比较简单. 例如,当 $j = j_1 + j_2$ 时,只有 $x = 0$ 的项存在,故

$$\begin{aligned} & \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j = j_1 + j_2, m \rangle \\ &= \left[\frac{(2j_1)!(2j_2)!(j+m)!(j-m)!}{(2j)!(j_1+m_1)!(j_1-m_1)!(j_2+m_2)!(j_2-m_2)!} \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (21.4-53)$$

当 $j = j_1 - j_2$ 时, 只有 $x = j_2 - m_2$ 的项剩下, 故

$$\begin{aligned} & \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j = j_1 - j_2, m \rangle = (-1)^{j_2+m_2} \\ & \times \left[\frac{(2j+1)!(2j_2)!(j_1+m_1)!(j_1-m_1)!}{(2j_1+1)!(j_2+m_2)!(j_2-m_2)!(j+m)!(j-m)!} \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (21.4-54)$$

我们经常要用到 CG 系数的以下一些性质:

(1) 作代换 $x = j - m - y$, 则可以导出

$$\langle j_2 m_2 j_1 m_1 | jm \rangle = (-1)^{j_1+j_2-i} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | jm \rangle \quad (21.4-55)$$

(2) $\langle j - m j_2 m_2 | j_1 - m_1 \rangle$

$$= (-1)^{j_2+m_2} \sqrt{\frac{(2j_2+1)}{(2j+1)}} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | jm \rangle \quad (21.4-56)$$

$$(3) \langle j_1 - m_1 j_2 - m_2 | j - m \rangle = (-1)^{j_1+j_2-i} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | jm \rangle \quad (21.4-57)$$

从以上式子还可以组合出其它关系式。此外还有正交关系式

$$\begin{aligned} & \sum_{jm} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | jm \rangle \langle j_1 m'_1 j_2 m'_2 | jm \rangle = \delta_{m_1 m'_1} \delta_{m_2 m'_2} \\ & \sum_{m_1 m_2} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | jm \rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j' m' \rangle = \delta_{jj'} \delta_{mm'} \end{aligned} \quad (21.4-58)$$

为了更好地反映出偶合系数的对称性质, 引入 3- j 符号, 其定义为

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1-j_2-m_3} (2j_3+1)^{-\frac{1}{2}} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_3 - m_3 \rangle \quad (21.4-59)$$

它具有以下性质:

(1) 对于列的偶置换不变

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_2 & j_3 & j_1 \\ m_2 & m_3 & m_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_3 & j_1 & j_2 \\ m_3 & m_1 & m_2 \end{pmatrix} \quad (21.4-60)$$

(2) 对于列的奇置换引入因子 $(-1)^{j_1+j_2+j_3}$

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_2 & m_1 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \quad (21.4-61)$$

故若 $j_1 + j_2 + j_3 =$ 奇数, 则有两列相同的 3- j 符号为零。

$$(3) \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1+j_2+j_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -m_1 & -m_2 & -m_3 \end{pmatrix} \quad (21.4-62)$$

正交关系式则表达为

$$\begin{aligned} \sum_{j_3, m_3} (2j_3 + 1) \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1' & m_2' & m_3' \end{pmatrix} \\ = \delta_{m_1 m_1'} \delta_{m_2 m_2'} \end{aligned} \quad (21.4-63)$$

$$\begin{aligned} \sum_{m_1, m_2} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3' \end{pmatrix} \\ = (2j_3 + 1)^{-1} \delta_{j_3 j_3'} \delta_{m_3 m_3'} \end{aligned}$$

由此可得出

$$\sum_{m_1, m_2, m_3} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix}^2 = 1 \quad (21.4-64)$$

利用正交关系式, 容易从(21.4-51)式求得

$$\begin{aligned} |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle &= \sum_{j_3, m_3} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_3 m_3 \rangle |j_3 m_3\rangle \\ &= \sum_{j_3, m_3} (-1)^{j_2-j_1-m_3} (2j_3 + 1)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & -m_3 \end{pmatrix} |j_3 m_3\rangle \end{aligned} \quad (21.4-65)$$

还可以证明 Clebsch-Gordan 关系式[参看上册(8.3-32)式]

$$D_{m_1 m_2}^{(j_1)}(\alpha, \beta, \gamma) D_{m_3 m_4}^{(j_2)}(\alpha, \beta, \gamma) \\ = \sum_{m_3} \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_3 m_3 \rangle \langle j_1 m_3 j_2 m_4 | j_3 m_4 \rangle D_{m_3 m_4}^{(j_3)}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (21.4-66)$$

或写成

$$D_{m_1 m_2}^{(j_1)}(\alpha, \beta, \gamma) D_{m_3 m_4}^{(j_2)}(\alpha, \beta, \gamma) \\ = \sum_{m_3} (2j_3 + 1) \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_3 & m_4 & m_5 \end{pmatrix} D_{m_3 m_4}^{(j_3)*}(\alpha, \beta, \gamma) \quad (21.4-67)$$

上面两个式子中 $m_3 = m_1 + m_2$, $m_4 = m_3 + m_2$. 常用的几个简单的 3-j 符号的分析表达式如下:

$$(1) \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & 0 \\ m_1 & -m_2 & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1 - m_1} (2j_1 + 1)^{-\frac{1}{2}} \delta_{j_1 j_2} \delta_{m_1 m_2} \quad (21.4-68)$$

$$(2) \begin{pmatrix} j & j & 1 \\ m & -m' & 0 \end{pmatrix} \\ = (-1)^{j-m} m [j(j+1)(2j+1)]^{-\frac{1}{2}} \delta_{j j'} \delta_{m m'} \quad (21.4-69)$$

$$(3) \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1} \\ \times \left[\frac{(j_1 + j_2 - j_3)! (j_1 + j_3 - j_2)! (j_2 + j_3 - j_1)!}{(j_1 + j_2 + j_3 + 1)!} \right]^{\frac{1}{2}} \\ \times \frac{(J/2)!}{\left(\frac{J}{2} - j_1\right)! \left(\frac{J}{2} - j_2\right)! \left(\frac{J}{2} - j_3\right)!} \quad (21.4-70)$$

式中 $J = j_1 + j_2 + j_3$, 当 J 为奇数时, $\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = 0$. 3-j 符号的数值有专著可查^[9].

5. 重偶合系数。6-j 和 9-j 符号

我们经常会遇到三个不可约表示的基函数偶合问题,例如,在直积表示 $(j_1) \otimes (j_2) \otimes (j_3)$ 中,表示空间是 $(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)(2j_3 + 1)$ 维的,要约化它,就要把三组基函数的乘积组合为若干组不可约表示的基。这个过程可以分两步进行:先把两个表示的基函数偶合为不可约表示的基(即把两组基函数的乘积组合为若干组不可约表示的基),再把它们和第三组基函数偶合。显然,偶合 $(j_1), (j_2), (j_3)$ 三个表示的基函数有两种偶合方案,它们是

$$[(j_1) \otimes (j_2)] \otimes (j_3) \equiv (j_{12}) \otimes (j_3) \quad (21.4-71)$$

$$(j_1) \otimes [(j_2) \otimes (j_3)] \equiv (j_1) \otimes (j_{23}) \quad (21.4-72)$$

若用 $|j_i m_i\rangle$ 标志 (j_i) 表示的 m_i 行基,则由两种偶合方案分别得出

$$\begin{aligned} & |(j_1 j_2) j_{12} j_3 j m\rangle \\ &= \sum_{m_1, m_2, m_3} \langle j_{12} m_{12} j_3 m_3 | j m \rangle |(j_1 j_2) j_{12} m_{12}\rangle |j_3 m_3\rangle \\ &= \sum_{m_1, m_2, m_3} \langle j_{12} m_{12} j_3 m_3 | j m \rangle \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | j_{12} m_{12}\rangle |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle |j_3 m_3\rangle \end{aligned} \quad (21.4-73)$$

$$\begin{aligned} & |j_1 (j_2 j_3) j_{23} j m\rangle \\ &= \sum_{m_1, m_2, m_3} \langle j_1 m_1 j_{23} m_{23} | j m \rangle |j_1 m_1\rangle |(j_2 j_3) j_{23} m_{23}\rangle \\ &= \sum_{m_1, m_2, m_3} \langle j_1 m_1 j_{23} m_{23} | j m \rangle \langle j_2 m_2 j_3 m_3 | j_{23} m_{23}\rangle |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle |j_3 m_3\rangle \end{aligned} \quad (21.4-74)$$

两种偶合方案得出的函数都是 (j) 的基函数,有相同的变换性质,因此是线性相关的,设有

$$\begin{aligned} & |j_1 (j_2 j_3) j_{23} j m\rangle \\ &= \sum_{j_{12}} \langle (j_1 j_2) j_{12} j_3 j | j_1 (j_2 j_3) j_{23} j \rangle |(j_1 j_2) j_{12} j_3 j m\rangle \end{aligned} \quad (21.4-75)$$

式中 $\langle (j_1 j_2) j_{12} j_3 j | j_1 (j_2 j_3) j_{23} j \rangle$ 称为重耦合系数, 是两种偶合方案得到的基函数之间的酉变换矩阵元。因为两种偶合方案得到的基函数都具有 $|jm\rangle$ 的变换性质, 重耦合系数是与 m 无关的。将 (21.4-73) 和 (21.4-74) 式代入 (21.4-75) 式, 将 CG 系数用 3- j 符号表示, 并令 $|j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle |j_3 m_3\rangle$ 的系数相等, 得

$$\begin{aligned} & \sum_{m_2} (-1)^{j_2-j_1+m_{23}+j_3-j_{23}+m} [(2j_{23}+1)(2j+1)]^{\frac{1}{2}} \\ & \times \begin{pmatrix} j_1 & j_3 & j_{23} \\ m_1 & m_3 & -m_{23} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} \\ & = \sum_{j_{12} m_{12}} \langle (j_1 j_2) j_{12} j_3 j | j_1 (j_2 j_3) j_{23} j \rangle \\ & \times (-1)^{j_1-j_2+m_{12}+j_{12}-j_3+m} [(2j_{12}+1)(2j+1)]^{\frac{1}{2}} \\ & \times \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ m_1 & m_2 & -m_{12} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_{12} & j_3 & j \\ m_{12} & m_3 & -m \end{pmatrix} \quad (21.4-76) \end{aligned}$$

用 $(-1)^{m_{12}} \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ m_1 & m_2 & m'_{12} \end{pmatrix}$ 乘两边并对 m_1, m_2 求和, 则上式右边变为

$$\begin{aligned} & \sum_{j_{12} m_{12}} \langle (j_1 j_2) j_{12} j_3 j | j_1 (j_2 j_3) j_{23} j \rangle \delta(j_{12} j'_{12}) \delta(m_{12} m'_{12}) \\ & \times (-1)^{j_1-j_2+j_{12}-j_3+m+m_{12}-m'_{12}} \left(\frac{2j+1}{2j'_{12}+1} \right)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j_{12} & j_3 & j \\ m_{12} & m_3 & -m \end{pmatrix} \\ & = \langle (j_1 j_2) j'_{12} j_3 j | j_1 (j_2 j_3) j_{23} j \rangle \\ & \times (-1)^{j_1-j_2+j'_{12}-j_3+m} \left(\frac{2j+1}{2j'_{12}+1} \right)^{\frac{1}{2}} \begin{pmatrix} j'_{12} & j_3 & j \\ m'_{12} & m_3 & -m \end{pmatrix} \quad (21.4-77) \end{aligned}$$

Racah 定义 W 系数为

$$W(j_1 j_2 j_3; j_{12} j_{23}) = \frac{\langle (j_1 j_2) j_{12} j_3 | j_1 (j_2 j_3) j_{23} \rangle}{\sqrt{(2j_{12} + 1)(2j_{23} + 1)}} \quad (21.4-78)$$

但为了显示对称性质,可引入 6- j 符号 $\left\{ \begin{matrix} j_3 & j & j_{12} \\ j_1 & j_2 & j_{23} \end{matrix} \right\}$, 则

$$(-1)^{j_1+j_2+j_3+j} \left\{ \begin{matrix} j_3 & j & j_{12} \\ j_1 & j_2 & j_{23} \end{matrix} \right\} = \frac{\langle (j_1 j_2) j_{12} j_3 | j_1 (j_2 j_3) j_{23} \rangle}{\sqrt{(2j_{12} + 1)(2j_{23} + 1)}} \quad (21.4-79)$$

于是有

$$\begin{aligned} & (-1)^{j_1+j_2+j_{12}-j_3+m+j_1+j_2+j_3+j} [(2j+1)(2j_{23}+1)]^{\frac{1}{2}} \\ & \times \left\{ \begin{matrix} j_3 & j & j_{12} \\ j_1 & j_2 & j_{23} \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} j_{12} & j & j \\ m'_{12} & m_1 & -m \end{pmatrix} \\ & = \sum_{m_{12}, m_1, m_3} (-1)^{j_2-j_3+m_{23}+j_1-j_{23}+m-m'_{12}} [(2j_1+1)(2j_{23}+1)]^{\frac{1}{2}} \\ & \times \begin{pmatrix} j_2 & j_3 & j_{23} \\ m_2 & m_3 & -m_{23} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j_{12} & j \\ m_1 & m_{23} & -m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j & j_{12} \\ m_1 & m_3 & -m'_{12} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (21.4-80)$$

上式经化简后得到

$$\begin{aligned} & \left\{ \begin{matrix} j_3 & j & j_{12} \\ j_1 & j_2 & j_{23} \end{matrix} \right\} \begin{pmatrix} j_{12} & j & j \\ m'_{12} & m_3 & -m \end{pmatrix} \\ & = \sum_{m_{12}, m_1, m_3} (-1)^{j_1+j_2-j_{12}-m_1+m_2+m_{23}} \\ & \times \begin{pmatrix} j_3 & j & j_{23} \\ m_3 & m_1 & -m_{23} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j & j_{23} \\ m_1 & -m & m_{23} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & j & j_{12} \\ -m & -m_3 & m'_{12} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (21.4-81)$$

为了使上式有更对称的形式,作以下替换

$$\begin{array}{ll}
j_3 \rightarrow l_1 & m_1 \rightarrow m_1 \\
j \rightarrow j_2 & m \rightarrow -m_2 \\
j_{12} \rightarrow j_3 & m_{12} \rightarrow m_3 \\
j_1 \rightarrow l_1 & m_1 \rightarrow -\mu_1 \\
j_2 \rightarrow l_2 & m_2 \rightarrow \mu_2 \\
j_{23} \rightarrow l_3 & m_3 \rightarrow \mu_3
\end{array} \quad (21.4-82)$$

可得

$$\begin{aligned}
& \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{matrix} \right\} \left(\begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{matrix} \right) \\
&= \sum_{\mu_1, \mu_2, \mu_3} (-1)^{l_1+l_2+l_3+\mu_1+\mu_2+\mu_3} \\
&\quad \times \left(\begin{matrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & \mu_2 & -\mu_3 \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} l_1 & j_2 & l_3 \\ -\mu_1 & m_2 & \mu_3 \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} l_1 & l_2 & j_3 \\ \mu_1 & -\mu_2 & m_3 \end{matrix} \right)
\end{aligned} \quad (21.4-83)$$

(21.4-83) 式两边乘以 $\left(\begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{matrix} \right)$ 并对 m_1, m_2 求和, 根据 3- j 符号的正交关系式, 可得

$$\begin{aligned}
\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{matrix} \right\} &= \sum_{\substack{\mu_1, \mu_2, \mu_3 \\ m_1, m_2}} (-1)^{l_1+l_2+l_3+\mu_1+\mu_2+\mu_3} (2j_3 + 1) \\
&\quad \times \left(\begin{matrix} j_1 & l_2 & l_3 \\ m_1 & \mu_2 & -\mu_3 \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} l_1 & j_2 & l_3 \\ -\mu_1 & m_2 & \mu_3 \end{matrix} \right) \\
&\quad \times \left(\begin{matrix} l_1 & l_2 & j_3 \\ \mu_1 & -\mu_2 & m_3 \end{matrix} \right) \left(\begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{matrix} \right)
\end{aligned} \quad (21.4-84)$$

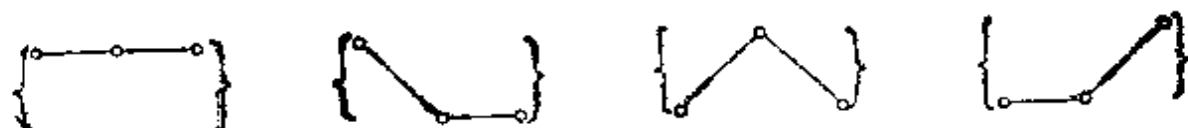
把 3- j 符号的分析表达式代入 (21.4-83) 式可得到 6- j 符号的分析表达式。利用 6- j 符号与 m_1, m_2, m_3 无关的性质, 可取 $m_1 = j_1$, $m_2 = -j_2$, 经整理简化后可得下式:

$$\begin{aligned}
\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{matrix} \right\} = & \Delta(j_1 j_2 j_3) \Delta(j_1 j_2 l_3) \Delta(l_1 j_2 l_3) \Delta(l_1 l_2 j_3) \\
& \times \sum_z (-1)^z (z+1)! [(z-j_1-j_2-j_3)! \\
& \times (z-j_1-l_2-l_3)! \\
& \times (z-l_1-j_2-l_3)! (z-l_1-l_2-j_3)! \\
& \times (j_1+l_2+l_3-j_3)! \\
& \times (j_2+l_2+l_3-j_1)! \\
& \times (j_3+l_1+l_2+l_3-z)!]^{-1} \quad (21.4-85)
\end{aligned}$$

式中

$$\begin{aligned}
\Delta(abc) = & [(a+b-c)!(a-b+c)!(b+c-a)! / \\
& (a+b+c+1)!]^{\frac{1}{2}} \quad (21.4-86)
\end{aligned}$$

若 (a, b, c) 不满足三角条件, 则 $\Delta = 0$ 。四个三角条件可利用下图记忆:



如果 6- j 符号中有一个数字为零, 则上式大大简化。例如

$$\left\{ \begin{matrix} 0 & b & b' \\ a & c & c' \end{matrix} \right\} = (-1)^{a+b+c} \left[\frac{1}{(2b+1)(2c+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \delta_{bb'} \delta_{cc'}$$

6- j 符号有以下对称性质:

(1) 对于调换列不变

$$\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} j_2 & j_1 & j_3 \\ l_2 & l_1 & l_3 \end{matrix} \right\} \quad (21.4-87)$$

(2) 对于调换任意两列的上下行不变

$$\left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ l_1 & l_2 & l_3 \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} l_1 & l_2 & l_3 \\ j_1 & j_2 & j_3 \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} j_1 & l_2 & l_3 \\ l_1 & j_2 & j_3 \end{matrix} \right\} \quad (21.4-88)$$

有意思的是，如果把 6- j 符号的六个数字与正四面体的六条边对应起来，则上述两种对称性就相当于说，正四面体的 24 种对称操作导致的数字变换都不改变 6- j 符号的数值。Regge^[10] 曾指出 6- j 符号的许多对称性质，例如

$$\left\{ \begin{matrix} a & b & c \\ d & e & f \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} \frac{1}{2}(a+b+d-e) & \frac{1}{2}(a+b+c-d) & e \\ \frac{1}{2}(a+d+e-b) & \frac{1}{2}(d+b+c-a) & f \end{matrix} \right\} \quad (21.4-89)$$

因此表面上很不同的 6- j 符号可能是相等的。

从重偶合系数的正交关系式

$$\sum_{j_{12}} \langle j_1(j_2j_3)j_{23}j | (j_1j_2)j_{12}j_3j \rangle \langle (j_1j_2)j_{12}j_3j | j_1(j_2j_3)j'_{23}j \rangle = \delta(j_{23}, j'_{23}) \quad (21.4-90)$$

可得 6- j 符号的正交关系式

$$\sum_{j_{12}} (2j_{23} + 1)(2j_{12} + 1) \left\{ \begin{matrix} j_1 & j & j_{12} \\ j_1 & j_2 & j_{23} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} j_3 & j & j_{12} \\ j_1 & j_2 & j'_{23} \end{matrix} \right\} = \delta(j_{23}, j'_{23}) \quad (21.4-91)$$

利用重新偶合关系

$$\sum_{j_2} \langle (j_1j_2)j_{12}j_3j | j_1(j_2j_3)j_{23}j \rangle \langle j_1(j_{23})j_{23}j | j_2(j_3j_1)j_{31}j \rangle = \langle (j_1j_2)j_{12}j_3j | j_2(j_3j_1)j_{31}j \rangle \quad (21.4-92)$$

可以得出

$$\sum_{j_2} (-1)^{j_{12}+j_1-j} (2j_{12} + 1)$$

$$\times \begin{Bmatrix} j_3 & j & j_{12} \\ j_1 & j_2 & j_{34} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} j_1 & j & j_{12} \\ j_2 & j_3 & j_{34} \end{Bmatrix} \\ = (-1)^{j_1+j_3+j_2+j_4} \begin{Bmatrix} j_3 & j & j_{12} \\ j_2 & j_1 & j_{34} \end{Bmatrix} \quad (21.4-93)$$

下面我们介绍 9- j 符号，它是在考虑四个不可约表示的基函数偶合时出现的。设 $(j_1), (j_2), (j_3), (j_4)$ 四个表示的基函数分别为 $|j_i m_i\rangle (i=1, 2, 3, 4)$ 。要求约化直积表示 $(j_1) \otimes (j_2) \otimes (j_3) \otimes (j_4)$ ，就要把四组基函数的乘积偶合为若干组不可约表示的基。有两种偶合方案。(a) 由 $(j_1) \otimes (j_2)$ 得出 (j_{12}) 表示，由 $(j_3) \otimes (j_4)$ 得出 (j_{34}) 表示，再由 $(j_{12}) \otimes (j_{34})$ 得出 j 表示来。记其基函数为 $| (j_1 j_2) j_{12} (j_3 j_4) j_{34} j m \rangle$ 。(b) 由 $(j_1) \otimes (j_3)$ 和 $(j_2) \otimes (j_4)$ 分别得出 (j_{13}) 和 (j_{24}) ，再由 $(j_{13}) \otimes (j_{24})$ 得出 (j) ，记其基函数为

$$| (j_1 j_3) j_{13} (j_2 j_4) j_{24} j m \rangle$$

仿照上面的推理，可知两组函数之间应有线性变换关系

$$| (j_1 j_2) j_{12} (j_3 j_4) j_{34} j m \rangle \\ = \sum_{j_{13}, j_{24}} \langle (j_1 j_2) j_{12} (j_3 j_4) j_{34} j | (j_1 j_3) j_{13} (j_2 j_4) j_{24} j \rangle | (j_1 j_3) j_{13} (j_2 j_4) j_{24} j m \rangle \quad (21.4-94)$$

因为两组函数对于旋转有相同的变换性质，故重偶合系数与 m 无关。如果我们把 (a) 和 (b) 两种偶合方案分别看作是 L-S 和 $j\bar{j}$ 偶合方案，则(21.4-94)式就给出 L-S 偶合波函数与 $j\bar{j}$ 偶合波函数之间的变换关系。

为了更好地显示对称性质，引入 9- j 符号，其定义为

$$\begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & j_{12} \\ j_3 & j_4 & j_{34} \\ j_{13} & j_{24} & j \end{Bmatrix} \\ = [(2j_{12}+1)(2j_{34}+1)(2j_{13}+1)(2j_{24}+1)]^{-\frac{1}{2}} \\ \times \langle (j_1 j_2) j_{12} (j_3 j_4) j_{34} j | (j_1 j_3) j_{13} (j_2 j_4) j_{24} j \rangle \quad (21.4-95)$$

9- j 符号有以下性质：

(1) 对于行或列的偶置换和对于行和列的转置不变。

(2) 对行或列的奇置换引入因子 $(-1)^x$, 其中

$$\Sigma = i_1 + i_2 + i_{12} + i_3 + i_4 + i_{34} + i_{13} + i_{24}.$$

(3) 9- j 符号可以用 6- j 符号和 3- j 符号来表达, 由

$$\begin{aligned} & \langle (i_1 i_2) i_{12} (i_3 i_4) i_{34} j | (i_1 i_3) i_{13} (i_2 i_4) i_{24} j \rangle \\ &= \sum_{j'} \langle (i_1 i_2) i_{12} j_{34} j | i_1 (i_2 i_{34}) j' j \rangle \\ & \quad \times \langle i_2 (i_3 i_4) i_{34} j' | j_3 (i_2 i_4) i_{24} j' \rangle \\ & \quad \times \langle i_1 (i_3 i_{24}) j' j | (i_1 i_3) i_{13} j_{24} j \rangle \end{aligned} \quad (21.4-96)$$

可得(作适当的符号替换)

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{matrix} i_{11} & i_{12} & i_{13} \\ i_{21} & i_{22} & i_{23} \\ i_{31} & i_{32} & i_{33} \end{matrix} \right\} &= \sum_x (-1)^{2x} (2x+1) \\ & \quad \times \left\{ \begin{matrix} i_{11} & i_{21} & i_{31} \\ i_{32} & i_{33} & x \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} i_{12} & i_{22} & i_{32} \\ i_{21} & x & i_{13} \end{matrix} \right\} \\ & \quad \times \left\{ \begin{matrix} i_{13} & i_{23} & i_{33} \\ x & i_{11} & i_{12} \end{matrix} \right\} \end{aligned} \quad (21.4-97)$$

容易求得 9- j 符号用 3- j 符号的表达式为

$$\begin{aligned} \left\{ \begin{matrix} i_{11} & i_{12} & i_{13} \\ i_{21} & i_{22} & i_{23} \\ i_{31} & i_{32} & i_{33} \end{matrix} \right\} &= \sum_{\text{所有 } m_{ij}} \begin{pmatrix} i_{11} & i_{12} & i_{13} \\ m_{11} & m_{12} & m_{13} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} i_{21} & i_{22} & i_{23} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} \end{pmatrix} \\ & \quad \times \begin{pmatrix} i_{31} & i_{32} & i_{33} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} i_{11} & i_{21} & i_{31} \\ m_{11} & m_{21} & m_{31} \end{pmatrix} \\ & \quad \times \begin{pmatrix} i_{12} & i_{22} & i_{32} \\ m_{12} & m_{22} & m_{32} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} i_{13} & i_{23} & i_{33} \\ m_{13} & m_{23} & m_{33} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (21.4-98)$$

(4) 若 9- j 符号中有一个数字为零, 则退化为一个 6- j 符号, 例如

$$\begin{Bmatrix} j_{11} & j_{12} & j_1 \\ j_{21} & j_{22} & j_2 \\ j_1' & j_2' & 0 \end{Bmatrix} = \delta_{j_1 j_1'} \delta_{j_2 j_2'} (-1)^{j_{12} + j_{21} + j_1 + j_2} \\ \times [(2j_1 + 1)(2j_2 + 1)]^{\frac{1}{2}} \begin{Bmatrix} j_1' & j_2' & j_1 \\ j_{22} & j_{21} & j_1 \end{Bmatrix} \quad (21.4-99)$$

(5) 正交关系式

$$\sum_{c,f} (2c+1)(2f+1)(2g+1)(2h+1) \\ \times \begin{Bmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ g & h & i \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} a & b & c \\ d & e & f \\ j & k & i \end{Bmatrix} \\ = \delta_{gi} \delta_{hk} \quad (21.4-100)$$

附带指出, 因为 $6-j$ 符号和 $9-j$ 符号与 m 无关, 故它们对于 $|jm\rangle$ 基组的酉变换是不变的, 其正负号也不取决于 CG 系数的位相规约。

§ 21.5 广义的 Wigner-Eckart 定理和不可约张量方法

1. 不可约张量算符集

在上册 §8.5-5 中已经简单介绍过 Wigner-Eckart 定理, 这里就普遍情况作进一步的讨论。我们知道算符也像函数一样具有一定的变换性质, 因而也可以作为群的表示的基。如果一组算符 $\{\mathbf{T}(\Lambda)\}$ 在群 G 的元素作用下按其表示 $[\Lambda]$ 变换, 也就是说, 如果有

$$\hat{R} \hat{\mathbf{T}}(\Lambda) \hat{R}^{-1} = \sum_{\Lambda'} \langle \Lambda' | \hat{R} | \Lambda \rangle \hat{\mathbf{T}}(\Lambda') \quad R \in G \quad (21.5-1)$$

就称 $\{\hat{\mathbf{T}}(\Lambda)\}$ 为群 G 的属于表示 Λ 的张量算符。如果 $[\Lambda]$ 是不可约的(或可约的, 等价的), 就称为不可约(或可约的, 等价的)张量算符。

如果 R 是一个无穷小变换

$$\hat{R} = 1 + \sum_{\sigma} \delta a^{\sigma} \hat{X}_{\sigma} \quad (21.5-2)$$

式中 δa^{σ} 是无穷小的参数变化, \hat{X}_{σ} 是相应的无穷小算符(它表明在单位元素附近的群元素 R 产生的变换随其参数变化的速率, 参看第二十二章 § 22.2-3), 将(21.5-2)式代入(21.5-1)式, 并保留到 δa 的一次项, 则有

$$\begin{aligned} [\hat{X}_{\sigma}, \hat{T}(A, \lambda)] &= (\hat{X}_{\sigma} \hat{T}(A, \lambda) - \hat{T}(A, \lambda) \hat{X}_{\sigma}) \\ &= \sum_{\lambda'} \langle A, \lambda' | \hat{X}_{\sigma} | A, \lambda \rangle \hat{T}(A, \lambda') \end{aligned} \quad (21.5-3)$$

算符 \hat{X}_{σ} 作用在 $[A]$ 表示的基函数上时有

$$\hat{X}_{\sigma} |A, \lambda\rangle = \sum_{\lambda'} \langle A, \lambda' | \hat{X}_{\sigma} | A, \lambda \rangle |A, \lambda'\rangle \quad (21.5-4)$$

所以无穷小算符与张量算符的对易关系相当于无穷小算符作用在表示 $[A]$ 的基函数上. 通常也用(21.5-3)式来定义不可约张量算符集. (21.5-1)式的定义是更普遍的, 因为不要求有无穷小算符(例如, 在分子点群中不存在无穷小变换, 只能用(21.5-1)式定义张量算符集).

下面具体讨论 $SO(3)$ 群的张量算符. 角动量算符 \hat{J}_x, \hat{J}_{\pm} 可以取作三维旋转群的无穷小旋转算符(参见第二十二章 § 22.2-3). 我们知道 \hat{J}_x 和 \hat{J}_{\pm} 作用在旋转群的基函数(角动量本征函数 $|JM\rangle$)上时变换方式为

$$\hat{J}_x |JM\rangle = M |JM\rangle \quad (21.5-5)$$

$$\hat{J}_{\pm} |JM\rangle = \sqrt{J(J+1) - M(M \pm 1)} |JM \pm 1\rangle$$

这相当于(21.5-4)式. 设 $\{\hat{T}_q^{(k)}\} (q = -k, \dots, +k)$ 是一组算符的集合, 若以下关系式成立

$$\begin{aligned} [\hat{J}_x, \hat{T}_q^{(k)}] &= q \hat{T}_q^{(k)} \\ [\hat{J}_{\pm}, \hat{T}_q^{(k)}] &= \sqrt{k(k+1) - q(q \pm 1)} \hat{T}_{q \pm 1}^{(k)} \end{aligned} \quad (21.5-6)$$

就说 $\hat{T}_q^{(k)}$ 是 $SO(3)$ 群的 k 阶球张量算符. 这是 Racah 在他最初的论文中给 $SO(3)$ 群的不可约张量算符集下的定义. 我们也可以按(21.5-1)式定义它, 即要求 $\{\hat{T}_q^{(k)}\}$ 在旋转作用下具有以

下变换性质:

$$\hat{\mathbf{R}}(\alpha\beta\gamma)\hat{\mathbf{T}}_q^{(k)}\hat{\mathbf{R}}^{-1}(\alpha\beta\gamma) = \sum_{q'} \hat{\mathbf{T}}_{q'}^{(k)} D_{q'q}^{(k)}(\alpha\beta\gamma) \quad (21.5-7)$$

式中 $\hat{\mathbf{R}}(\alpha\beta\gamma)$ 是 Euler 角为 (α, β, γ) 的旋转算符, $\mathbf{D}^{(k)}(\alpha\beta\gamma)$ 是对应的 k 阶球函数的旋转矩阵, 容易证明, 限于无穷小旋转时, (21.5-6) 式和 (21.5-7) 式是等价的.

最常用的 $SO(3)$ 群的不可约张量算符集就是角动量算符 $\{\hat{\mathbf{J}}_0, \hat{\mathbf{J}}_{\pm 1}\}$, 这是一阶球张量算符, 其中

$$\hat{\mathbf{J}}_0 = \hat{\mathbf{J}}_z, \quad \hat{\mathbf{J}}_{\pm 1} = \mp \frac{1}{\sqrt{2}} \hat{\mathbf{J}}_{\pm} \quad (21.5-8)$$

当然, 这里 $\hat{\mathbf{J}}$ 可以代表轨道角动量或自旋角动量. 另一组常用的 $SO(3)$ 的 k 阶球张量算符是

$$\hat{\mathbf{C}}_q^{(k)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{kq}(\theta, \phi) \quad (q = -k, \dots, +k) \quad (21.5-9)$$

按照定义, $SO(3)$ 的两个张量算符 $\hat{\mathbf{U}}^{(k_1)}$ 和 $\hat{\mathbf{V}}^{(k_2)}$ 的直积 $\hat{\mathbf{U}}^{(k_1)} \otimes \hat{\mathbf{V}}^{(k_2)}$ 显然仍是张量算符, 因为 $\{\hat{\mathbf{U}}_{q_1}^{(k_1)}, \hat{\mathbf{V}}_{q_2}^{(k_2)}\}$ 按群 $SO(3)$ 的直积表示 $(k_1) \otimes (k_2)$ 变换. 把直积约化, 还得到不可约张量算符. 利用 CG 系数, 可得

$$[\hat{\mathbf{U}}^{(k_1)} \otimes \hat{\mathbf{V}}^{(k_2)}]_{q_1 q_2}^{k_3} = \sum_{q_1 q_2} \langle k_1 q_1 k_2 q_2 | k_3 q_3 \rangle \hat{\mathbf{U}}_{q_1}^{(k_1)} \hat{\mathbf{V}}_{q_2}^{(k_2)} \quad (21.5-10)$$

特殊地, 当 $k_1 = k_2 = k$ 时, 可求得标量(零阶张量)算符为

$$[\hat{\mathbf{U}}^{(k)} \otimes \hat{\mathbf{V}}^{(k)}]_0^{(0)} = \sum_q \frac{(-1)^{k+q}}{\sqrt{2k+1}} \hat{\mathbf{U}}_q^{(k)} \hat{\mathbf{V}}_{-q}^{(k)}$$

通常定义 $\mathbf{U}^{(k)}$ 和 $\hat{\mathbf{V}}^{(k)}$ 的标量积为

$$\begin{aligned} (\mathbf{U}^{(k)} \cdot \hat{\mathbf{V}}^{(k)}) &= \sum_q (-1)^q \hat{\mathbf{U}}_q^{(k)} \hat{\mathbf{V}}_{-q}^{(k)} \\ &= (-1)^k \sqrt{2k+1} [\hat{\mathbf{U}}^{(k)} \otimes \hat{\mathbf{V}}^{(k)}]_0^{(0)} \end{aligned} \quad (21.5-11)$$

利用 (21.5-9) 式定义的 $\hat{\mathbf{C}}_q^{(k)}$ 可以把距离为 r_{12} 的两个电子间

静电作用 $\frac{1}{r_{12}}$ 表达成不可约张量算符标量积的形式。利用熟知的 $\frac{1}{r_{12}}$ 的球函数展开公式

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right) \times \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} Y_{kq}(\theta_1, \phi_1) Y_{kq}^*(\theta_2, \phi_2) \quad (21.5-12)$$

将 $Y_{kq}(\theta, \phi)$ 用 $\hat{C}_q^{(k)}$ 表示, 得

$$\begin{aligned} \frac{1}{r_{12}} &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} \sum_{q=-k}^k (-1)^q \hat{C}_q^{(k)}(1) \hat{C}_{-q}^{(k)}(2) \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} (\hat{C}^{(k)}(1) \cdot \hat{C}^{(k)}(2)) \end{aligned} \quad (21.5-13)$$

利用(21.5-13)式可以简化静电相互作用能矩阵元的计算。

2. 不可约张量算符的矩阵元

引入不可约张量算符的目的是为了简化矩阵元的计算, 做到这一点的关键是利用 Wigner-Eckart 定理。这个定理在上册 § 8.5-5 中已经提到过了。假定我们要计算张量算符 $\hat{T}(\Lambda)$ 的 λ 分量的矩阵元 $\langle A_1 \lambda_1 | \hat{T}(\Lambda \lambda) | A_2 \lambda_2 \rangle$, 其中 A, A_1, A_2 都是某个群 G 的不可约表示。设群 G 的表示基函数 $\hat{T}(\Lambda \lambda)$ 和 $|A_2 \lambda_2\rangle$ 偶合得出表示 A_1 的第 a 组基函数为 $|\hat{T}(\Lambda) A_1 a A_1' \lambda_1'\rangle$, 即

$$|\hat{T}(\Lambda) A_1 a A_1' \lambda_1'\rangle = \sum_{\lambda \lambda_1} \langle \Lambda \lambda A_2 \lambda_2 | a A_1' \lambda_1' \rangle (\hat{T}(\Lambda \lambda) | A_2 \lambda_2 \rangle) \quad (21.5-14)$$

则

$$\hat{T}(\Lambda \lambda) | A_2 \lambda_2 \rangle = \sum_{a A_1' \lambda_1'} \langle a A_1' \lambda_1' | \Lambda \lambda A_2 \lambda_2 \rangle^* |\hat{T}(\Lambda) A_1 a A_1' \lambda_1'\rangle \quad (21.5-15)$$

故

$$\langle \Lambda_1 \lambda_1 | \hat{T}(\Lambda \lambda) | \Lambda_2 \lambda_2 \rangle = \sum_{\Lambda' \lambda'} \langle a \Lambda_1 \lambda_1 | \Lambda \lambda \Lambda_2 \lambda_2 \rangle^* \langle \Lambda_1 \lambda_1 | \hat{T}(\Lambda) \Lambda_2 a \Lambda' \lambda' \rangle \quad (21.5-16)$$

根据群论原理可知,当 $\Lambda_1 \neq \Lambda_2$ 或 $\lambda_1 \neq \lambda_2$ 时,

$$\langle \Lambda_1 \lambda_1 | \hat{T}(\Lambda) \Lambda_2 a \Lambda' \lambda' \rangle = 0,$$

而当 $\Lambda_1 = \Lambda_2$ 和 $\lambda_1 = \lambda_2$ 时, $\langle \Lambda_1 \lambda_1 | \hat{T}(\Lambda) \Lambda_2 a \Lambda_1 \lambda_1 \rangle$ 的数值与 λ_1 无关. 通常称它为约化矩阵元, 记作 $\langle a \Lambda_1 || \hat{T}(\Lambda) || \Lambda_2 \rangle$. 于是, (21.5-16)式可写成

$$\Lambda_1 \lambda_1 | \hat{T}(\Lambda \lambda) | \Lambda_2 \lambda_2 \rangle = \sum_{\lambda} \langle a \Lambda_1 \lambda_1 | \Lambda \lambda \Lambda_2 \lambda_2 \rangle^* \langle a \Lambda_1 || \hat{T}(\Lambda) || \Lambda_2 \rangle \quad (21.5-17)$$

这样, 计算张量算符矩阵元的问题就简化为计算群 G 的偶合系数和该张量算符的约化矩阵元问题, 偶合系数完全由群 G 的性质确定, 与张量算符的具体形式无关, 可以独立算出来, 造成表格使用. 约化矩阵元因与 λ_i 无关, 可以选择最便于计算的 $\lambda_1, \lambda, \lambda_2$ 算出 N_s 个 $\langle \Lambda_1 \lambda_1 | \hat{T}(\Lambda \lambda) | \Lambda_2 \lambda_2 \rangle$ 来 (N_s 是在直积 $\Lambda \otimes \Lambda_2$ 中包含 Λ_1 的次数), 然后解(21.5-17)式计算约化矩阵元. 也可以用下式计算:

$$\langle a \Lambda_1 || \hat{T}(\Lambda) || \Lambda_2 \rangle = \sum_{\lambda \lambda_1} \langle \Lambda \lambda \Lambda_2 \lambda_1 | a \Lambda \lambda_1 \rangle \langle \Lambda_1 \lambda_1 | \hat{T}(\Lambda \lambda) | \Lambda_2 \lambda_2 \rangle \quad (21.5-18)$$

(21.5-18)式是利用偶合系数的正交关系由 (21.5-17)式求逆得到的.

下面具体讨论 $SO(3)$ 群的不可约张量算符的矩阵元的计算. 张量算符 $T_q^{(k)}$ 的约化矩阵元由下式定义:

$$\begin{aligned} & \langle \alpha_1 j_1 m_1 | \hat{T}_q^{(k)} | \alpha_2 j_2 m_2 \rangle \\ &= (-1)^{j_1 - m_1} \begin{pmatrix} j_1 & k & j_2 \\ -m_1 & q & m_2 \end{pmatrix} \langle \alpha_1 j_1 || \hat{T}^{(k)} || \alpha_2 j_2 \rangle \end{aligned} \quad (21.5-19)$$

注意,这不是唯一的定义方式,不同作者可能给予不同的定义,彼

此差一常数或相因子，所以在比较不同作者的结果时要注意所采用的定义是否相同。因为 $SO(3)$ 是简单可约群，在这里(21.5-17)式只留下一项， $\hat{T}_q^{(k)}$ 的矩阵元仅当 $m_1 + q = m_2$ 和满足三角条件 $j_1 + j_2 \geq k \geq |j_1 - j_2|$ 时才不为零。注意到 $\hat{J}_z = \hat{J}_0^{(1)}$ ，就得到

$$\begin{aligned}\langle \alpha j m | \hat{J}_z | \alpha' j' m' \rangle &= \delta_{jj'} \delta_{mm'} m \\ &= (-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j & 1 & j' \\ -m & 0 & m' \end{pmatrix} \langle \alpha j || \hat{J}^{(1)} || \alpha' j' \rangle\end{aligned}\quad (21.5-20)$$

注意到

$$(-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j & 1 & j' \\ -m & 0 & m' \end{pmatrix} = \frac{m}{\sqrt{j(j+1)(2j+1)}}$$

可得

$$\langle \alpha j || \hat{J}^{(1)} || \alpha' j' \rangle = \sqrt{j(j+1)(2j+1)} \delta_{jj'} \quad (21.5-21)$$

类似地，可以求出 $\langle l || \hat{C}^{(k)} || l' \rangle$ 来。按定义

$$\begin{aligned}\langle l 0 | \hat{C}_0^{(k)} | l' 0 \rangle &= (-1)^l \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \langle l || \hat{C}^{(k)} || l' \rangle \\ &= \frac{1}{2} \int_{-1}^1 [(2l+1)(2l'+1)]^{\frac{1}{2}} \\ &\quad \times P_l(\mu) P_k(\mu) P_{l'}(\mu) d\mu\end{aligned}\quad (21.5-22)$$

式中 $P_l(\mu)$ 为 Legendre 多项式。根据 Gaunt 公式和 $SO(3)$ 群 CG 系数的分析表达式，可以证明

$$\frac{1}{2} \int_{-1}^1 P_l(\mu) P_k(\mu) P_{l'}(\mu) d\mu = \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \quad (21.5-23)$$

由此求得

$$\langle l || \hat{C}^{(k)} || l' \rangle = (-1)^l \sqrt{(2l+1)(2l'+1)} \begin{pmatrix} l & k & l' \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (21.5-24)$$

考虑偶合张量算符的矩阵元。显然，只要把偶合不可约张量算符按(21.5-10)式展开，同时将状态函数展开，再应用 Wigner-Eckart 定理就可以得出结果。设

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{X}}_0^{(K)} &= [\hat{\mathbf{U}}^{(k_1)} \otimes \hat{\mathbf{V}}^{(k_2)}]_0^{(K)} \\ &= \sum_{q_1 q_2} \hat{\mathbf{U}}_{q_1}^{(k_1)} \hat{\mathbf{V}}_{q_2}^{(k_2)} \langle k_1 q_1 k_2 q_2 | K Q \rangle\end{aligned}\quad (21.5-25)$$

则

$$\begin{aligned}\langle j_1 j_2 J M | \hat{\mathbf{X}}_0^{(K)} | j'_1 j'_2 J' M' \rangle \\ = \sum_{q_1 q_2} \langle j_1 j_2 J M | \hat{\mathbf{U}}_{q_1}^{(k_1)} \hat{\mathbf{V}}_{q_2}^{(k_2)} | j'_1 j'_2 J' M' \rangle \langle k_1 q_1 k_2 q_2 | K Q \rangle\end{aligned}\quad (21.5-26)$$

把状态函数展开，得

$$\begin{aligned}\langle j_1 j_2 J M | \hat{\mathbf{X}}_0^{(K)} | j'_1 j'_2 J' M' \rangle \\ = \sum_{m_1 m_2} \sum_{m'_1 m'_2} \sum_{q_1 q_2} (-1)^{k_1 - k_2 + Q} (-1)^{j_1 - j_2 + M + j'_1 - j'_2 + M'} \\ \times \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j'_1 & j'_2 & J' \\ m'_1 & m'_2 & -M' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & K \\ q_1 & q_2 & -Q \end{pmatrix} \\ \times \langle j_1 m_1 | \langle j_2 m_2 | \hat{\mathbf{U}}_{q_1}^{(k_1)} \hat{\mathbf{V}}_{q_2}^{(k_2)} | j'_1 m'_1 \rangle | j'_2 m'_2 \rangle\end{aligned}\quad (21.5-27)$$

因为 $\hat{\mathbf{U}}_{q_1}^{(k_1)}$ 和 $\hat{\mathbf{V}}_{q_2}^{(k_2)}$ 是分别作用在 $|j_1 m_1\rangle$ 和 $|j_2 m_2\rangle$ 的变量上的，故可写出

$$\begin{aligned}\langle j_1 m_1 | \langle j_2 m_2 | \hat{\mathbf{U}}_{q_1}^{(k_1)} \hat{\mathbf{V}}_{q_2}^{(k_2)} | j'_1 m'_1 \rangle | j'_2 m'_2 \rangle \\ = \langle j_1 m_1 | \hat{\mathbf{U}}_{q_1}^{(k_1)} | j'_1 m'_1 \rangle \langle j_2 m_2 | \hat{\mathbf{V}}_{q_2}^{(k_2)} | j'_2 m'_2 \rangle\end{aligned}\quad (21.5-28)$$

把 Wigner-Eckart 定理应用到(21.5-28)式，再代入(21.5-27)式，得

$$\begin{aligned}\langle j_1 j_2 J M | \hat{\mathbf{X}}_0^{(K)} | j'_1 j'_2 J' M' \rangle \\ = \sum_{m_1 m_2} \sum_{m'_1 m'_2}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \sum_{q_1 q_2} (-1)^{(j_1 k_1 - k_2 + Q) + (j_1 - j_2 + M) + (j'_1 - j'_2 + M') + (j_1 - m_1) + (j_2 - m_2)} \\
& \times \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j'_1 & j'_2 & J' \\ m_1 & m_2 & -M' \end{pmatrix} \\
& \times \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & K \\ q_1 & q_2 & -Q \end{pmatrix} [(2J+1)(2J'+1)(2K+1)]^{\frac{1}{2}} \\
& \times \begin{pmatrix} j_1 & k_1 & j'_1 \\ -m_1 & q_1 & m'_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_2 & k_2 & j'_2 \\ -m_2 & q_2 & m'_2 \end{pmatrix} \\
& \times \langle j_1 \| \mathbf{U}^{(k_1)} \| j'_1 \rangle \langle j_2 \| \hat{\mathbf{V}}^{(k_2)} \| j'_2 \rangle \quad (21.5-29)
\end{aligned}$$

另一方面,我们有

$$\begin{aligned}
& \langle j_1 j_2 J M | \hat{\mathbf{X}}_Q^{(K)} | j'_1 j'_2 J' M' \rangle \\
& = (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & K & J' \\ -M & Q & M' \end{pmatrix} \langle j_1 j_2 J \| \hat{\mathbf{X}}^{(K)} \| j'_1 j'_2 J' \rangle \quad (21.5-30)
\end{aligned}$$

令上面两个式子的右边相等,然后乘以

$$(-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & K & J' \\ -M & Q & M' \end{pmatrix}$$

并对 M, M' 和 Q 求和,注意

$$\sum_{MM'Q} \left[(-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & K & J' \\ -M & Q & M' \end{pmatrix} \right]^2 = 1$$

即得

$$\begin{aligned}
& \langle j_1 j_2 J \| \hat{\mathbf{X}}^{(K)} \| j'_1 j'_2 J' \rangle \\
& = \sum_{MM'Q} \sum_{m_1 m_2} \sum_{m'_1 m'_2} \\
& \times \sum_{q_1 q_2} (-1)^{(k_1 - k_2 + Q) + (j_1 - j_2 + J) + (j'_1 - j'_2 + M') + (j_1 - m_1) + (j_2 - m_2)} \\
& \times \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & J \\ m_1 & m_2 & -M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j'_1 & j'_2 & J' \\ m_1 & m_2 & -M' \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \begin{pmatrix} k_1 & k_2 & K \\ q_1 & q_2 & -Q \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_1 & k_1 & j'_1 \\ -m_1 & q_1 & m'_1 \end{pmatrix} \\
& \times \begin{pmatrix} j_2 & k_2 & j'_2 \\ -m_2 & q_2 & m'_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J & K & J' \\ -M & Q & M' \end{pmatrix} \\
& \times [(2J+1)(2J'+1)(2K+1)]^{-\frac{1}{2}} \\
& \times \langle j_1 \| \mathbf{U}^{(k_1)} \| j'_1 \rangle \langle j_2 \| \mathbf{V}^{(k_2)} \| j'_2 \rangle \quad (21.5-31)
\end{aligned}$$

六个 3- j 符号的求和结果正好是一个 9- j 符号，这样就得出以下重要结果：

$$\begin{aligned}
\langle j_1 j_2 J \| \hat{\mathbf{X}}^{(K)} \| j'_1 j'_2 J' \rangle &= \langle j_1 \| \mathbf{U}^{(k_1)} \| j'_1 \rangle \langle j_2 \| \mathbf{V}^{(k_2)} \| j'_2 \rangle \\
&\times [(2J+1)(2J'+1)(2K+1)]^{\frac{1}{2}} \\
&\times \begin{Bmatrix} j_1 & j'_1 & k_1 \\ j_2 & j'_2 & k_2 \\ J & J' & K \end{Bmatrix} \quad (21.5-32)
\end{aligned}$$

考虑(21.5-32)式的几种特殊情况。一种是偶合张量算符是标量积 $(\mathbf{U}^{(k)} \cdot \hat{\mathbf{V}}^{(k)})^{(0)}$ ，这时(21.5-32)式中 $K=0$ ， $k_1=k_2$ ，并且由于 $K=0$ ， $J=J'$ 。注意到当 9- j 符号有一个数字为零时它退化为 6- j 符号，即得

$$\begin{aligned}
& \langle j_1 j_2 J \| (\hat{\mathbf{U}}^{(k)} \cdot \hat{\mathbf{V}}^{(k)}) \| j'_1 j'_2 J \rangle \\
&= (-1)^k \sqrt{2k+1} \langle j_1 j_2 J \| [\hat{\mathbf{U}}^{(k)} \otimes \hat{\mathbf{V}}^{(k)}]_0 \| j'_1 j'_2 J \rangle \\
&= (-1)^{j'_1+j'_2+J} \sqrt{2J+1} \\
&\times \begin{Bmatrix} j_1 & j_2 & J \\ j'_1 & j'_2 & k \end{Bmatrix} \langle j_1 \| \mathbf{U}^{(k)} \| j'_1 \rangle \langle j_2 \| \mathbf{V}^{(k)} \| j'_2 \rangle \quad (21.5-33)
\end{aligned}$$

利用

$$\begin{pmatrix} j_1 & j_2 & 0 \\ m_1 & -m_2 & 0 \end{pmatrix} = (-1)^{j_1-m_1} (2j_1+1)^{-\frac{1}{2}} \delta_{j_1 j_1} \delta_{m_1 m_2},$$

可以得出

$$\begin{aligned}
& \langle j_1 j_2 J M | (\mathbf{U}^{(k)} \hat{\mathbf{V}}^{(k)}) | j'_1 j'_2 J' M' \rangle \\
&= \delta_{JJ'} \delta_{MM'} (-1)^{j'_1+j'_2+J}
\end{aligned}$$

$$\times \left\{ \begin{matrix} j_1 & j_2 & J \\ j_2' & j_1' & k \end{matrix} \right\} \langle j_1 \| \hat{\mathbf{U}}^{(k)} \| j_1' \rangle \langle j_2 \| \hat{\mathbf{V}}^{(k)} \| j_2' \rangle \quad (21.5-34)$$

这是一个很常用的公式。

另一种特殊情况是算符本身为简单张量算符，但态函数是偶合的，例如，L-S 偶合方案波函数 $|SLJM\rangle$ 是由空间坐标函数与自旋坐标函数偶合而成的，而算符 $\hat{\mathbf{U}}_{q_1}^{(k_1)}$ (或 $\hat{\mathbf{V}}_{q_2}^{(k_2)}$) 只作用在空间坐标(或自旋坐标)上。这时我们可以把简单张量算符看成是偶合张量算符，但其中一个因子是单位算符。例如，(21.5-25)式中令 $\hat{\mathbf{V}}_{q_2}^{(k_2)}$ 为单位算符，则 $k_2 = 0$ ，从而有 $j_2 = j_2'$ ， $K = k_1$ ， $q_2 = 0$ ， j 符号退化为 $6-j$ 符号，得

$$\begin{aligned} & \langle j_1 j_2 J \| \hat{\mathbf{U}}^{(k_1)} \| j_1' j_2' J' \rangle \\ &= (-1)^{j_1 + j_2 + J + 1} k_1 [(2J' + 1)(2J + 1)]^{\frac{1}{2}} \\ & \times \left\{ \begin{matrix} j_1 & J & j_2 \\ J' & j_1' & k_1 \end{matrix} \right\} \langle j_1 \| \hat{\mathbf{U}}^{(k_1)} \| j_1' \rangle \end{aligned} \quad (21.5-35)$$

若令 $\hat{\mathbf{U}}^{(k_1)}$ 为单位算符，则有 $k_1 = 0$ ， $j_1' = j_1$ ， $K = k_2$ ，得到

$$\begin{aligned} & \langle j_1 j_2 J \| \hat{\mathbf{V}}^{(k_2)} \| j_1' j_2' J' \rangle \\ &= (-1)^{j_1 + j_2' + J + k_2} [(2J + 1)(2J' + 1)]^{\frac{1}{2}} \\ & \times \left\{ \begin{matrix} J & k_2 & J' \\ j_2' & j_1 & j_2 \end{matrix} \right\} \langle j_2 \| \hat{\mathbf{V}}^{(k_2)} \| j_2' \rangle \end{aligned} \quad (21.5-36)$$

还有一种情况是算符为偶合的，但状态是简单的，这时不需要状态函数展开的步骤。从(21.5-32)式的推导过程可知

$$\begin{aligned} & \langle J \| [\hat{\mathbf{U}}^{(k_1)} \otimes \hat{\mathbf{V}}^{(k_2)}] \| J' \rangle \\ &= (-1)^{K+J+J'} \sqrt{2K+1} \sum_{J''} \\ & \times \left\{ \begin{matrix} k_1 & k_2 & K \\ J & J & J'' \end{matrix} \right\} \langle J \| \hat{\mathbf{U}}^{(k_1)} \| J'' \rangle \langle J'' \| \hat{\mathbf{V}}^{(k_2)} \| J' \rangle \end{aligned} \quad (21.5-37)$$

当状态函数是一种乘积函数或者是一种直积群的不可约表示

基(例如 S-L 耦合方案波函数 $|SM_SLM_L\rangle$) 时, 用双张量算符 $\hat{X}_{q_1q_2}^{(k_1k_2)}$ 是方便的, 它是直积群的不可约表示 $(k_1)\otimes(k_2)$ 的基, 分别像两个直因子的 (k_1) 和 (k_2) 阶球张量一样变换, 并作用在乘积函数的不同部分, 因而可以当作乘在一起的两个简单张量算符处理。例如

$$\begin{aligned} & \langle j_1 m_1 j_2 m_2 | \hat{X}_{q_1 q_2}^{(k_1 k_2)} | j'_1 m'_1 j'_2 m'_2 \rangle \\ &= (-1)^{j_1 - m_1 + j_2 - m_2} \begin{pmatrix} j_1 & k_1 & j'_1 \\ -m_1 & q_1 & m'_1 \end{pmatrix} \\ & \times \begin{pmatrix} j_2 & k_2 & j'_2 \\ -m_2 & q_2 & m'_2 \end{pmatrix} \langle j_1 j_2 | \hat{X}^{(k_1 k_2)} | j'_1 j'_2 \rangle \quad (21.5-38) \end{aligned}$$

若双张量算符和状态函数都可以显示地写成两部分的乘积, 则约化矩阵元也可以写成两部分的乘积。例如

$$X_{q_1 q_2}^{(k_1 k_2)} = \hat{T}_{q_1}^{(k_1)} \hat{T}_{q_2}^{(k_2)}$$

则

$$\langle j_1 j_2 | \hat{X}^{(k_1 k_2)} | j'_1 j'_2 \rangle = \langle j_1 | \hat{T}^{(k_1)} | j'_1 \rangle \langle j_2 | \hat{T}^{(k_2)} | j'_2 \rangle$$

在讨论旋-轨偶合作用时会遇到这类算符。

3. Racah 因子分解定理

上面我们的讨论都是在一个群之内进行的。为了对体系的状态函数进行尽可能清楚的分类, 有时要涉及一个群链的不可约表示基, 亦即把状态函数取为一个群链的由分支律联系起来的不可约表示链的共同基函数。例如, 把原子体系的状态函数取为群链 $SU(5) \supset SO(5) \supset SO(3) \supset SO(2)$ 的不可约表示链 $[21] \rightarrow (21) \rightarrow (3) \rightarrow (2)$ 的共同的基函数。我们当然也可以使不可约张量算符具有这种性质。这样, 在运用 Wigner-Eckart 定理计算矩阵元时, 我们就遇到这种群链的基的偶合系数的计算问题。Racah 证明一个定理, 可以简化这种偶合系数的计算。为了简单起见, 先考虑群链只包括两个群的情况。设有 $G \supset H$, 群 H 的不可约表示基用 $|\lambda, \lambda_z\rangle$ 标记。把群 G 的不可约表示基造成同时也是群 H 的不可约

表示基,用 $|\Gamma_1 a_1 \Lambda_1 \lambda_1\rangle$ 来标记. 这里 a_i 用来区别当 G 群缩小到 H 群时不可约表示 Γ_i 分解出来的几个 Λ_i . 从子群 H 看,我们有偶合关系

$$\begin{aligned} & |\Gamma_1 a_1 \Lambda_1 \lambda_1\rangle |\Gamma_2 a_2 \Lambda_2 \lambda_2\rangle \\ &= \sum_{\alpha \Lambda \lambda} \langle \alpha \Lambda \lambda | \Lambda_1 \lambda_1 \Lambda_2 \lambda_2 \rangle |\Gamma_1 a_1 \Lambda_1, \Gamma_2 a_2 \Lambda_2; \alpha \Lambda \lambda\rangle \end{aligned} \quad (21.5-39)$$

式中 $|\Gamma_1 a_1 \Lambda_1, \Gamma_2 a_2 \Lambda_2; \alpha \Lambda \lambda\rangle$ 只是群 H 的 Λ 表示的第 λ 个基,它不一定是 G 群的不可约表示的基. 我们可以把它表示为 G 群的 Γ 表示的基 $|(\Gamma_1 \Gamma_2) \tau \Gamma a \Lambda \lambda\rangle$. 于是有

$$\begin{aligned} & |\Gamma_1 a_1 \Lambda_1, \Gamma_2 a_2 \Lambda_2; \alpha \Lambda \lambda\rangle \\ &= \sum_{\tau \Gamma a} \langle \tau \Gamma a \Lambda \lambda | \Gamma_1 a_1 \Lambda_1, \Gamma_2 a_2 \Lambda_2; \alpha \Lambda \lambda \rangle |(\Gamma_1 \Gamma_2) \tau \Gamma a \Lambda \lambda\rangle \end{aligned} \quad (21.5-40)$$

因为对于群 H 来说, $|\Gamma_1 a_1 \Lambda_1, \Gamma_2 a_2 \Lambda_2; \alpha \Lambda \lambda\rangle$ 与 $|(\Gamma_1 \Gamma_2) \tau \Gamma a \Lambda \lambda\rangle$ 具有同样的变换性质, 故(21.5-40)式中的组合系数应与 λ 无关, 可把其中的 λ 去掉, 并把它改写为 $\langle \tau \Gamma a \Lambda \alpha | \Gamma_1 a_1 \Lambda_1, \Gamma_2 a_2 \Lambda_2 \rangle$. 将(21.5-40)式代入(21.5-39)式,得

$$\begin{aligned} & |\Gamma_1 a_1 \Lambda_1 \lambda_1\rangle |\Gamma_2 a_2 \Lambda_2 \lambda_2\rangle \\ &= \sum_{\substack{\tau \Gamma a \\ \alpha \Lambda \lambda}} \langle \alpha \Lambda \lambda | \Lambda_1 \lambda_1, \Lambda_2 \lambda_2 \rangle \langle \tau \Gamma a \Lambda \alpha | \Gamma_1 a_1 \Lambda_1, \Gamma_2 a_2 \Lambda_2 \rangle |(\Gamma_1 \Gamma_2) \tau \Gamma a \Lambda \lambda\rangle \end{aligned} \quad (21.5-41)$$

另一方面,我们有

$$\begin{aligned} & |\Gamma_1 a_1 \Lambda_1 \lambda_1\rangle |\Gamma_2 a_2 \Lambda_2 \lambda_2\rangle \\ &= \sum_{\substack{\tau \Gamma a \\ \Lambda \lambda}} \langle \tau \Gamma a \Lambda \lambda | \Gamma_1 a_1 \Lambda_1 \lambda_1, \Gamma_2 a_2 \Lambda_2 \lambda_2 \rangle |(\Gamma_1 \Gamma_2) \tau \Gamma a \Lambda \lambda\rangle \end{aligned} \quad (21.5-42)$$

两式比较,即得 Racah 因子分解定理

$$\langle \tau \Gamma a \Lambda \lambda | \Gamma_1 a_1 \Lambda_1 \lambda_1, \Gamma_2 a_2 \Lambda_2 \lambda_2 \rangle$$

$$= \sum_{\alpha} \langle \alpha \Lambda \lambda | \Lambda_1 \lambda_1, \Lambda_2 \lambda_2 \rangle \langle \tau | a \Lambda \alpha | \Gamma_1 a_1 \Lambda_1, \Gamma_2 a_2 \Lambda_2 \rangle \quad (21.5-43)$$

这个定理可以用到任何子群链中去,不论是连续群还是分立群(例如对称操作群),也不论群链有多长,只要依次把它用在各个群链环节上就行了。Racah 因子分解定理中出现的因子

$$\langle \tau | a \Lambda \alpha | \Gamma_1 a_1 \Lambda_1, \Gamma_2 a_2 \Lambda_2 \rangle$$

对于群 H 是不变量,通常称为同位标量因子。它是酉变换矩阵的元素,满足正交关系

$$\begin{aligned} \sum_{\tau | a} \langle \Gamma_1 a_1 \Lambda_1, \Gamma_2 a_2 \Lambda_2 | \tau | a \Lambda \alpha \rangle^* \langle \tau | a \Lambda \alpha | \Gamma_1 a'_1 \Lambda'_1, \Gamma_2 a'_2 \Lambda'_2 \rangle \\ = \delta_{a_1 a'_1} \delta_{a_2 a'_2} \delta_{\Lambda_1 \Lambda'_1} \delta_{\Lambda_2 \Lambda'_2} \end{aligned} \quad (21.5-44)$$

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{\alpha \Gamma \alpha' \\ \Lambda_1 \Lambda_2}} \langle \tau | a \Lambda \alpha | \Gamma_1 a_1 \Lambda_1, \Gamma_2 a_2 \Lambda_2 \rangle^* \langle \Gamma_1 a_1 \Lambda_1, \Gamma_2 a_2 \Lambda_2 | \tau' \Gamma' a' \Lambda \alpha' \rangle \\ = \delta_{\tau \tau'} \delta_{\Gamma \Gamma'} \delta_{a a'} \end{aligned} \quad (21.5-45)$$

通常选择相因子使同位标量因子为实数。当对群链的不可约表示基函数计算不可约张量算符(它也是群链的不可约表示基函数)的矩阵元时,我们有

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon_1 \Gamma_1 a_1 \Lambda_1 \lambda_1 | \hat{T}(\varepsilon \Gamma a \Lambda \lambda) | \varepsilon_2 \Gamma_2 a_2 \Lambda_2 \lambda_2 \rangle \\ = \sum_{\tau} \langle \varepsilon_1 \Gamma_1 | \hat{T}(\varepsilon \Gamma) | \varepsilon_2 \Gamma_2 \tau \rangle \langle \tau \Gamma_1 a_1 \Lambda_1 \lambda_1 | \Gamma a \Lambda \lambda, \Gamma_2 a_2 \Lambda_2 \lambda_2 \rangle \\ = \sum_{\tau \alpha} \langle \varepsilon_1 \Gamma_1 | \hat{T}(\varepsilon \Gamma) | \varepsilon_2 \Gamma_2 \tau \rangle \langle \alpha \Lambda_1 \lambda_1 | \Lambda \lambda \Lambda_2 \lambda_2 \rangle \\ \times \langle \tau \Gamma_1 a_1 \Lambda_1 \alpha | \Gamma a \Lambda, \Gamma_2 a_2 \Lambda_2 \rangle \end{aligned} \quad (21.5-46)$$

这样,只要算出同位标量因子,就可以利用较大的群的约化矩阵元来进行计算。例如,若我们选用旋转群一点群群链的表示基函数,则在计算只有点群对称性的态函数的矩阵元时,如果不可约张量算符具有旋转群的对称性(例如电子间的相互作用能算符),也可以利用旋转群的约化矩阵元。这方面的应用例子,请参考文献[11,12]。

§ 21.6 多电子原子状态的分类和能量计算

在中册第十一章我们已经从角动量理论观点讨论过原子电子结构的多重态，得到了不同电子组态的原子所具有的光谱项及其相对能量值。这一节我们将从群论的观点来讨论这个问题。我们将看到，使用群论方法不但使问题的处理大为简化，而且对原子电子结构的规律性认识也深入一步。

1. 两种偶合方案的群论含义

r 个电子在一个原子核的势场作用下，其非相对论运动的 Hamilton 算符为

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_m$$

$$\hat{H}_0 = \sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{ij}} = \hat{H}_{00} + \hat{H}'$$

$$\hat{H}_{00} = \sum_i \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V(r_i) \right] \quad (21.6-1)$$

$$\hat{H}' = \sum_i \left[\left(-V(r_i) - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{j < i} \frac{1}{r_{ij}} \right]$$

$$\hat{H}_m \approx \sum_{i=1}^r \xi(r_i) \hat{\mathbf{l}}_i \cdot \hat{\mathbf{s}}_i$$

在 L-S 偶合方案中，我们假定 $\hat{H}_m \ll \hat{H}'$ ，可以当作二级微扰，而把 \hat{H}' 当作一级微扰处理。我们从 \hat{H}_{00} 的本征函数（零级近似波函数）出发去讨论微扰问题， \hat{H}_{00} 是一个准独立粒子 Hamilton 量，描述粒子在平均势场下的独立运动，所以可以分解为 r 个独立的单电子 Schrödinger 方程，解此方程即可求得原子体系的单电子状态函数，通常称之为原子轨道。原子的近似状态函数就是满足一定对称性条件的原子轨道乘积的线性组合。

在原子情况下，单电子 Hamilton 量在群 G ($G = SO(3)$ 或 $SU(2)$) 的变换下不变。于是，对应于给定本征值 ϵ_i 的原子轨道将是群 G 的 (i) 表示的基。如果 ϵ_i 是 n 重简并的，表示 (i) 就

是 n 维的, 记 n 个基为 (ϕ_1, \dots, ϕ_n) 。设体系有 r 个电子, 全处于能量为 ϵ_i 的单粒子态。在零级近似下, 所有乘积函数

$$\phi_{i_1}(1)\phi_{i_2}(2)\cdots\phi_{i_r}(r) \quad (i_s = 1, \dots, n)$$

具有同样的能量 $r\epsilon_i$, 考虑微扰将要使能级分裂。因为原子的 Hamilton 量对于电子坐标的置换是不变的, 原子波函数应是置换群不可约表示的基, 根据 Pauli 原理, 它必须是全反对称表示的基。另一方面, 因为原子 Hamilton 量对于群 G 是不变的, 原子波函数还应该是 G 群的不可约表示基, 所以可以用 $SO(3)$ 群或 $SU(2)$ 群的不可约表示标记。

从群论的观点看, 单电子状态函数 ϕ_1, \dots, ϕ_n 张成 n 维空间, 这个空间中的么模酉变换的集合构成 $SU(n)$ 群, 这个空间中的一个矢量代表一个单电子状态。 r 个原子轨道的乘积集合 $\{\phi_{i_1}(1)\phi_{i_2}(2)\cdots\phi_{i_r}(r)\}$ 构成基于这个 n 维空间的一个 r 秩张量积空间。这个张量积空间同时是电子坐标置换群和线性群 $SU(n)$ 的可约表示空间, r 电子波函数则是其中的满足对称性条件的一个张量, 即同时是置换群的全反对称表示和 $SU(n)$ 的不可约表示基。当考虑微扰作用后, r 电子波函数应分裂为 G 群的不可约表示基。 r 秩张量积空间既荷载 $SU(n)$ 群的表示, 又荷载 G 群的表示。我们按指标置换对称性约化张量空间就得到 $SU(n)$ 群的不可约表示, 每个这种表示还可能包含 G 群的几个不可约表示, 所以我们要实现从 $SU(n) \rightarrow SO(3)$ 群的表示的分解。在 L-S 耦合方案中, 我们首先忽略 \hat{H}_m 的作用, 把单粒子轨道空间分解为一个 $(2l+1)$ 维轨道空间和一个二维自旋空间的直积, r 电子波函数是 r 秩轨道张量积空间与自旋张量积空间的直积中的一个全反对称张量, 按 $SO(3) \otimes SU(2)$ 直积群的不可约表示变换, 所以用直积群的不可约表示 $(L) \otimes (S)$ 来标记 (即用 L 和 S 两个数来标记, 光谱项符号为 ^{2S+1}L), 其中 (L) 是 $SO(3)$ 群的不可约表示标记, 表征波函数的轨道部分的变换性质, (S) 是 $SU(2)$ 群的不可约表示标记, 表征波函数的自旋部分的变换性质。当考虑 H_m 的微扰作用后, Hamilton 量只是对于旋转双值群 $SO(3)^+$ 不

变的,所以直积表示 $(L) \otimes (S)$ 要进一步约化为 $SO(3)^*$ 的不可约表示。这样, r 电子波函数就是以下群链的不可约表示的基:

$$SU(2j+1) \otimes SU(2) \supset SO(3) \otimes SU(2) \supset SO(3)^* \supset SO(2)^* \quad (21.6-2)$$

式中 $SO(2)^*$ 是二维旋转双值群。在 jj 耦合方案中,把 \hat{H}_m 作为一级微扰,Hamilton 量只是对旋转双值群 $SO(3)^*$ 不变的,所以 $(2j+1)$ 重简并的单电子态是旋转双值群 $SO(3)^*$ 的表示 (j) 的基, r 电子波函数是它的 r 秩张量积空间中的一个张量,同时属于电子坐标的置换群的全反对称表示和 $SU(2j+1)$ 群的不可约表示。当考虑 \hat{H}' 的微扰后,Hamilton 量只是对 $SO(3)^*$ 不变的, $SU(2j+1)$ 的不可约表示分裂为 $SO(3)^*$ 群的不可约表示,所以 r 电子波函数是以下群链的不可约表示的基:

$$SU(2j+1) \supset SO(3)^* \supset SO(2)^* \quad (21.6-3)$$

2. 从 $SU(2j+1)$ 和 $SO(2j+1)$ 限制到 $SO(3)$ 时不可约表示的分支律。前辈数

从上面的讨论可以看到,我们需要知道 $SU(2j+1) \rightarrow SO(3)$ 时不可约表示的分支律,利用 $SU(2j+1)$ 和 $SO(3)$ 的直积约化规则容易得到它,这种方法在 § 21.2-5 讨论无自旋量子化学时已经用过了。设函数组 $\{\phi_i^{(j)}\} (i = -j, \dots, +j)$ 是 $SU(2j+1)$ 的不可约表示 $[1]$ 的基,又是 $SO(3)$ 的不可约表示 (j) 的基。对于 $SU(2j+1)$ 群,其二秩张量积表示的约化为

$$[1] \otimes [1] = [2] \oplus [11] \quad (21.6-4)$$

对于 $SO(3)$ 群,其约化情况为

$$(j) \otimes (j) = (2j) \oplus (2j-1) \oplus (2j-2) \oplus \dots \oplus (1) \oplus (0) \quad (21.6-5)$$

故 $[2] \oplus [11]$ 与 $(2j) \oplus (2j-1) \oplus \dots \oplus (1) \oplus (0)$ 对应。属于 $[2]$ 的函数对于指标置换是对称的,属于 $[1^2]$ 的函数是反对称的。属于 $SO(3)$ 不可约表示的二电子函数具有以下形式

$$\psi_{JM}(1, 2) = \sum_{m_1+m_2=M} \langle jm_1jm_2|JM\rangle \phi_{jm_1}(1)\phi_{jm_2}(2) \quad (21.6-6)$$

根据 CG 系数的性质, 我们有

$$\begin{aligned} \psi_{JM}(2, 1) &= \sum_{m_1m_2} \langle jm_1jm_2|JM\rangle \phi_{jm_1}(2)\phi_{jm_2}(1) \\ &= \sum_{m_1m_2} \langle jm_2jm_1|JM\rangle \phi_{jm_1}(1)\phi_{jm_2}(2) \\ &= (-1)^{2j-1} \psi_{JM}(1, 2) \end{aligned} \quad (21.6-7)$$

故当 $(2j-1)$ 是偶数时, 函数是对称的, 应属于 $[2]$, 当 $(2j-1)$ 是奇数时, 函数是反对称的, 属于 $[1^2]$. 于是得到以下分支律: 当 j 为整数时,

$$\begin{aligned} [2] &\rightarrow (0) \oplus (2) \oplus (4) \oplus \cdots \oplus (2j) \\ [11] &\rightarrow (1) \oplus (3) \oplus (5) \oplus \cdots \oplus (2j-1) \end{aligned} \quad (21.6-8)$$

j 为半奇整数时, 则

$$\begin{aligned} [2] &\rightarrow (1) \oplus (3) \oplus (5) \oplus \cdots \oplus (2j-1) \\ [11] &\rightarrow (0) \oplus (2) \oplus (4) \oplus \cdots \oplus (2j) \end{aligned} \quad (21.6-9)$$

从这两组基本的分支律, 逐级递推, 就可以找出其它表示的分支律. 举例如下:

(1) $j = \frac{1}{2}$. 这就是在 § 21.2-5 中已经讨论过的情况, 得出

$$[\lambda_1, \lambda_2] = \left[\frac{1}{2} r + s, \frac{1}{2} r - s \right], \quad s = \frac{1}{2} (\lambda_1 - \lambda_2) \quad (21.6-10)$$

式中 s 是总自旋角动量.

(2) $j = 1$. 已经知道

$$\begin{aligned} [1] &\rightarrow (1) \\ [2] &\rightarrow (0) + (2) \\ [11] &\rightarrow (1) \end{aligned} \quad (21.6-11)$$

还知道 $[111] \rightarrow (0)$, 因为 $SU(3)$ 的 $[111]$ 表示是一维的, 而在

$SO(3)$ 中只有 $j=0$ 的表示是一维的, 从

$$\begin{aligned}[11] \otimes [1] &= [111] \oplus [21] \\ (1) \otimes (1) &= (2) \oplus (1) \oplus (0)\end{aligned}$$

以及 $[111] \rightarrow (0)$, 得

$$[21] \rightarrow (2) \oplus (1) \quad (21.6-12)$$

从

$$\begin{aligned}[2] \otimes [1] &= [3] \oplus [21] \\ [(2) \oplus (0)] \otimes (1) &= (3) \oplus (2) \oplus 2(1)\end{aligned}$$

以及(21.6-12)式, 得

$$[3] \rightarrow (3) \oplus (1)$$

从

$$\begin{aligned}[11] \otimes [2] &= [31] \oplus [211] \\ (1) \otimes [(2) \oplus (0)] &= 2(1) \oplus (2) \oplus (3)\end{aligned}$$

以及 $[211] \simeq [1] \rightarrow (1)$, 得

$$[31] \rightarrow (3) \oplus (2) \oplus (1)$$

等等。这里利用了 $SU(n)$ 群表示的等价关系

$$[\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_n] = [\lambda_1 - \lambda_n, \lambda_2 - \lambda_n, \cdots, \lambda_{n-1} - \lambda_n] \quad (21.6-13)$$

必要时还可以利用等价关系

$$[\lambda_1 \lambda_2 \cdots \lambda_n]^* = [\lambda_1 - \lambda_n, \lambda_1 - \lambda_{n-1}, \cdots, \lambda_1 - \lambda_2] \quad (21.6-14)$$

$$(3) \quad f = \frac{3}{2}. \text{ 直接可以看出}$$

$$\begin{aligned}[0] &\rightarrow (0) \\ [1] &\rightarrow \left(\frac{3}{2}\right) \\ [2] &\rightarrow (3) \oplus (1) \\ [11] &\rightarrow (0) \oplus (2)\end{aligned} \quad (21.6-15)$$

比较以下两式

$$\begin{aligned}[11] \otimes [1] &= [111] \oplus [21] \\ ((0) \oplus (2)) \otimes \left(\frac{3}{2}\right) &= \left(\frac{7}{2}\right) \oplus \left(\frac{5}{2}\right) \oplus 2\left(\frac{3}{2}\right) \oplus \left(\frac{1}{2}\right)\end{aligned}$$

并注意, $[111] \approx [1] \rightarrow \left(\frac{3}{2}\right)$, 得

$$[21] \rightarrow \left(\frac{7}{2}\right) \oplus \left(\frac{5}{2}\right) \oplus \left(\frac{3}{2}\right) \oplus \left(\frac{1}{2}\right) \quad (21.6-16)$$

比较

$$[2] \otimes [1] = (3) \oplus (21)$$

$$[(3) \oplus (1)] \otimes \left(\frac{3}{2}\right) = \left(\frac{9}{2}\right) \oplus \left(\frac{7}{2}\right) \oplus 2\left(\frac{5}{2}\right) \oplus 2\left(\frac{3}{2}\right) \oplus \left(\frac{1}{2}\right)$$

以及(21.6-16)式,得

$$[3] \rightarrow \left(\frac{9}{2}\right) \oplus \left(\frac{5}{2}\right) \oplus \left(\frac{3}{2}\right)$$

比较

$$[111] \otimes [1] = [1111] \oplus [211]$$

$$\left(\frac{3}{2}\right) \otimes \left(\frac{3}{2}\right) = (3) \oplus (2) \oplus (1) \oplus (0)$$

并注意, $[1111] \approx [0] \rightarrow (0)$, 得

$$[211] \rightarrow (1) \oplus (2) \oplus (3)$$

等等. 这些例子应已足以说明求 $SU(2j+1) \rightarrow SO(3)$ 时不可约表示的分支律的办法了.

利用不可约表示从 $SU(2j+1) \rightarrow SO(3)$ 的分支律, 很容易求出不同电子组态中包含的光谱项. 因为电子自旋空间是二维的, 所以自旋波函数所属不可约表示的 Young 图最多只有两行. 根据 Pauli 原理, 体系总波函数必须是全反对称的, 所以空间轨道波函数所属不可约表示的 Young 图最多只有两列. 这样, 对于给定的 $(l)^r$ 电子组态, 我们很容易根据(21.6-10)式求出可能的自旋角动量值 S 对应的 Young 图, 根据这一 Young 图的对偶图确定空间轨道波函数属于 $SU(2l+1)$ 的哪个不可约表示, 将这一不可约表示向 $SO(3)$ 群分解, 就得到和 S 值匹配的 L 值, 从而得出光谱项 ^{2S+1}L . 例如, $(p)^2$ 组态, $r=2$ 时, 可能的 Young 图为 $[11]$ 和 $[2]$, 由(21.6-10)式知道它们分别对应于 $S=0$ 和 1.

和它们匹配的空间轨道函数所属不可约表示的 Young 图分别为 $[2], [11]$, 它们从 $SU(3) \rightarrow SO(3)$ 的分支律分别为 $[2] \rightarrow (2) \oplus (0)$ 和 $[11] \rightarrow (1)$, 故 $(p)^2$ 组态包含的光谱项为 $^1D, ^1S$ 和 3P . 表 21.6-1 列出 $(p)^r$ 组态的光谱项的群论分类.

表 21.6-1 $(p)^r$ 组态光谱项的群论分类

电子数 r	轨道函数		自旋函数		光谱项 ^{2S+1}L
	$[\lambda]$	(L)	$[\bar{\lambda}]$	(S)	
1	$[1]$	(1)	$[1]$	$(1/2)$	2P
2	$[2]$	$(2), (0)$	$[11]$	(0)	$^1D, ^1S$
	$[11]$	(1)	$[2]$	(1)	3P
3	$[21]$	$(2), (1)$	$[21]$	$(1/2)$	$^1D, ^3P$
	$[111]$	(0)	$[3]$	$(3/2)$	4S

由上面的例子可以看出, 当 $l = 1$ 时, 很容易从

$$SU(2l+1) \rightarrow SO(3)$$

的分支律求出 $(l)^r$ 组态所包含的光谱项, 并且只要用 $SU(3)$ 和 $SO(3)$ 的不可约表示就可以把所有状态清楚地分类 (即每种状态与一组特定的不可约表示标志联系), 但当 $l > 1$ 以后进行

$$SU(2l+1) \rightarrow SO(3)$$

的约化时, 酉群的一个不可约表示 $[\lambda]$ 可能分解出几个相同的旋转群不可约表示. 例如, 在 $(d)^3$ 组态中, $SU(5)$ 群的 $[21]$ 表示包含有 $SO(3)$ 群的两个 (2) 表示 $[(d)^3$ 组态有两个 3D 谱项]. r 更大时这种情况更多了. 这样, 只用 $SU(2l+1)$ 和 $SO(3)$ 群的不可约表示就不能对态函数进行完全的分类. 人们希望找到更多的量子数来做到这点, 这就要求至少找到一个群 K , 它是 $SU(2l+1)$ 的子群, 又包含 $SO(3)$ 为其子群, 这样, 我们就可以同时用 $SU(2l+1)$, K 和 $SO(3)$ 的不可约表示来标志一个状态. 当然, 如果群 K 与体系的 Hamilton 量是可对易的, K 的不可约表

示标记就提供了附加的量子数。即使只是近似可对易的，它在态的分类上也有意义。人们发现， $SO(2l+1)$ 群是在 $SU(2l+1)$ 和 $SO(3)$ 之间的一个群，可以用它的不可约表示标志原子的状态。 $SO(2l+1)$ 的不可约表示用 $(w) = (w_1, w_2, \dots, w_l)$ 来标志。因为空间轨道函数所属的 Young 图最多只有两列， (w) 就具有以下形式：

$$\underbrace{(22 \dots 2)}_{a \text{ 个}} \quad \underbrace{(11 \dots 1)}_{b \text{ 个}} \quad \underbrace{(00 \dots 0)}_{(2l+1)-a-b \text{ 个}} \quad (21.6-17)$$

在标志原子的状态时，通常不用 (w) 而用前辈数(高位数) ν ，则

$$\nu = 2(a + S) \quad (21.6-18)$$

式中 S 是状态的自旋角动量值。可以证明， b 是 $2S$ 和 $2l+1-\nu$ 两个数中之小者，所以由 S 和 ν 可求出 (w) 。因此用 S 和 (w) 或者用 S 和 ν 来标志状态是等价的。通常将前辈数 ν 放在光谱项符号的左侧。

这样，为了对 $l \geq 2$ 的电子组态的状态进行分类，就要解决不可约表示从 $SU(2l+1) \rightarrow SO(2l+1) \rightarrow SO(3)$ 的分支律。从 $SU(2l+1) \rightarrow SO(2l+1)$ 的分支律已经讨论过了。通过对比 $SU(2l+1) \rightarrow SO(2l+1)$ 和 $SU(2l+1) \rightarrow SO(3)$ 的分支律容易得到 $SO(2l+1) \rightarrow SO(3)$ 的分支律。例如，由

$$SO(5) \leftarrow SU(5) \rightarrow SO(3)$$

$$(00) \quad [0] \quad (0)$$

$$(10) \quad [1] \quad (2)$$

$$(20) \oplus (00) \quad [2] \quad (0) \oplus (2) \oplus (4)$$

$$(11) \quad [11] \quad (1) \oplus (3)$$

$$(21) \oplus (10) \quad [21] \quad (1) \oplus 2(2) \oplus (3) \oplus (4) \oplus (5)$$

$$(22) \oplus (20) \oplus (00) \quad [22] \quad 2(0) \oplus 2(2) \oplus (3) \oplus 2(4) \oplus (6)$$

可得 $SO(5) \rightarrow SO(3)$ 的分支律为

$$(00) \rightarrow (0)$$

$$(10) \rightarrow (2)$$

$$(11) \rightarrow (1) \oplus (3)$$

$$(20) \rightarrow (2) \oplus (4)$$

$$(21) \rightarrow (1) \oplus (2) \oplus (3) \oplus (4) \oplus (5)$$

$$(22) \rightarrow (0) \oplus (2) \oplus (3) \oplus (4) \oplus (6)$$

根据 $SU(2l+1) \rightarrow O(2l+1) \rightarrow SO(3)$ 的分支律, 我们就可以求出 $(d)^n$ 组态所包含的光谱项以及它们的前辈数, 从而实现 $(d)^n$ 组态的所有状态进行完全的分类. 表 21.6-2 给出 $(d)^n$ 组态的光谱项的群论分类.

表 21.6-2 $(d)^n$ 组态光谱项的群论分类

电子数 n	轨道函数				自旋函数		光谱项 ^{2S+1}L
	$[\lambda]$	(w_1, w_2)	ν	L	$[\tilde{\lambda}]$	S	
0	[0]	(00)	0	0	[0]	0	1S
1	[1]	(10)	1	2	[1]	1/2	2D
2	[2]	(00)	0	0	[11]	0	1S
		(20)	2	2, 4		0	$^1D, ^1G$
	[11]	(11)	2	1, 3	[2]	1	$^3P, ^3F$
3	[21]	(10)	1	2	[21]	1/2	2D
		(21)	3	1, 2, 3, 4, 5		1/2	$^2P, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H$
	[111]	(11)	2	1, 3	[3]	3/2	$^4P, ^4F$
4	[1111]	(10)	1	2	[4]	2	1D
	[211]	(11)	2	1, 3	[31]	1	$^3P, ^3F$
		(21)	3	1, 2, 3, 4, 5		1	$^3P, ^3D, ^3F, ^3G, ^3H$
	[22]	(00)	0	0	[22]	0	1S
		(20)	2	2, 4		0	$^1D, ^1G$
		(22)	4	0, 2, 3, 4, 6		0	$^1S, ^1D, ^1F, ^1G, ^1H$
5	[11111]	(00)	0	0	[5]	5/2	6S
	[2111]	(11)	2	1, 3	[41]	3/2	$^4P, ^4F$
		(20)	2	2, 4		3/2	$^4D, ^4G$
	[221]	(10)	1	2	[32]	1/2	2D
		(21)	3	1, 2, 3, 4, 5		1/2	$^2P, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H$
		(22)	4	0, 2, 3, 4, 6		1/2	$^2S, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H$

对于 $(f)^n$ 组态, 可以作类似的处理. 但可以发现, 即使加上

前辈数，仍不足以完全区分它的所有光谱项。虽然在 $SO(7)$ 和 $SO(3)$ 之间找到一个 G_2 群(参看第二十二章 § 22.9-1)，可以提供附加的区分状态的标志，但即使这样， $(f)^r$ 组态中仍有两个 νSL 相同的谱项不能区分。利用上面提供的方法找出 $(f)^r$ 组态的谱项及其前辈数并无困难，就不详细讨论了。

对于 jj 偶合方案，我们也可以作类似的处理。我们从旋转双值群 $SO(3)^*$ 的不可约表示 (j) 的表示空间出发，造出 r 秩张量空间，它是 $SU(2j+1)$ 群的可约表示空间，体系的状态函数是这一空间中的一个张量，它同时是置换群的全反对称表示和 $SU(2j+1)$ 群的不可约表示的基。将 $SU(2j+1)$ 群的不可约表示向 $SO(3)^*$ 群约化，就得到光谱支项。当 j 的数值大于 $7/2$ 以后，一个组态 $(j)^r$ 中也会包含某些 $SO(3)^*$ 的表示 (j) 几次。人们发现，当 j 为半奇整数时， $SP(2j+1)$ 是 $SU(2j+1)$ 的一个子群，而 $SP(2j+1)$ 又包含 $SO(3)^*$ 为其子群。于是可以用群链 $SU(2j+1) \supset SP(2j+1) \supset SO(3)^* \supset SO(2)^*$ 的不可约表示来标志状态。 $SP(2j+1)$ 的不可约表示提供前辈数。 $SP(2j+1)$ 的不可约表示用 $(\sigma_1 \sigma_2 \cdots \sigma_\nu)$ 标志， $\nu = \frac{1}{2}(2j+1)$ 。在 jj 偶

合方案中，对于多电子体系， $SU(2j+1)$ 的不可约表示 Young 图具有 $\underbrace{[11 \cdots 100 \cdots 0]}_{(2j+1) \uparrow}$ 的形式，所以 (σ) 有 $\underbrace{(11 \cdots 100 \cdots 1)}_{\nu \uparrow} \underbrace{(\nu - \nu) \uparrow}$

的形式。前辈数定义为 $\nu = \sum_i \sigma_i$ ，实际上就是 (σ) 中 1 出现的

次数。由于 jj 偶合用得较少，这里就不详细讨论了。读者可参考文献[1]和[3]的有关章节。

3. 亲缘系数

上面的讨论表明用群论方法进行电子状态的分类，找出各种电子组态中包含的光谱项，比用第十一章中的初等办法要容易得多。但是，如果我们还是要造出行列式函数的线性组合才能计算

矩阵元,那就实际上得益不多。Racah 提出一种方法,可以不用直接与行列式函数打交道。方法原理是简单的,就是把波函数表达为两部分的乘积,其中一部分与算符作用的变量无关,这样,在计算矩阵元时就可以将它和算符作用有关部分分离开来。因为量子力学中一个算符最多只作用在两个电子的坐标上,所以波函数的另一部分最多只包含两个电子的变量,问题是如何使波函数具有这种形式而又满足全反对称性的要求, Racah 为此引入亲缘系数(又称亲态比系数),下面作具体的介绍。

考虑 l^n 组态的一个状态函数。我们要用 l^{n-1} 组态和 l 组态的状态函数的乘积把它表达出来。设有关的三个状态函数是 $|l^n, \alpha SM_S LM_L\rangle \equiv |\mathcal{Q}\rangle$, $|l^{n-1}, \bar{\alpha} \bar{S} \bar{M}_S \bar{L} \bar{M}_L\rangle \equiv |\bar{\mathcal{Q}}\rangle$ 和

$$|l, \frac{1}{2} m_s l m_l\rangle \equiv |\omega\rangle.$$

为了使式子的表达简单一些,这里引入符号 \mathcal{Q} , $\bar{\mathcal{Q}}$ 和 ω 。因为 n 电子体系的每个行列式函数都是若干项之和,每项都包含有第 n 个电子的态函数 $|\omega_n\rangle$, 我们可以把它写成

$$|\mathcal{Q}\rangle = \sum_{\bar{\mathcal{Q}}, \omega} \langle \bar{\mathcal{Q}}; \omega | \mathcal{Q} \rangle |\bar{\mathcal{Q}}\rangle |\omega_n\rangle \quad (21.6-19)$$

由于电子的全同性,单电子算符 $\hat{\mathbf{F}} = \sum_i \mathbf{f}_i$ 在组态 l^n 的两个状态函数之间的矩阵元是其中任一个 \mathbf{f}_i 的矩阵元的 n 倍

$$\langle \mathcal{Q} | \hat{\mathbf{F}} | \mathcal{Q}' \rangle = n \langle \mathcal{Q} | \mathbf{f}_n | \mathcal{Q}' \rangle \quad (21.6-20)$$

将(21.6-19)式代入(21.6-20)式,得

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{Q} | \hat{\mathbf{F}} | \mathcal{Q}' \rangle &= n \sum_{\substack{\bar{\mathcal{Q}} \bar{\mathcal{Q}}' \\ \omega \omega'}} \langle \mathcal{Q} | \bar{\mathcal{Q}}; \omega \rangle \langle \bar{\mathcal{Q}} | \bar{\mathcal{Q}}' \rangle \langle \omega_n | \mathbf{f}_n | \omega'_n \rangle \langle \bar{\mathcal{Q}}'; \omega' | \mathcal{Q}' \rangle \\ &= n \sum_{\substack{\bar{\mathcal{Q}}' \\ \omega \omega'}} \langle \mathcal{Q} | \bar{\mathcal{Q}}; \omega \rangle \langle \omega_n | \mathbf{f}_n | \omega'_n \rangle \langle \bar{\mathcal{Q}}; \omega | \mathcal{Q}' \rangle \end{aligned} \quad (21.6-21)$$

因此,如果我们有组合系数 $\langle \mathcal{Q} | \bar{\mathcal{Q}}; \omega \rangle$, 则为计算 $\langle \mathcal{Q} | \hat{\mathbf{F}} | \mathcal{Q}' \rangle$, 实

实际上只要计算 $\langle \omega_n | f_n | \omega'_n \rangle$, 这样就把多电子波函数的矩阵元计算与单电子状态的矩阵元的计算简单地联系起来了。这种讨论容易推广到双电子算符 $\hat{G} = \sum_{i < j} \hat{g}_{ij}$, 只要把函数表达为 l^{n-1} 和 l' 组态中的状态函数乘积的线性组合:

$$|Q\rangle = \sum_{\pi, \Pi} \langle \Pi; \pi | Q \rangle | \Pi \rangle | \pi_{n, n-1} \rangle \quad (21.6-22)$$

式中 Π 和 π 分别指 l^{n-1} 和 l' 组态中的状态函数。对于双电子算符, 我们有

$$\langle Q | \hat{G} | Q' \rangle = \frac{1}{2} n(n-1) \langle Q | \hat{g}_{n, n-1} | Q' \rangle \quad (21.6-23)$$

将(21.6-22)代入, 得

$$\begin{aligned} \langle Q | \hat{G} | Q' \rangle &= \frac{1}{2} n(n-1) \\ &\times \sum_{\Pi, \pi, \pi'} \langle Q | \Pi; \pi \rangle \langle \pi_{n, n-1} | \hat{g}_{n, n-1} | \pi'_{n, n-1} \rangle \langle \Pi; \pi' | Q' \rangle \end{aligned} \quad (21.6-24)$$

这个式子把 $\langle Q | \hat{G} | Q' \rangle$ 与 $\langle \pi_{12} | \hat{g}_{12} | \pi'_{12} \rangle$ 联系起来。

问题是如何计算系数

$$\langle Q; \omega | Q \rangle \equiv \langle l^{n-1} \bar{\alpha} \bar{S} \bar{M}_S \bar{L} \bar{M}_L; \frac{1}{2} m_s l m_l | l^n \alpha S M_S L M_L \rangle \quad (21.6-25)$$

对于给定的 l^n 组态的谱项 (αSL) , 上式表达的系数不为零的 l^{n-1} 组态的谱项 $(\bar{\alpha} \bar{S} \bar{L})$ 称为 (αSL) 的亲态; 反之, 对于 l^{n-1} 组态的 $(\bar{\alpha} \bar{S} \bar{L})$ 谱项, 上述系数不为零的 l^n 组态的 (αSL) 谱项称为 $(\bar{\alpha} \bar{S} \bar{L})$ 的子态。通常把上式写成

$$\begin{aligned} &\left\langle l^{n-1} \bar{\alpha} \bar{S} \bar{M}_S \bar{L} \bar{M}_L; \frac{1}{2} m_s l m_l | l^n \alpha S M_S L M_L \right\rangle \\ &= \langle \bar{S} \bar{M}_S \frac{1}{2} m_s | \bar{S} \frac{1}{2} S M_S \rangle \langle \bar{L} \bar{M}_L l m_l | \bar{L} L M_L \rangle \langle l^{n-1} \bar{\alpha} \bar{S} \bar{L} | l^n \alpha S L \rangle \end{aligned} \quad (21.6-26)$$

称 $\langle l^{n-1} \bar{\alpha} \bar{S} \bar{L} | l^n \alpha S L \rangle$ 为亲缘系数, 简记为 CFP(coefficients of

fractional parentage).

下面举一个具体的例子, p^2 组态产生的谱项有 $^1S, ^1D, ^3P$. 把第三个电子加到等价 p 轨道上, 可以产生的光谱项为

$$\begin{aligned}(p^2)^1S \cdot (p)^2P &\rightarrow (p^3)^2P \\(p^2)^1D \cdot (p)^2P &\rightarrow (p^3)^4P + (p^3)^2D \\(p^2)^3P \cdot (p)^2P &\rightarrow (p^3)^3P + (p^3)^2D + (p^3)^4S\end{aligned}\quad (21.6-27)$$

$(p^3)^4S$ 由 $(p^2)^3P$ 产生, 所以 $(p^3)^4S$ 的唯一亲态谱项是 $(p^2)^3P$. $(p^3)^4D$ 谱项可由 p^2 组态的 $^3P, ^1D$ 谱项产生, 所以 $(p^3)^2D$ 有两个亲态谱项. 同样, $(p^3)^2P$ 有三个亲态谱项 $(p^2)^1S, ^1D, ^3P$. 定义零级矢量偶合函数

$$\begin{aligned}\tilde{\Psi}_0(p^2(1,2)S'L', p(3)^2P; SM_S LM_L) \\= \sum_{\substack{M_{S'}+m_s=M_S \\ M_{L'}+m_l=M_L}} \left\langle S'M_{S'} \frac{1}{2} m_s \middle| SM_S \right\rangle \langle L'M_{L'} 1 m_l | LM_L \rangle \\ \times \Phi_0(p^2(1,2)S'M_{S'}L'M_{L'}) \phi\left(p(3)\frac{1}{2} m_s, m_l\right)\end{aligned}\quad (21.6-28)$$

其中 $\Phi_0(p^2(1,2)S'M_{S'}L'M_{L'})$ 是 p^2 组态的 $^{2S'+1}L'$ 谱项的波函数 (电子标号为 1, 2), $\phi\left(p(3)\frac{1}{2} m_s, m_l\right)$ 是单个 p 电子 (设其标号为 3) 的态函数. 如果我们分别取 $\Phi_0(p^2(1,2)S'M_{S'}L'M_{L'})$ 为 p^2 的 1D 和 3P 谱项波函数, 并令 $\tilde{\Psi}_0$ 的 L, S 值分别取为 2 与 $1/2$, 则得到的两个 $\tilde{\Psi}_0$ 与 p^3 组态的光谱项 2D 的波函数相联系, 但它们都不是 p^3 2D 的波函数, 因为它们都不是全反对称的, 它们只对 1, 2 电子的交换是反对称的, 对于电子 3 的置换不满足全反对称性条件. 我们可以用全反对称化算符实现全反对称化, 但还有另一种处理方法, 那就是把两个零级矢量偶合函数组合起来, 得到全反对称化的波函数. 设

$$\begin{aligned}\Psi_0(p^3^2D) &= \alpha \tilde{\Psi}_0(p^2(1,2)^1D, p(3)^2P; ^2D) \\ &\quad + \beta \tilde{\Psi}_0(p^2(1,2)^3P, p(3)^2P; ^2D)\end{aligned}\quad (21.6-29)$$

由于 $\tilde{\psi}_0$ 对电子(1)和(2)已经是反对称化的, 为了达到使 ψ_0 是全反对称函数的目的, 只需要使 ψ_0 对于电子(2)和(3)的交换反对称就行了, 亦即要求

$$(23)\psi_0 = -\psi_0 \quad (21.6-30)$$

于是有

$$\begin{aligned} & \alpha \tilde{\psi}_0(p^2(1,3)^1D, p(2)^2P; ^2D) \\ & + \beta \tilde{\psi}_0(p^2(1,3)^3P, p(2)^2P; ^2D) \\ & = -\alpha \tilde{\psi}_0(p^2(1,2)^1D, p(3)^2P; ^2D) \\ & - \beta \tilde{\psi}_0(p^2(1,2)^3P, p(3)^2P; ^2D) \quad (21.6-31) \end{aligned}$$

为了比较方程左、右两边, 两边电子的标号次序应该相同, 可以用重新偶合的办法把方程左边的电子的标号次序换过来。由此得到

$$\begin{aligned} & \tilde{\psi}_0(p^2(1,3)S'L', p(2)^2P; ^2D) \\ & = \sum_{L''S''} (-1)^{L''+S''+L'+S'} \\ & \quad \times \sqrt{(2S'+1)(2L'+1)(2S''+1)(2L''+1)} \\ & \quad \times \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & S'' \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & S' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & L'' \\ 1 & 2 & L' \end{Bmatrix} \\ & \quad \times \tilde{\psi}_0(p^2(1,2)^{2S+1}L'', p(3)^2P; ^2D) \quad (21.6-32) \end{aligned}$$

式中对 L'' 和 S'' 的求和包括 p^2 组态的禁阻谱项 3D 和 1P 。这些谱项在(21.6-31)式右边不存在, 故将(21.6-32)式代入(21.6-31)式后这些禁阻谱项的系数必为零。对于 1P , 其系数为 ($L''=1, S''=0, L'=2, S'=0$)

$$(-1)^3 \sqrt{3 \cdot 5} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 2 \end{Bmatrix} = -\frac{\sqrt{3}}{4}$$

和 ($L''=1, S''=0, L'=1, S'=1$)。

$$(-1)^2 \sqrt{3 \times 3 \times 3} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & 1 \end{Bmatrix} \\ = -\frac{\sqrt{3}}{4}$$

故

$$-\frac{\sqrt{3}}{4} \alpha - \frac{\sqrt{3}}{4} \beta = 0$$

归一化条件是 $\alpha^2 + \beta^2 = 1$, 因而

$$\alpha = -\beta = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

由此得出 Ψ_0 的亲缘展开式为

$$\begin{aligned} \Psi_0(p^3 {}^4D) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\tilde{\Psi}_0(p^2(1,2)^1D, p(3)^2P; {}^2D) \\ &\quad - \tilde{\Psi}_0(p^2(1,2)^3P, p(3)^2P; {}^1D)) \end{aligned} \quad (21.6-33)$$

Ψ_0 是全反对称化的波函数, α 和 β 就是亲缘系数, 即

$$\begin{aligned} \alpha &= \langle p^3 {}^4D | \{ p^3 {}^2D \rangle \\ \beta &= \langle p^3 {}^3P | \{ p^3 {}^2D \rangle \end{aligned} \quad (21.6-34)$$

类似地, 可以求得以下亲缘展开式:

$$\Psi_0(p^3 {}^4S) = \tilde{\Psi}_0(p^2(1,2)^3P, p(3)^1P; {}^4S) \quad (21.6-35)$$

$$\begin{aligned} \Psi_0(p^3 {}^2P) &= \frac{\sqrt{2}}{3} \tilde{\Psi}_0(p^2(1,2)^1S, p(3)^2P; {}^2P) \\ &\quad - \frac{\sqrt{5}}{3\sqrt{2}} \tilde{\Psi}_0(p^2(1,2)^1D, p(3)^2P; {}^2P) \\ &\quad - \frac{1}{\sqrt{2}} \tilde{\Psi}_0(p^2(1,2)^3P, p(3)^2P; {}^2P) \end{aligned} \quad (21.6-36)$$

这些结果列于下表中。

表 21.6-3 亲态比系数 $\langle p^3SL' | \} p^3SL \rangle$

$p^3 \backslash p'$	1S	3P	1D
1S	0	1	0
3P	$\frac{\sqrt{2}}{3}$	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$-\frac{\sqrt{5}}{3\sqrt{2}}$
1D	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$

由于亲态组态中存在禁阻谱项,亲缘系数不同于 CG 系数,一般不构成酉阵而只是长方阵(酉阵的一部分)。

下面讨论双电子亲缘系数。双电子亲缘展开式是

$$\begin{aligned} \Psi_0(l^n SL) &= \sum_{S_1 L_1} \langle l^{n-1} S_1 L_1, l^1 S_1 L_1 | \} l^n SL \rangle \\ &\quad \times \tilde{\Psi}_0(l^{n-2} S_1 L_1, l^2 S_1 L_1; SL) \end{aligned} \quad (21.6-37)$$

因为

$$\Psi_0(l^n SL) = \sum_{S' L'} \langle l^{n-1} S' L' | \} l^n SL \rangle \tilde{\Psi}_0(l^{n-1} S' L', l; SL)$$

$$\begin{aligned} \Psi_0(l^{n-1}, S' L') &= \sum_{S'' L''} \langle l^{n-2} S'' L'' | \} l^{n-1} S' L' \rangle \\ &\quad \times \tilde{\Psi}_0(l^{n-2} S'' L'', l; S' L') \end{aligned}$$

故

$$\begin{aligned} \Psi_0(l^n, SL) &= \sum_{\substack{S' L' \\ S'' L''}} \langle l^{n-1} S' L' | \} l^n SL \rangle \langle l^{n-2} S'' L'' | \} l^{n-1} S' L' \rangle \\ &\quad \times \tilde{\Psi}_0((l^{n-2} S'' L'', l) S' L', l; SL) \end{aligned} \quad (21.6-38)$$

通过将 $\tilde{\Psi}_0((l^{n-2} S'' L'', l) S' L', l; SL)$ 改变耦合顺序,得

$$\begin{aligned} \Psi_0(l^n, SL) &= \sum_{\substack{S' L' \\ S'' L''}} \langle l^{n-1} S' L' | \} l^n SL \rangle \langle l^{n-2} S'' L'' | \} l^{n-1} S' L' \rangle \\ &\quad \times \sum_{\substack{L_{12} \\ S_{12}}} \langle L''(l) L_{12} L | (L'(l) L' l) \rangle \end{aligned}$$

$$\times \left\langle S'' \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \right) S_2 S' \left(S'' \frac{1}{2} \right) S' \frac{1}{2} S \right\rangle \\ \times \tilde{\psi}_0(l^{n-2} S'' L'', l^2 S_2 L_2; SL) \quad (21.6-39)$$

令 $S_2 = S_1$, $L_2 = L_1$, $S'' = S_2$, $L'' = L_2$, 比较 (21.6-37) 和 (21.6-39) 式, 得 (将重新偶合系数换成 6- j 符号)

$$\begin{aligned} & \langle l^{n-2} S_1 L_1, l^2 S_2 L_2 | l^n SL \rangle \\ &= \sum_{S' L'} \langle l^{n-2} S' L' | l^n SL \rangle \langle l^{n-2} S_1 L_1 | l^{n-2} S' L' \rangle \\ & \times (-1)^{2l+1+S_1+L_1+S+S'} \\ & \times \sqrt{(2S_1+1)(2L_1+1)(2S'+1)(2L'+1)} \\ & \times \left\{ \begin{matrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & S_1 \\ S_2 & S & S' \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l & l & L_1 \\ L_2 & L & L' \end{matrix} \right\} \end{aligned} \quad (21.6-40)$$

利用 (21.6-40) 式, 即可从单电子亲缘系数计算双电子亲缘系数。

亲缘系数与一般偶合系数类似, 也可以应用 Racah 因子分解定理来简化其计算, 也可以推广到非全反对称化函数 (例如无自旋形式波函数) 中去, 还可以推广来处理有几个未充满亚层的组态, 请参考文献 [3, 4]。

亲缘系数的作用是把 S , L 相同的局部反对称化的函数组合成全反对称化函数, 而我们知道用全反对称化算符也可以达到同样目的。利用这两种方法之间的联系, 可以求出亲缘系数的显示表达式来。以 $l^2 \rightarrow l^3$ 组态的亲缘系数为例, 即

$$\psi_0(l^3, \alpha SL) = \sum_{S' L'} \langle l^2 S' L' | l^3 \alpha SL \rangle \tilde{\psi}_0(l^2 S' L', l; \alpha SL) \quad (21.6-41)$$

根据基函数的正交归一性, 得

$$\langle l^2 S' L' | l^3 \alpha SL \rangle = \langle \tilde{\psi}_0(l^2 S' L', l; \alpha SL) | \psi_0(l^3 \alpha SL) \rangle \quad (21.6-42)$$

另一方面, 用全反对称化算符, 我们可以写出

$$\psi_0(l^3 \alpha SL) = N \mathbf{A}^{(3)} \tilde{\psi}_0(l^2 S_1 L_1, l; \alpha SL) \quad (21.6-43)$$

这里 N 是归一化常数,

$$N^{-1} = \langle \tilde{\Psi}_0(l^2 S_1 L_1, l; \alpha SL) | \mathbf{A}^{(3)} | \tilde{\Psi}_0(l^2 S_1 L_1, l; \alpha SL) \rangle \quad (21.6-44)$$

$\hat{\mathbf{A}}^{(3)}$ 是三个电子的全反对称化算符, 可表示为

$$\mathbf{A}^{(3)} = \frac{2!}{3!} \mathbf{A}^{(2)} [1 - (13) - (23)] \mathbf{A}^{(2)} \quad (21.6-45)$$

由此求得

$$\begin{aligned} N^{-1} &= \frac{2!}{3!} - \frac{2!}{3!} \cdot 2 \\ &\quad \times \langle \tilde{\Psi}_0(l^2(1,2)S_1 L_1, l(3); \alpha SL) | \hat{\mathbf{A}}^{(2)} | \\ &\quad \times \tilde{\Psi}_0(l^2(1,3)S_1 L_1, l(2); \alpha SL) \rangle \end{aligned} \quad (21.6-46)$$

通过重偶合手续, 得

$$\begin{aligned} N^{-1} &= \frac{2!}{3!} - \sum_{S''L''} \frac{2 \cdot 2!}{3!} (-1)^{2l+1+S_1+L_1-S''-L''} \\ &\quad \times \sqrt{(2S''+1)(2L''+1)(2S_1+1)(2L_1+1)} \\ &\quad \times \left\{ \begin{matrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & S_1 \\ 2 & 2 & \\ \frac{1}{2} & S & S' \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} l & l & L_1 \\ l & L & L'' \end{matrix} \right\} \\ &\quad \times \langle \tilde{\Psi}_0(l^2(1,2)S_1 L_1, l(3); \alpha SL) \\ &\quad \times | \mathbf{A}^{(2)} | \tilde{\Psi}_0(l^2(1,2)S'' L'', l(3); \alpha SL) \rangle \end{aligned} \quad (21.6-47)$$

因为 $\tilde{\Psi}_0(l^2(1,2)S'' L'', l(3); \alpha SL)$ 对于电子(1,2) 已经是反对称化的, 故有

$$\begin{aligned} &\langle \tilde{\Psi}_0(l^2(1,2)S_1 L_1, l(3); \alpha SL) | \mathbf{A}^{(2)} | \tilde{\Psi}_0(l^2(1,2)S'' L'', l(3); \alpha SL) \rangle \\ &= \langle \tilde{\Psi}_0(l^2(1,2)S_1 L_1, l(3); \alpha SL) | \tilde{\Psi}_0(l^2(1,2)S'' L'', l(3); \alpha SL) \rangle \\ &= \delta_{S_1 S''} \delta_{L_1 L''} \end{aligned}$$

由此可得

$$N^{-1} = \frac{1}{3} - \frac{2}{3} (-1)^{2l+1} [(2S_1+1)(2L_1+1)]$$

$$\times \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & S_1 \\ \frac{1}{2} & S & S_1 \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l & l & L_1 \\ l & L & L_1 \end{Bmatrix} \quad (21.6-48)$$

将(21.6-43)式代入(21.6-42)式,得

$$\begin{aligned} & \langle l^2 S' L' | \} l^2 \alpha S L \rangle \\ &= N \langle \psi_0(l^2 S' L', l; \alpha S L) | \mathbf{A}^{(3)} | \psi_0(l^2 S_1 L_1, l; \alpha S L) \rangle \end{aligned} \quad (21.6-49)$$

用与上面类似的方法处理(21.6-49)式,可得

$$\begin{aligned} & \langle l^2 S' L' | \} l^2 \alpha S L \rangle \\ &= \frac{1}{3} N \delta_{S' S_1} \delta_{L' L_1} - \frac{2}{3} N (-1)^{l'+1+S_1+L_1-S'-L'} \\ & \quad \times \sqrt{(2S+1)(2L'+1)(2S_1+1)(2L_1+1)} \\ & \quad \times \begin{Bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & S_1 \\ \frac{1}{2} & S & S' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l & l & L_1 \\ l & L & L' \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (21.6-50)$$

关于 CFP 的一般显示表达式,请参看文献[3,13].

4. 多电子态函数矩阵元的计算

下面具体讨论用亲缘系数简化多电子态函数矩阵元的计算问题。原理在上面已经说明了,这里给出一些常用的式子。

为了方便起见, Racah 引入单位张量算符。根据群的置换定理可以知道,同阶的不可约张量算符的约化矩阵元是成比例的,因此可以定义单位张量算符 $\hat{\mathbf{u}}_q^{(k)} (q = -k, \dots, +k)$, 其约化矩阵元为

$$\langle \alpha_j | \hat{\mathbf{u}}_q^{(k)} | \alpha'_j \rangle = \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{jj'} \quad (21.6-51)$$

其中 α, α' 为附加的量子数。如果单电子算符 $\hat{\mathbf{t}}_q^{(k)}$ 可表达为

$$\hat{\mathbf{t}}_q^{(k)} = A \hat{\mathbf{u}}_q^{(k)} (q = -k, \dots, +k).$$

则

$$\begin{aligned}
\langle jm | \hat{\mathbf{t}}_q^{(k)} | j' m' \rangle &= (-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j & k & j' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} \langle j || \hat{\mathbf{t}}^{(k)} || j' \rangle \\
&= \langle jm | A \hat{\mathbf{u}}_q^{(k)} | j' m' \rangle \\
&= (-1)^{j-m} \begin{pmatrix} j & k & j' \\ -m & q & m' \end{pmatrix} A
\end{aligned}$$

而 $A = \langle j || \hat{\mathbf{t}}^{(k)} || j' \rangle$, 故有

$$\hat{\mathbf{t}}_q^{(k)} = \langle j || \hat{\mathbf{t}}^{(k)} || j' \rangle \hat{\mathbf{u}}_q^{(k)} \quad (21.6-52)$$

例如, $\hat{\mathbf{l}}$ 和 $\hat{\mathbf{s}}$ 算符可表达为

$$\begin{aligned}
\hat{\mathbf{l}} &= \sqrt{(2l+1)(l+1)l} \hat{\mathbf{u}}^{(1)} \\
\hat{\mathbf{s}} &= \sqrt{\frac{3}{2}} \hat{\mathbf{u}}^{(1)}
\end{aligned} \quad (21.6-53)$$

因为

$$\begin{aligned}
\langle l || \hat{\mathbf{l}} || l \rangle &= \sqrt{(2l+1)(l+1)l}, \\
\langle s || \hat{\mathbf{s}} || s \rangle &= \sqrt{\frac{3}{2}}
\end{aligned}$$

定义 k 阶多电子单位张量算符为

$$\hat{\mathbf{U}}_q^{(k)} = \sum \hat{\mathbf{u}}_q^{(k)}(i) \quad (q = -k, \dots, +k) \quad (21.6-54)$$

则 k 阶多电子张量算符

$$\hat{\mathbf{T}}_q^{(k)} = \sum \hat{\mathbf{t}}_q^{(k)}(i)$$

可写成

$$\hat{\mathbf{T}}_q^{(k)} = \langle j || \hat{\mathbf{t}}^{(k)} || j \rangle \hat{\mathbf{U}}_q^{(k)} \quad (21.6-55)$$

类似地, 把单位双张量算符定义为

$$\hat{\mathbf{W}}_{q_1 q_2}^{(k_1 k_2)} = \hat{\mathbf{u}}_{q_1}^{(k_1)} \hat{\mathbf{u}}_{q_2}^{(k_2)} \quad (q_1 = -k_1, \dots, +k_1; q_2 = -k_2, \dots, +k_2)$$

其约化矩阵元为

$$\langle \alpha j_1 j_2 || \hat{\mathbf{W}}^{(k_1 k_2)} || \alpha' j_1' j_2' \rangle = \delta_{\alpha \alpha'} \delta_{j_1' j_1} \delta_{j_2' j_2} \quad (21.6-56)$$

多电子单位双张量算符定义为

$$\hat{W}_{q_1 q_2}^{(k_1 k_2)} = \sum_i \hat{w}_{q_1 q_2}^{(k_1 k_2)}(i) \quad (21.6-57)$$

容易写出任意双张量算符与单位双张量算符的关系式。

设我们要求与自旋无关的单位张量算符

$$U_q^{(k)} = \sum_{i=1}^n \hat{u}_q^{(k)}(i)$$

的矩阵元。为了符号简单起见，记 $l^n \alpha S L \equiv \theta$, $l^n \alpha' S' L' \equiv \theta'$, $l^{n-1} \bar{\alpha} \bar{S} \bar{L} \equiv \bar{\theta}$ 。我们有

$$\begin{aligned} & \langle l^n \alpha S M_S L M_L | \hat{U}_q^{(k)} | l^n \alpha' S' M_{S'} L' M_{L'} \rangle \\ &= n \sum_{\bar{\theta}} \langle \bar{\theta} | \theta \rangle \langle \bar{\theta} | \theta' \rangle \\ & \quad \times \sum_{m_l m_l' \bar{M}_L} \langle \bar{L} \bar{M}_L m_l | L M_L \rangle \\ & \quad \times \langle \bar{L} \bar{M}_L m_l' | L' M_{L'} \rangle \langle m_l | \hat{u}_q^{(k)} | m_l' \rangle \\ & \quad \times \sum_{m_s m_s' \bar{M}_S} \langle S \bar{M}_S m_s | S M_S \rangle \\ & \quad \times \langle S \bar{M}_S m_s' | S' M_{S'} \rangle \delta_{m_l m_l'} \quad (21.6-58) \end{aligned}$$

对 m_l, m_s, \bar{M}_S 的求和得出 $\delta_{S S'} \delta_{M_S M_{S'}}$ 。对上式两边使用 Wigner-Eckart 定理, 得

$$\begin{aligned} & (-1)^{L-M_L} \begin{pmatrix} L & k & L' \\ -M_L & q & M_{L'} \end{pmatrix} \langle l^n \alpha S L || \hat{U}^{(k)} || l^n \alpha' S' L' \rangle \\ &= n \delta_{S S'} \sum_{\bar{\theta}} \langle \bar{\theta} | \theta \rangle \langle \bar{\theta} | \theta' \rangle \\ & \quad \times \sum_{m_l m_l' \bar{M}_L} (-1)^{-L+l+M_L-\bar{L}+l+M_{L'}} \\ & \quad \times \sqrt{(2L+1)(2L'+1)} \\ & \quad \times \begin{pmatrix} \bar{L} & l & L \\ \bar{M}_L & m_l & -M_L \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{L} & l & L' \\ \bar{M}_L & m_l & -M_{L'} \end{pmatrix} \end{aligned}$$

$$\times \begin{pmatrix} l & k & l \\ -m_l & q & m_{l'} \end{pmatrix} \langle l \| \hat{\mathbf{U}}^{(k)} \| l \rangle \quad (21.6-59)$$

利用 3- j 和 6- j 符号的关系式[(21.4-83)式], 就得出多电子单位张量算符的约化矩阵元表达式

$$\begin{aligned} & \langle l^n \alpha S L \| \hat{\mathbf{U}}^{(k)} \| l^n \alpha' S' L' \rangle \\ &= n \delta_{SS'} \sum_{\theta} \langle \theta | \rangle \langle \theta | \rangle \sqrt{(2L+1)(2L'+1)} \\ & \times (-1)^{\bar{l}+l+L+k} \begin{Bmatrix} L & k & L' \\ l & \bar{l} & l \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (21.6-60)$$

设要求偶合张量算符 $\hat{\mathbf{X}}_0^{(K)}$ 在 $|\alpha S L J M_J\rangle$ 态之间的矩阵元, 即

$$\hat{\mathbf{X}}_0^{(K)} = \sum_i [\hat{\mathbf{f}}^{(k_1)}(i) \otimes \hat{\mathbf{v}}^{(k_2)}(i)]_0^{(K)} \quad (Q = -K, \dots, +K)$$

根据(21.5-31)式, 容易求得

$$\begin{aligned} & \langle l^n \alpha S L J \| \hat{\mathbf{X}}^{(K)} \| l^n \alpha' S' L' J' \rangle \\ &= \sqrt{(2J+1)(2K+1)(2J'+1)} \\ & \times \begin{Bmatrix} S & S' & k_1 \\ L & L' & k_2 \\ J & J' & K \end{Bmatrix} \\ & \times \langle s \| \hat{\mathbf{f}}^{(k_1)} \| s \rangle \langle l \| \hat{\mathbf{v}}^{(k_2)} \| l \rangle \\ & \times \langle l^n \alpha S L \| \hat{\mathbf{W}}^{(k_1 k_2)} \| l^n \alpha' S' L' \rangle \end{aligned} \quad (21.6-61)$$

这里我们假定 $\hat{\mathbf{f}}^{(k)}$ 只作用在自旋坐标上而 $\hat{\mathbf{v}}^{(k)}$ 只作用在空间坐标上, $\hat{\mathbf{W}}^{(k_1 k_2)}$ 是多电子单位双张量算符, 其约化矩阵元为

$$\begin{aligned} & \langle l^n \alpha S L \| \hat{\mathbf{W}}^{(k_1 k_2)} \| l^n \alpha' S' L' \rangle \\ &= n \sqrt{(2S+1)(2S'+1)(2L+1)(2L'+1)} \\ & \times \sum_{\theta} \langle \theta | \rangle \langle \theta | \rangle (-1)^{\bar{s}+s+S+k_1+\bar{l}+l+L+k_2} \\ & \times \begin{Bmatrix} S & k_1 & S' \\ s & \bar{s} & s \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & k_2 & L' \\ l & \bar{l} & l \end{Bmatrix} \end{aligned} \quad (21.6-62)$$

在偶合算符为标量算符的情况下,例如

$$\hat{\mathbf{X}}^{(0)} = \sum_i \hat{\mathbf{s}}(i) \cdot \mathbf{l}(i) = -\sqrt{3} \sum_i [\mathbf{s}^{(1)}(i) \cdot \mathbf{l}^{(1)}(i)]_0$$

有

$$\begin{aligned} & \langle l^n \alpha S L J M_J | \hat{\mathbf{X}}^{(0)} | l^n \alpha' S' L' J' M_{J'} \rangle \\ &= \delta_{JJ'} \delta_{M_J M_{J'}} (-1)^{S'+L+J} \left[\frac{1}{6} l(l+1)(2l+1) \right]^{\frac{1}{2}} \\ & \times \left\{ \begin{matrix} S & S' & 1 \\ L' & L & J \end{matrix} \right\} \langle l^n \alpha S L || \hat{\mathbf{W}}^{(1)} || l^n \alpha' S' L' \rangle \quad (21.6-63) \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned} & \langle l^n \alpha S L || \hat{\mathbf{W}}^{(1)} || l^n \alpha' S' L' \rangle \\ &= 3n[(2S+1)(2S'+1)(2L+1)(2L'+1)]^{\frac{1}{2}} \\ & \times (-1)^{\frac{1}{2}+l+S+L} \\ & \times \sum_{\theta} \langle \theta || \theta \rangle \langle \bar{\theta} || \theta' \rangle (-1)^{\bar{S}+L} \\ & \times \left\{ \begin{matrix} S & 1 & S' \\ \frac{1}{2} & S & \frac{1}{2} \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} L & 1 & L' \\ l & \bar{L} & l \end{matrix} \right\} \quad (21.6-64) \end{aligned}$$

这类式子很容易推广到其它情况, 这里就不一一列举了。文献 [14] 系统地给出了 p^n, d^n, f^n 组态的单位张量算符的约化矩阵元。

作为应用的例子, 我们计算原子体系中电子间的相互作用能。设要计算静电作用能,

$$E(SL) = \langle \Psi_0(l^n S M_S L M_L) | \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} | \Psi_0(l^n S M_S L M_L) \rangle \quad (21.6-65)$$

因为 Ψ_0 是全反对称的, 故可写成

$$E(SL) = \frac{1}{2} n(n-1)$$

$$\times \left\langle \Psi_0(l^n SM_S LM_L) \left| \frac{1}{r_{n-1,n}} \right| \Psi_0(l^n SM_S LM_L) \right\rangle \quad (21.6-66)$$

把 $\Psi_0(l^n SM_S LM_L)$ 写成双电子亲缘展开式

$$\begin{aligned} & \Psi_0(l^n SM_S LM_L) \\ &= \sum_{\substack{S'L' \\ S''L''}} \langle l^{n-2} S' L', l^2 S'' L'' | l^n SL \rangle \\ & \times \tilde{\Psi}_0(l^{n-2} S' L', l^2 S'' L''; SL) \end{aligned} \quad (21.6-67)$$

代入上式,得

$$\begin{aligned} & E(SL) \\ &= \frac{1}{2} n(n-1) \sum_{\substack{S'L' \\ S''L''}} \sum_{\substack{S'L' \\ S''L''}} \langle l^{n-2} S' L', l^2 S'' L'' | l^n SL \rangle \\ & \times \langle l^{n-2} \bar{S}' \bar{L}', l^2 \bar{S}'' \bar{L}'' | l^n SL \rangle \\ & \times \langle \tilde{\Psi}_0(l^{n-2} S' L', l^2 S'' L''; SL) \left| \frac{1}{r_{n-1,n}} \right| \tilde{\Psi}_0(l^{n-2} \bar{S}' \bar{L}', l^2 \bar{S}'' \bar{L}''; SL) \rangle \\ &= \frac{1}{2} n(n-1) \sum_{\substack{S'L' \\ S''L''}} \langle l^{n-2} S' L', l^2 S'' L'' || l^n SL \rangle^2 \\ & \times \left\langle \Psi_0(l^2 S' L'') \left| \frac{1}{r_{n-1,n}} \right| \Psi_0(l^2 S'' L'') \right\rangle \end{aligned} \quad (21.6-68)$$

这样, n 个电子之间的相互作用能就表示为双电子状态的相互作用能的权重和了。利用(21.5-13)式展开 $1/r_{\mathbf{n}}$, 可得

$$\frac{1}{r_{\mathbf{n}}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{\mathbf{1}}^k}{r_{\mathbf{2}}^{k+1}} (\hat{\mathbf{C}}^{(k)}(1) \cdot \hat{\mathbf{C}}^{(k)}(2))$$

于是有

$$\begin{aligned} & E_1((nl)^2 S'' L'') \\ &= \left\langle \Psi_0((nl)^2 S'' L'') \left| \frac{1}{r} \right| \Psi_0((nl)^2 S' L') \right\rangle \\ &= \sum_k (-1)^{k''} \langle l || \hat{\mathbf{C}}^{(k)} || l \rangle^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times \left\{ \begin{matrix} l & l & L'' \\ l & l & k \end{matrix} \right\} \cdot F^k(nl, nl) \\
& = \sum_k (-1)^{L''} (2l+1)^2 \\
& \quad \times \left(\begin{matrix} l & k & l \\ 0 & 0 & 0 \end{matrix} \right)^2 \left\{ \begin{matrix} l & l & L'' \\ l & l & k \end{matrix} \right\} F^k(nl, nl)
\end{aligned} \tag{21.6-69}$$

式中

$$F^k(nl, nl) = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} R_{nl}^2(r_1) R_{nl}^2(r_2) r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2, \tag{21.6-70}$$

$R_{nl}(r)$ 为原子的径向波函数。这样，我们就求得了 l^n 组态中任意谱项的 Coulomb 作用能的分析表达式。比起第十一章逐个谱项计算的方法来自自然简便多了。实际上，对于 l^n 组态，用第十一章的初等方法计算是非常困难的。以上方法还便于推广到有两个以上亚层未充满的组态，在考虑组态相互作用时更显得有用。

参 考 文 献

- [1] M. Hamermesh, "Group Theory and its Application to Physical Problems", Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1962.
- [2] H. Boerner, "Representation of Groups", John Wiley & Sons, New York, 1963.
- [3] B. R. Judd, "Operator Techniques in Atomic Spectroscopy", McGraw-Hill, New York, 1963.
- [4] C. D. H. 奇泽姆著，汪汉卿、王银桂译，〈量子化学中的群论方法〉，科学出版社，1981。
- [5] B. G. 怀邦著，冯承天、金元望、张民生、栾德怀译，〈典型群及其在物理学上的应用〉，科学出版社，1982。
- [6] B. L. 锡尔弗著，曾成、杨频、王国雄等译，〈不可约张量法导论〉，山西人民出版社，1987。
- [7] R. Gilmore, "Lie Group, Lie Algebra and Some of Their Applications", Wiley, New York, 1974.
- [8] F. A. Matsen, *Adv. Quantum. Chem.*, 1, 59(1964), G. A. Gallup, *ibid.*, 7, 113 (1971).
- [9] M. Rotenberg, R. Bivens, N. Metropolis, J. K. Wooten, Jr., "The 3-j and 6-j Symbols", The Technology Press, MIT, Cambridge, Massachusetts, 1959.
- [10] T. Regge, *Nuovo Cimento*, 11, 116(1959).
- [11] 唐放庆等著，〈配位场理论方法〉，科学出版社，1979。

- [12] P. H. Butler, "Point Group Symmetry Applications, Methods and Tables". Plenum Press, New York, 1981.
- [13] P. J. Redmond, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A222**, 84(1954). B. R. Judd, "Second Quantization in Atomic Spectroscopy", Johns Hopkins, 1967.
- [14] G. W. Nielson, G. F. Koster, "Spectroscopic Coefficients for p^N , d^N and f^N Configurations", MIT Press, Cambridge, Massachusetts, 1963.

第二十二章 Lie 群和 Lie 代数

§ 22.1 连续群, Lie 群

1. 群流形和参数空间

连续群的严格讨论,需从拓扑空间和拓扑群的理论出发,这超出本书的范围了. 这里我们只能对与连续群有关的基本概念作尽可能严格的说明. 因为连续群的元素是连续的,不可数的,我们首先要有一个方法标记它的元素. 在有限群中,群元素是可数的,我们可以给每个元素一个序号,这相当于把群元素映射到实数轴上,使每个群元素对应于一定区间内的一个整数. 我们可以把这个办法推广到 n 维实数空间 R^n 的情况. 所谓实数空间 R^n ,就是由 n 个实数所组成的数组 $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ 的全体集合. R^n 的元素也可以称为点. R^n 中的两点 $\mathbf{x}(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 与 $\mathbf{y}(y_1, y_2, \dots, y_n)$ 若有关系

$$x_1 = y_1, \quad x_2 = y_2, \dots, x_n = y_n$$

则说它们相等,写成 $\mathbf{x} = \mathbf{y}$. R^n 内两点 \mathbf{x} 和 \mathbf{y} 间的距离 \overline{xy} 定义为

$$\overline{xy} = [(x_1 - y_1)^2 + (x_2 - y_2)^2 + \dots + (x_n - y_n)^2]^{\frac{1}{2}}$$

例如 R^3 就是三维空间中点的坐标集合,这是我们在解析几何中早已熟知的几何空间的代数表述方法.

如果一个群的元素能够由一种确定的方法映射到实数空间中去并满足一定条件,这个群的元素的集合就满足拓扑学中拓扑流形的定义,通常称为群流形 (group manifold). 下面我们将只讨论具有以上性质的群,群流形就指群元素的集合. 于是群流形中的一个点与 R^n 中的一个点有一一对应关系,可以用一组数来标记一个群元素. R^n 中的任意点 $\mathbf{x}(x_1, x_2, \dots, x_n)$ 是由 n 个变化的参数确定的,所以可以让任何一个群对应于实数空间 R^n 中一组参

数的值的集合——通常称为参数空间。例如，任何 g 阶有限群总可以看作是由一个参数确定的群，这个参数只取 g 个特定的值（最简单的取值自然是从 1 到 g 的整数，但显然这不是唯一的取法）。二维旋转群的参数空间可以是一维数空间中的实数轴，也可以是二维数空间中的一个圆周（参数是角度 ϕ ）。三维旋转群的参数空间可以取为三维空间中半径为 π 的一个球，从球心到球内任一点的矢径的方位角确定旋转轴的取向而矢径长度为旋转的角度。一般 n 维线性变换群是由 $2n^2$ 个实参数确定的群，其参数空间即为 $2n^2$ 维实数空间。由于群流形与其参数空间的密切联系，两个名词有时相互通用。

2. 连续群。Lie 群

一个元素可由 r 个实参数来确定和标志的群称为 r 参数群，对应于参数值 $\mathbf{a} = (a_1, a_2, \dots, a_r)$ 的元素 g 可记作 $g(\mathbf{a})$ 。笼统地说，所谓连续群就是元素可以连续变化的群。有了群的参数空间的概念以后，连续群的概念就可以更明确地表述了。若一个群的元素是由 r 个实参数在一定范围内的连续变化确定和标志的，就说它是一个 r 参数连续群。若参数的数目 r 是有限的，就说是一个有限连续群。当然，这 r 个参数应该是实质性的，也就是说，不可能用少于 r 个参数来区别群的不同元素。下面我们用 R_r^* 标志在 R^r 空间中对应于群 G 的参数的值域（即群 G 的参数空间）。群的乘法关系可通过定义在参数空间上的函数表达出来。设元素 $g(\mathbf{a}), g(\mathbf{b}), g(\mathbf{c}), \dots \in G$ ，其中 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 分别是它们对应的参数值，则由乘法关系 $g(\mathbf{a})g(\mathbf{b}) = g(\mathbf{c})$ 将给出函数关系 $\mathbf{c} = \phi(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ ，亦即 \mathbf{c} 的取值由 \mathbf{a}, \mathbf{b} 唯一确定。我们知道群的乘法关系确定它的本质特征，所以函数 ϕ 将完全表征有关的群。 r 参数连续群的连续性通过参数空间中两点的距离来定义。从群流形到参数空间的映射满足条件：当 $g(\mathbf{a})$ 和 $g(\mathbf{b})$ 足够接近时，

$\left[\sum_{i=1}^r (a_i - b_i)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$ 足够小，群的连续性就要求：若 $g(\mathbf{a})g(\mathbf{b}) =$

$g(\mathbf{c})$, $g(\mathbf{a}')g(\mathbf{b}') = g(\mathbf{c}')$, 其中 $\mathbf{a}' = \mathbf{a} + \delta\mathbf{a}$, $\mathbf{b}' = \mathbf{b} + \delta\mathbf{b}$, $\mathbf{c}' = \mathbf{c} + \delta\mathbf{c}$, 则当 $\delta\mathbf{a}$, $\delta\mathbf{b}$ 同时趋于零时, $\delta\mathbf{c}$ 亦趋于零, $g(\mathbf{c}) \rightarrow g(\mathbf{c}')$. 这相当于要求 ϕ 是某种连续函数.

我们可以把元素集合 $\{g(\mathbf{a})\}$ 形成群 G 的条件表述如下:

(1) 封闭性: 若 $g(\mathbf{a})$, $g(\mathbf{b})$ 属于群 G , 则可找到参数值 $\mathbf{c} \in R_G^*$, 使得 $g(\mathbf{c}) = g(\mathbf{a})g(\mathbf{b})$, $g(\mathbf{c})$ 也是群 G 中的一个元素; 参数 \mathbf{c} 是 \mathbf{a} , \mathbf{b} 的实函数

$$\mathbf{c} = \phi(\mathbf{a}; \mathbf{b})$$

或写成

$$c_k = \phi_k(a_1, \dots, a_r; b_1, \dots, b_r) \quad (k = 1, \dots, r)$$

(2) 有单位元素: 即有参数值 $\mathbf{a}_0 \in R_G^*$, 使得对于任意的 $\mathbf{a} \in R_G^*$, 有

$$g(\mathbf{a}_0)g(\mathbf{a}) = g(\mathbf{a})g(\mathbf{a}_0) = g(\mathbf{a})$$

和

$$\phi(\mathbf{a}_0; \mathbf{a}) = \mathbf{a} = \phi(\mathbf{a}; \mathbf{a}_0),$$

为了简单起见, 我们可以选取 $\mathbf{a}_0 = \mathbf{0}$.

(3) 有逆元素: 对于任意的 $\mathbf{a} \in R_G^*$, 可以找到 $\bar{\mathbf{a}} \in R_G^*$, 使得

$$g(\bar{\mathbf{a}})g(\mathbf{a}) = g(\mathbf{a})g(\bar{\mathbf{a}}) = g(\mathbf{0})$$

以及

$$\phi(\mathbf{a}, \bar{\mathbf{a}}) = \mathbf{0} = \phi(\bar{\mathbf{a}}, \mathbf{a})$$

通常记 $g(\bar{\mathbf{a}}) = [g(\mathbf{a})]^{-1}$.

(4) 结合律. 与 $g(\mathbf{a})[g(\mathbf{b})g(\mathbf{c})] = [g(\mathbf{a})g(\mathbf{b})]g(\mathbf{c})$ 相对应, 有

$$\phi[\mathbf{a}; \phi(\mathbf{b}; \mathbf{c})] = \phi[\phi(\mathbf{a}; \mathbf{b}); \mathbf{c}]$$

这些条件给函数 ϕ 的形式加上颇为严格的限制. 以上条件当然对离散群和连续群都成立. 若再加上条件: $\phi(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ 是 (\mathbf{a}, \mathbf{b}) 的解析函数, 亦即 $\phi(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ 对它的所有参数是连续可微的, 并且 $\bar{\mathbf{a}}$ 是 \mathbf{a} 的解析函数, 则说群 G 是一个 r 参数 Lie 群. 附带说一句, 这是最早给 Lie 群下的定义, 后来的研究表明, 不必要求 $\phi(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ 是连续可微的, 只要它具有连续性就够了. Lie 群的理论是挪

威数学家 Marius Sophus Lie 在研究微分方程的求解时首先提出来的。

3. 变换 Lie 群

r 参数变换 Lie 群是由以下变换构成的群

$$x'_i = f_i(x_1, \dots, x_n; a_1, \dots, a_r) \quad (i = 1, \dots, n)$$

或简写为

$$\mathbf{x}' = \mathbf{f}(\mathbf{x}; \mathbf{a}) \quad (22.1-1)$$

这里 \mathbf{f} 是实参数 $\mathbf{a} \equiv (a_1, \dots, a_r)$ 的解析函数。当然 r 个参数 a_i 应该是实质性的。注意，这里有两个空间：一个是几何空间 Γ ， $\mathbf{x} \equiv (x_1, \dots, x_n)$ 是其中的一个点，它是变换的对象；另一个是群的参数空间， $\mathbf{a} \equiv (a_1, \dots, a_r)$ 是其中的一个点，它确定所进行的变换。

为了使上述变换的集合构成 Lie 群，除了定义在参数空间 T 中的函数 ϕ 必须满足 Lie 群的条件以外，函数 \mathbf{f} 必须满足以下条件：

(1) 封闭性。设有

$$x'_i = f_i(x_1, \dots, x_n; a_1, \dots, a_r)$$

$$x'_i = f_i(x'_1, \dots, x'_n; b_1, \dots, b_r) \quad (i = 1, \dots, n)$$

则有

$$x''_i = f_i(x_1, \dots, x_n; c_1, \dots, c_r)$$

$$c_k = \phi_k(a_1, \dots, a_r; b_1, \dots, b_r) \quad (k = 1, \dots, r)$$

\mathbf{x}' 存在于空间 Γ 中， $\mathbf{c} \equiv \{c_k\}$ 存在于参数空间 T 中。

(2) 有恒等变换。即存在 $\mathbf{a}_0 \in T$ ，使得

$$\mathbf{x} = \mathbf{f}(\mathbf{x}; \mathbf{a}_0)$$

可取 $\mathbf{a}_0 = \mathbf{0}$ 。

(3) 有逆变换。设 $\mathbf{x}' = \mathbf{f}(\mathbf{x}; \mathbf{a})$ ；则存在 $\bar{\mathbf{a}} \in T$ ，使得

$$\mathbf{x}' = \mathbf{f}(\mathbf{x}'; \bar{\mathbf{a}}) = \mathbf{f}[\mathbf{f}(\mathbf{x}; \mathbf{a}); \bar{\mathbf{a}}] = \mathbf{f}[\mathbf{f}(\mathbf{x}; \bar{\mathbf{a}}); \mathbf{a}] = \mathbf{x}$$

亦即 \mathbf{x} 可以用 \mathbf{x}' 来表达，条件就是相应的 Jacobi 行列式不等于零

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial f_1}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_1}{\partial x_n} \\ \vdots & & \vdots \\ \frac{\partial f_n}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial f_n}{\partial x_n} \end{vmatrix} \neq 0$$

(4) 结合律. 对于(22.1-1)式表示的变换, 应有

$$x_i'' = f_i(\mathbf{x}'; \mathbf{b}) = f_i[\mathbf{f}(\mathbf{x}; \mathbf{a}); \mathbf{b}] = f_i[\mathbf{x}; \phi(\mathbf{a}; \mathbf{b})]$$

即

$$\mathbf{f}[\mathbf{f}(\mathbf{x}; \mathbf{a}); \mathbf{b}] = \mathbf{f}[\mathbf{x}; \phi(\mathbf{a}; \mathbf{b})]$$

所以函数 \mathbf{f} 的形式受到一定的限制.

应该指出, 每个 Lie 群都可以看成一个变换 Lie 群, 只要把被变换的几何空间取为群的参数空间本身; 这时 $\Gamma \equiv T$, $\mathbf{f} \equiv \phi$. 所以, Lie 群可看作是变换 Lie 群的抽象. 但是从物理应用的角度, 一般情况下, $\Gamma \neq T$.

下面举几个变换 Lie 群的例子.

(1) $SO(2)$. 二维旋转群是单参数变换 Lie 群; 对应于(22.1-1)式的变换是

$$\begin{aligned} x' &= x \cos \theta - y \sin \theta \\ y' &= x \sin \theta + y \cos \theta \end{aligned}$$

这里, 几何空间是二维的, (x, y) 是其中点的坐标. 群流形的参数空间是一维的, 参数为 θ . 显然, 它满足变换 Lie 群的条件:

封闭性: $\theta_3 = \phi(\theta_1, \theta_2) = \theta_1 + \theta_2$

单位元素: $\theta_0 = 0$

逆元素: $\bar{\theta} = -\theta$

结合律: $\theta_1 + (\theta_2 + \theta_3) = (\theta_1 + \theta_2) + \theta_3$

(2) 由变换 $x' = ax + b$ ($a \neq 0$) 构成的群.

封闭性: 元素 (a_1, b_1) 和 (a_2, b_2) 的乘积的参数为 $a_3 = a_2 a_1$, $b_3 = b_2 + a_2 b_1$. 因为

$$\begin{aligned} x'' &= a_3 x + b_3 = a_2 x' + b_2 = a_2 (a_1 x + b_1) + b_2 \\ &= a_2 a_1 x + a_2 b_1 + b_2 \end{aligned}$$

单位元素: $a = 1, b = 0$

逆元素: $\bar{a} = \frac{1}{a}, \bar{b} = -\frac{b}{a}$

因为
$$x = \frac{1}{a}x - \frac{b}{a}$$

结合律:

$$\begin{aligned}(a_3 a_2)x' + (a_3 b_2 + b_3) &= a_3[(a_2 a_1 x + a_2 b_1 + b_2)] + b_3 \\ &= a_3 a_2 a_1 x + (a_3 a_2 b_1 + a_3 b_2 + b_3)\end{aligned}$$

(3) 三维旋转群 $SO(3)$ 是三参数变换 Lie 群, 因为确定三维空间中旋转轴通过一固定点的旋转需要三个参数, 例如 Euler 角. 容易证明三维旋转群满足变换 Lie 群的条件.

(4) 三维 Euclid 群, 又称刚性运动群, 是三维空间中转动和平动运动的组合, 其变换关系式为

$$x_i = \sum_{j=1}^3 a_{ij} x_j + b_i \quad (i = 1, 2, 3)$$

要求保持任意两点之间的距离 $\sum_{i=1}^3 (x_i(1) - x_i(2))^2$ 不变. 这个群有六个实质性参数: 转动三个, 平动三个.

由有限个有界参数确定的 Lie 群称为紧(致) Lie 群, 否则称为非紧 Lie 群. 在上面的例子中, $SO(2)$ 和 $SO(3)$ 是紧 Lie 群, 而三维 Euclid 群是非紧 Lie 群. 对紧 Lie 群的研究比较容易, 对它的研究比对非紧 Lie 群的研究要深入得多. 紧 Lie 群的一个重要性质是定义在它上面的连续函数是有界的.

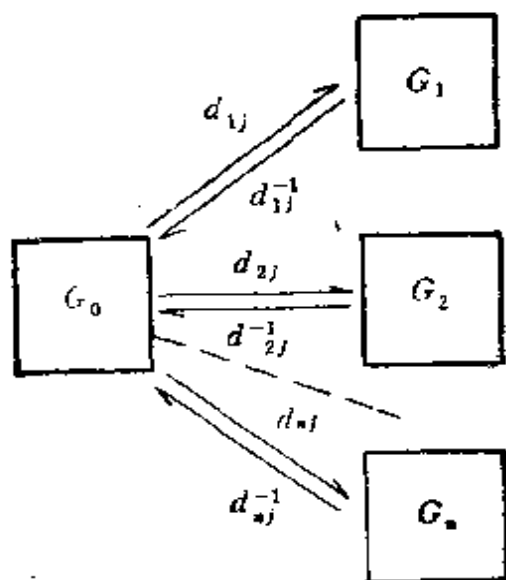
可以将有限群理论中的同态、同构、共轭元素类, 陪集、子群、不变子群、商群等概念推广到连续群. 这种推广是比较直接的, 这里就不详述了.

4. 连通性. 混合连续群

Lie 群的群流形是连通的, 群流形的任意两点可以通过一根弧连接起来, 弧的每一点都在群流形内. 这相当于说, 可以通过群参

数的连续变化产生一条弧,从一个群元素到达任意一个群元素.例如, $SO(3)$ 群显然是连通的,因为它的参数空间是一个半径为 π 的球.

但有些连续群不是完全连通的,它的群流形分开成互不连通的几部分,虽然各部分本身是连通的.例如,全正交群就是这样.它的一个正规子群 $SO(3)$ 是连通的,由旋转与反演结合产生的陪集也是连通的,但这两部分却不连通,因为不可能从行列式为 $+1$ 的正交矩阵通过参数的连续变化过渡到行列式为 -1 的正交矩阵.全正交群分成互不相交的两叶,这种群称为混合连续群.可以证明,混合连续群 G 中与单位元素连通的那一叶 G_0 构成一个 Lie 群,并且是混合连续群 G 的正规子群,其它各叶是对于 G_0 的陪集.这些陪集的集合(包括 G_0) 构成一个离散的和有限的商群 D .因此,对于混合连续群的研究可以通过分别对 G_0 和 D 的研究来完成. G_0 和 D 的结构清楚了,整个连续群 G 的结构就清楚了,因为将一个陪集中任一个元素乘子群 G_0 就得到那个陪集,陪集的个数等于商群 D 的阶.设 $D = \{G_0, G_1, \dots, G_n\}$, $G = G_0 \oplus \dots \oplus G_n$, $d_{ij} \in G_i$, 则群 G 的结构可图示如下:



5. 多度连通性与泛覆盖群

若一个 Lie 群,通过它的参数空间任一点的任意闭曲线都能

够通过连续变形相互重合,就说它的群流形是单连通的.若通过任意一点的闭曲线可以分为 m 组,每组内的任意曲线可以通过连续变形相互重合(这样一组曲线的集合构成一个同伦类),就说它的群流形是 m 度连通的.例如,圆是单连通的,因为通过圆上的任意一点的任何闭曲线都可以通过连续变形相互重合,因而属于一个同伦类.圆环则是无限度连通的,因为不围绕圆环中央孔洞的闭曲线可以连续变形缩成一点,围绕中央孔洞的闭曲线显然无法通过连续变形成为一点.而且,围绕中央孔洞次数不同的闭曲线不可能通过连续变形相互重合,因而有无限多个同伦类. $SO(2)$ 的参数空间是一个圆周,所以它的群流形是无限度连通的.可以证明,对于任意的多度连通群 G ,一定存在一个单连通群 \tilde{G} , G 是 \tilde{G} 的一个同态映象;在 \tilde{G} 中包含一个离散的正规子群 N , G 与商群 $\frac{\tilde{G}}{N}$ 同构. \tilde{G} 称为 G 的泛覆盖群,当 N 不只包含单位元素时, G 一定是多度连通的.下面以 $SO(3)$ 和 $SU(2)$ 为例,作较详细的讨论.

$SO(3)$ 是三参数 Lie 群,参数的选择有一定任意性,例如,可以选择转轴的方向余弦和旋转的角度.我们可以把 $SO(3)$ 的参数空间取为三维空间中半径为 π 的一个球,球内的任意一点决定一个旋转,由到该点的径矢的方向决定转轴的方向,而径矢的长度决定旋转的角度.但是球的直径与球面相交的反方向两点表示同一个旋转,因为 $\hat{R}(\mathbf{k}, \pi) = \hat{R}(-\mathbf{k}, \pi)$ (\mathbf{k} 表示沿径矢方向的单位矢量).同理, $\hat{R}(\mathbf{k}, \pi + \alpha) = \hat{R}(-\mathbf{k}, \pi - \alpha)$,或 $\hat{R}(\mathbf{k}, \alpha) = \hat{R}(-\mathbf{k}, 2\pi - \alpha)$.显然,我们可以取 $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$ 作为参数表征一个旋转,这里 $\alpha_i = \alpha k_i, i = x, y, z$.

现在考虑群流形的连通性,如图 22.1-1 所示,考虑从 $o \rightarrow a$ 的路径.到达 a 点的路径有很多条,例如:(a)直接从原点到达 a ,路径 oa 没有点在球面上.(b)路径有一点在球面上,反弹到反方向的另一点,再在球内到达 a (路径为 $oAA'a$).(c)重复(b)的过程两次,路径为 $oAA'B B'a$.可以看出,到达球面两次并反弹

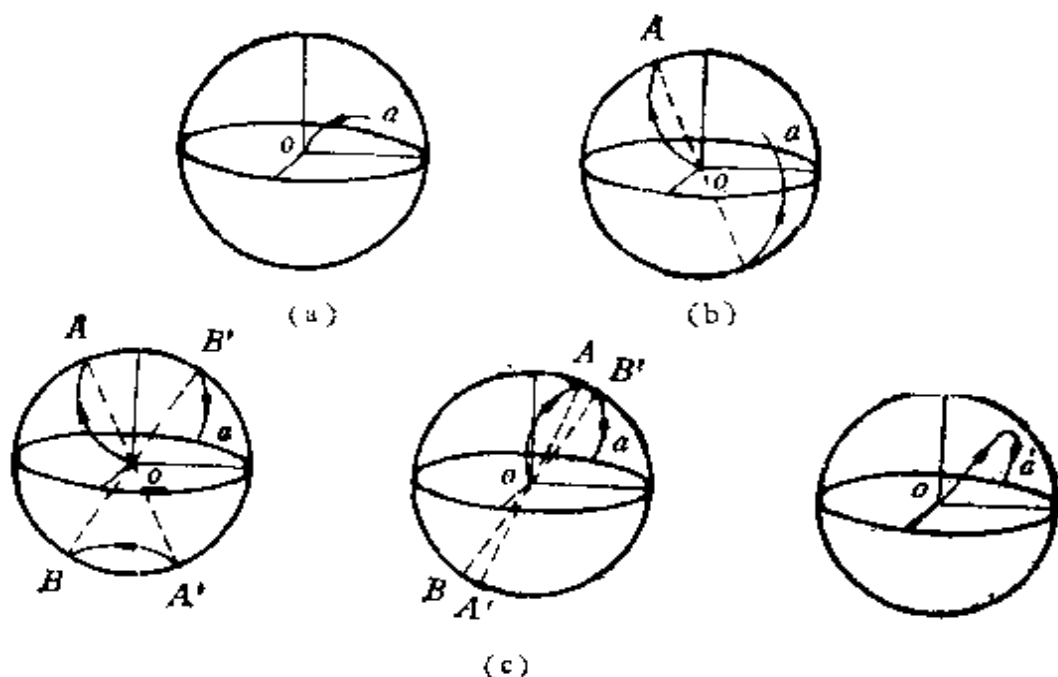


图 22.1-1 $SO(3)$ 群流形的连通性

的路径可以连续变形到直接路径 oa , 因为直径两端与球面相交的两点表示同一个旋转, 如果我们把球面上的一点移向另一点, 则与之相对的一点也一定作相应的移动, 即当 $A \rightarrow B'$ 时, $B \rightarrow A'$. 当 A 和 B' 融合为一点时, B 和 A' 也合并为一点, 弧 $\widehat{AB'}$ 即消失, 从而可以连续变形到 oa . 由此可知, 凡是偶数次反弹的路径都可以连续变形到直接路径. 反之, 一次反弹的路径不可能连续变形到直接路径, 因直径两端的两点永远无法重合. 但所有奇数次反弹的路径都可以连续变形到一次反弹路径, 因为反弹两次的路径可以连续收缩掉. 这样, $SO(3)$ 群流形中的路径可以分为两个同伦类, $SO(3)$ 群是二度连通的.

$SU(2)$ 群是二维矩阵群的子群, 可视为两个复变量 (u, v) 的变换群

$$u' = au + bv$$

$$v' = cu + dv$$

要求变换保持 $|u|^2 + |v|^2$ 不变. 由这个条件可求得 $c = -b^*$, $d = a^*$, 即变换为

$$u' = au + bv$$

$$v' = -b^*u + a^*v$$

附有条件 $aa^* + bb^* = 1$ 。由于 a, b 是复数, 由四个实数确定, 所以 $SU(2)$ 的矩阵是由三个实质性参数确定的, $SU(2)$ 是三参数 Lie 群。若令

$$\begin{aligned} a &= \cos \frac{1}{2} \alpha - ik_z \sin \frac{1}{2} \alpha \\ b &= -(k_y + ik_x) \sin \frac{1}{2} \alpha \quad (0 \leq \alpha < 2\pi) \end{aligned} \quad (22.1-2)$$

这里 k_x, k_y, k_z 是三维空间中一个单位矢量的三个分量, 满足条件 $k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = 1$, 则 $SU(2)$ 群的定义矩阵就成为

$$\begin{bmatrix} \cos \frac{1}{2} \alpha - ik_z \sin \frac{1}{2} \alpha & -(k_y + ik_x) \sin \frac{1}{2} \alpha \\ (k_y - ik_x) \sin \frac{1}{2} \alpha & \cos \frac{1}{2} \alpha + ik_z \sin \frac{1}{2} \alpha \end{bmatrix} \quad (22.1-3)$$

将矩阵用这些参数表达, 便于讨论 $SU(2)$ 和 $SO(3)$ 的联系。有时把 $\cos \frac{1}{2} \alpha, k_x \sin \frac{1}{2} \alpha, k_y \sin \frac{1}{2} \alpha, k_z \sin \frac{1}{2} \alpha$ 称为旋转 $\hat{R}(\mathbf{k}, \alpha)$ 的 Cayley-Klein 参数。我们可以进一步定义

$$\alpha_x = \alpha k_x, \quad \alpha_y = \alpha k_y, \quad \alpha_z = \alpha k_z. \quad (22.1-4)$$

这样, $SU(2)$ 的矩阵就由三个实参数 $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$ 决定, 它们满足条件 $(\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2) \leq 4\pi^2$, 亦即参数空间是一个半径为 2π 的球, 所以 $SU(2)$ 是紧 Lie 群。

现在来看 $SU(2)$ 群流形的连通性。由(22.1-3)式可知, 对于任意的 \mathbf{k} , 当 $\alpha = 2\pi$ 时, 都得到负的单位矩阵 -1 。所以参数空间球面上所有的点都对应于同一个元素(负单位元素)。群流形显然是连通的, 参数空间中的任意两点都可以用一根完全在球内的弧(实际上可以简单地取为直线)连接起来。任何不与球面相切的弧都可以通过连续变形相互重合。与 $SO(3)$ 不同的是, 即使弧与球面相切, 仍然可以连续变形到端点相同的任意一根弧。这是因为 $SU(2)$ 的参数空间中球面上所有点对应于同一元素, 不像 $SO(3)$ 群那样, 只有与一条直径相交的球面上相对着的两点才对应同一

元素。因此, $SU(2)$ 的群流形是单连通的。

从群流形看 $SU(2)$ 与 $SO(3)$ 有密切的联系, 因为它们的参数空间都是一个球, 只是球的半径不同。但对于 $SU(2)$, (\mathbf{k}, α) 和 $(\mathbf{k}, \alpha + 2\pi)$ 表示不同的群元素, 而对于 $SO(3)$, 它们表示同一元素。所以 $SU(2)$ 和 $SO(3)$ 是同态关系, 两个 $SU(2)$ 元素对应于一个 $SO(3)$ 元素。 $SU(2)$ 是单连通的, 所以它是 $SO(3)$ 的泛覆盖群。 $SU(2)$ 有一个离散的不变子群 $N = \{I, -I\}$, $SO(3)$ 与商群 $\frac{SU(2)}{N}$ 同构。在上册中引入的旋转群的双值群显然与 $SU(2)$ 群同构。

§ 22.2 无穷小群生成元和有限群元的生成

1. 无穷小 Lie 群生成元

上章用不可约张量方法处理线性变换群时并未显示地涉及群流形的连续性, 现在要显示地考虑这点。M. S. Lie 最早处理 Lie 群的办法是不去考虑整个群, 而是研究在恒等变换附近的由无穷小变换构成的群; 有限变换通过无限多个无穷小变换积累而成。由单位元素及其邻域的群元素构成的群称为局部 Lie 群或无穷小 Lie 群。

设群元素 $A(\alpha)$ 足够接近单位元素 $A(0)$, 于是可作 Taylor 展开:

$$\begin{aligned} A(\alpha) &= A(0) + \sum_{k=1}^r \alpha_k \left(\frac{\partial A}{\partial \alpha_k} \right)_{\alpha=0} \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^r \sum_{l=1}^r \alpha_k \alpha_l \left(\frac{\partial A}{\partial \alpha_k} \right)_{\alpha=0} \left(\frac{\partial A}{\partial \alpha_l} \right)_{\alpha=0} + O(\alpha^3) \\ &= A(0) + \sum_{k=1}^r \alpha_k X_k + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^r \sum_{l=1}^r \alpha_k \alpha_l X_k X_l + O(\alpha^3) \end{aligned} \quad (22.2-1)$$

式中 $X_k = \left(\frac{\partial A}{\partial \alpha_k} \right)_{\alpha=0}$ 叫做无穷小群生成元。显然, 若 r 个参数是

独立的,则相应的 r 个 X_k 是线性无关的. 若逆元素 $A(\alpha)^{-1}$ 也在 $A(0)$ 的邻域,则有

$$A(\alpha)^{-1} = A(0) - \sum_{k=1}^r \alpha_k X_k + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^r \sum_{l=1}^r \alpha_k \alpha_l X_k X_l + O(\alpha^3)$$

考虑群元素的对易关系. 若 $A(\alpha)$ 和 $A(\beta)$ 可对易,则有

$$A(\beta)^{-1} A(\alpha) A(\beta) = A(\alpha)$$

若不可易,则上式右边将不是 $A(\alpha)$. 设为 $A(\alpha)A(\gamma)$, 则

$$A(\gamma) = A(\alpha)^{-1} A(\beta)^{-1} A(\alpha) A(\beta)$$

$A(\gamma) \approx A(0)$ 表示出 $A(\alpha)$ 和 $A(\beta)$ 的不可易性. 把 Taylor 展开式代入,保留到二级项,得

$$\begin{aligned} A(\gamma) &= A(\alpha)^{-1} A(\beta)^{-1} A(\alpha) A(\beta) \\ &= A(0) + \sum_{k=1}^r \sum_{l=1}^r \alpha_k \beta_l [X_k, X_l] \end{aligned} \quad (22.2-2)$$

式中 $[X_k, X_l] = (X_k X_l - X_l X_k)$ 是群的无穷小生成元的对易子. 另一方面, $A(\gamma)$ 也一定在 $A(0)$ 的邻域,亦可作 Taylor 展开

$$A(\gamma) = A(0) + \sum_{m=1}^r \gamma_m X_m + \cdots \quad (22.2-3)$$

令 $\gamma_m = \sum_k \sum_l c_{kl}^m \alpha_k \beta_l$, 并比较(22.2-2)和(22.2-3)式,得

$$[X_k, X_l] = \sum_{m=1}^r c_{kl}^m X_m \quad (k, l = 1, \cdots, r) \quad (22.2-4)$$

c_{kl}^m 称为无穷小 Lie 群的结构常数,是由群在单位元素附近的性质决定的. 结构常数一定是实数,因为定义群的乘法关系的函数 $c = \phi(a; b)$ 是实函数. (22.2-4) 式表明,无穷小群生成元对于对易运算是封闭的. 容易看出无穷小 Lie 群的结构常数具有以下重要性质:

(1) 对于交换下标是反对称的

$$c_{kl}^m = -c_{lk}^m \quad (22.2-5)$$

(2) 无穷小群生成元满足 Jacobi 恒等式

$$[[X_k, X_l], X_m] + [[X_l, X_m], X_k] + [[X_m, X_k], X_l] = 0 \quad (22.2-6)$$

将(22.2-4)式代入上式,可知结构常数满足下式:

$$\sum_n [c_{kl}^n c_{nm}^p + c_{lm}^n c_{nk}^p + c_{mk}^n c_{nl}^p] = 0 \quad (22.2-7)$$

下面举几个无穷小群生成元的例子.

例1 二维旋转群 $SO(2)$. 这个单参数 Lie 群可具体表达为由矩阵

$$\mathbf{A}(\theta) = \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \quad (0 \leq \theta < 2\pi) \quad (22.2-8)$$

的集合构成的矩阵群. 令 $\theta = 0$ 就得到单位元素. 它的无穷小群生成元是

$$\mathbf{X}_\theta = \left. \frac{d\mathbf{A}(\theta)}{d\theta} \right|_{\theta=0} = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (22.2-9)$$

例2 三维旋转群 $SO(3)$. 这是三参数紧 Lie 群. 当三个参数用 Euler 角表示时,其表示矩阵已在上册 393 页给出. 不过,在这里用 Euler 角作参数不合适,因为它的取值范围是 $-\pi \leq \alpha < \pi$, $0 \leq \beta \leq \pi$, $-\pi \leq \gamma < \pi$. 当 $\beta = 0$ 时,只能确定到 $\alpha + \gamma$, 当 $\beta = \pi$ 时,只能确定到 $\alpha - \gamma$, 因此这里是参数空间的奇点,一个转动不能由唯一的一组参数确定. 较为合适的另一种参数化方案是把任何旋转看成三个下述旋转的乘积: 先绕 x 轴转 α_1 , 再绕 y 轴转 α_2 , 再绕 z 轴转 α_3 , $-\pi \leq \alpha_1 < \pi$, $-\pi \leq \alpha_2 < \pi$, $-\frac{\pi}{2} \leq \alpha_3 \leq \frac{\pi}{2}$. 这种参数化方法也有奇点,在 $\alpha_3 = \pm \frac{\pi}{2}$ 处. 但它不在单位元素附近,故不影响对无穷小 Lie 群的讨论. 采用这种参数化方案,转动矩阵为

$$A(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) = \begin{bmatrix} \cos \alpha_2 \cos \alpha_3 & \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \cos \alpha_3 & \cos \alpha_1 \sin \alpha_2 \cos \alpha_3 \\ & -\cos \alpha_1 \sin \alpha_2 & +\sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \\ \cos \alpha_2 \sin \alpha_3 & \sin \alpha_1 \sin \alpha_2 \sin \alpha_3 & \cos \alpha_1 \sin \alpha_2 \sin \alpha_3 \\ & +\cos \alpha_1 \cos \alpha_2 & -\sin \alpha_1 \cos \alpha_2 \\ -\sin \alpha_2 & \sin \alpha_1 \cos \alpha_2 & \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 \end{bmatrix} \quad (22.2-10)$$

于是无穷小群生成元为

$$\begin{aligned} X_{\alpha_1} &= \left. \frac{\partial A(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)}{\partial \alpha_1} \right|_{\alpha=0} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \\ X_{\alpha_2} &= \left. \frac{\partial A(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)}{\partial \alpha_2} \right|_{\alpha=0} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \\ X_{\alpha_3} &= \left. \frac{\partial A(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)}{\partial \alpha_3} \right|_{\alpha=0} = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (22.2-11)$$

容易验证,它们满足熟知的对易关系

$$[X_{\alpha_i}, X_{\alpha_j}] = \epsilon_{ijk} X_{\alpha_k} \quad (22.2-12)$$

其中 ϵ_{ijk} 当 i, j, k 按自然顺序循环取值时为 $+1$, 否则为 -1 .

例3 $SU(2)$ 群. 按定义要求, $SU(2)$ 群的矩阵可以写成以下形式

$$A(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) = \begin{bmatrix} (\cos \alpha_1 \cos \alpha_2 & -\cos \alpha_1 \sin \alpha_2 \\ -i \sin \alpha_1 \sin \alpha_2) e^{-i\alpha_3} & -i \sin \alpha_1 \cos \alpha_2 \\ \cos \alpha_1 \sin \alpha_2 & (\cos \alpha_1 \cos \alpha_2 \\ -i \sin \alpha_1 \cos \alpha_2 & +i \sin \alpha_1 \sin \alpha_2) e^{i\alpha_3} \end{bmatrix}$$

其中 $-\pi \leq \alpha_1 < \pi, -\pi \leq \alpha_2 < \pi, 0 \leq \alpha_3 \leq \pi$. 于是其无穷小群生成元为

$$X_1 = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad X_2 = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad X_3 = \begin{bmatrix} -i & 0 \\ 0 & i \end{bmatrix} \quad (22.2-13)$$

它正好是 $-2i$ 与 pauli 自旋矩阵的乘积, 其对易关系为

$$[X'_i, X'_j] = 2\epsilon_{ijk} X'_k \quad (22.2-14)$$

若把无穷小群生成元定义为 $X_i = X'_i/2$ (这相当于改变参数化方案, 令 $\alpha_i \rightarrow \alpha_i/2$), $i = 1, 2, 3$, 则与由(22.1-3)式得出的相同, 其对易关系与 $SO(3)$ 群的相同。

2. 有限群元的生成

对于 r 参数 Lie 群, 在 $\alpha = 0$ 附近, 有

$$A(\alpha) = A(0) + \sum_{i=1}^r \alpha_i X_i + O(\alpha^2) \quad (22.2-15)$$

一般的有限群元素可由无穷小群生成元的无限积累来生成。先考虑单参数 Lie 群, 以 $SO(2)$ 为例, 令 $\alpha = \delta\theta$, 则

$$A(\delta\theta) \cong \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} + \delta\theta \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} = I + \delta\theta X_\theta$$

设令 $\delta\theta = \theta/N$, θ 为有限值, 当 $N \rightarrow \infty$ 时, $\delta\theta \rightarrow 0$ 。则

$$A(\delta\theta) \cong I + \frac{\theta}{N} X_\theta$$

使用 $A(\delta\theta)N$ 次, 就可以得到参数为有限角 θ 的群元素 $A(\theta)$, 即

$$A(\theta) \cong \left(I + \frac{\theta}{N} X_\theta \right)^N$$

当 $N \rightarrow \infty$ 时, 得到精确的结果

$$A(\theta) = \exp(\theta X_\theta)$$

若按矩阵运算规则, 形式地展开这一指数函数,

$$\exp(\theta X_\theta) = I + X_\theta \theta + \frac{1}{2!} X_\theta^2 \theta^2 + \frac{1}{3!} X_\theta^3 \theta^3 + \dots$$

并注意正弦和余弦级数的展开式, 可得

$$\begin{aligned} A(\theta) &= \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \cos \theta + \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \sin \theta \\ &= \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} \end{aligned}$$

这正是(22.2-8)式.

对于 r 参数紧 Lie 群, 作类似的处理, 可得

$$A(\alpha) = \exp[\sum \alpha_k \mathbf{X}_k] \quad (22.2-16)$$

式中 $\alpha \equiv (\alpha_1, \dots, \alpha_r)$. 这是对(22.2-15)式积分的结果. 例如, 对于 $SO(3)$ 群, 我们有

$$A(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) = \exp(\alpha_1 \mathbf{X}_1 + \alpha_2 \mathbf{X}_2 + \alpha_3 \mathbf{X}_3)$$

采用 § 22.1-5 中定义的三个参数 $\alpha_x, \alpha_y, \alpha_z$ 以及相应的无穷小群生成元[与(22.2-11)式给出的相同], 容易验证

$$\left(\sum_{i=1}^3 \alpha_i \mathbf{X}_i\right)^3 = -\alpha^2 \left(\sum_i \alpha_i \mathbf{X}_i\right)$$

式中 $\alpha^2 = \alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2$. 于是有限旋转矩阵可求得

$$\begin{aligned} \exp\left[\sum_i \alpha_i \mathbf{X}_i\right] &= 1 + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(\sum_{i=1}^3 \alpha_i \mathbf{X}_i\right)^{2n+1}}{(2n+1)!} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(\sum_{i=1}^3 \alpha_i \mathbf{X}_i\right)^{2n+2}}{(2n+2)!} \\ &= 1 + \left(\sum_i k_i \mathbf{X}_i\right) \sin \alpha + \left(\sum_i k_i \mathbf{X}_i\right)^2 (1 - \cos \alpha) \\ &= \begin{bmatrix} \cos \alpha & -k_z \sin \alpha & k_y \sin \alpha \\ +k_x^2(1 - \cos \alpha) & +k_x k_y(1 - \cos \alpha) & +k_x k_z(1 - \cos \alpha) \\ k_x \sin \alpha & \cos \alpha & -k_x \sin \alpha \\ +k_x k_y(1 - \cos \alpha) & +k_y^2(1 - \cos \alpha) & +k_y k_z(1 - \cos \alpha) \\ -k_y \sin \alpha & k_x \sin \alpha & \cos \alpha \\ +k_x k_z(1 - \cos \alpha) & +k_y k_z(1 - \cos \alpha) & +k_z^2(1 - \cos \alpha) \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (22.2-17)$$

这是任意矢量绕方向余弦为 k_x, k_y, k_z 的轴旋转角 α 时的变换矩阵, 即

$$\hat{\mathbf{R}}(\mathbf{k}, \alpha) \mathbf{r} = \cos \alpha \mathbf{r} + (1 - \cos \alpha)(\mathbf{r} \cdot \mathbf{k}) \mathbf{k} + \sin \alpha (\mathbf{k} \times \mathbf{r}) \quad (22.2-18)$$

这可以论证如下: 设把任意矢量沿 \mathbf{k} 方向分解为平行和垂直的两部分

$$\mathbf{r} = \mathbf{r}_{\parallel} + \mathbf{r}_{\perp}$$

则

$$\mathbf{r}_{\parallel} = \mathbf{k}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$$

$$\mathbf{r}_{\perp} = \mathbf{r} - \mathbf{k}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = \mathbf{k} \times (\mathbf{r} \times \mathbf{k})$$

设在旋转之后的矢量以 \mathbf{r}' 标志, 则

$$\hat{\mathbf{R}}\mathbf{r} = \mathbf{r}' = \mathbf{r}'_{\parallel} + \mathbf{r}'_{\perp}$$

但

$$\mathbf{r}'_{\parallel} = \mathbf{r}_{\parallel}$$

$$\mathbf{r}'_{\perp} = \mathbf{r}_{\perp} \cos \alpha + (\mathbf{k} \times \mathbf{r}) \sin \alpha$$

故

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{R}}\mathbf{r} &= \mathbf{k}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) + [\mathbf{r} - \mathbf{k}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})] \cos \alpha + (\mathbf{k} \times \mathbf{r}) \sin \alpha \\ &= [\cos \alpha + \mathbf{k}\mathbf{k} \cdot (1 - \cos \alpha) + \mathbf{k} \times \sin \alpha] \mathbf{r} \end{aligned}$$

这与(22.2-18)式相同.

类似地, 对于 $SU(2)$ 群, 我们有

$$\mathbf{A}(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) = \exp[\alpha_1 \mathbf{X}_1 + \alpha_2 \mathbf{X}_2 + \alpha_3 \mathbf{X}_3]$$

设用(22.1-4)式给出的参量, 注意

$$\mathbf{X}_i^2 = -\frac{1}{4} \mathbf{I}, \quad \mathbf{X}_i \mathbf{X}_j + \mathbf{X}_j \mathbf{X}_i = 0 \quad (i \neq j)$$

$$(\mathbf{k} \cdot \mathbf{X})^2 = \sum_{i,j} k_i \mathbf{X}_i k_j \mathbf{X}_j = -\frac{1}{4} \sum_i k_i^2 = -\frac{1}{4} \mathbf{I}$$

则得

$$\begin{aligned} \exp\left[\sum_{i=1}^3 \alpha_i \mathbf{X}_i\right] &= \exp(\alpha \mathbf{k} \cdot \mathbf{X}) \\ &= 1 + \alpha(\mathbf{k} \cdot \mathbf{X}) + \frac{1}{2} \alpha^2 (\mathbf{k} \cdot \mathbf{X})^2 \\ &\quad + \frac{1}{6} \alpha^3 (\mathbf{k} \cdot \mathbf{X})^3 + \frac{1}{24} \alpha^4 (\mathbf{k} \cdot \mathbf{X})^4 + \dots \\ &= 1 \left\{ 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{\alpha}{4}\right)^2 + \frac{1}{24} \left(\frac{\alpha^4}{16}\right) + \dots \right\} \\ &\quad + (\mathbf{k} \cdot \mathbf{X}) \left\{ \alpha - \frac{1}{6} \left(\frac{\alpha^3}{4}\right) + \dots \right\} \end{aligned}$$

$$= \left[I \cos \frac{1}{2} \alpha + 2(\mathbf{k} \cdot \mathbf{X}) \sin \frac{1}{2} \alpha \right]$$

再根据 \mathbf{X}_i 矩阵的表达式, 可得

$$\mathbf{D}^{(\frac{1}{2})}(\mathbf{k}, \alpha) = \begin{bmatrix} \cos \frac{1}{2} \alpha - ik_x \sin \frac{1}{2} \alpha & -(k_y + ik_z) \sin \frac{1}{2} \alpha \\ (k_y - ik_z) \sin \frac{1}{2} \alpha & \cos \frac{\alpha}{2} + ik_x \sin \frac{1}{2} \alpha \end{bmatrix}$$

这正是(22.1-3)式。

应当指出, 以上方法只能给出 Lie 群的元素, 混合连续群的其它元素需通过离散群元素与 Lie 群元素相乘得到。

以上由无穷小 Lie 群生成元造出相应 Lie 群的元素的办法, 类似于从微分关系通过积分求原函数。

3. 变换 Lie 群的无穷小算符

有限变换也可以看成是无穷小变换的无限积累。先考虑单参数 Lie 群的情况。设具有参数值 a 的变换, 使点 $x \rightarrow x'$, 即

$$x' = f(x; a) \quad (22.2-19)$$

$f(x; a)$ 是 x 和 a 的解析函数。则具有参数 $a + da$ 的变换, 将使 $x \rightarrow x' + dx'$, 即

$$x' + dx' = f(x; a + da) \quad (22.2-20)$$

由于 $f(x; a)$ 是 a 的连续函数, $da \rightarrow 0$ 时, $x' + dx'$ 也一定很靠近 x' , 于是可以在单位元素 (恒等变换) 的参数附近找到一个无穷小参数 δa , 使 x' 变到 $x' + dx'$

$$x' + dx' = f(x'; \delta a) \quad (\delta a \rightarrow 0) \quad (22.2-21)$$

da 和 δa 的关系由下式给出

$$a + da = \phi(a; \delta a) \quad (22.2-22)$$

故

$$da = \left(\frac{\partial \phi(a; b)}{\partial b} \right)_{b=a} \delta a = V(a) \delta a \quad (22.2-23)$$

这里 $V(a) = \left(\frac{\partial \phi(a; b)}{\partial b} \right)_{b=a}$ 。把 (22.2-21) 式作 Taylor 展开,

得

$$dx' = \left(\frac{\partial f(x'; a)}{\partial a} \right)_{a=0} \delta a = U(x') \delta a = U(x') \Psi(a) da \quad (22.2-24)$$

式中 $\Psi(a)$ 是 $V(a)$ 的逆, 而

$$U(x) = \left(\frac{\partial f(x; a)}{\partial a} \right)_{a=0} \quad (22.2-25)$$

把以上讨论推广到由 r 个参数决定的在 n 维几何空间中进行的变换, 可得

$$x'_i = f_i(\mathbf{x}; \mathbf{a}) \quad (i = 1, \dots, n) \quad (22.2-26)$$

$$\begin{aligned} dx'_i &= \sum_{\sigma} \left(\frac{\partial f_i(\mathbf{x}; \mathbf{a})}{\partial a_{\sigma}} \right)_{\mathbf{a}=0} \delta a_{\sigma} \\ &= \sum_{\sigma} U_{i\sigma}(x) \delta a_{\sigma} \quad (i = 1, \dots, n; \sigma = 1, \dots, r) \end{aligned} \quad (22.2-27)$$

式中

$$\begin{aligned} \mathbf{x} &\equiv (x_1, \dots, x_n), \quad \mathbf{a} \equiv (a_1, \dots, a_r) \\ U_{i\sigma} &= \left(\frac{\partial f_i(\mathbf{x}; \mathbf{a})}{\partial a_{\sigma}} \right)_{\mathbf{a}=0} \end{aligned} \quad (22.2-28)$$

类似于(22.2-22)式, 有

$$da'_{\rho} = \sum_{\sigma} \left(\frac{\partial \phi_{\rho}(\mathbf{a}; \mathbf{b})}{\partial b_{\sigma}} \right)_{\mathbf{b}=0} \delta a_{\sigma} = \sum_{\sigma} V_{\rho\sigma}(\mathbf{a}) \delta a_{\sigma} \quad (22.2-29)$$

式中

$$V_{\rho\sigma}(a) = \left(\frac{\partial \phi_{\rho}(\mathbf{a}; \mathbf{b})}{\partial b_{\sigma}} \right)_{\mathbf{b}=0} \quad (22.2-30)$$

把矩阵 $[V_{\rho\sigma}]$ 的逆记作 $[\Psi_{\sigma\rho}]$, 即 $\sum_{\sigma} \Psi_{\sigma\rho} V_{\rho\sigma} = \delta_{\tau\sigma}$, 则

$$\delta a_{\sigma} = \sum_{\rho} \Psi_{\sigma\rho}(\mathbf{a}) da'_{\rho}$$

代入(22.2-27)式, 得

$$dx'_i = \sum_{\sigma, \rho} U_{i\sigma}(\mathbf{x}) \Psi_{\sigma\rho}(\mathbf{a}) da_\rho \quad (22.2-31)$$

或写成

$$\frac{\partial x'_i}{\partial a_\rho} = \frac{\partial f_i(\mathbf{a}; \mathbf{x})}{\partial a_\rho} = \sum_{\sigma} U_{i\sigma}(\mathbf{x}) \Psi_{\sigma\rho}(\mathbf{a}) \quad (22.2-32)$$

其中 $U_{i\sigma}(\mathbf{x})$ 是 \mathbf{x} 的解析函数。这就是 Lie 氏第一定理的内容。注意, $U_{i\sigma}(\mathbf{x})$ 只是 \mathbf{x} 的函数, 而 $\Psi_{\sigma\rho}$ 和 $V_{\sigma\rho}$ 只与 \mathbf{a} 有关。所以 Lie 氏第一定理把偏微商矩阵 $\left[\frac{\partial f_i(\mathbf{a}; \mathbf{x})}{\partial a_\rho} \right]$ 分解为两个矩阵的乘积, 一个只依赖于起始条件 (\mathbf{x}), 另一个只依赖于变换参数 (\mathbf{a})。

考虑函数 $F(\mathbf{x})$ 在 (22.2-26) 式表示的无穷小变换下的变化。将 $F(\mathbf{x} + d\mathbf{x})$ 作 Taylor 展开, 并将 dx_i 的表示式代入 (22.2-31) 式, 可得

$$\begin{aligned} F(\mathbf{x} + d\mathbf{x}) &= F(\mathbf{x}) + \sum_i \frac{\partial F(\mathbf{x})}{\partial x_i} dx_i + \dots \\ &= F(\mathbf{x}) + \sum_{\sigma, \rho} \delta a_\sigma U_{i\sigma}(\mathbf{x}) \frac{\partial}{\partial x_i} F(\mathbf{x}) \quad (22.2-33) \end{aligned}$$

故

$$\begin{aligned} dF(\mathbf{x}) &= \sum_{\sigma} \delta a_\sigma \left[\sum_i U_{i\sigma}(\mathbf{x}) \frac{\partial}{\partial x_i} \right] F(\mathbf{x}) \\ &= \sum_{\sigma} \delta a_\sigma \hat{X}_\sigma(\mathbf{x}) \quad (22.2-34) \end{aligned}$$

算符 $\hat{X}_\sigma = \sum_{i=1}^n U_{i\sigma}(\mathbf{x}) \frac{\partial}{\partial x_i}$ 称为群的无穷小算符。由 $F(\mathbf{x})$ 到 $F(\mathbf{x} + d\mathbf{x})$ 的变换通过算符

$$\hat{R}_\mathbf{a} = 1 + \sum_{\sigma} \delta a_\sigma \hat{X}_\sigma \quad (22.2-35)$$

来完成。显然, $\hat{R}_\mathbf{a}$ 在恒等算符的邻域

$$F(\mathbf{x} + d\mathbf{x}) = \hat{R}_\mathbf{a} F(\mathbf{x}) = F(\mathbf{x}) + \sum_{\sigma} \delta a_\sigma \hat{X}_\sigma F(\mathbf{x})$$

$$= F(\mathbf{x}) + \sum_a \delta a_a \left(\sum_i U_{ia}(\mathbf{x}) \frac{\partial}{\partial x_i} \right) F(\mathbf{x}) \quad (22.2-36)$$

若函数 $F(\mathbf{x})$ 是某一个变量 x_i , 则

$$x'_i - x_i = dx_i = \sum_a \delta a_a U_{ia} \quad (22.2-37)$$

亦即回到(22.2-27)式. 若变换空间选为群的参数空间本身, 则无穷小算符为

$$\hat{X}_\beta = \sum_a \left(\frac{\partial \phi_\beta(\mathbf{a}; \mathbf{b})}{\partial b_\beta} \right)_{\mathbf{b}=\mathbf{0}} \frac{\partial}{\partial a_\beta} \quad (22.2-38)$$

若函数 F 取作某一个参数 a_β , 则可得

$$da_\beta = \sum_a \left(\frac{\partial \phi_\beta(\mathbf{a}; \mathbf{b})}{\partial b_\beta} \right)_{\mathbf{b}=\mathbf{0}} \delta a_\beta \quad (22.2-39)$$

这是(22.2-22)式推广到 r 个参数的情况.

无穷小算符可以从有关的无穷小群生成元得出. 根据无穷小群生成元的矩阵表示, 通过指数化运算可以得到有限群元的矩阵表示, 也就是得到了有关线性变换的变换矩阵. 于是按定义即可求出无穷小算符, 其参数化方式与对无穷小群生成元选定的相同.

例1 $SO(2)$ 群. 设坐标的变换为

$$\begin{aligned} x' &= x \cos \theta + y \sin \theta \\ y' &= -x \sin \theta + y \cos \theta \end{aligned} \quad (22.2-40)$$

$$\begin{aligned} \hat{X}_\theta &= \left(\frac{\partial x'}{\partial \theta} \right)_{\theta=0} \frac{\partial}{\partial x} + \left(\frac{\partial y'}{\partial \theta} \right)_{\theta=0} \frac{\partial}{\partial y} \\ &= y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \end{aligned} \quad (22.2-41)$$

注意角动量算符 \hat{J}_z 的定义, 显然有 $\hat{J}_z = i\hat{X}_\theta$.

例2 $SO(3)$ 群, 三维旋转引起的变换可表示为

$$\hat{\mathbf{R}}_r = \mathbf{M}_r$$

其中 \mathbf{M} 是(22.2-10)式表示的矩阵. 由此可求得三个无穷小算符. 我们也可以不通过(22.2-10)式, 按下述方式求得. 我们知道

$SO(3)$ 群的旋转矩阵 $\{\mathbf{A}\}$ 是行列式为 $+1$ 的正交矩阵, 满足条件 $\mathbf{A}^T \mathbf{A} = \mathbf{I}$. 设无穷小旋转时的变换矩阵为 $\mathbf{A} = \mathbf{I} + \mathbf{B}$, \mathbf{B} 的矩阵元为无穷小量, 根据正交性, 可得

$$\mathbf{I} = \mathbf{A}^T \mathbf{A} = (\mathbf{I} + \mathbf{B}^T)(\mathbf{I} + \mathbf{B}) \approx \mathbf{I} + \mathbf{B}^T + \mathbf{B} \quad (22.2-42)$$

故 $\mathbf{B}^T + \mathbf{B} = 0$, $\mathbf{B} = -\mathbf{B}^T$ 为反对称矩阵, 可设

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} 0 & a & -b \\ -a & 0 & c \\ b & -c & 0 \end{bmatrix}$$

由 $\mathbf{r}' = \mathbf{A}\mathbf{r} = (\mathbf{I} + \mathbf{B})\mathbf{r}$ 得到

$$\begin{bmatrix} x + dx \\ y + dy \\ z + dz \end{bmatrix} = \left(\begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & a & -b \\ -a & 0 & c \\ b & -c & 0 \end{bmatrix} \right) \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix}$$

故

$$dx = ay - bz$$

$$dy = -ax + cz$$

$$dz = bx - cy$$

由此得

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{X}}_1 &= U_{x1}(x, y, z) \frac{\partial}{\partial x} + U_{y1}(x, y, z) \frac{\partial}{\partial y} \\ &\quad + U_{z1}(x, y, z) \frac{\partial}{\partial z} \\ &= \frac{\delta x}{\delta c} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\delta y}{\delta c} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\delta z}{\delta c} \frac{\partial}{\partial z} = z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \end{aligned}$$

类似地

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{X}}_2 &= \frac{\delta x}{\delta b} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\delta y}{\delta b} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\delta z}{\delta b} \frac{\partial}{\partial z} = x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} \\ \hat{\mathbf{X}}_3 &= \frac{\delta x}{\delta a} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{\delta y}{\delta a} \frac{\partial}{\partial y} + \frac{\delta z}{\delta a} \frac{\partial}{\partial z} = y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \end{aligned}$$

这三个无穷小算符与角动量算符的关系是

$$\mathbf{J}_k = i\hat{\mathbf{X}}_k \quad (k = 1, 2, 3) \quad (22.2-43)$$

容易验证, 这三个无穷小算符的对易关系是

$$[\hat{X}_1, \hat{X}_2] = \hat{X}_3, \quad [\hat{X}_2, \hat{X}_3] = \hat{X}_1, \quad [\hat{X}_3, \hat{X}_1] = \hat{X}_2 \quad (22.2-44)$$

这与 $SO(3)$ 的无穷小群生成元的对易关系相同。

例3 $SU(2)$ 群。这个三参数变换 Lie 群进行的变换为

$$\begin{aligned} u' &= au + bv \\ v' &= -b^*u + a^*v \end{aligned} \quad (22.2-45)$$

式中 a, b 为复数, 满足条件 $|a|^2 + |b|^2 = 1$, 故由三个实参数确定。无穷小变换可表示为

$$\begin{aligned} u + du &= (1 + \alpha)u + \beta v \\ v + dv &= -\beta^*u + (1 + \alpha^*)v \end{aligned}$$

式中 α, β 是复无穷小量, 令 $\alpha = p + iq, \beta = r + is, p, q, r, s$ 是实无穷小量。由 $|a|^2 + |b|^2 = 1$ 得

$$\begin{aligned} (1 + \alpha)(1 + \alpha^*) + \beta\beta^* &= 1 \\ (1 + p + iq)(1 + p - iq) + (r + is)(r - is) &= 1 \end{aligned}$$

忽略二级无穷小项, 可得 $1 + 2p = 1$, 即 $p = 0$ 。故

$$\begin{aligned} du &= iqu + (r + is)v \\ dv &= (-r + is)u - iqv \end{aligned}$$

设函数 $F(u, v) \rightarrow F(u + du, v + dv) = F + dF$, 则

$$\begin{aligned} dF &= \frac{\partial F}{\partial u} du + \frac{\partial F}{\partial v} dv \\ &= \left\{ iqu \left(u \frac{\partial}{\partial u} - v \frac{\partial}{\partial v} \right) + r \left(v \frac{\partial}{\partial u} - u \frac{\partial}{\partial v} \right) \right. \\ &\quad \left. + is \left(v \frac{\partial}{\partial u} + u \frac{\partial}{\partial v} \right) \right\} F \end{aligned}$$

于是, 按定义, 无穷小算符为

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{I}}_1 &= \left(v \frac{\partial}{\partial u} - u \frac{\partial}{\partial v} \right) \\ \hat{\mathbf{I}}_2 &= i \left(v \frac{\partial}{\partial u} + u \frac{\partial}{\partial v} \right) \\ \hat{\mathbf{I}}_3 &= i \left(u \frac{\partial}{\partial u} - v \frac{\partial}{\partial v} \right) \end{aligned} \quad (22.2-46)$$

令 $\hat{X}_\alpha = \frac{1}{2} i_\alpha$, $\alpha = 1, 2, 3$, 则对易关系是

$$[X_1, X_2] = X_3, \quad [X_2, X_3] = X_1, \quad [X_3, X_1] = X_2 \quad (22.2-47)$$

与 $SO(3)$ 的无穷小算符的对易关系相同. 若令 $\hat{J}_\mu = i\hat{X}_\mu$ ($\mu = 1, 2, 3$), 则 $\hat{J}_1, \hat{J}_2, \hat{J}_3$ 满足一般角动量的对易关系 (令 1, 2, 3 分别对应于 x, y, z):

$$[\hat{J}_x, \hat{J}_y] = i\hat{J}_z, \quad [\hat{J}_y, \hat{J}_z] = i\hat{J}_x, \quad [\hat{J}_z, \hat{J}_x] = i\hat{J}_y$$

4. 有限变换的算符

从无穷小算符可以得出有限变换的算符. 实现

$$F(\mathbf{x}) \rightarrow F(\mathbf{x}) + dF(\mathbf{x})$$

变换的无穷小算符是

$$\hat{R}_\epsilon = 1 + \sum_\alpha \delta a_\alpha \hat{X}_\alpha \quad (22.2-35)$$

考虑单参数 Lie 群, 此时 $\hat{R}_\theta = 1 + \delta_\theta \hat{X}_\theta$. 对于有限转动, 令 $\delta\theta = \theta/N$ ($N \rightarrow \infty$), 可得有限转动的算符为

$$\hat{R}_\theta = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 + \frac{\theta}{N} \hat{X}_\theta \right)^N = \exp(\theta \hat{X}_\theta)$$

推广到有 r 个无穷小算符的 Lie 群, 类似地有

$$\mathbf{R}_\mathbf{a} = \exp \left[\sum_\alpha a_\alpha \mathbf{X}_\alpha \right], \quad \mathbf{a} \equiv (a_1, \dots, a_r) \quad (22.2-48)$$

例 1 对于 $SU(2)$ 群, 有限变换的算符为

$$\mathbf{D}(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3) = \exp(\alpha_1 \hat{X}_1 + \alpha_2 \hat{X}_2 + \alpha_3 \hat{X}_3)$$

将这个式子作用在球函数空间 ϕ , 可以求出转动在其中的矩阵表示, 例如, 作用在 $j = \frac{1}{2}$ 的两个自旋函数上. 设选用三个 Euler 角 α, β, γ 为参数, 注意, 对于固定坐标系, Euler 角的定义为先绕 z 轴转 γ , 再绕 y 轴转 β , 再绕 x 轴转 α , 以及 $\hat{X}_p = -i\hat{J}_p$, $p = x, y, z$, 可得

$$\mathbf{D}(\alpha, \beta, \gamma) = \exp(-i\alpha \hat{J}_x) \exp(-i\beta \hat{J}_y) \exp(-i\gamma \hat{J}_z)$$

注意以下几个式子

$$\begin{aligned}\hat{\mathbf{J}}_{\pm} &= \hat{\mathbf{J}}_x \pm i\hat{\mathbf{J}}_y \\ \hat{\mathbf{J}}_z |jm\rangle &= m |jm\rangle \\ \hat{\mathbf{J}}_+ |jm\rangle &= [(j+m+1)(j-m)]^{\frac{1}{2}} |j, m+1\rangle \\ \hat{\mathbf{J}}_- |j, m+1\rangle &= [(j+m+1)(j-m)]^{\frac{1}{2}} |j, m\rangle\end{aligned}\quad (22.2-49)$$

即可求得

$$\begin{aligned}\mathbf{D}_{m'm}^{(j)}(\alpha, \beta, \gamma) &= \{\exp[-i(\alpha m' + \gamma m)]\} \\ &\cdot \langle jm' | \exp(-i\beta \hat{\mathbf{J}}_y) | jm \rangle\end{aligned}$$

对于 $j = \frac{1}{2}$, $m = \pm \frac{1}{2}$, $\hat{\mathbf{J}}_y$ 的矩阵表示为

$$\mathbf{J}_y = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \quad (22.2-50)$$

所以 $J_y^2 = \frac{1}{4}$, $\exp(-i\beta \mathbf{J}_y)$ 的级数可简化为

$$\begin{aligned}\exp(-i\beta \hat{\mathbf{J}}_y) &= \left(1 - \frac{1}{4} \beta^2 + \cdots\right) - i\hat{\mathbf{J}}_y \left(\beta - \frac{1}{24} \beta^3 + \cdots\right) \\ &= \cos \frac{\beta}{2} - 2i\hat{\mathbf{J}}_y \sin \frac{\beta}{2}\end{aligned}\quad (22.2-51)$$

于是 $j = \frac{1}{2}$ 的旋转表示矩阵为

$$\begin{aligned}\mathbf{D}_{m'm}^{(\frac{1}{2})}(\alpha, \beta, \gamma) \\ = \begin{bmatrix} \exp\left[-\frac{1}{2}i(\alpha + \gamma)\right] \cos \frac{\beta}{2} & -\exp\left[\frac{1}{2}i(\gamma - \alpha)\right] \sin \frac{\beta}{2} \\ \exp\left[\frac{1}{2}i(\alpha - \gamma)\right] \sin \frac{\beta}{2} & \exp\left[\frac{1}{2}i(\alpha + \gamma)\right] \cos \frac{\beta}{2} \end{bmatrix}\end{aligned}\quad (22.2-52)$$

这对应于旋转矩阵的 Euler 角表达式。当取其它球函数组 $\{|j, m\rangle (m = +j, \cdots, -j)\}$ 时,即可求得其它 j 值的表示矩阵。

应当指出,选取无穷小算符的方式不是唯一的,选的方式不

同,相当于参数的选择方式不同,结果表面上可能不相同,但彼此可互相转换.而参数选择方式不同,会使求有限变换矩阵时积分手续难易差别很大.例如,对于 $SU(2)$ 群,若选取无穷小算符,使积分表示式为

$$\exp[-i(\alpha_- J_- + \alpha_z J_z + \alpha_+ J_+)]$$

则积分容易进行得多.自然, α_- , α_z 和 α_+ 不是 Euler 角了.

例2 设有二参数变换 Lie 群

$$x' = f(x, \alpha_1, \alpha_2) = e^{\alpha_1} x + \alpha_2 \quad (22.2-53)$$

按定义,其无穷小算符是

$$\begin{aligned} \hat{X}_1(x) &= \left(\frac{\partial f(x, \alpha)}{\partial \alpha_1} \right)_{\alpha=0} \frac{\partial}{\partial x} = x \frac{\partial}{\partial x} \\ \hat{X}_2(x) &= \left(\frac{\partial f(x, \alpha)}{\partial \alpha_2} \right)_{\alpha=0} \frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \end{aligned} \quad (22.2-54)$$

对易关系是

$$[\hat{X}_1, \hat{X}_2] = -\hat{X}_2 \quad (22.2-55)$$

反过来,设有上述两个无穷小算符 $\hat{X}_1(x)$ 和 $\hat{X}_2(x)$, 则有限变换算符是

$$\hat{T} = \exp(\alpha_1 \hat{X}_1 + \alpha_2 \hat{X}_2) = \exp\left(\alpha_1 x \frac{\partial}{\partial x} + \alpha_2 \frac{\partial}{\partial x}\right) \quad (22.2-56)$$

它作用在 x 上,当 $\alpha_2 = 0$ 时,得

$$\hat{T}x = \left[\exp\left(\alpha_1 x \frac{\partial}{\partial x}\right) \right] x = e^{\alpha_1} x$$

当 $\alpha_1 = 0$ 时,得

$$\hat{T}x = \left[\exp\left(\alpha_2 \frac{\partial}{\partial x}\right) \right] x = x + \alpha_2$$

一般说来, $\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq 0$, 得

$$\begin{aligned} \hat{T}x &= \left[\exp\left(\alpha_1 x \frac{\partial}{\partial x} + \alpha_2 \frac{\partial}{\partial x}\right) \right] x = e^{\alpha_1 x \frac{\partial}{\partial x}} (x + \alpha_2) \\ &= e^{\alpha_1} x + \frac{\alpha_2}{\alpha_1} (e^{\alpha_1} - 1) \end{aligned} \quad (22.2-57)$$

这一变换与(22.2-53)式表示的变换是分析同构的。若取 $\bar{a}_1 = a_1$, $\bar{a}_2 = \frac{a_2}{a_1} (e^{a_1} - 1)$, 则

$$\mathbf{x}' = \mathbf{T}\mathbf{x} = e^{a_1}\mathbf{x} + \bar{\mathbf{a}},$$

就回到(22.2-53)式。

5. 无穷小算符的对易关系与结构常数

根据无穷小算符的性质可以证明,与无穷小群生成元一样,无穷小算符对于对易运算也是封闭的。考察(22.2-32)式

$$\frac{\partial x_i}{\partial a_\rho} = \sum_j U_{j\sigma}(\mathbf{x}) \Psi_{\sigma\rho}(\mathbf{a})$$

$$(i = 1, \dots, n; \sigma, \rho = 1, \dots, r) \quad (22.2-32)$$

这个式子表示点 \mathbf{x} 由于作无穷小变换 ($\delta\mathbf{a} \rightarrow 0$) 所发生的变化。为了能得到有限变换,我们要求(22.2-32)式是可积的,其充分和必要条件是

$$\frac{\partial^2 x_i}{\partial a_\tau \partial a_\rho} = \frac{\partial^2 x_i}{\partial a_\rho \partial a_\tau} \quad (22.2-58)$$

将(22.2-32)式代入(22.2-58)式,注意 \mathbf{x} 是 \mathbf{a} 的函数,可得

$$\sum_\sigma \left[U_{i\sigma}(\mathbf{x}) \frac{\partial \Psi_{\sigma\rho}(\mathbf{a})}{\partial a_\tau} + \sum_j \frac{\partial U_{j\sigma}(\mathbf{x})}{\partial x_j} \frac{\partial x_j}{\partial a_\tau} \Psi_{\sigma\rho}(\mathbf{a}) \right]$$

$$= \sum_\sigma \left[U_{i\sigma}(\mathbf{x}) \frac{\partial \Psi_{\sigma\tau}(\mathbf{a})}{\partial a_\rho} + \sum_j \frac{\partial U_{j\sigma}(\mathbf{x})}{\partial x_j} \frac{\partial x_j}{\partial a_\rho} \Psi_{\sigma\tau}(\mathbf{a}) \right]$$

$$(22.2-59)$$

再把(22.2-32)式代入上式,整理后得

$$\sum_{\sigma, \tau, j} \left(U_{j\sigma} \frac{\partial U_{j\sigma}}{\partial x_j} - U_{j\sigma} \frac{\partial U_{j\tau}}{\partial x_j} \right) \Psi_{\tau\sigma} \Psi_{\sigma\rho}$$

$$+ \sum U_{i\sigma} \left(\frac{\partial \Psi_{\sigma\rho}}{\partial a_\tau} - \frac{\partial \Psi_{\sigma\tau}}{\partial a_\rho} \right) = 0 \quad (22.2-60)$$

这里为了简洁起见,省略了坐标变量 \mathbf{x} 和群参数 \mathbf{a} 。以 $V_{\tau\zeta} V_{\rho\eta}$ 乘

上式,并对 r 和 ρ 求和,注意到 $\sum_r \psi_{rs} V_{rs} = \delta_{rs}$, 等等,得

$$\begin{aligned} & \sum_i \left(U_{iz} \frac{\partial U_{i\eta}}{\partial x_i} - U_{i\eta} \frac{\partial U_{iz}}{\partial x_i} \right) \\ &= \sum_{\zeta, \rho, \sigma} \left(\frac{\partial \psi_{\sigma\tau}}{\partial a_\rho} - \frac{\partial \psi_{\sigma\rho}}{\partial a_\tau} \right) V_{\zeta\tau} V_{\rho\eta} U_{i\sigma} \\ &= \sum_{\zeta} c_{\zeta\eta}^{\sigma}(\mathbf{a}) U_{i\sigma}(\mathbf{x}) \end{aligned} \quad (22.2-61)$$

式中 $c_{\zeta\eta}^{\sigma} = \sum_{\rho, \tau} \left(\frac{\partial \psi_{\sigma\tau}}{\partial a_\rho} - \frac{\partial \psi_{\sigma\rho}}{\partial a_\tau} \right) V_{\zeta\tau} V_{\rho\eta}$. 由于 $U_{i\sigma}(\mathbf{x})$ 与 \mathbf{a} 无关, 若将 (22.2-61) 式对 \mathbf{a} 求微商, 则左边为零, 得

$$\sum_{\sigma} U_{i\sigma}(\mathbf{x}) \frac{\partial}{\partial a_\rho} (c_{\zeta\eta}^{\sigma}(\mathbf{a})) = 0$$

$U_{i\sigma}(\mathbf{x})$ 是线性独立的, 故 $\frac{\partial}{\partial a_\rho} c_{\zeta\eta}^{\sigma} = 0$, 即 $c_{\zeta\eta}^{\sigma}$ 是与参数 \mathbf{a} 无关的常数. 这就是 Lie 氏第二定理的内容. 注意到无穷小算符的定义, 得

$$\begin{aligned} [\hat{X}_\sigma, \hat{X}_\rho] &= \hat{X}_\sigma \hat{X}_\rho - \hat{X}_\rho \hat{X}_\sigma \\ &= \sum_{i,j} \left[U_{i\sigma} \frac{\partial}{\partial x_i} U_{j\rho} \frac{\partial}{\partial x_j} - U_{j\rho} \frac{\partial}{\partial x_j} U_{i\sigma} \frac{\partial}{\partial x_i} \right] \\ &= \sum_{i,j} \left[U_{i\sigma} \frac{\partial U_{j\rho}}{\partial x_i} - U_{j\rho} \frac{\partial U_{i\sigma}}{\partial x_j} \right] \frac{\partial}{\partial x_i} \end{aligned} \quad (22.2-62)$$

将 (22.2-61) 式乘 $\frac{\partial}{\partial x_i}$ 并对 i 求和, 再与 (22.2-62) 式比较, 得

$$[\hat{X}_\sigma, \hat{X}_\rho] = \sum_{i,\tau} c_{\sigma\rho}^{\tau} U_{i\tau} \frac{\partial}{\partial x_i} = \sum_{\tau} c_{\sigma\rho}^{\tau} \hat{X}_\tau \quad (22.2-63)$$

上式说明无穷小算符对于对易运算是封闭的, $c_{\sigma\rho}^{\tau}$ 就是 Lie 群的结构常数. 显然, $c_{\sigma\rho}^{\tau}$ 满足对于下标的置换反对称性

$$c_{\sigma\rho}^{\tau} = -c_{\rho\sigma}^{\tau} \quad (22.2-5)$$

并满足由 Jacobi 恒等式导出的 (22.2-7) 式

$$\sum_{\sigma} [c_{\alpha\beta}^{\sigma} c_{\sigma\gamma}^{\rho} + c_{\beta\gamma}^{\sigma} c_{\sigma\alpha}^{\rho} + c_{\gamma\alpha}^{\sigma} c_{\sigma\beta}^{\rho}] = 0 \quad (22.2-7)$$

容易看出, Jacobi 恒等式可以写成

$$[\mathbf{X}_\alpha, [\mathbf{X}_\beta, \mathbf{X}_\gamma]] = [[\mathbf{X}_\alpha, \mathbf{X}_\beta], \mathbf{X}_\gamma] + [\mathbf{X}_\beta, [\mathbf{X}_\alpha, \mathbf{X}_\gamma]] \quad (22.2-64)$$

这从形式上类似于对函数乘积的微分

$$\frac{d}{dx}(f \cdot g) = \frac{df}{dx} \cdot g + f \cdot \frac{dg}{dx}$$

因此, Lie 括号[,]有时也称为微商。

§ 22.3 Lie 代数

1. Lie 代数的定义和例子

我们可以把 r 参数 Lie 群的 r 个线性独立的无穷小算符看作是 r 维实线性矢量空间的基矢, $\sum_r c_r^i \mathbf{X}_r$ 就是这一线性空间中的矢量。在这一线性矢量空间中定义有对易子积运算, $[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = \mathbf{AB} - \mathbf{BA}$ 。任一对矢量对于这种对易子积运算都是封闭的, 即

$$\begin{aligned} \left[\sum_\rho a_\rho \mathbf{X}_\rho, \sum_\sigma b_\sigma \mathbf{X}_\sigma \right] &= \sum_{\rho, \sigma} a_\rho b_\sigma [\mathbf{X}_\rho, \mathbf{X}_\sigma] \\ &= \sum_{\rho, \sigma, \tau} a_\rho b_\sigma c_{\rho\sigma}^\tau \mathbf{X}_\tau \end{aligned} \quad (22.3-1)$$

显然, 对易子积运算满足反对称条件

$$[\mathbf{A}, \mathbf{B}] = -[\mathbf{B}, \mathbf{A}]$$

以及 Jacobi 恒等式

$$[\mathbf{A}, [\mathbf{B}, \mathbf{C}]] + [\mathbf{B}, [\mathbf{C}, \mathbf{A}]] + [\mathbf{C}, [\mathbf{A}, \mathbf{B}]] = 0$$

因此这一线性矢量空间满足作为一个 Lie 代数的条件。所以 Lie 群的无穷小算符的集合 $\{\mathbf{X}_r\}$ 张成相应 Lie 群的一个代数, 称为 Lie 代数。与紧 Lie 群相联系的代数称为紧 Lie 代数, 与非紧 Lie 群相联系的代数称为非紧 Lie 代数。线性独立的无穷小算符的数目决定了 Lie 代数的维数。由 (22.2-63) 式可见, 由 Lie 群的一组结构常数 $\{c_{\rho\sigma}^\tau\}$ 确定一个 Lie 代数的结构。

像一般线性空间一样, Lie 代数的基矢的选择有一定任意性。最简单的基组就是取为无穷小算符本身, 称为自然基组。知

道自然基组的结构常数，就可以知道其它基组的结构常数。设新的基组为

$$\mathbf{X}'_\rho = \sum_\nu a_{\rho\nu} \mathbf{X}_\nu \quad (22.3-2)$$

则

$$[\mathbf{X}'_\rho, \mathbf{X}'_\sigma] = \sum_\mu c'_{\rho\sigma}{}^\mu \mathbf{X}'_\mu$$

即

$$\begin{aligned} \left[\sum_\nu a_{\rho\nu} \mathbf{X}_\nu, \sum_\lambda a_{\sigma\lambda} \mathbf{X}_\lambda \right] &= \sum_{\nu,\lambda} a_{\rho\nu} a_{\sigma\lambda} [\mathbf{X}_\nu, \mathbf{X}_\lambda] \\ &= \sum_{\nu,\lambda,\tau} a_{\rho\nu} a_{\sigma\lambda} c_{\nu\lambda}^\tau \mathbf{X}_\tau \\ &= \sum_{\mu,\tau} c'_{\rho\sigma}{}^\mu a_{\mu\tau} \mathbf{X}_\tau \end{aligned}$$

故

$$\begin{aligned} \sum_\mu c'_{\rho\sigma}{}^\mu a_{\mu\tau} &= \sum_{\nu,\lambda} a_{\rho\nu} a_{\sigma\lambda} c_{\nu\lambda}^\tau \\ c'_{\rho\sigma}{}^\mu &= \sum_{\nu,\lambda,\tau} a_{\rho\nu} a_{\sigma\lambda} c_{\nu\lambda}^\tau [a^{-1}]_{\tau\mu} \end{aligned} \quad (22.3-3)$$

抽象 Lie 群的结构完全由 $c_k = \phi_k(\mathbf{a}; \mathbf{b})$ 决定。变换 Lie 群作为抽象 Lie 群的一个实现，其变量 x_i 可以是实数或复数，所以无穷小算符可以是实的或复的，但任何描述群结构的关系式一定只包含实的系数，所以结构常数 $c_{\rho\sigma}^\tau$ 必定是实数。在问题涉及群的结构时，相应的 Lie 代数中矢量的组合系数只取实数，这种代数称为实 Lie 代数。但当我们抽象地讨论 Lie 代数的结构时，不得不允许组合系数取复数值，这种 Lie 代数称为复 Lie 代数。对于实 Lie 代数中的任意矢量 \mathbf{A}, \mathbf{B} ，若允许它们的组合系数取复数值，并且定义 $[\mathbf{A} + i\mathbf{B}, \mathbf{C}] = [\mathbf{A}, \mathbf{C}] + i[\mathbf{B}, \mathbf{C}]$ (这里 $i = \sqrt{-1}$)，我们就得到一个复 Lie 代数，称为该实 Lie 代数的复扩展。应当特别强调的是，虽然实 Lie 代数的复扩展给研究 Lie 代数的结构和分类带来许多方便，但在问题涉及 Lie 群的结构时，讨论总应该在实 Lie 代数的基础上进行。

下面举几个常见的 Lie 代数的例子。

例 1 $SO(3)$ 群的 Lie 代数 $so(3)$ (通常用相同的字母标志 Lie 群及对应的 Lie 代数,但前者用大写字母,后者用小写字母). $SO(3)$ 群有三个无穷小群生成元,由 (22.2-11) 式给出,三个无穷小算符由 (22.2-43) 式给出. 它们的对易关系为

$$[X_1, X_2] = X_3, [X_2, X_3] = X_1, [X_3, X_1] = X_2$$

故其结构常数为

$$c_{12}^3 = c_{23}^1 = c_{31}^2 = 1 = -c_{11}^1 = -c_{22}^2 = -c_{33}^3$$

其余 $c_{ij}^k = 0$, 这些结构常数就确定了 Lie 代数 $so(3)$ 的结构和性质。

例 2 Lie 代数 $su(2)$. $SU(2)$ 群的三个无穷小群生成元由 (22.2-13) 式给出,三个无穷小算符由 (22.2-46) 式给出,对易关系和结构常数与 $so(3)$ 的相同. 因此 Lie 代数 $su(2)$ 和 $so(3)$ 的结构和性质一定相同。

例 3 二维 Lorentz 群 $SO(2, 1)$ 的 Lie 代数 $so(2, 1)$. 二维 Lorentz 群是保持二次型 $(x^2 + y^2 - z^2)$ 不变的实线性变换群,无穷小算符为

$$\begin{aligned} X_1 &= z \frac{\partial}{\partial y} + y \frac{\partial}{\partial z}, & X_2 &= x \frac{\partial}{\partial z} + z \frac{\partial}{\partial x}, \\ X_3 &= y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \end{aligned} \quad (22.3-4)$$

对易关系为

$$\begin{aligned} [X_1, X_2] &= X_3, & [X_2, X_3] &= -X_1 \\ [X_3, X_1] &= -X_2 \end{aligned} \quad (22.3-5)$$

这个 Lie 代数与实正交群的 Lie 代数 $so(3)$ 具有不同的结构. 但若作复线性变换,令 $X_1 \rightarrow -iX_1, X_2 \rightarrow iX_2$, 得到的无穷小算符的对易关系就和 $so(3)$ 的一样了. 这样得到的 Lie 代数是原来的实 Lie 代数的复扩展. 但是,虽然二维 Lorentz 群的实 Lie 代数的复扩展与 $SO(3)$ 群的 Lie 代数具有相同的结构常数, $SO(2, 1)$ 群和 $SO(3)$ 群的性质完全不同; $SO(2, 1)$ 群的参数可以在无限范

围内变化,而 $SO(3)$ 群的参数是有限的,群流形是紧致的; $SO(2, 1)$ 是非紧群, $SO(3)$ 是紧群.

例4 $SO(4)$ 群的 Lie 代数. $SO(4)$ 群是保持 $x^2 + y^2 + z^2 + t^2$ 不变的线性变换群. 容易求出六个无穷小算符

$$\begin{aligned} A_1 &= z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z}, & A_2 &= x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x}, \\ A_3 &= y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y}, & B_1 &= x \frac{\partial}{\partial t} - t \frac{\partial}{\partial x}, \\ B_2 &= y \frac{\partial}{\partial t} - t \frac{\partial}{\partial y}, & B_3 &= z \frac{\partial}{\partial t} - t \frac{\partial}{\partial z} \end{aligned} \quad (22.3-6)$$

对易关系为

$$\begin{aligned} [A_1, A_2] &= A_3, & [A_1, A_3] &= A_2, & [A_2, A_3] &= A_1, \\ [B_1, B_2] &= A_3, & [B_2, B_3] &= A_1, & [B_3, B_1] &= A_2, \\ [A_1, B_1] &= [A_2, B_2] = [A_3, B_3] = 0, \\ [A_1, B_2] &= B_3, & [A_1, B_3] &= -B_2, \\ [A_2, B_1] &= -B_3, & [A_2, B_3] &= B_1, \\ [A_3, B_1] &= B_2, & [A_3, B_3] &= -B_1 \end{aligned} \quad (22.3-7)$$

若作线性变换

$$J_i = \frac{A_i + B_i}{2}, \quad K_i = \frac{A_i - B_i}{2} \quad (22.3-8)$$

则对易关系为

$$\begin{aligned} [J_1, J_2] &= J_3, & [J_2, J_3] &= J_1, & [J_3, J_1] &= J_2, \\ [K_1, K_2] &= K_3, & [K_2, K_3] &= K_1, & [K_3, K_1] &= K_2, \\ [J_i, K_j] &= 0 & (i, j = 1, 2, 3) \end{aligned} \quad (22.3-9)$$

例5 三维 Lorentz 群 $SO(3,1)$ 的 Lie 代数. $SO(3,1)$ 是保持 $x^2 + y^2 + z^2 - t^2$ 不变的实线性变换群. 无穷小算符是

$$\begin{aligned} A_1 &= z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z}, & A_2 &= x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x}, \\ A_3 &= y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y}, & B_1 &= x \frac{\partial}{\partial t} + t \frac{\partial}{\partial x}, \end{aligned}$$

$$\mathbf{B}_1 = y \frac{\partial}{\partial t} + z \frac{\partial}{\partial y}, \quad \mathbf{B}_2 = z \frac{\partial}{\partial t} + x \frac{\partial}{\partial z} \quad (22.3-10)$$

对易关系为

$$\begin{aligned} [\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2] &= \mathbf{A}_3, \quad [\mathbf{A}_2, \mathbf{A}_3] = \mathbf{A}_1, \quad [\mathbf{A}_3, \mathbf{A}_1] = \mathbf{A}_2, \\ [\mathbf{B}_1, \mathbf{B}_2] &= -\mathbf{A}_3, \quad [\mathbf{B}_1, \mathbf{B}_3] = -\mathbf{A}_1, \quad [\mathbf{B}_3, \mathbf{B}_1] = -\mathbf{A}_2, \\ [\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_1] &= [\mathbf{A}_2, \mathbf{B}_2] = [\mathbf{A}_3, \mathbf{B}_3] = 0, \\ [\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_2] &= \mathbf{B}_3, \quad [\mathbf{A}_1, \mathbf{B}_3] = -\mathbf{B}_2, \\ [\mathbf{A}_2, \mathbf{B}_1] &= -\mathbf{B}_3, \quad [\mathbf{A}_2, \mathbf{B}_3] = \mathbf{B}_1, \\ [\mathbf{A}_3, \mathbf{B}_1] &= \mathbf{B}_2, \quad [\mathbf{A}_3, \mathbf{B}_2] = -\mathbf{B}_1 \end{aligned} \quad (22.3-11)$$

若仿照(22.3-8)式定义 \mathbf{J}_i 和 \mathbf{K}_i , 则得不到类似于(22.3-9)式的结果。但若作复变换, 令

$$\mathbf{J}_j = \frac{\mathbf{A}_j + i\mathbf{B}_j}{2}, \quad \mathbf{K}_j = \frac{\mathbf{A}_j - i\mathbf{B}_j}{2} \quad (22.3-12)$$

则 \mathbf{J}_j 和 $\mathbf{K}_j (j=1, 2, 3)$ 满足(22.3-9)式, 这样, 实 Lie 代数 $so(3, 1)$ 的复扩展具有和 Lie 代数 $so(4)$ 同样的结构常数。但 $SO(3, 1)$ 和 $SO(4)$ 是性质很不相同的群: $SO(3, 1)$ 是非紧群, 其参数可在无限范围内变化, 而 $SO(4)$ 是紧群, 其群流形是紧致的。这个例子和例 3 都清楚地表明, 根据 Lie 代数讨论 Lie 群的结构必须在实 Lie 代数的基础上进行, 基的变换应限于实线性变换, 否则可能导致错误的结论。

2. Lie 群和 Lie 代数的关系

M. S. Lie 一般地证明了以下结果: 若我们有一组结构常数, 它们满足(22.2-5)和(22.2-7)式, 则我们可以找到 U 和 ψ , 满足(22.2-60)式; 通过积分找出函数 $f_i, i=1, \dots, n$, 从而找出相应的变换 Lie 群 [(22.2-26)式]。具体的从无穷小算符找出相应变换 Lie 群的办法, 就是通过指数化运算, 从

$$\sum \alpha_\mu \mathbf{X}_\mu \rightarrow \exp \left(\sum \alpha_\mu \mathbf{X}_\mu \right)$$

求出有限变换算符，把它作用在 \mathbf{x} 上就得到变换关系式。因为一般 Lie 群可以当作变换 Lie 群来对待，以上讨论对它也成立。可以进一步证明，对于紧 Lie 群，每一个群元素都可以通过对单个无穷小算符的指数化运算得到。这相当于说，每个群元素都是它的某一个单参数 Abel 子群中的元素。例如，在 $SO(3)$ 群中任何旋转都是一个 $SO(2)$ 子群的元素，只要取该旋转的轴为 $SO(2)$ 的旋转轴就行了。对于非紧 Lie 群，情况没有这样简单。

不同的 Lie 群可能给出相同结构的 Lie 代数。上面例 1 和例 2 中举出的 $SO(3)$ 和 $SU(2)$ 群就是这样。给出相同结构 Lie 代数的群被称为局部同构的，例如， $SO(3)$ 和 $SU(2)$ 是局部同构的群，所以一个 Lie 代数可能是对应于多个 Lie 群的。不过，所有这些群中只有一个是单连通的，这就是它们共同的泛覆盖群。从泛覆盖群 \tilde{G} 容易得到所有的具有相同结构 Lie 代数的其它群 G ， $G = \frac{\tilde{G}}{N}$ ，只要找出 \tilde{G} 中包含的离散正规子群 N ，这是不难做到的，

办法是找出与 \tilde{G} 中每个元素 g 皆可对易的群元素 d_i ，

$$gd_i = d_i g \quad (22.3-13)$$

d_i 的集合构成群 \bar{N} ， \bar{N} 的任何子群都是 \tilde{G} 的离散正规子群，而 \tilde{G} 的所有离散正规子群都是 \bar{N} 的子群。如果不存在真离散正规子群，就没有与 \tilde{G} 局部同构的群了。例如，对于群 $G \left\{ g = \begin{bmatrix} a & b \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \right.$

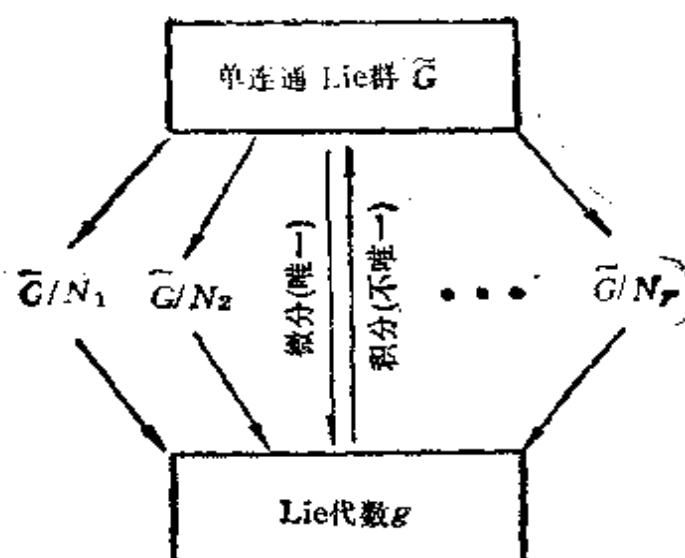
$a > 0 \}$ ，设其中与所有元素 g 对易的元素为 $\mathbf{d} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} \\ d_{21} & d_{22} \end{bmatrix}$ ，由

$\mathbf{gd} = \mathbf{dg}$ ，可得

$$\begin{bmatrix} ad_{11} + bd_{21} & ad_{12} + bd_{22} \\ d_{21} & d_{22} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{11}a & d_{11}b + d_{12} \\ d_{21}a & d_{21}b + d_{22} \end{bmatrix}$$

上式要对所有的 a, b 值成立，要求 $d_{21} = d_{12} = 0$ ， $d_{11} = d_{22}$ 。因为 \mathbf{d} 必须是群 G 中的一个元素，故 $d_{11} = d_{22} = 1$ ，所以这个群没有真离散正规子群，因此没有和它局部同构的群。

Lie 群和 Lie 代数的关系可图示如下：



若 N_1, N_2, \dots, N_r 是 \tilde{G} 的所有离散正规子群, 则 $\tilde{G}/N_1, \tilde{G}/N_2, \dots, \tilde{G}/N_r$ 给出与有关 Lie 代数 \mathfrak{g} 相联系的所有 Lie 群, 它们都是局部同构的, 或者是整体同构, 或者同时是共同泛覆盖群的同态映象. 于是, 将所有 Lie 群分类的问题, 就转化为两个比较简单的问题: (1) 对所有 Lie 代数进行分类; (2) 找出单连通 Lie 群中包括的所有离散正规子群. 由于 (2) 是比较简单的事, 研究的注意力可以集中在 (1). 下面就来讨论 Lie 代数的分类和结构问题.

3. 几个有关的名词和概念

(1) 同态与同构. 如果代数 A 和 A' 为定义在同一域 K 上的 Lie 代数, 从 $A \rightarrow A'$ 的映射 \hat{P} 是线性的, 并且保持对易关系, 即对于任意的 $X, Y \in A, \alpha, \beta \in K$, 有

$$\begin{aligned}\hat{P}(\alpha X + \beta Y) &= \alpha \hat{P}X + \beta \hat{P}Y \\ \hat{P}[X, Y] &= [\hat{P}X, \hat{P}Y]\end{aligned}\quad (22.3-14)$$

则说 A' 是 A 的同态映象. 如果映射 \hat{P} 是双向的 (一一对应的), 则说 A' 与 A 同构. 显然, 结构常数相同或者由实非奇异线性变换联系起来的两个 Lie 代数是同构的. 由于 Lie 代数的性质只取决于无穷小算符的性质, 因而只与有关群的单位元素附近的群元素性质有关, 具有同构的 Lie 代数的 Lie 群只是一定局部同构的,

即只在单位元素的邻域同构,整体并不一定同构。例如 Lie 代数 $so(3)$ 和 $Su(2)$ 是同构的,但群 $SO(3)$ 和 $SU(2)$ 只是局部同构的。对于整体来说, $SU(2)$ 和 $SO(3)$ 群的元素之间存在 2:1 的同态映射关系。另一个更突出的例子是二维旋转群和一维平移群,它们都是单参数 Lie 群,具有同构的 Lie 代数,但两个群显然不同构。

一个代数结构的自同构 (automorphism) 是一种到其自身的、一一对应并保持其中定义的代数运算不变的映射。这种映射的集合是封闭的,服从结合律并有恒等映射与逆映射,因而构成一个群,称为自同构群。如果这种映射是在该代数本身的运算(例如对易子积运算)下完成的,则称为内自同构(否则即称为外自同构)。内自同构的集合也构成群,称为内自同构群。可以证明,内自同构群是自同构群的正规子群,其陪集构成一个商群。对于单纯 Lie 代数(见下面说明),这种商群不但是离散的,而且它的阶最高不超过 3!。如果自同构 T 满足条件 $\phi^2 = \hat{I}$, \hat{I} 为恒等映射,则称为对合自同构。

在群论中,自同构,内(外)自同构与对合自同构等概念有类似的定义,例如在群 G 中固定一个元素 a ,对于所有 $b \in G$,令 $b \rightarrow aba^{-1}$,就可得到群 G 到其自身的一种同构映射,称之为一个内自同构。

(2) 子代数。设 Lie 代数 A 中有一个子集合 H ,如果它是 A 的一个线性子空间,并且对于任意的 $X, Y \in H$,有

$$[X, Y] \in H \quad (22.3-15)$$

则称 H 为 A 的一个子代数。如果对于任意的 $X, Y \in H$,

$$[X, Y] = 0 \quad (22.3-16)$$

就说 H 是 Abel 子代数。显然,Abel 子代数的全部结构常数 $c'_{\alpha\beta\gamma} = 0$ 。因为 $[X_\alpha, X_\beta] = 0$,所以每个代数都有一维的 Abel 子代数。

如果 A 的子集合 H 是 A 的一个线性子空间,并且对任意的 $X \in H, Y \in A, [X, Y] \in H$,亦即

$$[X_\rho, X_\sigma] = \sum_i c_{\rho\sigma}^i X_i \quad (X_\rho, X_\sigma \in H, X_i \in A) \quad (22.3-17)$$

那么 H 构成 A 的一个理想(子代数)或不变子代数。如果 H 不仅仅包含零元素,也不是整个 Lie 代数 A ,就说它是一个真理想,否则称为非真理想。通常说理想即指真理想。由 Abel 子代数构成的理想子代数称为 Abel 理想。

如果对于任意 $X \in A$, 有 $X = X_1 + \cdots + X_n$, 其中 $X_i \in A_i$, 以及对于每一对子代数 $A_i, A_j (i \neq j)$, 其交为零 ($A_i \cap A_j = \{0\}$, 即没有共同元素), 而且 $[A_i, A_j] = 0$, 则说 Lie 代数 A 可分解为其子代数 A_k 的直和

$$A = A_1 \oplus \cdots \oplus A_n \quad (22.3-18)$$

如果 Lie 代数 A 有两个子代数 A_1 和 A_2 , 对于任意的 $X \in A$, 有 $X = X_1 + X_2$, $X_1 \in A_1, X_2 \in A_2$ 以及 $[A_1, A_1] \subset A_1, [A_2, A_2] \subset A_2, [A_1, A_2] \subset A_1, A_1 \cap A_2 = \{0\}$, 则说 Lie 代数 A 是 A_1 和 A_2 的半直和。显然, A_2 是 A 的一个理想。通常半直和表示为

$$A = A_1 \oplus_s A_2 \quad (22.3-19)$$

先写理想,再写余下的子代数。

(3) 单纯和半单纯 Lie 代数。如果 Lie 代数不包含真理想,就说它是单纯的。若除 $\{0\}$ 以外不包含其它 Abel 理想,就说它是半单纯的,简称半单的。可以证明,半单纯 Lie 代数总可以分解为单纯 Lie 代数的直和,即

$$A = A_1 \oplus A_2 \oplus \cdots \oplus A_n \quad (22.3-20)$$

这里 A_i 是 A 的理想,而且这些理想都是单纯 Lie 代数。例如,上面例 4 中的 $so(4)$, 无穷小算符 (J_1, J_2, J_3) 和 (K_1, K_2, K_3) 在对易子积运算下各自是封闭的,因此两者各自构成 $so(4)$ 的一个子代数 $so(3)$ 。由 (J_1, J_2, J_3) 和 (K_1, K_2, K_3) 张成的子代数都是 $so(4)$ 的真理想,而且都不是 Abel 理想,所以 $so(4)$ 代数是半单纯的,它可以分解为两个单纯子代数的直和,每个单纯子代数可以分开处理。平面 Euclid 群 E_2 的情况则不同, E_2 群对应的变换 $(x, y \rightarrow x', y')$ 为

$$x' = x \cos \theta - y \sin \theta + a$$

$$y' = x \sin \theta + y \cos \theta + b$$

其中 θ 为平面中绕原点的旋转角, a 和 b 为在平面上的平移矢量的两个分量。若扩充到三维空间, 但令 $z' = z$, 则变换矩阵为

$$\begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & a \\ \sin \theta & \cos \theta & b \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

无穷小群生成元是

$$\mathbf{X}_\theta = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{X}_a = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

$$\mathbf{X}_b = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

对易关系是

$$[\mathbf{X}_\theta, \mathbf{X}_a] = \mathbf{X}_b, \quad [\mathbf{X}_\theta, \mathbf{X}_b] = -\mathbf{X}_a, \quad [\mathbf{X}_a, \mathbf{X}_b] = 0$$

因此它包含一个二维 Abel 子理想(由 $\mathbf{X}_a, \mathbf{X}_b$ 张成), 所以它不是半单 Lie 代数, 也不能分解为一些单纯 Lie 代数的直和, 但可以分解为半直和

$$\mathfrak{e}_2 = \mathfrak{l}_2 \oplus \mathfrak{so}(2) \quad (22.3-21)$$

其中 \mathfrak{l}_2 是由 $\mathbf{X}_a, \mathbf{X}_b$ 生成的 Abel 理想, $\mathfrak{so}(2)$ 是由 \mathbf{X}_θ 生成的子代数。

(4) 导出代数、可解 Lie 代数与幂零 Lie 代数。A 的对易子的集合, 即 $[A, A] = A^{(1)}$ 是 A 的一个不变子代数, 因为 $A^{(1)}$ 中的元素总包含在 A 中, 故 A 中任何元素与 $A^{(1)}$ 中元素的对易子仍在 $A^{(1)}$ 中。于是, 我们可以构造一个不变子代数系列

$$A \equiv A^{(0)} \supseteq A^{(1)} \supseteq A^{(2)} \supseteq \cdots \supseteq A^{(n-1)} \supseteq A^{(n)} \supseteq A^{(n+1)} \cdots$$

$$[A^{(i)}, A^{(i)}] = A^{(i+1)} \quad (22.3-22)$$

显然, $A^{(i+1)}$ 是 $A^{(i)}$ 的理想(不变)子代数, 也是所有 $A^{(j)} (j \leq i)$ 的不变子代数。进一步还有

$$[A^{(i)}, A^{(j)}] \subseteq A^{(k)} \quad [k \leq (i, j) \text{ 中之大者}]$$

$A^{(i+1)}$ 称为 $A^{(i)}$ 的导出代数, 因为已经说过, Lie 括号 $[\cdot, \cdot]$ 是普通求导数的推广. (22.3-22) 式表示 Lie 代数 A 的导出链, 是逐级求导数的推广. 对于有限维 Lie 代数, 导出链必将达到一个 n 值, 使得 $A^{(n-1)} \cong A^{(n)} = A^{(n+1)} = \dots$. 若链的终止子代数为 $A^{(n)}$, 而 $A^{(n)}$ 只包括零元素, 则说 Lie 代数 A 是可解的. 显然, $A^{(n-1)}$ 一定是 Abel 子代数. 可以证明, 如果 A 是一个可解 Lie 代数, 则它的每一个子代数以及它的每一个同态象都是可解的, 因而不包含任何单纯子代数. 例如, e_3 的导出代数 $e_3^{(2)}$ 是由 (X_1, X_2) 生成的, 而 $e_3^{(2)}$ 只包括零元素, 所以 e_3 是可解 Lie 代数. 关于可解 Lie 代数, 有以下重要定理: 任意 Lie 代数 A 可以分解为一个可解 Lie 代数 P 和一个半单 Lie 代数 S 的半直和

$$A = P \oplus_S S \quad (22.3-23)$$

例如, 三维 Euclid 群 E_3 的 Lie 代数 e_3 不是可解的, 它可以分解为 Abel Lie 代数 t_3 和单纯 Lie 代数 $so(3)$ 的半直和

$$e_3 = t_3 \oplus_S so(3)$$

其中 t_3 是与平移群 T_3 相联系的 Lie 代数.

设 A 是一个 Lie 代数, 定义

$$A^1 = A^{(1)} = [A, A]$$

$$A^n = [A, A^{n-1}] \quad (n \geq 2) \quad (22.3-24)$$

显然, A^n 是 A 的理想. 下列子代数系列

$$A \supset A^1 \supset A^2 \supset \dots$$

称为降中心链或理想的降序列. 如果在某个正整数 n , 此序列终止了, 那么 Lie 代数 A 称为幂零的. 显然, 幂零 Lie 代数一定是可解的, 但可解 Lie 代数不一定是幂零的. 例如, E_3 的 Lie 代数是可解的, 但不是幂零的. 由所有同阶上三角阵构成的 Lie 代数是可解的, 不是幂零的, 而由对角元相等的所有同阶上三角阵构成的 Lie 代数同时是可解的和幂零的. 容易证明, 幂零 Lie 代数的每个子代数以及每一个同态象都是幂零的, 因而不包含任何半单子代数.

这样,可解 Lie 代数与幂零 Lie 代数是和半单 Lie 代数不相干的一类代数,可以分开来进行讨论。

(5) Lie 群与 Lie 代数的结构上的联系。Lie 群与 Lie 代数的结构是紧密联系着的,因而许多概念也紧密联系在一起,从下面表的对比中可以清楚地看出:

Lie 群	Lie 代数
Abel Lie 群	Abel Lie 代数
子群	子代数
Abel 子群	Abel 子代数
不变(正规)子群	不变(理想)子代数
单(半单) Lie 群	单(半单) Lie 代数
直因子群的直积	子代数的直和
半直积	半直和

例如,若 Lie 群是 Abel 群,则其代数也是 Abel 的。Lie 群每有一个子 Lie 群,其代数就相应有一个子 Lie 代数,并且不变子 Lie 群对应于不变子代数。单纯 Lie 群不包含真正规子群,半单纯 Lie 群不包含真 Abel 正规子群,与之对应的 Lie 代数就分别是单纯的和半单纯的。如果 Lie 代数可以分解为子代数的直和,相应 Lie 群就是相应子群的直积。若 Lie 代数只能分解为一个可解子代数和半单子代数的半直和,那么对应的 Lie 群(G)就是一个可解 Lie 群(H)与一个半单 Lie 群(K)的半直积,记作 $G = H \ltimes K$ 。

由此可见,弄清楚了 Lie 代数的结构,也就在很大程度上弄清楚了相应 Lie 群的结构。在物理学的应用中,人们常常对 Lie 代数的结构比对 Lie 群的结构更关心,因为前者与物理问题的联系更直接。

4. Lie 代数的正规表示

在群表示理论中,以群的元素为基,则得到它的正规表示。对

于有限群来说,正规表示完全反映了它的乘法关系。类似地,在群代数中,在群代数空间内按定义

$$\mathbf{A}|\mathbf{B}\rangle = \mathbf{R}(\mathbf{A})|\mathbf{B}\rangle \equiv |[\mathbf{B}, \mathbf{A}]\rangle \quad (22.3-25)$$

进行的线性变换的矩阵表示称为正规表示或伴随表示,是以其本身的基矢为基得到的表示。Lie 代数的正规表示中包含的信息和 Lie 代数的结构常数中包含的完全一样,而以更方便的形式表达出来,因为

$$\mathbf{R}(\mathbf{X}_i)|\mathbf{X}_j\rangle = |[\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j]\rangle = \sum_k -c_{ij}^k |\mathbf{X}_k\rangle$$

故矩阵元 $\mathbf{R}(\mathbf{X}_i)_{jk} = -c_{ij}^k$, 亦即正规表示以矩阵形式把结构常数表达出来了。因此,两者是等价的,可以根据其中任意一种来研究 Lie 代数的结构。注意,一般说来, Lie 代数的正规表示不是它的忠实表示。例如,对于 E_7 的代数,其二维平移子群的生成元 $\mathbf{T}_1, \mathbf{T}_2$ 可对易, $[\mathbf{T}_1, \mathbf{T}_2] = 0$, 故

$$\mathbf{R}(p_1\mathbf{T}_1 + p_2\mathbf{T}_2) = p_1\mathbf{R}(\mathbf{T}_1) + p_2\mathbf{R}(\mathbf{T}_2) = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}$$

但正规表示还足够忠实: 它虽不能区分同一个 Lie 代数中两个不同的元素,但却能区分不同的 Lie 代数。所以为了将 Lie 代数分类,研究它的正规表示是足够了。并且,对于半单纯 Lie 代数(这是我们最感兴趣的),其正规表示是忠实的。研究正规表示代替研究结构常数的好处是正规表示矩阵的乘法是结合代数,而 Lie 代数的对易子积运算却不满足结合律,因此对前者的处理要简单些,而两者有以下关系

$$\mathbf{R}(\mathbf{A})\mathbf{R}(\mathbf{B})\mathbf{R}(\mathbf{C})|\mathbf{D}\rangle = |[[[\mathbf{D}, \mathbf{C}], \mathbf{B}], \mathbf{A}]\rangle$$

下面考察 Lie 代数的结构特征如何反映在它的正规表示上。设 n 维 Lie 代数 A 中有一个 m 维的子代数 a , 其生成元为 $\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \mathbf{X}_3, \dots$, 不属于该子代数的其它生成元为 $\mathbf{X}_a, \mathbf{X}_b, \mathbf{X}_c, \dots$, 则其正规表示具有以下结构。

对于不属于子代数 a 的元素,正规表示矩阵为

$$\mathbf{R}(\mathbf{X}_\alpha) \rightarrow \begin{matrix} & \gamma & k \\ \beta & \left[\begin{array}{c|c} c_{\alpha\beta}^\gamma & c_{\alpha\beta}^k \\ \hline c_{\alpha j}^\gamma & c_{\alpha j}^k \end{array} \right] & = \left[\begin{array}{c|c} \mathbf{R}_{11}(\mathbf{X}_\alpha) & \mathbf{R}_{12}(\mathbf{X}_\alpha) \\ \hline \mathbf{R}_{21}(\mathbf{X}_\alpha) & \mathbf{R}_{22}(\mathbf{X}_\alpha) \end{array} \right] \end{matrix} \quad (22.3-26)$$

对于子代数 α 中的元素, 则

$$\mathbf{R}(\mathbf{X}_i) \rightarrow \begin{matrix} & \gamma & k \\ \beta & \left[\begin{array}{c|c} c_{i\beta}^\gamma & c_{i\beta}^k \\ \hline c_{ij}^\gamma = 0 & c_{ij}^k \end{array} \right] & = \left[\begin{array}{c|c} \mathbf{R}_{11}(\mathbf{X}_i) & \mathbf{R}_{12}(\mathbf{X}_i) \\ \hline \mathbf{0} & \mathbf{R}_{22}(\mathbf{X}_i) \end{array} \right] \end{matrix} \quad (22.3-27)$$

由此可见, 存在子代数导致与子代数中元素对应的正规表示矩阵中出现零子矩阵块。这个子代数中两个元素乘积的正规表示矩阵自然有同样的结构, 注意到

$$\mathbf{R}([\mathbf{A}, \mathbf{B}]) = \mathbf{R}(\mathbf{A})\mathbf{R}(\mathbf{B}) - \mathbf{R}(\mathbf{B})\mathbf{R}(\mathbf{A})$$

得

$$\begin{aligned} & \mathbf{R}([\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j]) \\ &= \left[\begin{array}{c|c} \mathbf{R}_{11}(\mathbf{X}_i)\mathbf{R}_{11}(\mathbf{X}_j) & \mathbf{R}_{11}(\mathbf{X}_i)\mathbf{R}_{12}(\mathbf{X}_j) + \mathbf{R}_{12}(\mathbf{X}_i)\mathbf{R}_{22}(\mathbf{X}_j) \\ \hline -\mathbf{R}_{11}(\mathbf{X}_j)\mathbf{R}_{11}(\mathbf{X}_i) & -\mathbf{R}_{11}(\mathbf{X}_j)\mathbf{R}_{12}(\mathbf{X}_i) - \mathbf{R}_{12}(\mathbf{X}_j)\mathbf{R}_{22}(\mathbf{X}_i) \\ \hline \mathbf{0} & \mathbf{R}_{22}(\mathbf{X}_i)\mathbf{R}_{22}(\mathbf{X}_j) \\ & -\mathbf{R}_{22}(\mathbf{X}_j)\mathbf{R}_{22}(\mathbf{X}_i) \end{array} \right] \\ &= \left[\begin{array}{c|c} \mathbf{R}_{11}([\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j]) & * \\ \hline \mathbf{0} & \mathbf{R}_{22}([\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j]) \end{array} \right] \quad (22.3-28) \end{aligned}$$

式中*号表示非零矩阵块。显然, $\mathbf{R}(\mathbf{X}_i)$ 以及 $\mathbf{R}_{11}(\mathbf{X}_i), \mathbf{R}_{12}(\mathbf{X}_i)$ 都是子代数 α 中元素 \mathbf{X}_i 的表示矩阵。荷载 $\mathbf{R}_{22}(\alpha)$ 表示的矢量由子代数 α 中的所有矢量组成, 而 $\mathbf{R}_{11}(\alpha)$ 表示由 $(n-m)$ 维线性矢量空间荷载, 这个 $(n-m)$ 维矢量空间通常记作 A/α , 或 $A-\alpha$, 或 $A \bmod \alpha$, 是由 $\bmod \alpha$ 同余类的集合组成的。同余类本身是矢量的集合。一个 $\bmod \alpha$ 同余类中任意两个矢量的差完全在子代数 α 内, 在 $A \bmod \alpha$ 子空间中它们可以被看成是相同的。图 22.3-1 显示 $R^3/R^2(R^3 \bmod R^2)$ 的情况。例如, $k\mathbf{e}_3$ 和 $a_1\mathbf{e}_1 + a_2\mathbf{e}_2 + k\mathbf{e}_3$ 在

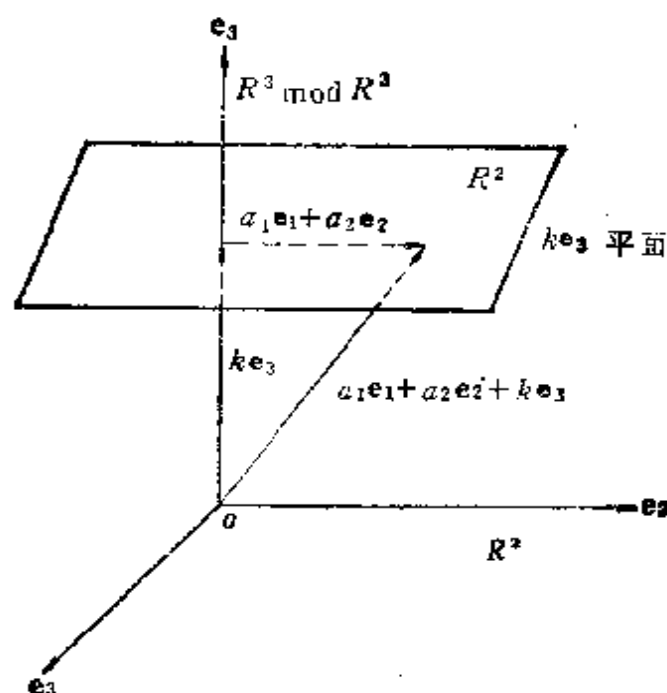


图 22.3-1 空间 R^3 和 $R^3 \bmod R^2$ 示意图

$R^3 \bmod R^2$ 中可看成是相同的，因为它们的差完全在 R^2 中。所有末端在 ke_3 平面上的矢量在 $R^3 \bmod R^2$ 中皆可视作相同。

Lie 代数 A 的因子空间 A/a 与 Lie 群的联系可表示为

$$\begin{aligned} \text{代数 } A &\xrightarrow{\text{指数化运算}} \text{群 } G \\ \text{子代数 } a &\xrightarrow{\text{指数化运算}} \text{子群 } H \\ A/a &\xrightarrow{\text{指数化运算}} \text{陪集 } \frac{G}{H} \end{aligned}$$

在什么情况下，子空间 $A \bmod a$ (由 X_a, X_b, \dots 张成) 对于对易子积运算也是封闭的，从而构成一个子代数呢？那就是 $X_i \in a$ 在 $A \bmod a$ 中为零矢量。于是

$$[X_a, X_i] = 0 \quad (\text{在 } A \bmod a \text{ 中})$$

亦即对易子积必须在子代数 a 中，

$$\begin{aligned} [X_a, X_i] &= \sum_k c_{ai}^k X_k \quad X_k \in a \\ c_{ai}^i &= 0 \end{aligned} \quad (22.3-29)$$

具有这种性质的子代数 \mathfrak{a} 是理想(不变)子代数。此时正规表示矩阵有以下特征: 在 \mathbf{X}_α 和 \mathbf{X}_i 的正规表示矩阵中都多出现一个零矩阵块, 即

$$\mathbf{R}(\mathbf{X}_\alpha) \rightarrow -\beta \left[\begin{array}{c|c} \gamma & k \\ \hline c_{\alpha\beta}^\gamma & c_{\alpha\beta}^k \\ \hline c_{\alpha i}^\gamma = 0 & c_{\alpha i}^k \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c|c} \mathbf{R}_{11}(\mathbf{X}_\alpha) & \mathbf{R}_{12}(\mathbf{X}_\alpha) \\ \hline \mathbf{0} & \mathbf{R}_{22}(\mathbf{X}_\alpha) \end{array} \right]$$

$$\mathbf{R}(\mathbf{X}_i) \rightarrow -\beta \left[\begin{array}{c|c} \gamma & k \\ \hline c_{i\beta}^\gamma = 0 & c_{i\beta}^k \\ \hline c_{ij}^\gamma = 0 & c_{ij}^k \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c|c} \mathbf{0} & \mathbf{R}_{12}(\mathbf{X}_i) \\ \hline \mathbf{0} & \mathbf{R}_{22}(\mathbf{X}_i) \end{array} \right]$$

容易求得

$$\mathbf{R}([\mathbf{X}_\alpha, \mathbf{X}_\beta]) = \left[\begin{array}{cc} \mathbf{R}_{11}([\mathbf{X}_\alpha, \mathbf{X}_\beta]) & * \\ \mathbf{0} & \mathbf{R}_{22}([\mathbf{X}_\alpha, \mathbf{X}_\beta]) \end{array} \right] \quad (22.3-30)$$

故 $\mathbf{R}_{11}(\mathbf{X}_\alpha)$ 和 $\mathbf{R}_{22}(\mathbf{X}_\alpha)$ 都是商代数 $A \bmod \mathfrak{a}$ 的表示矩阵, 实际上, $\mathbf{R}_{11}(\mathbf{X}_\alpha)$ 的矩阵元正是这个代数的结构常数, 即

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_{11}(\mathbf{X}_\alpha) \rightarrow \mathbf{R}(\mathbf{X}_\alpha)_{\beta\gamma} &= -c_{\alpha\beta}^\gamma \\ [\mathbf{X}_\alpha, \mathbf{X}_\beta] &= \sum_\gamma c_{\alpha\beta}^\gamma \mathbf{X}_\gamma + \sum_k c_{\alpha\beta}^k \mathbf{X}_k \\ &= \sum_\gamma c_{\alpha\beta}^\gamma \mathbf{X}_\gamma \quad (\text{在 } A \bmod \mathfrak{a} \text{ 中 } \mathbf{X}_k \text{ 为零矢量}) \end{aligned}$$

对于导出 Lie 代数链, 因为 $[A^{(i)}, A^{(j)}] \subseteq A^{(k)}$ ($k \leq (i, j)$ 之大者), $A^{(k)}$ 是 $A^{(i)}$ 或 $A^{(j)}$ 的不变子代数。将可解 Lie 代数的生成元按导代数链适当排列后, 有对易关系

$$[\mathbf{X}_i^{(i)}, \mathbf{X}_j^{(j)}] = \sum_{k, l} c_{ij}^{(i)(j)}{}_{kl} \mathbf{X}_l^{(k)} \quad (k \geq (i, j) \text{ 中之大者})$$

特殊地

$$[\mathbf{X}_i^{(i)}, \mathbf{X}_j^{(j)}] = 0 \quad A \bmod A^{(i)} \quad (i < n)$$

于是, 可解 Lie 代数的正规表示矩阵, 在将基适当排列以后, 总具有上三角阵的形式

$$\begin{aligned}
 & \mathbf{R}(A) \rightarrow \begin{array}{l} A^{(0)}/A^{(1)} \\ A^{(1)}/A^{(2)} \\ \vdots \\ A^{(n-1)}/A^{(n)} \\ A^{(n)} \end{array} \left[\begin{array}{c|c|c|c|c} 0 & * & * & * & * \\ \hline 0 & \begin{smallmatrix} * & \cdots & * \\ & \ddots & \vdots \\ 0 & * \end{smallmatrix} & * & * & * \\ \hline 0 & 0 & \begin{smallmatrix} * & \cdots & * \\ & \ddots & \vdots \\ 0 & * \end{smallmatrix} & * & * \\ \hline 0 & 0 & 0 & \begin{smallmatrix} * & \cdots & * \\ & \ddots & \vdots \\ 0 & * \end{smallmatrix} & * \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & \begin{smallmatrix} * & \cdots & * \\ & \ddots & \vdots \\ 0 & * \end{smallmatrix} \end{array} \right] \\
 & \hspace{25em} (22.3-31)
 \end{aligned}$$

不但主对角块以下的子矩阵块是零矩阵，主对角块本身也是上三角阵。由于 $[A^{(0)}, A^{(0)}] = A^{(1)}$ ，所以第一个对角块全是零。容易证明，若 \mathbf{A} 是幂零 Lie 代数，则主对角线上的所有矩阵元皆为零。

例如， $GL(3, R)$ 群的由上三角阵构成的子群的 Lie 代数有六个生成元 \mathbf{U}_{ij} ($1 \leq i \leq j \leq 3$)，对易关系为

$$[\mathbf{U}_{ij}, \mathbf{U}_{rs}] = \mathbf{U}_{ir} \delta_{js} - \mathbf{U}_{js} \delta_{ir} \quad (i \leq j, r \leq s) \quad (22.3-32)$$

其正规表示具有以下分块形式

$$\sum_{1 \leq i \leq j \leq 3} a_{ij} \mathbf{U}_{ij} \rightarrow \begin{array}{c} \mathbf{U}_{11} \quad \mathbf{U}_{22} \quad \mathbf{U}_{33} \quad \mathbf{U}_{12} \quad \mathbf{U}_{23} \quad \mathbf{U}_{13} \\ \begin{array}{c|c|c|c|c|c} \mathbf{U}_{11} \\ \mathbf{U}_{22} \\ \mathbf{U}_{33} \\ \mathbf{U}_{12} \\ \mathbf{U}_{13} \\ \mathbf{U}_{23} \end{array} \left[\begin{array}{c|c|c|c|c|c} 0 & a_{12} & 0 & a_{13} & 0 & 0 \\ \hline 0 & -a_{11} & a_{23} & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & -a_{23} & -a_{13} & 0 & 0 \\ \hline 0 & a_{22} - a_{11} & 0 & a_{22} & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & a_{33} - a_{23} & -a_{12} & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & a_{33} - a_{11} & 0 & 0 \end{array} \right] \end{array} \quad (22.3-33)$$

这是一个可解 Lie 代数， $A^{(1)}$ 由 $\{\mathbf{U}_{12}, \mathbf{U}_{23}, \mathbf{U}_{13}\}$ 张成，是 A 的最大

不变可解子代数; $A^{(2)}$ 由 U_{13} 张成. $A^{(0)}/A^{(1)}$ 由 $\{U_{11}, U_{22}, U_{33}\}$ 张成, 而 $A^{(1)}/A^{(2)}$ 由 $\{U_{12}, U_{21}\}$ 张成. $A^{(1)}$ 是由严格上三角阵组成的, 三个生成元 $U_{ij} (1 \leq i < j \leq 3)$ 的对易关系为

$$[U_{ij}, U_{rs}] = U_{ir}\delta_{jr} \quad (i < j, r < s) \quad (22.3-34)$$

它的正规表示矩阵为

$$\sum_{1 \leq i < j}^3 a_{ij} U_{ij} \rightarrow \begin{matrix} & U_{12} & U_{23} & U_{13} \\ \begin{matrix} U_{11} \\ U_{22} \\ U_{33} \end{matrix} & \left[\begin{array}{cc|c} 0 & & a_{23} \\ & 0 & -a_{12} \\ \hline 0 & & 0 \end{array} \right] \end{matrix} \quad (22.3-35)$$

实际上, 这个矩阵是由上一个矩阵弃去所有与 U_{11}, U_{22}, U_{33} 有关的矩阵元后得到的.

现在, 设 g 是一个 Lie 代数, 有一个可解不变子代数 u , 则 $g - u$ (即 $g \bmod u$) 是一个 Lie 代数. 若 $g - u$ 还包含一个可解不变子代数 v , 则 $(g - u) - v = g - (u \oplus v)$ 还是一个代数. 这样推下去, 我们可以找到最大的可解不变子代数, $r = u \oplus v \oplus \dots$ (r 又称为 Lie 代数 g 的根). 于是, 因为代数 $ss = g/r$ 不再包含可解不变子代数, 所以是半单纯子代数. 这就得到上面已经说过的定理: 任意代数都可以分解为可解 Lie 代数与半单 Lie 代数的半直和

$$g = r \oplus_s ss$$

$$ss = g - r$$

代数 ss 可能有子代数, 但不是可解的. 若 s_1 是一个不变子代数, 则 ss/s_1 是一个不包含可解不变子代数的代数. 于是半单 Lie 代数的正规表示矩阵具有以下正则结构

$$ss \rightarrow \left[\begin{array}{ccc|ccc} s_1 & & & & & \\ \hline & s_2 & & & * & \\ & & \ddots & & & * \\ & & & 0 & & \\ & & & & \ddots & \\ & & & & & s_n \end{array} \right] \quad (22.3-36)$$

适当选择生成元, 可使**矩阵块全为零.

总结起来任意 Lie 代数 \mathcal{L} 的正规表示矩阵的结构如下: 最大可解不变子代数中的元素是

$$r \rightarrow \begin{bmatrix} \begin{matrix} \mathcal{H} & \mathcal{r} \\ 0 & \begin{matrix} *_{11} & *_{12} & \dots & *_{1n} \\ *_{21} & *_{22} & \dots & *_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ *_{n1} & *_{n2} & \dots & *_{nn} \end{matrix} \end{matrix} & \begin{matrix} s_1 \\ s_2 \\ \vdots \\ s_n \end{matrix} \\ \hline \begin{matrix} \mathcal{H} & \mathcal{r} \\ 0 & \begin{matrix} * & & & * \\ & * & & \\ & & \ddots & \\ & & & * \end{matrix} \end{matrix} & \begin{matrix} s_1 \\ s_2 \\ \vdots \\ s_n \end{matrix} \end{bmatrix} \quad (22.3-37)$$

最大可解不变子代数的导出代数中的元素是

$$r^{(1)} \rightarrow \begin{bmatrix} \begin{matrix} \mathcal{H} & \mathcal{r} \\ 0 & \begin{matrix} *_{11} & *_{12} & \dots & *_{1n} \\ *_{21} & *_{22} & \dots & *_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ *_{n1} & *_{n2} & \dots & *_{nn} \end{matrix} \end{matrix} & \begin{matrix} s_1 \\ s_2 \\ \vdots \\ s_n \end{matrix} \\ \hline \begin{matrix} \mathcal{H} & \mathcal{r} \\ 0 & \begin{matrix} 0 & & & * \\ & 0 & & \\ & & \ddots & \\ & & & 0 \end{matrix} \end{matrix} & \begin{matrix} s_1 \\ s_2 \\ \vdots \\ s_n \end{matrix} \end{bmatrix} \quad (22.3-38)$$

单 Lie 代数 $s_i \subset \mathcal{H}$ 中的元素 $\mathbf{X}_i \in s_i$ 是(适当选择生成元)

$$\mathbf{X}_i \rightarrow \begin{bmatrix} \begin{matrix} s_1 & s_2 & \dots & s_i & \dots & s_n & \mathcal{r} \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & \mathbf{R}_i(\mathbf{X}_i) & \dots & 0 & \dots & 0 & *_{i1} \dots *_{in} \\ 0 & 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \end{matrix} & \begin{matrix} s_1 \\ s_2 \\ \vdots \\ s_i \\ \vdots \\ s_n \end{matrix} \\ \hline \begin{matrix} \mathcal{H} & \mathcal{r} \\ 0 & \begin{matrix} * & * \end{matrix} \end{matrix} & \begin{matrix} s_1 \\ s_2 \\ \vdots \\ s_n \end{matrix} \end{bmatrix} \quad (22.3-39)$$

因此, 包含可解不变子代数的非半单 Lie 代数(实际上是包含一个 Abel 不变子代数)的正规表示是可约的, 但不是完全可约的; 半单 Lie 代数的正规表示是完全可约的, 而单纯 Lie 代数的正规表示是不可约的。

§ 22.4 Lie 代数的结构和分类

1. Lie 代数的测度矩阵: Cartan 张量-Killing 形式

不同的线性矢量空间以不同定义的标量积来表征。为了将 Lie 代数分类, 尤其是判断它是否半单的, 需要在 Lie 代数中引入标量积的定义, 也就是要定义其测度矩阵。因为它反映代数的性质, 必须根据结构常数(正规表示)来定义它, 而且还应该与基矢的选择无关。正规表示矩阵的迹具有这种性质。利用迹来定义测度矩阵有两种可能性:

$$g_{ij} = (\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j) \begin{cases} \text{tr} \mathbf{R}(\mathbf{X}_i) \text{tr} \mathbf{R}(\mathbf{X}_j) \\ \text{tr} [\mathbf{R}(\mathbf{X}_i) \mathbf{R}(\mathbf{X}_j)] \end{cases}$$

后一种定义包含正规表示的更多的信息。故定义 Lie 代数中两个矢量 \mathbf{A}, \mathbf{B} 的标量积为

$$(\mathbf{A}, \mathbf{B}) = \text{tr} [\mathbf{R}(\mathbf{A}) \mathbf{R}(\mathbf{B})] \quad (22.4-1)$$

测度矩阵的矩阵元 g_{ij} 为

$$\begin{aligned} g_{ij} = (\mathbf{X}_i, \mathbf{X}_j) &= \text{tr} [\mathbf{R}(\mathbf{X}_i) \mathbf{R}(\mathbf{X}_j)] \\ &= \sum_{r,s} [\mathbf{R}(\mathbf{X}_i)]_{rr} [\mathbf{R}(\mathbf{X}_j)]_{ss} = \sum_{r,s} c_{ir}^s c_{js}^r \end{aligned} \quad (22.4-2)$$

这样定义的测度矩阵称为 Cartan 张量或 Killing 形式。因为结构常数是三秩混合张量(二秩共变一秩反变), 所以上式相当于从两个三秩混合张量之积缩约得出一个二秩共变张量。由于所有(实的和复扩展的) Lie 代数的结构常数都可以选为实的, $\{g_{ij}\}$ 是实对称二秩共变张量, 当基矢作线性变换 $\mathbf{X}_i \rightarrow \mathbf{X}'_i = \sum_r a_{ir} \mathbf{X}_r$ 时, $\{g_{ij}\}$ 按下式变换

$$g'_{ij} = \sum_{r,s} a_{ir} a_{js} g_{rs}$$

显然,上面定义的标量积具有以下性质

$$(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = (\mathbf{Y}, \mathbf{X})$$

$$([\mathbf{D}, \mathbf{X}], \mathbf{Y}) + (\mathbf{X}, [\mathbf{D}, \mathbf{Y}]) = 0$$

$$(\mathbf{X}, [\mathbf{Y}, \mathbf{Z}]) = (\mathbf{Y}, [\mathbf{Z}, \mathbf{X}]) = (\mathbf{Z}, [\mathbf{X}, \mathbf{Y}]) \quad (22.4-3)$$

若 \mathfrak{a} 是 \mathfrak{g} 的一个不变子代数, $\mathbf{A} \in \mathfrak{g}$, $\mathbf{B} \in \mathfrak{a}$, 则

$$\begin{aligned} (\mathbf{A}, \mathbf{B}) &= \text{tr} \begin{bmatrix} \mathbf{R}_{\mathfrak{g}/\mathfrak{a}}(\mathbf{A}) & * \\ 0 & \mathbf{R}_{\mathfrak{a}}(\mathbf{A}) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & * \\ 0 & \mathbf{R}_{\mathfrak{a}}(\mathbf{B}) \end{bmatrix} \\ &= \text{tr}[\mathbf{R}_{\mathfrak{a}}(\mathbf{A})\mathbf{R}_{\mathfrak{a}}(\mathbf{B})] \end{aligned} \quad (22.4-4)$$

亦即只有 \mathbf{A} 在 \mathfrak{a} 中的分量对内积有贡献。

如果有一个非零矢量 \mathbf{C} 正交于代数中的所有其余矢量, 即 $(\mathbf{C}, \mathbf{X}) = 0$, $\mathbf{C} \neq 0$, 对于所有的 $\mathbf{X} \in \mathfrak{g}$, 则该代数的测度矩阵是退化的。因为若选 \mathbf{C} 为一个基矢, $\mathbf{C} = \mathbf{X}_i$, 则 $g_{ii} = g_{ii} = 0$, 即测度矩阵有一整行与一整列皆为零, 故其行列式为零, 测度矩阵就是退化的。例如, 若 \mathfrak{g} 为可解 Lie 代数, 则其导代数 $\mathfrak{g}^{(1)}$ 中的任意矢量 \mathbf{B} 正交于 \mathfrak{g} 中的任意矢量 \mathbf{A} , 因为 $\mathfrak{g}^{(1)}$ 的正规表示的对角元全为零

$$(\mathbf{A}, \mathbf{B}) = \text{tr} \begin{pmatrix} * & & * \\ & * & \\ 0 & \ddots & * \\ & & * \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & & * \\ & 0 & \\ 0 & \ddots & 0 \end{pmatrix} = 0$$

只有在 $\mathfrak{g} \bmod \mathfrak{g}^{(1)}$ 中两个非零矢量的标量积才不等于零。可以根据测度张量的退化情况来判断 Lie 代数是否可解的。有以下定理: 当且只当其导代数的 Cartan-Killing 张量恒等于零时, 该 Lie 代数是可解的。上面实际上已给出这个定理的必要性的证明。

例如, 由(22.3-32)式给出的六维 Lie 代数的矢量

$$\mathbf{A} = \sum_{1 \leq i < j \leq 3} a_{ij} \mathbf{U}_{ij} \quad \text{和} \quad \mathbf{B} = \sum_{1 \leq i < j \leq 3} b_{ij} \mathbf{U}_{ij}$$

的标量积为

$$\begin{aligned} (\mathbf{A}, \mathbf{B}) &= (a_{11} - a_{22})(b_{11} - b_{22}) + (a_{22} - a_{33})(b_{22} - b_{33}) \\ &\quad + (a_{11} - a_{33})(b_{11} - b_{33}) \end{aligned}$$

其 Cartan 矩阵是退化的, 其一级导代数 $g^{(1)}$ 的测度张量恒等于零, 该 Lie 代数是可解的.

Cartan 张量不但提供判断是否可解 Lie 代数的判据, 并且提供一种方法, 可用以分开任意 Lie 代数为最大可解不变子代数及半单商代数. Cartan 准则是, Lie 代数 g 为半单的充分必要条件是, Cartan 测度矩阵是非奇异的, 即

$$\begin{aligned} |g_{\alpha\beta}| = 0 & \quad \text{非半单 Lie 代数} \\ |g_{\alpha\beta}| \neq 0 & \quad \text{半单 Lie 代数} \end{aligned} \quad (22.4-5)$$

证明: 设 g 是非半单的, 有一 Abel 理想子代数 g' (其中的元素用一撇标志), 则有

$$\begin{aligned} g_{\alpha\alpha'} &= \sum_{\tau, \rho} c_{\alpha\rho}^{\tau} c_{\alpha'\tau}^{\rho} = \sum_{\tau, \rho'} c_{\alpha\rho'}^{\tau} c_{\alpha'\tau}^{\rho'} \quad (c_{\alpha'\tau}^{\rho} = 0, \text{除非 } \mathbf{X}_{\rho} \in g') \\ &= \sum_{\tau, \rho'} -c_{\rho'\alpha}^{\tau} c_{\alpha'\tau}^{\rho'} = -\sum_{\tau', \rho''} c_{\rho''\alpha}^{\tau'} c_{\alpha'\tau'}^{\rho''} \quad (\text{同上理由}) \\ &= 0 \quad (\text{Abel 子代数, } c_{\alpha'\tau'}^{\rho''} = 0) \end{aligned} \quad (22.4-6)$$

因此行列式的 α' 列全为零, $|g_{\alpha\beta}| = 0$.

反之, 设 $|g_{\alpha\beta}| = 0$, 则方程组

$$\sum_{\beta} g_{\alpha\beta} r_{\beta} = 0$$

有非零解, 由解矢量 $(\sum r_{\beta} \mathbf{X}_{\beta})$ 构成的子空间 u 是一个子代数, 而且是一个不变子代数. 因为, 若 $\mathbf{Y} \in g$, $\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2 \in u$, 设

$$\mathbf{X}_1 = \sum_{\alpha} r_{\alpha} \mathbf{X}_{\alpha}, \quad \mathbf{X}_2 = \sum_{\beta} r_{\beta} \mathbf{X}_{\beta}, \quad \mathbf{Y} = \sum_{\gamma} r_{\gamma} \mathbf{X}_{\gamma}$$

则有

$$\begin{aligned} & \text{tr}([R(\mathbf{X}_1), R(\mathbf{X}_2)]R(\mathbf{Y})) \\ &= \sum_i \sum_{\alpha} \sum_{\beta} r_{\alpha} r_{\beta} r_{\gamma} \text{tr}([R(\mathbf{X}_{\alpha}), R(\mathbf{X}_{\beta})]R(\mathbf{X}_{\gamma})) \\ &= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\gamma} \sum_k r_{\alpha} r_{\beta} r_{\gamma} c_{\alpha\beta}^k \text{tr}(R(\mathbf{X}_k)R(\mathbf{X}_{\gamma})) \\ &= \sum_{\gamma} r_{\gamma} \left(\sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_k r_{\alpha} r_{\beta} c_{\alpha\beta}^k g_{k\gamma} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \text{tr}(\mathbf{R}(\mathbf{X}_1)[\mathbf{R}(\mathbf{X}_1), \mathbf{R}(\mathbf{Y})]) \\
&= \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_{\gamma} \sum_k r_{\alpha} r_{\beta} r_{\gamma} c_{\beta\gamma}^k g_{\alpha k} \\
&= \sum_{\beta} \sum_{\gamma} \sum_k r_{\beta} r_{\gamma} c_{\beta\gamma}^k \left(\sum_{\alpha} r_{\alpha} g_{\alpha k} \right) = 0 \quad (22.4-7)
\end{aligned}$$

由于 r_{γ} 是任意的, 故

$$\sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_k (r_{\alpha} r_{\beta} c_{\alpha\beta}^k g_{k\gamma}) = 0$$

即 $[\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_1] = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \sum_k r_{\alpha} r_{\beta} c_{\alpha\beta}^k \mathbf{X}_k$ 的组成系数满足子空间 \mathfrak{u} 的条件, 也属于 \mathfrak{u} , 因而 \mathfrak{u} 对于对易子积运算是封闭的, 是一个子代数. 进一步可以假定 $\mathbf{X}_1 = \sum_{\beta} r_{\beta} \mathbf{X}_{\beta}$ 不在 \mathfrak{u} 内, 上式仍成立, 即 $[\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_1]$ 也在 \mathfrak{u} 内, 故为不变子代数. 特别是, 这个不变子代数内任意两个矢量的标量积皆为零, 故它是可解的, 因而 \mathfrak{g} 不是半单的.

由此可以直接推断, $|g_{\alpha\beta}| \neq 0$ 是 Lie 代数为半单纯的充分必要条件.

例1 对于 E_2 的 Lie 代数 e_2 , $[\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2] = \mathbf{X}_1$, $[\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_3] = -\mathbf{X}_1$, $[\mathbf{X}_2, \mathbf{X}_3] = 0$, 即 $c_{12}^1 = c_{31}^1 = 1 = -c_{21}^1 = -c_{13}^1$, 其余结构常数为零. 由此可求得测度张量为

$$[g_{\alpha\beta}] = \begin{bmatrix} -2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad |g_{\alpha\beta}| = 0 \quad (22.4-8)$$

故 E_2 的代数不是半单纯的, 事实上, 我们知道它可分解为半直和 $e_2 = \mathfrak{t}_2 \oplus \mathfrak{sr}_1$ 其中 \mathfrak{t}_2 是 Abel 理想, \mathfrak{r}_1 是由 \mathbf{X}_1 生成的子代数.

例2 对于 $so(2, 1)$, 由生成元的对易关系容易求得其 Cartan-Killing 矩阵

$$[g_{\alpha\beta}] = \begin{bmatrix} -2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{bmatrix}, \quad |g_{\alpha\beta}| = -8 \quad (22.4-9)$$

所以 $so(2, 1)$ 是半单 Lie 代数, 但其测度矩阵不是负定的.

例 3 对于 $so(3)$, 由对易关系容易求得

$$g_{\alpha\alpha} = -2\delta_{\alpha\alpha}, \quad |g_{\alpha\alpha}| = -8,$$

所以 $so(3)$ 是半单纯的, 而且其测度矩阵是负定的.

我们知道, $so(3)$ 是紧 Lie 代数. 可以一般地证明, 紧半单 Lie 代数的充分必要条件是它的测度矩阵是负定的. 上面例 2 中 $so(2, 1)$ 的测度矩阵不是负定的, 我们已知道它是非紧 Lie 代数.

利用 Cartan 准则, 可将一个 Lie 代数分解为它的半单纯子代数和最大可解不变子代数的半直和. 设任意非半单 Lie 代数 nss 具有以下半直和结构

$$nss = r \oplus_{ss} ss \quad (22.4-10)$$

其中 r 为最大可解不变子代数(根), ss 为半单纯子代数, 则

$$\begin{aligned} [ss, ss] &= ss, \quad ss = s_1 \oplus s_2 \oplus \cdots, \quad [s_i, s_j] = s_i \delta_{ij} \\ [ss, r] &\subseteq r \\ [r, r] &= r^{(1)} \quad (r^{(1)} \subseteq n \subseteq r) \end{aligned} \quad (22.4-11)$$

其中 n 是 r 的最大幂零子代数, 若 r 是幂零的, 则 $r = n$. Cartan 测度矩阵的特征是:

- (a) 对 ss 是非奇异的,
- (b) 对 $r \bmod n$ 是非奇异的,
- (c) 对 n 恒等于零.

因为 Cartan 测度矩阵是实对称的, 可以对角化. 设对角化后的形式为(将基适当规范化)

$$[g_{\alpha\beta}] \rightarrow \left[\begin{array}{c|c} +1\mathbf{I}_{n_a} & \\ \hline & -1\mathbf{I}_{n_b} \\ \hline & & 0\mathbf{I}_{n'_0} \end{array} \right] \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} nss \bmod n \\ n \end{array} \quad (22.4-12)$$

其中 \mathbf{I}_{n_a} 表示 n_a 阶单位矩阵. 对应于 $g_{\alpha\beta} = 0$ 的 n'_0 个生成元生成子代数 n , 其余生成元生成 $nss \bmod n = (r \bmod n) \oplus_{ss}$. 若再构成

因代数 $(r \bmod n) \oplus_{ss}$ 的 Cartan 张量矩阵 $[g'_{\alpha\beta}]$, 则因 $(r \bmod n)$ 是 Abel 子空间, 其测度张量恒等于零, $[g'_{\alpha\beta}]$ 的结构为

$$[g'_{\alpha\beta}] \rightarrow \left[\begin{array}{c|c|c} +1\mathbf{I}_{n_+} & & \\ \hline & -1\mathbf{I}_{n_-} & \\ \hline & & 0\mathbf{I}_{n_0} \end{array} \right] \left. \begin{array}{l} \left. \right\} ss \\ \left. \right\} (r \bmod n) \end{array} \right. \quad (22.4-13)$$

$[g'_{\alpha\beta}]$ 对于 ss 是非奇异的, 其中 n_- 个生成元对于对易子积运算是封闭的, 在由它们张成的子空间中 $[g'_{\alpha\beta}]$ 是负定的, 它们产生与代数 ss 相联系的最大紧子群 K . $[g'_{\alpha\beta}]$ 在其中为正定的 n_+ 维子空间对于对易运算不是封闭的, 它们产生非紧陪集 SS/K . 若 $(n_+ + n_-) = 0$, 则代数是可解的, 若还有 $n_0 = 0$, 则代数是幂零的. 若 $(n_0 + n'_0) = 0$, 则代数是半单的. 若 g 是复单代数, 则它可有不同的实形 (即可通过复扩充得到 g 的实代数), 后者可以由不同的 n_- 和 n_+ 值来表征, $\chi(\text{实形}) = n_+ - n_- = \text{Lie 代数的维数} - \text{最大紧子代数维数的二倍}$, 称为该实形的特征标.

例 1 最简单的单代数维数为 3, 最简单的可解代数的维数为 2, 故最简单的非单代数维数为 5. 设此代数的基取为 J_3, J_{\pm}, K_3 和 K_{\pm} , 对易关系为

$$\begin{aligned} [J_i, J_{\pm}] &= \pm J_{\pm} \\ [J_+, J_-] &= 2J_3 \\ [J_i, K_j] &= 0 \\ [K_3, K_{\pm}] &= K_{\pm} \end{aligned} \quad (22.4-14)$$

其测度矩阵为

$$\left[\begin{array}{c|c|c} \begin{array}{ccc} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 4 \\ 0 & 4 & 0 \end{array} & \mathbf{0} & \left. \begin{array}{c} J_3 \\ J_+ \\ J_- \end{array} \right\} ss \\ \hline \mathbf{0} & \begin{array}{cc} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{array} & \left. \begin{array}{c} K_3 \quad r \bmod n \\ K_{\pm} \quad n = r^{(1)} \end{array} \right\} r \end{array} \right] \quad (22.4-15)$$

对于 $(r \bmod n) \oplus_{ss}$, 其测度矩阵为

$$\left[\begin{array}{ccc|c} 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 4 & 0 \\ 0 & 4 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right] \begin{array}{l} \left. \begin{array}{l} \mathbf{J}_3 \\ \mathbf{J}_+ \\ \mathbf{J}_- \end{array} \right\}_{ss} \\ \mathbf{K}_3 \end{array} \} r \bmod n \quad (22.4-16)$$

例2 由(22.3-32)式给出的代数的测度矩阵可由其正规表示矩阵[(22.3-33)式]求得

$$[g_{ij}] = \left[\begin{array}{ccc|ccc} 2 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 2 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right] \begin{array}{l} \mathbf{U}_{11} \\ \mathbf{U}_{12} \\ \mathbf{U}_{13} \\ \mathbf{U}_{22} \\ \mathbf{U}_{23} \\ \mathbf{U}_{33} \end{array} \quad (22.4-17)$$

把它对角化后得

$$\left[\begin{array}{ccc|c} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right] \left\{ \begin{array}{l} 1/\sqrt{6} (\mathbf{U}_{11} + \mathbf{U}_{22} - 2\mathbf{U}_{33}) \\ 1/\sqrt{2} (\mathbf{U}_{11} - \mathbf{U}_{22}) \\ 1/\sqrt{3} (\mathbf{U}_{11} + \mathbf{U}_{22} + \mathbf{U}_{33}) \\ \mathbf{U}_{12} \\ \mathbf{U}_{23} \\ \mathbf{U}_{13} \end{array} \right\} \} r \bmod n \oplus_{ss} \quad (22.4-18)$$

用 $\frac{1}{\sqrt{6}} (\mathbf{U}_{11} + \mathbf{U}_{22} - 2\mathbf{U}_{33})$ 和 $\frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{U}_{11} - \mathbf{U}_{22})$ 作基, Cartan 测度矩阵为

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} r \bmod n \quad (22.4-19)$$

所以这个代数不包含单纯子代数,它是一个可解代数.

总起来说,任意非半单 Lie 代数都可以分解为一个最大可解

不变子代数和—个半单 Lie 代数的半直和。半单 Lie 代数的结构比可解 Lie 代数的简单得多。对于可解 Lie 代数与非半单 Lie 代数,不存在正则对易关系,现在也没有完全的分类系统。目前在物理和化学应用中涉及的大都是半单 Lie 代数,所以下面我们只讨论半单 Lie 代数的结构与分类问题,由于半单 Lie 代数是单纯 Lie 代数的直和,实际上只需要讨论单纯 Lie 代数。

2. 半单 Lie 代数的标准基和正则对易关系

已经说过, Lie 代数的基可以自由选择。取不同的基,结构常数不同(结构常数是二秩共变—秩逆变混合张量)。这样,表面上对易关系不同的 Lie 代数有可能同构。这给 Lie 代数的分类造成困难。为了使问题简化,要找出 Lie 代数的正则对易关系,也就是要将基标准化。

设 \mathbf{A} 是 Lie 代数中的一个矢量, $\mathbf{A} = \sum_{\mu} a_{\mu} \mathbf{X}_{\mu}$, 我们要找—组基 $\mathbf{X} = \sum_{\nu} b_{\nu} \mathbf{X}_{\nu}$, 使得最简单的对易关系成立

$$[\mathbf{A}, \mathbf{X}] = \lambda \mathbf{X} \quad (22.4-20)$$

其中 λ 为一常数值。上式可改写为

$$\mathbf{A}|\mathbf{X}\rangle = \mathbf{R}(\mathbf{A})|\mathbf{X}\rangle = -\lambda|\mathbf{X}\rangle \quad (22.4-21)$$

$\mathbf{R}(\mathbf{A})$ 是 \mathbf{A} 的正规表示矩阵。这样,为了找寻标准基,实际上是要对—定的 \mathbf{A} 找满足方程组(22.4-21)的解 \mathbf{X} 。(22.4-21)是关于矩阵 $\mathbf{R}(\mathbf{A})$ 的本征值方程,为了存在非零解,要求以下久期方程成立

$$|-\mathbf{R}(\mathbf{A}) - \lambda \mathbf{I}| = 0$$

亦即

$$\left| \sum_{\mu} a_{\mu} c_{\mu\nu}^{\tau} - \lambda \delta_{\nu\tau} \right| = 0 \quad (\nu, \tau = 1, \dots, n) \quad (22.4-22)$$

式中 n 为 Lie 代数的维数。

上面已经说过,在讨论 Lie 群的结构时,应该在实 Lie 代数的基础上进行。但若限于实数域,上述方程不一定有解,因为有些

根可能是复数。因此有必要从实数域扩展到复数域,亦即按复 Lie 代数来讨论。这样,若代数 \mathfrak{g} 是 n 维的,则方程 (22.4-22) 精确地有 n 个解(根)。按其根,(22.4-22) 式可写成

$$(\lambda - \alpha_0)^{d_0}(\lambda - \alpha_1)^{d_1}(\lambda - \alpha_2)^{d_2} \cdots = 0 \quad (22.4-23)$$

其中 α_i 是第 i 个根(一般为复数), d_i 是根 α_i 的重数。可以指出,零总是一个根。对不同的根 α_i 解方程组(22.4-21),即可求得相应的本征矢 \mathbf{X}_i 。于是可以将 n 维空间分解为若干子空间的直和,每个子空间可以方便地以相应的根来标记,即

$$V = V(0) \oplus V(\alpha_1) \oplus V(\alpha_2) \oplus \cdots \quad (22.4-24)$$

例 1 (22.3-32) 式给出的六维 Lie 代数的久期方程为

$$\begin{aligned} & |-\mathbf{R}(a_{ij}\mathbf{U}_{ij}) - \lambda\mathbf{I}| \\ &= -\lambda^3(a_{11} - a_{22} - \lambda)(a_{22} - a_{33} - \lambda) \\ & \quad \times (a_{11} - a_{33} - \lambda) = 0 \end{aligned} \quad (22.4-25)$$

其根为 $\lambda = 0, 0, 0, (a_{11} - a_{22}), (a_{22} - a_{33}), (a_{11} - a_{33})$ 。显然, a_{11}, a_{22}, a_{33} 的值不同,根的简并度将不同。

例 2 三维空间旋转平移群 (Euclid 群) 的生成元为 $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \nabla, \mathbf{P} = \nabla$ 。 \mathbf{P} 生成 Abel 不变子代数, \mathbf{L} 为简单李代数。对于 $\mathbf{A} = \theta \cdot \mathbf{L} + b \cdot \mathbf{P}$, 正规表示矩阵为

$$\mathbf{R}(\mathbf{A}) = \left[\begin{array}{ccc|ccc} 0 & \theta_3 & -\theta_2 & 0 & b_3 & -b_2 \\ -\theta_3 & 0 & \theta_1 & -b_3 & 0 & b_1 \\ \theta_2 & -\theta_1 & 0 & b_2 & -b_1 & 0 \\ \hline & & & 0 & \theta_3 & -\theta_2 \\ & & & -\theta_3 & 0 & \theta_1 \\ & & & \theta_2 & -\theta_1 & 0 \end{array} \right] \begin{array}{l} \mathbf{L}_1 \\ \mathbf{L}_2 \\ \mathbf{L}_3 \\ \mathbf{P}_1 \\ \mathbf{P}_2 \\ \mathbf{P}_3 \end{array} \quad (22.4-26)$$

久期方程为

$$\begin{vmatrix} -\lambda & -\theta_3 & \theta_2 \\ \theta_3 & -\lambda & -\theta_1 \\ -\theta_2 & \theta_1 & -\lambda \end{vmatrix} = [\lambda(\lambda^2 + \theta_1 \cdot \theta_1 + \theta_2 \cdot \theta_2 + \theta_3 \cdot \theta_3)]^2 = 0$$

所有根都是二重简并的, $\lambda = 0, 0, \pm i|\theta|, \pm i|\theta|$, 其中

$$|\theta|^2 = (\theta_1 \cdot \theta_1 + \theta_2 \cdot \theta_2 + \theta_3 \cdot \theta_3).$$

若取 $\theta_1 = \theta_2 = b_1 = b_2 = b_3 = 0$, $\theta_3 = \theta$, 则空间分解为

$$\begin{aligned} V_0 &= \mathbf{L}_3 \oplus \mathbf{P}_3 \\ V_{+i\theta} &= \mathbf{L}_+ \oplus \mathbf{P}_+ \\ V_{-i\theta} &= \mathbf{L}_- \oplus \mathbf{P}_- \end{aligned} \quad (22.4-27)$$

其中 $\mathbf{L}_\pm = \mathbf{L}_1 \pm i\mathbf{L}_2$, $\mathbf{P}_\pm = \mathbf{P}_1 \pm i\mathbf{P}_2$. 容易看出

$$\begin{aligned} [\mathbf{L}_3, \mathbf{P}_3] &= 0 \\ [\mathbf{L}_3, \mathbf{P}_\pm] &= \pm i\mathbf{P}_\pm \\ [\mathbf{L}_3, \mathbf{L}_\pm] &= \pm i\mathbf{L}_\pm \end{aligned} \quad (22.4-28)$$

但是, $[\mathbf{P}_3, \mathbf{P}_\pm] = 0$, $[\mathbf{P}_3, \mathbf{L}_\pm] = \pm i\mathbf{P}_\pm$.

例3 $so(3)$ 代数. 对于元素 $\mathbf{A} = \sum_i a_i \mathbf{X}_i$, 正规表示矩阵为

$$\mathbf{R}\left(\sum_i a_i \mathbf{X}_i\right) = \begin{bmatrix} 0 & -a_3 & a_2 \\ a_3 & 0 & -a_1 \\ -a_2 & a_1 & 0 \end{bmatrix} \begin{matrix} \mathbf{X}_1 \\ \mathbf{X}_2 \\ \mathbf{X}_3 \end{matrix} \quad (22.4-29)$$

久期方程式为

$$\begin{vmatrix} \lambda & a_3 & -a_2 \\ -a_3 & \lambda & a_1 \\ a_2 & -a_1 & \lambda \end{vmatrix} = 0$$

即

$$\lambda[\lambda^2 + (a_1^2 + a_2^2 + a_3^2)] = 0 \quad (22.4-30)$$

故解为

$$\lambda = 0, \quad \lambda = \pm i \sqrt{a_1^2 + a_2^2 + a_3^2} \quad (22.4-31)$$

若选择 $a_1 = a_2 = 0$, $a_3 = i\alpha$, 则根为 $\lambda = 0, \pm\alpha$. 对于各 λ 值解方程组 $\mathbf{A}|\mathbf{X}\rangle = -\lambda|\mathbf{X}\rangle$, 即可求得各个本征矢. 设 $\mathbf{X} = \sum_i x_i \mathbf{X}_i$, 则对于 $\lambda = 0$, 可得

$$x_1 = x_2 = 0, \quad \mathbf{H} = x_3 \mathbf{X}_3 \quad (22.4-32)$$

对于 $\lambda = \pm\alpha$, 可得

$$x_3 = 0, \quad x_2 = \pm ix_1, \quad \mathbf{E}_{\pm\alpha} = x_1(\mathbf{X}_1 \pm i\mathbf{X}_2) \quad (22.4-33)$$

式中 x_1, x_2 为任意常数。显然，有简单的对易关系。

$$[\mathbf{A}, \mathbf{E}_{\pm\alpha}] = \pm\alpha\mathbf{E}_{\pm\alpha} \quad (22.4-34)$$

Cartan 证明,对于单纯或半单纯 Lie 代数,如果适当选择 \mathbf{A} ,使久期方程有最大数目的不同根,则只有 $\lambda = 0$ 的根可能是多重根。若 $\lambda = 0$ 的根的重数为 l ,就说这个半单 Lie 代数是 l 秩的。对应于 $\lambda = 0$ 的根,有 l 个线性独立的彼此可对易的本征矢 $\{\mathbf{H}_i\}$, ($i = 1, \dots, l$), 它们张成最大的一个 Abel 子代数,通常称为 Cartan 子代数;其余的 $n - l$ 个本征矢属于各非简并本征值。这些结论可表述为以下公式

$$\begin{aligned} [\mathbf{A}, \mathbf{H}_i] &= 0 \quad (i = 1, \dots, l) \\ [\mathbf{A}, \mathbf{E}_\alpha] &= \alpha\mathbf{E}_\alpha \quad (\alpha \text{ 取 } n - l \text{ 个不同的值}) \\ [\mathbf{H}_i, \mathbf{H}_j] &= 0 \end{aligned} \quad (22.4-35)$$

式中 $\mathbf{H}_i (i = 1, \dots, l)$ 为对应于本征值零的空间 V_0 中的矢量, \mathbf{E}_α 为对应于本征值 α 的一维空间 V_α 中的矢量。因为 \mathbf{A} 与 \mathbf{H}_i 对易而与 \mathbf{E}_α 不可对易, \mathbf{A} 应是 Cartan 子代数中的矢量,即可表示为 $\{\mathbf{H}_i\}$ 的线性组合

$$\mathbf{A} = \sum_i \lambda_i \mathbf{H}_i \quad (22.4-36)$$

下面找出各本征矢之间的对易关系。先看 $[\mathbf{H}_i, \mathbf{E}_\alpha] = ?$ 由 Jacobi 恒等式

$$\begin{aligned} &[\mathbf{A}, [\mathbf{H}_i, \mathbf{E}_\alpha]] + [\mathbf{H}_i, [\mathbf{E}_\alpha, \mathbf{A}]] + [\mathbf{E}_\alpha, [\mathbf{A}, \mathbf{H}_i]] \\ &= 0 \end{aligned} \quad (22.4-37)$$

得

$$\begin{aligned} [\mathbf{A}, [\mathbf{H}_i, \mathbf{E}_\alpha]] &= [[\mathbf{A}, \mathbf{H}_i], \mathbf{E}_\alpha] + [\mathbf{H}_i, [\mathbf{A}, \mathbf{E}_\alpha]] \\ &= \alpha[\mathbf{H}_i, \mathbf{E}_\alpha] \end{aligned} \quad (22.4-38)$$

这表明 $[\mathbf{H}_i, \mathbf{E}_\alpha]$ 是 \mathbf{A} 的对应于本征值 α 的本征矢。因为本征值 α 是非简并的, $[\mathbf{H}_i, \mathbf{E}_\alpha]$ 必与 \mathbf{E}_α 成正比

$$[\mathbf{H}_i, \mathbf{E}_\alpha] = \alpha_i \mathbf{E}_\alpha \quad (22.4-39)$$

又因

$$\begin{aligned}
\mathbf{A} &= \sum_i \lambda^i \mathbf{H}_i \\
[\mathbf{A}, \mathbf{E}_\alpha] &= \alpha \mathbf{E}_\alpha = \left[\sum_i \lambda^i \mathbf{H}_i, \mathbf{E}_\alpha \right] \\
&= \left(\sum_i \lambda^i \alpha_i \right) \mathbf{E}_\alpha
\end{aligned} \tag{22.4-40}$$

故

$$\alpha = \sum_i \lambda^i \alpha_i \tag{22.4-41}$$

(22.4-39) 式表明, Cartan 子代数的基给每个本征矢 \mathbf{E}_α 确定一组数 $\{\alpha_i (i=1, \dots, l)\}$, 我们可以把它看作一个 l 维空间 (称为根空间) 中的矢量 (称为根矢量, 记作 α) 的共变分量. 再看 $[\mathbf{E}_\alpha, \mathbf{E}_\beta] = ?$ 由 Jacobi 恒等式

$$[\mathbf{A}, [\mathbf{E}_\alpha, \mathbf{E}_\beta]] + [\mathbf{E}_\alpha, [\mathbf{E}_\beta, \mathbf{A}]] + [\mathbf{E}_\beta, [\mathbf{A}, \mathbf{E}_\alpha]] = 0$$

得

$$\begin{aligned}
[\mathbf{A}, [\mathbf{E}_\alpha, \mathbf{E}_\beta]] &= [[\mathbf{A}, \mathbf{E}_\alpha], \mathbf{E}_\beta] + [\mathbf{E}_\alpha, [\mathbf{A}, \mathbf{E}_\beta]] \\
&= \alpha [\mathbf{E}_\alpha, \mathbf{E}_\beta] + \beta [\mathbf{E}_\alpha, \mathbf{E}_\beta] \\
&= (\alpha + \beta) [\mathbf{E}_\alpha, \mathbf{E}_\beta]
\end{aligned} \tag{22.4-42}$$

若 $\alpha + \beta$ 不是根, 则必有 $[\mathbf{E}_\alpha, \mathbf{E}_\beta] = 0$. 若 $\alpha + \beta$ 是非零根, 则 $[\mathbf{E}_\alpha, \mathbf{E}_\beta]$ 是属于它的本征矢, 故

$$[\mathbf{E}_\alpha, \mathbf{E}_\beta] = N_{\alpha+\beta} \mathbf{E}_{\alpha+\beta} \tag{22.4-43}$$

$N_{\alpha+\beta}$ 即为结构常数. 若 $\alpha + \beta = 0$, 则 $\beta = -\alpha$, $[\mathbf{A}, [\mathbf{E}_\alpha, \mathbf{E}_{-\alpha}]] = 0$, $[\mathbf{E}_\alpha, \mathbf{E}_{-\alpha}]$ 必是 $\{\mathbf{H}_i\}$ 的线性组合

$$[\mathbf{E}_\alpha, \mathbf{E}_{-\alpha}] = \sum_i c'_{i, -\alpha} \mathbf{H}_i \tag{22.4-44}$$

$c'_{i, -\alpha}$ 为结构常数. 为了确定 $c'_{i, -\alpha}$, 我们考察在以本征矢为基时 Cartan 张量的形式. 在 Cartan 子代数内, 因为

$$[\mathbf{H}_i, \mathbf{E}_\alpha] = \sum_\beta c_{i, \alpha}^\beta \mathbf{E}_\beta = c_{i, \alpha}^\alpha \mathbf{E}_\alpha = \alpha_i \mathbf{E}_\alpha,$$

故

$$\begin{aligned}
g_{ik} &= \text{tr}[\mathbf{R}(\mathbf{H}_i)\mathbf{R}(\mathbf{H}_k)] = \sum_{\alpha, \beta} c_{i\alpha}^\beta c_{k\beta}^\alpha \\
&= \sum_{\alpha} c_{i\alpha}^\alpha c_{k\alpha}^\alpha = \sum_{\alpha} \alpha_i \alpha_k
\end{aligned} \quad (22.4-45)$$

显然, $g_{i\sigma} = 0 (\sigma \neq 0)$, 因

$$\begin{aligned}
g_{i\sigma} &= \text{tr}[\mathbf{R}(\mathbf{H}_i)\mathbf{R}(\mathbf{E}_\sigma)] = \sum_{\alpha, \beta} c_{i\alpha}^\beta c_{\sigma\beta}^\alpha \\
&= \sum_{\alpha} c_{i\alpha}^\alpha c_{\sigma\alpha}^\alpha = 0
\end{aligned} \quad (22.4-46)$$

因为当 $\sigma \neq 0$ 时, $c_{\sigma\alpha}^\alpha = 0$. 其次看 $g_{\alpha\lambda} (\alpha, \lambda \neq 0)$. 因 $c_{\alpha i}^\alpha = -\alpha_i \delta_{\alpha, i}$, $c_{\alpha\beta}^\beta = N_{\alpha\beta} \delta_{\alpha+\beta, \beta}$, 故

$$\begin{aligned}
g_{\alpha\lambda} &= \sum_{\alpha, i} c_{\alpha\alpha}^i c_{\lambda i}^\alpha = \sum_{i, \beta} c_{\alpha i}^\beta c_{\lambda\beta}^i + \sum_{i, \sigma} c_{\alpha\sigma}^i c_{\lambda i}^\sigma + \sum_{\beta, r \neq 0} c_{\alpha\beta}^r c_{\lambda r}^\beta \\
&= - \sum_i \alpha_i c_{\lambda i}^i + \sum_i c_{\alpha, -\alpha}^i c_{\lambda i}^{-\alpha} + \sum_{\alpha \neq -\alpha} N_{\alpha\beta} c_{\lambda, \alpha+\beta}^\beta \quad (22.4-47)
\end{aligned}$$

除非 $\lambda = -\alpha$, 上式各项皆为零, 亦即只有 $g_{\alpha, -\alpha}$ 不为零. 我们可以选择 \mathbf{E}_α 的归一条件, 使得 $g_{\alpha, -\alpha} = 1$. 这样, Cartan 测度矩阵具有以下形式

$$\begin{aligned}
&\{\mathbf{H}_i\} \quad \mathbf{E}_\alpha \quad \mathbf{E}_{-\alpha} \quad \mathbf{E}_\beta \quad \mathbf{E}_{-\beta} \cdots \\
[g_{ab}] \rightarrow &\left[\begin{array}{c|ccc|ccc} \{\mathbf{H}_i\} & * & & & & & & \\ \hline \mathbf{E}_\alpha & & 0 & 1 & & & 0 & \\ \mathbf{E}_{-\alpha} & & 1 & 0 & & & & \\ \mathbf{E}_\beta & & & & 0 & 1 & & \\ \mathbf{E}_{-\beta} & & & & 1 & 0 & & \\ \vdots & & 0 & & & & \ddots & \end{array} \right] \quad (22.4-48)
\end{aligned}$$

因此, 若 α 是一个根, 则 $-\alpha$ 必定也是一个根, 否则测度矩阵中有一整行或列为零, 是奇异矩阵, 不满足半单 Lie 代数的条件, 与假设矛盾. 设 Cartan 子代数的测度矩阵为 $[g_{ik}]$. 因为 $|g_{ab}| \neq 0$, 必有 $|g_{ik}| \neq 0$, 故 Cartan 子代数的测度矩阵是非奇异的, 存在逆矩阵 $[g^{ik}]$, 即

$$\sum_k g^{jk} g_{ki} = \delta_{ii} \quad (22.4-49)$$

g_{ik} 是对称张量。定义一个三阶共变张量 c_{ijk} 为

$$\begin{aligned} c_{ijk} &= \sum_l c_{ij}^l g_{lk} = \sum_{l,s,r} c_{ij}^l c_{lr}^s c_{ks}^r \\ &= - \sum_{l,s,r} (c_{lr}^s c_{li}^r + c_{li}^s c_{lr}^r) c_{ks}^r \end{aligned} \quad (22.4-50)$$

最后一个等号用了 (22.2-7) 式。 c_{ijk} 对于其指标的对换是反对称的, 对循环置换则不变

$$c_{ijk} = c_{jki} = c_{kji} = -c_{ikj} = -c_{irk} = -c_{kji} \quad (22.4-51)$$

利用 (22.4-50) 式, 并注意 $g_{\beta, -\alpha} = \delta_{\alpha\beta}$, $c_{ia}^\beta = \alpha_i \delta_{\alpha\beta}$, 得

$$\begin{aligned} c_{i, -\alpha}^i &= \sum_j g^{ij} c_{\alpha, -\alpha_j} = \sum_j g^{ij} c_{j\alpha, -\alpha} = \sum_{j,\beta} g^{ij} g_{\beta, -\alpha} c_{ja}^\beta \\ &= \sum_{j,\beta} g^{ij} \delta_{\alpha\beta} \alpha_j \delta_{\alpha\beta} = \sum_j g^{ij} \alpha_j = \alpha^i \end{aligned} \quad (22.4-52)$$

于是, (22.4-44) 式可写成

$$[\mathbf{E}_\alpha, \mathbf{E}_{-\alpha}] = \sum_i \alpha^i \mathbf{H}_i \quad (22.4-53)$$

总起来说, 取本征矢量为标准基, 则对易关系如下:

$$\begin{aligned} [\mathbf{H}_i, \mathbf{H}_k] &= 0 \quad (i, k = 1, \dots, l) \\ [\mathbf{H}_i, \mathbf{E}_\alpha] &= \alpha_i \mathbf{E}_\alpha \\ [\mathbf{E}_\alpha, \mathbf{E}_\beta] &= N_{\alpha\beta} \mathbf{E}_{\alpha+\beta} \quad (\alpha + \beta \text{ 是非零根}) \\ [\mathbf{E}_\alpha, \mathbf{E}_{-\alpha}] &= \sum_i \alpha^i \mathbf{H}_i \end{aligned} \quad (22.4-54)$$

附加归一条件为 $g_{\alpha, -\alpha} = 1$.

$N_{\alpha\beta}$ 以及 α^i, α_i 等可以利用规范化条件进一步确定。规范化方式可以不同, 下面介绍 Cartan-Weyl 规范化方法。为了确定 $N_{\alpha\beta}$, 需要求助于某种非线性条件。这一条件可根据正规表示矩阵来给定:

$$\mathbf{R}(\mathbf{E}_{-\alpha}) = \mathbf{R}^H(\mathbf{E}_\alpha) = \mathbf{R}^{*T}(\mathbf{E}_\alpha) \quad (22.4-55)$$

因为半单 Lie 代数的正规表示是忠实的, 这一条件是完全确定

的, 由

$$[E_\alpha, E_\beta] = N_{\alpha\beta} E_{\alpha+\beta},$$

得

$$[R(E_\alpha), R(E_\beta)]^H = N_{\alpha\beta}^* R^H(E_{\alpha+\beta}) \quad (22.4-56)$$

加上条件 (22.4-55), 得

$$[R(E_{-\beta}), R(E_{-\alpha})] = N_{\alpha\beta}^* R(E_{-\alpha-\beta}) = N_{-\beta, -\alpha} R(E_{-\alpha-\beta}) \quad (22.4-57)$$

故

$$N_{-\alpha, -\beta} = -N_{-\beta, -\alpha} = -N_{\alpha\beta}^* \quad (22.4-58)$$

因为复单 Lie 代数的正规表示总可以选为实的, 所以

$$N_{\alpha\beta} = -N_{\beta\alpha} = -N_{-\alpha, -\beta} \quad (22.4-59)$$

这些结构常数还有更多的对称性. 若 α, β 是两个非零根, $\alpha + \beta$ 也是非零根, 则 $\gamma = -\alpha - \beta$ 也是非零根, 满足条件

$$\alpha + \beta + \gamma = 0 \quad (22.4-60)$$

把 Jacobi 恒等式用于这三个根的本征矢, 得

$$\begin{aligned} [E_\alpha, [E_\beta, E_\gamma]] + [E_\beta, [E_\gamma, E_\alpha]] + [E_\gamma, [E_\alpha, E_\beta]] &= 0 \\ [E_\alpha, E_{-\alpha}]N_{\beta\gamma} + [E_\beta, E_{-\beta}]N_{\gamma\alpha} + [E_\gamma, E_{-\gamma}]N_{\alpha\beta} &= 0 \\ \sum_i (\alpha^i N_{\beta\gamma} + \beta^i N_{\gamma\alpha} + \gamma^i N_{\alpha\beta}) H_i &= 0 \\ \sum_i [\alpha^i (N_{\beta\gamma} - N_{\alpha\beta}) + \beta^i (N_{\gamma\alpha} - N_{\alpha\beta})] H_i &= 0 \end{aligned} \quad (22.4-61)$$

因为 $\sum_i \alpha^i H_i$ 和 $\sum_i \beta^i H_i$ 是独立变化的, 故

$$N_{\alpha\beta} = N_{\beta\gamma} = N_{\gamma\alpha} = N_{-\alpha-\beta, \alpha} = N_{\beta, -\alpha-\beta} \quad (22.4-62)$$

考虑一个含 β 的 α 根系列 $(\alpha, \beta \neq 0), \dots, \beta + \alpha, \beta, \beta - \alpha, \dots$, 因为根的数目是有限的, 这个根系列是有限的. 设 $\beta + p\alpha$ 是根, 但 $\beta + (p+1)\alpha$ 不是根了; 还有 $\beta - q\alpha$ 是根, $\beta - (q+1)\alpha$ 不是根, p 和 q 是正整数或零. 这个子空间对于 $E_{\pm\alpha}$ 和 $\sum_i \alpha^i H_i$ 的

作用是不变的. 对矢量 $E_\alpha, E_{-\alpha}$ 和 $E_{\beta+\alpha}, E_{\beta-\alpha}$ 用 Jacobi 恒等式, 得

$$[E_{\alpha}, E_{\beta+(k-1)\alpha}]N_{\beta+k\alpha, -\alpha} - [E_{\beta+k\alpha}, \sum_i \alpha_i H_i] \\ + [E_{-\alpha}, E_{\beta+(k+1)\alpha}]N_{\alpha, \beta+k\alpha} = 0 \quad (22.4-63)$$

$$N_{\alpha, \beta+(k-1)\alpha}N_{\beta+k\alpha, -\alpha} + N_{-\alpha, \beta+(k+1)\alpha}N_{\alpha, \beta+k\alpha} \\ = - \sum_i \alpha_i (\beta + k\alpha)_i \quad (22.4-64)$$

利用(22.4-62)式(令 $\gamma \rightarrow -\alpha$, $\beta \rightarrow \beta + k\alpha$), 得

$$N_{\alpha, \beta+(k-1)\alpha}^2 = N_{\alpha, \beta+k\alpha}^2 + \sum_i \alpha_i (\beta + k\alpha)_i \quad (22.4-65)$$

根据假定, $\beta + (p+1)\alpha$ 不是根, 故 $N_{\alpha, \beta+p\alpha} = 0$. 以此为起点, 反复利用上式, 可得

$$N_{\alpha, \beta+(k-1)\alpha}^2 = \sum_i (p-k+1) \left\{ \alpha_i \beta_i + \frac{1}{2} (p+k) \alpha_i \alpha_i \right\} \quad (22.4-66)$$

在链的另一端有

$$N_{-\alpha, \beta-q\alpha} = 0 = -N_{\alpha, -\beta+q\alpha} = N_{\alpha, \beta-(q+1)\alpha} \quad (22.4-67)$$

后一个等号是因为 $E_{\beta-(q+1)\alpha}$ 本身为零. 以 $k = -q$ 代入(22.4-66)式, 得

$$N_{\alpha, \beta-(q+1)\alpha}^2 = 0 = \sum_i (p+q+1) \left\{ \alpha_i \beta_i + \frac{1}{2} (p-q) \alpha_i \alpha_i \right\} \quad (22.4-68)$$

由此得到一个很重要的关系式

$$-p \leq \frac{2 \sum_i \alpha_i \beta_i}{\sum_i \alpha_i \alpha_i} = -p + q \leq +q \quad (22.4-69)$$

由此可以得出下述四个结论.

(1) 若 α 和 β 是非零根, 则

$$\frac{2 \sum_i \alpha_i \beta_i}{\sum_i \alpha_i \alpha_i} = -p + q \quad (22.4-70)$$

是一个整数, 而且

$$\beta' - \beta = \frac{2 \sum_i \alpha^i \beta_i}{\sum_i \alpha^i \alpha_i} \alpha \quad (22.4-71)$$

也是一个根.

$$(2) N_{\alpha\beta} = \sqrt{p(q+1)} \cdot \sqrt{\frac{1}{2} \sum_i \alpha^i \alpha_i} \quad (22.4-72)$$

(3) 包含 β 的 α 根系列只能有一个. 若还有另一个, 设为

$$\beta - q'\alpha, \beta - (q' - 1)\alpha, \dots, \beta + p'\alpha \quad (22.4-73)$$

则 q' 和 p' 也应服从 (22.4-69) 式, 故 $-p' + q' = -p + q$. 再加上对 p', q' 和 p, q 的限制条件, 可以知道 $p' = p, q' = q$, 即含 β 的 α 根系列是唯一的.

(4) $\sum_i \alpha^i \alpha_i \neq 0$, 除非 $\alpha = 0$; 否则, $E_{\alpha}, E_{-\alpha}$ 将与所有非零根的 E_{β} 对易 (因为 $N_{\alpha\beta} = 0$), 而 $E_{\pm\alpha}$ 对于 H_i 的作用为不变子空间, 所以 $E_{\pm\alpha}$ 构成一个 Abel 不变子代数, 这与半单 Lie 代数的假设矛盾.

进一步可以证明, Cartan 子代数的测度矩阵是正定的. 设 $[E_{\alpha}, E_{-\alpha}] = \sum_i \alpha^i H_i$ 是其中的任意矢量, 计算标量积

$$\left(\sum_i \alpha^i H_i, \sum_j \alpha^j H_j \right) = \text{tr} \left[\mathbf{R} \left(\sum_i \alpha^i H_i \right) \mathbf{R} \left(\sum_j \alpha^j H_j \right) \right] \\ \parallel \parallel \\ \sum_{i,j} \alpha^i g_{ij} \alpha^j = \sum_{i,j} \alpha^i \alpha^j \text{tr} [\mathbf{R}(H_i) \mathbf{R}(H_j)] \quad (22.4-74)$$

$-\mathbf{R}(H_i)$ 是对角阵, 设其对角元为 β_i ($\beta \neq 0$), 则其迹为 $\sum_{\beta \neq 0} \beta_i$, 故

$$\sum_i \alpha^i \alpha_i = \sum_{\beta \neq 0} \left(\sum_i \alpha^i \beta_i \right) \left(\sum_j \alpha^j \beta_j \right) \quad (22.4-75)$$

当 $[E_{+\alpha}, E_{-\alpha}] \neq 0$ 时, $\sum_i \alpha^i \beta_i$ 与 $\sum_i \alpha^i \alpha_i$ 有比例关系. 由 (22.4-

69)和(22.4-75)式可得

$$\sum_i \alpha^i \alpha_i = \left(\sum_j \alpha^j \alpha_j \right)^2 \sum_{\beta \neq 0} \left(\frac{1}{2} \right)^2 (p-q)^2 \quad (22.4-76)$$

因 $\sum_i \alpha^i \alpha_i \neq 0$, 故

$$\sum_i \alpha^i \alpha_i = \left[\sum_{\beta \neq 0} \left(\frac{1}{2} \right)^2 (p-q)^2 \right]^{-1} > 0 \quad (22.4-77)$$

亦即 Cartan 子代数中任意非零矢量对自身的标量积都大于零, 所以其测度矩阵是正定的, 于是, 可以选取基矢量 \mathbf{H}_i , 使得

$$(\mathbf{H}_i, \mathbf{H}_j) = g_{ij} = \delta_{ij}$$

从而 $\alpha^i = \alpha_i$. 这样, Cartan 子代数具有 Euclid 空间的性质.

至此, 我们就得到了 Cartan-Weyl 规范化的标准基的正则对易关系

$$[\mathbf{H}_i, \mathbf{H}_j] = 0$$

$$[\mathbf{H}_i, \mathbf{E}_\alpha] = \alpha_i \mathbf{E}_\alpha$$

$$[\mathbf{E}_\alpha, \mathbf{E}_{-\alpha}] = \alpha \cdot \mathbf{H}$$

$$[\mathbf{E}_\alpha, \mathbf{E}_\beta] = N_{\alpha\beta} \mathbf{E}_{\alpha+\beta} \quad (\beta \neq -\alpha, \alpha + \beta \text{ 是根}) \quad (22.4-78)$$

规范化条件是, $\sum_{\alpha \neq 0} \alpha_i \alpha_i = \delta_{ij}$, $\sum_{\alpha \neq 0} \alpha \cdot \alpha = l$, $N_{\alpha\beta}^2 = p(q+1) \frac{1}{2} \cdot$

$(\alpha \cdot \alpha)$, (p, q 由包含 β 的 α 根系列确定), 以及 $N_{\alpha\beta}$ 的对称性条件为 $N_{\alpha\beta} = -N_{\beta\alpha} = -N_{-\alpha, -\beta} = N_{\beta, -\alpha-\beta} = N_{-\alpha-\beta, \alpha}$.

例1 $su(2)$ 这个单纯 Lie 代数的秩为 1, 若一个根矢量为 $\alpha = \lambda \mathbf{e}_1$, 则另一根矢量为 $-\lambda \mathbf{e}_1$. 按照规范化条件 $\lambda \cdot \lambda + (-\lambda) \cdot$

$(-\lambda) = 1$, 得 $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}}$. 故标准基为 $\mathbf{E}_{\pm \frac{1}{\sqrt{2}}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \mathbf{e}_1$, \mathbf{H}_1 ,

$\mathbf{E}_{-\frac{1}{\sqrt{2}}} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \mathbf{e}_1$. 正则对易关系为

$$[\mathbf{H}, \mathbf{E}_{\pm \frac{1}{\sqrt{2}}}] = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} \mathbf{E}_{\pm \frac{1}{\sqrt{2}}}$$

$$[\mathbf{E}_{\frac{1}{\sqrt{2}}}, \mathbf{E}_{-\frac{1}{\sqrt{2}}}] = \frac{1}{\sqrt{2}} \mathbf{H} \quad (22.4-79)$$

这样就确定了(22.4-32)和(22.4-33)式中的未定常数。

例2 $su(3)$ 。有八个无穷小算符。用上面说过的方法可以找出八个本征矢量,其中有两个属于零本征值,张成 Cartan 子代数,所以 $su(3)$ 是二秩 Lie 代数。记这两个本征矢量为 \mathbf{H}_1 和 \mathbf{H}_2 。另外六个一维本征矢量是等长度的,记为 $\mathbf{E}_{\pm\alpha}$, $\mathbf{E}_{\pm\beta}$, $\mathbf{E}_{\pm(\alpha+\beta)}$ 。因为根矢量是二维矢量,可以用平面上的箭头来表示。满足条件的六个非零根矢量的相对位置如图 22.4-1 所示,图中括号内的数字是各有关矢量的方向余弦。

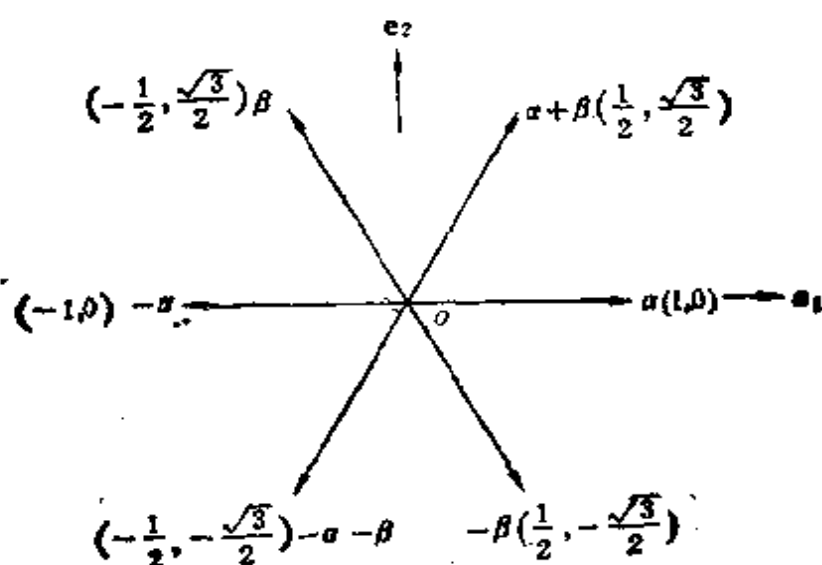


图 22.4-1 $su(3)$ 的根矢量图

按 Cartan-Weyl 标准基的规范化条件,有

$$\sum_{\alpha \neq 0} \alpha_i \alpha_j = \delta_{ij}, \quad \sum_{\alpha \neq 0} (\alpha \cdot \alpha) = 2$$

设非零根矢量长度为 x , 则由 $x^2 \left[\left(\frac{1}{4} + \frac{3}{4} \right) \times 4 + 1 \times 2 \right] = 2$,

可得 $x = \frac{1}{\sqrt{3}}$ 。由此即得

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{3}} \mathbf{e}_1$$

$$\beta = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(-\frac{1}{2} \mathbf{e}_1 + \frac{\sqrt{3}}{2} \mathbf{e}_2 \right)$$

$$\alpha + \beta = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{2} \mathbf{e}_1 + \frac{\sqrt{3}}{2} \mathbf{e}_2 \right)$$

由 $[\mathbf{E}_\alpha, \mathbf{E}_\beta] = N_{\alpha\beta} \mathbf{E}_{\alpha+\beta}$ 以及根系列 $\beta + \alpha, \beta$ 确定 $p=1, q=0$, 得 $N_{\alpha\beta} = \sqrt{1 \times (0+1) \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{3}} = \frac{1}{\sqrt{6}}$. 再利用 $N_{\alpha\beta}$ 的对

称性质, $N_{\alpha\beta} = N_{\beta, -(\alpha + \beta)} = N_{-(\alpha + \beta), \alpha} = -N_{-\alpha, -\beta} = -N_{-\beta, (\alpha + \beta)} = -N_{(\alpha + \beta), -\alpha}$, 就可以写出在 Cartan-Weyl 标准基下的正则对易关系

$$[\mathbf{H}_1, \mathbf{H}_2] = 0$$

$$[\mathbf{H}, \mathbf{E}_{\pm\alpha}] = \pm \frac{1}{\sqrt{3}} (1, 0) \mathbf{E}_{\pm\alpha}$$

$$[\mathbf{H}, \mathbf{E}_{\pm\beta}] = \pm \frac{1}{\sqrt{3}} \left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \mathbf{E}_{\pm\beta}$$

$$[\mathbf{H}, \mathbf{E}_{\pm(\alpha+\beta)}] = \pm \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \mathbf{E}_{\pm(\alpha+\beta)}$$

$$[\mathbf{E}_\alpha, \mathbf{E}_{-\alpha}] = \frac{1}{\sqrt{3}} \mathbf{H}_1,$$

$$[\mathbf{E}_\beta, \mathbf{E}_{-\beta}] = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(-\frac{1}{2} \mathbf{H}_1 + \frac{\sqrt{3}}{2} \mathbf{H}_2 \right)$$

$$[\mathbf{E}_{\alpha+\beta}, \mathbf{E}_{-(\alpha+\beta)}] = \frac{1}{\sqrt{3}} \left(\frac{1}{2} \mathbf{H}_1 + \frac{\sqrt{3}}{2} \mathbf{H}_2 \right)$$

$$[\mathbf{E}_\alpha, \mathbf{E}_\beta] = \frac{1}{\sqrt{6}} \mathbf{E}_{\alpha+\beta}, \quad [\mathbf{E}_\beta, \mathbf{E}_{-(\alpha+\beta)}] = \frac{1}{\sqrt{6}} \mathbf{E}_{-\alpha}$$

$$[\mathbf{E}_{-(\alpha+\beta)}, \mathbf{E}_\alpha] = \frac{1}{\sqrt{6}} \mathbf{E}_{-\beta}$$

$$[\mathbf{E}_{-\alpha}, \mathbf{E}_{-\beta}] = -\frac{1}{\sqrt{6}} \mathbf{E}_{-(\alpha+\beta)}$$

$$\begin{aligned}
[E_{-\beta}, E_{\alpha+\beta}] &= -\frac{1}{\sqrt{6}} E_{\alpha} \\
[E_{\alpha+\beta}, E_{-\alpha}] &= -\frac{1}{\sqrt{6}} E_{\beta}
\end{aligned} \tag{22.4-80}$$

§ 22.5 复单 Lie 代数的根系和分类

1. 复单 Lie 代数的根系和根图

(1) 根系及其性质. 从上面的讨论可以看出, 采用标准基使对半单 Lie 代数的结构的理论研究大大简化了. 它把对 r 维 Lie 代数的 r 维空间的研究转化为对它的 l 维子空间的研究, 一般说来, l 比 r 小得多 (例如, 对于 $su(3)$, $r=8$, $l=2$). 而且, Cartan 子代数可赋予正定的测度矩阵, 因而具有 Euclid 空间的性质. Cartan 子代数的 l 个基矢是可对易的, 是 Lie 代数中属于零根的本征矢量. 其余每个非零根的本征矢量通过 Cartan 子代数的基矢确定一个根矢量, 其中有 l 个是线性独立的, 其余非零根矢量都可以表示为这 l 个根矢量的线性组合, 而且组合系数是整数, 这些整数的取值还受到严格的限制条件. 在 l 秩半单 Lie 代数与这组根矢量之间有一一对应关系, 这种对应关系通过正则对易关系确定下来. 因此, 根据根矢量间的相互关系就可以实现对复单 Lie 代数的完全分类. 下面就来讨论这个问题. 为此, 还要证明根矢量的几个重要性质.

(a) 已经证明, 若 α, β 是非零根, 则

$$\frac{2(\alpha, \beta)}{(\alpha, \alpha)} = \text{整数} \tag{22.5-1}$$

而且

$$\beta' = \beta - \frac{2(\alpha, \beta)}{(\alpha, \alpha)} \alpha \tag{22.5-2}$$

也是根. β' 可以看作是由 β 在垂直于 α 的超平面上反映得到的, 即

$$\begin{aligned}\beta &= \beta_{\parallel} + \beta_{\perp} = \left(\beta - \beta \cdot \frac{aa}{(a, a)} \right) + \beta \cdot \frac{aa}{(a, a)} \\ \beta' &= \left(\beta - \beta \cdot \frac{aa}{(a, a)} \right) - \beta \cdot \frac{aa}{(a, a)}\end{aligned}\quad (22.5-3)$$

垂直于根矢量的超平面称为 Weyl 超平面，对这一平面的反映操作称为 Weyl 反映。所有这些反映操作以及它们的不相同的乘积集合，构成根系（以及与之相联系的单纯 Lie 代数）的 Weyl 群。

(b) 如果 α 是根，则 α 的整数倍 $k\alpha$ 中只有 $\alpha, 0, -\alpha$ 是根。上面已经证明，若 α 是根，则 $-\alpha$ 和 $\alpha - \alpha = 0$ 也是根。但 $\pm 2\alpha$ 不是根，因为 $[E_{\alpha}, E_{\alpha}] = 0$ ，对于绝对值大于 1 的任意 k 值， $k\alpha$ 不是根，否则将存在包含 $E_{2\alpha}$ 或 $E_{-2\alpha}$ 的根系列，而这是不可能的。

(c) 含 β 的 α 根系列 $(\alpha, \beta \neq 0)$ 最多含四个根，因此

$$\frac{2(\alpha, \beta)}{(\alpha, \alpha)} = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \quad (22.5-4)$$

证明：假定 $\beta \neq \pm \alpha$ （否则只有 $-\alpha, 0, \alpha$ 三个根）。如果一个根列中有五个根，则指定其中第三个为 β ，可以排出根系列 $\beta - 2\alpha, \beta - \alpha, \beta, \beta + \alpha, \beta + 2\alpha$ ，但 $2\alpha = (\beta + 2\alpha) - \beta$ 和 $2(\beta + \alpha) = (\beta + 2\alpha) + \beta$ 不是根，所以含 $\beta + 2\alpha$ 的根系列只有 $\beta + 2\alpha$ 一项，所以 $(\beta + 2\alpha, \beta) = 0$ [否则，按(22.5-2)式，根系列中就还有其它根]。同样， $(\beta - 2\alpha) - \beta$ 和 $(\beta - 2\alpha) + \beta$ 都不是根，因此 $(\beta - 2\alpha, \beta) = 0$ 。将 $(\beta + 2\alpha, \beta)$ 和 $(\beta - 2\alpha, \beta)$ 相加，得 $(\beta, \beta) = 0$ 。这只有 $\beta = 0$ 才可能，所以不可能存在五个根的系列。同样可证明含五个以上根的系列不存在。因此有 $p + q + 1 \leq 4$ ， $p, q \leq 3$ ，故

$$\frac{2(\alpha, \beta)}{(\alpha, \alpha)} = k = -p + q = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \quad (22.5-5)$$

上式给予可能存在的根系以严格的限制。因为 Cartan 子空间具有正定的测度，我们可以定义两个根矢量之间的夹角 $\theta_{\alpha\beta}$ ，即

$$0 \leq \cos \theta_{\alpha\beta} = \frac{(\alpha, \beta)}{(\alpha, \alpha)} \cdot \frac{(\alpha, \beta)}{(\beta, \beta)} = \frac{k}{2} \cdot \frac{k'}{2} \quad (22.5-6)$$

故

$$\cos^2 \theta_{\alpha\beta} = \frac{(\alpha, \beta)^2}{(\alpha, \alpha)(\beta, \beta)} = \frac{1}{4} (0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \pm 4) \quad (22.5-7)$$

根的长度之比为

$$k_{\alpha\beta} = \sqrt{\frac{(\alpha, \alpha)}{(\beta, \beta)}} \quad (22.5-8)$$

这就完全规定了可能存在的两个根矢量的相对长度和夹角，列于表 22.5-1.

表 22.5-1 能够存在的根矢量间的夹角和长度比

$\cos^2 \theta_{\alpha\beta}$	$\theta_{\alpha\beta}$	$\frac{2(\alpha, \beta)}{(\alpha, \alpha)}$	$\frac{2(\alpha, \beta)}{(\beta, \beta)}$	$\sqrt{\frac{(\alpha, \alpha)}{(\beta, \beta)}}$	相应 Lie 代数的 Cartan 记号
1	$0^\circ, 180^\circ$	± 2	± 2	1	
$\frac{3}{4}$	$30^\circ, 150^\circ$	± 3	± 1	$1/\sqrt{3}$	G_2
		± 1	± 3	$\sqrt{3}$	
$\frac{2}{4}$	$45^\circ, 135^\circ$	± 2	± 1	$1/\sqrt{2}$	C_n
		± 1	± 2	$\sqrt{2}$	B_n
$\frac{1}{4}$	$60^\circ, 120^\circ$	± 1	± 1	1	A_n
0	90°	0	0	不定	D_n

(2) 根系和根图. l 秩 Lie 代数的根矢量可以用 l 维空间中的矢量图表示出来，这种图称为根图. 根图能形象地表示出各个根之间的关系. 每种根图对应于唯一的一个根系. 下面给出较简单的根图.

(a) 一秩 Lie 代数 $A_1 = B_1 = C_1$ (A_n, B_n, C_n, D_n 等标志经典 Lie 代数的记号是 Cartan 首先采用的). $l = 1$, Cartan 子代数是一维的，设其基为 H . 非零根为 $E_{\pm\alpha}$. 根图见图 22.5-1.

已经说过，按 Cartan-Weyl 规范化条件，矢量长度为 $\frac{1}{\sqrt{2}}$. $so(3)$ 和 $su(2)$ 代数具有这种根图.

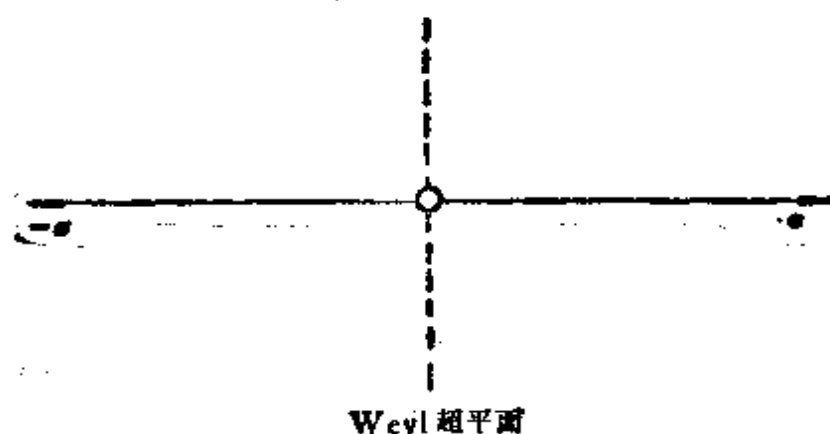


图 22.5-1 $A_1 = B_1 = C_1$ 的根图

(b) 二秩 Lie 代数. 根图是二维的, 可在平面上表示出来.

① G_2 . 先考虑两个根矢量夹角 150° , 长度比为 $1/\sqrt{3}$ 的情况. 画出两根这样的矢量 α, β , 并作出 $-\alpha, -\beta$. 然后利用 Weyl 反映操作通过已画出的根矢量找出新的根矢量, 直到全部非零根矢量都画出来, 就可以得到图 22.5-2. 原点代表本征值为零的 Cartan 子代数的两个基矢 H_1, H_2 .

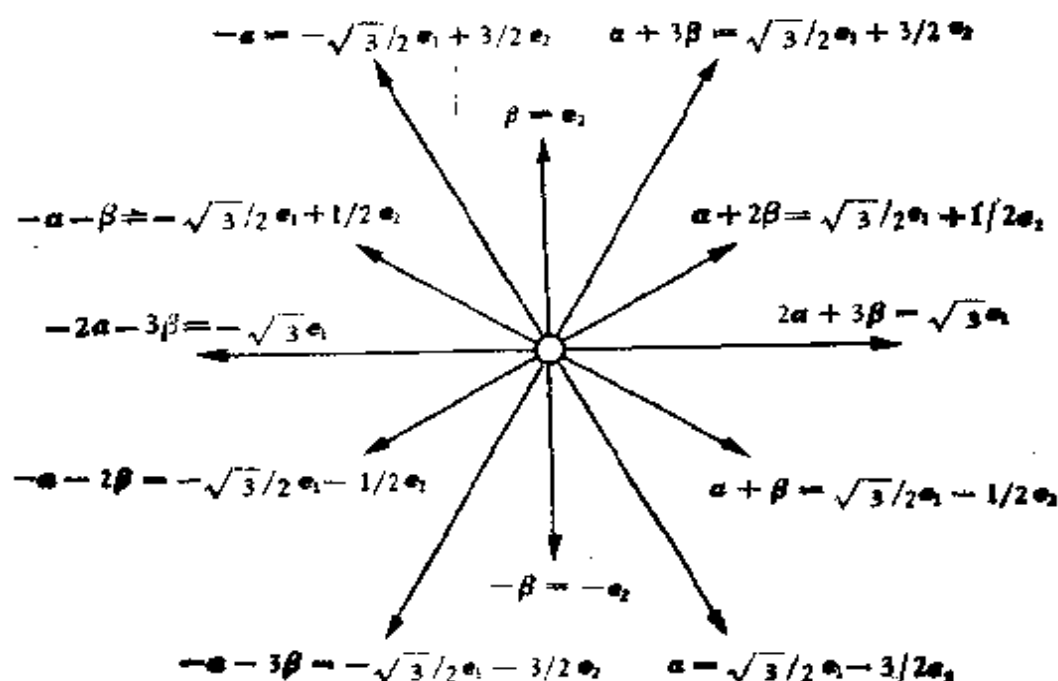


图 22.5-2 G_2 的根图

从上图可以看出 G_2 中存在的根系列. 例如, 因

$$\begin{aligned}\frac{2(\alpha, \beta)}{(\beta, \beta)} &= 2 \frac{\sqrt{(\alpha, \alpha)}}{\sqrt{(\beta, \beta)}} \cdot \frac{\sqrt{(\beta, \beta)}}{\sqrt{(\beta, \beta)}} \cos 150^\circ \\ &= -2 \cdot \sqrt{3} \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = -3\end{aligned}$$

故 $\alpha - (-3\beta) = \alpha + 3\beta$ 是根. 于是 $\alpha + \beta, \alpha + 2\beta$ 也是根, 但 $\alpha - \beta$ 和 $\alpha + 4\beta$ 不是根, 即存在根系列 $\alpha, \alpha + \beta, \alpha + 2\beta, \alpha + 3\beta$.

按规范化条件 $\sum_{\alpha \in \Phi} (\alpha, \alpha) = l = 2$, 以及 $\frac{(\alpha, \alpha)}{(\beta, \beta)} = 3$, 得出

$$6(\beta, \beta) + 6(\alpha, \alpha) = 24(\beta, \beta) = 2$$

故 $\sqrt{(\beta, \beta)} = \frac{1}{\sqrt{12}}, \sqrt{(\alpha, \alpha)} = \frac{1}{2}$. 取一直角坐标系, 其基矢

为 e_1, e_2 , 为了简单起见, 取 e_2 沿根矢量 β 的方向, 并以 β 的长度为单位, 即 $|e_2| = |e_1| = |\beta| = \sqrt{\frac{1}{12}}$, 根据根矢量的长度和夹角即可得出以 e_1, e_2 表示的根矢量表达式, 如图中式子所示. 显然, 以 e_1, e_2 为基的根矢量表达式中的系数乘以 $\sqrt{\frac{1}{12}}$ 就得出对应于该根矢量的标准基对于 H_1 和 H_2 的本征值. 如果我们以 α, β 为坐标系的基矢, 则其它矢量都是它们的线性组合, 而且组合系数都是整数.

取根矢量长度比为 $\sqrt{3}$, 得到的根图是以上根图旋转 30° 的结果.

② B_2 两个根矢量 α 和 β 的夹角为 135° , 长度比为 $\sqrt{2}$. 作出 α, β 和 $-\alpha, -\beta$ 以后, 按 Weyl 超平面反映, 即可作出 B_2 的根图(图 22.5-3). 以 e_1, e_2 表示, 非零根矢量有以下形式: $\pm e_1 \pm e_2, \pm e_1, \pm e_2$, 这里 e_1 和 e_2 的长度等于 β 的长度 $1/\sqrt{6}$.

③ C_2 两个根矢量 α 和 β 的夹角为 135° , 长度比为 $1/\sqrt{2}$. 类似地, 可画出其根图(图 22.5-4). 取

$$|e_1| = |e_2| = \frac{1}{2} |\beta| = \sqrt{\frac{1}{12}}$$

根矢量具有 $\pm e_1, \pm e_2, \pm 2e_1, \pm 2e_2$ 的形式.

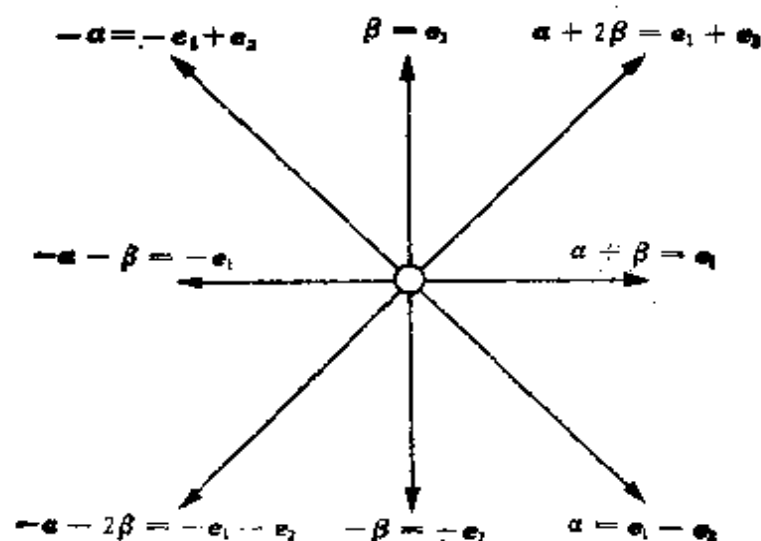


图 22.5-3 B_2 的根图

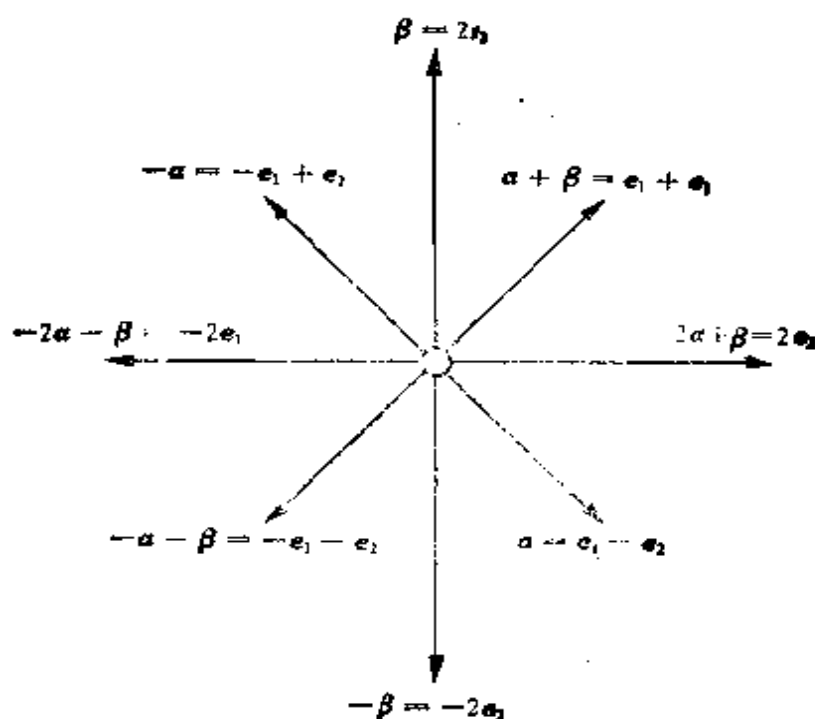


图 22.5-4 C_2 的根图

④ A_2 两个根矢量夹角为 120° , 长度比为 1. 作出根图, 如

图 22.5-5 所示, 这里取 $|\mathbf{e}_1| = |\mathbf{e}_2| = \frac{1}{\sqrt{3}}$. $\mathfrak{su}(3)$ 的根图就是这样的, 在上节已经给出过.

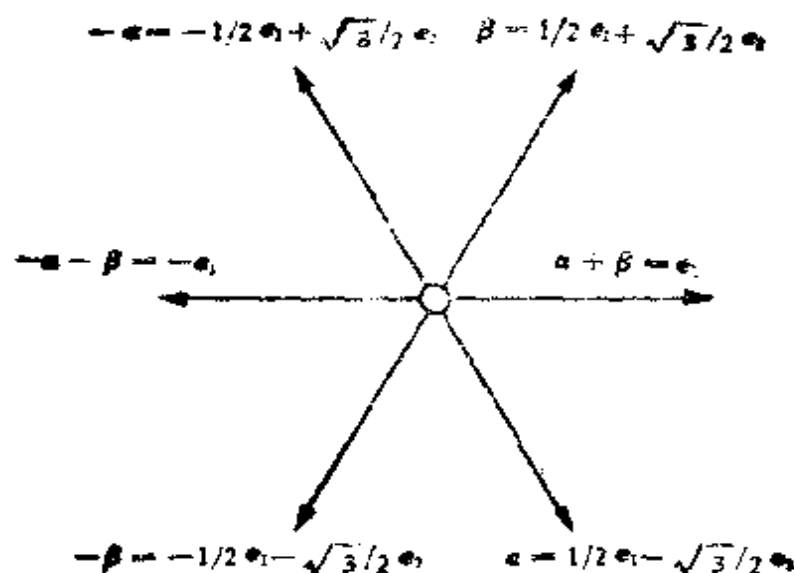


图 22.5-5 A_2 的根图

⑥ D_n 两个根矢量 α 和 β 的夹角为 90° , 长度比不定. 这是一个半单 Lie 代数, 可分解为两个一秩 Lie 代数的直和, 其根图也可分解为两个 A_1 根图的直和, 如图 22.5-6 所示. 若令 α 和 β 等长度, 则根矢量可以表示为 $\pm \mathbf{e}_1 \pm \mathbf{e}_2$.

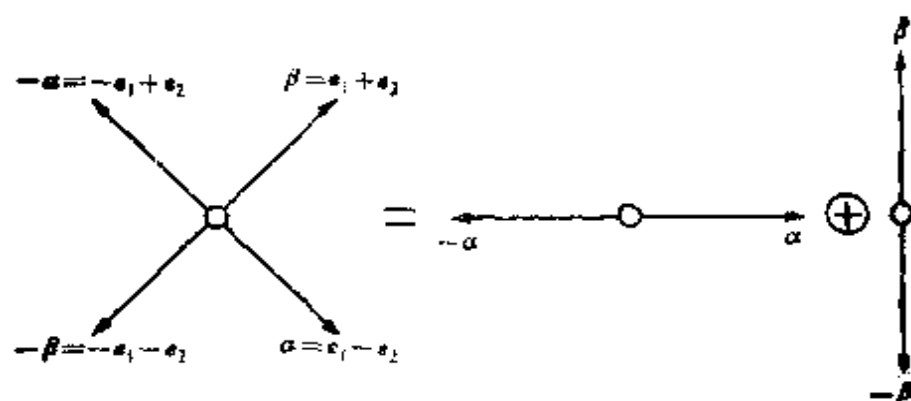


图 22.5-6 D_2 的根图及其分解

⑦ A_n 和 G_2 根图的另一种画法. A_n 和 G_2 的根图以 \mathbf{e}_1 和 \mathbf{e}_2 表示的式子比较复杂, 不便于推广到高秩 Lie 代数, 若把它们画在三维空间的某种特定取向的平面上, 就可以解决这个问题. 设三维

空间中的三个正交基为 e_1, e_2, e_3 . 选取垂直于 $r = e_1 + e_2 + e_3$ 的平面来画根图, 则 A_3 和 G_2 的非零根有以下简单的表示式:

$$\begin{aligned} A_3: e_i - e_j \quad 1 \leq i \neq j \leq 3 \\ G_2: e_i - e_j \\ \pm(e_i + e_j - 2e_k) \quad 1 \leq i \neq j \neq k \leq 3 \end{aligned} \quad (22.5-9)$$

见图 22.5-7 和图 22.5-8, 这里形式上有三个 Cartan 子代数中的矢量 H_1, H_2, H_3 , 但满足条件 $H_1 + H_2 + H_3 = 0$, 所以只有两个是独立的.

(c) 三秩以上 Lie 代数的根系. 用直交基 $\{e_i\}$ 表达根矢量, 可以把上面造二秩 Lie 代数根矢量的办法方便地推广到高秩 Lie 代数. 例如, 对于 B_3 , 八个非零根矢量是 $\pm e_i, \pm e_i \pm e_j$; 合起来写则为 $\pm e_i, \pm e_i \pm e_j, 1 \leq i \neq j \leq 2$. 对于 B_3 , 18 个非零根矢量是 $\pm e_1, \pm e_2, \pm e_3, \pm e_1 \pm e_2, \pm e_1 \pm e_3, \pm e_2 \pm e_3$; 合起来写则为 $\pm e_i, \pm e_i \pm e_j, 1 \leq i \neq j \leq 3$. 推而广之, 对于 B_n 代数, 非零根矢量应是

$$\pm e_i, \pm e_i \pm e_j, \quad 1 \leq i \neq j \leq n \quad (22.5-10)$$

类似地, 对于 C_n , 非零根矢量是

$$\pm 2e_i, \pm e_i \pm e_j, \quad 1 \leq i \neq j \leq n \quad (22.5-11)$$

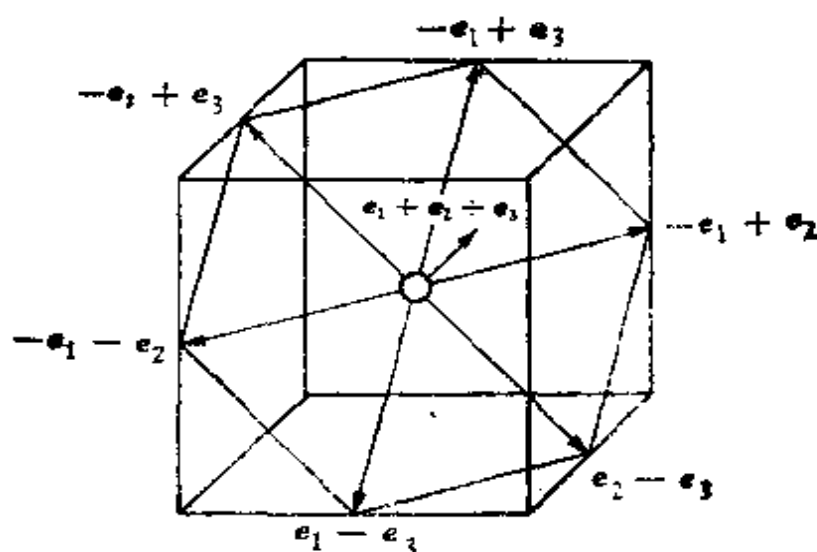


图 22.5-7 A_3 根图的另一种画法

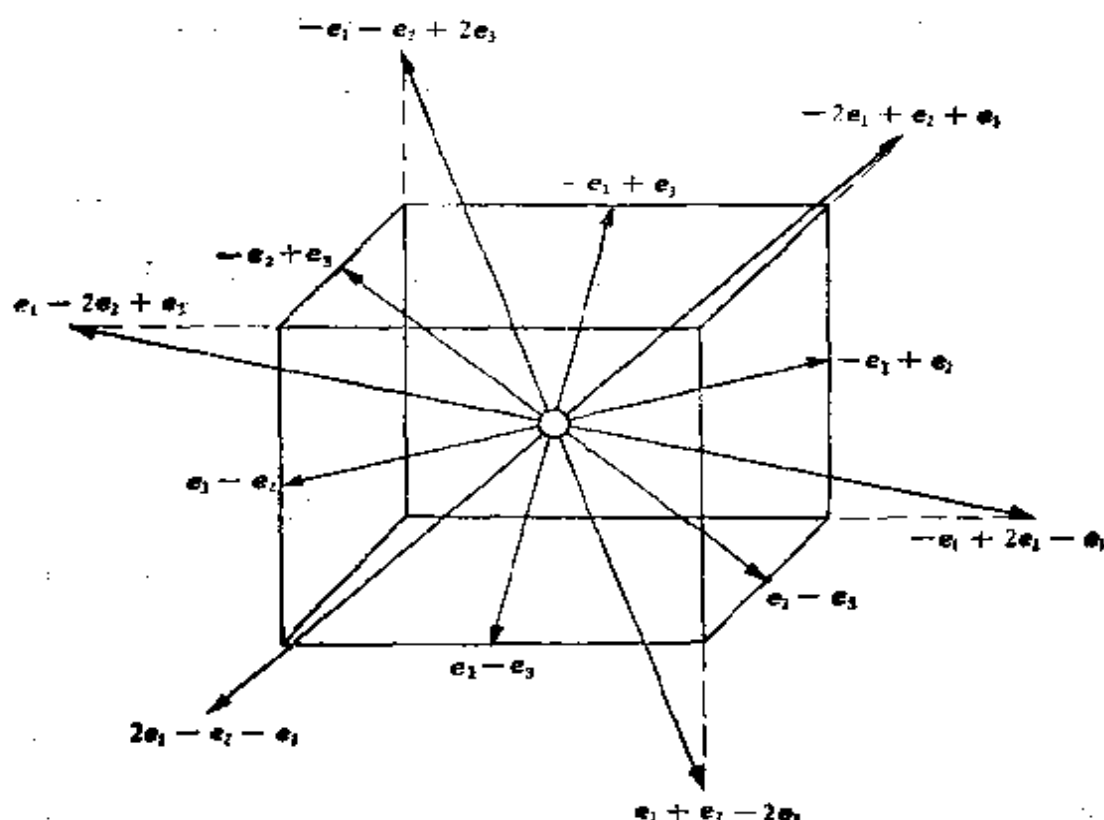


图 22.5-8 G_2 根图的另一种画法

对于 D_n , 非零根矢量是

$$\pm e_i \pm e_j \quad 1 \leq i \neq j \leq n \quad (22.5-12)$$

对于 A_n , 非零根矢量是

$$e_i - e_j \quad 1 \leq i \neq j \leq n+1 \quad (22.5-13)$$

容易证明, 这些根系都满足关于根矢量的各种条件。但除了这四个(半)单纯 Lie 代数系列以外, 还有 G_2 代数。于是产生一个问题, 还可能存在哪些类型的复单 Lie 代数? 为了找出这些 Lie 代数, 可以用穷举法, 即在已知的根空间中添加根矢量, 但要满足以下条件:

- ① 不与已经存在的任何根矢量重合,
- ② 满足(22.5-1)和(22.5-2)式。

再利用 Weyl 反映操作完成整个空间。如果得到的根矢量集合满足条件构成根空间, 并且不与已知的四个 Lie 代数系列中的任何一个同构, 就是找到一个新的 Lie 代数了。由于 (22.5-1) 和 (22.5-

2)式的严格限制,除四个系列以外,其它 Lie 代数很少, van der Waerden 证明只存在其它五个 Lie 代数 G_2, F_4, E_6, E_7, E_8 , 通常称之为例外 Lie 代数。

以上我们根据复单 Lie 代数的一般结构规律,找出了所有可能存在的复单 Lie 代数。考察 Lie 群的代数的标准基的对易关系表明,四个经典 Lie 代数系列与 Lie 群之间有以下联系

$$\begin{aligned} A_n &\sim SL(n+1, C) \\ B_n &\sim SO(2n+1, C) \\ C_n &\sim SP(2n, C) \\ D_n &\sim SO(2n, C) \end{aligned} \quad (22.5-14)$$

2. 单纯根, Dynkin 图和复单 Lie 代数的分类

(1) 单纯根。上面给出了由穷举法得到的全部复单 Lie 代数,但要证明确实已经穷尽所有可能性了,不太容易。Dynkin 提出一种很漂亮的办法做到这点。他的方法还能表明低秩 Lie 代数间的一些同构关系。上面已经指出过 n 秩 Lie 代数有 n 个线性独立的根矢量,其它非零根矢量可以表示为它们的线性组合,这些根矢量称为单纯根。Dynkin 证明,对于给定的半单 Lie 代数,它的根矢量的全部基本信息都包含在单纯根集合中。而且,可以用二维图形把 n 秩 Lie 代数的单纯根表示出来,这种图形不但给出关于根的长度及夹角的所有信息,而且由它容易得出根矢量的完全集合。

在任意选定的坐标系(基矢为 $\{e_i\}$)中,一个 n 秩 Lie 代数的根矢量 \mathbf{v} 可表示为

$$\mathbf{v} = \sum_{i=1}^n v_i \mathbf{e}_i \quad (22.5-15)$$

定义头一个非零坐标 v_i 为正数的根矢量为正根。一般说来,非零根矢量中的一半是正根。如果一个正根不能分解为两个正根之和,它就是单纯(正)根。例如, B_2 代数中,在正交基组 $(\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2)$ 中,八个非零根矢量的坐标是 $(1,0), (1,1), (0,1), (-1,1), (-1,0), (-1,-1), (0,-1), (1,-1)$ 。

0), (-1, -1), (0, -1), (1, -1), 其中有四个正根 (1, 0), (1, 1), (0, 1), (1, -1). 因为 (1, 1) = (1, 0) + (0, 1), (1, 0) = (1, 1) + (1, -1), 所以只有 $\alpha = (0, 1)$ 和 $\beta = (1, -1)$ 是单纯根. 下面我们用 Π 表示单纯根的集合, 用 Σ^+ , Σ^- 和 Σ^\pm 分别表示所有正根、负根和正、负根的集合. 容易证明, 单纯根是线性独立的, 其数目正好是有关 Lie 代数的秩数. 因为根矢量空间中的各个根矢量形成根系列, 总可以选择基本根矢量 $\{\alpha_i\}$, 使得若 \mathbf{v} 是一个根, 则 $\mathbf{v} = \sum_i \lambda_i \alpha_i$, λ_i 总是一个整数, 并且, 若 \mathbf{v} 是正根, 则 $\lambda_i \geq 0$. 单纯根系正是具有这种性质的基本根矢量组. 对于二秩 Lie 代数, 很容易找出其单纯根系. 实际上, 图 22.5-1 到图 22.5-6 中的 α 和 β 就是单纯根, 其余各根矢量都表示成它们的线性组合, 而组合系数都是整数. 从那些图上也可以直接看出哪些根矢量是正根 (它们在右半平面内或者 y 轴正方向上). 一般情况下, 根据定义也不难把单纯根系找出来. 这只要先把所有正根找出来, 记其集合为 Σ^+ . 再把其中所有根矢量两两相加, 弃去不是根矢量的部分, 所得根矢量的集合记为 Σ^{++} , 则在 Σ^+ 中但不在 Σ^{++} 中的根就是单纯根, 即 $\Pi = \Sigma^+ - \Sigma^{++}$. 例如, 对于 A_n ,

全部根矢量集合 Σ^\pm : $\mathbf{e}_i - \mathbf{e}_j \quad 1 \leq i \neq j \leq n$

正根矢量集合 Σ^+ : $\mathbf{e}_i - \mathbf{e}_j \quad 1 \leq i < j \leq n$

Σ^+ 中的根矢量两两相加: $\mathbf{e}_i - \mathbf{e}_j \quad 1 \leq i < j \leq n$

$\mathbf{e}_j - \mathbf{e}_k \quad 2 \leq j < k \leq n+1$

Σ^{++} : $\mathbf{e}_i - \mathbf{e}_k \quad 1 \leq i < k-1 \leq n$

单纯根 $\Pi = \Sigma^+ - \Sigma^{++}$: $\mathbf{e}_i - \mathbf{e}_k \quad k = i+1$

类似地, 可求得其它复单 Lie 代数的单纯根系, 总结如下:

$A_n \quad \mathbf{e}_i - \mathbf{e}_{i+1} \quad (i = 1, \dots, n)$

$B_n \quad \begin{cases} \mathbf{e}_i - \mathbf{e}_{i+1} \\ \mathbf{e}_n \end{cases} \quad (i = 1, \dots, n-1)$

$C_n \quad \begin{cases} \mathbf{e}_i - \mathbf{e}_{i+1} \\ 2\mathbf{e}_n \end{cases} \quad (i = 1, \dots, n-1)$

$$D_{\alpha} = \begin{cases} e_i - e_{i+1} & (i = 1, \dots, n-1) \\ e_{n-1} + e_n \end{cases} \quad (22.5-16)$$

(其余从略)。

单纯根有以下重要性质。

(a) 若 α 和 β 是单纯根, 则 $\alpha - \beta$ 不是根矢量。因为, 假定 $\alpha - \beta$ 是根矢量, 则

$$\alpha - \beta = \gamma \quad \gamma \in \Sigma^+$$

$$\alpha = \gamma + \beta \quad \gamma \in \Sigma^+$$

$$\alpha + (-\gamma) = \beta \quad \gamma \in \Sigma^-$$

即不论 γ 是正根矢量或负根矢量, 都有一个单纯根可表示为两个正根之和。这与 α, β 是单纯根的假定矛盾。

(b) 若 α, β 是单纯根, 则 $(\alpha, \beta) \leq 0$ 。因为, 考虑含 β 的 α 根系列 $\beta - q\alpha, \dots, \beta, \dots, \beta + p\alpha$, 按(22.5-5)式, 有

$$\frac{2(\beta, \alpha)}{(\alpha, \alpha)} = q - p \quad (22.5-5)$$

如(a)所述, $q = 0$, 故

$$(\alpha, \beta) \leq 0 \quad (22.5-17)$$

(c) 如果 α 和 β 是两个单纯根, 则夹角 $\theta_{\alpha\beta}$ 只能等于 90° , 120° , 135° 或 150° 。如果 $(\alpha, \alpha) \leq (\beta, \beta)$, 则

$$\text{当 } \theta_{\alpha\beta} = \begin{cases} 90^\circ \\ 120^\circ \\ 135^\circ \\ 150^\circ \end{cases} \text{ 时, } \frac{(\beta, \beta)}{(\alpha, \alpha)} = \begin{cases} \text{不定} \\ 1 \\ 2 \\ 3 \end{cases}$$

这是因为按(22.5-7)和(22.5-17)式, 有

$$\frac{(\alpha, \beta)}{\sqrt{(\alpha, \alpha)(\beta, \beta)}} = 0, -\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{2}}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \quad (22.5-18)$$

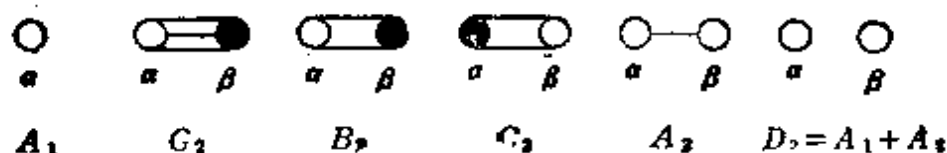
即

$$\cos \theta_{\alpha\beta} = 0, -\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{2}}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}$$

$$\theta_{\alpha\beta} = 90^\circ, 120^\circ, 135^\circ, 150^\circ$$

$\theta_{\alpha\beta}$ 的取值由 β 和 α 的长度比完全确定。

(2) Dynkin 图和复单 Lie 代数的分类。因为整个代数都可以从它的单纯根产生出来，所以可以用标明单纯根的夹角和长度比的图形来表征根空间和与之相联系的 Lie 代数。作图的规则如下。(a) 分别用实心圆圈和空心圆圈表示较短的和较长的单纯根(或者在圆圈上标出根的相对长度)。(b) 在两个圆圈之间连 m 根线， $m = (\beta, \beta)/(\alpha, \alpha)$ 。显然，连线的数目也就表明了两个单纯根之间的夹角：不连线， 90° ；一根线， 120° ；二根线， 135° ；三根线， 150° 。这样得到的图形称为 Dynkin 图。例如，根据表 22.5-1，很容易作出下面几个 Lie 代数的 Dynkin 图：



对于二秩以上的 Lie 代数，也不难作出 Dynkin 图。以 B_3 为例，设三个单纯根为 $\alpha = (0, 0, 1)$ ， $\beta = (0, 1, -1)$ ， $\gamma = (1, -1, 0)$ ，则

$$\frac{(\beta, \beta)}{(\alpha, \alpha)} = 2, \quad \cos \theta_{\alpha\beta} = -\frac{1}{\sqrt{2}}, \quad \theta_{\alpha\beta} = 135^\circ$$

$$\frac{(\gamma, \gamma)}{(\alpha, \alpha)} = 2, \quad \cos \theta_{\alpha\gamma} = 0, \quad \theta_{\alpha\gamma} = 90^\circ$$

$$\frac{(\beta, \beta)}{(\gamma, \gamma)} = 1, \quad \cos \theta_{\beta\gamma} = -\frac{1}{2}, \quad \theta_{\beta\gamma} = 120^\circ$$

于是，可作出 Dynkin 图为

根据 Dynkin 图，容易看出 Lie 代数间的同构关系。例如 B_3 和 C_3 同构，因为交换 α 和 β ，两者的 Dynkin 图就一样了。

可以证明，Dynkin 图有以下性质。

(a) 如果一个 Dynkin 图分为两部分，中间没有线相连，则它代表的是两个单 Lie 代数的直和，因为两部分根矢量之间全相互

正交,说明这两个子空间是相互正交的,权空间是它们的直和。

(b) Dynkin 图中不可能有闭环。设 n 个单纯根用线连接成闭环。令 $\mathbf{u}_i = \boldsymbol{\alpha}_i / |\boldsymbol{\alpha}_i|$, 因为根空间具有正定测度,

$$\begin{aligned} & \left(\left(\sum_{i=1}^n \mathbf{u}_i \right), \left(\sum_{i=1}^n \mathbf{u}_i \right) \right) \\ &= \sum_{i=1}^n (\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_i) + 2 \sum_{i < j} (\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j) > 0 \end{aligned}$$

故

$$n + 2 \sum_{i < j} (\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j) > 0 \quad (22.5-19)$$

$\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j$ 间有线连接, 故 $\theta_{\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j} > 90^\circ$, $2(\mathbf{u}_i, \mathbf{u}_j) \leq -1$ 。要连成闭环, 连线的数目至少等于顶点的数目, 所以 (22.5-19) 式第二项的绝对值至少等于第一项的, 故该式不能成立, 亦即闭环不能存在。

(c) 切断任何两个单纯根之间的连线, 得到的仍是 Dynkin 图, 因为这相当于从根空间中取掉一些根矢量, 剩下的根矢量将形成两个新的根空间, 并且分别对应于被切断的 Dynkin 图的两部分。

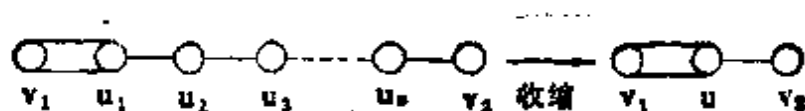
(d) 连接到任何圆圈上的单线的数目不能超过 3。设有 $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \dots, \mathbf{v}_n \left(\mathbf{v}_i = \frac{\boldsymbol{\alpha}_i}{|\boldsymbol{\alpha}_i|} \right)$ 以单线连接到矢量 \mathbf{u} 上。因为不能有闭环, 各 \mathbf{v}_i 之间没有连线, 彼此正交, 即 $(\mathbf{v}_i, \mathbf{v}_j) = \delta_{ij}$ 。 $(\mathbf{u}, \mathbf{v}_i)$ 是 \mathbf{u} 相对于 \mathbf{v}_i 的夹角余弦。由 $\theta_{\mathbf{u}, \mathbf{v}_i} = 120^\circ$ 得

$$\sum_{i=1}^n (\mathbf{u}, \mathbf{v}_i)^2 = \sum_{i=1}^n \cos^2 \theta_{\mathbf{u}, \mathbf{v}_i} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{4} < 1 \quad (22.5-20)$$

因为 \mathbf{u} 与 \mathbf{v}_i 是线性无关的 (否则 $\sum (\mathbf{u}, \mathbf{v}_i)^2 = 1$)。故 $n < 4$ 。

类似地, 可进一步证明连接到任何圆圈上的单线或多重线的总线数不能超过 3, 并由此可以推知, 包含三重线的 Dynkin 图只能有一个, 即 G_2 的图。

(c) 任何一段由单线连接起来的单纯根链, 可以收缩为一点, 若原来的图是 Dynkin 图, 则收缩后得到的仍为 Dynkin 图, 例如



证明如下。设 $u = \sum_{i=1}^n u_i$, 因为 u_i 间是单线连接,

$$2(u_i, u_j) = 0 \quad \text{对于 } j > i+1$$

$$2(u_i, u_{i+1}) = -1$$

$$(u, u) = \sum_i \sum_j (u_i, u_j)$$

$$= \sum_i (u_i, u_i) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} (u_i, u_{i+1})$$

$$= n - (n-1) = 1$$

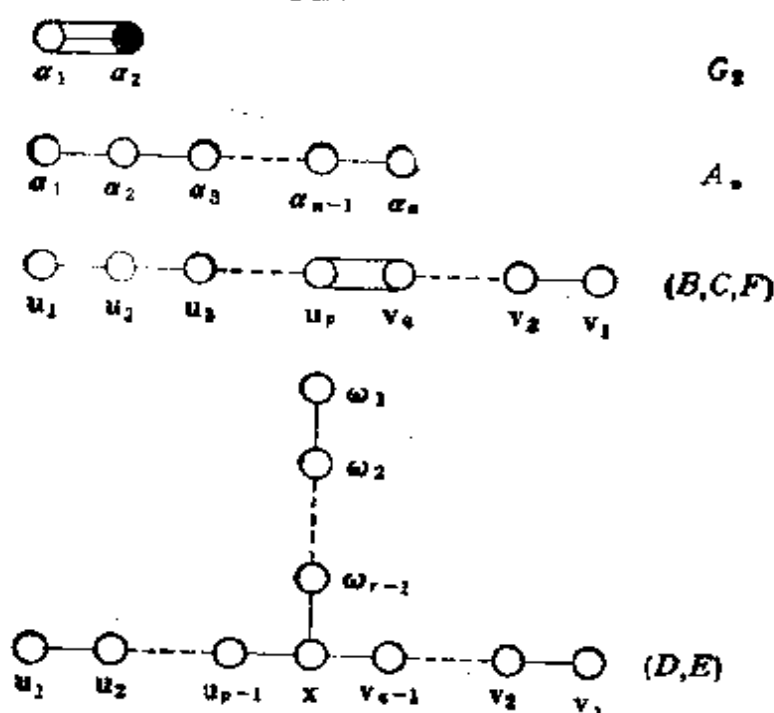
而且

$$(v_1, u) = \left(v_1, \sum_{i=1}^n u_i \right) = (v_1, u_1)$$

$$(v_n, u) = \left(v_n, \sum_{i=1}^n u_i \right) = (v_n, u_n)$$

所以若原图是 Dynkin 图, 则以 u 代替 u_1 到 u_n 这一段根链得到的仍是一个 Dynkin 图。

由此可知, Dynkin 图中不能包含一个以上的双连接线或分叉, 否则经收缩后得到的图将有一个圆圈有四根连线, 违反(d)条。于是, 只可能有下面几种类型的 Dynkin 图。



在 (B, C, F) 类型中, 不失一般性, 假定 $p \geq q$, 则若 $q = 1$, p 可取任意值; 若 $q = 2$, $p = 2$.

证明: 设 $\mathbf{u} = \sum_{i=1}^p i\mathbf{u}_i$, $\mathbf{v} = \sum_{i=1}^q i\mathbf{v}_i$

$$(\mathbf{u}, \mathbf{u}) = \sum_{i=1}^p (i)^2 = \sum_{i=1}^{p-1} i(i+1) = \frac{1}{2} p(p+1)$$

$$(\mathbf{v}, \mathbf{v}) = \frac{1}{2} q(q+1)$$

$$(\mathbf{u}, \mathbf{v}) = (p\mathbf{u}_p, q\mathbf{u}_q) = -pq/\sqrt{2}$$

按 Schwartz 不等式, 有

$$(\mathbf{u}, \mathbf{v})^2 < (\mathbf{u}, \mathbf{u})(\mathbf{v}, \mathbf{v})$$

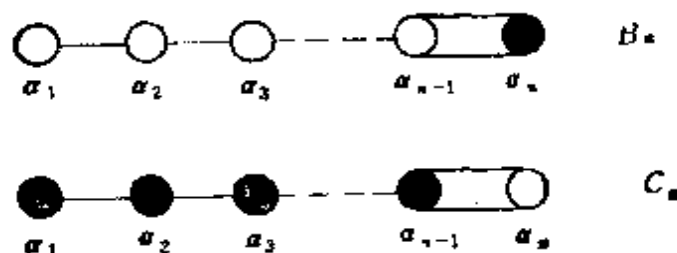
故

$$\frac{p^2 q^2}{2} < \frac{1}{2} p(p+1) \cdot \frac{1}{2} q(q+1)$$

$$2 < \left(1 + \frac{1}{p}\right) \left(1 + \frac{1}{q}\right) \quad (22.5-21)$$

当 $q = 1$ 时, 显然上式对任意 p 都能成立; 当 $q = 2$ 时, 只有 $p = 2$ 才成立; 当 $q = 3$ 时, p 取任何大于 3 的值都不能成立。

当 $q = 1, p$ 为任意值时, 给出两个根空间系列 B_n, C_n :



当 $q = 2, p = 2$ 时, 给出 F_4 :



对于 (D, E) 类型, 设 $p \geq q \geq r$, 可求得, 当 $q = r = 2$ 时, p 可取任意值; 另外三组解是 $(3, 3, 2), (4, 3, 2), (5, 3, 2)$.

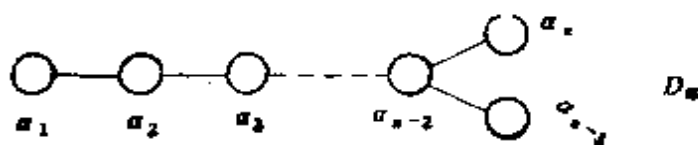
证明: 类似上段, 定义 u, v, w , 则有

$$\cos' \theta_{xu} = \frac{(\mathbf{x}, \mathbf{u})^2}{(\mathbf{u}, \mathbf{u})} = \frac{\frac{1}{4}(p-1)^2}{\frac{1}{2}p(p-1)} = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{p}\right)$$

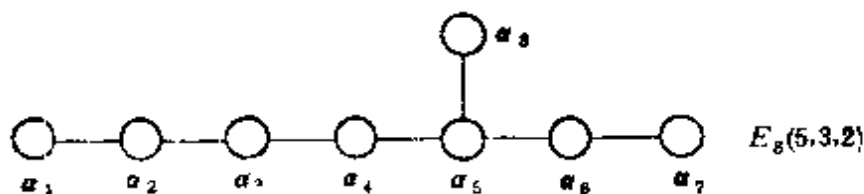
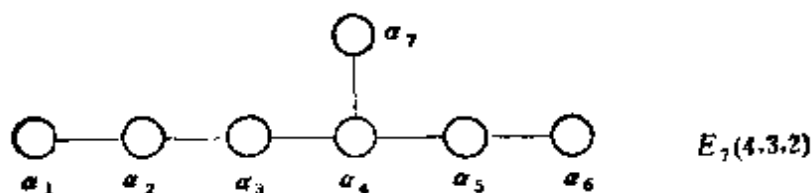
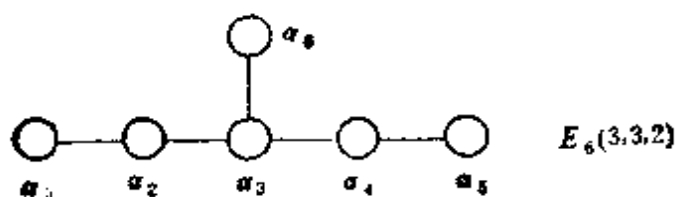
等等。但 \mathbf{x} 沿 u, v, w 的夹角余弦之和小于 1 (\mathbf{x} 与 u, v, w 等线性无关)

$$\begin{aligned} (\mathbf{x}, \mathbf{u}) + (\mathbf{x}, \mathbf{v}) + (\mathbf{x}, \mathbf{w}) &= \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{p} + 1 - \frac{1}{q} \right. \\ &\quad \left. + 1 - \frac{1}{r} \right) < 1 \\ \frac{1}{p} + \frac{1}{q} + \frac{1}{r} &> 1 \end{aligned} \quad (22.5-22)$$

由此即可得上述各组解。当 $q = r = 1, p$ 取任意值时, 得到 D_n 系列



另外三组解对应于 E_6, E_7, E_8



这样，我们就得到了所有可能存在的复单 Lie 代数，总结于表 22.5-2。表中列出的“群记号”，是指该 Lie 群的 Lie 代数的复扩展与相应 Cartan 记号的复单 Lie 代数同构。

Dynkin 图给出了单纯根的相对长度及其夹角，如何由此求出所有非零根矢量，特别是其以单纯根表示的式子？只要反复运用 (22.5-1) 和 (22.5-2) 式就行了。我们知道，若 α 和 β 是单纯根，则 $\alpha - \beta$ 不是根矢量，而 $\gamma = \alpha - \frac{2(\alpha, \beta)}{(\beta, \beta)}\beta$ 和 $\gamma' = \beta - \frac{2(\beta, \alpha)}{(\alpha, \alpha)}\alpha$

是根矢量，并且存在从 α 到 γ 和从 β 到 γ' 的根系列（两个根系列中可能有些根矢量相同）。再从这些已知根矢量找可能存在的根系列，或利用 Weyl 反映操作，最后就可以得出全部非零根矢量。

以 G_2 为例，Dynkin 图为  表明两个根矢量的长度比

为 $\sqrt{3}:1$ ，夹角为 150° 。 $-\frac{2(\alpha, \beta)}{(\beta, \beta)} = 3$ ， $-\frac{2(\beta, \alpha)}{(\alpha, \alpha)} = 1$ ，故存

表 22.5-2 可能存在的复(半)单 Lie 代数

Lie 代数 (Cartan 记号)	相关的 Lie 群	秩 数	维 数	非 零 根 矢 量	基矢长度
A_n	$SL(n+1, C)$	n	$n(n+2)$	$e_i - e_j \quad 1 \leq i < j \leq n+1$	$\frac{1}{\sqrt{2(n+1)}}$
B_n	$SO(2n+1, C)$	n	$n(2n+1)$	$\pm e_i \pm e_j, \pm e_i \quad 1 \leq i < j \leq n$	$\frac{1}{\sqrt{2(2n-1)}}$
C_n	$SP(2n, C)$	n	$n(2n+1)$	$\pm e_i \pm e_j, \pm 2e_i \quad 1 \leq i < j \leq n$	$\frac{1}{\sqrt{2(2n+2)}}$
D_n	$SO(2n, C)$	n	$n(2n-1)$	$\pm e_i \pm e_j \quad 1 \leq i < j \leq n$	$\frac{1}{\sqrt{2(2n-2)}}$
G_2	G_2	2	14	$e_i - e_j, \pm(e_i + e_j) \mp 2e_k \quad 1 \leq i < j < k \leq 3$	$\frac{1}{\sqrt{24}}$
F_4	F_4	4	52	$\pm e_i \pm e_j, \pm 2e_i \quad 1 \leq i < j \leq 4$ $\pm e_i \pm e_j \pm e_k \pm e_l$	$\frac{1}{6}$
E_6	E_6	6	78	$\pm e_i \pm e_j \quad 1 \leq i < j \leq 5$ $\frac{1}{2}(\pm e_1 \pm e_2 \pm \dots \pm e_5) \pm \sqrt{2 - \frac{5}{4}}e_6$ —— 偶数个正号 ——	$\frac{1}{\sqrt{24}}$
E_7	E_7	7	133	$\pm e_i \pm e_j \quad 1 \leq i < j \leq 6$ $\pm \sqrt{2}e_7, \frac{1}{2}(\pm e_1 \pm e_2 \pm e_3 \pm e_4 \pm e_5 \pm e_6) \pm \sqrt{2 - \frac{3}{2}}e_7$ —— 偶数个正号 ——	$\frac{1}{6}$
E_8	E_8	8	248	$\pm e_i \pm e_j \quad 1 \leq i < j \leq 8$ $\frac{1}{2}(\pm e_1 \pm e_2 \pm e_3 \pm e_4 \pm e_5 \pm e_6 \pm e_7 \pm e_8)$ —— 偶数个正号 ——	$\frac{1}{\sqrt{60}}$

在根系列 $\alpha, \alpha + \beta, \alpha + 2\beta, \alpha + 3\beta$ 和 $\beta, \beta + \alpha$. 因为 $\beta + 2\alpha$ 和 $2\alpha + 2\beta = 2(\alpha + \beta)$ 不是根矢量, 不再能造出其它含 $\alpha + \beta$ 和 $\alpha + 2\beta$ 的 α 根系列. 而

$$(\alpha + 3\beta) - \frac{2(\alpha + 3\beta, \alpha)}{(\alpha, \alpha)} \alpha = 2\alpha + 3\beta$$

是根矢量, $3\alpha + 3\beta = 3(\alpha + \beta)$ 和 $2\alpha + 4\beta = 2(\alpha + 2\beta)$ 不是根矢量, 所以含 $2\alpha + 3\beta$ 的 β 根系列不存在, α 根系列只有两个根矢量. 这样, 我们就得到了 G_2 的六个正根矢量 $\alpha, \alpha + \beta, \alpha + 2\beta, \alpha + 3\beta, 2\alpha + 3\beta, \beta$, 加上六个负根矢量, 就得出 G_2 的全部非零根矢量了.

3. 实形

以上我们弄清楚了复单和复半单 Lie 代数的结构和分类, 但 Lie 群是与实 Lie 代数联系的, 而不同的实 Lie 代数可能有相同的复扩展, 所以我们还应当进一步解决实单 Lie 代数的结构和分类问题. 在解决复单 Lie 代数的结构和分类的基础上, 要做到这点并不困难, 只要找出通过复扩展能得出指定复单 Lie 代数的实单代数(称为该复单 Lie 代数的实形)就行了.

对于任意复单 Lie 代数都可以选取某种基底, 使得其结构常数为实数. 然后, 若把数域从复数限为实数, 就得到一个实单 Lie 代数. 这个 Lie 代数一定是紧致的(而且只有它是紧致的), 称为复单 Lie 代数 $A_{\mathbb{C}}$ 的规范实形 $A_{\mathbb{R}}$. 例如, 从 $so(3, \mathbb{C})$ (下面必要时用 \mathbb{C} 和 \mathbb{R} 分别标志复和实 Lie 代数)得到的规范实形是 $so(3)$.

设 e_1, e_2, \dots, e_n 是 $A_{\mathbb{C}}$ 的一组基矢, 若作线性变换

$$a_i = \sum_k D_{ik} e_k \quad (i = 1, \dots, n)$$

则由新基矢 $\{a_i\}$ 张成的 Lie 代数可能不同构于 $A_{\mathbb{R}}$. 例如, $so(3, \mathbb{C})$ 的紧实形 $so(3)$ 的基满足对易关系 $[X_1, X_2] = X_3, [X_2, X_3] = X_1, [X_3, X_1] = X_2$. 设作变换

$$\begin{bmatrix} \mathbf{Y}_1 \\ \mathbf{Y}_2 \\ \mathbf{Y}_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} i & & 0 \\ & i & \\ 0 & & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{X}_1 \\ \mathbf{X}_2 \\ \mathbf{X}_3 \end{bmatrix}$$

则以 $(\mathbf{Y}_1, \mathbf{Y}_2, \mathbf{Y}_3)$ 为基的新代数的对易关系为

$$\begin{aligned} [\mathbf{Y}_1, \mathbf{Y}_2] &= -\mathbf{Y}_3, \quad [\mathbf{Y}_2, \mathbf{Y}_3] = \mathbf{Y}_1, \\ [\mathbf{Y}_3, \mathbf{Y}_1] &= \mathbf{Y}_2 \end{aligned}$$

这是与 $so(3)$ 不同构的代数, 实际上它是 $so(2, 1)$ 。若取变换矩

阵为 $\begin{bmatrix} 1 & & 0 \\ & i & \\ 0 & & i \end{bmatrix}$ 或 $\begin{bmatrix} i & & 0 \\ & 1 & \\ 0 & & i \end{bmatrix}$, 则仍得到 $so(2, 1)$, 所以并

不是每一个变换都会给出不同构的 Lie 代数。

可以证明, 对于 A_c 的基矢的任意非奇异变换 \mathbf{D} , 当且仅当它满足

$$\mathbf{D} = \sqrt{\mathbf{T}} = \frac{1-i}{2} \mathbf{T} + \frac{1+i}{2} \mathbf{I} \quad (22.5-23)$$

时, 才会给出一组不等价的结构常数来, 这里 \mathbf{I} 是单位矩阵, \mathbf{T} 是 A_c 的对合自同构 (按定义, 它满足关系式 $\mathbf{T}^2 = \mathbf{I}$)。我们总可以选取 A_c 的一组基矢, 使得 \mathbf{T} 是对角化的, 于是它的对角元必为 ± 1 , 从而

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} 1 & & & & 0 \\ & 1 & & & \\ & & \ddots & & \\ & & & 1 & \\ & 0 & & & i & \ddots & \\ & & & & & \ddots & i \end{bmatrix}$$

Cartan 证明: 给定复单 Lie 代数 A_c , 它的全部实形可以用以下方法得出: 首先在一个使 \mathbf{T} 对角化的基组中构成 A_c 的所有不等价的对合自同构 \mathbf{T} , 然后用 i 去乘 A_c 中所有与 \mathbf{T} 的本征值 -1 相联系的基矢量, 保持其它基不变。这样得到的新基组就是相应于对合自同构 \mathbf{T} 的实单 Lie 代数的基。对于所有复单 Lie 代数, 全

表 22.5-3 经典复单 Lie 代数的实形

复单 Lie 代数	实 形	维 数	特 征 标
A_{n-1} $(sl(n, C))$	$su(n)^\dagger$	$n^2 - 1$	
	$su(p, q), p + q = n, p \geq q$	$n^2 - 1$	$-(p - q)^2 + 1$
	$sl(n, R)$	$n^2 - 1$	$n - 1$
	$su^*(2n)$	$n^2 - 1$	$-2n - 1$
	$so(2n + 1)^\dagger$	$n(2n + 1)$	
B_n $(so(2n + 1, C))$	$so(p, q), p + q = 2n + 1, p \geq q$	$n(2n + 1)$	$\frac{(p + q) - (p - q)^2}{2}$
	$usp(2n)^\dagger$	$n(2n + 1)$	
	$sp(2n, R)$	$n(2n + 1)$	n
D_n $(so(2n, C))$	$usp(p, q), p + q = 2n, p \geq q, p, q$ 偶数	$n(2n + 1)$	$-\frac{(p + q) - (p - q)^2}{2}$
	$so(2n)^\dagger$	$n(2n - 1)$	
	$so(p, q), p + q = 2n, p \geq q, p, q$ 为正整数	$n(2n - 1)$	$\frac{(p + q) - (p - q)^2}{2}$
	$so^*(2n)$	$n(2n - 1)$	$-n$

† 规范实形。SU $^*(2n)$ 和 SO $^*(2n)$ 群的定义见文献 [5], 12—13 页。

部实形都已找到。这样，实单 Lie 代数的完全分类问题也就解决了。表 22.5-3 列出经典复单 Lie 代数的实形。

§ 22.6 与 Lie 群的表示有关的一些问题

1. 连续群表示的复杂性

上一章我们已经讨论过连续群的整式表示。连续群的表示和有限群的表示定义是一样的，即群 G 的表示 $D(G)$ 是一个算符群或矩阵群，它们是 G 的同态映象：对于 $g_1, g_2 \in G$ ，有

$$\begin{aligned} D(g_1)D(g_2) &= D(g_1g_2) \\ D(e) &= \mathbf{I} \end{aligned} \quad (22.6-1)$$

式中 e 是单位元素， \mathbf{I} 为单位矩阵。这里要求算符是有界的，即对于 $D(g_i)$ 所作用的函数空间中任意函数 ψ ， $(D(g_i)\psi, \psi)$ 是有限值，并且是群元素 g_i 的连续函数。

但是连续群的表示比有限群的表示复杂得多。任何有限群的表示都等价于一个有限维的酉(或反酉)表示，可约表示都是可分解的。而连续群的表示则可以是有限维的或无限维的，离散的或连续的，酉的或非酉的(不是反酉的)，可分解的或只是可约而不可分解的。例如，平移群 $x' = x + a$ 有一个表示 $\left\{ \begin{bmatrix} 1 & a \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \right\}$ ，则

$$\begin{aligned} a &\rightarrow \begin{bmatrix} 1 & a \\ 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad b \rightarrow \begin{bmatrix} 1 & b \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \\ \phi(a; b) = a + b &\rightarrow \begin{bmatrix} 1 & a + b \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} 1 & a \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & b \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \end{aligned}$$

它显然是一个可约表示，但却是不可分解的。因此，有限群表示理论中的结果，不能一般地推广到连续群中使用。下面我们讨论在什么条件下这种推广是允许的。

2. 群积分

在证明有限群表示定理时，我们要对群元素求和，并且运用了

重排定理,即

$$S = \sum_{g \in G} f(g) = \sum_{g \in G} f(hg) \quad h, g \in G \quad (22.6-2)$$

其中 $f(g)$ 是定义在群元素上的函数,例如表示矩阵的矩阵元或特征标。我们说,和 S 对于用 h 左移是不变的。在讨论连续群的表示时,我们也要处理同样的问题。上式用到的推理是否仍然成立?当然首先要将函数值对群元素的求和变成相应的积分,因为现在群元素是不可数的和连续的,对定义在群流形上的函数进行积分,就有一个积分是否收敛的问题。对于紧 Lie 群,积分是对有界函数在有限区域内进行的,所以一定收敛于有限值。对于非紧群,这点就不能确定了。

其次,把(22.6-2)式写成积分的形式,有

$$\int f(\beta) d\mu(\beta) = \int f(\alpha\beta) d\mu(\beta) = \int f(\alpha\beta) d\mu(\alpha\beta) \quad (22.6-3)$$

式中 $d\mu(\beta)$ 是与元素 β 相联系的体积元(量度)。为了使上式成立,必须有

$$d\mu_L(\beta) = d\mu_L(\alpha\beta) \quad (22.6-4)$$

亦即与元素 β 相联系的体积元等于与元素 $\alpha\beta$ 相联系的体积元,这里对 $d\mu$ 加下标 L 表示是用 α 左移时量度不变。因为 α 和 β 是任意的,这相当于要求在求和时给每个元素以同样的权重。具有这种性质的量度称为左不变量度。类似地定义右不变量度

$$d\mu_R(\beta) = d\mu_R(\beta\alpha) \quad (22.6-5)$$

在 r 参数连续群中,群流形的一个元素对应于 r 维参数空间中的一个点。设群元素 α 在参数空间中的对应点为 $\mathbf{a} = (a_1, a_2, \dots, a_r)$ 。在 α 邻域的元素参数将占据参数空间中点 \mathbf{a} 的邻域的体积元 $d\mathbf{a}$ 。当用元素 β [参数为 $\mathbf{b} = (b_1, \dots, b_r)$] 左移这组元素时,元素 α 将移到元素 $\gamma = \beta\alpha$, γ 的参数由 $\{c_k = \phi_k(\mathbf{a}; \mathbf{b}) (k = 1, \dots, r)\}$ 确定,体积元 $d\mathbf{a}$ 也将移到 \mathbf{c} 点的邻域,占据体积元 $d\mathbf{c}$ 。为使群元素的量度对于左移不变,选取密度函数 $\rho(\mathbf{a})$,使得

$$d\mu_L(\alpha) = \rho(\mathbf{a})d\mathbf{a} = \rho(\mathbf{c})d\mathbf{c} = d\mu_L(\beta\alpha) \quad (22.6-6)$$

密度函数 $\rho(\mathbf{a})$ 可求得如下。在单位元素附近,我们可以任意给密度函数选定一个值 $\rho(\mathbf{0})$ 。当用 β 左移时,该点的体积元移到 \mathbf{b} 点的邻域

$$b_k = \phi_k(\mathbf{0}; \mathbf{b})$$

$$db_k = \sum_{i=1}^r \left[\frac{\partial \phi_k(\mathbf{a}; \mathbf{b})}{\partial a_i} \right]_{\mathbf{a}=\mathbf{0}} da_i$$

因此,在参数空间中体积元 $d\mathbf{b}$ 和 $d\mathbf{a}$ 由下式相联系

$$d\mathbf{b} = \begin{vmatrix} \left[\frac{\partial \phi_1(\mathbf{a}; \mathbf{b})}{\partial a_1} \right]_{\mathbf{a}=\mathbf{0}} & \cdots & \left[\frac{\partial \phi_r(\mathbf{a}; \mathbf{b})}{\partial a_1} \right]_{\mathbf{a}=\mathbf{0}} \\ \vdots & & \vdots \\ \left[\frac{\partial \phi_1(\mathbf{a}; \mathbf{b})}{\partial a_r} \right]_{\mathbf{a}=\mathbf{0}} & \cdots & \left[\frac{\partial \phi_r(\mathbf{a}; \mathbf{b})}{\partial a_r} \right]_{\mathbf{a}=\mathbf{0}} \end{vmatrix} = J(\mathbf{b})d\mathbf{a} \quad (22.6-7)$$

令 $\rho(\mathbf{b}) = \rho(\mathbf{0})/J(\mathbf{b})$, 则

$$\rho(\mathbf{b})d\mathbf{b} = \rho(\mathbf{0})d\mathbf{a} \quad (22.6-8)$$

因为 β 是任意元素,上式确定了任一点的密度函数并满足(22.6-6)式。对于右移,我们可完全类似地处理。

举个简单的例子。考虑变换 $x' = a_1x + a_2$ 。对于左移,我们有

$$\begin{aligned} c_1 &= \phi_1(a, b) = b_1a_1 \\ c_2 &= \phi_2(a, b) = b_1 + b_1a_1 \\ \frac{\partial \phi_1}{\partial a_1} \Big|_{\substack{a_1=1 \\ a_2=0}} &= b_1, \quad \frac{\partial \phi_1}{\partial a_2} = \frac{\partial \phi_2}{\partial a_1} = 0 \\ \frac{\partial \phi_2}{\partial a_2} \Big|_{\substack{a_1=1 \\ a_2=0}} &= b_1 \end{aligned}$$

故

$$J(\mathbf{b}) = b_1^2, \quad \rho(\mathbf{b}) = \frac{1}{b_1^2} \quad (\text{取 } \rho(\mathbf{0}) = 1) \quad (22.6-9)$$

对于右移,类似地,可求得

$$\rho(\mathbf{b}) = \frac{1}{b_1}$$

这个例子说明使左移时量度不变的密度函数并不一定使右移时量度不变。一般说来,对于一个群,左不变量度与右不变量度是不相同的。

但可以证明,对于紧群,它们是相等的。设在单位元素处量度为 $d\mu(\mathbf{0})$ 。在 α 左乘下移到元素 α ,量度为 $d\mu_L(\alpha) = \rho_L(\alpha)d\alpha$ 。再用 α^{-1} 把它右移回单位元素,量度为 $d\mu^{(1)}(\mathbf{0})$, 则

$$\begin{aligned} d\mu^{(1)}(\mathbf{0}) &= \alpha d\mu(\mathbf{0}) \alpha^{-1} \\ &= [\rho_L(\alpha)d\alpha] \alpha^{-1} \\ &= \rho_L(\alpha)d\mu(\mathbf{0})\rho_R(\alpha)^{-1} \end{aligned}$$

即

$$d\mu^{(1)}(\mathbf{0}) = [\rho_L(\alpha)\rho_R(\alpha)^{-1}]d\mu(\mathbf{0}) = f(\alpha)d\mu(\mathbf{0})$$

反复进行以上变换 n 次,得

$$\begin{aligned} d\mu^{(n)}(\mathbf{0}) &= \alpha \cdot d\mu^{(n-1)}(\mathbf{0})\alpha^{-1} = \alpha^n d\mu(\mathbf{0})(\alpha^{-1})^n \\ &= f(\alpha)d\mu^{(n-1)}(\mathbf{0}) = f^n(\alpha)d\mu(\mathbf{0}) \quad (22.6-10) \end{aligned}$$

对于有限群,显然, $f^n(\alpha) = 1$, 因为存在一个整数 n , 使 $\alpha^n = e$ (单位元素), 故 $d\mu^{(n)}(\mathbf{0}) = d\mu(\mathbf{0})$ 。对于紧群, 当 $n \rightarrow \infty$ 时, 存在极限, 设为 β , 则

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \alpha^n = \beta$$

故

$$\begin{aligned} d\mu^{(\infty)}(\mathbf{0}) &= \lim_{n \rightarrow \infty} \alpha^n d\mu(\mathbf{0})(\alpha^{-1})^n \\ &= \lim_{n \rightarrow \infty} [f(\alpha)]^n d\mu(\mathbf{0}) \\ &= \beta d\mu(\mathbf{0})\beta^{-1} = f(\beta)d\mu(\mathbf{0}) \end{aligned}$$

若 $f(\alpha) > 1$ 或 $f(\alpha) < 1$, 则有

$$\lim_{n \rightarrow \infty} [f(\alpha)]^n \rightarrow \infty \quad \text{或} \quad \lim_{n \rightarrow \infty} [f(\alpha)]^n = 0 \quad (22.6-11)$$

但 β 是群的一个元素, $f(\beta)$ 不能为 ∞ 或 0 , 故必有 $f(\alpha) = 1$, 即

$$\begin{aligned} \rho_L(\alpha)\rho_R^{-1}(\alpha) &= 1, \quad \rho_L(\alpha) = \rho_R(\alpha), \\ d\mu_L(\alpha) &= d\mu_R(\alpha) \end{aligned} \quad (22.6-12)$$

以上讨论容易推广到混合连续群, 只要将 (22.6-3) 式的积分改写为几项积分之和, 即

$$\int_{\alpha \in G} f(\alpha) \rho(\alpha) d\alpha = \sum_{d_i \in D} \int_{\alpha_0 \in G_0} f(d_i \alpha_0) \rho(\alpha_0) d\alpha_0 \quad (22.6-13)$$

式中 D 是 G 的离散商群, G_0 是 G 中与单位元素连通的一叶, 即其中的 Lie 群。当 G_0 只包含单位元素时, 就恢复到离散群的情况。

因此, 对于紧群, 我们可以定义对左移和右移同时不变的量度。这样, 有限群表示理论中的正交定理以及由此导出的所有结论, 例如不可约性判据、特征标性质等, 对于紧连续群的酉表示仍然成立, 只需把对群元素的求和用积分代替

$$\int f(\alpha) \rho(\alpha) d\alpha \rightarrow \sum_{\alpha \in G} f(\alpha) \quad (22.6-14)$$

例如群元素的数目是 $\int \rho(\alpha) d\alpha$ 。当然, 现在表示的矩阵元和特征标是群参数的连续函数。由于共轭类的数目也是无限的, 而且连续分布, 不可能给出一个特征标表, 并且不等价不可约表示的数目也是无限的。

例 1 二维旋转群 $SO(2)$ 。这个单参数变换 Lie 群参数为旋转角 θ , 群流形的参数空间为一个圆周。由

$$\theta_3 = \phi(\theta_1; \theta_2) = \theta_1 + \theta_2$$

得

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial \theta_1} \right)_{\theta=0} = 1$$

故密度函数 $\rho(\theta) = 1$ (取 $\rho(0) = 1$), 体积元为 $d\theta$ 。对群元素的求和等于积分 $\int_0^{2\pi} d\theta = 2\pi$ 。正交定理就是

$$\int_0^{2\pi} \chi^{(\mu)}(\theta) \chi^{(\nu)*}(\theta) d\theta = \int_0^{2\pi} \exp[i(\mu - \nu)\theta] d\theta = 2\pi \delta_{\mu\nu} \quad (22.6-15)$$

其它有限群表示理论中的公式都可以通过用对 θ 的积分代替对群元素的求和得出。例如, 不可约表示 μ 出现的次数 a_μ 为

$$a_{\kappa} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \chi^{(\kappa)*}(\theta) \chi(\theta) d\theta \quad (22.6-16)$$

例2 三维旋转群 $SO(3)$ 。一个旋转由三个参数决定：两个决定旋转轴的取向，一个决定旋转角度 θ 。但所有方向上的旋转是等价的(坐标系的取向是任意的)，所以密度函数一定只是 θ 的函数。因此我们可以从一个简单的表示矩阵出发来寻找 $\mathbf{c} = \phi(\mathbf{a}; \mathbf{b})$ ，从而找出 Jacobi 行列式和密度函数。

绕 z 轴的旋转 \mathbf{b} 的表示矩阵为

$$\mathbf{R}(\mathbf{b}) = \begin{bmatrix} \cos \theta_b & -\sin \theta_b & 0 \\ \sin \theta_b & \cos \theta_b & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (22.6-17)$$

旋转 \mathbf{a} 的旋转轴相对于旋转 \mathbf{b} 的取向是任意的。计算 Jacobi 行列式时在 $\mathbf{a} = \mathbf{0}$ 附近，所以可以取它的表示矩阵为单位矩阵与无穷小旋转矩阵之和(关于 $SO(3)$ 的群流形和参数空间，参见 §22.1-5)

$$\mathbf{R}(\mathbf{a}) = \begin{bmatrix} 1 & -a_z & a_y \\ a_z & 1 & -a_x \\ -a_y & a_x & 1 \end{bmatrix} \quad (22.6-18)$$

于是

$$\begin{aligned} \mathbf{R}(\mathbf{c}) &= \mathbf{R}(\mathbf{a})\mathbf{R}(\mathbf{b}) \\ &= \begin{bmatrix} \cos \theta_b - a_z \sin \theta_b & -\sin \theta_b - a_z \cos \theta_b & a_y \\ a_z \cos \theta_b + \sin \theta_b & -a_z \sin \theta_b + \cos \theta_b & -a_x \\ -a_y \cos \theta_b + a_x \sin \theta_b & a_z \sin \theta_b + a_x \cos \theta_b & 1 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (22.6-19)$$

由这个方程即可求得旋转 \mathbf{c} 的旋转轴取向和旋转角度。我们知道旋转矩阵的迹等于 $(1 + 2 \cos \theta_c)$ ，故有

$$\cos \theta_c = \cos \theta_b - a_z \sin \theta_b$$

当 $a_z \rightarrow 0$ 时， $\theta_c = \theta_b + a_z$ ，因为

$$\begin{aligned} \cos \theta_c &\approx \cos a_z \cos \theta_b - \sin a_z \sin \theta_b \\ &= \cos(\theta_b + a_z) \end{aligned} \quad (22.6-20)$$

为了找到旋转 \mathbf{c} 的旋转轴取向, 可以利用以下关系式

$$\mathbf{R}(\mathbf{c})\mathbf{c} = \mathbf{c} \quad (22.6-21)$$

它表示矢量 \mathbf{c} 不因旋转 $\mathbf{R}(\mathbf{c})$ 而改变. 由旋转的西变换性质, 还有 $\mathbf{R}^H(\mathbf{c})\mathbf{c} = \mathbf{c}$ (注意 \mathbf{c} 是实矢量), 得

$$(\mathbf{R}(\mathbf{c}) - \mathbf{R}^H(\mathbf{c}))\mathbf{c} = 0 \quad (22.6-22)$$

详细写出来, 就是

$$\begin{aligned} & -2(\sin\theta_b + a_x\cos\theta_b)c_y + [a_y(1 + \cos\theta_b) - a_x\sin\theta_b]c_x \\ & = 0 \\ & 2(\sin\theta_b + a_x\cos\theta_b)c_x - [a_x(1 + \cos\theta_b) + a_y\sin\theta_b]c_y \\ & = 0 \\ & [-a_y(1 + \cos\theta_b) + a_x\sin\theta_b]c_x + [a_y\sin\theta_b \\ & + a_x(1 + \cos\theta_b)]c_y = 0 \end{aligned} \quad (22.6-23)$$

故 \mathbf{c} 的三个分量之比为

$$\begin{aligned} & [a_y\sin\theta_b + a_x(1 + \cos\theta_b)] \\ & : [-a_x\sin\theta_b + a_y(1 + \cos\theta_b)] \\ & : [2(\sin\theta_b + a_x\cos\theta_b)] \end{aligned} \quad (22.6-24)$$

以矢量 \mathbf{c} 的长度(一级近似) $2(\sin\theta_b + a_x\cos\theta_b)$ 遍除上式, 可以得到的在级近似下 \mathbf{c} 的方向余弦为

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} [a_y + a_x(1 + \cos\theta_b)/\sin\theta_b] \\ & : \frac{1}{2} [-a_x + a_y(1 + \cos\theta_b)/\sin\theta_b] : 1 \end{aligned} \quad (22.6-25)$$

用 $\theta_c = \theta_b + a_x \approx \theta_b$ 乘方向余弦, 得出参数 \mathbf{c} 的三个分量为

$$\begin{aligned} c_x &= \frac{1}{2} \theta_b [a_y + a_x(1 + \cos\theta_b)/\sin\theta_b] \\ c_y &= \frac{1}{2} \theta_b [-a_x + a_y(1 + \cos\theta_b)/\sin\theta_b] \\ c_z &= \theta_b + a_x \end{aligned} \quad (22.6-26)$$

这样, Jacobi 行列式就是

$$\left. \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial \mathbf{a}} \right|_{\mathbf{a}=\mathbf{0}} = \begin{vmatrix} \frac{1}{2} \theta_b (1 + \cos \theta_b) / \sin \theta_b & \frac{1}{2} \theta_b & 0 \\ -\frac{1}{2} \theta_b & \frac{1}{2} \theta_b (1 + \cos \theta_b) / \sin \theta_b & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

$$= \frac{1}{2} \theta_b^2 (1 + \cos \theta_b) / \sin^2 \theta_b \quad (22.6-27)$$

当 $\mathbf{a} \rightarrow \mathbf{0}$ 时, $\mathbf{b} = \mathbf{c}$, 故密度函数为

$$\rho(\mathbf{c}) = \frac{2 \sin^2 \theta_c}{\theta_c^2 (1 + \cos \theta_c)} = \frac{2(1 - \cos \theta_c)}{\theta_c^2} \quad (22.6-28)$$

于是对群元素的求和变为以下积分

$$V = \int_{\mathbf{a} \in G} \frac{2(1 - \cos \theta_a)}{\theta_a^2} da_x da_y da_z$$

变为球极坐标, 得(Q 为立体角)

$$V = \int_{a=0}^{\pi} \frac{2(1 - \cos \theta_a)}{\theta_a^2} \theta_a^2 da \int dQ = 8\pi^2 \quad (22.6-29)$$

函数 $f(\mathbf{a})$ 在群元素上的平均值为

$$\overline{f(\mathbf{a})} = \frac{1}{4\pi^2} \int_{a=0}^{\pi} f(a)(1 - \cos \theta_a) da dQ \quad (22.6-30)$$

若函数 $f(\mathbf{a})$ 与 \mathbf{a} 的方向无关(例如, 特征标), 则上式可简化为

$$\overline{f(\mathbf{a})} = \frac{1}{\pi} \int_{a=0}^{\pi} f(a)(1 - \cos \theta_a) da \quad (22.6-31)$$

例如, 特征标正交定理是

$$\frac{1}{\pi} \int_{a=0}^{\pi} \chi^{(i)}(a) \chi^{(j)*}(a) (1 - \cos \theta_a) da = \delta_{ij} \quad (22.6-32)$$

注意, 以上结果不能用于双值表示。对于双值表示, 应按 $SU(2)$ 群处理。根据 § 22.1-5 中关于 $SO(3)$ 和 $SU(2)$ 群流形的讨论可知, 对 a 的积分应扩展到 2π 。

若旋转参数选用 Euler 角, 则密度函数可求得为 $\rho(\alpha, \beta, \gamma) = \sin \beta$, 函数的平均值是

$$\overline{f(\alpha, \beta, \gamma)} = \frac{1}{8\pi^2} \int_{\alpha=0}^{2\pi} \int_{\beta=0}^{\pi} \int_{\gamma=0}^{2\pi} f(\alpha, \beta, \gamma) \sin \beta d\alpha d\beta d\gamma \quad (22.6-33)$$

不可约表示矩阵元的正交关系是

$$\begin{aligned} & \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} D_{m_1 m_1}^{(j_1)}(\alpha, \beta, \gamma) D_{m_2 m_2}^{(j_2)*}(\alpha, \beta, \gamma) \sin \beta d\alpha d\beta d\gamma \\ &= \delta_{j_1 j_2} \delta_{m_1 m_2} \delta_{m_1 m_2} (2j_1 + 1)^{-1} \end{aligned} \quad (22.6-34)$$

同理,对于双值表示,对 α 的积分扩展到 4π 。

3. 多值表示与群流形的多度连通性的联系

若群流形是 m 度连通的,则它的一部分不可约表示将是 m 值的,因为不可约表示矩阵可以看作定义在群元素上的函数,该函数在群流形的一个路径上将逐点连续地变化。若群流形是单连通的,则由于任意闭路径可以连续变形,收缩于一点,每点的函数一定是单值的。若群流形是 m 度连通的,则从一点出发回到该点的路径有 m 种,彼此间不能连续过渡;沿不同路径回到该点时函数值可能不同,因而可能是 m 值的。例如,上册§8.4-6中已讨论过旋转群的双值表示,它的每个矩阵元或特征标对于同一旋转可取绝对值相同的正负两个值。

上面已经指出,对于任意的多连通群 G ,一定存在一个单连通群 \tilde{G} ,称为 G 的泛覆盖群。 G 是 \tilde{G} 的同态映象:在 \tilde{G} 中有一个离散的正规子群 N , G 与商群 $\frac{\tilde{G}}{N}$ 同构。可以证明, G 的多值表示对于 \tilde{G} 是单值的。例如, $SO(2)$ 群是无限度连通的,它的泛覆盖群是实数加法群。 $SO(2)$ 群参数空间是一个圆周, $0 \leq \phi < 2\pi$ 。实数加法群的参数空间是 $-\infty < x < +\infty$ 。实数加法群到 $SO(2)$ 群的同态映射是 $x \rightarrow \phi = x - 2\pi \cdot \left(\frac{x}{2\pi}\right)_{\text{int}} \left[\left(\frac{x}{2\pi}\right)_{\text{int}} \text{表示} \frac{x}{2\pi} \text{的整数部分}\right]$ 。对于变量 x 来说, $\exp(ix)$ 总是单值函数,但对于 ϕ 来说,它就可能是多值的,由 l 的数值决定其多值性,因为 $SO(3)$ 群

是二度连通的,所以有双值表示。它的泛覆盖群是 $SU(2)$, $SO(3)$ 的双值表示对于 $SU(2)$ 是单值的。由此可得以下结论: 为了找出 G 的不可约表示,只需要研究 \tilde{G} 的表示; 而 \tilde{G} 的表示总是单值的,群表示理论中的正交性和完备性定理都是成立的。

§ 22.7 Lie 代数的表示

1. Lie 代数的表示, 定义和一般特征

对于 r 维 Lie 代数,如果有 r 个矩阵 D_i , 使得

$$[D_\lambda, D_\sigma] = \sum_r c_{\lambda\sigma}^r D_r$$

成立,其中 $c_{\lambda\sigma}^r$ 是该 Lie 代数的结构常数,就说这组矩阵给出它的一个矩阵表示。Lie 代数的一个 N 维表示是该代数到 N 维矢量空间中的线性变换 Lie 代数的一个同态映象。实际上,把 Lie 代数的基 $\{X_i\}$ (无穷小算符) 作用在表示空间的基函数 $\{\phi_i^{(a)}\}$ 上就得出 Lie 代数的表示矩阵

$$X_i \phi_j^{(a)} = \sum_l \phi_l^{(a)} (X_i)_{lj}$$

另一方面,相应于这组无穷小算符的有限变换算符 T 作用在同一个表示空间的基函数上,就得出相应 Lie 群的表示矩阵

$$T \phi_j^{(a)} = \sum_i \phi_i^{(a)} T_{ji}^{(a)}$$

因此,原则上从 Lie 代数的表示能得出与之对应的所有局部同构 Lie 群的表示。这种一一对应关系使得我们可以通过 Lie 代数的表示来研究 Lie 群的表示。实际上,在物理应用中常常只要考察 Lie 代数的表示就够了。

上节已经提到过 Lie 群的表示的复杂性。这里可以进一步指出关于 Lie 群和 Lie 代数的表示的几点一般性特征。

(1) 可解 Lie 群和 Lie 代数的每一个有限维不可约表示都是一维的。

(2) 单纯紧 Lie 群和 Lie 代数的不可约酉表示都是有限维

的、离散的、可分解的(完全可约的)。但所有其它不可约表示必定是无限维的,非酉的;可能是连续的,不可分解的。

(3) 单纯非紧 Lie 群和 Lie 代数的不可约酉表示,除了平凡的一维表示以外都是无限维的。反之,有限维表示一定是非酉的,因而可能只是可约的而不是可分解的。注意,这点对于半单纯非紧 Lie 群不一定成立。

下面我们将限于讨论半单纯 Lie 代数的表示,(2)和(3)两点结论在下节对三参数 Lie 群和 Lie 代数的表示的讨论中将得到印证。

2. 权和权空间

Lie 群和 Lie 代数的不等价不可约表示有无限多个,需要建立一个系统来对它们进行描述和分类。设用 R_ϕ 标志表示 ϕ 的表示空间,其维数为 $N(\phi)$ 。在 R_ϕ 中适当选择基组,使得 l 个对应于 Cartan 子代数的基 H_{α_i} ($i = 1, \dots, l$) 的矩阵是可对易的,其余 $r - l$ 个对应于非零根矢量 E_α 的矩阵满足正则对易关系。

由于 l 个矩阵 H_{α_i} 是可对易的,可以找到它们一组共同的本征函数 ϕ^A , 使得

$$H_{\alpha_i} \phi^A = \Lambda_i \phi^A \quad (i = 1, \dots, l)$$

l 个本征值的集合 $\{\Lambda_i\}$ 可以看成 l 维空间中一个矢量的共变分量。我们把 $\Lambda \equiv [\Lambda_i]$ 称为权矢量,由它们构成的空间称为权空间,记作 Δ_ϕ 。矢量 Λ 称为本征函数 ϕ^A 的权。

如果 ϕ^A 是一个权为 Λ 的本征函数,则 $E_\beta \phi^A$ 是权为 $\Lambda + \beta$ 的一个本征函数(注意, β 是根矢量,有 l 个分量),因为

$$\begin{aligned} H_{\alpha_i}(E_\beta \phi^A) &= ([H_{\alpha_i}, E_\beta] + E_\beta H_{\alpha_i}) \phi^A \\ &= (\beta_i + \Lambda_i)(E_\beta \phi^A) \end{aligned} \quad (22.7-1)$$

上式对 $i = 1, \dots, l$ 都成立。用矢量式表示为

$$H_\alpha E_\beta \phi^A = (\Lambda + \beta) E_\beta \phi^A \quad (22.7-2)$$

表示空间 R_ϕ 可以按权 Λ 分解为子空间 R_ϕ^Λ 的直和

$$R_\phi = \sum_{\lambda \in \Delta_\phi} R_\lambda^A \quad (22.7-3)$$

函数空间 R_ϕ^A 中的每个函数都具有权 λ 。于是

$$\begin{aligned} E_\beta \phi^\lambda &\in R_\phi^{\lambda+\beta} && \text{若 } \lambda + \beta \in \Delta_\phi \\ &= 0 && \lambda + \beta \notin \Delta_\phi \end{aligned} \quad (22.7-4)$$

若权 λ 的第一个非零分量是正的，就说它是正的。若 λ_A 的第一个非零分量是正的，则说 λ_A 比 λ_B 高。若权 λ 比任意其它权 μ 都高，就说 λ 是表示 ϕ 中的最高权。

例1 $so(3) \sim su(2) \sim A_1 = B_1 = C_1$ 。三个标准基可取为

$$\begin{aligned} H_0 &= \frac{i}{\sqrt{2}} X_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} J_z \\ E_{\pm \frac{1}{\sqrt{2}}} &= \frac{i}{2} (X_1 \pm iX_2) = \frac{1}{2} J_{\pm} \end{aligned}$$

容易验证

$$[H_0, E_{\pm \frac{1}{\sqrt{2}}}] = \pm \frac{1}{\sqrt{2}} E_{\pm \frac{1}{\sqrt{2}}}$$

我们知道 J_z 的本征函数 ψ_{lm} ， $J_z \psi_{lm} = m \psi_{lm}$ ，以及 $J_{\pm} (J_{\pm} \psi_{lm}) = (m \pm 1)(J_{\pm} \psi_{lm})$ ，故 ψ_{lm} 也是 H_0 的本征函数，本征值为 $\frac{m}{\sqrt{2}}$ ，则

$$H_0 \psi_{lm} = \frac{m}{\sqrt{2}} \psi_{lm}$$

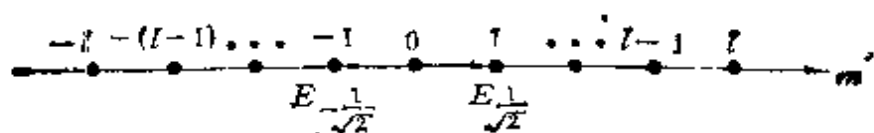
$E_{\pm \frac{1}{\sqrt{2}}} \psi_{lm}$ 也是 H_0 的本征函数，本征值为 $\frac{(m \pm 1)}{\sqrt{2}}$ ，则

$$H_0 (E_{\pm \frac{1}{\sqrt{2}}} \psi_{lm}) = \frac{(m \pm 1)}{\sqrt{2}} (E_{\pm \frac{1}{\sqrt{2}}} \psi_{lm}).$$

这里，Lie 代数是一秩的，权矢量是一维的，表示空间 $\{\psi_{lm}\}$ 是 $2l+1$ 维的。本征函数 ψ_{lm} 的权为 $\frac{m}{\sqrt{2}}$ ， m 的取值为 $+l, \dots, -l$ ，故这个表示空间的最高权为 $l/\sqrt{2}$ ，表示空间可分解为 $2l+1$

个子空间,每个子空间的权 $\left(\frac{m}{\sqrt{2}}\right)$ 不同.若 $m \pm 1$ 不在 $l, \dots, -l$ 的范围之内,则 $\mathbf{E}_{\pm} \varphi_l = 0$. 这些结果在角动量理论中已为人所熟知. 这里因为采用 Weyl 标准基,本征值与角动量理论中惯用的数值不同. 若令 $\mathbf{H}_0 \rightarrow \sqrt{2} \mathbf{H}_0 = \mathbf{J}_z$, $\mathbf{E}_{\pm\alpha} \rightarrow 2\mathbf{E}_{\pm\alpha} = \pm \mathbf{J}_{\pm}$ (这相当于改变规范化条件),就得到角动量理论中的结果了.

我们可以把权画在根图上,得到权图. 对于 A_l Lie 代数,表示 l 的权图如下(以根矢量的长度 $\frac{1}{\sqrt{2}}$ 为单位):



例2 $so(4) \sim D_2$ Lie 代数. 标准基可取为

$$\mathbf{H}_1 = \frac{i}{\sqrt{2}} \mathbf{J}_3, \quad \mathbf{H}_2 = \frac{i}{\sqrt{2}} \mathbf{K}_3$$

$$\mathbf{E}_{\pm\alpha} = \frac{i}{2} (\mathbf{J}_1 \pm i\mathbf{J}_2), \quad \mathbf{E}_{\pm\beta} = \frac{i}{2} (\mathbf{K}_1 \pm i\mathbf{K}_2)$$

[参看(22.3-9)式]. D_2 是二秩 Lie 代数, 权矢量是二维的. D_2 是半单 Lie 代数, $D_2 = B_1 \oplus B_1$, $(\mathbf{H}_1, \mathbf{E}_{\pm\alpha})$ 和 $(\mathbf{H}_2, \mathbf{E}_{\pm\beta})$ 分别张成两个 B_1 子代数. 所以权矢量的两个分量 (m_1, m_2) 可以在下述范围内独立取值:

$$m_1 = \frac{l_1}{\sqrt{2}}, \dots, -\frac{l_1}{\sqrt{2}}; \quad m_2 = \frac{l_2}{\sqrt{2}}, \dots, -\frac{l_2}{\sqrt{2}}$$

其中 $(l_1/\sqrt{2}, l_2/\sqrt{2})$ 为最高权. 若在平面根矢量图上用一点表示一个本征函数和相应的本征值, 这些点将分布在一个矩形区内(图 22.7-1).

显然, 这里 Cartan 子代数的两个基矢是角动量理论中 \mathbf{J}_z 算符的推广, 而 $\mathbf{E}_{\pm\alpha}$ 和 $\mathbf{E}_{\pm\beta}$ 是 \mathbf{J}_{\pm} 算符的推广, $\mathbf{A} = (m_1, m_2)$ 是 \mathbf{J}_z 的本征值 m 的推广. 下面再举一个例子来说明这点.

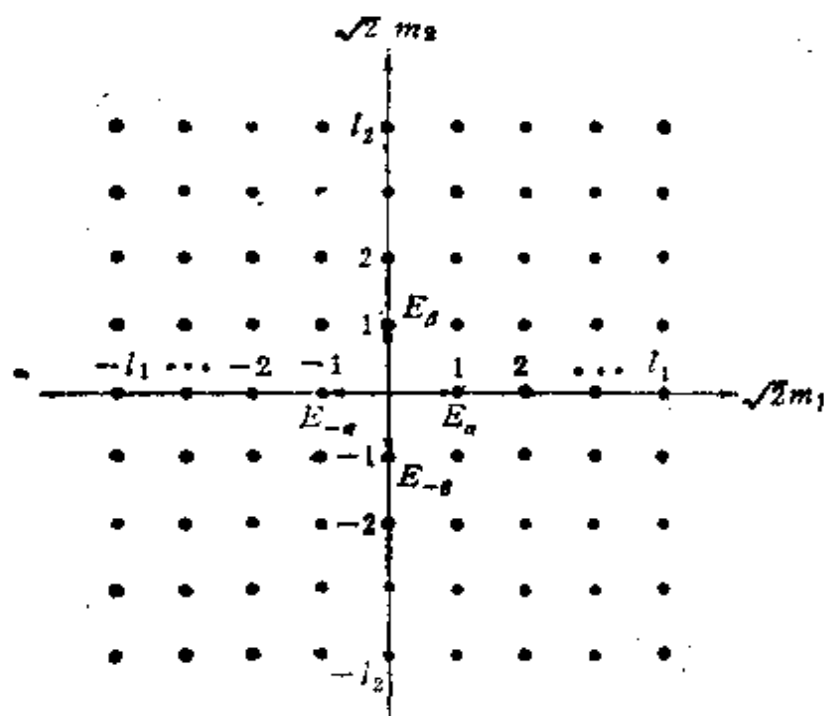


图 22.7-1 D_2 代数的表示的权图

例 3 $su(3)$. 三维酉群有八个实参数, 按 § 22.2 例 3 的处理办法, 可以得到它的八个无穷小算符

$$\mathbf{X}_1 = i \left(x \frac{\partial}{\partial x} - z \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad \mathbf{X}_2 = i \left(y \frac{\partial}{\partial y} - z \frac{\partial}{\partial z} \right),$$

$$\mathbf{X}_3 = \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right), \quad \mathbf{X}_4 = \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right),$$

$$\mathbf{X}_5 = \left(z \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad \mathbf{X}_6 = i \left(y \frac{\partial}{\partial x} + x \frac{\partial}{\partial y} \right),$$

$$\mathbf{X}_7 = i \left(z \frac{\partial}{\partial x} + x \frac{\partial}{\partial z} \right), \quad \mathbf{X}_8 = i \left(z \frac{\partial}{\partial y} + y \frac{\partial}{\partial z} \right)$$

(22.7-5)

可以看出, 这是 $su(2)$ 的无穷小算符推广到三维空间的情况, $\mathbf{X}_1, \mathbf{X}_2, \mathbf{X}_3, \mathbf{X}_6$ 生成 $su(2)$ 子代数, 而 $\mathbf{X}_4, \mathbf{X}_5, \mathbf{X}_7$ 生成 $so(3)$ 子代数. 可将八个无穷小算符组合为八个 Lie 代数的标准基如下:

$$\begin{aligned}
T_- &= \frac{1}{2} (X_3 - iX_6), & T_+ &= -\frac{1}{2} (X_3 + iX_6) \\
U_- &= \frac{1}{2} (X_5 - iX_8), & U_+ &= -\frac{1}{2} (X_5 + iX_8) \\
V_- &= -\frac{1}{2} (X_1 + iX_7), & V_+ &= \frac{1}{2} (X_1 - iX_7) \\
T_z &= -\frac{1}{2} i(X_1 - X_2), & Y &= -\frac{1}{2\sqrt{3}} i(X_1 + X_2)
\end{aligned}
\tag{22.7-6}$$

显然, T_+, T_-, T_z 是 $su(2)$ 子代数的标准基, 满足对易关系

$$[T_z, T_{\pm}] = \pm T_{\pm} \quad [T_+, T_-] = 2T_z \tag{22.7-7}$$

若取

$$U_z = \frac{\sqrt{3}}{2} Y - \frac{1}{2} T_z, \quad V_z = -\frac{\sqrt{3}}{2} Y - \frac{1}{2} T_z
\tag{22.7-8}$$

则 U_+, U_-, U_z 和 V_+, V_-, V_z 分别是另两个 $su(2)$ 的标准基

$$[U_z, U_{\pm}] = \pm U_{\pm}, \quad [U_+, U_-] = 2U_z$$

$$[V_z, V_{\pm}] = \pm V_{\pm}, \quad [V_+, V_-] = 2V_z$$

在 (22.7-6) 式的八个基中, T_z 和 Y 是 Cartan 子代数的两个基, 另六个是非零根矢量(但没有按 Cartan-Weyl 基规范化). 容易验证以下对易关系

$$\begin{aligned}
[T_z, U_{\pm}] &= \mp \frac{1}{2} U_{\pm}, & [Y, U_{\pm}] &= \pm \frac{\sqrt{3}}{2} U_{\pm} \\
[T_z, V_{\pm}] &= \mp \frac{1}{2} V_{\pm}, & [Y, V_{\pm}] &= \mp \frac{\sqrt{3}}{2} V_{\pm} \\
[T_+, U_-] &= [T_-, U_+] = [T_+, V_-] = 0 \\
[T_-, V_+] &= [U_+, V_-] = [U_-, V_+] = 0 \\
[V_-, U_-] &= T_+, & [U_+, V_+] &= T_-, \\
[U_-, T_-] &= V_+, & [T_+, U_+] &= V_-, \\
[T_-, V_-] &= U_+, & [V_+, T_+] &= U_-
\end{aligned}
\tag{22.7-9}$$

由例 1 可知,在 $su(2)$ 子代数中,对于 \mathbf{T}_z 的本征函数组 $\{\varphi_{lm}\}$, 本征值为 m , $m = +l, \dots, -l$. 若考虑整个 $su(3)$ 代数,则因为 Cartan 子代数是二维的,其不可约表示基及其权应该可以用平面上的点来标志. 设算符 \mathbf{T}_z 和 \mathbf{Y} 在这组基中是同时对角化的. 因为 $\mathbf{T}_z, \mathbf{U}_z, \mathbf{V}_z$ 是 $su(2)$ 的 Cartan 子代数基 (现在是等于角动量算符), 其本征值只能是 $0, \pm \frac{1}{2}, \pm 1, \pm \frac{3}{2}, \dots$, 故 $\mathbf{Y} = \frac{1}{\sqrt{3}}$.

$(\mathbf{U}_+ - \mathbf{V}_+)$ 的本征值只能是 $\frac{1}{\sqrt{3}} \times \left(0, \pm \frac{1}{2}, \pm 1, \pm \frac{3}{2}, \dots\right)$.

如果把 \mathbf{T}_z 和 \mathbf{Y} 的本征值记为 M_T 和 M_Y , 则每个本征函数对应于一点 (M_T, M_Y) , 并且 (M_T, M_Y) 就是它的权. 但是不是任意一组点的集合都代表 $su(3)$ 的表示的权系, 由于 (22.7-9) 式的限制, 对应于表示的权的点之间有一定关系. 我们可以从一点出发, 利用 $\mathbf{T}_\pm, \mathbf{U}_\pm, \mathbf{V}_\pm$ 六个算符和 (22.7-9) 式, 把代表一个表示的权系的点集找出来. 因为 \mathbf{T}_\pm 是使 M_T 升降的算符, 而且 \mathbf{T}_\pm 与 \mathbf{Y} 可对易, 故 \mathbf{T}_\pm 作用在对应于点 (M_T, M_Y) 的本征函数后生成对应于点 $(M_T \pm 1, M_Y)$ 的新本征函数, 即 \mathbf{T}_\pm 使点在 M_T 坐标轴方向上位移 ± 1 . \mathbf{U}_\pm 和 \mathbf{V}_\pm 与 \mathbf{Y} 或 \mathbf{T}_z 皆不对易, 但根据 (22.7-9) 式可知, 它们分别使点的坐标位移 $\left(\mp \frac{1}{2}, \pm \frac{\sqrt{3}}{2}\right), \left(\mp \frac{1}{2}, \mp \frac{\sqrt{3}}{2}\right)$. 这些位移情况示于图 22.7-2(a) 中.

习惯上并不用 (M_T, M_Y) 来标志 $su(3)$ 的表示而用 (λ, μ) , $\lambda = 2T, \mu = 2U$, T, U 分别是 \mathbf{T}_z 和 \mathbf{U}_z 的最大本征值; 把 (λ, μ) 定义为表示的最高权. 例如, 有一个表示的最高权为 $(1, 0)$ [参看图 22.7-2(b)], 则

$$T = \frac{1}{2}, U = 0,$$

$$M_Y = \frac{1}{2\sqrt{3}}(1 + 0) = \frac{1}{2\sqrt{3}} \text{ (A 点)}$$

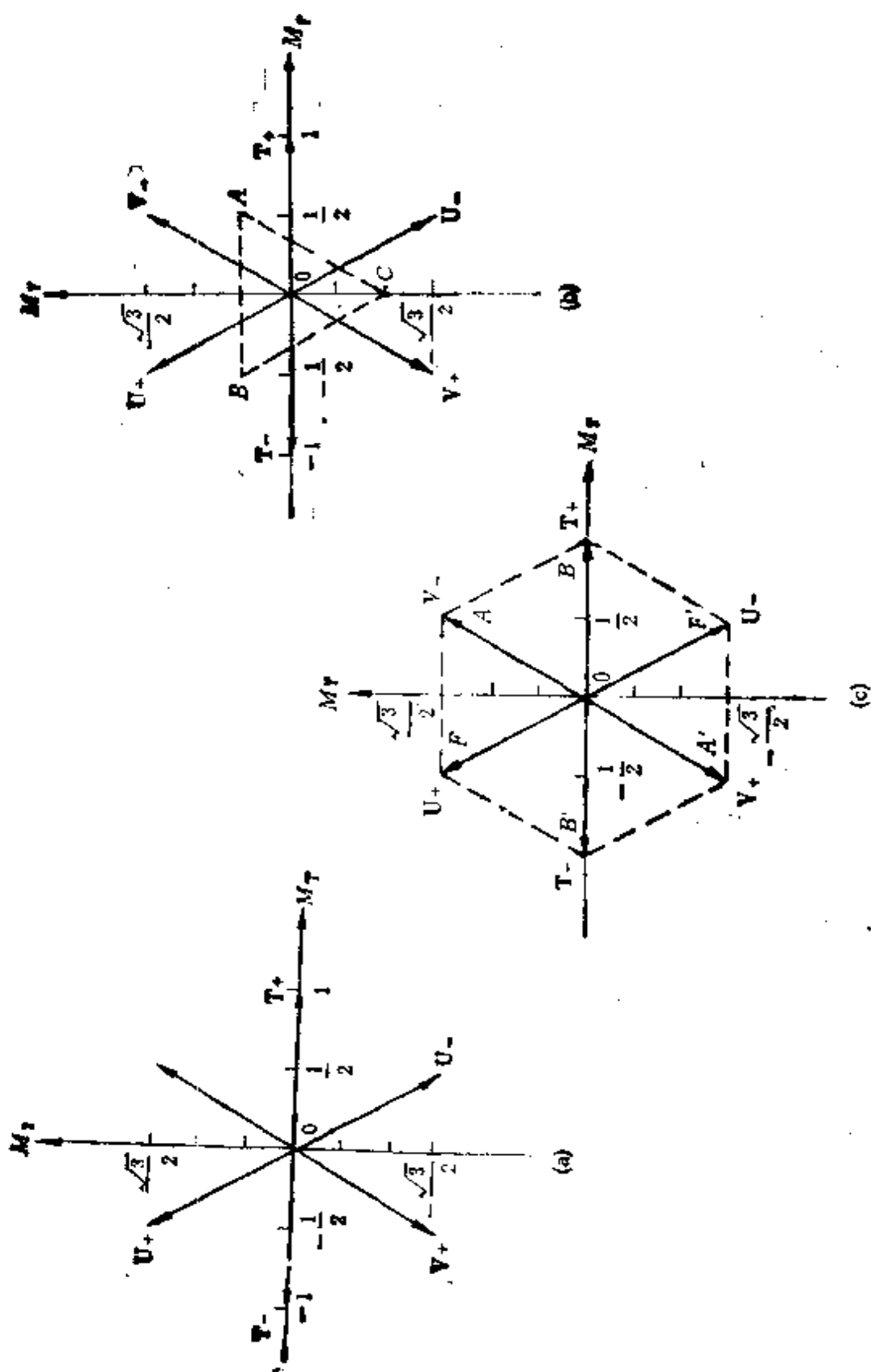


图 22.7-2 $u(3)$ 代数的表示的权图

因为是最高权, T_+, U_+, V_+ 作用的结果都得零. T_- 作用的结果使 A 点移到 B 点 $\left(-\frac{1}{2}, \frac{1}{2\sqrt{3}}\right)$, 而 V_+ 作用的结果得 $\left(0, -\frac{1}{\sqrt{3}}\right)$,

C 点. 所以, 最高权为 $(1, 0)$ 的表示是三维表示, A, B, C 点代表权矢量空间中的三个权. 再如, 最高权为 $(1, 1)$ 的表示 [参看图

22.7-2(c)], $T = \frac{1}{2}$, $M_Y = \frac{1}{2\sqrt{3}}(2+1) = \frac{\sqrt{3}}{2}$, 是为 A 点.

T_- 作用得点 $F\left(-\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}\right)$, 而 U_- 作用得点 $B(1, 0)$. 类似地,

从 F, A, B 出发, 分别用 U_-, V_+, T_- 作用两次, 就得到 F', A', B' 点. 0 点是对应于两个本征函数的.

总结起来, 我们可以这样想, Cartan 子代数的基是角动量理论中 J_z 算符的推广, 而非零根矢量是算符 J_{\pm} 的推广, 权矢量则是 J_z 的本征值 m 推广到多维空间的情况: 不同的 m 值对应于不同的 J_z 本征函数推广为不同的 Λ 区分各表示子空间 R_{Λ}^{λ} .

3. 权的一些性质

用 Cartan 子代数的基矢的共同本征函数作为表示的基就可以得出表示的权. 显然, 每个表示至少有一个权, 而且具有不同权的本征函数是线性独立的. 通常规定, 表示的基按其所对应的权的大小排列, 即若基 ϕ_i 的权为 Λ_i , 则 $\Lambda_1 \geq \Lambda_2 \geq \Lambda_3 \cdots \geq \Lambda_N$. 下面是权的几个重要性质.

(1) 设 $\Lambda_1, \Lambda_2, \cdots, \Lambda_k$ 为一组权, 而且

$$\Lambda_2 - \Lambda_1 = \Lambda_3 - \Lambda_2 = \cdots = \Lambda_k - \Lambda_{k-1} = \alpha$$

$$(\Lambda_1 - \alpha, \Lambda_k + \alpha \notin \Delta_{\phi}) \quad (22.7-10)$$

则称这组权为权的一个 α 根列. 若把权的一个 α 根列按算术级数排列出来, 使得它的第一项是 $\Lambda - r\alpha$, 最后一项是 $\Lambda + q\alpha$, 则可以证明

$$\frac{2(\Lambda, \alpha)}{(\alpha, \alpha)} = r - q \quad (22.7-11)$$

还可以证明, 对于任意的权 Λ 和根 α , $\frac{2(\Lambda, \alpha)}{(\alpha, \alpha)}$ 是一个整数, 而且

$$\Lambda' = \Lambda - 2\alpha(\Lambda, \alpha)/(\alpha, \alpha) \quad (22.7-12)$$

也是一个权. 显然, 以上性质和根矢量的相应性质十分类似.

(2) 如果一个权仅对应于一个本征函数, 就说这个权是简单的. 如果表示 ϕ 中有 k 个本征函数具有相同的权, 就说该权的多重度为 k . 显然, 权 Λ 和权 $\Lambda' = \Lambda - 2\alpha(\Lambda, \alpha)/(\alpha, \alpha)$ 具有相同的多重度. 从 $\Lambda \rightarrow \Lambda' = \Lambda - 2\alpha(\Lambda, \alpha)/(\alpha, \alpha)$ 的变换相当于权 Λ 对垂直于 α 的超平面的反映 (它使该超平面内的所有矢量不变而将 α 变为 $-\alpha$), 这些反映的集合构成一个有限维线性变换群, 称为 Weyl 反映群, 它和根矢量的 Weyl 群是一样的. l 秩 Lie 代数的 Weyl 反映群由 l 个元素 (每个元素对应于一个单纯根) 和一个单位元素构成. 由一个反映或一系列反映的乘积联系起来的权称为等价权.

(3) 可以证明一个表示的最高权有以下性质.

(a) 如果表示是不可约的, 则其最高权是简单的.

(b) 如果两个不可约表示的最高权相等, 则它们是等价的.

(c) Λ 是某个不可约表示的最高权的充分必要条件是存在由式

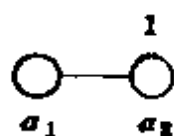
$$\Lambda_\alpha = \frac{2(\Lambda, \alpha)}{(\alpha, \alpha)} \quad (\alpha \in \Pi, \text{ 即为单纯根}) \quad (22.7-13)$$

确定的数 Λ_α 都是非负整数. 如果 ϕ 是表示的具有最高权的本征函数, 而 $\alpha \in \Pi$, 则

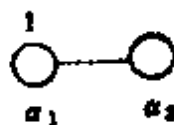
$$\begin{aligned} E_{-\alpha}^k \phi &\neq 0 & (k \leq \Lambda_\alpha) \\ &= 0 & (k > \Lambda_\alpha) \end{aligned} \quad (22.7-14)$$

这样, 我们可以用以下方式标记 Lie 代数的不可约表示, 即在 Dynkin 图上, 把非负整数 Λ_α 标记在相应的单纯根的小圈上

($\Lambda_\alpha = 0$ 可略去不写). l 秩 Lie 代数有 l 个单纯根, Λ 也正好有 l 个分量 Λ_α . 最高权为零, 对应于一维不可约表示. 例如, $su(3) \approx A_2$ 有下列两个不可约表示



(A)



(B)

其 $\{\Lambda_\alpha\}$ 分别为 $(0, 1)$ 和 $(1, 0)$. 我们可以从 Λ_α 求出用根矢量表示出来的最高权. 对于 (A), $\Lambda_{\alpha_1} = 2(\Lambda, \alpha_1)/(\alpha_1, \alpha_1) = 0$, $\Lambda_{\alpha_2} = 2(\Lambda, \alpha_2)/(\alpha_2, \alpha_2) = 1$. 设 $\Lambda = a\alpha_1 + b\alpha_2$, 代入上式, 注意到

$$(\alpha_1, \alpha_1) = (\alpha_2, \alpha_2) = \frac{1}{3},$$

$$\begin{aligned} (\alpha_1, \alpha_2) &= \sqrt{(\alpha_1, \alpha_1)(\alpha_2, \alpha_2)} \cos 120^\circ \\ &= \frac{1}{3} \cdot \left(-\frac{1}{2}\right) = -\frac{1}{6}, \end{aligned}$$

即可求得 $a = \frac{1}{3}$, $b = \frac{2}{3}$, 故

$$\Lambda = \frac{1}{3}(\alpha_1 + 2\alpha_2) \quad (22.7-15)$$

对于 (B), 类似地处理, 可求得

$$\Lambda = \frac{1}{3}(2\alpha_1 + \alpha_2) \quad (22.7-16)$$

4. 表示的权系的结构

我们可以从最高权出发, 找出对应于不可约表示的所有的权 (权系). 这只要根据权的性质, 从最高权出发, 逐步对每个权 \mathbf{M} 找出使 $\mathbf{M} - \alpha$ 仍是权的所有单纯根 α 就行了. 设存在从 $\mathbf{M} - r\alpha$ 到 $\mathbf{M} + q\alpha$ 的权的 α 根列. 从 $2(\mathbf{M}, \alpha)/(\alpha, \alpha) = r - q$ 可知, 若 $2(\mathbf{M}, \alpha)/(\alpha, \alpha) + q > 0$, 则 $r > 0$, $\mathbf{M} - \alpha$ 就还包括在权系中. 从最高权开始, 递推下去, 直到 $\mathbf{M} - \alpha$ 不再是权为止. 例如, 求

$su(3)$ 的 $\begin{smallmatrix} & 1 \\ \circ & \text{---} & \circ \\ \alpha & & \beta \end{smallmatrix}$ 表示的权系。此时最高权为 $\Lambda = (\alpha + 2\beta)/3$ 。

考察单纯根 α 。因为是最高权， $\Lambda + \alpha$ 不是权， $q = 0$ ，而

$$\Lambda_\alpha = 2 \left(\frac{(\alpha + 2\beta)}{3}, \alpha \right) / (\alpha, \alpha) = 0,$$

故 $\Lambda_\alpha + q = 0$ ， $\Lambda - \alpha$ 也不是权。再考察单纯根 β 。同上推理，

$\Lambda + \beta$ 不是权， $q = 0$ ，而 $\Lambda_\beta = 2 \left(\frac{(\alpha + 2\beta)}{3}, \beta \right) / (\beta, \beta) = 1$ ，

故 $\Lambda_\beta + q = 1 > 0$ ， $\Lambda - \beta$ 是权，

$$\mathbf{M}_1 = \Lambda - \beta = \frac{1}{3}(\alpha + 2\beta) - \beta = \frac{1}{3}(\alpha - \beta)$$

再从 \mathbf{M}_1 出发。先考察 $\mathbf{M}_1 - \alpha$ 是不是权。因为 $\mathbf{M}_1 + \alpha$ 不是权，

$q = 0$ ；而 $2(\mathbf{M}_1, \alpha) / (\alpha, \alpha) = 2 \left[\frac{1}{3}(\alpha - \beta), \alpha \right] / (\alpha, \alpha) = 1$ ，

故 $\mathbf{M}_1 - \alpha$ 是权，

$$\mathbf{M}_1 - \alpha = \frac{1}{3}(\alpha - \beta) - \alpha = -\frac{1}{3}(2\alpha + \beta)$$

再考察 $\mathbf{M}_1 - \beta$ 是否是权，此时 $q = 1$ ， $M_{1\beta} = \frac{2(\mathbf{M}_1, \beta)}{(\beta, \beta)} = -1$ ，

$M_{1\beta} + q = 0$ ，故 $\mathbf{M}_1 - \beta$ 不是权。容易证明，从 $\mathbf{M}_1 - \alpha$ 出发，

不能再找出其它权。于是 $su(3)$ 的 $\begin{smallmatrix} & 1 \\ \circ & \text{---} & \circ \\ \alpha & & \beta \end{smallmatrix}$ 表示的权系包括三个

权，分属于三个不同的权子空间：

$$\begin{aligned} \bullet & (\alpha + 2\beta)/3 & \Delta_+^3 \\ \bullet & (\alpha - \beta)/3 & \Delta_0^1 \\ \bullet & -(2\alpha + \beta)/3 & \Delta_-^2 \end{aligned} \quad (22.7-17)$$

再举 $su(3)$ 的表示 $\begin{smallmatrix} & 2 \\ \circ & \text{---} & \circ \\ \alpha & & \beta \end{smallmatrix}$ 的权系为例，先求出最高权的

单纯根表示式。因为

$$\Lambda_\alpha = \frac{2(\Lambda, \alpha)}{(\alpha, \alpha)} = 2, \quad \Lambda_\beta = \frac{2(\Lambda, \beta)}{(\beta, \beta)} = 0$$

设 $\Lambda = a\alpha + b\beta$, 代入上式, 得

$$\frac{2(a(\alpha, \alpha) + b(\beta, \alpha))}{(\alpha, \alpha)} = 2$$

$$\frac{2(a(\alpha, \beta) + b(\beta, \beta))}{(\beta, \beta)} = 0$$

解此方程, 得 $a = \frac{4}{3}$, $b = \frac{2}{3}$, 故 $\Lambda = (4\alpha + 2\beta)/3$. 因为 Λ 是最高权, 故 $\Lambda + \alpha$ 或 $\Lambda + \beta$ 都不是权. 考察 α , 得 $q = 0$, $\Lambda_\alpha = 2$, 故 $M_{1,\alpha} = \Lambda - \alpha = \frac{1}{3}(\alpha + 2\beta)$ 和

$$M_{2,\alpha} = \Lambda - 2\alpha = -\frac{1}{3}(2\alpha - 2\beta)$$

都是权. 再考察 β , $q = 0$, $\Lambda_\beta = 0$, 故 $\Lambda - \beta$ 不是权. 再从 $M_{1,\alpha}$ 出发, 考察 $M_{1,\alpha} - \beta$ 是不是权. 因为 $M_{1,\alpha} + \beta$ 不是权, $q = 0$, 而 $(M_{1,\alpha})_\beta = 2 \left(\frac{1}{3}(\alpha + 2\beta), \beta \right) / (\beta, \beta) = 1$, 故

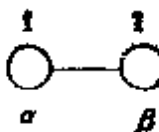
$$(M_{1,\alpha})_\beta + q > 0, \quad M_{2,\beta} = M_{1,\alpha} - \beta = \frac{1}{3}(\alpha - \beta)$$

是权. 类似地可以证明, $M_{2,\alpha} - \alpha$ 和 $M_{2,\beta} - \beta$ 不是权, 但 $M_{1,\alpha} - \beta$ 和 $M_{2,\beta} - \alpha$ 是权(都等于 $M_3 = -(2\alpha + \beta)/3$), $M_{1,\alpha} - 2\beta =$

$M_3 - \beta = -(2\alpha + 4\beta)/3$ 也是权. 于是, $su(3)$ 的

表示的权系为

$$\begin{array}{ll} \bullet & (4\alpha + 2\beta)/3 \quad \gamma(M) = 0 \\ \bullet & (\alpha + 2\beta)/3 \quad 1 \\ -\frac{2}{3}(\alpha - \beta) \bullet & \bullet & (\alpha - \beta)/3 \quad 2 \\ \bullet & -(2\alpha + \beta)/3 \quad 3 \\ \bullet & -(2\alpha + 4\beta)/3 \quad 4 \end{array} \quad (22.7-18)$$

类似地,可以求得 $su(3)$ 的  表示的权系为

	●	$(\alpha + \beta)$	$\gamma(M) = 0$
β	●	α	1
0	●	0	2
$-\beta$	●	$-\alpha$	3
	●	$-(\alpha + \beta)$	4

(22.7-19)

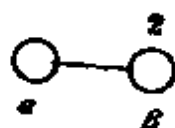
上面两个式子中, $\gamma(M) = \frac{1}{2} (\delta(A) - \delta(M))$, 其中 A 是最高

权, M 是任意权, $\delta(A) = 2 \sum_{\alpha \in \Pi} A_{\alpha}$, $\delta(M) = 2 \sum_{\alpha \in \Pi} M_{\alpha}$. $\gamma(M)$

一定是整数, 它等于为从 A 得到 M 所必须减去的单纯根的数目 (不一定是减去同一个单纯根!). 从上例中列出的 $\gamma(M)$ 的数值看, 这是显然的. 通常把 $\gamma(M) = k$ 的权 M 的集合称为 k 层次, 记作 Δ_k^+ . 层次的总数减去 1 称为表示的高度, 例如, 上面例子中表示的高度分别为 2, 4, 4. 显然, 表示的高度 $T(\phi) = \gamma(A') = \delta(A)$, A' 为最低权. $T(\phi)$ 为奇数的表示, 称为奇型表示, 反之, 称为偶型表示. 记第 k 层次的所有权的多重度之和为 $S_k(\phi)$, 称最大的 $S_k(\phi)$ 为表示 ϕ 的宽度. 不可约表示的权一般呈纺锤形, 即两头宽度为 1, 中间宽度大. 这是因为不可约表示的最高 (低) 权是简单的, 宽度必为 1, 而中间的权的重度可能大于 1. 上例的权图明显地表明这一结论.

5. 表示的直积的权和直积的约化

设 ϕ' 和 ϕ'' 是半单 Lie 代数的两个表示空间, 按权的子空间分解为




$$R_{\phi'} = \sum_{A \in \Delta_{\phi'}} R_A^{\phi'}, \quad R_{\phi''} = \sum_{M \in \Delta_{\phi''}} R_M^{\phi''} \quad (22.7-20)$$

则 $\phi' \otimes \phi''$ 的表示空间为 $R_{\phi'} \otimes R_{\phi''}$, 可按以下方式分解

$$R_{\phi'} \otimes R_{\phi''} = \sum_{\Lambda \in \Delta_{\phi'}} \sum_{M \in \Delta_{\phi''}} R_{\phi'}^{\Lambda} \otimes R_{\phi''}^M$$

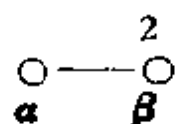
子空间 $R_{\phi'}^{\Lambda} \otimes R_{\phi''}^M$ 荷载的表示的权为 $\Lambda + M$. 直积的权空间 $\Delta_{\phi' \otimes \phi''} = \Delta_{\phi'} \oplus \Delta_{\phi''}$, 即是 $\Delta_{\phi'}$ 的每个权与 $\Delta_{\phi''}$ 的每个权相加得到的权的集合, 因此 ϕ' 和 ϕ'' 的最高权之和就是 $\phi' \otimes \phi''$ 的最高权. 我们很容易从 ϕ' 和 ϕ'' 的权系作出 $\phi' \otimes \phi''$ 的权系, 它一般是可约表示的(复合)权系. 原则上, 我们可以从复合权系约化直积表

示. 例如, 对于 $su(3)$ 的表示的直积 

其复合权系可求得为

$$\begin{array}{rcccl}
 (\alpha + 2\beta)/3 & \bullet & & \bullet & (\alpha + 2\beta)/3 \\
 (\alpha - \beta)/3 & \bullet & \otimes & \bullet & (\alpha - \beta)/3 \\
 -(2\alpha + \beta)/3 & \bullet & & \bullet & -(2\alpha + \beta)/3 \\
 & & \downarrow & & \\
 & & \bullet & & (2\alpha + 4\beta)/3 \\
 (2\alpha + \beta)/3 & \bullet & & \bullet & (2\alpha + \beta)/3 \\
 -(\alpha - \beta)/3 & \bullet & \bullet & \bullet & -(\alpha - \beta)/3 \\
 & & 2(\alpha - \beta)/3 & & \\
 -(\alpha + 2\beta)/3 & \bullet & & \bullet & -(\alpha + 2\beta)/3 \\
 & & \bullet & & -(4\alpha + 2\beta)/3 \quad (22.7-21)
 \end{array}$$

其最高权为 $\Lambda = (2\alpha + 4\beta)/3$. 通过类似于上面例子中的计算,

可得  的权系为

$$\begin{array}{rcccl}
 & & \bullet & & (2\alpha + 4\beta)/3 \\
 & & \bullet & & (2\alpha + \beta)/3 \\
 2(\alpha - \beta)/3 & \bullet & & \bullet & (-\alpha + \beta)/3 \\
 & & \bullet & & -(\alpha + 2\beta)/3 \\
 & & \bullet & & -(4\alpha + 2\beta)/3 \quad (22.7-22)
 \end{array}$$

故以上直积表示中包含有 $\begin{array}{c} \textcircled{} \text{---} \textcircled{} \\ \alpha \qquad \beta \end{array}$ 表示。扣除这个表示的权系

以后,剩下的权系为

- $(2\alpha + \beta)/3$
- $-(\alpha - \beta)/3$
- $-(\alpha + 2\beta)/3$

显然,它是 $\begin{array}{c} \textcircled{} \text{---} \textcircled{} \\ \alpha \qquad \beta \end{array}$ 的权系,故得

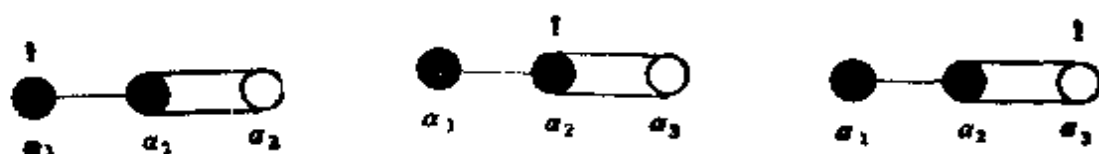
$$\begin{array}{c} \textcircled{} \text{---} \textcircled{} \\ \alpha \qquad \beta \end{array} \otimes \begin{array}{c} \textcircled{} \\ \alpha \end{array} = \begin{array}{c} \textcircled{} \text{---} \textcircled{} \\ \alpha \qquad \beta \end{array} \oplus \begin{array}{c} \textcircled{} \text{---} \textcircled{} \\ \alpha \qquad \beta \end{array}$$

(22.7-23)

容易想到这种方法是我们在多电子原子体系中从未微扰态求光谱项时使用的方法的推广。但这种直积约化的方法效率不是很高的,用特征标理论实现直积表示的分解更方便。

6. 半单 Lie 代数的不可约表示

(a) 基础表示。不能由两个不可约表示的直积得到的不可约表示称为基础表示,其特征为最高权不能分解为两个权之和。显然,基础表示的 $\Lambda_{\alpha_i} (i = 1, \dots, l, \text{对于 } l \text{ 秩 Lie 代数})$ 中,除一个的数值为 1 以外,其余全为零。因此, l 秩 Lie 代数正好有 l 个基础表示。例如, C_3 的基础表示是



(b) 初始表示。Dynkin 图中端点的 Λ_{α_i} 值为 1 的表示称为初始表示。例如, C_3 的初始表示是



任意的基础表示都可以从初始表示通过求若干幂次的全反对称积表示得出。例如,对于 A_2 表示,

$$\begin{array}{c} 1 \\ \bigcirc - \bigcirc \\ \alpha_1 \quad \alpha_2 \end{array} \otimes \begin{array}{c} 1 \\ \bigcirc - \bigcirc \\ \alpha_1 \quad \alpha_2 \end{array} = \begin{array}{c} 2 \\ \bigcirc - \bigcirc \\ \alpha_1 \quad \alpha_2 \end{array} \oplus \begin{array}{c} 1 \\ \bigcirc - \bigcirc \\ \alpha_1 \quad \alpha_2 \end{array}$$

(对称积) (反对称积)

设 $\begin{array}{c} 1 \\ \bigcirc - \bigcirc \\ \alpha_1 \quad \alpha_2 \end{array}$ 的基为 ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 , 则对称积表示的基为 $\phi_1\phi_1, \phi_2\phi_2,$

$\phi_3\phi_3, \phi_1\phi_2 + \phi_2\phi_1, \phi_1\phi_3 + \phi_3\phi_1, \phi_2\phi_3 + \phi_3\phi_2$; 反对称积的基为 $\phi_1\phi_2 - \phi_2\phi_1, \phi_1\phi_3 - \phi_3\phi_1, \phi_2\phi_3 - \phi_3\phi_2$. 每个多项式基的权就是

其中乘积因子的权之和。这样,我们就从初始表示 $\begin{array}{c} 1 \\ \bigcirc - \bigcirc \\ \alpha_1 \quad \alpha_2 \end{array}$

的反对称积中得到基础表示 $\begin{array}{c} 1 \\ \bigcirc - \bigcirc \\ \alpha_1 \quad \alpha_2 \end{array}$. 又如,可以证明,对于

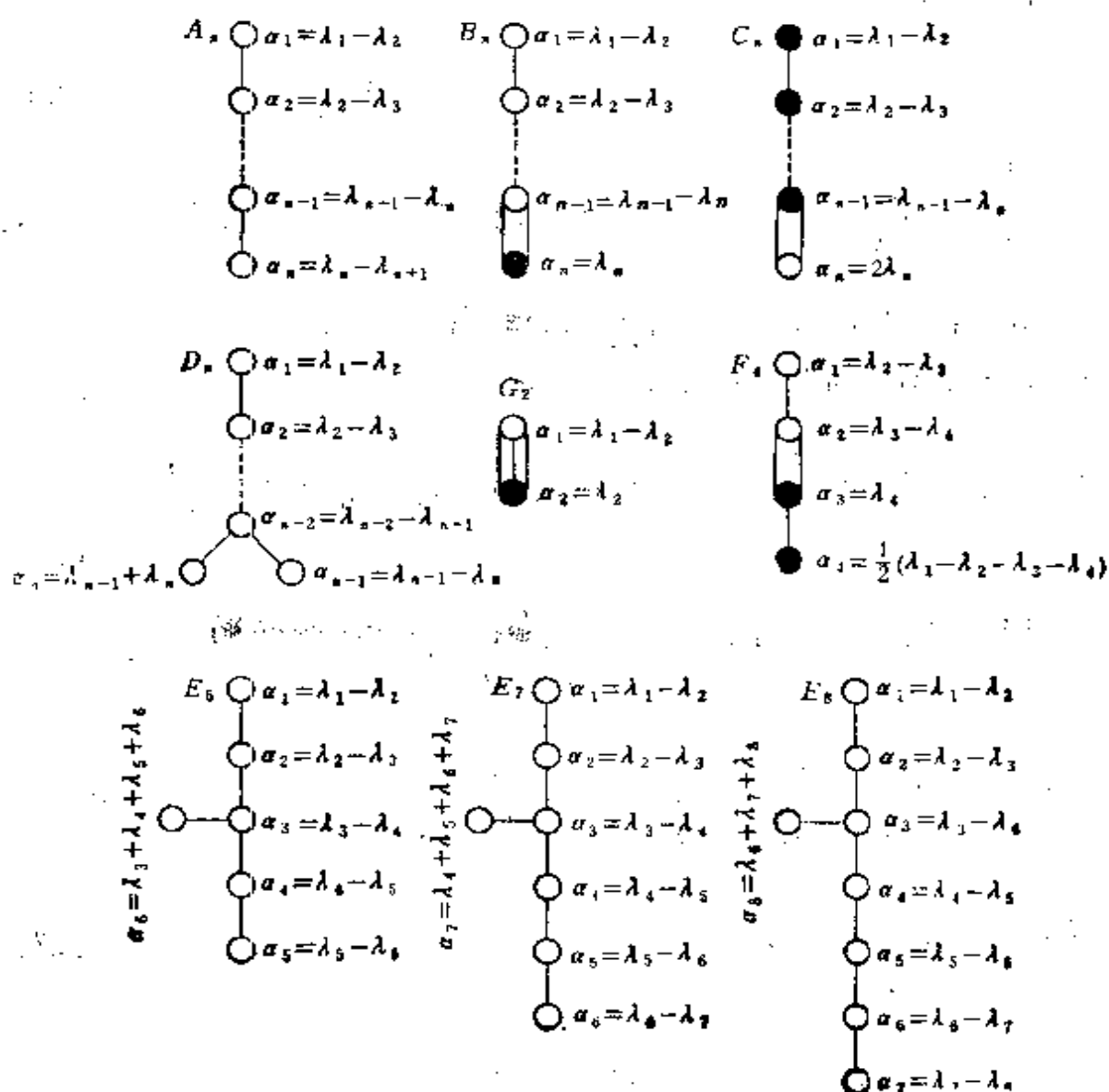
A_3 , 表示 $\begin{array}{c} 1 \\ \bigcirc - \bigcirc - \bigcirc \\ \alpha_1 \quad \alpha_2 \quad \alpha_3 \end{array}$ 的二次直乘幂的反对称积中与最高

权对应的不可约表示为 $\begin{array}{c} 1 \\ \bigcirc - \bigcirc - \bigcirc \\ \alpha_1 \quad \alpha_2 \quad \alpha_3 \end{array}$, 三次直乘幂的全反对

称积中与对高权对应的不可约表示为 $\begin{array}{c} 1 \\ \bigcirc - \bigcirc - \bigcirc \\ \alpha_1 \quad \alpha_2 \quad \alpha_3 \end{array}$. 一般地

说,可以证明,若 $(\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_N)$ 是表示 ϕ 的一组正则基,本征函数 ϕ_i 的权为 Λ_i , 则其 k 次直乘幂中的全反对称表示 $\phi\{1^k\}$ 的权系为 $\Lambda_{i_1} + \Lambda_{i_2} + \dots + \Lambda_{i_k}$ ($i_k > \dots > i_2 > i_1$), 其最高权为 $\Lambda_1 + \Lambda_2 + \dots + \Lambda_k$, 其维数为 $N(\phi\{1^k\}) = \binom{N}{k}$. 任意的基础表示都可以从初始表示的 k 次直乘幂的全反对称表示中得到.

Lie 代数的初始表示的权系和它的单纯根有简单的关系. 对于所有单纯 Lie 代数, Dynkin 已得出以下结果:

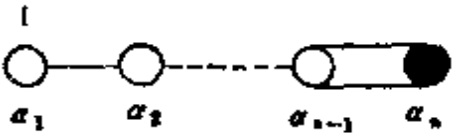


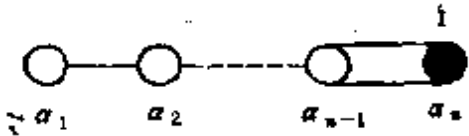
(22.7-24)

利用上面的结果很容易得出初始表示的用单纯根表达出来的权。例如, C_3 的初始表示的权是

$$\lambda_1 = \frac{\alpha_1}{2}, \quad \lambda_2 = \alpha_1 + \frac{\alpha_2}{2}, \quad \lambda_3 = \alpha_1 + \alpha_2 + \frac{\alpha_3}{2} \quad (22.7-25)$$

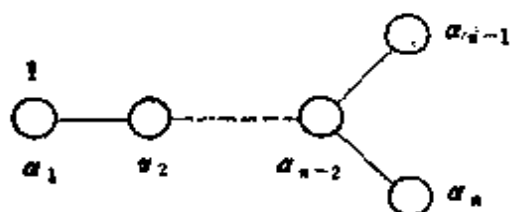
(c) B_n 和 D_n 的旋量表示。在 B_n (它与 $SO(2n+1)$ 群相联系)

中, 由初始表示 $\tau_1 =$  的 k 次直乘幂的全反对称表示可以得到对应于它的 $(n-1)$ 个单纯根的基础表示, 但另一个初始表示

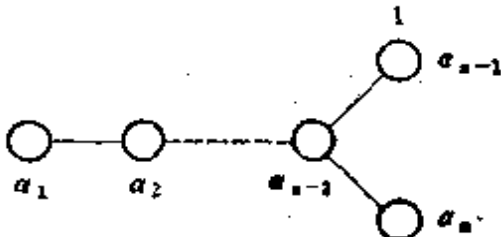
 不能由此得出。这个表示称为 B_n 的旋量表示, 用 σ 标记之。 τ_1 的权系是 $0, \pm\lambda_1, \pm\lambda_2, \dots, \pm\lambda_n$; 而 σ 的权系是 $\frac{1}{2}(\pm\lambda_1 \pm \lambda_2 \pm \dots \pm \lambda_n)$,

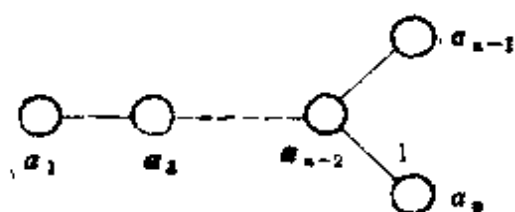
其最高权自然是 $\frac{1}{2}(\lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_n)$ 。

在 D_n [与 $SO(2n)$ 群相联系] 中, 由初始表示 $\tau_1 =$



的直乘幂的全反对称积可以得到对应于 $n-2$ 个单纯根的基础表示。 另有两个是不能由此得

到的旋量表示 $\sigma_1 =$  和 $\sigma_2 =$



旋量表示 σ_1 和 σ_2 的权系是 $\frac{1}{2}(\pm\lambda_1$

$\pm\lambda_1 \cdots \pm\lambda_n$), 其中一个取奇数个正号, 另一个取偶数个正号. 注意, 两个旋量表示的直积给出一个真实表示, 而旋量表示与真实表示的直积给出一个旋量表示. $SO(3)$ 群的情况是大家熟知的, 它的旋量表示是偶数维的而真实表示是奇数维的.

(d) 不可约表示的最高权, 可以用初始表示的权 $\{\lambda_i\}$ 表达出来. 记 $a_k = A_{\alpha_k} = 2(A, \alpha_k)/(\alpha_k, \alpha_k)$. 对于 B_n, C_n, D_n 和 F_4 , 最高权 $\Lambda = \sum_{i=1}^n l_i \lambda_i$, 其中 l_i 由下式给出

$$\begin{aligned} B_n: \quad l_k &= \frac{a_n}{2} + \sum_{i=k}^{n-1} a_i \\ C_n: \quad l_k &= \sum_{i=k}^n a_i \\ D_n: \quad l_k &= \frac{1}{2} (a_{n-1} + a_n) + \sum_{i=k}^{n-2} a_i \\ F_4: \quad l_1 &= a_1 + 2a_2 + \frac{3}{2}a_3 + a_4 \\ l_2 &= a_1 + a_2 + \frac{1}{2}a_3 \\ l_3 &= a_1 + \frac{1}{2}a_3 \\ l_4 &= \frac{1}{2}a_3 \end{aligned} \quad (22.7-26)$$

对于 A_n, G_2, E_7 和 E_8 , 最高权 $\Lambda = \sum_{i=1}^{n+1} l_i \lambda_i$, 其中 l_i 满足条件 $\sum_{i=1}^{n+1} l_i = 0$, 并由下式给出

$$\begin{aligned} A_n: \quad l_k &= l_{n+1} + \sum_{i=k}^n a_i \\ l_{n+1} &= -\frac{1}{n+1} \sum_{i=1}^n a_i \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
G_2: \quad l_1 &= a_1 + \frac{1}{3} a_2 \\
l_2 &= \frac{1}{3} a_2 \\
l_3 &= -a_1 - \frac{2}{3} a_2
\end{aligned} \tag{22.7-27}$$

$$\begin{aligned}
E_7: \quad l_k &= l_7 + \sum_{i=k}^n a_i \\
l_7 &= \frac{1}{4} (a_7 - a_1 - 2a_5 - 3a_6) \\
l_8 &= -(a_1 + 2a_5 + 3a_7) - \frac{1}{4} (9a_4 + 6a_5 + 3a_6 + 7a_7)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
E_8: \quad l_k &= l_8 + \sum_{i=k}^n a_i \\
l_8 &= \frac{1}{3} (a_8 - 2a_7 - a_6) \\
l_9 &= -\frac{1}{3} (3a_1 + 6a_2 + 9a_3 + 12a_4 + 15a_5 \\
&\quad + 10a_6 + 5a_7 + 8a_8)
\end{aligned}$$

对于 E_4 , $A = \sum_{i=1}^n l_i \lambda_i + l \lambda$, 其中 l_i 满足条件 $\sum_{i=1}^n l_i = 0$. l_i 和 l 由下式给出

$$\begin{aligned}
E_4: \quad l_k &= l_4 + \sum_{i=k}^5 a_i \\
l_4 &= -\sum_{i=1}^5 \frac{1}{6} (i a_i) \\
l &= a_1 + 2a_2 + 3a_3 + 2a_4 + a_5 + 2a_6 \tag{22.7-28}
\end{aligned}$$

可以用数组 (l_1, l_2, \dots, l_n) 或 (l_1, \dots, l_{n+1}) 来标记不可约表示。对于 A_n , 也可以取另一组整数 $\{l'_i\}$ 来标记, 这里

$$l'_i = \sum_{j=1}^i a_j$$

$$l_1 \geq l_2 \geq \cdots \geq l_n \geq 0 \quad (22.7-29)$$

整数组 $\{l_i\}$ 对应于整数 N 的一个分割, 即

$$N = \sum_{i=1}^n l_i = \sum_{i=1}^n i a_i$$

通常就是用分割 $\{l_i\}$ 来标记 $SU(n+1)$ 群的不可约酉表示的。

(e) 不可约表示的维数。设 ϕ 是半单紧 Lie 代数的一个最高权为 Λ 的不可约酉表示, 则 ϕ 的维数 $N(\phi)$ 为

$$N(\phi) = \prod_{\alpha \in \Sigma^+} \frac{(\Lambda + \mathbf{g}, \alpha)}{(\mathbf{g}, \alpha)} \quad (22.7-30)$$

这里

$$\mathbf{g} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \in \Sigma^+} \alpha \quad (22.7-31)$$

Σ^+ 表示正根集合。知道了 Λ 和根系即不难算出 $N(\phi)$ 。 \mathbf{g} 也可以表示为单纯根的线性组合

$$\mathbf{g} = \sum k_i \alpha_i \quad (\alpha_i \in \Pi) \quad (22.7-32)$$

也可以用初等表示的权表达出来[参见(22.7-24)式], 即

$$\mathbf{g} = \sum g_i \lambda_i \quad (22.7-33)$$

其中各 Lie 代数的 g_i 表示式为

$$A_n: \quad g_i = \frac{1}{2} n_i - i + 1$$

$$B_n: \quad g_i = n - i + \frac{1}{2}$$

$$C_n: \quad g_i = n - i + 1$$

$$D_n: \quad g_i = n - i$$

$$G_2: \quad g_1 = \frac{4}{3}, \quad g_2 = \frac{1}{3}, \quad g_3 = \frac{5}{3}$$

$$F_4: \quad g_1 = \frac{11}{2}, \quad g_2 = \frac{5}{2}, \quad g_3 = \frac{3}{2}, \quad g_4 = \frac{1}{2}$$

$$E_6: \quad g_i = \frac{1}{6} (31 - 6i) \quad (i \leq 5), \quad (22.7-34)$$

$$g_6 = -\frac{5}{6}, \quad g = 20$$

$$E_7: \quad g_i = \frac{1}{4} (23 - 4i) \quad (i \leq 7), \quad g = -\frac{49}{4}$$

$$E_8: \quad g_i = \frac{1}{3} (22 - 3i) \quad (i \leq 8), \quad g = -\frac{68}{3}$$

利用以上诸式即可具体算出各 Lie 代数的表示的维数。例如

$$A_n: \quad N(\phi) = \Pi \left(\frac{m_i - m_j}{g_i - g_j} \right)$$

$$B_n, C_n: \quad N(\phi) = \Pi \left(\frac{m_i}{g_i} \right) \Pi \left(\frac{m_i - m_j}{g_i - g_j} \right) \Pi \left(\frac{m_i + m_j}{g_i + g_j} \right)$$

$$D_n: \quad N(\phi) = \Pi \left(\frac{m_i - m_j}{g_i - g_j} \right) \Pi \left(\frac{m_i + m_j}{g_i + g_j} \right)$$

$$G_2: \quad N(\phi) = \Pi \left(\frac{m_i}{g_i} \right) \Pi \left(\frac{m_i - m_j}{g_i - g_j} \right) \quad (22.7-35)$$

上式中 $m_i = l_i + g_i$; 指标 i 和 j 取遍所有可能的值, 但要满足条件: (1) 不同字母表示的指标取不同的值; (2) 指标数组的置换只计算一次。

7. 半单 Lie 代数的 Casimir 算符

(a) 二次 Casimir 算符。定义算符

$$C = \sum_{\rho\sigma} g^{\rho\sigma} X_\rho X_\sigma \quad (22.7-36)$$

其中 $[g^{\rho\sigma}]$ 是 Cartan 张量, X_ρ 和 X_σ 是 Lie 代数 A 中的基矢, 则算符 C 与 X_r 可对易。因为

$$\begin{aligned} [C, X_r] &= \sum_{\rho\sigma} g^{\rho\sigma} [X_\rho X_\sigma, X_r] \\ &= \sum_{\rho\sigma} (g^{\rho\sigma} X_\rho [X_\sigma, X_r] + \sum_i g^{\rho\sigma} c_{\rho\sigma}^i X_i X_\sigma) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{\sigma, \lambda} (g^{\rho\sigma} c_{\sigma\tau}^{\lambda} X_{\sigma} X_{\lambda} + g^{\rho\sigma} c_{\sigma\tau}^{\lambda} X_{\lambda} X_{\sigma}) \\
&= \sum_{\sigma, \lambda} (g^{\rho\sigma} c_{\sigma\tau}^{\lambda} X_{\sigma} X_{\lambda} + g^{\sigma\rho} c_{\sigma\tau}^{\lambda} X_{\lambda} X_{\rho}) \\
&= \sum_{\sigma, \lambda} g^{\rho\sigma} c_{\sigma\tau}^{\lambda} (X_{\rho} X_{\lambda} + X_{\lambda} X_{\rho}) \quad (22.7-37)
\end{aligned}$$

对于半单 Lie 代数来说,

$$c_{\sigma\tau}^{\lambda} = \sum_{\nu} g^{\lambda\nu} c_{\nu\sigma\tau} \quad (22.7-38)$$

故

$$[C, X_{\tau}] = \sum_{\rho, \lambda, \nu} g^{\rho\sigma} g^{\lambda\nu} c_{\nu\sigma\tau} (X_{\rho} X_{\lambda} + X_{\lambda} X_{\rho})$$

上式右边同时将 ρ 和 λ , σ 和 ν 交换时, $g^{\rho\sigma} g^{\lambda\nu}$ 和 $(X_{\rho} X_{\lambda} + X_{\lambda} X_{\rho})$ 不变, 而 $c_{\nu\sigma\tau}$ 改变符号[参看(22.4-51)式], 故其值必为零, 即

$$[C, X_{\tau}] = 0 \quad (\text{对于所有 } X_{\tau} \in A) \quad (22.7-39)$$

具有这种与半单 Lie 代数的所有元素可对易性质的算符称为 Casimir 算符。由 Schur 引理可知, 它的表示矩阵必为常量矩阵。

采用 Cartan-Weyl 基, Casimir 算符可表示为

$$C = \sum_{i,k} g^{ik} H_i H_k + \sum_{\alpha} E_{\alpha} E_{-\alpha} \quad (g_{\alpha, -\alpha} = 1) \quad (22.7-40)$$

设 Λ 为某一不可约表示的最高权, φ_{Λ} 是对应于这个权的一个本征函数, 注意到对于正根 α 有 $E_{\alpha} \varphi_{\Lambda} = 0$, 可得

$$\begin{aligned}
C \varphi_{\Lambda} &= \sum_{i,k} g^{ik} \Lambda_i \Lambda_k \varphi_{\Lambda} + \sum_{\alpha \in \Sigma^+} [E_{\alpha}, E_{-\alpha}] \varphi_{\Lambda} \\
&= \left[(\Lambda, \Lambda) + \sum_{\alpha \in \Sigma^+} \sum_i (\alpha^i \Lambda_i) \right] \varphi_{\Lambda} \\
&= [(\Lambda, \Lambda) + (\Lambda, 2g)] \varphi_{\Lambda} \\
&= (\Lambda, \Lambda + 2g) \varphi_{\Lambda} \quad (22.7-41)
\end{aligned}$$

式中 $g = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \in \Sigma^+} \alpha$ 。若定义矢量 $k = \Lambda + g$, 则

$$C\psi_A = \mu\psi_A$$

$$\mu = k' - g' = [(k+g), (k-g)] = (A, (A+2g))$$

用初始表示的权来表达(参看 § 22.7-6 的 (b), (d)), 二次 Casimir 算符的本征值是

$$\mu = (A, A+2g) = \sum_i l_i(l_i+2g_i)(\lambda_i, \lambda_i) \quad (22.7-42)$$

将 $g_i, (\lambda_i, \lambda_i)$ 的值代入并化简, 可得 μ 的值如下:

$$\begin{aligned} A_n: \quad \mu &= \frac{1}{2(n+1)} \sum_{i=1}^{n+1} l_i(l_i - 2i) \\ B_n: \quad \mu &= \frac{1}{2(2n+1)} \sum_{i=1}^n l_i(l_i + 2n - 2i + 1) \\ C_n: \quad \mu &= \frac{1}{2n(2n+1)} \sum_{i=1}^n l_i(l_i + 2n - 2i + 2) \\ D_n: \quad \mu &= \frac{1}{4(n-1)} \sum_{i=1}^n l_i(l_i + 2n - 2i) \\ G_2: \quad \mu &= \frac{1}{24} [l_1(3l_1 + 8) + l_2(3l_2 + 2) \\ &\quad + l_3(3l_3 - 10)] \quad (22.7-43) \\ F_4: \quad \mu &= \frac{1}{18} [l_1(l_1 + 11) + l_2(l_2 + 5) \\ &\quad + l_3(l_3 + 3) + l_4(l_4 - 1)] \\ E_6: \quad \mu &= \frac{1}{48} \left[l(l+22) + 2 \sum_{i=1}^6 l_i(l_i - 2i) \right] \\ E_7: \quad \mu &= \frac{1}{36} \left[\sum_{i=1}^8 l_i(l_i - 2i) - 20l_9 \right] \\ E_8: \quad \mu &= \frac{1}{260} \left[\sum_{i=1}^9 l_i(l_i - 2i) - 42l_{10} \right] \end{aligned}$$

对于一定的不可约表示, 二次 Casimir 算符只有一个本征值, 所以一般情况下光用它不能标志不可约表示, 因为不可约表示由

它的最高权表征,而对于 n 秩半单 Lie 代数来说,这是 n 个标量的集合. Racah 把 Casimir 不变算符的概念推广,得到以下结果:对于任意的 n 秩半单 Lie 代数,存在一组 n 个独立的不变算符(广义的 Casimir 算符),它们与该代数中的所有无穷小算符对易. 可以用这些算符的 n 个本征值 μ_1, \dots, μ_n 的集合来表征 Lie 代数的不可约表示. 广义 Casimir 算符的形式为

$$\mathbf{I}_m = \sum_{\alpha_1 \beta_1} c_{\alpha_1 \beta_1}^{\beta_1} c_{\alpha_2 \beta_2}^{\beta_2} \cdots c_{\alpha_m \beta_m}^{\beta_m} \mathbf{X}^{\alpha_1} \mathbf{X}^{\alpha_2} \cdots \mathbf{X}^{\alpha_m} \quad (22.7-44)$$

这里 $\sum_{\lambda} c_{\lambda 0}^{\lambda} \mathbf{X}^{\lambda} = \sum_{\lambda \rho} g^{\rho\lambda} c_{\rho\sigma} \mathbf{X}_{\lambda}$. 显然, \mathbf{I}_0 和 \mathbf{I}_1 是零算符, $\mathbf{I}_2 = \sum_{\alpha_1 \alpha_2} g_{\alpha_1 \alpha_2} \mathbf{X}^{\alpha_1} \mathbf{X}^{\alpha_2}$, 与上面定义的算符 \mathbf{C} 实质上相同. 对于 so_2 , 可以看出, $m > 2$ 的任何 \mathbf{I}_m 都正比于 \mathbf{I}_2 , 因此不是所有的 \mathbf{I}_m 都相互独立. 但容易证明, 对于 n 秩半单 Lie 代数, 可以造出 n 个独立的不变算符来. Racah 具体给出这些独立的不变算符如下:

$$A_n: \mathbf{I}_1, \mathbf{I}_3, \dots, \mathbf{I}_{n-1}$$

$$B_n: \mathbf{I}_2, \mathbf{I}_4, \dots, \mathbf{I}_{2n}$$

$$C_n: \mathbf{I}_2, \mathbf{I}_4, \dots, \mathbf{I}_{2n}$$

$$D_n: \mathbf{I}_1, \mathbf{I}_4, \dots, \mathbf{I}_{2n-2}, \mathbf{I}_n$$

$$G_2: \mathbf{I}_4, \mathbf{I}_6$$

$$F_4: \mathbf{I}_2, \mathbf{I}_6, \mathbf{I}_8, \mathbf{I}_{12}$$

$$E_6: \mathbf{I}_1, \mathbf{I}_5, \mathbf{I}_6, \mathbf{I}_8, \mathbf{I}_9, \mathbf{I}_{12}$$

$$E_7: \mathbf{I}_2, \mathbf{I}_6, \mathbf{I}_8, \mathbf{I}_{10}, \mathbf{I}_{12}, \mathbf{I}_{14}, \mathbf{I}_{18}$$

$$E_8: \mathbf{I}_1, \mathbf{I}_8, \mathbf{I}_{12}, \mathbf{I}_{14}, \mathbf{I}_{18}, \mathbf{I}_{20}, \mathbf{I}_{24}, \mathbf{I}_{30}$$

对于非半单 Lie 代数, 如 Euclid 群的代数, 不能得到其测度矩阵的逆(因为它是奇异的), 因而不能构成通常意义下的 Casimir 算符, 但还是可以造出与非半单 Lie 代数的所有无穷小算符都可对易的不变算符. 例如, Euclid 群 E_3 有由角动量 \mathbf{J} 和线动量 \mathbf{P} 生成的非半单 Lie 代数

$$\begin{aligned} [\mathbf{J}_i, \mathbf{J}_j] &= \varepsilon_{ijk} \mathbf{J}_k, \quad [\mathbf{P}_i, \mathbf{P}_j] = 0, \quad [\mathbf{P}_i, \mathbf{J}_j] = \varepsilon_{ijk} \mathbf{P}_k \\ [\mathbf{P}_i, \mathbf{J}_i] &= 0 \quad (i, j, k = 1, 2, 3) \end{aligned} \quad (22.7-45)$$

ε_{ijk} 当 $i \rightarrow j \rightarrow k$ 为 $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ 及其循环置换时为 $+1$, 否则为 -1 . 容易证明, 算符 \mathbf{P}^2 和 $\mathbf{P} \cdot \mathbf{J}$ 是与 \mathbf{P} 和 \mathbf{J} 的所有分量可对易的, 可以定义为 E_3 的代数的 Casimir 算符.

通常在研究某个代数时是先构成其不变算符, 再计算它们的本征值谱.

例 1 $A_1 \sim B_1 \sim C_1$ 这是一秩 Lie 代数, 只要用一个不变算符的本征值就可以标志其不可约表示了. 取为二次 Casimir 算符

$$\mathbf{C} = \mathbf{H}_1^2 + \mathbf{E}_\alpha \mathbf{E}_{-\alpha} + \mathbf{E}_{-\alpha} \mathbf{E}_\alpha \quad (22.7-46)$$

改用对 $so(3)$ 常用的符号, 就是

$$\mathbf{C} = \frac{1}{2} \mathbf{J}^2 = \frac{1}{2} (\mathbf{J}_z^2 + \mathbf{J}_+ \mathbf{J}_- + \mathbf{J}_- \mathbf{J}_+) \quad (22.7-47)$$

其中, $\mathbf{J}_\pm = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{J}_x \pm i\mathbf{J}_y)$, 对易关系为

$$[\mathbf{J}_+, \mathbf{J}_-] = \mathbf{J}_z, \quad [\mathbf{J}_z, \mathbf{J}_\pm] = \pm \mathbf{J}_\pm \quad (22.7-48)$$

按(22.7-42)式, $g = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{2}}$, $\Lambda = \frac{j}{\sqrt{2}}$, 故 \mathbf{C} 的本征值为

$$\mu \equiv (\Lambda, \Lambda + 2g) = \frac{j}{\sqrt{2}} \left(\frac{j}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{2}} \right) = \frac{1}{2} j(j+1)$$

这里 $j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \dots$. 写成本征方程的形式, 我们得到

$$\mathbf{C}|j, m\rangle = \frac{1}{2} j(j+1)|j, m\rangle \quad (22.7-49)$$

上式对应于角动量理论中总角动量算符的本征方程. 由于 μ 由 j 唯一地确定, 所以通常用 j 代替 μ 来标志 $so(3)$ 的不可约表示.

例 2 $D_4 = A_1 \oplus A_1 \sim so(4)$. 这是二秩半单 Lie 代数, 要用两个不变算符的本征值才能表征它的不可约表示. 但 D_4 是两个 A_1 的直和, 所以不变算符可以取为

$$\begin{aligned} \mathbf{C}_1 &= \mathbf{H}_1^2 + \mathbf{E}_\alpha \mathbf{E}_{-\alpha} + \mathbf{E}_{-\alpha} \mathbf{E}_\alpha \\ \mathbf{C}_2 &= \mathbf{H}_2^2 + \mathbf{E}_\beta \mathbf{E}_{-\beta} + \mathbf{E}_{-\beta} \mathbf{E}_\beta \end{aligned} \quad (22.7-50)$$

或者改用对 $so(3)$ 常用的符号, 变为

$$\mathbf{C}_1 = \frac{1}{2} \mathbf{J}_1^2 = \frac{1}{2} (\mathbf{J}_{1z}^2 + \mathbf{J}_{1+} \mathbf{J}_{1-} + \mathbf{J}_{1-} \mathbf{J}_{1+})$$

$$C_2 = \frac{1}{2} J_2^2 = \frac{1}{2} (J_{2+} J_{2-} + J_{2-} J_{2+}) \quad (22.7-51)$$

从例1可知, 它们的本征值方程为

$$\begin{aligned} C_1 |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle &= \frac{1}{2} j_1(j_1 + 1) |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \\ C_2 |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle &= \frac{1}{2} j_2(j_2 + 1) |j_1 j_2 m_1 m_2\rangle \end{aligned} \quad (22.7-52)$$

$so(4)$ 的二次 Casimir 算符是 $C = \frac{1}{2}(J_1^2 + J_2^2)$, 其本征值为

$$\mu = \frac{1}{2} [j_1(j_1 + 1) + j_2(j_2 + 1)] \quad (22.7-53)$$

根据 J_1^2 和 J_2^2 算符的定义, 可以进一步证明 $J_1^2 - J_2^2 = 0$, 由此得到

$$\mu = \frac{1}{4} [(2j + 1)^2 - 1] = \frac{1}{4} (n^2 - 1) \quad (22.7-54)$$

式中 $j = j_1 = j_2$.

例3 $A_4 \sim su(3)$, 二次 Casimir 算符是

$$\begin{aligned} C = H_1^2 + H_2^2 + E_\alpha E_{-\alpha} + E_{-\alpha} E_\alpha + E_\beta E_{-\beta} \\ + E_{-\beta} E_\beta + E_\gamma E_{-\gamma} + E_{-\gamma} E_\gamma \end{aligned} \quad (22.7-55)$$

$$g = \frac{1}{2} (\alpha + \beta + (\alpha + \beta)) = \alpha + \beta \quad (22.7-56)$$

设不可约表示的最高权为 $\Lambda = M_1 \alpha + M_2 \beta$. 我们知道 $2(\Lambda, \alpha)/(\alpha, \alpha) = n$, $2(\Lambda, \beta)/(\beta, \beta) = m$ 为非负整数. 代入 Λ 的表示式后, 可求得

$$\begin{aligned} M_1 &= \frac{2n + m}{3}, \\ M_2 &= \frac{n + 2m}{3} \quad (n, m = 0, 1, 2, \dots) \end{aligned} \quad (22.7-57)$$

故二次 Casimir 算符的本征值为

$$\begin{aligned} \mu &= (\Lambda, \Lambda + 2g) = (M_1 \alpha + M_2 \beta, (M_1 + 2)\alpha + (M_2 + 2)\beta) \\ &= M_1(M_1 + 2)(\alpha, \alpha) + M_2(M_2 + 2)(\beta, \beta) \\ &\quad + [M_1(M_2 + 2) + M_2(M_1 + 2)](\alpha, \beta) \\ &= \frac{1}{3} \cdot \frac{2n + m}{3} \left(\frac{2n + m}{3} + 2 \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{3} \cdot \frac{n+2m}{3} \left(\frac{n+2m}{3} + 2 \right) \\
& - \frac{1}{6} \left[\frac{2n+m}{3} \left(\frac{n+2m}{3} + 2 \right) + \frac{n+2m}{3} \left(\frac{2n+m}{3} + 2 \right) \right] \\
& = \frac{1}{9} (n^2 + m^2 + nm + 3n + 3m) \quad (22.7-58)
\end{aligned}$$

当然,利用上面给出的通式也得出同样结果.由于 A_1 是二秩 Lie 代数,只用二次 Casimir 算符的本征值不能标志它的不可约表示,表现在不同的 n 和 m 组合(对应于不同的不可约表示)可能给出相同的本征值 μ .

§ 22.8 一些三参数 Lie 群和 Lie 代数的表示

1. 初始表示

本节以简单的和最常用到的三参数 Lie 群为例,说明 Lie 群和 Lie 代数的表示的一些特点.三参数 Lie 群的代数的复扩展就是复单 Lie 代数 $A_1 \sim B_1 \sim C_1$. 这些代数的实形包括三个同构的紧 Lie 代数 $so(3) \sim su(2) \sim sp(2)$ 和四个同构的非紧 Lie 代数 $so(2, 1) \sim su(1, 1) \sim sl(2, R) \sim sp(2, r)$, 此外,还有非半单的二维 Euclid 群的代数 e_2 , 它可表示为半直和 $e_1 = \iota_2 \oplus so(2)$, 其中 ι_2 是二维平移群的 Abel 代数, 下面用统一的方式构造上述八个 Lie 代数的表示. 我们首先把基的形式统一写成 $L_1, L_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (L_1 + iL_2)$, 其对易关系为

$$[L_+, L_-] = g_{33} L_3, \quad [L_3, L_{\pm}] = \pm L_{\pm} \quad (22.8-1)$$

对于 $so(3) \sim su(2) \sim sp(2)$,

$$g_{11} = g_{22} = g_{33} = 1 \quad (22.8-2)$$

对于 $so(2, 1) \sim su(1, 1) \sim sl(2, r) \sim sp(2, R)$,

$$g_{11} = g_{22} = -g_{33} = 1 \quad (22.8-3)$$

对于 e_1 , 则

$$g_{11} = g_{22} = 1, \quad g_{33} = 0 \quad (22.8-4)$$

按定义,可得到二次 Casimir 算符为(省去系数 $\frac{1}{2}$)

$$\begin{aligned} \mathbf{C} &= g_{33}\mathbf{L}_3^2 + \mathbf{L}_+^2 + \mathbf{L}_-^2 = g_{33}\mathbf{L}_3^2 + \mathbf{L}_+\mathbf{L}_- + \mathbf{L}_-\mathbf{L}_+ \\ &= g_{33}\mathbf{L}_3(\mathbf{L}_3 + 1) + 2\mathbf{L}_-\mathbf{L}_+ \end{aligned} \quad (22.8-5)$$

最后一个等式利用了 \mathbf{L}_+ 和 \mathbf{L}_- 的对易关系。将 g_{33} 的不同值代入,即可得到不同 Lie 代数的 Casimir 算符。因为是一秩 Lie 代数,用二次 Casimir 算符的本征值就足以表征不可约表示了。

半单 Lie 代数的所有表示都可以从基础表示得到,而基础表示又可以从初始表示得到。对于一秩代数,基础表示就是初始表示。据(22.7-35)式可以算出它的维数为 2。为了找出表示矩阵,我们注意到任意二阶矩阵都可以表示为二阶单位矩阵及 Pauli 自旋矩阵 $\sigma_1 = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}$, $\sigma_2 = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}$ 和 $\sigma_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$ 的线性组合。Pauli 自旋矩阵的对易关系为

$$[\sigma_i, \sigma_j] = 2i\epsilon_{ijk}\sigma_k \quad (22.8-6)$$

令

$$\mathbf{L}_3 = \frac{1}{2}\sigma_3, \quad \mathbf{L}_{\pm} = \frac{\sqrt{g_{33}}}{2\sqrt{2}}(\sigma_1 \pm i\sigma_2) \quad (22.8-7)$$

当 $g_{33} = +1$ 时,就得出紧 Lie 代数 $so(3) \sim su(2) \sim sp(2)$ 的对易关系,因而按定义就得出了它们的不可约的酉矩阵表示。这些矩阵在讨论自旋角动量时已经用到过了,它的基矢就是自旋函数 $|\alpha\rangle, |\beta\rangle$,以列矩阵表示就是 $\xi_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ 和 $\xi_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ 。类似地,当 $g_{33} = -1$ 时,就得到 $so(2, 1) \sim su(1, 1) \sim sl(2, R) \sim sp(2, r)$ 的初等表示,这时它是不可约表示,但不是酉表示。当 $g_{33} = 0$ 时,得到 e_2 的初等表示,它是可约表示。这些旋量表示的最高权为 $\frac{1}{2}$, Casimir 算符的本征值为 $\mu = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2} + 1\right) = \frac{3}{4}$ 。

在用 Lie 代数方法处理具体物理问题时,我们遇到的是能够显示地写出来并能进行普通运算的数学对象,所以要把抽象的 Lie 代数元素同构或同态地映射到某种具体的数学对象。如果是映射

到可以具体地写出来并分析地描述的代数结构上, 就得到该 Lie 代数的一个实现(当然, 如果是映射到一组矩阵上, 就得到它的一个表示)。若令

$$\begin{aligned} L_3 &= \frac{1}{2} \left(\xi_1 \frac{\partial}{\partial \xi_1} - \xi_2 \frac{\partial}{\partial \xi_2} \right) \\ L_+ &= \sqrt{\frac{g_{33}}{2}} \xi_1 \frac{\partial}{\partial \xi_2} \\ L_- &= \sqrt{\frac{g_{33}}{2}} \xi_2 \frac{\partial}{\partial \xi_1} \end{aligned} \quad (22.8-8)$$

则容易证明这些算符的对易关系就是 Lie 代数 A_1 的标准对易关系, 即

$$[L_+, L_-] = g_{33} L_3, \quad [L_3, L_{\pm}] = L_{\pm} \quad (22.8-9)$$

这里基函数取为 $\xi_1 = |\alpha\rangle$ 和 $\xi_2 = |\beta\rangle$, 则

$$L_3 |\xi_1\rangle = \frac{1}{2} |\xi_1\rangle, \quad L_3 |\xi_2\rangle = -\frac{1}{2} |\xi_2\rangle \quad (22.8-10)$$

所以 (22.8-8) 式表示的微分算符给出三维 Lie 代数的一个实现 (算符表示)。

用 Bose 产生算符和湮灭算符也可以得到一个等价的实现, 只要令 $a_i^\dagger \rightarrow \xi_i$, $a_i \rightarrow \frac{\partial}{\partial \xi_i}$, 即

$$\begin{aligned} L_3 &= \frac{1}{2} (a_1^\dagger a_1 - a_2^\dagger a_2) \\ L_+ &= \sqrt{\frac{g_{33}}{2}} a_1^\dagger a_2 \\ L_- &= \sqrt{\frac{g_{33}}{2}} a_2^\dagger a_1 \end{aligned} \quad (22.8-11)$$

注意, a_i^\dagger 和 a_i 满足以下对易关系 (玻色子产生算符和湮灭算符的对易关系)

$$[a_i^\dagger, a_j] = \delta_{ij} \quad (22.8-12)$$

即可证明 (22.8-11) 式定义的算符满足三维 Lie 代数的标准对易关系。因此 (22.8-11) 式用 Bose 算符给出 Lie 代数的一个实现。

2. 一般表示

有了初始表示,就可以通过它的直乘幂造出其它不可约表示,基组取为 ξ_1 和 ξ_2 的单项式 $|a, b\rangle = N(a, b)\xi_1^a\xi_2^b$, 式中 $N(a, b)$ 为归一化常数. 利用微分算符形式的实现[(22.8-8)式], 可得

$$\begin{aligned} L_3|a, b\rangle &= \frac{1}{2}(a-b)|a, b\rangle \\ L_+|a, b\rangle &= \sqrt{\frac{g_{33}}{2}} \frac{N(a, b)}{N(a+1, b-1)} b|a+1, b-1\rangle \\ L_-|a, b\rangle &= \sqrt{\frac{g_{33}}{2}} \frac{N(a, b)}{N(a-1, b+1)} a|a-1, b+1\rangle \end{aligned} \quad (22.8-13)$$

显然, 算符 L_+ 和 L_- 分别使 $|a, b\rangle$ 态的本征值增加 1 和减少 1. Casimir 算符的本征值为

$$\begin{aligned} C|a, b\rangle &= (g_{33}L_3(L_3+1) + 2L_-L_+)|a, b\rangle \\ &= g_{33}\phi(\phi+1)|a, b\rangle = \mu|a, b\rangle \end{aligned} \quad (22.8-14)$$

式中 $\phi = \frac{1}{2}(a+b)$. 很明显, ϕ 和 $-(\phi+1)$ 对应于 C 的同一本征值 μ . 对于给定的一个不可约表示, μ 为一特征数, 可用来表征该不可约表示. 因为 L_{\pm} 使本征值 $\frac{1}{2}(a-b)$ 增加或减少 1, 所以在同一个不可约表示中, $\frac{1}{2}(a-b)$ 是变化的. 但在给定的不可约表示中, $\frac{1}{2}(a-b)$ 的小数部分则是固定的. 记

$$\frac{1}{2}(a-b) = E_0 + I \quad (22.8-15)$$

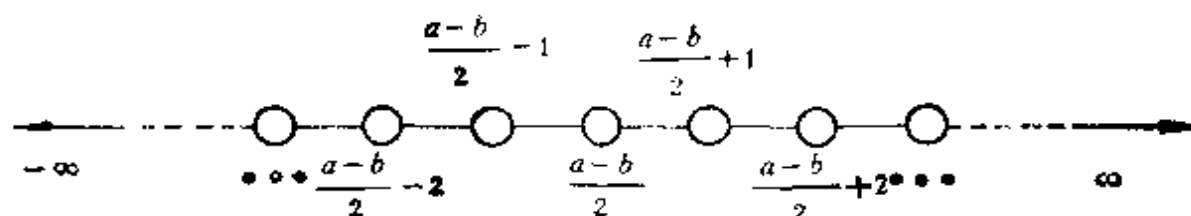
其中 I 为整数, $-\frac{1}{2} < E_0 \leq \frac{1}{2}$. 于是, 每个不可约表示都可以用两个不变量 ϕ 和 E_0 来标志, 记为 $D(\phi, E_0)$, 而其基矢可以用

$$|\phi, E_0 + I\rangle = N(\phi, E_0 + I)\xi_1^{\phi+E_0+I}\xi_2^{\phi-E_0-I}$$

来表示.

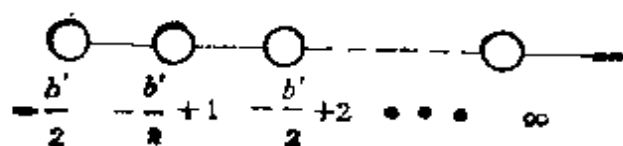
上面我们并未对 a 和 b 加上限制; a 和 b 不必限于整数, 可以是实数甚至是复数. 根据 a, b 的情况, 不可约表示可以分为四大类.

(a) a 和 b 都不是整数. 这时从任一个基 $|a, b\rangle$ 出发, 反复用上升和下降算符 L_{\pm} 就可以得到其它基 $|a', b'\rangle$, 这里 $a - a'$ 和 $b - b'$ 都是整数. 因为 L_{\pm} 只使 a 或 b 增减 1, a, b 不是整数, 就总也不会出现 $L_{\pm}|a', b'\rangle = 0$ 的情况. 这样, 由 $|a, b\rangle$ 开始, 用 L_{\pm} 作用就可以得到无限个基函数, 因此表示是无限维的、上下无界的. 表示 $D(\phi, E_0)$ 和 $D(-(\phi + 1), E_0)$ 是等价的, 不等价的表示可以标志为 $D(\mu, E_0)$. L_3 的本征值谱为



对于 $D(\phi, E_0)$, $a = \phi + E_0 + 1$, $b = \phi - E_0 - 1$. 对于
 $D(-(\phi + 1), E_0)$, $a = -(\phi + 1) + E_0 + 1$,
 $b = -(\phi + 1) - E_0 - 1$ (此时 $\phi \approx \frac{a+b}{2}$)

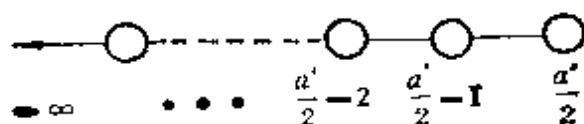
(b) a 为整数, b 是任意数. 这时, 若限于 $a \geq 0$, 在用 L_- 作用若干次以后出现 $L_-|a', b'\rangle = 0$ 的情况, 此时必有 $a' = 0$, 故最小本征值为 $-\frac{b'}{2}$. L_+ 的作用则可以无限继续下去. 于是得出一个有下界的无限维表示 $D^+(\phi)$. L_3 的本征值谱为



对于这个表示, $\phi = \frac{1}{2}(a+b) = \frac{b'}{2}$, $E_0 + 1 = \frac{1}{2}(a-b)$.

如果 $a < 0$, 则 L_+ 都可以无限次地作用下去, 得到的仍是上下无界的无限维表示. 这是一个可约表示 ($a \geq 0$ 的基函数张成一个不变子空间), 但不是可分解的.

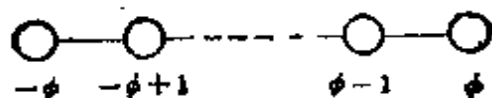
(c) b 为一个整数, a 是任意的. 同理, 若限于 $b \geq 0$, 则得到一个不可约表示 $D^-(\phi)$, 它是无限维的, 有上界的, L_+ 的最大本征值为 $\frac{1}{2}a' = \phi = \frac{1}{2}(a+b)$. L_+ 的本征值谱为



同样, 若 $b < 0$, 则得到可约的, 但不是可分解的上下无界的无限维表示.

(d) a 和 b 都是整数. 若 $a+b < 0$, 而且在 $a \geq 0$ 的子空间内 $b < 0$, 我们就得到 $D^+(\phi)$ 的一个特殊情况. 若 $a+b < 0$, 并且在 $b \geq 0$ 的子空间中有 $a < 0$, 就得到 $D^-(\phi)$ 的一个特殊情况. $\phi = \frac{1}{2}(a+b) < 0$. 当 $a+b \geq 0$, 且 $a \geq 0$, $b \geq 0$ 时, 将得到不变子空间. 在 L_{\pm} 的反复作用下, $|a, b\rangle$ 将会变到 $|a', b\rangle$ 和 $|a'', b''\rangle$, 使得 $L_+|a', b\rangle = 0$ 和 $L_-|a'', b''\rangle = 0$, 此时 $b' = 0$ 和 $a'' = 0$. 因此本征值谱的上确界为 $\frac{a'}{2}$, 下确界为 $-\frac{b''}{2}$.

$\phi = \frac{a'}{2} - \frac{b''}{2}$, 故得到维数为 $2\phi + 1$ 的有限维表示 $D(\phi)$, 其本征值谱为



因为 a' 和 b'' 为非负整数, 故 ϕ 为非负的整数或半奇整数.

3. 酉表示

上述表示不一定是酉表示. 为了得到酉表示, 需要加上条件: L_3 的本征值是实的, L_+L_- 和 L_-L_+ 的本征值是实的和正的, 因为 L_3, L_+, L_- 是 Hermite 算符, 而 $L_+^2 = L_-^2$, L_+L_- 和 L_-L_+ 是正定 Hermite 算符. Casimir 算符是几个 Hermite 算符之和, 所以它的本征值也一定是实的.

要求 L_3 的本征值是实数, 也就是要求 E_0 是实数, 即 a 和 b 的虚部相等, $\text{Im } a = \text{Im } b = \rho$ (ρ 为实数). Casimir 算符的本征值是 $g_{33}\phi(\phi+1)$. 令 $\phi = \phi_1 + i\phi_2$ (ϕ_1, ϕ_2 为实数), 则仅当 $\phi_2 = 0$ 或者 $\phi_1 = -\frac{1}{2}$ 时, $\phi(\phi+1)$ 才是实数. 在后一种情况下, $\phi_2 = \text{Im } \frac{a+b}{2} = \rho$. 所以, 对于酉表示, ϕ 有两种可能的取值: (a) ϕ

为实数; (b) $\phi = -\frac{1}{2} + i\rho$ (ρ 为实数). L_+L_- 和 L_-L_+ 的本征值大于零的条件给出 $g_{33}a(b+1) \geq 0$ 和 $g_{33}b(a+1) \geq 0$, 亦即

$$g_{33}(\phi + E_0 + I)(\phi - E_0 - I + 1) \geq 0 \quad (22.8-16)$$

$$g_{33}(\phi - E_0 - I)(\phi + E_0 + I + 1) \geq 0 \quad (22.8-17)$$

下面分两种情况讨论.

(a) 紧 Lie 代数, $g_{33} = 1$, 此时 ϕ 为非负实数. 容易证明, 为了使(22.8-16)和(22.8-17)式成立, 对于一个给定的 ϕ 值, $E_0 + I$ 只能取有限值, 从 $-\phi$ 到 $+\phi$. 因为 $E_0 + I$ 是 L_3 的本征值, 这表明酉表示都是有限维的. 如上所述, ϕ 只能是非负的整数或半奇整数. 若 ϕ 为整数, 则表示是奇数维的, $E_0 = 0$; 若 ϕ 为半奇整数, 则表示是偶数维的, $E_0 = \frac{1}{2}$. 若令 $\phi = j$, $E_0 + I = m$, 基函数记为 $|j, m\rangle$, 我们就得到角动量理论中熟知的结果

$$L_3|j, m\rangle = m|j, m\rangle \quad (22.8-18)$$

$$L_{\pm}|j, m\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{j(j+1) - m(m \pm 1)} |j, m \pm 1\rangle \quad (22.8-19)$$

酉表示是 $2j+1$ 维的,可用 j 来标志. j 为半奇整数的表示称为旋量表示, j 为整数的表示称为真实表示. 以 $-j-1$ 代替 j 时, (22.8-19) 式仍成立, 故存在与 $D^{(j)}$ 等价的另一套酉表示 $D^{(-j-1)}$. 图 22.8-1 表明三参数紧 Lie 代数的酉表示的权的分布情况, $D^{(j)}$ 在 $j \geq 0$ 区, $D^{(-j-1)}$ 在 $j < 0$ 区. 图中真实表示用实线相连, 旋量表示用虚线相连, 横坐标给出 m 值, L_{\pm} 使基函数的权沿水平线移动.

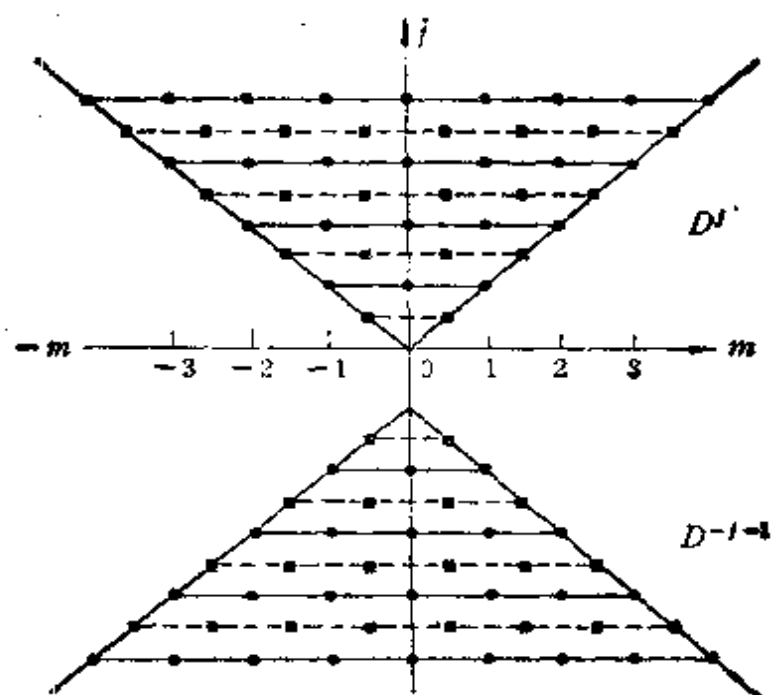


图 22.8-1 三参数紧 Lie 代数的酉表示的权系

(b) 非紧 Lie 代数, $g_{33} = -1$. 这时情况和 (a) 中的情况相反, 为了使 (22.8-16) 和 (22.8-17) 式成立, 只有无限维表示才是可能的. 非紧 Lie 群的酉表示可以分为两大类(四小类).

① 连续系列. 它们的 Casimir 算符的本征值是连续的. 又可分为两种情况:

(a) 连续主系列 $D_{\rho}(\mu, E_0)$. 这时 $\phi = -\frac{1}{2} + i\rho$ ($0 < \rho < \infty$), E_0 为实数, $\mu = -\phi(\phi + 1) = \frac{1}{4} + \rho^2 > \frac{1}{4}$. 满足 (22.8-16) 和

(22.8-17) 式的 L_3 的本征值是上下无界的, 即 $E_0, E_0 \pm 1, E_0 \pm 2, \dots$.

(b) 连续辅助系列 $D_1(\mu, E_0)$, 这里 ϕ, E_0 为实数, 满足 (22.8-16) 和 (22.8-17) 式的解是

$$\left| \phi + \frac{1}{2} \right| < \frac{1}{2} - |E_0|, \quad \mu < \frac{1}{4}$$

L_3 的本征值也是上下无界的, 即 $E_0, E_0 \pm 1, E_0 \pm 2, \dots$.

② 离散系列. 满足 (22.8-16) 和 (22.8-17) 式的解有两组.

(a) $D^+(\phi)$. 这里, $\mu \leq \frac{1}{4}$, $E_0 = -\phi - 1$, ϕ 为零或负实数. L_3 的本征值谱是有下确界的, 为 $-\phi, -\phi + 1, -\phi + 2, \dots$.

(b) $D^-(\phi)$. 这里, $\mu \leq \frac{1}{4}$, $E_0 = \phi + 1$, ϕ 为零或负实数.

L_3 的本征值谱是有上确界的, 为 $\phi, \phi - 1, \phi - 2, \dots$.

若 ϕ 取整数或半奇整数值 $-k$, 则 $D^+(\phi)$ 和 $D^-(\phi)$ 的权系如图 22.8-2 所示, 图中横坐标表示 L_3 的本征值.

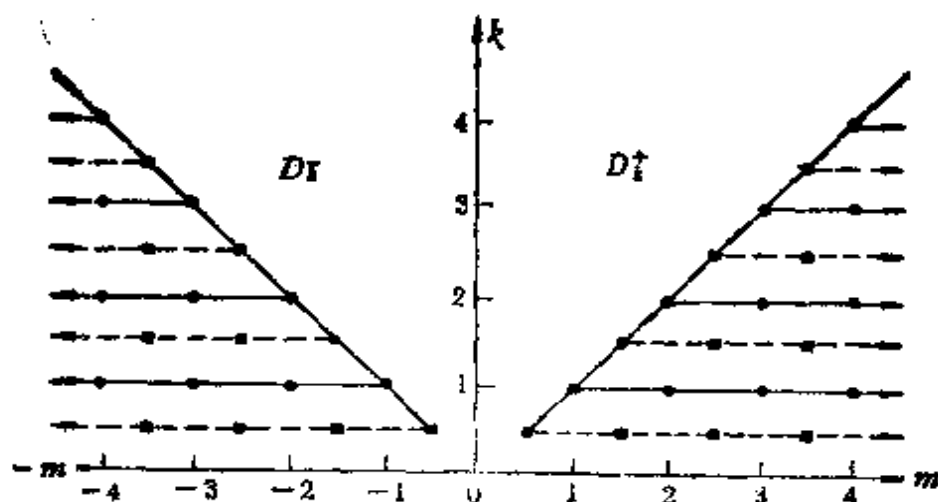


图 22.8-2 三参数非紧 Lie 代数的离散型表示的权系

为了求出酉表示的矩阵元, 还要确定归一因子 $N(a, b)$. 把本征函数改写为

$$\begin{aligned} |a, b\rangle &= N(a, b) \xi_1^a \xi_2^b = N_1(\xi_1 \xi_2)^a \left(\frac{\xi_1}{\xi_2} \right)^{a+1} \\ &= |\phi, E_0 + 1\rangle \end{aligned} \quad (22.8-20)$$

则

$$L_0|\phi, E_0 + I\rangle = (E_0 + I)|\phi, E_0 + I\rangle$$

$$L_{\pm}|\phi, E_0 + I\rangle = \sqrt{\frac{g_{33}}{2}} [\phi \mp (E_0 + I)] \frac{N_I}{N_{I+1}} |\phi, E_0 + I \pm 1\rangle \quad (22.8-21)$$

把基矢选取为正交归一的,即

$$\langle \phi, E_0 + I | \phi, E_0 + I' \rangle = \delta_{II'} \quad (22.8-22)$$

应用条件 $L_+^\dagger = L_-$, 可得

$$\begin{aligned} & \sqrt{\frac{g_{33}}{2}} [\phi - (E_0 + I)] \frac{N_I}{N_{I+1}} \\ &= \left(\sqrt{\frac{g_{33}}{2}} \right)^* (\phi + E_0 + I + 1)^* \frac{N_{I+1}^*}{N_I^*} \end{aligned} \quad (22.8-23)$$

移项,并注意 $g_{33} = \pm 1$, 可得

$$\left| \frac{N_I}{N_{I+1}} \right|^2 = g_{33} \frac{(\phi + E_0 + I + 1)^*}{\phi - E_0 - I} \quad (22.8-24)$$

在紧 Lie 代数中, $g_{33} = 1$, 解可取为

$$N_I = [(\phi + E_0 + I)!(\phi - E_0 - I)!]^{-\frac{1}{2}} \quad (22.8-25)$$

在非紧 Lie 代数中, $g_{33} = -1$. 对于 $D_r(\mu, E_0)$, 解可取为 $N_I = 1$. 在其它情况下, 解可取为

$$N_I = [(E_0 + I - \phi - 1)!/(E_0 + I + \phi)!]^{-\frac{1}{2}} \quad (22.8-26)$$

在 (22.8-25) 和 (22.8-26) 式中, $n! \equiv \Gamma(n+1)$, n 不一定是整数, E_0, ϕ, I 等的取值在各自允许的值域内. 归一化常数确定以后, 无穷小算符的矩阵元易于求得如下:

$$\begin{aligned} & \langle \phi, E_0 + I | L_0 | \phi, E_0 + I' \rangle = (E_0 + I) \delta_{II'} \\ & \langle \phi, E_0 + I | L_{\pm} | \phi, E_0 + I \mp 1 \rangle \\ &= \left[\frac{g_{33}}{2} (\phi \pm E_0 \pm I)(\phi \mp E_0 \mp I + 1) \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (22.8-27)$$

具体用到 $so(3)$ 就得到我们熟知的结果

$$\begin{aligned} & \langle j, m | L_0 | j, m' \rangle = m \delta_{mm'} \\ & \langle j, m | L_{\pm} | j, m \mp 1 \rangle = \left[\frac{1}{2} (j \pm m)(j \mp m + 1) \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (22.8-28)$$

这里 $j = \phi$ 是整数或半奇整数, $m = E_0 + I = -j, -j+1, \dots, j-1, j$.

以上我们讨论了三参数 Lie 代数的酉表示. 为了得到相应 Lie 群的酉表示, 只要对无穷小算符进行积分. 但有时这是件麻烦的事情. 用不可约张量方法更易于得到三参数 Lie 群的整式表示, 这在上章已经讨论过了.

§ 22.9 Lie 代数应用示例

1. 多电子原子体系状态的分类

多电子原子体系状态的分类, 可以用角动量理论处理(参看中册, 第十一章), 也可以用群表示理论中的不可约张量方法处理(参看第二十一章). 这里我们讨论用 Lie 代数的处理方法. 这个方法的要点是通过考察有关代数的结构建立起一个群链, 把状态函数和这个群链的不可约表示基函数联系起来, 达到分类的目的.

在原子的独立粒子壳层模型中, 单粒子状态(轨道)可以用量子数 $\alpha \equiv \{nlm_l m_s\}$ 来标志. N 粒子状态函数对于交换粒子坐标是全反对称的, 可以用行列式函数的线性组合来表示. 像在第十一章中的做法一样, 我们先造出未微扰态函数, 然后再逐步组合出原子的状态函数. 在二次量子化图象中, $(nl)^N$ 组态的未微扰态可以看成是由 N 个费米子产生算符的乘积作用在“真空态” $|0\rangle$ 上产生的, 即

$$a_\alpha^\dagger a_\beta^\dagger \cdots a_\omega^\dagger |0\rangle = \Phi(\alpha, \beta, \cdots, \omega) \quad (22.9-1)$$

式中 $\Phi(\alpha, \beta, \cdots, \omega)$ 表示由单粒子轨道 $\alpha, \beta, \cdots, \omega$ 构成的行列式函数(这里用一个希腊字母代表一组量子数 $\{nlm_l m_s\}$). 为了满足交换粒子坐标的反对称性, 费米子的湮灭算符和产生算符必须满足以下反对易关系

$$\begin{aligned} a_\alpha a_\beta + a_\beta a_\alpha &= 0 \\ a_\alpha^\dagger a_\beta^\dagger + a_\beta^\dagger a_\alpha^\dagger &= 0 \end{aligned} \quad (22.9-2)$$

而行列式函数的正交归一性要求

$$a_\alpha^\dagger a_\beta + a_\beta a_\alpha^\dagger = \delta_{\alpha\beta}$$

$$a_\alpha|0\rangle=0 \quad \langle 0|a^\dagger=0 \quad (22.9-3)$$

根据 Pauli 原理或(22.9-2)式,可知

$$a_\alpha a_\alpha = a_\alpha^\dagger a_\alpha^\dagger = 0 \quad (22.9-4)$$

由于 $m_l = +l, +l-1, \dots, -l+1, -l$ 以及 $m_s = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$, 对于给定的 nl 壳层, 只有 $2(2l+1)$ 个不同的产生算符 a_α^\dagger .

考虑 $(4l+2)(8l+5)$ 个算符 $a_\alpha^\dagger, a_\alpha, a_\alpha^\dagger a_\beta^\dagger, a_\alpha^\dagger a_\beta, a_\alpha a_\beta$ 的集合. 令

$$H_\alpha = \frac{1}{2} [a_\alpha^\dagger, a_\alpha] = a_\alpha^\dagger a_\alpha - \frac{1}{2} \quad (22.9-5)$$

则算符集 $\{H_\alpha\}$ 是彼此可对易的, 而

$$\begin{aligned} [H_\alpha, a_\beta^\dagger] &= \delta_{\alpha\beta} a_\beta^\dagger \\ [H_\alpha, a_\beta] &= -\delta_{\alpha\beta} a_\beta \end{aligned} \quad (22.9-6)$$

以及

$$\begin{aligned} [H_\alpha, a_\beta^\dagger a_\gamma^\dagger] &= (\delta_{\alpha\beta} + \delta_{\alpha\gamma}) a_\beta^\dagger a_\gamma^\dagger \\ [H_\alpha, a_\beta a_\gamma] &= -(\delta_{\alpha\beta} + \delta_{\alpha\gamma}) a_\beta a_\gamma \\ [H_\alpha, a_\beta^\dagger a_\gamma] &= (\delta_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\gamma}) a_\beta^\dagger a_\gamma \end{aligned} \quad (22.9-7)$$

所以这个算符集在对易子积运算下是封闭的, 构成一个 Lie 代数. 它的根矢量具有 $\pm e_i$, 或 $\pm e_i \pm e_j$ 的形式, 对应关系是 $a_\alpha^\dagger \sim e_i$, $a_\alpha \sim -e_i$, $a_\alpha^\dagger a_\beta^\dagger \sim e_i + e_j$, $a_\alpha^\dagger a_\beta \sim e_i - e_j$, $a_\alpha a_\beta \sim -e_i - e_j$, 所以这组算符张成 Lie 代数 B_{4l+2} , 与之相联系的群是 $SO(8l+5)$.

将 H_α 作用在任意未微扰态 ϕ 上, 得

$$H_\alpha \phi(\lambda, \mu, \dots, \omega) = \left(a_\alpha^\dagger a_\alpha - \frac{1}{2} \right) a_1^\dagger a_2^\dagger \cdots a_\omega^\dagger |0\rangle \quad (22.9-8)$$

若 ϕ 中不含有 α 轨道, 则由于 a_α 与它右边的每个算符反对易, $a_\alpha a_i^\dagger = -a_i^\dagger a_\alpha$, a_α 可以逐步对换到最右边, 得到 $a_\alpha |0\rangle = 0$, 所以本征值为 $-\frac{1}{2}$. 若 ϕ 中含有 α 轨道, 则由于

$$a_a a_a^\dagger - \frac{1}{2} = \frac{1}{2} - a_a^\dagger a_a$$

后一项贡献为零,故本征值为 $+\frac{1}{2}$. 所以任意未微扰态的权具有 $\left(\pm \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \cdots \pm \frac{1}{2}\right)$ 的形式,其中 $4l+2$ 个权的分量可以取正或负值,一个权矢量对应一个未微扰态,而最高权为 $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \cdots \frac{1}{2}\right)$. 因此, nl 壳层的 2^{4l+2} 个未微扰态的集合荷载 $SO(8l+5)$ 的旋量表示 $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \cdots \frac{1}{2}\right)$. 当然,如果我们考虑的是这 2^{4l+2} 个态之间的所有酉变换,它们就构成 $U(2^{4l+2})$ 群,所有 2^{4l+2} 个态属于它的表示 $[1 \ 0 \cdots 0]$. 如果从 $SO(8l+5)$ 的生成元中拿掉 $(8l+4)$ 个湮灭算符和产生算符 a_a, a_a^\dagger , 则除去了对易关系式 (22.9-6), 从 (22.9-5) 和 (22.9-7) 式看剩下的生成元对于对易子积运算仍然是封闭的. 从根系的结构可以知道剩下的 $(4l+2)(8l+3)$ 个生成元张成 Lie 代数 D_{4l+2} , 对应的群是 $SO(8l+4)$. 因为没有 a_a 和 a_a^\dagger 算符了,剩下的算符不能把 $(nl)^N$ 和 $(nl)^{N+1}$ 的态联系起来,所以 2^{4l+2} 维表示空间分解为两个子空间,它们分别由奇数粒子的状态和偶数粒子的状态构成. 相应地 $SO(8l+5)$ 的表示 $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \cdots \frac{1}{2}\right)$ 就分解为两个不可约表示. 表示的权仍是 $\left(\pm \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \cdots \pm \frac{1}{2}\right)$ 的形式,但对于偶数粒子的状态,其中有偶数个负号,对于奇数粒子的状态,其中有奇数个负号,因此在 $SO(8l+4)$ 群中,偶数粒子的状态荷载不可约表示 $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \cdots \frac{1}{2}\right)$, 奇数粒子的状态荷载不可约表示 $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \cdots -\frac{1}{2}\right)$.

如果再从 $SO(8l+4)$ 的生成元中去掉 $a_a^\dagger a_a^\dagger, a_a a_a$ 形式的算符,并定义

$$H_a = H_a - \left(\sum_a H_a\right) / (4l+2) \quad (22.9-9)$$

则 $(4l+2)^2 - 1$ 个独立的生成元 \mathbf{H}'_α 和 $\mathbf{a}_\alpha^\dagger \mathbf{a}_\beta$ ($\beta \neq \alpha$) 在对易子积运算下仍然是封闭的。因为

$$[\mathbf{H}'_\alpha, \mathbf{a}_\beta^\dagger \mathbf{a}_\gamma] = (\delta_{\alpha\beta} - \delta_{\alpha\gamma}) \mathbf{a}_\beta^\dagger \mathbf{a}_\gamma \quad (22.9-10)$$

根具有 $\mathbf{e}_i - \mathbf{e}_j$ 的形式，所以是生成 Lie 代数 A_{4l+1} ，相应的群为 $SU(4l+2)$ 。注意，由于 $\sum_\alpha \mathbf{H}'_\alpha = 0$ ，只有 $4l+1$ 个 \mathbf{H}'_α 是独立的，而且(22.9-9)式使权有分数的分量。为了避免这些麻烦，可以取 $\mathbf{H}_\alpha = \mathbf{a}_\alpha^\dagger \mathbf{a}_\alpha$ ，则全部 $(4l+2)^2$ 个 $\mathbf{a}_\alpha^\dagger \mathbf{a}_\beta$ 形的算符生成 Lie 群 $U(4l+2) = U(1) \otimes SU(4l+2)$ 。 $U(4l+2)$ 的生成元 $\mathbf{a}_\alpha^\dagger \mathbf{a}_\alpha$ 不能联系不同粒子数的状态，因此不同组态 $(nl)^N$ 的状态必定属于 $U(4l+2)$ 的不同表示。 $\mathbf{a}_\alpha^\dagger \mathbf{a}_\alpha$ 对任意状态作用的本征值为 1 或 0，取决于单粒子轨道 α 是否包含在该状态中。 $(nl)^N$ 组态中的状态的最高权一定包含 N 个 1 和 $4l+2 - N$ 个 0，故 $SO(8l+4)$ 的旋量表示在 $U(4l+2)$ 子群中的约化为

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \cdots \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right) &\rightarrow [0] \oplus [1^2] \oplus \cdots \oplus [1^{4l+2}] \\ \left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \cdots \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right) &\rightarrow [1] \oplus [1^3] \oplus \cdots \oplus [1^{4l+1}] \end{aligned}$$

这样， nl 壳层的所有未微扰态可以按以下群链分类，区分为粒子数不同的 $4l+2$ 组

$$\begin{aligned} U(2^{4l+2}) &\supset SO(8l+5) \supset SO(8l+4) \\ &\supset U(4l+2) \supset SU(4l+2) \end{aligned} \quad (22.9-11)$$

在讨论原子的多重态结构时，我们要考虑的是 $(nl)^N$ 组态中的状态分类，所以还要进一步找出 $U(4l+2)$ 或 $SU(4l+2)$ 的子群链。把 Lie 代数的生成元组合成不可约张量算符，可以很方便地做到这点。为此，首先要确定费米子产生算符和湮灭算符在 $SO(3)$ 群的算符作用下的变换性质。 $SO(3)$ 群的生成元可以取为熟知的角动量算符

$$\mathbf{L} = \sum_{\alpha=1}^N \mathbf{l}_\alpha \quad (22.9-12)$$

在二次量子化表象中, 单粒子算符 L 可以用产生算符和湮灭算符表达为

$$L = \sum_{\alpha\beta} a_{\alpha}^{\dagger} \langle \alpha | l | \beta \rangle a_{\beta} \quad (22.9-13)$$

注意到 a_{α}^{\dagger} 和 a_{β} 的对易关系, 可得

$$\begin{aligned} [L_z, a_{lm_l m_s}^{\dagger}] &= m_l a_{lm_l m_s}^{\dagger} \\ [L_{\pm}, a_{lm_l m_s}^{\dagger}] &= [l(l+1) - m_l(m_l \pm 1)]^{\frac{1}{2}} a_{l(m_l \pm 1) m_s}^{\dagger} \end{aligned} \quad (22.9-14)$$

所以对于固定的 m_s , $2l+1$ 个算符 $a_{lm_l m_s}^{\dagger}$ 组成轨道空间中的 l 阶球张量 a^{\dagger} 的分量. 同理可证明, 对于固定的 m_l , 两个 $a_{lm_l m_s}^{\dagger}$ 算符构成自旋空间中的 $s \left(= \frac{1}{2} \right)$ 秩球张量的分量. 定义

$$\bar{a}_{lm_l m_s} = (-1)^{l+m_l-m_s} a_{l-m_l-m_s}$$

则 $\{\bar{a}_{lm_l m_s}\}$ 组成轨道空间中的 l 秩和自旋空间中的 $s = \frac{1}{2}$ 秩球张量 \bar{a} .

我们把 a^{\dagger} 和 \bar{a} 偶合成一个新的张量

$$\begin{aligned} (a^{\dagger} \bar{a})_{\pi q}^{(\kappa k)} &= \sum_{\substack{m_l m_s \\ m'_l m'_s}} \langle s m_s s m'_s | s s k \pi \rangle \langle l m_l l m'_l | l l k q \rangle \\ &\quad \times a_{lm_l m_s}^{\dagger} \bar{a}_{lm'_l m'_s} \end{aligned} \quad (22.9-15)$$

$a_{lm_l m_s}^{\dagger} \bar{a}_{lm'_l m'_s}$ 前的系数为 $SO(3)$ 群的 Clebsch-Gordan 系数. $(a^{\dagger} \bar{a})_{\pi q}^{(\kappa k)}$ 在轨道空间中按 $D^{(k)}$ 变换, 在自旋空间中按 $D^{(\pi)}$ 变换. 于是 $(4l+2)^2$ 个 $a_{\alpha}^{\dagger} a_{\beta}$ 形的算符被同样数目的张量成分 $(a^{\dagger} \bar{a})_{\pi q}^{(\kappa k)}$ 代替, 其中 κ, k, π, q 为整数, 而且 $-\kappa \leq \pi \leq \kappa$, $-k \leq q \leq k$, $0 \leq \kappa \leq 1$, $0 \leq k \leq 2l$. 根据定义和费米子的反对易关系, 可以求得 $(a^{\dagger} \bar{a})_{\pi q}^{(\kappa k)}$ 的对易关系为

$$\begin{aligned} &[(a^{\dagger} \bar{a})_{\pi q}^{(\kappa k)}, (a^{\dagger} \bar{a})_{\pi' q'}^{(\kappa' k')}] \\ &\quad = \sum_{\kappa'' k'' \pi'' q''} [(2\kappa+1)(2\kappa'+1)(2k+1)(2k'+1)]^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \times [(-1)^{\kappa+\kappa'+\kappa''} - (-1)^{\kappa''+\kappa'}] \langle \kappa \pi \kappa' \pi' | \kappa \kappa' \kappa'' \pi'' \rangle \\
& \times \langle k q k' q' | k k' k'' q'' \rangle W(\kappa \kappa' s s; \kappa'' s) \\
& \times W(k k' l l; k'' l) (\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a})_{q''}^{(k'' l'')} \quad (22.9-16)
\end{aligned}$$

式中 $W(\kappa \kappa' s s; \kappa'' s)$ 等为 Wigner W 系数。在推导上式的过程中要用到 Clebsch-Gordan 系数和 W 系数之间的一个恒等关系式。根据 (22.9-16) 式表示的偶合张量算符的对易性质就容易找出 $U(4l+2)$ 群的子群链来了。

取出 $(\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a})^{(0)}$ 和 $(\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a})^{(0k)}$ ($0 \leq k \leq 2l$) 这两个子集合, 显然, 两个子集合都生成 $U(4l+2)$ 的子群。张量 $(\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a})^{(0)}$ 对自旋空间是一秩的, 对轨道空间是零秩的, 故必正比于算符 \mathbf{S} , 所以生成子群 $SO_s(3)$ (下标 s 表明其生成元为 \mathbf{S})。张量 $(\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a})^{(0k)}$ 在自旋空间中是标量, 在轨道空间中则为 k 秩球张量, 共有 $(2l+1)^2$ 个, 可以看成是 $U(2l+1)$ 群的生成元。若令 (22.9-16) 式中的 $\kappa = 0, \kappa' = 1$ 和 $k' = 0$, 则必须有 $\kappa'' = 1, k'' = k$ 才能满足非零 W 系数的三角条件。但此时

$$[(-1)^{\kappa+\kappa'+\kappa''} - (-1)^{\kappa''+\kappa'}] = 0 \quad (22.9-17)$$

所以这两组算符是可对易的, 共同构成直积群 $SO_s(3) \otimes U(2l+1)$ 的生成元。这一分解分开了自旋和轨道空间。

容易看出, 对于奇数的 k , $(\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a})^{0k}$ 生成 $U(2l+1)$ 的一个子群, 因为若 $\kappa = \kappa' = 0$, 而且 k 和 k' 都是奇数, 则 k'' 必须是奇数, 否则 (22.9-17) 式成立, 即对易于积中不会出现 k'' 为偶数的算符。这个子群是 $SO(2l+1)$ 。 $(\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a})^{(01)}$ 的三个分量形成子群 $SO_L(3)$, 因为 $k = k' = 1$ 时, 不能得出超过 1 的奇数 k'' 。下标 L 标志 $(\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a})^{(01)}$ 正比于 L 。总结起来, 我们得到了子群链

$$\begin{aligned}
U(2l+1) & \supset SO(8l+5) \supset SO(8l+4) \supset U(4l+2) \\
& \supset SO_s(3) \otimes U(2l+1) \supset SO_s(3) \otimes SO(2l+1) \\
& \supset SO_s(3) \otimes SO_L(3) \quad (22.9-18)
\end{aligned}$$

例如, p^2 和 p^3 组态中的状态可按下述群链分类

$$\begin{array}{l}
U(6) \supset SO_5(3) \otimes U(3) \supset SO_5(3) \otimes SU(3) \supset SO_5(3) \otimes SO_L(3) \\
p^2: [11] \quad {}^1[2] \quad {}^1[20] \quad {}^1S, {}^1D \\
\quad \quad {}^3[11] \quad {}^3[11] \quad {}^3P \\
p^3: [111] \quad {}^2[21] \quad {}^2[21] \quad {}^2P, {}^2D \\
\quad \quad {}^4[111] \quad {}^4[00]
\end{array}$$

这个群链是对应于 L - S 耦合方案的。若考虑旋-轨耦合，则引进 $SO_5(3) \otimes SO_L(3)$ 的子群 $SO_7(3)$ 是有用处的。

我们也可以取出 $U(4l+2)$ 群中 $\kappa+k$ 等于奇数的张量 $(\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a})^{(\kappa k)}$ 的集合。从 (22.9-17) 式可见，若 $\kappa+k$ 和 $\kappa'+k'$ 都是奇数，则 $\kappa''+k''$ 必为奇数，所以这个集合在对易子积运算下是封闭的。因此生成 $U(4l+2)$ 的子群 $SP(4l+2)$ 。 $U(4l+2)$ 的 $[1 \ 1 \cdots 1]$ 表示 (包含 N 个符号 1) 在 $SP(4l+2)$ 中分解为一系列不可约表示，它们全是 $\langle 1 \ 1 \cdots 1 \ 0 \ 0 \cdots \rangle$ 型的，通常以 $\langle \nu \rangle$ 标志有 ν 个 1 的表示，即

$$\underbrace{[1 \ 1 \cdots 1]}_{N \uparrow 1} \rightarrow \sum_{\nu}^{\oplus} \langle \nu \rangle \quad (22.9-19)$$

其中 $\nu = N, N-2, N-4, \cdots, 1$ 或 0 ，视 N 为奇数或偶数而定。 ν 就是前辈数，或称高位数 (seniority)。张量 $(\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a})^{(10)}$ 和 $(\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a})^{(0k)}$ (k 为奇数) 的集合包括在 $SP(4l+2)$ 的生成元中，所以 $SO_5(3) \otimes SO(2l+1)$ 是 $SP(4l+2)$ 的子群。这样，我们得出另一支群链

$$\begin{aligned}
U(2^{4l+2}) &\supset SO(8l+5) \supset SO(8l+4) \supset U(4l+2) \\
&\supset SP(4l+2) \supset SO_5(3) \otimes SO(2l+1) \\
&\supset SO_5(3) \otimes SO_L(3)
\end{aligned} \quad (22.9-20)$$

前辈数 ν 也可以同另一个群的不可约表示联系起来。考虑三个算符 Q_0 , Q_+ 和 Q_- ，即

$$\begin{aligned}
Q_0 &= - \left[\frac{2l+1}{8} \right]^{\frac{1}{2}} [(\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a})^{(00)} + (\mathbf{a} \mathbf{a}^\dagger)^{(00)}] \\
Q_+ &= \left[\frac{2l+1}{2} \right]^{\frac{1}{2}} (\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a}^\dagger)^{(00)}
\end{aligned}$$

$$Q_- = - \left[\frac{2l+1}{2} \right]^{\frac{1}{2}} (aa)^{(00)} \quad (22.9-21)$$

容易得出这三个算符的对易关系

$$[Q_+, Q_-] = 2Q_z, \quad [Q_z, Q_{\pm}] = \pm Q_{\pm} \quad (22.9-22)$$

这和角动量分量的对易关系一样, 所以把 Q 称为准旋. 根据 (22.9-15) 式, 可得

$$\begin{aligned} Q_z &= \frac{1}{4} \sum_a (a_a^\dagger a_a - a_a a_a^\dagger) \\ &= \frac{1}{2} \sum_a a_a^\dagger a_a = \frac{1}{2} (2l+1) \end{aligned} \quad (22.9-23)$$

$(nl)^N$ 组态中任意状态的 Q_z 的本征值 M_Q 为

$$M_Q = -\frac{1}{2} (2l+1-N) \quad (22.9-24)$$

把偶合张量展开, 容易证明, Q_+ 和 Q_- 与 $\kappa+k$ 为奇数的 $(a^\dagger a)^{\kappa k}$ 集合可以对易. 因此, Q_+ 和 Q_- 作用在 $SP(4l+2)$ 的不可约表示基函数上时不会产生前辈数 ν 不同的态. 但是, 显然 Q_+ 能使粒子数改变 2, 只是要在 ν 相同的条件下. 因为在 $(nl)^N$ 组态中包含具有前辈数 ν 的基函数的最小 N 值正好是 ν , Q_- 作用在 $\nu=N$ 的态上将得到零, 所以 M_Q 的最小值是 $-\frac{1}{2}(2l+1-\nu)$. 类比角动量算符的情况可以推知, 准旋量子数 Q 的值为

$$Q = \frac{1}{2} (2l+1-\nu) \quad (22.9-25)$$

把由 Q_z, Q_{\pm} 生成的准旋群记作 $SO_Q(3)$. 由于 Q_z, Q_{\pm} 是 $SO(8l+4)$ 的生成元的线性组合, 而又与 $SP(4l+2)$ 的生成元可对易, 我们得到以下子群关系

$$SO(8l+4) \supset SO_Q(3) \otimes SP(4l+2) \quad (22.9-26)$$

例如, 对于 p^6 组态, 上述群链中 $SO(8l+4)$ 的旋量表示的分支律为

$$\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right) \rightarrow {}^4(000) \oplus {}^2(110) \quad (N \text{ 偶})$$

$$\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} - \frac{1}{2}\right) \rightarrow {}^3(100) \oplus {}^1(111) \quad (N \text{ 奇})$$

左上标表明前辈数 ν 。

找出一个群链之后，我们可以把单行列式未微扰态函数组合为群链中各子群的共同正交归一基函数。如果在子群链的各级分支律中没有任何不可约表示出现一次以上，则不可约表示基函数完全确定了一个态(到相因子)。例如，对于 p^n 壳层，任意态可标记为 $|p^n, SM_S LM_L\rangle$ ，即由 $SO_S(3) \otimes SO_L(3)$ 的不可约表示就可以完全标志任一个态。对于 d^N 壳层，用 $SM_S LM_L$ 四个指标就不能完全确定其中的某些态了，因为有一些光谱项出现两次。为了区分这些光谱项，我们可以添加 $SO(2l+1) = SO(5)$ 的不可约表示标志，把态函数记作 $|d^N, W SM_S LM_L\rangle$ (W 为 $SO(5)$ 的不可约表示标志)，即利用子群链 $SO(5) \supset SO_S(3) \otimes SO_L(3)$ 。Racah 引入前辈数的概念，把 d^N 组态的光谱项的波函数记为 $|d^N \nu SM_S LM_L\rangle$ ，相当于使用子群链 $SP(10) \supset SO_S(3) \otimes SO_L(3)$ ，也可用子群链

$$SO_Q(3) \otimes SP(10) \supset SO_S(3) \otimes SO_L(3)$$

把状态函数记作 $|QM_Q SM_S LM_L\rangle$ 。

对于 f^N 组态 ($l=3$)，在从 $SO_S(3) \otimes SO(7) \rightarrow SO_S(3) \otimes SO_L(3)$ 的分解中，不可约表示有很多重复出现的，添加前辈数也不能完全区分它们。很幸运，我们在 $SO(7)$ 和 $SO(3)$ 之间可以找到一个群。 $SO(7)$ 的生成元为 $(\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a})^{(0k)}$ ($k=1, 3, 5$)。由 (22.9-16) 式可以看出，似乎两个 $(\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a})^{(05)}$ 分量的对易子将给出 $(\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a})^{(0k')}$ ($k'=1, 3, 5$) 项。但很凑巧，Wigner W 系数 $W(5533, 33)=0$ ，因此包含 $k'=3$ 的项在 (22.9-16) 式右边不出现。因为 $(\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a})_{0q}^{(05)}$ 和 $(\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a})_{0q}^{(01)}$ 以及 $(\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a})_{0q}^{(01)}$ 和 $(\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a})_{0q}^{(05)}$ ，的对易子中都不包含 $(\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a})^{(03)}$ 成分，所以 $SO(7)$ 中的 $(\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a})^{(01)}$ 和 $(\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a})^{(05)}$ 的 14 个分量生成一个 Lie 代数，可以证明是 Lie 代数 G_2 。设取生成元 $(\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a})_{00}^{(01)}$ 和 $(\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a})_{00}^{(05)}$ 为 Cartan 子代数的基矢 H_i ($i=1, 2$)。 E_α 很容易得到，对于 $|q| > 1$ ，它们全是 $(\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a})_{0q}^{(05)}$ 形的。对于 $|q|=1$ ，它们是 $(\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a})_{0q}^{(01)}$ 和 $(\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a})_{0q}^{(05)}$ 的线性组合，利用 (22.9-16) 式

可以得出根图。例如,由

$$\begin{aligned} [(\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a})_{00}^{(01)}, (\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a})_{05}^{(05)}] &= -\left(\frac{25}{56}\right)^{\frac{1}{2}} (\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a})_{05}^{(05)} \\ [(\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a})_{00}^{(05)}, (\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a})_{05}^{(25)}] &= \left(\frac{3}{56}\right)^{\frac{1}{2}} (\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a})_{05}^{(05)} \end{aligned} \quad (22.9-27)$$

得出根图中的根矢量 $-\left(\frac{25}{56}\right)^{\frac{1}{2}} \mathbf{e}_1 + \left(\frac{3}{56}\right)^{\frac{1}{2}} \mathbf{e}_2$ 。类似地,可得出其它根矢量。根据根系结构可知,它对应于 G_2 Lie 代数(注意,这样得到的根图是标准 G_2 根图旋转了一定角度)。于是,对于 f^n 组态,我们有以下子群链

$$SO(7) \supset G_2 \supset SO_L(3)$$

例如,把 f^n 组态的状态按群链

$$\begin{aligned} U(14) &\supset SP(14) \supset SO_s(3) \otimes SO(7) \\ &\supset SO_s(3) \otimes G_2 \supset SO_s(3) \otimes SO_L(3) \end{aligned} \quad (22.9-28)$$

分类,结果如下:

$$U(14) \supset SP(14) \supset SO_s(3) \otimes SO(7) \supset SO_s(3) \otimes G_2 \supset SO_s(3) \otimes SO_L(3)$$

[11]	$\langle 0000000 \rangle$	$^1(000)$	$^1(00)$	1S
	$\langle 1100000 \rangle$	$^1(200)$	$^1(20)$	$^1D, ^1G, ^1I$
		$^3(110)$	$^3(10)$	3F
			$^3(11)$	$^3P, ^3H$
[2]	$\langle 2000000 \rangle$	$^3(000)$	$^3(00)$	3S
		$^3(200)$	$^3(20)$	$^3D, ^3G, ^3I$
		$^1(110)$	$^1(10)$	1F
			$^1(11)$	$^1P, ^1H$

利用这个子群链可以基本上达到把 f^n 组态的状态按群链的不可约表示分类的目的,只有 G_2 的 (31) 和 (40) 表示标志的态还要添加额外的指标 τ , 即态函数可标记为 $|f^n W U \tau S M_S L M_L\rangle$, 其中 U 是 G_2 的不可约表示标志。

当然,使用子群链

$$SO(7) \supset SO(6) \supset SO(5) \supset SO(4) \supset SO(3) \supset SO(2)$$

是可以将 f^N 组态的所有状态分类的。但这个子群链中的 $SO(3)$ 并不对应于实际三维空间中的转动，因而所有已知的关于角动量 L 的选律都用不上了。虽然体系的状态函数一般也不是某个纯 (WU) 表示的基，但把后者组合为实际的状态函数要容易得多，所以通常还是把 f^N 组态的状态函数按子群链[(22.9-28)式]分类。

以上得到的结果自然是和用群论的不可约张量方法得到的结果一样，但反映了用 Lie 代数方法处理问题的特点，即通过对易关系的封闭性发现代数，再从代数确定相应的群。

2. 氢原子的能级——简并群 $SO(4)$

我们知道原子的 Hamilton 算符对于旋转轴通过原子核的任意旋转是不变的，因此 $SO(3)$ 是它的对称性群（这里暂不考虑反演操作）。它的状态和能级可以用 $SO(3)$ 的不可约表示的权系 (M_J) 来标志。 $SO(3)$ 的权系见图 22.8-1。对于给定的 J 值， $M_J = -J, -J+1, \dots, J-1, J$ ，能级是 $2J+1$ 重简并的。不同的 J 值标志不同的不可约表示，因此一般说来，它所标志的状态具有不同的能量值，这是和实验结果一致的。

但是，对于氢原子，情况有些特殊。氢原子（或类氢离子）的 Hamilton 量形式上也只具有 $SO(3)$ 的对称性。但是，我们知道类氢离子的束缚态能量本征值谱是 $E = -\frac{1}{2} \left(\frac{Z}{n} \right)^2$ ， Z 为原子核电荷， $n = 1, 2, \dots$ 。对于给定的 n ， $l = 0, \dots, n-1$ ，亦即 l 不同的本征态对应于相同的能级值。从 $SO(3)$ 群看就是不同的不可约表示标志的状态具有相同的能量值，因而是出现了偶然简并。但是，Fock 在 1935 年首先证明了这并非偶然简并，而是由于类氢离子的 Hamilton 量具有比 $SO(3)$ 更高的对称性引起的。经过详细的直接的代数运算可以证明，Hamilton 算符也与矢量算符 \mathbf{A}' 的三个分量对易

$$\mathbf{A}' = \frac{1}{2} \{ (\nabla \times (\mathbf{r} \times \nabla)) - ((\mathbf{r} \times \nabla) \times \nabla) \} + \frac{Z\mathbf{r}}{r} \quad (22.9-29)$$

与这个算符相对应的物理量在经典物理学中称为 Runge-Lenz 矢量, 已知它在经典 Coulomb 场问题中是运动常量, 即

$$\mathbf{A}' = \mathbf{P} \times \mathbf{L} - \frac{Z\mathbf{r}}{r} = \frac{1}{2} (\mathbf{P} \times \mathbf{L} - \mathbf{L} \times \mathbf{P}) - \frac{Z\mathbf{r}}{r} \quad (22.9-30)$$

就是因为算符 \mathbf{A}' 的三个分量 A'_x, A'_y, A'_z 与角动量的三个分量 L_x, L_y, L_z 一起张成一个比 $so(3)$ 更大的 Lie 代数 $so(4)$, 类氢离子的 Hamilton 量属于更高的对称性群, 它的本征值谱具有更高的简并度。下面具体讨论这个问题。

算符 \mathbf{A}' 可改写为

$$\mathbf{A}' = -\nabla(\mathbf{r} \cdot \nabla) - 2\mathbf{r} \cdot \mathbf{H} - \frac{Z\mathbf{r}}{r} \quad (22.9-31)$$

因为 \mathbf{A}' 是一个矢量, 它与转动算符 (角动量算符) 的对易关系和 \mathbf{r} 与 \mathbf{L} 的对易关系相同

$$[\mathbf{L}_i, \mathbf{A}'_m] = i\epsilon_{lmn}\mathbf{A}'_n \quad (22.9-32)$$

由 \mathbf{A}' 的定义可得 \mathbf{A}' 的各分量之间的对易关系为

$$\begin{aligned} [\mathbf{A}'_x, \mathbf{A}'_y] &= \left(\frac{1}{2} \nabla^2 + \frac{Z}{r} \right) \cdot \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \\ &= -i\mathbf{H}L_z \end{aligned}$$

等等, 合并起来写, 就是

$$[\mathbf{A}'_i, \mathbf{A}'_m] = -i\epsilon_{lmn}\mathbf{H}\mathbf{L}_n \quad (22.9-33)$$

并有

$$\mathbf{A}'^2 = 2\mathbf{H}(\mathbf{L}^2 + 1) + Z^2 \quad (22.9-34)$$

这样, \mathbf{A}' 的分量的对易子不光是 \mathbf{A}'_i 和 \mathbf{L}_i 的线性组合, 还包含有 Hamilton 算符 \mathbf{H} , 亦即不满足构成 Lie 代数所要求的封闭性。不过, 因为 \mathbf{H} 与 \mathbf{A}' 及 \mathbf{L} 对易, 我们可以把因子 $-\mathbf{H}$ 并入算符 \mathbf{A}' 中, 即定义一个新算符 \mathbf{A} , 对于束缚态, $E < 0$,

$$\mathbf{A} = (-\mathbf{H})^{-\frac{1}{2}}\mathbf{A}' \quad (22.9-35)$$

则有

$$[\mathbf{A}_i, \mathbf{A}_m] = i\epsilon_{lmn}\mathbf{L}_n \quad (22.9-36)$$

再定义两个算符 \mathbf{J} 和 \mathbf{K} , 即

$$\mathbf{J} = \frac{1}{2} (\mathbf{L} + \mathbf{A}), \quad \mathbf{K} = \frac{1}{2} (\mathbf{L} - \mathbf{A}) \quad (22.9-37)$$

则对易关系简化为

$$\begin{aligned} [\mathbf{J}_l, \mathbf{J}_m] &= i\epsilon_{lmn}\mathbf{J}_n, & [\mathbf{K}_l, \mathbf{K}_m] &= i\epsilon_{lmn}\mathbf{K}_n \\ [\mathbf{J}_l, \mathbf{K}_m] &= 0 \end{aligned} \quad (22.9-38)$$

和(22.3-9)式比较可知, 算符集 \mathbf{A}_l 和 $\mathbf{L}_l (l = x, y, z)$ 生成 $so(4)$ 代数. 我们知道 $so(4)$ 的两个不变算符 \mathbf{J}^2 和 \mathbf{K}^2 的本征方程为

$$\begin{aligned} \mathbf{J}^2 |jkm; m_k\rangle &= j(j+1) |jkm; m_k\rangle \\ \mathbf{K}^2 |jkm; m_k\rangle &= k(k+1) |jkm; m_k\rangle \\ &\left(j, k = 0, \frac{1}{2}, 1, \dots \right) \end{aligned} \quad (22.9-39)$$

二次 Casimir 算符可取为

$$\mathbf{F} = \mathbf{J}^2 + \mathbf{K}^2 = \frac{1}{2} (\mathbf{L}^2 + \mathbf{A}^2) \quad (22.9-40)$$

因为, 对于类氢离子, 根据定义可以证明

$$\mathbf{J}^2 - \mathbf{K}^2 = \mathbf{L} \cdot \mathbf{A} = 0 \quad (22.9-41)$$

故有 $j = k$, 所以 \mathbf{F} 的本征方程为

$$\mathbf{F} |jkm; m_k\rangle = 2j(j+1) |jkm; m_k\rangle \quad \left(j = 0, \frac{1}{2}, 1, \dots \right) \quad (22.9-42)$$

但根据(22.9-34)和(22.9-35)式, 可知

$$\mathbf{F} = \frac{1}{2} \left(\mathbf{L}^2 - \frac{1}{2E} \mathbf{A}^2 \right) = -\frac{Z^2}{4E} - \frac{1}{2} \quad (22.9-43)$$

故有

$$\begin{aligned} 2j(j+1) &= -\frac{Z^2}{4E} - \frac{1}{2} \\ E &= -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n^2} \quad (n = 2j+1 = 1, 2, \dots) \end{aligned} \quad (22.9-44)$$

这样, 我们通过 $so(4)$ 的 Casimir 算符求得了著名的 Bohr 类氢离子能量公式.

因为 $so(4)$ 的不可约表示由两个 $su(2)$ 的不可约表示的直积给出, 是 $(2j+1)(2k+1)$ 维的, 而对于类氢离子, $j=k$, 所以类氢离子的能级是 $(2j+1)^2 = n^2$ 重简并的. 还有一个附加因子 2, 用以反映二重的自旋简并. 通过 $so(4)$ 中的 \mathbf{L}_\pm 和 \mathbf{A}_\pm 算符可以从 $so(4)$ 的一个表示的任意权出发得到该表示的整个权系. 因此, 我们可以把 $so(4)$ 解释为非相对论性氢原子的简并群(推广的对称性群).

为了推导在一个能量值中出现的角动量 l 值, 需要考察 $so(4)$ 的不可约表示当限制于描述物理旋转的子群 $so(3)$ 时的约化情况

$$D^{(ji)} = \sum_l c_l D^{(l)} = D^{(j)} \otimes D^{(i)} \quad (22.9-45)$$

注意, 描述物理旋转的正是算符 $\mathbf{L} = \mathbf{J} + \mathbf{K}$. 根据 $SO(3)$ 中两个表示的直积的约化规则, 可知

$$c_l = 1 \quad (l = 0, 1, 2, \dots, 2j = n-1) \quad (22.9-46)$$

括号中第二个等式对氢原子来说是熟知的. 不过, 现在得到的结果赋予氢原子状态的主量子数 n 以群论的含义, 氢原子的状态函数是群链 $SO(4) \supset SO(3) \supset SO(2)$ 的不可约表示基函数, 可记作 $|(jj)lm\rangle \equiv |nlm\rangle$, 由 j, l, m 分别确定其主量子数、角量子数和磁量子数.

注意, 我们上面只考虑了 $E < 0$ 的束缚态的情况, 当 $E > 0$ 时, \mathbf{A}_i 的对易关系变为 $[\mathbf{A}_l, \mathbf{A}_m] = -\varepsilon_{lmn} \mathbf{A}_n$, \mathbf{L} 和 \mathbf{A} 算符的六个分量将构成 Lorentz 群的 Lie 代数. Lorentz 群是非紧群, 没有有限维的不可约酉表示, 具有连续的本征值谱. 这与熟知的氢原子正能量态的连续统相一致.

3. 各向同性谐振子的能级——简并群 $SU(3)$

各向同性谐振子的势能函数为 $V(r) = \frac{1}{2} M \omega^2 r^2$, 其中 ω 是约化质量为 M 的粒子的经典振动频率. 于是其 Schrödinger 方程为

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla^2 + \frac{1}{2} M \omega^2 r^2\right) \psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi) \quad (22.9-47)$$

设取 $M = \hbar = \omega = 1$, 即取能量单位为 $\hbar\omega$, 长度单位为 $(\hbar/M\omega)^{\frac{1}{2}}$, 则方程(22.9-47)变为规范化形式, 其 Hamilton 算符为

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2} (\nabla^2 + r^2) \quad (22.9-48)$$

$\hat{\mathbf{H}}$ 算符显然具有球形对称性, 由此将会得出结论: 各向同性谐振子的能级结构与原子的能级结构类似, 即可以按 $SO(3)$ 群的不可约表示分类, 对应于不可约表示 j 的能级将是 $2j+1$ 重简并的, 等等. 但实际上方程(22.9-47)的解的多重度结构并不是这样的.

引进玻色子湮灭算符 \mathbf{a} 和产生算符 \mathbf{a}^\dagger ,

$$\begin{aligned} \mathbf{a} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{r} + i\mathbf{p}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{r} + \nabla) \\ \mathbf{a}^\dagger &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{r} - i\mathbf{p}) = \frac{1}{\sqrt{2}} (\mathbf{r} - \nabla) \end{aligned} \quad (22.9-49)$$

根据(22.9-49)式和坐标与动量的对易关系, 容易验证

$$\begin{aligned} [\mathbf{a}_q, \mathbf{a}_{q'}] &= [\mathbf{a}_q^\dagger, \mathbf{a}_{q'}^\dagger] = 0 \\ [\mathbf{a}_q, \mathbf{a}_{q'}^\dagger] &= \delta_{qq'} \quad (q, q' = x, y, z) \end{aligned} \quad (22.9-50)$$

以及

$$[\mathbf{H}, \mathbf{a}_q^\dagger] = \mathbf{a}_q^\dagger, \quad [\mathbf{H}, \mathbf{a}_q] = -\mathbf{a}_q \quad (22.9-51)$$

$$\mathbf{H} = \mathbf{a}^\dagger \cdot \mathbf{a} + \frac{3}{2} = \sum_{q=1}^3 \left(\mathbf{a}_q^\dagger \mathbf{a}_q + \frac{1}{2} \right) \quad (22.9-52)$$

根据上面两个式子就可以求出谐振子的 Schrödinger 方程的本征值谱. 因为从(22.9-51)式可知, 如果 ψ 是 $\hat{\mathbf{H}}$ 的能量为 E 的一个本征函数, 则 $\mathbf{a}_q \psi$ 是 \mathbf{H} 的一个能量为 $E-1$ 的本征函数, 也就是说, \mathbf{a}_q 使能量减少一个单位. 类似地, \mathbf{a}_q^\dagger 使能量增加一个单位. 最低能级的波函数一定满足条件 $\mathbf{a}_q \psi_0 = 0$. 所以由(22.9-52)式可

知,最低的能本征值为 $\frac{3}{2}$. 对应于任意 N 重激发 ($N = N_x + N_y + N_z$) 的波函数将是

$$\psi_N = \frac{(\mathbf{a}_x^\dagger)^{N_x} (\mathbf{a}_y^\dagger)^{N_y} (\mathbf{a}_z^\dagger)^{N_z}}{\sqrt{N_x! N_y! N_z!}} \psi_0 \quad (22.9-53)$$

能量值为 $N + \frac{3}{2}$. 对应于 N 重激发的能级的简并情况是, $N=1$, 三重简并(100, 010, 001); $N=2$, 六重简并(200, 020, 002, 110, 101, 011); $N=3$, 十重简并(300, 030, 003, 210, 201, 120, 102, 021, 012, 111) (括号内的一组数表示 N_x, N_y, N_z 的一种取值方式). 一般说来, 可以证明, N 重激发能级的简并度是 $\frac{1}{2}(N+1) \cdot (N+2)$. 因此, 能级的简并度高于 $(2j+1)$. 它必是若干 $(2j+1)$ 重简并之和, 这说明各向同性谐振子属于更高对称性的群. 下面证明, 这个群是 $SU(3)$

定义算符

$$\mathbf{T}_{pq} = \frac{1}{2} (\mathbf{a}_p^\dagger \mathbf{a}_q + \mathbf{a}_q \mathbf{a}_p^\dagger) \quad (p, q = x, y, z) \quad (22.9-54)$$

由对易关系式(22.9-50)可得

$$[\mathbf{T}_{pq}, \mathbf{T}_{rs}] = \delta_{qr} \mathbf{T}_{ps} - \delta_{ps} \mathbf{T}_{rq} \quad (22.9-55)$$

因此, $\{\mathbf{T}_{pq}\}$ 在对易子积运算下是封闭的, 从而生成一个 Lie 代数. 算符 $\mathbf{H}_i \equiv \mathbf{T}_{ii} (i = 1, 2, 3)$, 构成一个彼此可对易的算符集合. 因为

$$[\mathbf{H}_i, \mathbf{T}_{pq}] = [\delta_{ip} - \delta_{iq}] \mathbf{T}_{pq} \quad (22.9-56)$$

所以根矢量具有 $\mathbf{e}_i - \mathbf{e}_j$ 的形式. 这九个算符生成的是一个半单 Lie 代数 $U(3)$. 因为 Hamilton 量 $\mathbf{H} = \mathbf{H}_1 + \mathbf{H}_2 + \mathbf{H}_3$ 与所有的 \mathbf{T}_{pq} 可对易, 它独自生成一个子代数 $u(1)$. 除 \mathbf{H} 以外, 从九个算符中还可以组合出八个线性独立的算符, 它们是 $\mathbf{H}'_i = \mathbf{H}_i - \frac{\mathbf{H}}{3} (i = 1, 2, 3, \text{ 因为 } \sum_{i=1}^3 \mathbf{H}'_i = 0, \text{ 只有两个是独立的})$, 和 $\mathbf{T}_{pq} (p \neq q)$. 根据根系的结构可知, 它们生成 Lie 代数 $A_2 \sim su(3)$. 所以

各向同性谐振子的简并群不是 $SO(3)$ 而是 $SU(3)$ 。 $SO(3)$ 是 $SU(3)$ 的一个子群。实际上,角动量算符 \mathbf{L} 为

$$\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p} = i\mathbf{a} \times \mathbf{a}^\dagger \quad (22.9-57)$$

\mathbf{L} 的三个分量为

$$\begin{aligned} L_x &= -i(T_{23} - T_{32}) \\ L_y &= -i(T_{31} - T_{13}) \\ L_z &= -i(T_{12} - T_{21}) \end{aligned} \quad (22.9-58)$$

它们在对易子积运算下是封闭的,张成子代数 $so(3)$ 。容易验证, \mathbf{L} 的三个分量与 Hamilton 算符对易。选取 \mathbf{L}_z 为 $SO(2)$ 群的生成元,对谐振子就有下列对称性群链

$$U(3) \supset SU(3) \supset SO(3) \supset SO(2) \quad (22.9-59)$$

于是可以采用函数系 $|Nlm\rangle$ 来描述谐振子的态。 $SU(3)$ 和 $SO(3)$ 的不可约表示分别用它们的最高权矢量 $(\lambda\mu)$ 和 (l) 来标志。 $(\lambda\mu)$ 对应于分割 $(\lambda + \mu, \mu)$ [参看 (22.7-29) 式]。对于给定的 N , 本征函数应属于 $SU(3)$ 的不可约表示 $(N0)$, 因为所有 \mathbf{a}_i^\dagger 可以相互对易, ψ_N 应属于全对称表示。根据 $SU(3) \rightarrow SO(3)$ 的分支律, 我们知道对于给定的 N 值, 当 N 为奇数时, l 的取值为 $l = 1, 3, 5, \dots$, 当 N 为偶数时, $l = 0, 2, 4, \dots$, 当然, 对于给定的 l , $m = -l, -l+1, \dots, l-1, l$ 。

§ 22.10 谱产生代数和动力学群

1. 谱产生代数

我们在利用体系的对称性群来处理物理问题时, 强调了与体系的对称操作相联系的算符和 Hamilton 算符的可对易性, 把体系的能级和本征函数与其所属不可约表示联系起来。通过这种联系, 我们可以根据体系的对称性质确定它的能级简并度、光谱跃迁选律等物理性质。但是, 由于体系的对称操作与其 Hamilton 量的对易性质, 我们不能通过体系的对称性群求得它的能量本征值谱。不过, 上面三维各向同性谐振子的例子表明, 如果我们不局限于考虑体系的对称性群, 用 Lie 代数方法是有可能直接得到体

系的能量本征值谱的。实际上,选择适当的微分算符作生成元,可以得到某种 Lie 代数的一个实现,例如(22.8-8)式给出三维 Lie 代数的一个实现。如果一个决定体系本征值谱的微分方程可以用这种生成元表达出来,就可以由 Lie 代数的本征值谱求得体系的本征值谱而不用去解微分方程。这种 Lie 代数称为该体系的谱产生代数。下面举例说明。

考察形如(22.10-1)式的二阶常微分方程

$$\frac{d^2 Y}{dx^2} + \left(\frac{a}{x^2} + bx^2 + c \right) Y = 0 \quad (22.10-1)$$

物理学上的不少本征值方程属于这个类型。容易验证,若定义算符 Γ_1, Γ_2 和 Γ_3 为

$$\begin{aligned} \Gamma_1 &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{a}{x^2} + \frac{x^2}{16} \\ \Gamma_2 &= -\frac{i}{2} \left(x \frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{2} \right) \\ \Gamma_3 &= \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{a}{x^2} - \frac{x^2}{16} \end{aligned} \quad (22.10-2)$$

则 $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ 之间的对易关系为

$$\begin{aligned} [\Gamma_1, \Gamma_2] &= -i\Gamma_3, \quad [\Gamma_2, \Gamma_3] = i\Gamma_1, \\ [\Gamma_3, \Gamma_1] &= i\Gamma_2 \end{aligned}$$

这是 $su(1, 1)$ 代数的对易关系,所以由(22.10-2)式定义的微分算符给出 $su(1, 1)$ 代数的一个实现。它的 Casimir 算符是

$$\Gamma^2 = \Gamma_3^2 - \Gamma_1^2 - \Gamma_2^2 = -\frac{a}{4} - \frac{3}{16} \quad (22.10-3)$$

利用(22.10-2)式定义的 $su(1, 1)$ 代数的生成元,方程(22.10-1)可表达为

$$\begin{aligned} & \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{a}{x^2} + bx^2 + c \right) Y \\ &= \left[\left(\frac{1}{2} + 8b \right) \Gamma_1 + \left(\frac{1}{2} - 8b \right) \Gamma_3 + c \right] Y \\ &= 0 \end{aligned} \quad (22.10-4)$$

为了简化方程(22.10-4),作替换

$$\begin{aligned} F_1 &\rightarrow e^{-i\theta F_3} F_1 e^{i\theta F_3} = F_1 \cos h\theta + F_3 \sin h\theta \\ F_3 &\rightarrow e^{-i\theta F_3} F_3 e^{i\theta F_3} = F_3 \sin h\theta + F_1 \cos h\theta \end{aligned} \quad (22.10-5)$$

它就变成

$$\begin{aligned} &\left\{ \left[\left(\frac{1}{2} + 8b \right) \cosh \theta + \left(\frac{1}{2} - 8b \right) \sinh \theta \right] F_1 \right. \\ &\quad \left. + \left[\left(\frac{1}{2} + 8b \right) \sinh \theta + \left(\frac{1}{2} - 8b \right) \cosh \theta \right] F_3 + c \right\} \bar{Y} \\ &= 0 \end{aligned} \quad (22.10-6)$$

式中 $\bar{Y} = e^{-i\theta F_3} Y$.

非紧 Lie 代数中,生成紧子 Lie 群的生成元具有离散的实本征值谱,生成非紧子 Lie 群的生成元具有连续的实本征值谱. 在(22.10-2)式给出的 $su(1, 1)$ 代数的实现中, F_1, F_3 是非紧子 Lie 群的生成元而 F_2 是紧子 Lie 群的生成元. 为求得 F_1 的本征值谱,令

$$\tanh \theta = - \left(\frac{1}{2} - 8b \right) / \left(\frac{1}{2} + 8b \right) \quad (22.10-7)$$

则(22.10-6)式变为

$$F_1 \bar{Y} = - \frac{c}{4\sqrt{-b}} \bar{Y} \quad (22.10-8)$$

F_1 的实本征值 $\lambda = - \frac{c}{4\sqrt{-b}}$ 是可以连续变化的, 本征矢量 \bar{Y}

构成连续表示的基, 如果 $\tanh \theta$ 存在, 就说明(22.10-1)式代表的体系具有连续谱. 通常在讨论稳定态时, 体系只有分立的能级, 此时体系的本征值方程(22.10-1)将只有离散的本征值谱, 由(22.10-7)式定义的 $\tanh \theta$ 将不可能存在.

为得到 F_3 的本征值谱, 令

$$\tanh \theta = - \left(\frac{1}{2} + 8b \right) / \left(\frac{1}{2} - 8b \right) \quad (22.10-9)$$

(22.10-6)式变为

$$\Gamma_3 \bar{Y} = \frac{c}{4\sqrt{-b}} \bar{Y} \quad (22.10-10)$$

紧子群的生成元 Γ_3 的本征值谱是离散的, \bar{Y} 构成离散表示的基. 根据 § 22.8 的讨论可知, 它们应当荷载 $su(1, 1)$ 代数的无限维离散酉表示 $D^+(\phi)$ 或 $D^-(\phi)$. 考虑 $D^+(\phi)$ 表示的情况. 此时, 在 (22.8-16) 和 (22.8-17) 式中, ϕ 为负实数, 我们有

$$\Gamma_3 \bar{Y}_{\phi l}^\dagger = (-\phi + l) \bar{Y}_{\phi l} = -\frac{c}{4\sqrt{-b}} \bar{Y}_{\phi l} \quad (22.10-11)$$

$$\Gamma_4 \bar{Y}_{\phi l}^\dagger = \phi(\phi + 1) \bar{Y}_{\phi l} = \left(-\frac{a}{4} - \frac{3}{16}\right) \bar{Y}_{\phi l} \quad (22.10-12)$$

由(22.10-12)式可得

$$\phi = -\frac{1}{2} \left(1 + \sqrt{\frac{1}{4} - a}\right) \quad \left(\sqrt{\frac{1}{4} - a} \geq 0\right) \quad (22.10-13)$$

代入(22.10-11)式, 得

$$4l + 2 + \sqrt{1 - 4a} = \frac{c}{\sqrt{-b}} \quad (l = 0, 1, 2, \dots) \quad (22.10-14)$$

从 (22.10-14) 式能得出了方程 (22.10-1) 中有关物理量的本征值谱, 因此 $su(1, 1) \sim so(2, 1)$ 是该方程的谱产生代数.

例 1 类氢离子的径向 Schrödinger 方程为 [参看 (4.1-41) 式]

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} + 2 \left(E + \frac{Z}{r} \right) - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R(r) = 0 \quad (22.10-15)$$

若令 $r = x^2$, $R(r) = x^{-\frac{3}{2}} \bar{R}(x)$, 则 (22.10-15) 式变为

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} - \frac{4l(l+1) + \frac{3}{4}}{x^2} + 8Ex^2 + 8Z \right) \bar{R}(x) = 0 \quad (22.10-16)$$

(22.10-16) 式具有(22.10-1)的形式。于是,根据(22.10-14)式,得

$$4l + 2 + \left\{ 1 + 4 \left[4l(l+1) + \frac{3}{4} \right] \right\}^{\frac{1}{2}} = 8Z/\sqrt{-8E} \quad (22.10-17)$$

化简之,得 $(l + l + 1) = Z/\sqrt{-2E}$, 故

$$E = -\frac{1}{2} \left(\frac{Z}{n} \right)^2 \quad (22.10-18)$$

式中 $n = l + l + 1$ ($l = 0, 1, 2, \dots$)。这是熟知的类氢离子的能量本征值谱公式。这样,我们利用 $su(1, 1)$ 代数就得出了能谱公式,并不用去解微分方程(22.10-15)。如果类氢离子置于 $-\frac{\epsilon}{r^2}$ 的势场中,则(22.10-15)式中的 $l(l+1)$ 应以 $l(l+1) + \epsilon$ 代替,解(22.10-18)式就变成:

$$E = -\frac{Z^2}{2 \left[l + \frac{1}{2} + \sqrt{\left(l + \frac{1}{2} \right)^2 + 2\epsilon} \right]^2} \quad (22.10-19)$$

例2 三维各向同性谐振子。采用 § 22.9-3 中的单位,与径向有关的微分方程是

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} - r^2 + 2E \right) R(r) = 0 \quad (22.10-20)$$

与方程(22.10-1)式比较,得出

$$a = -l(l+1), \quad b = -1, \quad c = 2E$$

故由(22.10-14)式即得

$$E = 2l + l + \frac{3}{2} \quad (l = 0, 1, 2, \dots) \quad (22.10-21)$$

令 $n = 2l + l$, 就得到熟知的结果

$$E_n = \left(n + \frac{3}{2} \right) \quad (n = 0, 1, 2, \dots) \quad (22.10-22)$$

如果在 Hamilton 量中加上 $-\epsilon/r^2$ 微扰项,则(22.10-20)式中的 $l(l+1)$ 应以 $l(l+1) + \epsilon$ 代替,解(22.10-21)式,应是

$$E = 2l + 1 + \sqrt{\left(l + \frac{1}{2}\right)^2 + s} \quad (22.10-23)$$

注意,若在(22.10-7)式中取 $b = -1$, 则 $\tanh \theta$ 将不存在, 所以这个体系不存在连续本征值谱.

例3 Morse 势振子. 径向 Schrödinger 方程为

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} - 2De^{-2r} + 4De^{-r} + 2E\right)R(r) = 0 \quad (22.10-24)$$

若作变换 $r = \ln x^2$, $R(r) = x^{-\frac{1}{2}}\bar{R}(x)$, 则 (22.10-24) 式变成

$$\left(\frac{d}{dx^2} + \frac{32E + r^2}{4r^2x^2} - \frac{8D}{r^2}x^2 + \frac{16D}{r^2}\right)\bar{R}(x) = 0 \quad (22.10-25)$$

与(22.10-1)式比较, 并利用(22.10-14)式的结果, 即得

$$E = -\frac{r^2}{2}\left(\frac{\sqrt{2D}}{r} - \left(l + \frac{1}{2}\right)\right)^2$$

$$(l = 0, 1, 2, \dots, l_{\max}) \quad (22.10-26)$$

由 $\frac{1}{4} - a \geq 0$ 的条件可知

$$l_{\max} + \frac{1}{2} < \frac{\sqrt{2D}}{r} \quad (22.10-27)$$

所以存在的态的数目是有限的. 方程(22.10-24)式只对束缚的 S 态成立. 为了考虑其它状态, 我们必须增加 $l(l+1)/r^2$ 一项. 但这样一来我们就无法把它用 $su(1, 1)$ 代数的生成元表达出来, 也就不能方便地得出能量本征值谱了.

以上例子表明, 只要能把微分方程用 Lie 代数的生成元表达出来, 就可以直接得到它的本征值谱而不用去解方程.乍一看来, 这似乎有些奇怪, 不过仔细想来并非如此. M. S. Lie 正是在研究微分方程的求解过程中创造出 Lie 代数来的. 实际上, 我们已经熟悉通过算符的对易关系求谐振子的能量本征值谱的方法. 用 Lie 代数方法产生微分方程的本征值谱是那种处理问题的方法的推广. 这种解决本征值问题的方法无疑是很吸引人的, 但目前它的应用范围还是很窄, 主要的困难是不容易用适当的 Lie 代数生

成元把微分方程表达出来。在例 2 中已经指出无法用这种方法处理非 S 束缚态的 Morse 势振子方程。在例 1 中,若有外加电场或磁场存在,例如,研究 Stark 效应或 Zeeman 效应,也就不行了。不过,这种方法无疑是值得进一步研究的。

2. 动力学群

体系的对称性群的特征是,体系的一个能级与群的一个不可约表示对应。群的算符可以使属于同一能级的各本征函数互相转换,但是没有算符能使属于不同能级的本征函数联系起来。我们在研究体系的变化过程(例如光学跃迁)时总是需要把属于不同能级的本征函数联系起来的。人们发现,对于给定的体系,可以找到一些比保持 Hamilton 量不变的群更大的群,称为非不变性群或动力学群。这类群以体系的对称性群为其子群,所以由对称性群得到的结论自然也能由它得到,但是它包含有更多的元素,与这些元素相联系的算符可以使属于不同能级的本征函数相互变换,因而能谱和跃迁几率等动力学量可以通过群的算符表达出来,这样就可以对物理体系的动力学性质给出一个完整的描述。因此,对动力学群的研究引起很多人的兴趣。下面举几个动力学群的例子。当然,一个体系的动力学群不是唯一的。

例 1 一维线性谐振子的动力学群 $SO(2, 1)$ 。采用 § 22.9-3 中规定的单位和符号,一维谐振子的 Hamilton 算符为

$$H = \frac{1}{2} \left(x^2 - \frac{d^2}{dx^2} \right) = a^\dagger a + \frac{1}{2} \quad (22.10-28)$$

其本征值(能量)为 $n + \frac{1}{2}$ ($n = 0, 1, 2, \dots$)。这是熟知的结果。现在定义三个 Hermite 算符

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{1}{4} (a^2 + a^{\dagger 2}) \\ K_2 &= \frac{1}{4} i(a^2 - a^{\dagger 2}) \\ K_3 &= H/2 \end{aligned} \quad (22.10-29)$$

可求得其对易关系为

$$\begin{aligned} [K_1, K_2] &= iK_3 \\ [K_1, K_3] &= iK_2 \\ [K_2, K_3] &= -iK_1 \end{aligned} \quad (22.10-30)$$

若定义

$$K_{\pm} = (K_1 \pm iK_2)/\sqrt{2} \quad (22.10-31)$$

则有

$$\begin{aligned} [K_3, K_{\pm}] &= \pm K_{\pm} \\ [K_+, K_-] &= -K_3 \end{aligned} \quad (22.10-32)$$

与(22.8-1)式比较可知, K_3, K_{\pm} 生成非紧 Lie 代数 $so(2,1) \sim su(1,1)$, 和它们对应的群 $SO(2,1)$ 或 $SU(1,1)$ 自然是比谐振子的对称性群更大的群. 群的算符 K_{\pm} 把不同能量的本征态联系起来; 因为, 对于体系的本征态 ϕ_n , 则

$$H\phi_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\phi_n \quad (22.10-33)$$

$$\begin{aligned} H(K_{\pm}\phi_n) &= 2K_3(K_{\pm}\phi_n) = 2K_{\pm}(K_3 \pm 1)\phi_n \\ &= 2\left[\frac{1}{2}\left(n + \frac{1}{2}\right) \pm 1\right](K_{\pm}\phi_n) \\ &= \left(n + \frac{1}{2} \pm 2\right)(K_{\pm}\phi_n) \end{aligned} \quad (22.10-34)$$

这表明 K_{\pm} 将本征能量相差两个单位的态联系起来, 所以 $SO(2,1)$ 或 $SU(1,1)$ 可以取作一维谐振子的动力学群, 当然, 这不是很严格的取法.

根据 § 22.8 的讨论, 我们知道 $SO(2,1)$ 没有有限维的不可约酉表示. 现在我们考察一下它的有下界的不可约酉表示 $D^+(\phi)$. 设最小 n 值(下确界)为 n_0 , 这意味着

$$K_-\phi_{n_0} = 0 \quad (22.10-35)$$

Casimir 算符 C 为

$$\begin{aligned} C &= K_+K_- + K_-K_+ - K_3^2 \\ &= 2K_+K_- - K_3(K_3 - 1) \end{aligned} \quad (22.10-36)$$

作用在 ϕ_{n_0} 上, 得出

$$C = \frac{1}{16} (1 + 2n_0)(3 - 2n_0) \quad (22.10-37)$$

因为 $\mathbf{K}_1, \mathbf{K}_2, \mathbf{K}_3$ 是 Hermite 算符, 而我们考虑的是酉表示, \mathbf{K}_3 的本征值 $\frac{1}{2} \left(n + \frac{1}{2} \right)$ 必为实数, n 也一定是实数. \mathbf{K}_+ 把 n 值提高两个单位, 所以

$$\phi_{n+2} = A_n \mathbf{K}_+ \phi_n \quad (22.10-38)$$

式中 A_n 为 ϕ_{n+2} 的归一化常数. 由 $\langle \phi_{n+2} | \phi_{n+2} \rangle = 1$ 得

$$\begin{aligned} |A_n|^{-2} &= \langle \mathbf{K}_+ \phi_n | \mathbf{K}_- \phi_n \rangle = \langle \phi_n | \mathbf{K}_- \mathbf{K}_+ \phi_n \rangle \\ &= \left\langle \phi_n \left| \frac{1}{2} [\mathbf{C} + \mathbf{K}_3(\mathbf{K}_3 + 1)] \phi_n \right. \right\rangle \\ &= \frac{1}{32} [(1 + 2n_0)(3 - 2n_0) + (1 + 2n)(5 + 2n)] \\ &= \frac{1}{8} [(n + n_0 + 1)(n - n_0 + 2)] > 0 \quad (22.10-39) \end{aligned}$$

由此得出 $n_0 \geq -\frac{1}{2}$. $n_0 = -\frac{1}{2}$ 给出单位表示, 每个大于 $-\frac{1}{2}$

的 n_0 值给出一个无限维的不可约酉表示. 另一方面, 根据 (22.10-36) 式和 $\mathbf{K}_3, \mathbf{K}_\pm$ 的定义及对易关系可以证明, 对于一维谐振子,

Casimir 算符为常数, $C = \frac{3}{16}$. 由此求得 $n_0 = 0, 1$. 所以一维

谐振子的全部本征函数分属 $su(1, 1)$ 的两个不可约酉表示 $D^{(0)}$ (其中 $n = 0, 2, 4, \dots$) 和 $D^{(1)}$ (其中 $n = 1, 3, 5, \dots$).

容易看出, $x^2 = \mathbf{H} + 2\mathbf{K}_1$. 我们知道 x^2 是四极矩电磁跃迁中涉及的算符, 所以这类电磁跃迁的几率就可以用 \mathbf{H} 和 \mathbf{K}_1 算符的矩阵元表达出来, 而 \mathbf{H} 和 \mathbf{K}_1 算符的矩阵元用群论方法就可以确定. 因此体系的动力学群给出它的能谱和跃迁几率的全部信息.

$su(1, 1)$ 代数还有两个连续系列和一个有上确界的离散系列不可约酉表示. 由于这些表示中要 \mathbf{K}_3 的本征值扩展到 $-\infty$, 即含有无限负能量的态, 因此是没有物理意义的.

例2 三维各向同性谐振子的动力学群。根据 § 22.9-3 的讨论,我们知道三维各向同性谐振子的简并群是 $SU(3)$,它包含保持 Hamilton 量不变的 $SO(3)$ 群为其子群。可以把 $su(3)$ 的八个生成元中生成 $so(3)$ 的三个取为

$$\begin{aligned} L_0 &= a_{-1}^\dagger a_{+1} - a_{+1}^\dagger a_{-1} \\ L_{\pm 1} &= \mp (a_{\pm 1}^\dagger a_0 - a_0^\dagger a_{\pm 1}) \end{aligned} \quad (22.10-40)$$

其余五个取为二阶球张量的形式

$$\begin{aligned} Q_0 &= -\frac{1}{\sqrt{3}} (2a_0^\dagger a_0 + a_{-1}^\dagger a_{+1} + a_{+1}^\dagger a_{-1}) \\ Q_{\pm 1} &= -(a_{\pm 1}^\dagger a_0 + a_0^\dagger a_{\pm 1}) \\ Q_{\pm 2} &= -\sqrt{2} a_{\pm 1}^\dagger a_{\pm 1} \end{aligned} \quad (22.10-41)$$

式中

$$\begin{aligned} a_{\pm 1} &= \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (a_1 \pm i a_2), \quad a_0 = a_3 \\ a_{\pm 1}^\dagger &= \mp \frac{1}{\sqrt{2}} (a_1^\dagger \pm i a_2^\dagger), \quad a_0^\dagger = a_3^\dagger \end{aligned} \quad (22.10-42)$$

a_i 和 $a_i^\dagger (i=1, 2, 3)$ 的定义见(22.9-49)式。直接的计算可以证明以下对易关系

$$\begin{aligned} [L_q, L_{q'}] &= \sqrt{2} \langle 1q1q' | 1q+q' \rangle L_{q+q'} \quad (q, q' = 0, \pm 1) \\ [L_q, Q_{p'}] &= \sqrt{6} \langle 1q2p' | 2q+p' \rangle Q_{q+p'} \quad (p, p' = 0, \pm 1 \pm 2) \\ [Q_p, Q_{p'}] &= \sqrt{10} \langle 2p2p' | 1p+p' \rangle L_{p+p'} \end{aligned} \quad (22.10-43)$$

因此算符集 L 和 Q 提供了在 $SU(3)$ 的表示的整个权空间中移动的阶梯算符的完全集合。对于谐振子的状态函数 $|nlm\rangle$, 算符 $L_{\pm 1}$ 使 m 升高或降低 1, 产生在子群 $SO(3)$ 的表示的整个权空间中的移动,但不能实现 $SO(3)$ 的不同表示之间的移动。算符 Q 能使 l 一次升高或降低 2, 因此它可以联系包含在 $SU(3)$ 的任意给定表示中的 $SO(3)$ 的不同表示。然而 Q 不能实现 $SU(3)$ 的不同表示之间的移动。

为了联系 $SU(3)$ 的不同不可约表示,我们必须找出包含

$SU(3)$ 的更大的群。考虑下列二十一个算符的集合:

$$\begin{aligned} T_{ij} &= \frac{1}{2} [a_i^\dagger a_j + a_j a_i^\dagger] \\ R_{ij} &= \frac{1}{2} [a_i^\dagger a_j^\dagger + a_j a_i] \quad (i, j = 1, 2, 3) \\ P_{ij} &= \frac{1}{2} [a_i a_j + a_j a_i] \end{aligned} \quad (22.10-44)$$

容易验证, 它们的对易关系是

$$\begin{aligned} [T_{ij}, T_{kl}] &= T_{il} \delta_{jk} - T_{kj} \delta_{il} \\ [T_{ij}, R_{kl}] &= R_{il} \delta_{jk} + R_{ik} \delta_{jl} \\ [T_{ij}, P_{kl}] &= -P_{il} \delta_{jk} - P_{kj} \delta_{il} \\ [R_{ij}, P_{kl}] &= -T_{jk} \delta_{il} - T_{ik} \delta_{jl} - T_{il} \delta_{jk} - T_{il} \delta_{ik} \end{aligned} \quad (22.10-45)$$

因此在对易子积运算下这二十一个算符是封闭的。根据根系的结构知道它们张成非紧 Lie 代数 $sp(6, R)$ 。根据 § 22.9-3 中的讨论, 我们知道 $\{T_{ij}\}$ 中的九个算符生成 $U(3) = U(1) \otimes SU(3)$, 所以 $SP(6, R)$ 包含 $SU(3)$ 为其子群。通过具体计算可以知道, $\{R_{ij}\}$ 和 $\{P_{ij}\}$ 中的算符具有使 n 增减两个单位, 使 l 增减零或两个单位的作用。这样, 谐振子的态负荷 $SP(6, R)$ 的两个有下界的无限维酉表示, 其中一个包含 n 为偶数的所有态, 另一个包含 n 为奇数的所有态。容易证明, $SP(6, R)$ 包含 $SO(2, 1) \otimes SO(3)$ 为其子群, 所以三维各向同性谐振子的本征函数可以分解为径向函数与角函数的乘积, 其中径向函数就是 $SO(2, 1)$ 的表示的基而球函数是 $SO(3)$ 的表示的基。

$SP(6, R)$ 还不能作为三维各向同性谐振子的动力学群, 因为其中没有算符能把谐振子的 n 为奇数和 n 为偶数的态联系起来, 这是由于其中没有包含把 n 改变一个单位的算符。容易看出, a^\dagger 和 a 具有把 n 改变一个单位的作用。六个算符 a^\dagger 和 a 加上单位元素 E 的集合构成一个可解 Lie 代数[参看(22.9-50)式], 它对应的群称为量子力学群或 Heisenberg 群, 记作 $N(3)$ 。 $N(3)$ 不包括 $SU(3)$ 和 $SO(3)$ 为其子群, 自然不能作为谐振子的动力学群。

但它和 $SP(6, R)$ 结合在一起能构成一个半直积群 $N(3) \otimes SP(6, R)$, 因为 $N(3)$ 和 $SP(6, R)$ 的生成元之间的对易关系为

$$\begin{aligned} [T_{ij}, a_k] &= -a_i \delta_{jk} \\ [T_{ij}, a_k^\dagger] &= a_i \delta_{jk} \\ [R_{ij}, a_k] &= -a_i^\dagger \delta_{jk} - a_j^\dagger \delta_{ik} \\ [R_{ij}, a_k^\dagger] &= 0 \\ [P_{ij}, a_k] &= 0 \\ [P_{ij}, a_k^\dagger] &= a_i \delta_{jk} + a_j \delta_{ik} \end{aligned} \quad (22.10-46)$$

我们可以把半直积群 $N(3) \otimes SP(6, R)$ 作为各向同性谐振子的动力学群。这个群的子群中有各向同性谐振子的简并群 $SU(3)$, Hamilton 量不变群 $SO(3)$, 本征值谱生成群 $SO(2, 1)$ 和包含有 a^\dagger 和 a 在内的跃迁群。因此它不但给出体系的能谱和能级简并的信息, 还给出决定不同态之间跃迁几率的信息; 有关的矩阵元都可以用群的算符表示出来, 不仅可以得到电磁跃迁的关于角量子数的选择定则, 还可以得到关于主量子数的选择定则。

例3 氢原子的动力学群。前面的讨论已经表明氢原子的能量谱生成群是 $SO(2, 1)$, 简并群是 $SO(4)$ 。 $SO(4)$ 群中的 \mathbf{L} 和 \mathbf{A} 算符包含一组完整的阶梯算符。算符 \mathbf{L}_\pm 能联系 $SO(3)$ 的一个不可约表示 (j) 的所有基函数 $|jm\rangle$, 这是已经熟知的。通过直接的计算也不难证明, \mathbf{A} 的分量不但能使 m 值, 还能使 l 值改变 0 或 ± 1 。因此 \mathbf{L} 和 \mathbf{A} 合在一起能把 $SO(4)$ 的一个不可约表示中的所有态联系起来, 但不能联系 $SO(4)$ 的不同表示。显然, 氢原子的动力学群应该同时包含 $SO(2, 1)$ 和 $SO(4)$ 作为它的子群。

在 (22.8-11) 式中我们已经用 Bose 产生算符与湮灭算符把 $SU(2)$ 的基矢表示出来。利用 Pauli 自旋矩阵

$$\sigma_1 = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$$

可以把 $SU(2)$ 的三个无穷小群生成元简洁地表示为

$$\mathbf{J}_k = \frac{1}{2} \mathbf{a}^\dagger \sigma_k \mathbf{a} \quad (k = 1, 2, 3) \quad (22.10-47)$$

式中 $\mathbf{a} = \begin{bmatrix} \mathbf{a}_1 \\ \mathbf{a}_2 \end{bmatrix}$, $\mathbf{a}^\dagger = [\mathbf{a}_1^\dagger, \mathbf{a}_2^\dagger]$. 注意到 (22.8-20) 式中 $SU(2)$ 的基函数的形式, 若把 \mathbf{a}_1^\dagger 和 \mathbf{a}_2^\dagger 的作用分别定义为使 ξ_1 和 ξ_2 的指数增加 1, 则 $SU(2)$ 的任意基函数 $|jm\rangle$ 可表达为

$$|jm\rangle = \frac{(\mathbf{a}_1^\dagger)^{j+m}(\mathbf{a}_2^\dagger)^{j-m}}{[(j+m)!(j-m)!]^{\frac{1}{2}}} |0\rangle \quad (22.10-48)$$

$|0\rangle$ 表示 ξ_1 和 ξ_2 的幂次皆为零的“真空态”. 因为 $SO(4)$ 局部同构于 $SU(2) \otimes SU(2)$, 若定义

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_i &= \frac{1}{2} \mathbf{a}^\dagger \sigma_i \mathbf{a} \\ \mathbf{K}_k &= \frac{1}{2} \mathbf{b}^\dagger \sigma_k \mathbf{b} \end{aligned} \quad (22.10-49)$$

这里

$$\begin{aligned} [\mathbf{a}_j, \mathbf{a}_{j'}^\dagger] &= \delta_{jj'} \\ [\mathbf{b}_k, \mathbf{b}_{k'}^\dagger] &= \delta_{kk'} \end{aligned} \quad (22.10-50)$$

而且 \mathbf{a}^\dagger 和 \mathbf{a} 的分量与 \mathbf{b}^\dagger 和 \mathbf{b} 的分量都可互易, 我们就得到 $SO(4)$ 的一个实现, 而 $SO(4)$ 的表示的基函数可表达为

$$|jm, j'm'\rangle = \frac{(\mathbf{a}_1^\dagger)^{j+m}(\mathbf{a}_2^\dagger)^{j-m}(\mathbf{b}_1^\dagger)^{j'+m'}(\mathbf{b}_2^\dagger)^{j'-m'}}{[(j+m)!(j-m)!(j'+m')!(j'-m')!]^{1/2}} \quad (22.10-51)$$

阶梯算符则是

$$\begin{aligned} \mathbf{J}_+ &= \mathbf{a}_1^\dagger \mathbf{a}_1, & \mathbf{K}_+ &= \mathbf{b}_1^\dagger \mathbf{b}_1 \\ \mathbf{J}_- &= \mathbf{a}_2^\dagger \mathbf{a}_2, & \mathbf{K}_- &= \mathbf{b}_2^\dagger \mathbf{b}_2 \end{aligned} \quad (22.10-52)$$

§ 22.9-2 中的算符 \mathbf{L} 和 \mathbf{A} 可表达为

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_i &= \mathbf{J}_i + \mathbf{K}_i = \frac{1}{2} (\mathbf{a}^\dagger \sigma_i \mathbf{a} + \mathbf{b}^\dagger \sigma_i \mathbf{b}) \\ \mathbf{A}_i &= \mathbf{J}_i - \mathbf{K}_i = \frac{1}{2} (\mathbf{a}^\dagger \sigma_i \mathbf{a} - \mathbf{b}^\dagger \sigma_i \mathbf{b}) \end{aligned} \quad (22.10-53)$$

为了扩充 $SO(4)$ 群为氢原子的动力学群, 引入 $\mathbf{F}_0, \mathbf{T}, \mathbf{S}, \mathbf{M}_i, \mathbf{F}_i$ ($i = 1, 2, 3$) 等九个算符

$$\begin{aligned}
\mathbf{F}_0 &= \frac{1}{2} (\mathbf{a}^\dagger \mathbf{a} + \mathbf{b}^\dagger \mathbf{b} + 2) \\
\mathbf{T} &= \frac{1}{2} (\mathbf{a}^\dagger \sigma_1 \mathbf{b}^\dagger - \mathbf{a} \sigma_1 \mathbf{b}) \\
\mathbf{S} &= \frac{i}{2} (\mathbf{a}^\dagger \sigma_2 \mathbf{b}^\dagger + \mathbf{a} \sigma_2 \mathbf{b}) \\
\mathbf{M}_i &= -\frac{1}{2} (\mathbf{a}^\dagger \sigma_i \mathbf{c} \mathbf{b}^\dagger - \mathbf{a} \mathbf{c} \sigma_i \mathbf{b}) \\
\mathbf{F}_i &= -\frac{i}{2} (\mathbf{a}^\dagger \sigma_i \mathbf{c} \mathbf{b}^\dagger + \mathbf{a} \mathbf{c} \sigma_i \mathbf{b})
\end{aligned} \tag{22.10-54}$$

式中 $\mathbf{c} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix}$. 根据基本的玻色子对易关系, 容易证明 $SO(4)$ 的六个算符和上面引入的九个算符的集合在对易子积运算下是封闭的, 而且根据结构常数可以认出它们张成 Lie 代数 $so(4, 2)$. 容易证明, 氢原子波函数 $|n l m\rangle$ 是 \mathbf{F}_0 的本征值为 n 的本征函数. 把 \mathbf{F}_0 作用在函数 $|j m, j' m'\rangle$ 上, 并注意 $a_i |0\rangle = 0, [a_i, a_j^\dagger] = n a_i^{(n-1)}$, 即可得

$$\mathbf{F}_0 |j m, j' m'\rangle = (j + j' + 1) |j m, j' m'\rangle \tag{22.10-55}$$

对于氢原子, $j = j', n = 2j + 1$, 故

$$\mathbf{F}_0 |n l m\rangle = \mathbf{F}_0 |j m, j m\rangle = n |n l m\rangle \tag{22.10-56}$$

定义算符

$$\begin{aligned}
\mathbf{N}_+ &= \mathbf{T} - i\mathbf{S} = \mathbf{a}^\dagger \sigma_2 \mathbf{b} = -i(\mathbf{a}_1^\dagger \mathbf{b}_2^\dagger - \mathbf{a}_2^\dagger \mathbf{b}_1^\dagger) \\
\mathbf{N}_- &= \mathbf{T} + i\mathbf{S} = i(\mathbf{a}_1 \mathbf{b}_2 - \mathbf{a}_2 \mathbf{b}_1)
\end{aligned} \tag{22.10-57}$$

容易验证

$$\begin{aligned}
[\mathbf{F}_0, \mathbf{N}_\pm] &= \pm \mathbf{N}_\pm \\
[\mathbf{N}_+, \mathbf{N}_-] &= -2\mathbf{F}_0
\end{aligned} \tag{22.10-58}$$

因此, \mathbf{F}_0 和 \mathbf{N}_\pm 张成氢原子的谱产生代数 $so(2, 1)$, \mathbf{N}_\pm 起使 n 改变 1 的阶梯算符的作用

$$\begin{aligned}
\mathbf{F}_0(\mathbf{N}_\pm |n l m\rangle) &= (\mathbf{N}_\pm \mathbf{F}_0 \pm \mathbf{N}_\pm) |n l m\rangle \\
&= (n \pm 1)(\mathbf{N}_\pm |n l m\rangle)
\end{aligned} \tag{22.10-59}$$

这样, 我们利用算符 $\mathbf{L}, \mathbf{A}, \mathbf{N}_+, \mathbf{N}_-$ 就可以从真空态出发逐步到达氢原子的任意态, 所以我们可以把 $SO(4, 2)$ 取作氢原子的动力学群. 氢原子的所有态函数负载 $SO(4, 2)$ 的一个不可约表示. $SO(4, 2)$ 的子群中有氢原子的简并群 $SO(4)$, Hamilton 量不变群 $SO(3)$ 和能谱生成群 $SO(2, 1)$ 及直积群 $SO(2, 1) \otimes SO(3)$ 等. 氢原子波函数中的径向函数是 $SO(2, 1)$ 的表示的基函数, 角度函数则是 $SO(3)$ 的表示的基函数. 此外, $SO(4, 2)$ 还包含许多子群, 例如子群 $SO(4, 1)$ (生成元为 $\mathbf{L}, \mathbf{A}, \mathbf{M}$ 和 \mathbf{T}), 氢原子的所有束缚态荷载它的一个不可约表示. 它包含产生量子数 n, l, m 的所有生成元, 所以又称为氢原子的量子数群.

上面我们是用玻色子组成的算符来实现 $SO(4, 2)$ 的. 用下面由坐标和角动量算符组合出来的算符也可以得到 $SO(4, 2)$ 群的一个实现, 即

$$\begin{aligned}
 \mathbf{L} &= \mathbf{r} \times \mathbf{p} \\
 \mathbf{A} &= \frac{1}{2} \mathbf{r} \mathbf{p}^2 - \mathbf{p}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}) - \frac{1}{2} \mathbf{r} \\
 \mathbf{M} &= \frac{1}{2} \mathbf{r} \mathbf{p}^2 - \mathbf{p}(\mathbf{r} \cdot \mathbf{p}) + \frac{1}{2} \mathbf{r} \\
 \mathbf{F} &= \mathbf{r} \mathbf{p} \\
 \mathbf{T} &= \mathbf{r} \cdot \mathbf{p} - i \\
 \mathbf{F}_0 &= \frac{1}{2} \mathbf{r}(\mathbf{p}^2 + 1) \\
 \mathbf{S} &= \frac{1}{2} \mathbf{r}(\mathbf{p}^2 - 1)
 \end{aligned} \tag{22.10-60}$$

可以把氢原子的各种矩阵元用 $SO(4, 2)$ 的生成元表达出来. 例如, 电偶极跃迁算符的矩阵元为 ($k = x, y, z$)

$$\begin{aligned}
 \langle n' l' m' | \mathbf{x}_k | n l m \rangle &= \frac{i}{\omega_{n' n}} \cdot \frac{1}{n n'} \langle n' l' m' | e^{-i \theta_{n' n} \mathbf{T}} \mathbf{F}_k | n l m \rangle \\
 &\quad + \langle n' l' m' | \mathbf{A}_k | n l m \rangle
 \end{aligned} \tag{22.10-61}$$

式中

$$\theta_{n'n} = \ln\left(\frac{n}{n'}\right)$$

$$\omega_{n'n} = \frac{-1}{2n^2} + \frac{1}{2n'^2} = \frac{n^2 - n'^2}{2n^2 n'^2} \quad (22.10-62)$$

Γ_k, \mathbf{A}_k 等的矩阵元可以用纯代数方法算出 (表达为 n, l, m 的函数)。

上面的例子表明动力学群可以同时给出体系的静态和动态的信息, 因此它无疑是研究物理体系的很理想的数学工具, 已有不少人在进行这方面的研究工作, 可惜至今这种工具还只能用于少数极简单的体系。

参 考 文 献

- [1] M. Hamermesh, "Group Theory and its Application to Physical Problems", Addison-Wesley, Massachusetts, 1962.
- [2] R. Gilmore, "Lie Groups, Lie Algebras and Some of Their Applications", Wiley, New York, 1974.
- [3] B. G. 怀邦著, 冯承天、金元望、张民生、荣德怀译,《典型群及其在物理学上的应用》, 科学出版社, 1982.
- [4] B. R. Judd, "Operator Techniques in Atomic Spectroscopy", McGraw-Hill, New York, 1963.
- [5] B. G. Wybourne, "Symmetry Principles in Atomic Spectroscopy", Wiley, New York, 1970.
- [6] C. D. H. 奇泽姆著, 汪汉卿、王银桂译,《量子化学中的群论方法》, 科学出版社, 1981.
- [7] J. P. 艾立阿特、P. G. 道伯尔著, 全道荣译,《物理学中的对称性》, 第一、二卷, 科学出版社, 1986.
- [8] B. R. Judd, "Group Theory in Atomic Spectroscopy" in "Group Theory and its Applications", Vol. 1, edd. by E. M. Loebl, pp. 183—220, Academic Press, New York, 1968.
- [9] 唐敖庆等,《配位场理论方法》, 第六章, 科学出版社, 1979.
- [10] A. O. Barut, "Dynamical Groups and Generalized Symmetries in Quantum Theory". University of Canterbury Publications, Christchurch, N. Z., 1972.
- [11] D. R. Herrick, *Advan. Chem. Phys.*, 52, 1(1983).

第二十三章 简单的量子散射理论

原子、分子和离子之间的散射过程或碰撞过程是化学家极感兴趣的，因为这是了解化学基元反应的基础。碰撞过程可分为三类：弹性碰撞、非弹性碰撞和反应碰撞。弹性碰撞时粒子内部运动的量子状态不变，只是在平动能之间进行了交换；非弹性碰撞时粒子的内部运动状态也发生了变化；而反应碰撞时连粒子本身的构成也发生了变化。

这章讨论最简单的量子散射理论，处理两个可识别粒子之间的碰撞问题。它们之间的相互作用势能为 $V(\mathbf{r})$ ，而势能 V 只取决于这两个粒子的相对位置。我们试用非相对论量子力学的方法来求解它们之间的碰撞截面。假定入射束流作用了相当长的时间，则整个散射过程达到了定态。先将质心运动分离掉，把问题初步得到简化，然后求定态的散射波函数的渐近形式，最后求出微分截面、总截面。

§ 23.1 二体问题中质心运动的分离

考虑 A 和 B 两个粒子组成的非相对论性的体系。粒子的质量分别为 m_A 和 m_B ，以某固定点 O 为原点（即取实验室坐标系）粒子

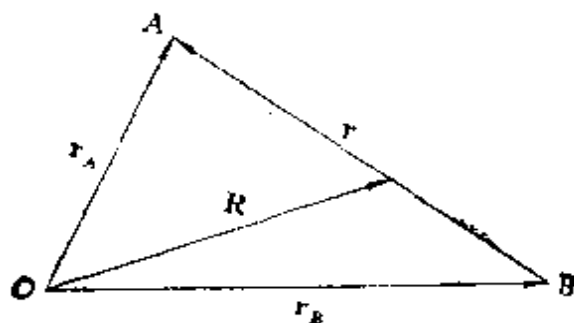


图 23.1-1 由 A 和 B 两个粒子组成的体系

A 和 B 的位置分别为 \mathbf{r}_A 和 \mathbf{r}_B , 动量为 \mathbf{p}_A 和 \mathbf{p}_B (图 23.1-1)。

假定这两个粒子是通过势能 $V(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B)$ 实现相互作用的, V 为实数, 且只取决于相对坐标 $\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B$ 。此体系经典的 Hamilton 量为

$$H = \mathbf{p}_A^2/(2m_A) + \mathbf{p}_B^2/(2m_B) + V(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B) \quad (23.1-1)$$

根据量子力学原理, 此体系在 t 时刻的状态可用波函数 $\Psi(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B, t)$ 表示, 它的时间演化服从含时 Schrödinger 方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B, t) = \hat{H}\Psi(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B, t) \quad (23.1-2)$$

根据 $\mathbf{p}_A \rightarrow -i\hbar\nabla_{\mathbf{r}_A}$ 和 $\mathbf{p}_B \rightarrow i\hbar\nabla_{\mathbf{r}_B}$ 的对应关系把 (23.1-1) 式变成量子力学中的 Hamilton 算符

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_{\mathbf{r}_A}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_B} \nabla_{\mathbf{r}_B}^2 + V(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B) \quad (23.1-3)$$

由于 \hat{H} 是不含时间的, 所以用分离变量法将 (23.1-2) 式的解 $\Psi(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B, t)$ 中与时间有关的因子分出来, 可以看出

$$\Psi(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B, t) = \phi_0(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B) e^{-iE_{\text{tot}}t/\hbar} \quad (23.1-4)$$

是方程的特解。这种特解代表体系的总能量 E_{tot} 为不同定值的态, 这些态叫做“定态”。将 (23.1-4) 式代入 (23.1-2) 式, 得到 Ψ 的不含时因子 $\phi_0(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B)$ 所服从的方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_{\mathbf{r}_A}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_B} \nabla_{\mathbf{r}_B}^2 + V(\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B) \right] \phi_0(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B) = E_{\text{tot}} \phi_0(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B) \quad (23.1-5)$$

这就是现在讨论的二粒子体系的不含时 Schrödinger 方程, 实际上就是 \hat{H} 的本征方程。

现在根据相互作用势能 V 只取决于差值 $\mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B$ 的事实, 定义相对位置

$$\mathbf{r} \equiv \mathbf{r}_A - \mathbf{r}_B \quad (23.1-6a)$$

和矢量

$$\mathbf{R} \equiv (m_A \mathbf{r}_A + m_B \mathbf{r}_B)/(m_A + m_B) \quad (23.1-6b)$$

矢量 \mathbf{R} 表示体系质心坐标系的原点在实验室坐标系中的位置。把

(23.1-5) 式中的变量 \mathbf{r}_A 和 \mathbf{r}_B 变换成新变量 \mathbf{r} 和 \mathbf{R} , 得到

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{r}) \right] \phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_{\text{tot}} \phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (23.1-7)$$

其中

$$M \equiv m_A + m_B \quad (23.1-8)$$

$$m \equiv m_A m_B / (m_A + m_B) \quad (23.1-9)$$

分别为体系的总质量和粒子 A 和 B 的折合质量。波函数 $\phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ 是将 $\phi_0(\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B)$ 经过变量变换后的函数形式。

另一个得到(23.1-7)式的方法, 是令“相对动量”

$$\mathbf{p} \equiv (m_B \mathbf{p}_A - m_A \mathbf{p}_B) / (m_A + m_B) \quad (23.1-10)$$

和“总动量”

$$\mathbf{P} \equiv \mathbf{p}_A + \mathbf{p}_B \quad (23.1-11)$$

动量 \mathbf{p} 和 \mathbf{P} 对应的共轭位置矢量分别是 \mathbf{r} 和 \mathbf{R} 。因为有关系式

$$\frac{\mathbf{p}_A^2}{2m_A} + \frac{\mathbf{p}_B^2}{2m_B} = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2m} \quad (23.1-12)$$

所以经典 Hamilton 量 H 为

$$H = \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{r}) \quad (23.1-13)$$

利用对应关系 $\mathbf{P} \rightarrow -i\hbar \nabla_{\mathbf{R}}$ 和 $\mathbf{p} \rightarrow -i\hbar \nabla_{\mathbf{r}}$ 得到量子力学的 Hamilton 算符

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + V(\mathbf{r}) \quad (23.1-14)$$

因为算符 \hat{H} 已经化为分别与 \mathbf{R} 和 \mathbf{r} 有关的两部分之和, 所以可用分离变量法处理 Schrödinger 方程[(23.1-7)式]。令

$$\phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{R})\phi(\mathbf{r}) \quad (23.1-15)$$

代入(23.1-7)式, 得到 $\Phi(\mathbf{R})$ 和 $\phi(\mathbf{r})$ 需要分别满足以下两个方程

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \Phi(\mathbf{R}) = E_{\text{cm}} \Phi(\mathbf{R}) \quad (23.1-16)$$

和

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}) \quad (23.1-17)$$

其中

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{cm}} + E \quad (23.1-18)$$

E_{cm} 表示体系质心平动能。(23.1-16) 式表示在体系质心位置 \mathbf{R} 上一个质量为 M 的自由粒子运动的 Schrödinger 方程, 而(23.1-17) 式表示一个质量为 m 的粒子在势能为 $V(\mathbf{r})$ 的场中运动时它的波函数 $\phi(\mathbf{r})$ 要服从的 Schrödinger 方程。原先由两个粒子组成的运动体系被分割成以上两个互相独立的运动。于是, 面对这两个粒子的碰撞问题, 如果我们改成在质心坐标系讨论它, 就可变成一个固定的势能场 $V(\mathbf{r})$ 对一个质量为 m 的粒子的散射问题, 而与体系质心的运动情况无关。对后者的讨论完全等效于对前者的讨论。

§ 23.2 粒子在势场中的散射

现在讨论一个质量为 m 的无自旋粒子在势场 $V(\mathbf{r})$ 中的散射。假定势场 $V(\mathbf{r})$ 只和粒子与原点的距离 $r \equiv |\mathbf{r}|$ 有关, 这称之为“中心势场”, 原点为“散射中心”。从经典力学的观点来看, 粒子受势场 $V(r)$ 的作用力

$$\mathbf{F} = -\nabla_r V(r) \quad (23.2-1)$$

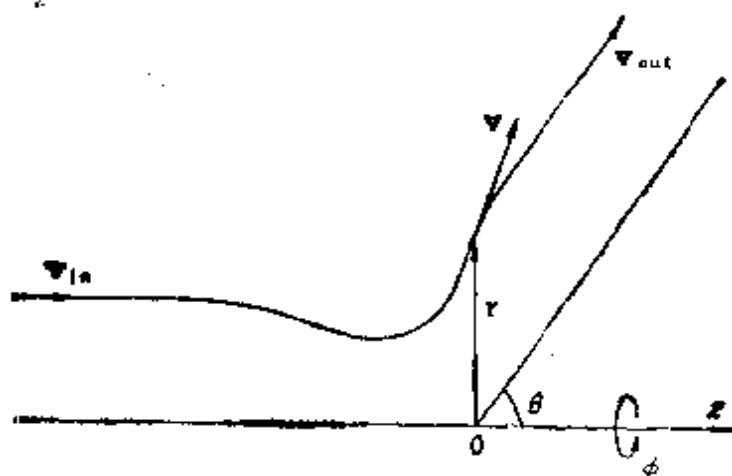


图 23.2-1 入射粒子在势场 $V(\mathbf{r})$ 中散射的经典示意图

当 r 很大时, 势能 $V(r)$ 对粒子的作用力 \mathbf{F} 很小, 可以忽略, 于是入射粒子保持匀速直线运动。令 \mathbf{v}_{in} 是粒子离散射中心非常远时入射的初始速度。当 r 足够小时, 作用力 \mathbf{F} 就不可忽视了, 于是粒子偏离原来的直线运动, 轨迹发生弯曲。这时就说粒子与势场开始“碰撞”。偏离程度愈来愈大, 粒子终于被推到远离散射中心的地方, 到达作用力 \mathbf{F} 又变得很小可以略去的时候, 粒子又重新进入在另一方向上的匀速直线运动 (见图 23.2-1)。令 \mathbf{v}_{out} 是粒子在散射过程中最后达到的出射速度。入射速度 \mathbf{v}_{in} 与出射速度 \mathbf{v}_{out} 之间的夹角 θ 称为“散射角”。用测量粒子的探测器测量粒子散射后的角分布。通常对于分子、原子和离子来说, 势能 $V(r)$ 的作用范围小于 10^{-9}m , 因此相对说来实验中探测器放的位置离散射中心无穷远。

1. 截面的定义

设 ρ_{in} 是射向散射中心的人射粒子束中单位体积内的粒子数, 因而每秒通过单位横截面的人射粒子数 (即入射通量) 为

$$\mathbf{j}_{in} = \rho_{in} \mathbf{v}_{in} \quad (23.2-2)$$

在单位时间间隔内散射到某方向 Ω 上立体角元 $d\Omega$ 中的粒子数 dn 正比于入射通量 $|\mathbf{j}_{in}|$ 和立体角元 $d\Omega$ (图 23.2-2), 而比例系数为 $\sigma(\Omega)$, 即

$$dn = \sigma(\Omega) |\mathbf{j}_{in}| d\Omega \quad (23.2-3)$$

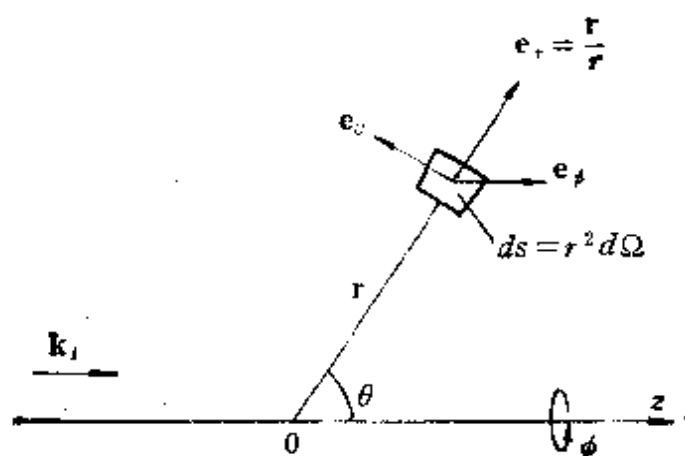


图 23.2-2

从量纲分析看

$$[\sigma(Q)] = \left[\frac{dn}{|j_{in}| dQ} \right] = \frac{T^{-1}}{(L^{-1} \cdot T^{-1}) \cdot 1} = L^2$$

$\sigma(Q)$ 具有面积的量纲。从 (23.2-3) 式又可求得单位时间内散射到整个空间内的粒子数 n 为

$$n = |j_{in}| \int \sigma(Q) dQ = \sigma |j_{in}| \quad (23.2-4)$$

其中 $\sigma \equiv \int \sigma(Q) dQ$, 称为“总有效截面”或“总截面”, 简称“截面”, 也具有面积的量纲。因此, (23.2-3) 式中的比例系数

$$\sigma(Q) = \frac{d\sigma}{dQ}$$

称为“微分有效截面”或“微分截面”。它是立体角 Q 的函数, 与方位 (θ, ϕ) 有关。当 $V(r)$ 是球对称时, 散射粒子的角分布必定具有旋转对称性, 这时 $\frac{d\sigma}{dQ}$ 才只与 θ 有关。

由图 23.2-2 可知面积元 ds 的法向单位矢量为 e_r , 所以单位时间内穿出这个面积元 ds 的粒子数为 ds 处粒子流的通量 j 与 ds 的标积, $j \cdot ds = j \cdot e_r ds$ 。令在无穷远处出射方向 Q 上的散射粒子通量为 j_{out} , 于是

$$dn = j_{out} \cdot ds = j_{out} \cdot e_r ds$$

由于 $dn = \left(\frac{d\sigma}{dQ} \right) |j_{in}| dQ = \left(\frac{d\sigma}{dQ} \right) |j_{in}| ds / r^2$, 所以

$$j_{out} \cdot e_r = |j_{in}| \left(\frac{d\sigma}{dQ} \right) / r^2 \quad (23.2-5)$$

上式把散射过程的微分截面与入射和出射粒子流的通量联系起来了。

2. 微分截面与波函数

设 ρ 是粒子的几率密度。于是在空间某区域 V 内粒子的几率为 $\int_V \rho d\mathbf{r}$, 它随时间的变化

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho d\mathbf{r} &= \frac{\partial}{\partial t} \int_V \Psi^* \Psi d\mathbf{r} \\ &= \int_V \left(\Psi^* \frac{\partial \Psi}{\partial t} + \Psi \frac{\partial \Psi^*}{\partial t} \right) d\mathbf{r}\end{aligned}$$

由于 Schrödinger 方程

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H}\Psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi$$

得到

$$\int_V \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right) d\mathbf{r} = -\frac{i\hbar}{2m} \int_V (\Psi \nabla^2 \Psi^* - \Psi^* \nabla^2 \Psi) d\mathbf{r} \quad (23.2-6)$$

用 Green 公式将上式体积分写成面积分

$$\int_V \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right) d\mathbf{r} = -\oint_S \frac{i\hbar}{2m} (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) \cdot d\mathbf{s} \quad (23.2-7)$$

显然,等式右方的被积函数是通过区域 V 的表面 S 的面积元 $d\mathbf{s}$ 处的粒子几率流通量 \mathbf{j} (与粒子流通量的差别在于空间中粒子的总数 N 这个因子), 上式右边的负号表示流入表面 S . 所以令粒子几率流通量

$$\mathbf{j} = \frac{i\hbar}{2m} (\Psi \nabla \Psi^* - \Psi^* \nabla \Psi) \quad (23.2-8)$$

即

$$\mathbf{j} = \text{Re} \left(\frac{\hbar}{im} \Psi^* \nabla \Psi \right) = \text{Im} \left(\frac{\hbar}{m} \Psi^* \nabla \Psi \right) \quad (23.2-9)$$

再利用散度定理将(23.2-7)式写为

$$\int_V \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right) d\mathbf{r} = -\oint_S \mathbf{j} \cdot d\mathbf{s} = -\int_V \nabla \cdot \mathbf{j} d\mathbf{r}$$

上式应当适用于空间任意区域 V , 于是有

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0 \quad (23.2-10)$$

此式表示量子力学中的粒子守恒, 与流体力学中的表达式相同.

从以上讨论可见, 如果能知道(23.1-17)式中的粒子散射定态波函数 $\phi(\mathbf{r})$ 在进入 $V(\mathbf{r})$ 作用范围之前和离开之后的渐近行为, 就可以由(23.2-9)式分别求出入射位置和出射位置上粒子流通量

j_{in} 和 j_{out} 之比值,最后通过 (23.2-5) 式求出散射的微分截面 $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ 的理论值,以便与实验比较.

当然又应当注意到以上的微分截面 $\sigma(Q)$ 的理论值是在体系质心坐标系中用 Schrödinger 方程求得的,还不能直接与在实验室坐标系中测得的实验值相比. 两者之间的换算可参考文献 [8] 第十章的附录.

实验上入射粒子呈一细束,不直接射到测散射角分布用的探测器. 由于与势能 $V(\mathbf{r})$ 的作用范围相比可以认为探测器安装在离散射中心无穷远的地方,因此对于求微分截面和总截面这个通常研究散射的目的来看,我们真正感兴趣的不是散射定态波函数 $\psi(\mathbf{r})$ 本身,而是它在无穷远处的渐近行为.

如果不考虑粒子的自旋和相对论效应,则在质心坐标系中代表散射粒子时间演化的波函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 服从 Schrödinger 方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r}, t) \quad (23.2-11)$$

它的满足体系能量 E 有确定值的解 $\psi(\mathbf{r}, t)$, 称为定态, 即

$$\psi(\mathbf{r}, t) = \phi(\mathbf{r}) e^{-iEt/\hbar} \quad (23.2-12)$$

波函数 $\psi(\mathbf{r}, t)$ 的不含时因子 $\phi(\mathbf{r})$ 是本征方程 $\hat{H}\phi = E\phi$ 的解, 即

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}) \quad (23.2-13)$$

其中粒子能量

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{1}{2} m v^2 \quad (23.2-14)$$

粒子动量 \mathbf{p} 和波矢 \mathbf{k} 为

$$\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k} = m \mathbf{v} \quad (23.2-15)$$

上式也是波矢 \mathbf{k} 的定义. 令“折合势能”

$$U(\mathbf{r}) \equiv \frac{2m}{\hbar^2} V(\mathbf{r}) \quad (23.2-16)$$

于是不含时的散射定态波函数 $\phi(\mathbf{r})$ 也是以下方程的解

$$[\nabla^2 + k^2 - U(\mathbf{r})]\phi(\mathbf{r}) = 0 \quad (23.2-17)$$

入射粒子在进入 $V(\mathbf{r}) \approx 0$ 的区域之前速度为 \mathbf{v}_{in} , 波矢为 $\mathbf{k}_{in} = m\mathbf{v}_{in}/\hbar$, 它可以用平面波来表示, 即 $e^{i\mathbf{k}_{in}\cdot\mathbf{r}}$. 因为这时 $V(\mathbf{r}) = 0$, 故平面波 $e^{i\mathbf{k}_{in}\cdot\mathbf{r}}$ 是 $\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2$ 的本征函数, 而不是 $\hat{H} = \hat{H}_0 + V(\mathbf{r})$ 的本征函数. 粒子被势场 $V(\mathbf{r})$ 散射后离开散射中心, 在 $r \rightarrow \infty$ 处, 可以想象沿径向出射的散射波是一个球面波 $f(\theta, \phi)e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}/r$, 其中 $f(\theta, \phi)/r$ 是沿着方向 (θ, ϕ) 出射的散射波的振幅, 称为“散射振幅”. 出射的球面波函数与 r 成反比的原因是径向通量应当按照距离的平方成反比地衰减. 经常也把 $f(\theta, \phi)$ 称为“散射振幅”.

经过以上的定性分析可见方程 (23.2-13) 或 (23.2-17) 的解 $\phi(\mathbf{r})$ 在 $r \rightarrow \infty$ 处的渐近行为应当包括两部分, 一部分是未被散射仍沿着 \mathbf{k}_{in} 方向出射的平面波, 另一部分是散射后沿径向出射的球面波. 满足这样渐近行为的方程 (23.2-13) 的解记为 $\phi_{\mathbf{k}_{in}}^{(+)}(\mathbf{r})$ [右上标 (+) 的来由见 (24.3-80) 式]. 因而

$$\phi_{\mathbf{k}_{in}}^{(+)}(\mathbf{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} A \left(e^{i\mathbf{k}_{in}\cdot\mathbf{r}} + \frac{f(\theta, \phi)}{r} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right) \quad (23.2-18)$$

注意, 我们已经假定 $V(\mathbf{r})$ 作用的范围很小, 通常的 Coulomb 场 (V 正比于 $\frac{1}{r}$) 不属于这种情况. 于是, 这等于假定随着 r 的增加 $V(\mathbf{r})$ 趋于 0 的速度比 $\frac{1}{r}$ 快. 这个假定并不难满足, 在原子或分子中, 由于 Coulomb 场被外层电子屏蔽了, 所以随着 r 的增加而 $V(\mathbf{r})$ 趋于 0 的速度比 $\frac{1}{r}$ 快, 能满足以上假定.

可以证明, 只要 $V(\mathbf{r})$ 满足以上假定, 当 r 很大时, (23.2-18) 式中无论 $f(\theta, \phi)$ 的形式如何, 此式总能满足定态散射波方程 [(23.2-13) 或 (23.2-17) 式], $\phi_{\mathbf{k}_{in}}^{(+)}(\mathbf{r})$ 在 $r \rightarrow \infty$ 处渐近形式的第二

项 $A \frac{f(\Omega)}{r} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ 与含时定态波函数 $\Psi(\mathbf{r}, t)$ 的因子 $e^{-iEt/\hbar}$ 结合起来就得 $\Psi(\mathbf{r}, t)|_{r\rightarrow\infty}$ 中的第二项 $A \frac{f(\Omega)}{r} e^{i(kr - \frac{Et}{\hbar})}$ 。这说明出射球面波的相速度为

$$\frac{dr}{dt} = \frac{E}{\hbar k} = \frac{\omega}{k} \quad (23.2-19)$$

ω 为角频率。

现在我们可以着手求微分截面。令 N 为单位时间射入的粒子总数，所以 (23.2-9) 式的几率流通量乘以 N 就是粒子流通量。于是单位时间内在入射方向 $\mathbf{e}_{\mathbf{k}_i}$ 上单位截面内射进来的粒子数为

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_{in} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}_i} &= N \cdot \text{Re} \left\{ \frac{\hbar}{im} (A e^{i\mathbf{k}_{in}\cdot\mathbf{r}})^* \nabla_{\mathbf{r}} (A e^{i\mathbf{k}_{in}\cdot\mathbf{r}}) \right\} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{k}_i} \\ &= N |A|^2 \frac{\hbar k_{in}}{m} = N |A|^2 v_{in} \end{aligned} \quad (23.2-20)$$

再把 (23.2-18) 式简记为 $\lim_{r\rightarrow\infty} \phi_{\mathbf{k}_{in}}^{(+)}(\mathbf{r}) = \phi_{pl} + \phi_{sph}$ ， ϕ_{pl} 为出射的平面波， ϕ_{sph} 为出射的球面波。于是，径向上的出射粒子通量，即单位时间以 \mathbf{r} 的单位矢量 \mathbf{e}_r 为法向的单位截面上流过的粒子数为

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_a \cdot \mathbf{e}_r &= N \cdot \text{Re} \left\{ \frac{\hbar}{im} (\phi_{pl} + \phi_{sph})^* \nabla_{\mathbf{r}} (\phi_{pl} + \phi_{sph}) \right\} \cdot \mathbf{e}_r \\ &= \mathbf{j}_{in} \cdot \mathbf{e}_r + \mathbf{j}_{out} \cdot \mathbf{e}_r + \mathbf{j}_{int} \cdot \mathbf{e}_r \end{aligned} \quad (23.2-21)$$

其中

$$\mathbf{j}_{out} \cdot \mathbf{e}_r = N \cdot \text{Re} \left\{ \frac{\hbar}{im} \phi_{sph}^* \nabla_{\mathbf{r}} \phi_{sph} \right\} \cdot \mathbf{e}_r \quad (23.2-22)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_{int} \cdot \mathbf{e}_r &= N \cdot \text{Re} \left\{ \frac{\hbar}{im} (\phi_{pl}^* \nabla_{\mathbf{r}} \phi_{sph} + \phi_{sph}^* \nabla_{\mathbf{r}} \phi_{pl}) \right\} \cdot \mathbf{e}_r \\ &\quad (23.2-23) \end{aligned}$$

(23.2-21) 式中第二项 $\mathbf{j}_{out} \cdot \mathbf{e}_r$ 是球面波的贡献，第三项 $\mathbf{j}_{int} \cdot \mathbf{e}_r$ 是出射的平面波与球面波干涉的贡献。应当指出，由于实验上往往如图 23.2-3 所示的那样，安排有束流的准直孔。入射粒子呈细束

流状，探测器主要测 $\theta \approx 0$ 时的角分布。在 $\theta \approx 0$ 的区域 (2) 中不存在入射波，也不存在入射波与球面波的干涉。干涉项只是在 (23.2-18) 式中理想化地取用无限平面波代表出射粒子造成的。所以加了束流准直孔后在 $\theta \approx 0$ 的远处粒子探测器测到的粒子流通量的径向分量为

$$\begin{aligned} \mathbf{j}_{out} \cdot \mathbf{e}_r &= N \cdot \text{Re} \left\{ \frac{\hbar}{im} \left(A \frac{f(Q)}{r} e^{ik \cdot \mathbf{r}} \right)^* \nabla_r \left(A \frac{f(Q)}{r} e^{ik \cdot \mathbf{r}} \right) \right\} \cdot \mathbf{e}_r \\ &= N |A|^2 |f(Q)|^2 \frac{v}{r^2} \end{aligned} \quad (23.2-24)$$

其中 v 为出射粒子速度的模， $v = |\mathbf{v}| = |\hbar \mathbf{k}/m|$ 。若限于讨论弹性散射，于是有动量守恒 $|\mathbf{k}_{in}| = |\mathbf{k}|$ ，即 $v_{in} = v$ 。根据 (23.2-5)

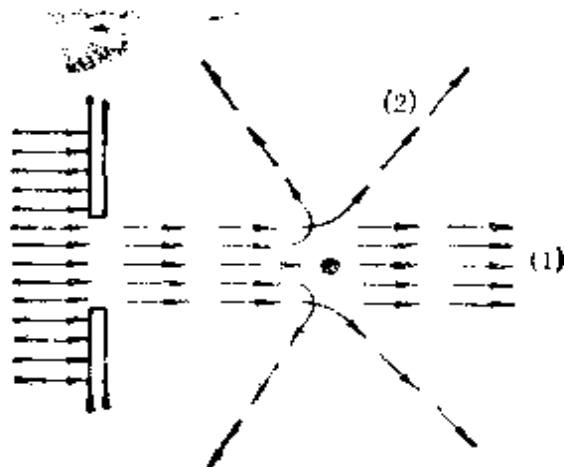


图 23.2-3

式，得

$$\frac{d\sigma}{dQ} = |f(Q)|^2 \quad (23.2-25)$$

可见，微分截面 $\frac{d\sigma}{dQ}$ 就是散射振幅 $f(Q)$ 的模方，而散射振幅 $f(Q)$ 要从求解 Schrödinger 方程 [(23.2-13) 或 (23.2-17) 式] 在要求满足解具备渐近条件 [(23.2-18) 式] 时求得。求得 $f(Q)$ 后，总截面

$$\sigma = \int |f(Q)|^2 dQ \quad (23.2-26)$$

总截面的物理意义可理解成，设想垂直于入射方向有一面积 σ ，单位时间内射到面积 σ 上的入射粒子数就是单位时间内散射到各个

方向(不包括 $\theta = 0$) 的粒子总数。

3. 分波法解球对称势场中的散射

由(23.2-17)式知道不含时的定态散射波函数 $\phi(\mathbf{r})$ 应满足方程 $(\nabla^2 + k^2 - U(\mathbf{r}))\phi(\mathbf{r}) = 0$, 其中 $U(\mathbf{r}) \equiv \frac{2m}{\hbar^2} V(\mathbf{r})$. 现在讨论势能 $V(\mathbf{r})$ 是球对称的情况, 这是最感兴趣的特例, 入射波还取为平面波 $e^{i\mathbf{k}_{in} \cdot \mathbf{r}}$ (参见图 23.2-1 和图 23.2-2).

当 $U(\mathbf{r})=0$ 时, (23.2-17)式的解即 $e^{i\mathbf{k}_{in} \cdot \mathbf{r}}$ (因为 $|\mathbf{k}_{in}| = |\mathbf{k}|$). 现在 $U(\mathbf{r}) \neq 0$, 但由于 $U(\mathbf{r})$ 是球对称的和选取坐标系 z 的正方向与 \mathbf{k}_{in} 重合, 所以先可断定定态散射波函数 $\phi(\mathbf{r})$ 是轴对称的, 可记为 $\phi(r, \theta)$. 它的展开就可用 Legendre 多项式 $\{P_l(\cos \theta); l = 0(1)\infty\}$ (记号 $m = i(j)k$, 表示 $m = i + j, i + 2j, i + 3j, \dots, k - j, k$). 令

$$\phi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} B_l R_l(r) P_l(\cos \theta) \quad (23.2-27)$$

其中系数 $\{B_l R_l(r)\}$ 待定. 由于算符

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\mathbf{L}^2}{\hbar^2} \right] \quad (23.2-28)$$

其中轨道角动量平方算符

$$\mathbf{L}^2 \equiv -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

它的本征方程为

$$\mathbf{L}^2 P_l(\cos \theta) = l(l+1)\hbar^2 P_l(\cos \theta) \quad (l = 0(1)\infty)$$

利用算符 \mathbf{L}^2 的这种性质, 将 (23.2-27) 式代入方程 (23.2-17), 得到

$$\begin{aligned} \sum_{l=0}^{\infty} B_l \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R_l}{\partial r} \right) \right. \\ \left. + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) \right] R_l \right\} P_l(\cos \theta) = 0 \end{aligned}$$

由于 $\{P_l(x); l = 0(1)\infty\}$ 是正交完备集, 则

$$\int_{-1}^1 P_l(x) P_{l'}(x) dx = \frac{2}{2l+1} \delta_{ll'} \quad \forall l, l' \quad (23.2-29)$$

所以特定的函数 $R_l(r)$ 需满足方程

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R_l}{\partial r} \right) + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - U(r) \right] R_l(r) = 0 \quad \forall l \quad (23.2-30)$$

(1) 第一种情况, $U(r) = 0$

已知 $\phi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}_{in} \cdot \mathbf{r}} = e^{ikr \cos \theta}$ 是方程 $(\nabla^2 + k^2)\phi(\mathbf{r}) = 0$ 时在要求 $\phi(r=0)$ 有界的条件下的解。而根据 (23.2-30) 式, $U(r) = 0$ 时解 $\phi(\mathbf{r})$ 展开式中的 $R_l(r)$ 要满足方程

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R_l}{\partial r} \right) + \left(k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) R_l = 0 \quad \forall l \quad (23.2-31)$$

这是球 Bessel 方程。为了要求对所有的 $l = 0(1)\infty$ 都能满足 $R_l(r=0)$ 有界, 必需

$$R_l(r) = j_l(kr) \quad \forall l \quad (23.2-32)$$

所以解

$$e^{i\mathbf{k}_{in} \cdot \mathbf{r}} = \sum_{l=0}^{\infty} B_l j_l(kr) P_l(\cos \theta)$$

令 $x = \cos \theta$, 将上式两边都乘以 $P_{l'}(x)$, 再在 $x = -1 \rightarrow 1$ 之间积分, 利用 $\{P_l(x)\}$ 的正交性, 得到系数

$$B_l j_l(kr) = \frac{2l+1}{2} \cdot \frac{1}{ikr} \int_{-1}^1 P_l(x) e^{ikrx} dx$$

然后进行分部积分, 利用性质 $P_l(1) = 1$ 和 $P_l(-1) = (-1)^l$, 得到

$$\begin{aligned} B_l j_l(kr) &= (2l+1)i^l \frac{\sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right)}{kr} \\ &\quad - \frac{2l+1}{2ikr} \int_{-1}^1 e^{ikrx} \frac{dP_l(x)}{dx} dx \end{aligned} \quad (23.2-33)$$

其中 B_l 应当使上式在所有的 l 值和 r 值时都能成立。现选用 $r \rightarrow \infty$ 的情况下来决定系数 B_l 的值:

$$\text{左方 } j_l(kr)|_{r \rightarrow \infty} = \frac{\sin(kr - l\pi/2)}{kr}$$

而右方第二项再进行一次分部积分, 可得到其值在 $\frac{1}{r^2}$ 的量级, 所以, 当 $r \rightarrow \infty$ 时, 右方第二项远小于右方第一项, 可以略去。于是从(23.2-33)式在 $r \rightarrow \infty$ 时的行为得到

$$B_l = (2l + 1)i^l$$

这样得到展开式

$$e^{ikr \cos \theta} = \sum_{l=0}^{\infty} (2l + 1)i^l j_l(kr) P_l(\cos \theta) \quad (23.2-34)$$

即将入射的平面波展开成很多个分波之和, 其角动量量子数 l 分别为 $0, 1, 2, \dots$ 。

(2) 第二种情况, $U(r) \neq 0$

这时 $R_l(r)$ 服从的方程及其边界条件为

$$\begin{cases} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial R_l}{\partial r} \right) + [k^2 - l(l+1)/r^2 - U(r)] R_l(r) = 0 \quad \forall l \\ \text{条件} \quad R_l(r=0) \text{ 有界} \end{cases} \quad (23.2-35)$$

这与第一种情况中的方程[(23.2-31)式]和边界条件 $R_l(r=0)$ 有界很是相似, 后者的解 $j_l(kr)$ 在 $r \rightarrow \infty$ 时的渐近形式为

$$\begin{aligned} R_l(r \rightarrow \infty)|_{U(r)=0} &= \lim_{r \rightarrow \infty} j_l(kr) \\ &= \frac{\sin(kr - l\pi/2)}{kr} + O\left(\frac{1}{r^2}\right) \quad \forall l \end{aligned}$$

因此, $U(r) \neq 0$ 时, $R_l(r)$ 在 $r \rightarrow \infty$ 处的渐近形式可写为

$$R_l(r \rightarrow \infty)|_{U(r) \neq 0} = \frac{\sin(kr - l\pi/2 + \delta_l)}{kr} \quad \forall l \quad (23.2-36)$$

其中修正值 δ_l 待定, 它是由于 $V(r)$ 的存在造成入射平面波中角动量量子数为 l 的那个分波[在 $r \rightarrow \infty$ 处, 该分波的振荡部分为 $\sin(kr - l\pi/2)$] 的相位改变. l 分波的相移 δ_l 取决于 $V(r)$. 若 $V(r) > 0$ (斥力势), 粒子被推向外, 即径向波函数往外移, 这相当于 $\delta_l < 0$. 反之, 若 $V(r) < 0$ (吸力势), 粒子拉向中心, 即径向波函数往中心移, 这相当于 $\delta_l > 0$. $V(r) = 0$ 时, $\delta_l = 0$.

现在定态散射波函数可写成

$$\phi(r, \theta)|_{r \rightarrow \infty} = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{B_l}{kr} \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l\right) P_l(\cos\theta) \quad (23.2-37)$$

而我们要求 $\phi(r, \theta)|_{r \rightarrow \infty}$ 具有 (23.2-18) 式的形式, 引用平面波的展开式[(23.2-34) 式], 得到

$$\begin{aligned} \phi(r, \theta)|_{r \rightarrow \infty} &= A \left(e^{ik_{\text{in}} \cdot r} + \frac{f(\theta)}{r} e^{ikr} \right) \\ &= A \left\{ \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{i^l}{kr} \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2}\right) \right. \\ &\quad \times P_l(\cos\theta) + \frac{f(\theta)}{r} e^{ikr} \left. \right\} \quad (23.2-38) \end{aligned}$$

根据 (23.2-37) 和 (23.2-38) 式, 可得

$$\begin{aligned} f(\theta) &= \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l P_l(\cos\theta) \\ &\quad \times \left\{ \frac{B_l}{A} \frac{1}{(2l+1) i^l} \left[e^{i(-\frac{l\pi}{2} + \delta_l)} - e^{-i(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l)} \right] \right. \\ &\quad \left. - \left[e^{-i\frac{l\pi}{2}} - e^{-i(kr - \frac{l\pi}{2})} \right] \right\} \end{aligned}$$

由于等式左边 $f(\theta)$ 不是 r 的函数, 因而等式右边所有含 r 的项之和必为零, 所以

$$\begin{aligned} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l P_l(\cos\theta) \left\{ \frac{B_l}{A} \frac{(-1)}{(2l+1) i^l} e^{-i(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l)} \right. \\ \left. + e^{-i(kr - \frac{l\pi}{2})} \right\} = 0 \end{aligned}$$

和

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l P_l(\cos\theta) \\ \times \left\{ \frac{B_l}{A(2l+1)i^l} e^{i(-\frac{l\pi}{2} + \delta_l)} - e^{-i\frac{l\pi}{2}} \right\}$$

从第一式得

$$\frac{B_l}{A(2l+1)i^l} = e^{i\delta_l} \quad (23.2-39)$$

于是

$$\left. \begin{aligned} f(\theta) &= \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)(e^{i2\delta_l} - 1)P_l(\cos\theta) \\ \text{或} \quad f(\theta) &= \sum_{l=0}^{\infty} f_l(\theta) \\ f_l(\theta) &= \frac{2l+1}{2ik} (e^{i2\delta_l} - 1)P_l(\cos\theta) \end{aligned} \right\} \quad (23.2-40)$$

分波散射振幅 $f_l(\theta)$ 为 l 分波对散射振幅 $f(\theta)$ 的贡献。将 (23.2-39) 式代入 (23.2-37) 式, 得到

$$\psi(r, \theta)|_{r \rightarrow \infty} = A \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \frac{i^l}{k^l} e^{i\delta_l} \\ \times \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l\right) P_l(\cos\theta) \quad (23.2-41)$$

由散射振幅 $f(\theta)$, 利用 (23.2-25) 和 (23.2-27) 式求出微分截面 $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ 和总截面 σ , 即

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 \\ = \frac{1}{4k^2} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{l'=0}^{\infty} (2l+1)(2l'+1) P_l(\cos\theta) P_{l'}(\cos\theta) \\ \times (e^{i2\delta_l} - 1)(e^{-i2\delta_{l'}} - 1)$$

$$\left. \begin{aligned}
 \sigma &= \int \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) d\Omega = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l \\
 \text{或} \quad \sigma &= \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l \\
 \text{分波截面 } \sigma_l &\equiv \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \sin^2 \delta_l
 \end{aligned} \right\} \quad (23.2-42)$$

这里 $k = |\mathbf{k}| = |\mathbf{k}_{\text{in}}|$ 。这就是在球对称势场中单粒子散射截面计算的分波法。

现作以下讨论：

(1) 分波法中总截面的计算现在就归结为各分波相移 δ_l 的计算。散射的全部信息均包含在相移 $\{\delta_l; l = 0(1)\infty\}$ 之中。 δ_l 的计算原则上要求解径向方程[(23.2-35)式]在条件

$$\begin{cases} R(r \rightarrow \infty) = \frac{1}{kr} \sin \left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l \right) \\ R(r=0) \text{ 有界} \end{cases}$$

下的解，这是相当困难的，至今 δ_l 的精确计算只能在个别例子中才做到。在实验中，可以根据角分布的实测数据求出相移 δ_l 的实验值。

(2) 一般说来， l 越大的分波所描述的粒子，距离散射中心的平均距离就越大，因而受势场 $V(\mathbf{r})$ 的影响就越小， $|\delta_l|$ 也越小。可以用以下半经典图象估计要计算多少个分波就足够精确地处理散射问题了(图 23.2-4)。设 a 为势能 $V(\mathbf{r})$ 的作用范围， b 为碰撞参数(即入射轨迹偏离散射中心的垂直距离)， l 分波代表的粒子

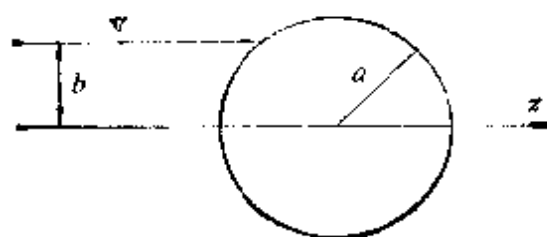


图 23.2-4

的角动量约为 $l\hbar \simeq mvb$ 。当 l 增大到对应的碰撞参数 $b \geq a$ 时, 则这种粒子将不会进入 $V(r)$ 的作用范围, 就不会被散射, 即 $l_{\max} \hbar \leq mva$, 所以

$$l_{\max} \leq \frac{mva}{\hbar} = \frac{2\pi a}{\lambda} \quad (23.2-43)$$

λ 为入射粒子的 de Broglie 波长。能量越大的入射粒子, λ 越短, 要考虑的分波就需多一些。但是, 对于化学中的问题, 多数属于低能范围, 一般只要考虑 $l = 0, 1$ 的分波(即 s 分波和 p 分波)就足够了。只考虑 s 分波时, 角分布是球对称的, 即散射是各向同性的。各向同性是低能粒子被球对称势场散射后角分布的共同特征。

(3) 散射的光学定理: 从 (23.2-40) 式 $f(\theta)$ 的结果, 可求得其虚部为

$$\text{Im}[f(\theta)] = \frac{1}{k} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l P_l(\cos \theta)$$

将此式与总截面的公式 $\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \sin^2 \delta_l$ 相比, 可得零角度散射振幅与总截面的关系式

$$\sigma = \frac{4\pi}{k} \text{Im}[f(\theta = 0)] \quad (23.2-44)$$

这就是著名的“光学定理”。

(4) (23.2-42) 式给出了分波截面 $\sigma_l = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \sin^2 \delta_l$, 由此可见, $\sigma_l \leq \frac{4\pi}{k^2} (2l+1)$ 。当相移 $\delta_l = \left(n + \frac{1}{2}\right) \pi$ 时 (n 为整数), σ_l 达到可能的最大值

$$(\sigma_l)_{\max} = \frac{4\pi}{k^2} (2l+1) \quad (23.2-45)$$

通过与入射平面波中 l 分波[见(23.2-34) 式]的分析比较, 可以得到, 散射波中 l 分波的粒子数是入射平面波中这种粒子数的 4 倍。这是一种量子效应, 来自出射的球面波与平面波之间的干涉作

用¹⁰。

(5) 散射的硬球模型：这里用硬球模型求算分波的相移 δ_l 。令 a 为散射中心到入射粒子之间的最近距离。硬球模型是指如下的势场 $V(r)$ ：

$$\left. \begin{aligned} V(r) &= 0 & (\text{当 } r \geq a) \\ V(r) &= \infty & (\text{当 } r < a) \end{aligned} \right\} \quad (23.2-46)$$

(23.2-41) 式给出的是定态散射波函数在 $r \rightarrow \infty$ 处(即 $V(r) = 0$ 处)的形式。现在在以 a 为半径的球体以外 $V(r)$ 就为零, 所以硬球界面外的散射波就可以用(23.2-41)式, 即

$$\left. \begin{aligned} \phi(r, \theta)|_{r \rightarrow \infty} &= \sum_{l=0}^{\infty} \phi_l(r, \theta) \\ \text{其中} \\ \phi_l(r, \theta) &= A(2l+1)i^l \frac{e^{i\delta_l}}{kr} \\ &\quad \times \sin\left(kr - \frac{l\pi}{2} + \delta_l\right) P_l(\cos\theta) \end{aligned} \right\} \quad (23.2-47)$$

而界面内由于势能无穷大, 所以 $\phi(r, \theta)|_{r < a} = 0$ 。整个散射波在界面处应当是连续的, 又由于 $\{P_l(x)\}$ 是正交完备集, 所以每个分波在界面上必须是连续的, 即为零, 也就是说, 对所有 l 值和 θ 角必有

$$\left. \begin{aligned} \phi_l(r, \theta)|_{r < a} &= 0 \\ \phi_l(r, \theta)|_{r=a} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (23.2-48)$$

于是 $\sin\left(ka - \frac{l\pi}{2} + \delta_l\right) P_l(\cos\theta) = 0 \quad \forall l, \theta$ 。又由于 $P_l(\cos\theta)$

对任意 θ 不恒为零, 所以只能 $\sin\left(ka - \frac{l\pi}{2} + \delta_l\right) = 0 \quad \forall l$, 即

$$\operatorname{tg} \delta_l = -\operatorname{tg}\left(ka - \frac{l\pi}{2}\right) \quad (23.2-49)$$

低能粒子散射时只有 s 分波 ($l=0$), 并且 $kr \ll 1$, 故有

$$\sin \delta_{l=0} = -\sin ka \simeq -ka$$

和

$$\sigma = \sum_{l=0}^{\infty} \sigma_l \simeq \sigma_{l=0} = \frac{4\pi}{k^2} \sin^2 \delta_{l=0} = 4\pi a^2$$

这里仅从 s 分波的贡献得到的截面就已经是经典值的 4 倍, 这又是一种量子效应。由于球对称势场中低能散射是各向同性的, 所以硬球模型的势场中低能弹性散射的微分截面为 a^2 。

参 考 文 献

- [1] C. J. Joachain, "Quantum Collision Theory", Elsevier, 1975.
- [2] G. Baym, "Lectures on Quantum Mechanics", Chap. 9, Benjamin, 1978.
- [3] E. Merzbacher, "Quantum Mechanics" (2nd ed.), Chap. 11, John Wiley & Sons, Inc., 1970.
- [4] Л. Д.朗道、Е. М.栗弗席茨著, 严肃译,《量子力学——非相对论理论》(下册), 高等教育出版社, 1981.
- [5] A. 梅西亚著, 苏汝铿、汤家镛译,《量子力学》, 科学出版社, 1986.
- [6] H. 艾林、S. H. 林、S. M. 林著, 王作新、潘强余译,《基础化学动力学》, 科学出版社, 1984.
- [7] W. H. Flygare, "Molecular Structure and Dynamics", pp. 594—606, Plentice-Hall, 1978.
- [8] 曾谨言,《量子力学》(下册), 第十章, 科学出版社, 1984.

第二十四章 量子散射的形式理论

这一章介绍量子力学关于散射问题的普遍理论。散射问题就是量子碰撞问题。散射理论是量子动力学的基本理论。Wheeler 在 1937 年和 Heisenberg 在 1943 年分别提出的 S 矩阵理论(即散射的形式理论)是散射理论的核心。这个理论不仅适用于我们将要讲的非相对论的情况,也能推广到相对论的情况。

本章先讨论固定势场对无自旋单粒子的散射问题,虽然这是最简单的散射过程,但是我们由此掌握一些散射过程的重要基本概念,如散射算符 \hat{S} , Møller 波算符 $\hat{\Omega}_{\pm}$ 和跃迁算符 T 等,建立起散射理论的框架。然后本章将此推广,建立起复杂散射过程(即多通道散射)的一套统一的形式理论。

§ 24.1 单粒子的散射

这里讨论固定势场 $V(\mathbf{r})$ 对单个无自旋粒子的散射过程。

1. 散射过程和时间演化

先从经典力学的观点来看固定势场 $V(\mathbf{r})$ 对单个粒子的散射过程(图 24.1-1)。

令碰撞发生的时候为时间原点 $t = 0$ 。入射粒子从入射开始($t \rightarrow -\infty$),到进入相互作用势能的范围内($t = 0$),继而离去到很远的地方($t \rightarrow +\infty$),它的经典实际轨道记为 $\mathbf{r}(t)$ 。入射刚开始时,粒子远离势场 $V(\mathbf{r})$,它的实际轨道就如一个自由粒子的轨道,后者记为 $\mathbf{r}_{in}(t)$,即

$$\mathbf{r}(t) \xrightarrow[t \rightarrow -\infty]{} \mathbf{r}_{in}(t) \quad (24.1-1)$$

换言之,当 $t \rightarrow -\infty$ 时,散射粒子的实际轨道 $\mathbf{r}(t)$ 是以某个自由

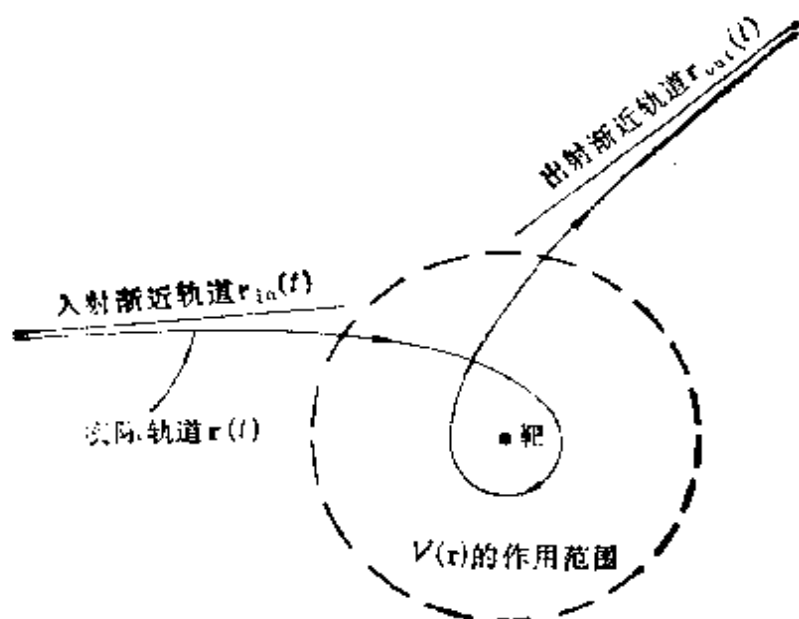


图 24.1-1 散射的经典图象

粒子的轨道 $\mathbf{r}(t)$ 为它的渐近形式的。粒子越过势能作用范围的时间很短,即使是低能粒子一般也不会大于 10^{-10} 秒左右。碰撞后粒子远离散射中心,就如另一个自由粒子的行为

$$\mathbf{r}(t) \xrightarrow[t \rightarrow \infty]{} \mathbf{r}_{out}(t) \quad (24.1-2)$$

\mathbf{r}_{out} 为出射渐近轨道。对于实验测量来说,关心的问题是入射和出射的渐近轨道 $\mathbf{r}_{in}(t)$ 和 $\mathbf{r}_{out}(t)$,而不是真实轨道 $\mathbf{r}(t)$ 的全部。如果我们能从 \mathbf{r}_{in} 求出 \mathbf{r}_{out} ,则散射问题就算完全解决了。根据牛顿力学的因果律,在给定的势场 $V(\mathbf{r})$ 下, \mathbf{r}_{in} 与 \mathbf{r}_{out} 是一一对应的。这种对应关系也反映在它们各自与实际轨道 $\mathbf{r}(t)$ 的渐近关系 [(24.4-1)和(24.4-2)式]上。因而实际上这是唯一对应的关系

$$\mathbf{r}_{in}(t) \rightarrow \mathbf{r}(t) \rightarrow \mathbf{r}_{out}(t)$$

入射渐 近轨道	实际 轨道	出射渐 近轨道
------------	----------	------------

应当指出,以上的散射过程及其渐近关系只有在一定类型的势场 $V(\mathbf{r})$ 下才能产生的。如果势场 $V(\mathbf{r})$ 在 $r \rightarrow \infty$ 时趋向于 0 的速度不够快,则 $V(\mathbf{r})$ 的作用范围太大(长程势场),以致粒子在远离散射中心处还不能自由运动,因而就不会有入射渐近轨道和出射渐近轨道。又有一种势场作用范围虽小,但引力特别强,入射

粒子进入势场范围后永远脱离不了,只能围绕散射中心运转,成为一种“束缚态”,因而就不会有出射渐近轨道 \mathbf{r}_{out} . 总之,所有可能存在的实际散射轨道 $\mathbf{r}(t)$ 只能分为两类:散射轨道和束缚轨道. 只有散射轨道才同时具有入射渐近轨道和出射渐近轨道.

量子力学处理散射过程时也出现同样的问题,所以只有满足一定条件的势能 $V(\mathbf{r})$ 场才能给出散射“轨道”. 由于这个问题对势场要求的充分必要条件还没有搞清楚,各家暂用了不同的条件. 本章以后的全部讨论结果都要求球对称势场 $V(r)$ 满足以下条件:

$$\left. \begin{aligned} (1) & V(r \rightarrow \infty) = O(r^{-3-\epsilon}) \\ (2) & V(r \rightarrow 0) = O(r^{-3/2-\epsilon}) \\ (3) & \text{在 } 0 < r < \infty \text{ 范围内,除了在有限个点处跳跃幅度为有限值以外 } V(r) \text{ 都是连续的} \end{aligned} \right\} \quad (24.1-3)$$

其中 $\epsilon > 0$ ($V(r) = O(r^p)$ 是指 $|V(r)| \leq (\text{某常数})|r^p|$)^[9,10]. 以上条件概括地说,无穷远处 $V(r)$ 趋于 0 的速度比 r^{-3} 快; 原点处 $V(r)$ 趋于 ∞ 的速度比 $r^{-3/2}$ 慢; 在中间的位置上 $V(r)$ 是足够“光滑”的. 这样的条件并不苛刻,已经差不多包括了所有常见的散射势场. 它说明了我们讨论的散射势场是短程力场,而不是长程力场.

记 $|\phi_t\rangle$ 和 $|\phi_{t_0}\rangle$ 分别为在时刻 t 和 t_0 时描述整个体系的态矢量,根据量子力学基本假定 $|\phi_t\rangle$ 满足 Schrödinger 方程(原子单位)

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\phi_t\rangle = \hat{\mathbf{H}} |\phi_t\rangle \quad (24.1-4)$$

定义“时间演化算符” $\hat{\mathbf{U}}(t, t_0)$ 为

$$|\phi_t\rangle = \hat{\mathbf{U}}(t, t_0) |\phi_{t_0}\rangle \quad (24.1-5)$$

显然有

$$\hat{\mathbf{U}}(t, t) = \mathbf{1} \quad (24.1-6)$$

$$\hat{\mathbf{U}}(t, t_0) = \hat{\mathbf{U}}(t, t') \hat{\mathbf{U}}(t', t_0) \quad (24.1-7a)$$

$$\hat{\mathbf{U}}(t, t_0) = \hat{\mathbf{U}}^{-1}(t_0, t) \quad (24.1-7b)$$

若态矢量已经归一化,即 $\langle \phi_t | \phi_t \rangle = \langle \phi_{t_0} | \phi_{t_0} \rangle = 1$, 则可证得

$\hat{U}(t, t_0)$ 为酉算符

$$\hat{U}(t, t_0)\hat{U}^\dagger(t, t_0) = \hat{U}^\dagger(t, t_0)\hat{U}(t, t_0) = 1 \quad (24.1-8)$$

将 (24.1-5) 式代入 Schrödinger 方程 [(24.1-4) 式], 得到算符方程

$$i \frac{\partial}{\partial t} \hat{U}(t, t_0) = \hat{H} \hat{U}(t, t_0) \quad (24.1-9)$$

现在限定本章只讨论保守系, 即势能 $V(\mathbf{r})$ 只是位置的函数, 并且是实数。因此, 体系的 Hamilton 算符 \hat{H} 不含时, 于是可以将 (24.1-9) 式对时间 t 积分, 利用初始条件 [(24.1-6) 式], 得到

$$\hat{U}(t, t_0) = e^{-i\hat{H}(t-t_0)} \quad (24.1-10)$$

表明 $\hat{U}(t, t_0)$ 只与时间差值 $(t - t_0)$ 有关。当 $t_0 = 0$ 时将 (24.1-10) 式和 (24.1-5) 式简记为

$$|\phi_t\rangle = \hat{U}(t)|\phi\rangle = e^{-i\hat{H}t}|\phi\rangle \quad (24.1-11)$$

其中 $|\phi\rangle$ 是 $t = 0$ 时的状态 $|\phi_t\rangle$, $\hat{U}(t) \equiv \hat{U}(t, 0)$ 。在散射过程中, $\hat{U}(t)|\phi\rangle$ 就相当于被散射粒子的实际“轨道”, 即散射态, 它描述整个散射过程。

同散射的经典看法一样, 当 $t \rightarrow -\infty$ 时, 入射粒子远离势场的作用范围, 于是那时的散射态 $\lim_{t \rightarrow -\infty} \hat{U}(t)|\phi\rangle$ 就如同一个自由粒子态, 即以某自由粒子态 $\hat{U}_0(t)|\phi_{in}\rangle$ 为它的人射渐近形式

$$\hat{U}(t)|\phi\rangle \xrightarrow{t \rightarrow -\infty} \hat{U}_0(t)|\phi_{in}\rangle \quad (24.1-12)$$

其中 $\hat{U}_0(t)$ 为自由粒子态的时间演化算符, 根据 (24.1-10) 式, 则

$$\hat{U}_0(t) = e^{-i\hat{H}_0 t} \quad (24.1-13)$$

\hat{H}_0 为粒子在势场外自由运动的 Hamilton 算符

$$\hat{H}_0 = \hat{H} - \hat{V} \quad (24.1-14)$$

(24.1-12) 式中的 $|\phi_{in}\rangle$ 为人射自由粒子在假定没有受到 $V(\mathbf{r})$ 的作用而“自由”演化到 $t = 0$ 时的状态。

当 $t \rightarrow \infty$ 时, 粒子脱离了势能的作用范围, 散射态 $\lim_{t \rightarrow \infty} \hat{U}(t)|\phi\rangle$ 又重新如同另一个自由粒子态 $\hat{U}_0(t)|\phi_{out}\rangle$, 即以 $\hat{U}_0(t)|\phi_{out}\rangle$ 为它的出射渐近形式

$$\mathbf{U}(t)|\phi\rangle \xrightarrow[t \rightarrow \infty]{} \mathbf{U}_0(t)|\phi_{\text{out}}\rangle \quad (24.1-15)$$

其中的 $|\phi_{\text{out}}\rangle$ 为出射的自由粒子, 若从 $t = +\infty$ 倒退演化到 $t = 0$, 而又假定不遇到势场时的态. 显然, $|\phi_{\text{out}}\rangle$ 和 $|\phi_{\text{in}}\rangle$ 都是不含时的 Schrödinger 方程关于自由粒子的解

$$\text{和} \quad \left. \begin{aligned} \hat{\mathbf{H}}_0|\phi_{\text{in}}\rangle &= E_{\text{in}}|\phi_{\text{in}}\rangle \\ \hat{\mathbf{H}}_0|\phi_{\text{out}}\rangle &= E_{\text{out}}|\phi_{\text{out}}\rangle \end{aligned} \right\} \quad (24.1-16)$$

2. 渐近条件和 Møller 波算符

定理: 只要势能 $V(r)$ 符合条件[(24.1-3)式], 则体系的状态空间 \mathcal{H} 中, 对于每一个态 $|\phi_{\text{in}}\rangle$, 都存在状态 $|\phi\rangle$ 满足

$$\hat{\mathbf{U}}(t)|\phi\rangle - \hat{\mathbf{U}}_0(t)|\phi_{\text{in}}\rangle \xrightarrow[t \rightarrow -\infty]{} 0 \quad (24.1-17a)$$

同样, 对于每个 $|\phi_{\text{out}}\rangle \in \mathcal{H}$, 总存在 $|\phi\rangle$ 满足

$$\hat{\mathbf{U}}(t)|\phi\rangle - \hat{\mathbf{U}}_0(t)|\phi_{\text{out}}\rangle \xrightarrow[t \rightarrow \infty]{} 0 \quad (24.1-17b)$$

以上二式称为渐近条件.

证明:

将 $\hat{\mathbf{U}}^\dagger(t)$ 左乘 (24.1-17a) 式, 得

$$|\phi\rangle - \hat{\mathbf{U}}^\dagger(t)\hat{\mathbf{U}}_0(t)|\phi_{\text{in}}\rangle \xrightarrow[t \rightarrow -\infty]{} 0$$

可见, 问题等价于求证态矢量 $[\hat{\mathbf{U}}^\dagger(t)\hat{\mathbf{U}}_0(t)|\phi_{\text{in}}\rangle]_{t \rightarrow -\infty}$ 有极限. 因为

$$\frac{d}{dt} [\hat{\mathbf{U}}^\dagger(t)\hat{\mathbf{U}}_0(t)] = \frac{d}{dt} [e^{i\mathbf{H}t}e^{-i\mathbf{H}_0t}] = i\hat{\mathbf{U}}^\dagger(t)\hat{\mathbf{V}}\hat{\mathbf{U}}_0(t),$$

将它对时间 t 积分, 从 0 积到 t , 利用条件 $\hat{\mathbf{U}}^\dagger(t=0)\hat{\mathbf{U}}_0(t=0) = \mathbf{1}$, 得到

$$\hat{\mathbf{U}}^\dagger(t)\hat{\mathbf{U}}_0(t)|\phi_{\text{in}}\rangle = |\phi_{\text{in}}\rangle + i \int_0^t d\tau \hat{\mathbf{U}}^\dagger(\tau)\hat{\mathbf{V}}\hat{\mathbf{U}}_0(\tau)|\phi_{\text{in}}\rangle$$

可见, 只有当 $\int_{-\infty}^0 d\tau \hat{\mathbf{U}}^\dagger(\tau)\hat{\mathbf{V}}\hat{\mathbf{U}}_0(\tau)|\phi_{\text{in}}\rangle$ 收敛时, 上述态矢量才能有极限. 显然

$$\int_{-\infty}^0 d\tau \|\hat{\mathbf{U}}^\dagger(\tau) \mathbf{V} \hat{\mathbf{U}}_0(\tau) \phi_{in}\| < \infty$$

是积分收敛的充分条件。又知道 $\hat{\mathbf{U}}(t)$ 是酉算符, 故需求证

$$\int_{-\infty}^0 d\tau \|\hat{\mathbf{V}} \hat{\mathbf{U}}_0(\tau) \phi_{in}\| < \infty$$

由于体系状态空间 \mathcal{H} 内任意一个态矢量的坐标表象波函数都可以用有限个 Gauss 函数之和作足够精密的近似, 故考虑上式中的 ϕ_{in} 的波函数是 Gauss 型的情况, 即

$$\langle \mathbf{r} | \phi_{in} \rangle = e^{-(\mathbf{r}-\mathbf{a})^2/(2\xi^2)}$$

其中 Gauss 函数的中心位置 \mathbf{a} 和宽度 ξ 可以是任意的。于是

$$|\langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{U}}_0(\tau) | \phi_{in} \rangle|^2 = \left(1 + \frac{\tau^2}{m^2 \xi^4}\right)^{-3/2} \exp\left[-\frac{(\mathbf{r}-\mathbf{a})^2}{\xi^2 + \tau^2/(m^2 \xi^2)}\right]$$

和

$$\begin{aligned} \|\hat{\mathbf{V}} \hat{\mathbf{U}}_0(\tau) \phi_{in}\|^2 &= \int d^3r |V(\mathbf{r})|^2 \left(1 + \frac{\tau^2}{m^2 \xi^4}\right)^{-3/2} \\ &\quad \times \exp\left[-\frac{(\mathbf{r}-\mathbf{a})^2}{\xi^2 + \tau^2/(m^2 \xi^2)}\right] \\ &\leq \left(1 + \frac{\tau^2}{m^2 \xi^4}\right)^{-3/2} \int d^3r |V(\mathbf{r})|^2 \end{aligned}$$

根据 $V(r)$ 的条件[(24.1-3)式], 积分 $\int d^3r |V(\mathbf{r})|^2$ 收敛, 所以

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^0 d\tau \|\hat{\mathbf{V}} \hat{\mathbf{U}}_0(\tau) \phi_{in}\| &\leq \left(\int d^3r |V(\mathbf{r})|^2\right)^{1/2} \int_{-\infty}^0 d\tau \left(1 + \frac{\tau^2}{m^2 \xi^4}\right)^{-3/4} < \infty \end{aligned}$$

这里看到 Gauss 函数的扩张正比于 $\tau^{-3/2}$, 这保证了入射渐近条件[(24.1-17a)式]的成立。进而使 \mathcal{H} 内任意态矢量都满足(24.1-17a)式。同理可求得出射渐近条件[(24.1-17b)式]对 \mathcal{H} 为任意态矢量都成立。(证毕)

定义 Møller 波算符 $\hat{\Omega}_+$ 和 $\hat{\Omega}_-$ 为

$$\hat{\Omega}_\pm \equiv \lim_{t \rightarrow \mp\infty} \hat{\mathbf{U}}^\dagger(t) \hat{\mathbf{U}}_0(t) \quad (24.1-18)$$

再从渐近条件得

$$|\psi\rangle = \lim_{t \rightarrow -\infty} \hat{U}^\dagger(t) \hat{U}_0(t) |\psi_{in}\rangle = \hat{\Omega}_+ |\psi_{in}\rangle \quad (24.1-19a)$$

和

$$|\psi\rangle = \lim_{t \rightarrow +\infty} \hat{U}^\dagger(t) \hat{U}_0(t) |\psi_{out}\rangle = \hat{\Omega}_- |\psi_{out}\rangle \quad (24.1-19b)$$

由此可见, Møller 波算符 $\hat{\Omega}_+$ 和 $\hat{\Omega}_-$ 的物理意义为: 波算符是联系两个 $t = 0$ 体系状态的算符; $\hat{\Omega}_+$ 作用到 Hilbert 空间 \mathcal{H} 中的任意自由粒子态后得到的态, 就是以 $\hat{U}_0(t) | \text{该自由粒子态} \rangle$ 为入射渐近态的真实散射态向 t 增加的方向演化到 $t = 0$ 时得到的态; 同样, $\hat{\Omega}_-$ 作用到 \mathcal{H} 中的任意一个自由粒子态后得到的态就是以 $\hat{U}_0(t) | \text{该自由粒子态} \rangle$ 为出射渐近态的真实散射态向 t 减小的方向倒退演化到 $t = 0$ 时得到的态. $\hat{\Omega}_\pm$ 的作用可以用图 24.1-2 作经典的比喻.

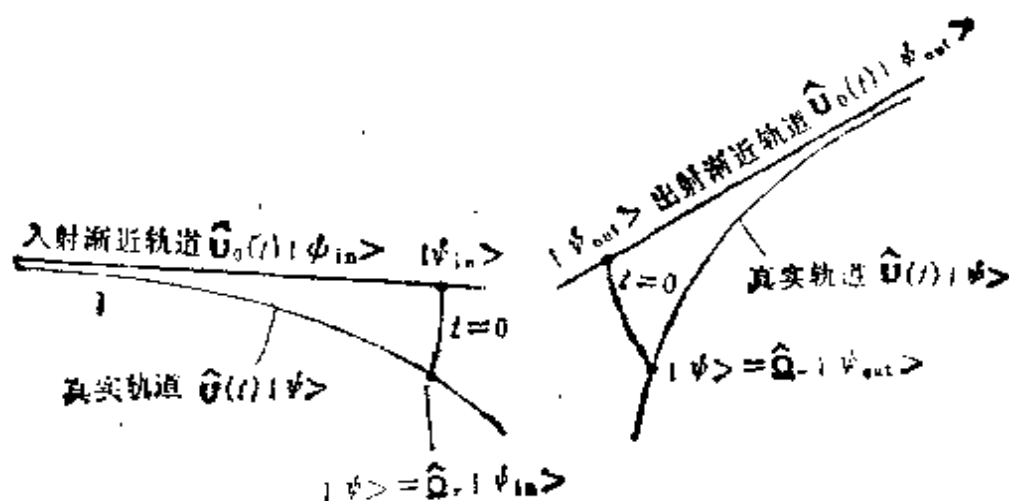


图 24.1-2 Møller 波算符作用的经典比喻

现在引入新记号: 若将入射渐近态的不含时部分 $|\psi_{in}\rangle$ 记为 $|\phi\rangle$, 则将 $t = 0$ 时的真实散射态记为 $|\phi+\rangle$; 若将出射渐近态的不含时部分 $|\psi_{out}\rangle$ 记为 $|\chi\rangle$, 则将 $t = 0$ 时的真实散射态记为 $|\chi-\rangle$. 利用 Møller 波算符, 有

$$|\phi+\rangle = \hat{\Omega}_+ |\phi\rangle \quad (24.1-20a)$$

$$|x-\rangle = \hat{\Omega}_- |x\rangle \quad (24.1-20b)$$

上两式的态矢量都是 \mathcal{H} 空间中归一化的正常矢量。

3. 正交定理

在本节开始,谈到所有可能存在的实际经典轨道 $\mathbf{r}(t)$ 只有两大类,即散射轨道和束缚轨道,前者是指同时具有入射渐近式和出射渐近式的轨道。

同样,体系的所有量子状态分为散射态和束缚态两大类。如果是处于 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ 的束缚态,则粒子就会局域在势场 $V(\mathbf{r})$ 作用的范围内而不会变成自由粒子。根据量子力学的基本对应关系,Hamilton 算符 \hat{H} 的所有态矢量构成了 Hilbert 空间 \mathcal{H} ,于是将其中所有的束缚态矢量构成的子空间记为 \mathcal{B} 。将 \mathcal{H} 中具有入射渐近式的态 $|\phi\rangle (= \hat{\Omega}_+ |\phi_{in}\rangle)$ 的全体构成的子空间记为 \mathcal{R}_+ ,这也就是算符 $\hat{\Omega}_+$ 的值域。 \mathcal{H} 中具有出射渐近式的态 $|\phi\rangle (= \hat{\Omega}_- |\phi_{out}\rangle)$ 的全体构成的子空间记为 \mathcal{R}_- ,这是算符 $\hat{\Omega}_-$ 的值域。

正交定理: 若势能 $V(\mathbf{r})$ 满足条件[(24.1-3)式],则 $\mathcal{R}_+ \perp \mathcal{B}$ 和 $\mathcal{R}_- \perp \mathcal{B}$ 。

证明: 因为势能 $V(\mathbf{r})$ 满足条件[(24.1-3)式],故有渐近条件(24.1-17a)和(24.1-17b)。因而对任意矢量 $|\phi\rangle \in \mathcal{R}_+$, 真实态 $\hat{U}(t)|\phi\rangle$ 有入射渐近式 $\hat{U}_0(t)|\phi_{in}\rangle$, 其中 $|\phi\rangle = \hat{\Omega}_+ |\phi_{in}\rangle$ 。令 $|\phi\rangle$ 是 \hat{H} 的任意束缚态, $\hat{H}|\phi\rangle = E|\phi\rangle$ 。因为 $\hat{U}(t)$ 是酉算符,所以 $\langle\phi|\phi\rangle = \langle\phi|\hat{U}^\dagger(t)\hat{U}(t)|\phi\rangle \forall t$ 。由于态 $\lim_{t \rightarrow -\infty} \hat{U}(t)|\phi\rangle$ 总是束缚在势场 $V(\mathbf{r})$ 内,而态 $\lim_{t \rightarrow -\infty} \hat{U}(t)|\phi\rangle$ 却代表在无穷远处准备入射的自由粒子,二者显然无重叠积分,所以

$$\lim_{t \rightarrow -\infty} \langle\phi|\phi\rangle = 0$$

由于 $\langle\phi|\phi\rangle$ 与时间 t 无关,故对任意矢量 $|\phi\rangle \in \mathcal{B}$ 和 $|\phi\rangle \in \mathcal{R}_+$ 恒有 $\langle\phi|\phi\rangle = 0$, 于是有 $\mathcal{B} \perp \mathcal{R}_+$ 。

同理可证明 $\mathcal{B} \perp \mathcal{R}_-$ 。(证毕)

4. 渐近完备性

若散射理论中有 $\mathcal{R}_+ = \mathcal{R}_-$, 则称此理论具有“渐近完备性”. 可以证明, 若势场 $V(r)$ 满足条件[(24.1-3)式], 则 $\mathcal{R}_+ = \mathcal{R}_-$ (记为 \mathcal{R})^[7]. 再考虑到正交定理, 故有

$$\mathcal{H} = \mathcal{R} \oplus \mathcal{B} \quad (24.1-21)$$

于是, \mathcal{R} 子空间中的每一个态矢量 $|\phi\rangle$, 其轨道 $\hat{U}(t)|\phi\rangle$ 都代表了同时具有下列入射渐近式和出射渐近式

$$\hat{U}(t)|\phi\rangle \xrightarrow[t \rightarrow -\infty]{} \hat{U}_0(t)|\phi_{in}\rangle$$

$$U(t)|\phi\rangle \xrightarrow[t \rightarrow \infty]{} \hat{U}_0(t)|\phi_{out}\rangle$$

的一个散射过程. 也就是

$$|\phi\rangle = \hat{\Omega}_+|\phi_{in}\rangle = \hat{\Omega}_-|\phi_{out}\rangle \quad (24.1-22)$$

而且这种对应关系是一一对应的. 正由于 \mathcal{H} 是无限维的 Hilbert 空间, 这才使得 Møller 算符具有这种不同于酉算符的映射关系

$$\hat{\Omega}_\pm: \mathcal{H} \rightarrow \mathcal{R} \subset \mathcal{H}$$

即 $\hat{\Omega}_\pm$ 将 \mathcal{H} 中的每个矢量 $|\phi_{in}\rangle$ (或 $|\phi_{out}\rangle$) 只映射到在 \mathcal{H} 的子空间 \mathcal{R} 中对应的散射态, 而不是整个 \mathcal{H} 空间中的态. 再从 (24.1-22) 式可知, 线性算符 $\hat{\Omega}_\pm$ 是使矢量的模不变的算符. 因而 Møller 波算符 $\hat{\Omega}_\pm$ 是等模算符.

等模算符的数学定义是, 在整个空间 \mathcal{H} 上定义的线性算符 $\hat{\Omega}$, 它作用到 \mathcal{H} 中的任意矢量后能保持矢量的模不变, 也就是说, 若 $\hat{\Omega}$ 的定义域 $\mathcal{D}(\hat{\Omega}) = \mathcal{H}$, 则 $\|\hat{\Omega}\phi\| = \|\phi\| \forall \phi \in \mathcal{H}$.

等模算符 $\hat{\Omega}$ 与酉算符 \hat{U} 的区别在于 $\hat{\Omega}$ 并不一定把 \mathcal{H} 映射到整个 \mathcal{H} 上去, 也就是说, 若 $\mathcal{D}(\hat{U}) = \mathcal{D}(\hat{\Omega}) = \mathcal{H}$, 则 $\hat{\Omega}$ 的值域 $\mathcal{R}(\hat{\Omega})$ 不一定为 \mathcal{H} , 而 \hat{U} 的值域 $\mathcal{R}(\hat{U}) = \mathcal{H}$. 酉算符是等模算符中的一个特殊类型.

$\hat{\Omega}_\pm$ 的作用如图 24.1-3 所示. 正因为 $\mathcal{D}(\hat{\Omega}_\pm) = \mathcal{H}$ 而值域 $\mathcal{R}(\hat{\Omega}_\pm) = \mathcal{R} \subset \mathcal{H}$, 所以有性质

$$\left. \begin{aligned} \hat{\Omega}_\pm^\dagger \hat{\Omega}_\pm &= 1 \\ \hat{\Omega}_\pm \hat{\Omega}_\pm^\dagger &\text{不一定为 } 1 \end{aligned} \right\} \quad (24.1-23)$$

前者可根据任意的 $|\psi\rangle$ 和 $|\psi_{in}\rangle$ (或 $|\psi_{out}\rangle$) 都是归一化的来证明。

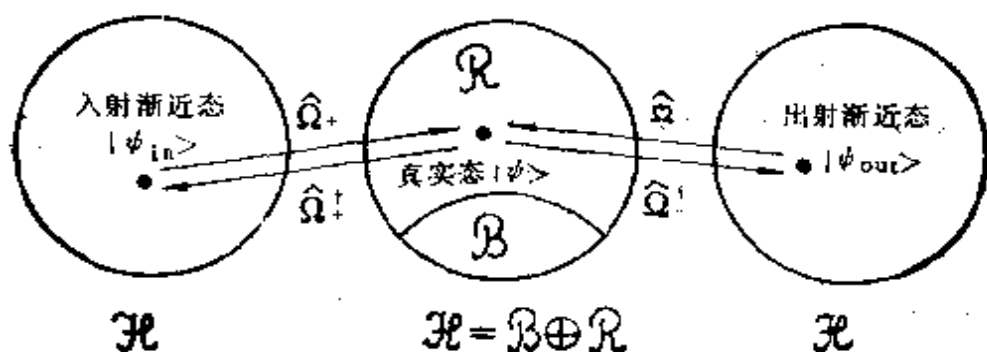


图 24.1-3

这里应当指出的是 \mathcal{H} 中的束缚态 $|\phi_b\rangle$, 它是 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$ 的本征态而不是 \hat{H}_0 的本征态。所以 $\hat{U}(t)|\phi_b\rangle$ 是束缚态, 即算符 $\hat{U}(t)$ 不会把束缚态打散成自由态。但是自由演化算符 $\hat{U}_0(t)$ 还是可以把束缚态 $|\phi_b\rangle$ 打散成自由态的, 即 $\lim_{t \rightarrow -\infty} \hat{U}_0(t)|\phi_b\rangle$ 可以是某个真实散射态的入射渐近态。作为特例, 如果某个 \mathcal{H} 中不存在束缚态, 即 $\mathcal{B} = 0$, $\mathcal{R} = \mathcal{H}$, 那么等模算符 \hat{Q}_\pm 就成为酉算符了。

具有了渐近完备性就有 (24.1-22) 式的一一对应关系, 这样就能利用 John von Neumann 对量子力学提出的公理化方法将 Hilbert 空间的数学方法用到散射理论中来。

5. 散射算符

由上述可知, 从 $|\psi_{in}\rangle$ 或 $|\psi_{out}\rangle$ 就可用 Møller 算符求得 $t = 0$ 时的真实散射态 $|\psi\rangle$ 。但是, 对于散射实验的目的来说, 人们并不关心散射态 $\hat{U}(t)|\psi\rangle$ 的全部信息。只需从已知的 $|\psi_{in}\rangle$ 通过给定的势场 V 求出 $|\psi_{out}\rangle$, 就可进而求得散射角分布和总截面的理论值。从 (24.1-22) 式得出

$$|\psi_{out}\rangle = \hat{Q}_-^\dagger |\psi\rangle = \hat{Q}_-^\dagger \hat{Q}_+ |\psi_{in}\rangle$$

定义“散射算符”

$$\hat{S} \equiv \hat{Q}_-^\dagger \hat{Q}_+ \quad (24.1-24)$$

于是

$$|\phi_{out}\rangle = \hat{S}|\phi_{in}\rangle \quad (24.1-25)$$

可见散射算符 \hat{S} 是从空间 \mathcal{H} 映射到自身的保持矢量模不变的线性算符, 因而必定是酉算符

$$\hat{S}^\dagger \hat{S} = \hat{S} \hat{S}^\dagger = 1 \quad (24.1-26)$$

由于(24.1-25)式, 可见散射算符 \hat{S} 包含了全部散射实验感兴趣的有用信息。只要能求出 \hat{S} , 散射问题就解决了。

若从粒子源得到的入射自由粒子的态为 $\hat{U}_0(t)|\phi\rangle$, 探测器测得的是某出射渐近态 $\hat{U}_0(t)|\chi\rangle$, 则它们对应的 $t \rightarrow 0$ 时的真实散射态分别为

$$|\chi-\rangle = \hat{Q}_-|\chi\rangle$$

和

$$|\phi+\rangle = \hat{Q}_+|\phi\rangle$$

所以, 一个粒子以入射渐近式 $\hat{U}_0(t)|\phi\rangle$ 射入而又以出射渐近式 $\hat{U}_0(t)|\chi\rangle$ 出现的事件的几率

$$\begin{aligned} \omega(\chi \leftarrow \phi) &= |\langle \chi- | \phi+ \rangle|^2 = |\langle \chi | \hat{Q}_+^\dagger \hat{Q}_+ | \phi \rangle|^2 \\ &= |\langle \chi | \hat{S} | \phi \rangle|^2, \end{aligned} \quad (24.1-2)$$

实际上由于无法制备出处于某定态的粒子和测定出处于某定态的粒子, 所以 $\omega(\chi \leftarrow \phi)$ 不是直接测量的量。

§ 24.2 从 \hat{S} 矩阵求截面

由于引入了 \hat{S} 算符, 就把入射渐近态 $|\phi_{in}\rangle$ 与出射渐近态 $|\phi_{out}\rangle$ 直接联系起来, 从而可以不必求算真实的散射态 $\hat{U}(t)|\phi\rangle$ 了。下一步, 理论工作就要把 \hat{S} 算符与一个可以直接测量的物理量, 即微分截面或截面, 联系起来。为此, 先讨论散射算符 \hat{S} 的两个重要性质: 能量守恒和 \hat{S} 矩阵的分解。

1. 能量守恒

先求 Møller 算符的易位关系式

$$\hat{H}\hat{Q}_\pm = \hat{Q}_\pm \hat{H}_0 \quad (24.2-1)$$

证明:

根据 \hat{Q}_{\pm} 的定义[(24.1-18)式], 对于任意实数 τ 都有

$$\begin{aligned} e^{i\hat{H}\tau}\hat{Q}_{\pm} &= e^{i\hat{H}\tau} \lim_{t \rightarrow \mp\infty} e^{i\hat{H}t} e^{-i\hat{H}_0 t} \\ &= \left[\lim_{t \rightarrow \mp\infty} e^{i\hat{H}(t+\tau)} e^{-i\hat{H}_0(t+\tau)} \right] e^{i\hat{H}_0\tau} \\ &= \hat{Q}_{\pm} e^{i\hat{H}_0\tau} \end{aligned}$$

将上式对 τ 求导, 得 $i\hat{H}e^{i\hat{H}\tau}\hat{Q}_{\pm} = \hat{Q}_{\pm}(i\hat{H}_0)e^{i\hat{H}_0\tau}$. 令 $\tau = 0$, 即得易位公式. (证毕)

推论1: 由于 $\hat{Q}_{\pm}^\dagger\hat{Q}_{\pm} = 1$, 将易位公式被 \hat{Q}_{\pm}^\dagger 左乘得到

$$\hat{Q}_{\pm}^\dagger\hat{H}\hat{Q}_{\pm} = \hat{H}_0 \quad (24.2-2)$$

推论2: 利用易位公式和它的 Hermite 共轭式

$$\hat{Q}_{\pm}^\dagger\hat{H} = \hat{H}_0\hat{Q}_{\pm}^\dagger$$

又可得

$$\hat{S}\hat{H}_0 = \hat{H}_0\hat{S} \quad (24.2-3)$$

这表示散射过程中能量是守恒的, 原因在于利用 $\hat{S}^\dagger\hat{S} = 1$ 和 (24.2-3) 式得到入射时体系能量的平均值为

$$\begin{aligned} \langle\psi_{in}|\hat{H}_0|\psi_{in}\rangle &= \langle\psi_{in}|\hat{S}^\dagger\hat{S}\hat{H}_0|\psi_{in}\rangle \\ &= \langle\psi_{in}|\hat{S}^\dagger\hat{H}_0\hat{S}|\psi_{in}\rangle = \langle\psi_{out}|\hat{H}_0|\psi_{out}\rangle \end{aligned}$$

即出射时体系能量的平均值.

2. 动量表象中的 \hat{S} 矩阵元

Hilbert 空间中的态矢量可以被归一化, 故又称为正常矢量. 而有些可观测量如位置 \mathbf{r} , 动量 \mathbf{p} 所对应的 Hermite 算符的本征矢量集 $\{|\mathbf{r}\rangle\}$ 和 $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ 却不能归一化, 它们的模为无限长, 故称为非正常矢量, 不属于 Hilbert 空间. 散射问题中动能为 $E_p = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ 的自由粒子的 Hamilton 算符 \hat{H}_0 的本征方程可写为

$$\hat{H}_0|\mathbf{p}\rangle = E_p|\mathbf{p}\rangle \quad (24.2-4)$$

态矢量集 $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ 是正交“归一”的, 即

$$\langle\mathbf{p}'|\mathbf{p}\rangle = \delta_3(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \quad (24.2-5)$$

其封闭关系为

$$\int d^3p |\mathbf{p}\rangle \langle \mathbf{p}| = 1 \quad (24.2-6)$$

$|\mathbf{p}\rangle$ 在坐标表象中的分量为

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle = (2\pi)^{-3/2} e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \quad (24.2-7)$$

利用 $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ 的完备性可以展开任意的正常矢量 $|\phi\rangle$

$$|\phi\rangle = \int d^3p |\mathbf{p}\rangle \langle \mathbf{p} | \phi \rangle = \int d^3p |\mathbf{p}\rangle \phi(\mathbf{p}) \quad (24.2-8)$$

$\phi(\mathbf{p}) \equiv \langle \mathbf{p} | \phi \rangle$ 称为态 $|\phi\rangle$ 的动量波函数。回到散射理论来， $|\phi_{\text{out}}\rangle = \hat{S}|\phi_{\text{in}}\rangle$ 可展开为

$$\phi_{\text{out}}(\mathbf{p}') = \int d^3p \langle \mathbf{p}' | \hat{S} | \mathbf{p} \rangle \phi_{\text{in}}(\mathbf{p}) \quad (24.2-9)$$

\hat{S} 的动量表象矩阵元 $\langle \mathbf{p}' | \hat{S} | \mathbf{p} \rangle$ 的集合称为 S 矩阵或散射矩阵。

根据(24.2-3)和(24.2-4)式，

$$0 = \langle \mathbf{p}' | [\hat{H}_0, \hat{S}] | \mathbf{p} \rangle = (E_{p'} - E_p) \langle \mathbf{p}' | \hat{S} | \mathbf{p} \rangle.$$

所以必有

$$\langle \mathbf{p}' | \hat{S} | \mathbf{p} \rangle = \delta(E_{p'} - E_p) \cdot (\text{某因子}) \quad (24.2-10)$$

再由 \hat{S} 的定义可知，不发生散射的情况相当于 $\hat{S} = 1$ 。故定义算符 \hat{R} 为

$$\hat{R} \equiv \hat{S} - 1 \quad (24.2-11)$$

从而(24.2-10)式可改写为

$$\langle \mathbf{p}' | \hat{S} | \mathbf{p} \rangle = \delta_3(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) + \delta(E_{p'} - E_p) \cdot (\text{某因子})$$

将此因子记为 $-2\pi i t(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p})$ ，这里 $t(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p})$ 待定，于是

$$\langle \mathbf{p}' | \hat{S} | \mathbf{p} \rangle = \delta_3(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) - \delta(E_{p'} - E_p) 2\pi i t(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p}) \quad (24.2-12)$$

关于 $t(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p})$ ，因为是在 $E_{p'} = E_p$ 下，也就是在 $p'^2 = p^2$ 这个球壳上定义的，故称为“壳面 T 矩阵元”。因子 $\delta(E_{p'} - E_p)$ 表示能量守恒。作为普遍的散射过程也仅此一种守恒，体系中各个粒子的动量是可以连续变化的，所以 $t(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p})$ 应当是始态动量 \mathbf{p} 和终态动量 \mathbf{p}' 的光滑函数。根据(24.1-2)式，可以把 $\langle \mathbf{p}' | \hat{S} | \mathbf{p} \rangle$ 的模方看成是从动量为 \mathbf{p} 的始态变为动量为 \mathbf{p}' 的终态的几率。

定义“散射振幅”为

$$f(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p}) \equiv -(2\pi)^2 m i (\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p}) \quad (24.2-13)$$

[以后要讲到这就是(23.2-18)式中的 $f(r, \theta)$]。于是

$$\langle \mathbf{p}' | \hat{S} | \mathbf{p} \rangle = \delta_3(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) + \delta(E_{p'} - E_p) \frac{i}{2\pi m} f(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p}) \quad (24.2-14)$$

3. 截面

已经说过,在势场 $V(r)$ 给定的条件下, $|\phi_{in}\rangle$ 与 $|\phi_{out}\rangle$ 是唯一对应的。因此,显然 $|\phi_{in}\rangle$ 入射之后经过碰撞最终出射,则终态一定是 $|\phi_{out}\rangle$ 。于是,以 ϕ_{in} 入射、最终动量落在 $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} + d^3p$ 之间的几率为

$$\omega(d^3p \leftarrow \phi_{in}) = d^3p |\phi_{out}(\mathbf{p})|^2$$

若不计 $|\mathbf{p}|$ 的大小,出射时动量的方向 \mathbf{e}_p 落在立体角元 $d\Omega$ 内的几率应当是上式对 p 积分

$$\omega(d\Omega \leftarrow \phi_{in}) = d\Omega \int_0^\infty dp p^2 |\phi_{out}(\mathbf{p})|^2 \quad (24.2-15)$$

这里 $\mathbf{p} = p\mathbf{e}_p$ 。

在散射实验中,我们很难准确知道粒子源发出的 $\phi_{in}(\mathbf{p})$, 于是要用粒子源多次发出粒子的办法求多次实验的平均值,每次实验粒子源发出的波包及准直距离(相当于经典碰撞理论中的碰撞参数 b)也不尽相同,不过我们可以知道入射波动量波函数 $\phi_{in}(\mathbf{p})$ 是集中在某个初始动量 \mathbf{p}_0 附近的。这里我们假定:每次发出的波包不同,只是在垂直于 \mathbf{p}_0 的平面上有随机变化的横向位移 $\boldsymbol{\rho}$ (见图 24.2-1)。在 $\boldsymbol{\rho} = 0$ 发出的人射波记为 $|\phi\rangle$, 其余的记为 $|\phi_\rho\rangle$ 。

位移 $\boldsymbol{\rho}$ 这个平移动作在动量空间中相当于因子 $e^{-i\boldsymbol{\rho}\cdot\mathbf{p}}$, 所以

$$\langle \mathbf{p} | \phi_\rho \rangle \equiv \phi_\rho(\mathbf{p}) = e^{-i\boldsymbol{\rho}\cdot\mathbf{p}} \phi(\mathbf{p}) \quad (24.2-16)$$

这样,多次发出粒子,最后散射到 $d\Omega$ 处的总粒子数为

$$N(d\Omega) = \sum_i \omega(d\Omega \leftarrow \phi_{\rho_i})$$

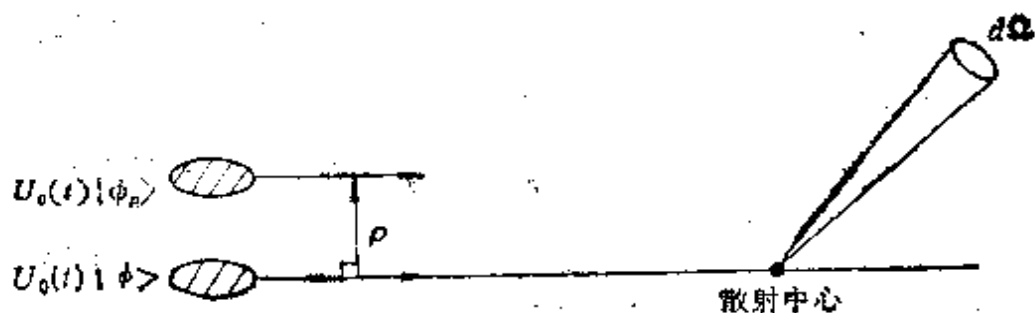


图 24.2-1

这里对入射子的编号 i 求和. 令 n_{i0} 为单位横截面上入射的粒子数(一般为常数), 则上式的加和可改成在垂直于 \mathbf{p}_0 的平面上积分

$$\begin{aligned} N(d\Omega) &= \int d^2\rho n_{i0} w(d\Omega \leftarrow \phi_p) \\ &= n_{i0} \int d^2\rho w(d\Omega \leftarrow \phi_p) \end{aligned}$$

与第二十三章中微分截面的定义相比, 可以看出, 散射到 $d\Omega$ 内的截面为

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) d\Omega &= \sigma(d\Omega \leftarrow \phi) \\ &= \int d^2\rho w(d\Omega \leftarrow \phi_p) \end{aligned} \quad (24.2-17)$$

于是

$$N(d\Omega) = n_{i0} \sigma(d\Omega \leftarrow \phi) \quad (24.2-18)$$

入射波包 $\phi_p(\mathbf{p})$ 随 \mathbf{p} 的分布重心在 \mathbf{p}_0 处, 若分布充分狭小, 则 $\sigma(d\Omega \leftarrow \phi)$ 可以写成 $\sigma(d\Omega \leftarrow \mathbf{p}_0)$, 只与 \mathbf{p}_0 有关而与 $\phi(\mathbf{p})$ 的其它特征无关. 当然, 实验中粒子源束流要足够小, 以防先后发出的入射粒子之间发生相互作用; 靶子也要足够薄, 以免产生多次散射, 造成理论上的困难.

根据(24.2-9)和(24.2-14)式

$$\begin{aligned} \psi_{\text{out}}(\mathbf{p}) &= \int d^3p' \langle \mathbf{p} | \hat{\mathbf{S}} | \mathbf{p}' \rangle \phi_p(\mathbf{p}') \\ &= \phi_p(\mathbf{p}) + \frac{i}{2\pi m} \int d^3p' \delta(E_{p'} - E_p) f(\mathbf{p} \leftarrow \mathbf{p}') \phi_p(\mathbf{p}') \end{aligned} \quad (24.2-19)$$

第一项为未被散射的波，第二项为散射波。实验上探测器不放在被粒子源束流直射的位置，这样到达探测器的 $\phi_{out}(\mathbf{p})$ 中的第一项可以不计。再考虑到(24.2-16)式，可求得

$$\phi_{out}(\mathbf{p}) = \frac{i}{2\pi m} \int d^3 p' \delta(E_{p'} - E_p) f(\mathbf{p} \leftarrow \mathbf{p}') e^{-i\mathbf{p}' \cdot \mathbf{r}} \phi(\mathbf{p}') \quad (24.2-20)$$

由(24.2-15)和(24.2-17)式得到

$$\sigma(d\Omega \leftarrow \phi) = d\Omega \int d^2 \nu \int_0^\infty dp p^2 |\phi_{out}(\mathbf{p})|^2$$

将(24.2-20)式代入上式，得

$$\begin{aligned} \sigma(d\Omega \leftarrow \phi) &= \frac{d\Omega}{(2\pi m)^2} \int d^2 \nu \int_0^\infty dp p^2 \\ &\times \left[\int d^3 p' \delta(E_p - E_{p'}) f(\mathbf{p} \leftarrow \mathbf{p}') e^{-i\mathbf{p}' \cdot \mathbf{r}} \phi(\mathbf{p}') \right] \\ &\times \left[\int d^3 p'' \delta(E_p - E_{p''}) f^*(\mathbf{p} \leftarrow \mathbf{p}'') e^{i\mathbf{p}'' \cdot \mathbf{r}} \phi^*(\mathbf{p}'') \right] \end{aligned} \quad (24.2-21)$$

考虑到面积分

$$\int d^2 \nu e^{i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{p}'' - \mathbf{p}')} = (2\pi)^2 \delta_2(\mathbf{p}'_\perp - \mathbf{p}''_\perp)$$

给出了二维 Dirac δ 函数 (这里 \mathbf{p}'_\perp 和 \mathbf{p}''_\perp 分别为 \mathbf{p}' 和 \mathbf{p}'' 在垂直于 \mathbf{p}_0 的平面上的投影)，以及

$$\begin{aligned} \delta(E_p - E_{p'}) \delta(E_p - E_{p''}) \\ = 2m \delta(E_p - E_{p'}) \delta(p'^2 - p''^2) \end{aligned}$$

再考虑到 $p'^2 = p'^2_\perp + p'^2_\parallel$ (这里 p'_\parallel 为 \mathbf{p}' 在 \mathbf{p}_0 方向的分量)，以及

$$\delta(x^2 - a^2) = \frac{1}{2|x|} [\delta(x - a) + \delta(x + a)], \text{ 得到}$$

$$\begin{aligned} \delta(p'^2 - p''^2) \delta_2(\mathbf{p}'_\perp - \mathbf{p}''_\perp) \\ = \delta(p'^2_\parallel - p''^2_\parallel) \delta_2(\mathbf{p}'_\perp - \mathbf{p}''_\perp) \\ = \frac{1}{2p'_\parallel} [\delta(p''_\parallel - p'_\parallel) + \delta(p''_\parallel + p'_\parallel)] \delta_2(\mathbf{p}'_\perp - \mathbf{p}''_\perp) \end{aligned} \quad (24.2-22)$$

其中只有当 $p''_y = p'_y = 0$ 时, $\delta(p''_y + p'_y)$ 才不为 0, 这时的被积函数中有因子 $\phi(\mathbf{p}')\phi^*(\mathbf{p}'')|_{p''_y=p'_y=0}$, 这个因子在入射波包 $\phi(\mathbf{p})$ 随 \mathbf{p} 的分布 (集中在 \mathbf{p}_0 附近) 足够窄时就变为 0, 故 $\delta(p''_y + p'_y)$ 项对积分的贡献为 0. 因而(24.2-22)式变为

$$\delta(p''_x - p'^x)\delta(\mathbf{p}''_1 - \mathbf{p}'_1) = \frac{1}{2p'_y}\delta(\mathbf{p}'' - \mathbf{p}')$$

进而可将(24.2-21)式简化为

$$\begin{aligned}\sigma(d\Omega \leftarrow \phi) &= \frac{d\Omega}{m} \int_0^\infty dp p^2 \int d^3p' \frac{1}{p'_y} \\ &\quad \times \delta(E_p - E_{p'}) |f(\mathbf{p} \leftarrow \mathbf{p}')\phi(\mathbf{p}')|^2 \\ &= d\Omega \int d^3p' \frac{1}{p'_y} |\phi(\mathbf{p}')|^2 \\ &\quad \times \int_0^\infty dp (p^2) p \delta(p^2 - p'^2) |f(\mathbf{p} \leftarrow \mathbf{p}')|^2 \\ &= d\Omega \int d^3p' \frac{p'}{p'_y} |f(\mathbf{p} \leftarrow \mathbf{p}')\phi(\mathbf{p}')|^2_{p=p'}\end{aligned}$$

这里可再次利用当入射波包 $\phi(\mathbf{p})$ 分布在 \mathbf{p}_0 左右足够窄的范围的条件, 于是在 $\phi(\mathbf{p}')$ 值不太小的范围内 $f(\mathbf{p} \leftarrow \mathbf{p}')$ 几乎不变, 再利用 $\phi(\mathbf{p}')$ 的归一化条件, 得到

$$\sigma(d\Omega \leftarrow \phi) = d\Omega |f(\mathbf{p} \leftarrow \mathbf{p}_0)|^2_{p=p_0} \quad (24.2-23)$$

这个结果表明:

(1) 只要 $\phi(\mathbf{p})$ 的分布都集中在 \mathbf{p}_0 附近, 截面 $\sigma(d\Omega \leftarrow \phi)$ 就只与 \mathbf{p}_0 值有关而与入射波包 $\phi(\mathbf{p})$ 的形状无关, 故可将 $\sigma(d\Omega \leftarrow \phi)$ 记为 $\sigma(d\Omega \leftarrow \mathbf{p}_0)$.

(2) 由(24.2-17)和(24.2-23)式得到从始态(以 \mathbf{p}_0 表征)到终态(以 \mathbf{p} 表征)的散射微分截面

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{p} \leftarrow \mathbf{p}_0) = |f(\mathbf{p} \leftarrow \mathbf{p}_0)|^2_{p=p_0} \quad (24.2-24)$$

右方下标表示动量的模是不变的, 改变的是方向. 上式与第二十三章中简单的量子散射理论所得到的结果 [(23.2-25) 式] 完全相同. 同时也说明了为何将散射振幅 $f(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p})$ 定义成 (24.2-13)

式的原因。微分截面 $\frac{d\sigma}{dQ}(\mathbf{p} \leftarrow \mathbf{p}_0)$ 中的 \mathbf{p} 是终态方向, 它代表了散射后粒子的角分布。当然要注意这里的 dQ 是动量空间中的方位, 而实验室测量的 dQ 是位置空间的方位。

(3) 在推导中多次引用入射波包 $\phi(\mathbf{p})$ 在 \mathbf{p} 空间中分布足够窄的条件。从测不准原理来看, 这就意味着在位置空间中要求入射波包比势场 $V(r)$ 的作用范围宽得多。

(4) 根据 $\hat{S} \rightarrow f \rightarrow \frac{d\sigma}{dQ}$ 的思路, 可见, 单粒子被势场散射的理论从现在开始要解决的问题就是如何从势场 $V(r)$ 的形式来求散射算符 \hat{S} 。这就是所谓量子散射形式理论的“不含时部分”, 而在此之前的那部分就称为量子散射形式理论的“含时部分”。

4. 光学定理

由于散射算符 \hat{S} 是酉算符, $\hat{S}^\dagger \hat{S} = \hat{S} \hat{S}^\dagger = \mathbf{1}$, 又因为它可分为 $\hat{S} = \mathbf{1} + \hat{R}$, 故有 $\hat{R} + \hat{R}^\dagger = -\hat{R}^\dagger \hat{R}$, 即

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p}' | \hat{R} | \mathbf{p} \rangle + \langle \mathbf{p} | \hat{R} | \mathbf{p}' \rangle^* \\ = - \int d^3 p'' \langle \mathbf{p}'' | \hat{R} | \mathbf{p}' \rangle^* \langle \mathbf{p}'' | \hat{R} | \mathbf{p} \rangle \quad (24.2-25) \end{aligned}$$

又根据(24.2-12)和(24.2-14)式, 可得 \hat{R} 的矩阵元

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p}' | \hat{R} | \mathbf{p} \rangle &= -2\pi i \delta(E_{p'} - E_p) f(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p}) \\ &= \frac{i}{2\pi m} \delta(E_{p'} - E_p) f(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p}) \end{aligned}$$

将此式代入(24.2-25)式, 得

$$\begin{aligned} f(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p}) - f(\mathbf{p} \leftarrow \mathbf{p}')^* \\ = \frac{i}{2\pi m} \int d^3 p'' \delta(E_p - E_{p''}) f^*(\mathbf{p}'' \leftarrow \mathbf{p}') f(\mathbf{p}'' \leftarrow \mathbf{p}) \end{aligned} \quad (24.2-26)$$

其中 $E_{p'} = E_p$, 现在求零角度的散射振幅, 即 $\mathbf{p}' = \mathbf{p}$, 得到

$$\text{Im } f(\mathbf{p} \leftarrow \mathbf{p}) = \frac{1}{4\pi m} \int_0^\infty dp'' p''^2 \delta(E_{p''} - E_p)$$

$$\times \int d\Omega_{p''} |f(\mathbf{p}'' \leftarrow \mathbf{p})|^2$$

考虑到

$$\begin{aligned}\delta(E_{p''} - E_p) &= 2m\delta(p''^2 - p^2) \\ &= \frac{m}{p''} [\delta(p'' - p) + \delta(p'' + p)]\end{aligned}$$

而且 $\delta(p'' + p)$ 对以上积分没有贡献,所以上式可简化为

$$\text{Im } f(\mathbf{p} \leftarrow \mathbf{p}) = \frac{p}{4\pi} \int d\Omega_{p''} |f(p\mathbf{e}_{p''} \leftarrow p\mathbf{e}_p)|^2 \quad (24.2-27)$$

其中 $d\Omega_{p''}$ 为 \mathbf{p}'' 方位上的立体角元, $\mathbf{e}_{p''}$ 和 \mathbf{e}_p 分别为 \mathbf{p}'' 和 \mathbf{p} 的单位矢量. 再根据(24.2-24)式,得

$$\text{Im } f(\mathbf{p} \leftarrow \mathbf{p}) = \frac{p}{4\pi} \int d\Omega_{p'} \frac{d\sigma}{d\Omega} (p\mathbf{e}_{p'} \leftarrow p\mathbf{e}_p)$$

这里积分的意义是对起始动量为 \mathbf{p} 的波包散射的总截面,记为 $\sigma(\mathbf{p})$. 所以

$$\text{Im } f(\mathbf{p} \leftarrow \mathbf{p}) = \frac{p}{4\pi} \sigma(\mathbf{p}) \quad (24.2-28)$$

其中

$$\sigma(\mathbf{p}) = \int d\Omega_{p'} \frac{d\sigma}{d\Omega} (p\mathbf{e}_{p'} \leftarrow p\mathbf{e}_p)$$

(24.2-28) 式称为“光学定理”. 因为本章采用原子单位,故此式与(23.2-44)式相同. 实际上,光学定理可以在比上面推导条件更广的范围内成立;如它在狭义相对论下还成立;在非弹性碰撞下也成立;无论势场是否球对称,甚至是复的都成立. 它表示了零角度 ($\theta = 0$) 处散射振幅的虚部与总截面之间的关系. 在本质上,光学定理来源于 \hat{S} 是酉算符,反映了碰撞前后粒子数的守恒.

实验上对微分截面 $\frac{d\sigma}{d\Omega}$ 的测定给出散射振幅的绝对值 $|f|$, 实验上又可以测量总截面 σ , 根据光学定理给出零角度散射振幅的虚部 $\text{Im } f$, 再结合零角度的 $|f|$ 值就可最后得到零角度散射振幅实部 $[\text{Re } f(\mathbf{p} \leftarrow \mathbf{p})]$ 的绝对值.

§ 24.3 单粒子散射的不含时理论

这一节我们继续讨论固定势场对无自旋单粒子的散射。要解决从给定的势场 $V(\mathbf{r})$ 求出对应的 Møller 算符和 \hat{S} 算符,从而得出具体求解散射振幅 $f(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p})$ 的办法。这就是量子散射形式理论的第二部分——不含时理论。

1. Green 算符及其 Lippmann-Schwinger 方程

固定势场 $V(\mathbf{r})$ 对单粒子散射的问题中,体系 Hamilton 算符 $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}(\mathbf{r})$, 其中 $\hat{H}_0 = \frac{\mathbf{p}^2}{2m}$ 。由于本章考虑的是保守系,势能 $V(\mathbf{r})$ 不含时,只是位置 \mathbf{r} 的函数,所以 \hat{H} 也不含时。

定义“Green 算符”

$$\hat{G}_0(z) \equiv (z - \hat{H}_0)^{-1} \quad (24.3-1)$$

和

$$\hat{G}(z) \equiv (z - \hat{H})^{-1} \quad (24.3-2)$$

如果逆存在的话,其中参数 z 为任意复数。Green 算符又可称为“预解式”。

现作以下讨论:

(1) 令体系 Hamilton 算符 \hat{H} 的本征方程为

$$\hat{H}|n\rangle = E_n|n\rangle \quad \forall n \quad (24.3-3)$$

其中本征矢量集 $\{|n\rangle\}$ 可以选取成正交归一的, $\langle n|n'\rangle = \delta_{nn'}$, $\forall n, n'$ 。它又是完备的,有封闭关系

$$\sum_n |n\rangle\langle n| = 1 \quad (24.3-4)$$

其中 \sum 为对整个谱 (无论是连续的还是分立的) 广义求和的符号。

用 $\{|n\rangle\}$ 对算符 $\hat{G}(z)$ 作谱分解

$$\hat{G}(z) = (z - \hat{H})^{-1} = \sum_n (z - E_n)^{-1} |n\rangle\langle n| \quad (24.3-5)$$

在整个复平面 z 上,除了在实轴上 \hat{H} 的本征值 $\{E_n; n = 1(1)\infty\}$ 这几个点(或线段、射线)之外, $G(z)$ 处处解析,而且 $\{E_n\}$ 处是 $G(z)$ 的一阶奇点,对应的留数为 $\{|n\rangle\langle n|; n = 1(1)\infty\}$. 可见,对于给定体系的 Green 算符 $G(z)$ 的全部了解,包括了对该体系 Hamilton 算符 \hat{H} 的本征值问题的了解. 若知道了 $G(z)$,可以首先找它的奇点,从而得到 \hat{H} 的本征值谱 $\{E_n\}$,再找各奇点处的留数就得到 \hat{H} 的本征态集 $\{|n\rangle\}$.

(2) 从(24.2-4)和(24.3-3)式可写出

$$\hat{G}_0(z)|p\rangle = (z - E_p)^{-1}|p\rangle \quad (24.3-6a)$$

和

$$G(z)|n\rangle = (z - E_n)^{-1}|n\rangle \quad (24.3-6b)$$

(3) 从 Green 算符的定义和算符 \hat{H} 与 \hat{H}_0 的 Hermite 性可得到

$$\left. \begin{aligned} [G_0(z)]^\dagger &= G_0(z^*) \\ [G(z)]^\dagger &= G(z^*) \end{aligned} \right\} \quad (24.3-7)$$

(4) 由于 $(z - \hat{H}_0)G_0(z) = 1$ 和 $\langle r|\hat{H}_0|r'\rangle = -\frac{\nabla_r^2}{2m}\langle r|r'\rangle$,

所以在坐标表象中可写出

$$\left(z + \frac{\nabla_r^2}{2m}\right)\langle r|G_0(z)|r'\rangle = \delta_3(r - r')$$

其中算符 $G_0(z)$ 在坐标表象中的矩阵元 $\langle r|G_0(z)|r'\rangle$ 又可称为算符 $G_0(z)$ 在坐标表象中的核,或者称为 Green 函数,又可记为 $G_0(r, r'; z)$. 同理,算符 $G(z)$ 的 Green 函数 $\langle r|G(z)|r'\rangle$ ($\equiv G(r, r'; z)$) 是以下方程的解

$$\left[z - \left(-\frac{\nabla_r^2}{2m} + V(r)\right)\right]\langle r|G(z)|r'\rangle = \delta_3(r - r')$$

(5) 由于复平面 z 上 \hat{H} 的本征值 E 处是 $G(z)$ 的奇点,因而以下定义的两个 Green 算符是很有用的

$$G(E + i0) \equiv \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} (E + i\epsilon - H)^{-1} \quad (24.3-8)$$

和

$$\hat{G}(E - i0) \equiv \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} (E - i\varepsilon - \hat{H})^{-1} \quad (24.3-9)$$

其中 ε 是任意小的正实数, $\varepsilon \rightarrow 0^+$ 表示 ε 从正向趋近于 0.

(6) 求证

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{x \pm i\varepsilon} = P\left(\frac{1}{x}\right) \mp i\pi\delta(x) \quad (24.3-10a)$$

其中符号 P 为取 Cauchy 主值.

证明:

(24.3-10a) 式的含义是; 对于在 $[a, b]$ ($a < 0 < b$) 范围内的任意解析函数 $f(x)$, 有等式

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_a^b \frac{f(x)dx}{x \pm i\varepsilon} = P \int_a^b \frac{f(x)}{x} dx \mp i\pi \int_a^b \delta(x)f(x)dx \quad (24.3-10b)$$

$$\begin{aligned} \text{上式左边} &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_a^b \frac{x}{x^2 + \varepsilon^2} f(x)dx + \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_a^b \frac{\mp i\varepsilon}{x^2 + \varepsilon^2} f(x)dx \\ &= \int_a^b \frac{f(x)}{x} dx \mp i\pi \int_a^b \left[\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{\varepsilon}{\pi(x^2 + \varepsilon^2)} \right] f(x)dx \end{aligned}$$

由于 $x = 0$ 处是奇点, 倘若不对积分的方法加以限制, 则第一项积分无法有确定值. 第一项积分只有在取值 $\lim_{\eta \rightarrow 0^+} \left[\int_a^{-\eta} \frac{f(x)}{x} dx + \int_{\eta}^b \frac{f(x)}{x} dx \right]$ 时才能有定值. 这时从奇点两边以同样速度趋近于 0,

可以将奇点两边的正负两小块面积严格抵销而使极限有定值, 从而积分有定值. 这样的积分方法称为“取 Cauchy 主值”, 记为 $P(\cdot)$. 第二项积分方括号内为 Dirac δ 函数的又一极限形式, 故得(24.3-10b)式. (证毕)

(7) 求证

$$\hat{G}(E_n + i0) - \hat{G}(E_n - i0) = -2\pi i |n\rangle \langle n| \quad (24.3-11)$$

证明:

根据(24.3-5)和(24.3-10a)式, 有

$$\hat{G}(E_n + i0) - \hat{G}(E_n - i0)$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_m \left[\frac{1}{E_n + i0 - E_m} - \frac{1}{E_n - i0 - E_m} \right] |m\rangle \langle m| \\
&= \sum_m \left[P \left(\frac{1}{E_n - E_m} \right) - i\pi \delta(E_n - E_m) \right. \\
&\quad \left. - P \left(\frac{1}{E_n - E_m} \right) - i\pi \delta(E_n - E_m) \right] |m\rangle \langle m| \\
&= -2\pi i |n\rangle \langle n| \quad (\text{证毕})
\end{aligned}$$

现在讨论 Green 算符 $\hat{G}(z)$ 和 $\hat{G}_0(z)$ 之间的关系。根据有逆的任意算符 \hat{A} 和 \hat{B} 的恒等式

$$\hat{A}^{-1} = \hat{B}^{-1} + \hat{B}^{-1}(\hat{B} - \hat{A})\hat{A}^{-1}$$

令 $\hat{A} = z - \hat{H}$ 和 $\hat{B} = z - \hat{H}_0$, 则得到

$$\hat{G}(z) = \hat{G}_0(z) + \hat{G}_0(z)\hat{V}\hat{G}(z) \quad (24.3-12)$$

又可令 $\hat{A} = z - \hat{H}_0$ 和 $\hat{B} = z - \hat{H}$, 得到

$$\hat{G}(z) = \hat{G}_0(z) + \hat{G}(z)\hat{V}\hat{G}_0(z) \quad (24.3-13)$$

(24.3-12) 和 (24.3-13) 两式称为 Green 算符的 Lippmann-Schwinger 方程, 这是不含时的散射形式理论的基本方程之一。

2. \hat{T} 算符及其 Lippmann-Schwinger 方程

定义跃迁算符 \hat{T} 为

$$\hat{T}(z) \equiv \hat{V} + \hat{V}\hat{G}(z)\hat{V} \quad (24.3-14)$$

其中参数 z 为任意复数

\hat{T} 算符有如下性质:

(1) 从它的定义显然可见: 在复平面 z 上 $\hat{T}(z)$ 的解析性质与 Green 算符 $\hat{G}(z)$ 相同。也就是说, 在整个复平面 z 上, 除了在实轴上 \hat{H} 的本征值 $\{E_n\}$ 之外 $\hat{T}(z)$ 处处解析。 $\{E_n\}$ 处是 $\hat{T}(z)$ 的一阶奇点。

(2) 用 $\hat{G}_0(z)$ 左乘 (24.3-14) 式, 再利用 $\hat{G}(z)$ 的 Lippmann-Schwinger 方程, 得到

$$\hat{G}_0(z)\hat{T}(z) = \hat{G}(z)\hat{V} \quad (24.3-15)$$

若用 $\hat{G}_0(z)$ 右乘, 还是利用 $\hat{G}(z)$ 的 Lippmann-Schwinger

方程,得到

$$\hat{T}(z)\hat{G}_0(z) = \hat{V}\hat{G}(z) \quad (24.3-16)$$

(3) 根据 \hat{T} 算符的定义, 利用势能算符 \hat{V} 的 Hermite 性和 $[\hat{G}(z)]^\dagger = \hat{G}(z^*)$, 可求出

$$[\hat{T}(z)]^\dagger = \hat{T}(z^*) \quad (24.3-17)$$

(4) 根据 $\hat{G}(z)$ 的 Lippmann-Schwinger 方程和 (24.3-15) 或 (24.3-16) 式, 得到

$$\hat{G}(z) = \hat{G}_0(z) + \hat{G}_0(z)\hat{T}(z)\hat{G}_0(z) \quad (24.3-18)$$

上式表明, 在关于散射问题上 $\hat{G}(z)$ 和 $\hat{T}(z)$ 包含着同样多的信息。

将 (24.3-15) 式代入 (24.3-14) 式, 得到

$$\hat{T}(z) = \hat{V} + \hat{V}\hat{G}_0(z)\hat{T}(z) \quad (24.3-19)$$

称为跃迁算符 $\hat{T}(z)$ 的 Lippmann-Schwinger 方程。这是不含时理论中的重要关系式。此式右边还包含着未知量 $\hat{T}(z)$ 本身, 故要用迭代法求解

$$\begin{aligned} \hat{T}(z) &= \hat{V} + \hat{V}\hat{G}_0(z)\hat{V} + \hat{V}\hat{G}_0(z)\hat{V}\hat{G}_0(z)\hat{V} + \cdots \\ &= \hat{V} \sum_{n=0}^{\infty} [\hat{G}_0(z)\hat{V}]^n \end{aligned} \quad (24.3-20)$$

作为最粗糙的近似, 可取第一项

$$\hat{T}(z) \simeq \hat{V}$$

这称为“Born 近似”, 有时也称为一阶 Born 近似。

3. Møller 波算符

以下讨论 $\hat{G}(z)$, $\hat{T}(z)$ 与散射理论的关系, 特别是与 \hat{S} 算符、Møller 算符的关系。若入射渐近态的不含时部分为 $|\phi\rangle$, 则单粒子在势场 $V(\mathbf{r})$ 散射过程中 $t = 0$ 时的真实态

$$|\phi\rangle = \hat{\Omega}_+ |\phi\rangle \equiv |\phi+\rangle$$

若出射渐近态的不含时部分记为 $|\phi\rangle$, 则散射过程 $t = 0$ 时的真实态(记为 $|\phi-\rangle$)

$$|\phi-\rangle = \hat{\Omega}_- |\phi\rangle$$

由于 Møller 波算符 $\hat{\Omega}_\pm \equiv \lim_{t \rightarrow \mp\infty} \mathbf{U}^\dagger(t) \mathbf{U}_0(t)$, 所以

$$|\phi\pm\rangle = \lim_{t \rightarrow \mp\infty} \mathbf{U}^\dagger(t) \mathbf{U}_0(t) |\phi\rangle \quad (24.3-21)$$

(1) 先求证对于体系状态空间 \mathcal{H} 中任意一个 $t=0$ 的态 $|\chi\rangle$ 均有

$$\begin{aligned} \mathbf{U}^\dagger(t) \mathbf{U}_0(t) |\chi\rangle &= \left(\mathbf{1} + i \int_0^t d\tau \mathbf{U}^\dagger(\tau) \mathbf{V} \mathbf{U}_0(\tau) \right) |\chi\rangle \\ \forall |\chi\rangle \in \mathcal{H} \end{aligned} \quad (24.3-22)$$

证明:

与函数等式 $f(t) = f(t_0) + \int_{t_0}^t d\tau \frac{df(\tau)}{d\tau}$ 一样, 先求

$$\frac{d}{dt} [\hat{\mathbf{U}}^\dagger(t) \hat{\mathbf{U}}_0(t)] = i \hat{\mathbf{U}}^\dagger(t) \mathbf{V} \hat{\mathbf{U}}_0(t)$$

再根据条件 $\hat{\mathbf{U}}^\dagger(t=0) \hat{\mathbf{U}}_0(t=0) = \mathbf{1}$ 积分

$$\begin{aligned} \mathbf{U}^\dagger(t) \mathbf{U}_0(t) |\chi\rangle &= |\chi\rangle + \int_0^t d\tau \frac{d}{d\tau} [\mathbf{U}^\dagger(\tau) \mathbf{U}_0(\tau)] |\chi\rangle \\ &= \left(\mathbf{1} + i \int_0^t d\tau \mathbf{U}^\dagger(\tau) \mathbf{V} \mathbf{U}_0(\tau) \right) |\chi\rangle \end{aligned} \quad (\text{证毕})$$

利用(24.3-22)式, 可将(24.3-21)式写成

$$|\phi\pm\rangle = \left(\mathbf{1} + i \int_0^{\mp\infty} d\tau \mathbf{U}^\dagger(\tau) \mathbf{V} \mathbf{U}_0(\tau) \right) |\phi\rangle \quad (24.3-23)$$

(2) 渐衰方法

在物理上必须要求 (24.3-23) 式对任意存在的 $t=0$ 的入射 (和出射) 渐近态 $|\phi\rangle$ 都有确定的 $t=0$ 的真实散射态 $|\phi\pm\rangle$. 换言之, 要求 (24.3-23) 式中积分在数学上一定要收敛成定值. 为此, 可以引入一任意小的正实数 ε , 将 (24.3-23) 式改写成等价的

$$|\phi\pm\rangle = \left(\mathbf{1} + \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} i \int_0^{\mp\infty} d\tau e^{-\varepsilon|\tau|} \mathbf{U}^\dagger(\tau) \mathbf{V} \mathbf{U}_0(\tau) \right) |\phi\rangle \quad (24.3-24)$$

其中引入的因子 $e^{-\varepsilon|\tau|}$ 称为阻尼因子. 以上的数学处理相当于把

势能 $V(\mathbf{r})$ 换成 $\lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} V(\mathbf{r})e^{-\varepsilon|t|}$, 当 ε 不很小的时候, 只有在 $t = 0$ 左右时才出现势能场。而对于真实的散射过程来说, 由于 $V(\mathbf{r})$ 的作用范围很小, 也只有在 $t = 0$ 左右不大的范围内势能 $V(\mathbf{r})$ 才对散射过程起作用。随着 $\varepsilon \rightarrow 0^+$, 势场出现的时间范围越来越宽。可见, 以上处理方法在物理上是合理的。这种方法称为“渐寝方法”或“绝热方法”。

利用单粒子自由运动 Hamilton 算符 \hat{H}_0 的本征方程 $\hat{H}_0|\mathbf{p}\rangle = E_p|\mathbf{p}\rangle$ 和动量表象的封闭关系 $1 = \int d^3p |\mathbf{p}\rangle\langle\mathbf{p}|$, 得到

$$\begin{aligned} |\phi_{\pm}\rangle &= \hat{Q}_{\pm}|\phi\rangle \\ &= |\phi\rangle + \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} i \int d^3p \int_0^{\mp\infty} d\tau e^{-\varepsilon|\tau|} \hat{U}^{\dagger}(\tau) \hat{V} \hat{U}_0(\tau) |\mathbf{p}\rangle\langle\mathbf{p}|\phi\rangle \\ &= |\phi\rangle + \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} i \int d^3p \int_0^{\mp\infty} d\tau e^{\pm\varepsilon\tau} e^{i\hat{H}_0\tau} \hat{V} e^{-iE_p\tau} |\mathbf{p}\rangle\langle\mathbf{p}|\phi\rangle \end{aligned}$$

由于 $\hat{V}|\mathbf{p}\rangle\langle\mathbf{p}|\phi\rangle$ 都不是时间 τ 的函数, 故有

$$\begin{aligned} |\phi_{\pm}\rangle &= |\phi\rangle + \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} i \int d^3p \\ &\quad \times \left[\int_0^{\mp\infty} d\tau e^{-i(E_p \pm i\varepsilon - \hat{H}_0)\tau} \right] \hat{V}|\mathbf{p}\rangle\langle\mathbf{p}|\phi\rangle \end{aligned}$$

方括号内积分等于

$$\begin{aligned} &i(E_p \pm i\varepsilon - \hat{H}_0)^{-1} [(e^{\pm\varepsilon\tau} e^{\mp i(E_p - \hat{H}_0)\tau})_{\tau \rightarrow \mp\infty} - 1] \\ &= -i\hat{G}(E_p \pm i\varepsilon) \end{aligned}$$

由此可见, 渐寝方法引入阻尼因子的目的, 在这里可以消除 $e^{\mp i(E_p - \hat{H}_0)\tau}$ 强烈振荡带来的不确定性, 从而使积分收敛到定值。所以

$$|\phi_{\pm}\rangle = |\phi\rangle + \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int d^3p \hat{G}(E_p \pm i\varepsilon) \hat{V}|\mathbf{p}\rangle\langle\mathbf{p}|\phi\rangle$$

记为

$$|\phi_{\pm}\rangle = |\phi\rangle + \int d^3p \hat{G}(E_p \pm i0) \hat{V}|\mathbf{p}\rangle\langle\mathbf{p}|\phi\rangle$$

由于 $|\phi\rangle$ 是任意的, 所以

$$\hat{\Omega}_{\pm} = 1 + \int d^3p \hat{G}(E, \pm i0) \hat{V} |\mathbf{p}\rangle \langle \mathbf{p}| \quad (24.3-25)$$

根据 \hat{T} 算符的性质 (2), $\hat{G}(z)V = \hat{G}_0(z)\hat{T}(z)$, 得到

$$\hat{\Omega}_{\pm} = 1 + \int d^3p \hat{G}_0(E, \pm i0) \hat{T}(E, \pm i0) |\mathbf{p}\rangle \langle \mathbf{p}| \quad (24.3-26)$$

又根据 T 算符的 Lippmann-Schwinger 方程, (24.3-20) 式, 得到

$$\hat{\Omega}_{\pm} = 1 + \int d^3p \hat{G}_0(E, \pm i0) \hat{V} \left(\sum_{n=0}^{\infty} [\hat{G}_0(E, \pm i0)V]^n \right) |\mathbf{p}\rangle \langle \mathbf{p}| \quad (24.3-27)$$

由这个方程就可以从已知的 \hat{H}_0 和 \hat{V} 求出 Møller 波算符 $\hat{\Omega}_{\pm}$, 因而就可以在下一步求出散射算符 \hat{S} .

4. 散射算符 \hat{S}

根据散射的含时理论, $t = 0$ 的入射渐近态 $|\phi_{in}\rangle$ 与 $t = 0$ 的出射渐近态 $|\phi_{out}\rangle$ 之间靠算符 \hat{S} 联系

$$|\phi_{out}\rangle = \hat{S} |\phi_{in}\rangle$$

其中

$$\begin{aligned} \hat{S} &= \hat{\Omega}^\dagger \hat{\Omega}_+ \\ \hat{\Omega}_+ &= \lim_{t \rightarrow +\infty} \hat{U}^\dagger(t) \hat{U}_0(t) \end{aligned}$$

(1) 在单粒子的势场散射问题中入射渐近态自由演化取决于 \hat{H}_0 就是出射渐近态自由演化的 \hat{H}_0 , 于是可得

$$\hat{S} = \hat{\Omega}^\dagger \hat{\Omega}_+ = \lim_{\substack{t \rightarrow +\infty \\ t' \rightarrow -\infty}} (\hat{U}^\dagger(t) \hat{U}_0(t))^\dagger (\hat{U}^\dagger(t') \hat{U}_0(t'))$$

这两个极限的次序之间没有先后, 故可令 $t' = -t$, 于是

$$\begin{aligned} \hat{S} &= \lim_{t \rightarrow \infty} \hat{U}_0^\dagger(t) \hat{U}(t) \hat{U}^\dagger(-t) \hat{U}_0(-t) \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} e^{i\hat{H}_0 t} e^{-2i\hat{H}_t} e^{i\hat{H}_0 t} \end{aligned}$$

根据任意算符 $\mathbf{A}(t)$ 都有 $\mathbf{A}(t) = \mathbf{A}(t=0) + \int_0^t d\tau \frac{\partial \mathbf{A}(\tau)}{\partial \tau}$, 于是上式可写成

$$\hat{S} = 1 + \int_0^\infty dt \frac{d}{dt} (e^{i\hat{H}_0 t} e^{-2i\hat{H}_t} e^{i\hat{H}_0 t})$$

化简可得

$$\hat{S} = 1 - i \int_0^\infty dt e^{i\hat{H}_0 t} [\hat{V}, e^{-i\hat{H}t}]_+ e^{i\hat{H}_0 t} \quad (24.3-28)$$

其中反对易子

$$[\hat{A}, \hat{B}]_+ \equiv \hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$$

(2) 动量表象中的 \hat{S} 矩阵

把算符表示式(24.3-28)写成在动量表象中的表示式

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p}' | \hat{S} | \mathbf{p} \rangle &= \delta_3(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \\ &- i \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \int_0^\infty dt e^{-\varepsilon t} \langle \mathbf{p}' | e^{i\hat{H}_0 t} [\hat{V}, e^{-i\hat{H}t}]_+ e^{i\hat{H}_0 t} | \mathbf{p} \rangle \end{aligned}$$

这里用渐寝方法保证积分的定值性,即保证了 \hat{S} 的一一映射性.由于 $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ 是自由粒子 Hamilton 算符 \hat{H}_0 的本征态, $\hat{H}_0|\mathbf{p}\rangle = E_p|\mathbf{p}\rangle$, 故有

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p}' | \hat{S} | \mathbf{p} \rangle &= \delta_3(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) - i \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \langle \mathbf{p}' | \hat{V} \left(\int_0^\infty dt e^{i(i\varepsilon + E_{p'} + E_p - 2\hat{H})t} \right) \\ &+ \left(\int_0^\infty dt e^{i(i\varepsilon + E_{p'} + E_p - 2\hat{H})t} \right) \hat{V} | \mathbf{p} \rangle \end{aligned}$$

其中

$$\begin{aligned} (\text{积分}) &= -i(i\varepsilon + E_{p'} + E_p - 2\hat{H})^{-1} [e^{-\varepsilon t'} e^{i(E_{p'} + E_p - 2\hat{H})t'}]_0^\infty \\ &= -\frac{i}{2} \hat{G} \left(\frac{E_{p'} + E_p}{2} + i\frac{\varepsilon}{2} \right) \end{aligned}$$

将它代入 $\langle \mathbf{p}' | \hat{S} | \mathbf{p} \rangle$, 并利用 $\hat{G}(z)\hat{V} = \hat{G}_0(z)\hat{T}(z)$ 和 $\hat{V}\hat{G}(z) = \hat{T}(z)\hat{G}_0(z)$ [见(24.3-15)和(24.3-16)式]和

$$\hat{G}_0(z)|\mathbf{p}\rangle = (z - \hat{H}_0)^{-1}|\mathbf{p}\rangle = (z - E_p)^{-1}|\mathbf{p}\rangle,$$

得到

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p}' | \hat{S} | \mathbf{p} \rangle &= \delta_3(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \\ &+ \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \{ (E_{p'} - E_p + i\varepsilon)^{-1} - (E_{p'} - E_p - i\varepsilon)^{-1} \} \\ &\times \langle \mathbf{p}' | \hat{T} \left(\frac{E_{p'} + E_p}{2} + i\frac{\varepsilon}{2} \right) | \mathbf{p} \rangle \end{aligned}$$

根据

$$\begin{aligned}\delta(x) &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{\varepsilon}{x(x^2 + \varepsilon^2)} \\ &= -\frac{1}{2\pi i} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \left(\frac{1}{x + i\varepsilon} - \frac{1}{x - i\varepsilon} \right) \quad (24.3-29)\end{aligned}$$

得到

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{p}' | \hat{\mathbf{S}} | \mathbf{p} \rangle &= \delta_3(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \\ &\quad - 2\pi i \delta(E_{p'} - E_p) \langle \mathbf{p}' | \hat{\mathbf{T}}(E_p + i0) | \mathbf{p} \rangle \quad (24.3-30)\end{aligned}$$

其中

$$\langle \mathbf{p}' | \hat{\mathbf{T}}(E_p + i0) | \mathbf{p} \rangle \equiv \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \langle \mathbf{p}' | \hat{\mathbf{T}}(E_p + i\varepsilon) | \mathbf{p} \rangle$$

(24.3-30) 式的第一项表示未被散射而前向直射的贡献, 第二项表示单粒子保持动能守恒情况下的散射过程。

(3) 将(24.3-30)与(24.2-12)式相比得到壳面 \mathbf{T} 矩阵

$$\begin{aligned}t(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p}) &= \langle \mathbf{p}' | \hat{\mathbf{T}}(E_p + i0) | \mathbf{p} \rangle \\ &\quad (\text{当 } E_{p'} = E_p) \quad (24.3-31)\end{aligned}$$

而动量表象下 \mathbf{T} 的矩阵元可根据 $\hat{\mathbf{T}}(z)$ 的 Lippmann-Schwinger 方程[(24.3-19)式], 求得

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{p}' | \hat{\mathbf{T}}(z) | \mathbf{p} \rangle &= \langle \mathbf{p}' | \hat{\mathbf{V}} | \mathbf{p} \rangle \\ &\quad + \int d^3p'' \langle \mathbf{p}' | \hat{\mathbf{V}} | \mathbf{p}'' \rangle (z - E_{p''})^{-1} \langle \mathbf{p}'' | \hat{\mathbf{T}}(z) | \mathbf{p} \rangle \quad (24.3-32)\end{aligned}$$

这样, 我们就完成了单粒子势场散射形式理论的不含时部分。通过将(24.3-32)式的迭代求出 $\langle \mathbf{p}' | \hat{\mathbf{T}}(E_p + i0) | \mathbf{p} \rangle$, 于是得到 $t(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p})$ 和 $f(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p})$, 最后求出微分截面和总截面。关于包括弹性、非弹性和反应碰撞的复杂的散射过程的量子散射形式理论见 § 24.4。

5. Born 近似

$\hat{\mathbf{T}}$ 算符的 Lippmann-Schwinger 方程

$$\hat{\mathbf{T}}(z) = \mathbf{V} + \mathbf{V} \mathbf{G}_0(z) \hat{\mathbf{T}}(z)$$

用迭代法, 可得到(24.3-20)式

$$\mathbf{T}(z) = \mathbf{V} + \mathbf{V}\mathbf{G}_0(z)\mathbf{V} + \mathbf{V}\mathbf{G}_0(z)\mathbf{V}\mathbf{G}_0(z)\mathbf{V} + \dots$$

这样,从 $\hat{\mathbf{H}}_0$ 和 \mathbf{V} 就可求出 $\hat{\mathbf{T}}$ 算符.

(1) 当势场 $V(r)$ 较弱时可作一级近似,取

$$\hat{\mathbf{T}}(z) \simeq \mathbf{V}$$

然后求出壳面 \mathbf{T} 矩阵 $t(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p})$, 再求出散射振幅 $f(Q)$, 最后求出 $\frac{d\sigma}{dQ}$. 这种求解散射问题的方法,叫做“Born 近似法”或“一级 Born 近似”(以下用上标(1)表示之).

$$t(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p}) \simeq t^{(1)}(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p}) = \langle \mathbf{p}' | \hat{\mathbf{V}} | \mathbf{p} \rangle \quad (24.3-33)$$

散射振幅

$$f(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p}) \simeq -m(2\pi)^2 \langle \mathbf{p}' | \mathbf{V} | \mathbf{p} \rangle$$

现用坐标表象求算上式. 根据势能算符 \mathbf{V} 是局域算符, 即

$$\langle \mathbf{r}' | \mathbf{V} | \mathbf{r} \rangle = V(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \quad (24.3-34)$$

和 $\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle = (2\pi)^{-3/2} e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}$ [(24.2-7) 式] 得到

$$\begin{aligned} f(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p}) &\simeq -m(2\pi)^2 \iiint d^3r d^3r' \langle \mathbf{p}' | \mathbf{r}' \rangle \langle \mathbf{r}' | \hat{\mathbf{V}} | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle \\ &= -\frac{m}{2\pi} \int d^3r e^{-i\mathbf{p}' \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \end{aligned}$$

令 $\mathbf{q} \equiv \mathbf{p}' - \mathbf{p}$, 这表示碰撞后从势场转移到粒子的动量, 所以

$$f^{(1)}(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p}) = -\frac{m}{2\pi} \int d^3r e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} V(\mathbf{r})$$

这说明一级 Born 近似的最大特点是散射振幅 $f(Q)$ 只取决于动量转移值 \mathbf{q} . 在单粒子势场散射的情况下 \mathbf{q} 只是散射后动量的方向改变造成的, 即 $|\mathbf{q}| = 2p \sin \frac{\theta}{2}$, 故 f 只是立体角 Q 的函数. 上式又说明了在一级 Born 近似下散射振幅只是势场 $V(\mathbf{r})$ 的 Fourier 变换.

(2) 球对称势场中的一级 Born 近似

在球对称势能 $V(r)$ 情况下, 上式可以先对立体角 dQ 积分得出单粒子散射的一级 Born 近似的散射振幅

$$f^D(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p}) = -2m \int_0^\infty dr r^2 V(r) \frac{\sin qr}{qr} \quad (24.3-35)$$

(3) 对于入射粒子能量很低时的散射, 虽然 $\lim_{q \rightarrow 0} \frac{\sin qr}{qr} = 1$, 但从(24.3-35)式也可得到低能散射是各向同性的结论, 但是这样做不可靠。这是因为与入射粒子的低能量相比, 原来较小的势能就不能算小了, 所以 Born 近似在低能散射问题中本身的可靠性下降。

为了深入分析 Born 近似法, 对应于真实的散射体系 ($\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$) 考虑一个假想体系, 其 Hamilton 算符

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (24.3-36)$$

假想体系的势能 $\lambda V(r)$ 中的 λ 是调节参数。为了满足 H 是 Hermitic 的, λ 必须是实数。又令 $0 \leq \lambda \leq 1$, 这样可以通过调节 λ 而改变假想体系的势能。当 $\lambda = 1$ 时, 假想体系就等同于真实体系了。按照单粒子散射的不含时理论相同的分析法对假想体系也有以下关系。

(1) Green 算符

$$\hat{G}_0(z) = (z - \hat{H}_0)^{-1}$$

$$\hat{G}(z) = (z - \hat{H})^{-1}$$

$$\begin{aligned} \hat{G}(z) &= \hat{G}_0(z) + \hat{G}_0(z)(\lambda \hat{V})\hat{G}(z) \\ &= \hat{G}_0(z) + \hat{G}(z)(\lambda \hat{V})\hat{G}_0(z) \end{aligned}$$

$$[\hat{G}_0(z)]^\dagger = \hat{G}_0(z^*)$$

$$[\hat{G}(z)]^\dagger = \hat{G}(z^*)$$

(2) \hat{T} 算符

$$\hat{T}(z) = (\lambda \hat{V}) + (\lambda \hat{V})\hat{G}(z)(\lambda \hat{V})$$

$$\hat{T}(z)\hat{G}_0(z) = (\lambda \hat{V})\hat{G}(z)$$

$$\hat{G}_0(z)\hat{T}(z) = \hat{G}(z)(\lambda \hat{V})$$

$$\hat{T}(z) = (\lambda \hat{V}) + (\lambda \hat{V})\hat{G}_0(z)\hat{T}(z) \quad (24.3-37)$$

$$[\hat{T}(z)]^\dagger = \hat{T}(z^*)$$

将 \hat{T} 算符的 Lippmann-Schwinger 方程[(24.3-37)式]迭代,

得“Born 级数”

$$\hat{T}(z) = \lambda \hat{V} + \lambda^2 \hat{V} \hat{G}_0(z) \hat{V} + \lambda^3 \hat{V} \hat{G}_0(z) \hat{V} \hat{G}_0(z) \hat{V} + \dots$$

然后得到壳面 T 矩阵元

$$\begin{aligned} t(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p}) &= \langle \mathbf{p}' | \hat{T}(E_p + i0) | \mathbf{p} \rangle \\ &= \lambda \langle \mathbf{p}' | \hat{V} | \mathbf{p} \rangle + \lambda^2 \langle \mathbf{p}' | \hat{V} \hat{G}_0(E_p + i0) \hat{V} | \mathbf{p} \rangle \\ &\quad + \dots \end{aligned}$$

最后得到 S 矩阵元

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p}' | \hat{S} | \mathbf{p} \rangle &= \delta_3(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) - \lambda 2\pi i \delta(E_{p'} - E_p) \langle \mathbf{p}' | \hat{V} | \mathbf{p} \rangle \\ &\quad - \lambda^2 2\pi i \delta(E_{p'} - E_p) \langle \mathbf{p}' | \hat{V} \hat{G}_0(E_p + i0) \hat{V} | \mathbf{p} \rangle \\ &\quad - \dots \end{aligned} \quad (24.3-38)$$

同样,若散射算符也写成如下形式

$$\hat{S} = 1 + \lambda \hat{S}^{(1)} + \lambda^2 \hat{S}^{(2)} + \dots$$

为满足 \hat{S} 是酉算符的要求

$$\begin{aligned} 1 = \hat{S}^\dagger \hat{S} &= 1 + \lambda(\hat{S}^{(1)\dagger} + \hat{S}^{(1)}) \\ &\quad + \lambda^2(\hat{S}^{(1)\dagger} \hat{S}^{(1)} + \hat{S}^{(2)\dagger} + \hat{S}^{(2)}) + \dots \end{aligned} \quad (24.3-39)$$

由于 λ 是任意可调参数,故上式 λ 的各次项均需为 0, 即

$$\begin{aligned} \hat{S}^{(1)\dagger} &= -\hat{S}^{(1)} \\ \hat{S}^{(1)\dagger} \hat{S}^{(1)} + \hat{S}^{(2)\dagger} + \hat{S}^{(2)} &= 0 \\ &\dots \end{aligned}$$

再与(24.3-38)式对比,可求得

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p}' | \hat{S}^{(1)} | \mathbf{p} \rangle &= -2\pi i \delta(E_{p'} - E_p) \langle \mathbf{p}' | \hat{V} | \mathbf{p} \rangle \\ &= \frac{i}{2\pi m} \delta(E_{p'} - E_p) f^{(1)}(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p}) \\ &\dots \end{aligned}$$

由于 V 是 Hermite 的,故从上两式可以看出:

(1) 一级 Born 近似满足 $\hat{S}^{(1)\dagger} = -\hat{S}^{(1)}$ 的要求.

(2) $f^{(1)}(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p}) = f^{(1)}(\mathbf{p} \leftarrow \mathbf{p}')^*$ (24.3-40)

可见,在 λ 展开式的一次项上一级 Born 近似法满足了 S 是酉算符的要求,可是进一步考虑 λ 的二次项时发现一级 Born 近似法不能满足 S 是酉算符的要求.

再从 (24.3-40) 式可以看到, 一级 Born 近似的零角度 ($\mathbf{p}' = \mathbf{p}$) 散射振幅 $f^{(1)}(\mathbf{p} \leftarrow \mathbf{p})$ 必为实数。而光学定理 [(24.2-28) 式] 告诉我们, 零角度散射振幅是不可能没有虚部的, 除非总截面为 0。这样就看出一级 Born 近似法由于不满足 \mathbf{S} 是酉算符的要求, 故不满足光学定理, 不符合粒子数守恒律。因而它在求算总截面时不很可靠, 但是这不影响它在求算角分布上结果的合理性。为了提高准确性, 显然可以在 Born 级数中多保留几项

$$\left. \begin{aligned} t(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p}) &= t^{(1)}(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p}) + t^{(2)}(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p}) + \cdots \\ f(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p}) &= f^{(1)}(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p}) + f^{(2)}(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p}) + \cdots \\ f^{(n)}(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p}) &= -m(2\pi)^2 t^{(n)}(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p}) \\ t^{(n)}(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p}) &= \langle \mathbf{p}' | \hat{V} [\mathbf{G}_0(E_p + i0)\mathbf{V}]^{n-1} | \mathbf{p} \rangle \end{aligned} \right\} \quad (24.3-41)$$

如其中

$$\begin{aligned} f^{(2)}(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p}) &= -m(2\pi)^2 \int d^3p'' (E_p - E_{p''} \\ &\quad + i0)^{-1} \langle \mathbf{p}' | \mathbf{V} | \mathbf{p}'' \rangle \langle \mathbf{p}'' | \mathbf{V} | \mathbf{p} \rangle \end{aligned} \quad (24.3-42)$$

6. Born 级数的 Feynman 图表示

本章中至今为止的量子力学讨论都是在 Schrödinger 绘景下进行的。现在为了方便计, 将变换到相互作用绘景中讨论。从 Schrödinger 绘景 (用下标 S 表示) 变换到相互作用绘景 (用下标 I 表示) 的酉变换为

$$t \text{ 时刻体系的态} \quad |\phi_t\rangle_I = e^{i\mathbf{H}_0 t} |\phi_t\rangle_S \quad (24.3-43)$$

$$t \text{ 时刻力学量算符} \quad \mathbf{A}_I(t) = e^{i\mathbf{H}_0 t} \mathbf{A}_I e^{-i\mathbf{H}_0 t} \quad (24.3-44)$$

这两个绘景对客观世界的描述是等价的。它们对任意力学量求得的期望值相同。由于 $|\phi_t\rangle_S = \hat{\mathbf{U}}_S(t) |\phi\rangle_S$ (即从 $t = 0$ 演化到 $t = t$) 和 (24.3-43) 式, 可见, 若 \mathbf{H} 不含时间, 则有

$$|\phi_t\rangle_I = e^{i\mathbf{H}_0 t} \hat{\mathbf{U}}_S(t) |\phi\rangle_S = e^{i(\mathbf{H}_0 - \mathbf{H})t} |\phi\rangle_S = e^{-i\mathbf{V}t} |\phi\rangle_S$$

在散射问题中 $|\phi\rangle_S$ 是 $t = 0$ 时的真实散射态, 并且当 $t \rightarrow \pm \infty$ 时, $\mathbf{V} \rightarrow 0$, 故原先在 Schrödinger 绘景中所述入射渐近态的不含时部分 (即 $t = 0$ 时的入射渐近态) $|\phi_{in}\rangle_S$ 严格地等于相互作

用绘景中 $t \rightarrow -\infty$ 时的态 $|\phi_{-\infty}\rangle$:

$$\left. \begin{aligned} |\phi_{i0}\rangle_s &= |\phi_{-\infty}\rangle_i \\ |\phi_{out}\rangle_s &= |\phi_{+\infty}\rangle_i \end{aligned} \right\} \quad (24.3-45)$$

相互作用绘景中的时间演化算符定义为

$$|\phi_t\rangle_i = U_I(t, t_0) |\phi_{t_0}\rangle_i \quad (24.3-46)$$

显然有如下性质

$$\left. \begin{aligned} U_I(t, t) &= 1 \\ U_I(t, t_0) &= U_I(t, t') U_I(t', t_0) \\ \hat{U}_I(t, t_0) &= U_I^{-1}(t_0, t) \end{aligned} \right\} \quad (24.3-47)$$

由(24.3-46)式得 $U_I(t, t_0)$ 为酉算符

$$U_I^\dagger(t, t_0) U_I(t, t_0) = \hat{U}_I(t, t_0) U_I^\dagger(t, t_0) = 1 \quad (24.3-48)$$

从(24.3-43)式得逆变换 $|\phi_t\rangle_s = e^{-iH_0 t} |\phi_t\rangle_i$, 代入 Schrödinger 方程 $i \frac{\partial}{\partial t} |\phi_t\rangle_s = H |\phi_t\rangle_s$, 再利用(24.3-46)式 (其中 $|\phi_{t_0}\rangle_i$ 可以是任意的), 得到相互作用绘景的时间演化算符 $\hat{U}_I(t, t_0)$ 所需满足的方程

$$i \frac{\partial}{\partial t} U_I(t, t_0) = \hat{V}_I(t) U_I(t, t_0) \quad (24.3-49)$$

其中相互作用绘景中的势能算符 $\hat{V}_I(t)$ 是按照(24.3-44)式由以前所述的势能 \hat{V} (即 \hat{V}_s) 变换来的, 即

$$\hat{V}_I(t) \equiv e^{iH_0 t} \hat{V} e^{-iH_0 t} \quad (24.3-50)$$

(24.3-49) 式在相互作用绘景中起的作用就如 Schrödinger 方程在 Schrödinger 绘景中的一样。将(24.3-49)式积分, 利用条件 $U_I(t_0, t_0) = 1$, 得到

$$\hat{U}_I(t, t_0) = 1 - i \int_{t_0}^t d\tau \hat{V}_I(\tau) \hat{U}_I(\tau, t_0) \quad (24.3-51)$$

这是一个要用迭代法解的式子, 若势能较小, 则迭代很快就会收敛

$$\begin{aligned} \hat{U}_I(t, t_0) &= 1 - i \int_{t_0}^t d\tau \hat{V}_I(\tau) \\ &+ (-i)^2 \int_{t_0}^t d\tau_1 \int_{t_0}^{\tau_1} d\tau_2 \hat{V}_I(\tau_1) \hat{V}_I(\tau_2) + \dots \end{aligned} \quad (24.3-52)$$

由于 $|\phi_{out}\rangle_s = \mathbf{S}|\phi_{in}\rangle_s$ 和(24.3-45)式,得到

$$|\phi_{+\infty}\rangle_t = \hat{\mathbf{S}}|\phi_{-\infty}\rangle_t$$

$$\begin{aligned} \mathbf{S} = \hat{\mathbf{U}}_I(\infty, -\infty) &= \mathbf{1} - i \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \hat{\mathbf{V}}_I(\tau) \\ &+ (-i)^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 \hat{\mathbf{V}}_I(\tau_1) \hat{\mathbf{V}}_I(\tau_2) + \dots \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \text{或} \\ \hat{\mathbf{S}} = \sum_{n=0}^{\infty} \hat{\mathbf{S}}^{(n)} \end{array} \right\} \quad (24.3-53)$$

其中

$$\hat{\mathbf{S}}^{(0)} \equiv \mathbf{1}$$

$$\begin{aligned} \hat{\mathbf{S}}^{(n)} &\equiv (-i)^n \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 \dots \\ &\times \int_{-\infty}^{\tau_{n-1}} d\tau_n \hat{\mathbf{V}}_I(\tau_1) \hat{\mathbf{V}}_I(\tau_2) \dots \hat{\mathbf{V}}_I(\tau_n) \quad (n=1, 2, \dots) \end{aligned}$$

于是就求出动表象中 $\hat{\mathbf{S}}$ 的矩阵元

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p}' | \hat{\mathbf{S}} | \mathbf{p} \rangle &= \langle \mathbf{p}' | \sum_{n=0}^{\infty} \hat{\mathbf{S}}^{(n)} | \mathbf{p} \rangle \\ &= \delta_3(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) - i \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \langle \mathbf{p}' | e^{iE_{\mathbf{p}'}\tau} \mathbf{V} e^{-iE_{\mathbf{p}}\tau} | \mathbf{p} \rangle \\ &+ (-i)^2 \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 \\ &\times \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 \langle \mathbf{p}' | e^{iE_{\mathbf{p}'}\tau_1} \hat{\mathbf{V}} e^{-i\hat{\mathbf{H}}_0(\tau_1-\tau_2)} \mathbf{V} e^{-iE_{\mathbf{p}}\tau_2} | \mathbf{p} \rangle + \dots \end{aligned} \quad (24.3-54)$$

上式称为 \mathbf{S} 矩阵的微扰展开。

现讨论如下:

(1) 微扰展开的零阶项 $\delta_3(\mathbf{p}' - \mathbf{p})$, 相当于势场 $V=0$ 的项, 即不发生散射的项。

(2) 一阶项为

$$\langle \mathbf{p}' | \hat{\mathbf{S}}^{(1)} | \mathbf{p} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \underbrace{\langle \mathbf{p}' |}_{\textcircled{3}} e^{iE_{\mathbf{p}'}\tau} \underbrace{(-i\hat{\mathbf{V}})}_{\textcircled{2}} e^{-iE_{\mathbf{p}}\tau} \underbrace{| \mathbf{p} \rangle}_{\textcircled{1}}$$

其中 $e^{-iE_{\mathbf{p}}\tau} | \mathbf{p} \rangle$ 表示粒子从始态 $| \mathbf{p} \rangle$ 向时间的正方向自由演化到

时刻 τ [即 ①], 然后被势场 V 瞬间作用了一下 [相当于因子 $(-i\hat{V})$, 即 ②], 变成终态 $|\mathbf{p}'\rangle$, 再向时间的正方向自由演化 [相当于 ③]。此种过程可用 Feynman 图表示 [图 24.3-1(a)], 不同时刻 τ 的以上作用叠加, 故须对 τ 从 $-\infty$ 到 ∞ 积分。

一阶项可进一步简化

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{p}' | \hat{S}^{(1)} | \mathbf{p} \rangle &= -i \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i(E_{\mathbf{p}'} - E_{\mathbf{p}})\tau} \langle \mathbf{p}' | \hat{V} | \mathbf{p} \rangle \\ &= -2\pi i \delta(E_{\mathbf{p}'} - E_{\mathbf{p}}) \langle \mathbf{p}' | \hat{V} | \mathbf{p} \rangle\end{aligned}$$

这就是一阶 Born 近似的结果 [(24.3-33) 式]。

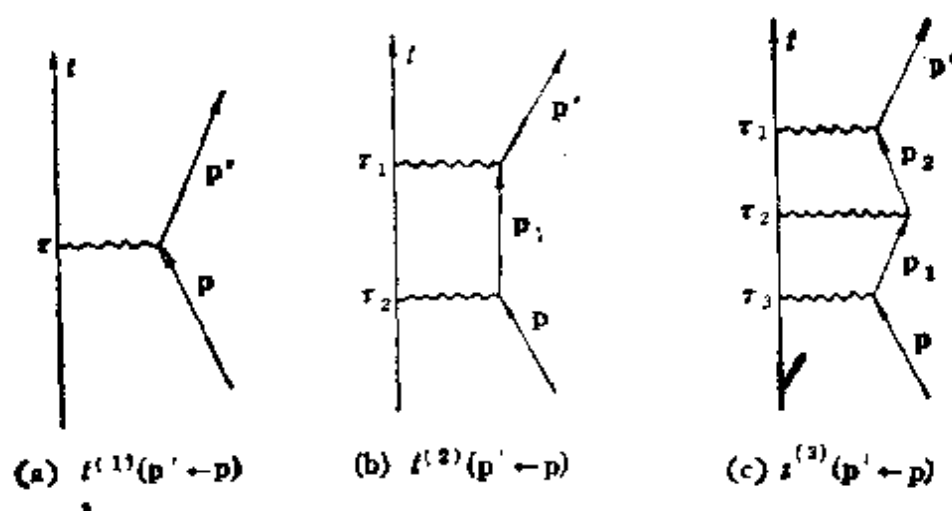


图 24.3-1 S 矩阵的微扰展开

(3) 第三项称为“二阶项”, 又可写为

$$\begin{aligned}\langle \mathbf{p}' | \hat{S}^{(2)} | \mathbf{p} \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau_1 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 \\ &\cdot \int d^3p_1 e^{iE_{\mathbf{p}'}\tau_1} \langle \mathbf{p}' | (-i\hat{V}) | \mathbf{p}_1 \rangle e^{-iE_{\mathbf{p}_1}(\tau_1 - \tau_2)} \langle \mathbf{p}_1 | (-i\hat{V}) | \mathbf{p} \rangle e^{-iE_{\mathbf{p}}\tau_2}\end{aligned}$$

⑤
④
③
②
①

可解释为: 粒子从始态 $|\mathbf{p}\rangle$ 自由演化到时刻 τ_1 [即 ①]; 被势场 V 瞬间作用了一下 [即 ②] 变成中间态 $|\mathbf{p}_1\rangle$; 这个中间态从时刻 τ_1 自由演化到时刻 τ_2 [即 ③]; 到了时刻 τ_2 又受到势场 V 的瞬间作用 [即 ④] 变成终态 $|\mathbf{p}'\rangle$; 终态 $|\mathbf{p}'\rangle$ 再作自由演化 [即 ⑤], 用 Feynman 图表示成图 24.3-1(b)。再对所有中间态 $|\mathbf{p}_1\rangle$ 的贡献和对各种时刻

τ_1 和 τ_2 的贡献 ($-\infty < \tau_2 \leq \tau_1 < \infty$) 加和。

7. 散射定态

记 $|\phi\rangle$ 为入射渐近态在 $t = 0$ 时的态; 记 $|\phi+\rangle$ 为与之对应的 $t = 0$ 时的真实散射态。又记 $|\chi\rangle$ 为出射渐近态在 $t = 0$ 时的态; 记 $|\chi-\rangle$ 为与之对应的 $t = 0$ 时的真实散射态, 即

$$\begin{cases} |\phi+\rangle = \hat{\Omega}_+ |\phi\rangle \\ |\chi-\rangle = \hat{\Omega}_- |\chi\rangle \end{cases} \quad (24.3-55)$$

它们都是正常矢量, 代表一个可以归一化的波包。又已知 $\{|p\rangle\}$ 是 \hat{H}_0 (即动能算符) 的本征态, $\hat{H}_0 |p\rangle = E_p |p\rangle$, $|p\rangle$ 是非正常矢量, 不能作正常的归一化。

现在与 $|p\rangle$ 对应地引入非正常矢量 $|p+\rangle$ 和 $|p-\rangle$, 即定义

$$|p\pm\rangle \equiv \hat{\Omega}_\pm |p\rangle \quad (24.3-56)$$

用 $\{|p\rangle\}$ 展开 $|\phi\rangle$

$$|\phi\rangle = \int d^3p |p\rangle \phi(p) \quad (24.3-57)$$

其中 $\phi(p) = \langle p|\phi\rangle$, 所以

$$|\phi+\rangle = \hat{\Omega}_+ |\phi\rangle = \int d^3p |p+\rangle \phi(p) \quad (24.3-58)$$

可见, 用平面波 $\{|p\rangle\}$ 展开入射渐近态 $|\phi\rangle$ 的展开系数与用 $\{|p+\rangle\}$ 展开对应的真实态 $|\phi+\rangle$ 的展开系数完全一样, 都是 $\phi(p)$ 。

同理, 用平面波 $\{|p\rangle\}$ 展开出射渐近态 $|\chi\rangle$ 的展开系数与用 $\{|p-\rangle\}$ 展开对应的真实态 $|\chi-\rangle$ 的展开系数完全一样, 都是 $\chi(p)$ 。即

$$|\chi\rangle = \int d^3p |p\rangle \chi(p) \quad (24.3-59)$$

$$|\chi-\rangle = \hat{\Omega}_- |\chi\rangle = \int d^3p |p-\rangle \chi(p) \quad (24.3-60)$$

(1) 由 $\hat{H}_0 |p\rangle = E_p |p\rangle$ 和易位关系式 $\hat{H}\hat{\Omega}_\pm = \hat{\Omega}_\pm \hat{H}_0$ 得到 $\hat{H}|p\pm\rangle = \hat{H}\hat{\Omega}_\pm |p\rangle = \hat{\Omega}_\pm \hat{H}_0 |p\rangle = E_p \hat{\Omega}_\pm |p\rangle$, 可见

$$\hat{H}|p\pm\rangle = E_p |p\pm\rangle \quad (24.3-61)$$

$$\hat{H}_0|\mathbf{p}\rangle = E_p|\mathbf{p}\rangle \quad (24.3-62)$$

即 $|\mathbf{p}\pm\rangle$ 和 $|\mathbf{p}\rangle$ 分别是 \hat{H} 和 \hat{H}_0 的具有相同本征值 E_p 的本征态。这也说明 $|\mathbf{p}\pm\rangle$ 可以通过不含时的 Schrödinger 定态方程[(24.3-61)式]求得,这是一条用微分方程解散射问题的途径。 $|\mathbf{p}\pm\rangle$ 称为“散射定态”。

从§24.1中所叙述的“渐近条件”可知,真实的散射波包 $\hat{U}(t)|\phi+\rangle$ 与它的人射渐近态 $\hat{U}_0(t)|\phi\rangle$ 之间的关系为

$$\hat{U}(t)|\phi+\rangle \xrightarrow{t \rightarrow -\infty} \hat{U}_0(t)|\phi\rangle \quad (24.3-63)$$

再由展开式(24.3-57)和(24.3-58)得到

$$\int d^3p \phi(\mathbf{p})[\hat{U}(t)|\mathbf{p}+\rangle] \xrightarrow{t \rightarrow -\infty} \int d^3p \phi(\mathbf{p})[\hat{U}_0(t)|\mathbf{p}\rangle] \quad (24.3-64)$$

这说明非正常态矢量 $|\mathbf{p}+\rangle$ 和 $|\mathbf{p}\rangle$ 虽然本身不能正常归一化、不收敛,因而不代表真实的物理状态,但是,它们若通过态的叠加 $\int d^3p \phi(\mathbf{p})(\cdot)$ 之后就可与正常矢量一样呈现出渐近关系。这样,可以说, $|\mathbf{p}+\rangle$ 是某个 $t=0$ 时的“真实散射定态”,它是从不含时部分为 $|\mathbf{p}\rangle$ 的那个人射渐近态通过“真实”的散射过程演化来的。

同理,与 $\hat{U}(t)|\chi-\rangle \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \hat{U}_0(t)|\chi\rangle$ 对应的渐近关系

$$\int d^3p \chi(\mathbf{p})[\hat{U}(t)|\mathbf{p}-\rangle] \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \int d^3p \chi(\mathbf{p})[\hat{U}_0(t)|\mathbf{p}\rangle] \quad (24.3-65)$$

同样,非正常向量 $|\mathbf{p}-\rangle$ 和 $|\mathbf{p}\rangle$ 虽然本身不收敛、不代表真实的物理状态,但是,它们若通过态的叠加 $\int d^3p \chi(\mathbf{p})(\cdot)$ 之后就可以与正常矢量一样呈现出渐近关系。于是,可以说, $|\mathbf{p}-\rangle$ 是某个 $t=0$ 时的“真实散射定态”,它将演化成为出射渐近态,其不含时部分为 $|\mathbf{p}\rangle$ 。

已知 \hat{H}_0 的本征态集 $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ 可当作体系状态空间 \mathcal{H} 中的一组正交基。而通过等模算符 \hat{Q}_{\pm} 的映射, $|\mathbf{p}\rangle \xrightarrow{\hat{Q}_{\pm}} |\mathbf{p}\pm\rangle$ 得到的

$\{|p+\rangle\}$ 或 $\{|p-\rangle\}$ 只张成了 \mathcal{H} 中所有散射态所在的子空间 \mathcal{R} 。真实的散射态 $|\phi+\rangle$ 或 $|\chi-\rangle$ 是可以用 $\{|p+\rangle\}$ 或 $\{|p-\rangle\}$ 这一组 \mathcal{R} 空间的正交基展开的[(24.3-58)和(24.3-60)式]。体系的所有束缚态构成子空间 \mathcal{B} 。记 $\{|l\rangle\}$ 为 \mathcal{B} 中的正交归一基。这样

$$\mathcal{H} = \mathcal{B} \oplus \mathcal{R} \quad (24.3-66)$$

而其中基的封闭关系为

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{1} &= \int d^3p |p+\rangle \langle p+| + \sum_l |l\rangle \langle l| \\ \text{或} \\ \mathbf{1} &= \int d^3p |p-\rangle \langle p-| + \sum_l |l\rangle \langle l| \end{aligned} \right\} \quad (24.3-67)$$

(2) 根据 $\hat{\mathbf{Q}}_{\pm}$ 的表示式[(24.3-25)式]

$$\begin{aligned} \int d^3p \phi(\mathbf{p}) |p+\rangle &= |\phi+\rangle = \hat{\mathbf{Q}}_+ |\phi\rangle \\ &= |\phi\rangle + \int d^3p \phi(\mathbf{p}) \hat{\mathbf{G}}(E_p + i0) \hat{\mathbf{V}} |\mathbf{p}\rangle \end{aligned}$$

和

$$\begin{aligned} \int d^3p \chi(\mathbf{p}) |p-\rangle &= |\chi-\rangle = \hat{\mathbf{Q}}_- |\chi\rangle \\ &= |\chi\rangle + \int d^3p \chi(\mathbf{p}) \hat{\mathbf{G}}(E_p - i0) \hat{\mathbf{V}} |\mathbf{p}\rangle \end{aligned}$$

由于以上二式对任意 $|\phi\rangle$ 或 $|\chi\rangle$ 均成立,所以

$$|\mathbf{p}\pm\rangle = (\mathbf{1} + \hat{\mathbf{G}}(E_p \pm i0) \hat{\mathbf{V}}) |\mathbf{p}\rangle \quad (24.3-68)$$

(3) 求证

$$i(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p}) = \langle \mathbf{p}' | \hat{\mathbf{V}} | \mathbf{p} + \rangle = \langle \mathbf{p}' - | \hat{\mathbf{V}} | \mathbf{p} \rangle \quad (24.3-69)$$

证明:

$$\begin{aligned} \text{① 根据 } \hat{\mathbf{T}}(E_p \pm i0) |\mathbf{p}\rangle &= [\mathbf{V} + \hat{\mathbf{V}} \hat{\mathbf{G}}(E_p \pm i0) \hat{\mathbf{V}}] |\mathbf{p}\rangle \\ &= \hat{\mathbf{V}} (\mathbf{1} + \hat{\mathbf{G}}(E_p \pm i0) \hat{\mathbf{V}}) |\mathbf{p}\rangle \end{aligned}$$

所以

$$\hat{\mathbf{T}}(E_p \pm i0) |\mathbf{p}\rangle = \hat{\mathbf{V}} |\mathbf{p}\pm\rangle \quad (24.3-70)$$

再由(24.3-31)式得

$$i(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p}) = \langle \mathbf{p}' | \hat{T}(E_p + i0) | \mathbf{p} \rangle = \langle \mathbf{p}' | \hat{V} | \mathbf{p} \rangle$$

② 由 $\hat{T}(E_p - i0) | \mathbf{p}' \rangle = \hat{V} | \mathbf{p}' \rangle$ [(24.3-70) 式], 取 Hermite 共轭后再根据 $[\hat{T}(z)]^\dagger = \hat{T}(z^*)$ [(24.3-17) 式], 得

$$\langle \mathbf{p}' | \hat{T}(E_p + i0) = \langle \mathbf{p}' - | \hat{V}$$

在目前的单粒子散射问题中 $E_p = E_{p'}$, 所以由(24.3-31)式得

$$i(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p}) = \langle \mathbf{p}' | \hat{T}(E_p + i0) | \mathbf{p} \rangle = \langle \mathbf{p}' - | \hat{V} | \mathbf{p} \rangle \quad (\text{证毕})$$

(4) 由(24.3-15)式, 即

$$\mathbf{G}(E_p \pm i0) \hat{V} = \mathbf{G}_0(E_p \pm i0) \hat{T}(E_p \pm i0)$$

和(24.3-70)式可将(24.3-68)式改写为

$$| \mathbf{p} \pm \rangle = | \mathbf{p} \rangle + \mathbf{G}_0(E_p \pm i0) \hat{V} | \mathbf{p} \pm \rangle \quad (24.3-71)$$

上式称为散射定态 $| \mathbf{p} \pm \rangle$ 的 Lippmann-Schwinger 方程。它本质上和跃迁算符 \hat{T} 的 Lippmann-Schwinger 方程[(24.3-19) 式]相同, 也是一个要迭代法解的方程。经迭代后得到与(24.3-20)式本质上一样的 Born 级数

$$\begin{aligned} | \mathbf{p} \pm \rangle = & | \mathbf{p} \rangle + \mathbf{G}_0(E_p \pm i0) \hat{V} | \mathbf{p} \rangle \\ & + [\mathbf{G}_0(E_p \pm i0) \hat{V}]^2 | \mathbf{p} \rangle + \dots \end{aligned} \quad (24.3-72)$$

上式说明了散射定态 $| \mathbf{p} \pm \rangle$ 是由直射波 $| \mathbf{p} \rangle$ 和被势场作用扭曲了的“畸变波”(其余的项)叠加而成的。

将(24.3-72)式代入(24.3-69)式得到壳面 \mathbf{T} 矩阵

$$\begin{aligned} i(\mathbf{p}' \leftarrow \mathbf{p}) = & \langle \mathbf{p}' | \hat{V} | \mathbf{p} \rangle \\ = & \langle \mathbf{p}' | \hat{V} | \mathbf{p} \rangle + \langle \mathbf{p}' | \hat{V} \mathbf{G}_0(E_p + i0) \hat{V} | \mathbf{p} \rangle \\ & + \langle \mathbf{p}' | \hat{V} \mathbf{G}_0(E_p + i0) \hat{V} \mathbf{G}_0(E_p + i0) \hat{V} | \mathbf{p} \rangle + \dots \end{aligned} \quad (24.3-73)$$

(5) 散射定态波函数

将(24.3-71)式写成在坐标表象中的显式就得到散射定态波函数

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \pm \rangle = \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle + \int d^3r' \langle \mathbf{r} | \hat{\mathbf{G}}_0(E_p \pm i0) | \mathbf{r}' \rangle V(\mathbf{r}') \langle \mathbf{r}' | \mathbf{p} \pm \rangle \quad (24.3-74)$$

上式演绎过程中利用了算符 \hat{V} 是局域的, 现在看上式中的自由

定态 Green 函数 $\langle \mathbf{r} | \mathbf{G}_0(E_p \pm i0) | \mathbf{r}' \rangle$, 利用动量表象的封闭关系, 得到

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{G}_0(z) | \mathbf{r}' \rangle = \int d^3p \langle \mathbf{r} | \mathbf{G}_0(z) | \mathbf{p} \rangle \langle \mathbf{p} | \mathbf{r}' \rangle$$

再利用

$$\mathbf{G}_0(z) | \mathbf{p} \rangle = (z - E_p)^{-1} | \mathbf{p} \rangle$$

和平面波

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle = (2\pi)^{-3/2} e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} \quad [24.2-7] \text{ 式}$$

得到

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{G}_0(z) | \mathbf{r}' \rangle = (2\pi)^{-3} \int d^3p \frac{e^{i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}}{z - E_p}$$

求此积分时, 选 $(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ 为 z 轴, 先对立体角积分, 得到

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | \mathbf{G}_0(z) | \mathbf{r}' \rangle &= \frac{im}{2\pi^2 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \int_{-\infty}^{\infty} dp \frac{p e^{ip|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}}{p^2 - 2mz} \\ &= \frac{im}{(2\pi)^2 |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \int_{-\infty}^{\infty} dp \left(\frac{1}{p - (2mz)^{1/2}} \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{p + (2mz)^{1/2}} \right) e^{ip|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (24.3-75) \end{aligned}$$

演绎时已经把原来 $p \equiv |\mathbf{p}|$ 的变化范围从 $0 \rightarrow \infty$ 变换成 $-\infty \rightarrow \infty$. 欲解上式显然把 \mathbf{p} 的数域从实数 $-\infty \rightarrow \infty$ 再延拓到整个复平面用留数定理来求积分值更为方便. 上式积分的被积函数有两个一阶奇点, 即在 $p = \pm (2mz)^{1/2}$ 处.

(a) $z = E_p + i0$.

这时奇点在 $p = \pm |\mathbf{p}| e^{i0}$. 又因为 $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| > 0$, 只能在上半平面而不是下半平面有 Jordan 引理, 所以积分路径 C 取成如图 24.3-2(a). 积分回路 C 只围住一个奇点 $|\mathbf{p}| e^{i0}$, 利用留数定理可得

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | \mathbf{G}_0(E_p + i0) | \mathbf{r}' \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} (\cdot) = \int_C (\cdot) \\ &= 2\pi i (\text{在 } |\mathbf{p}| e^{i0} \text{ 处留数}) \end{aligned}$$

$$= - \frac{m}{2\pi |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \quad (24.3-76)$$

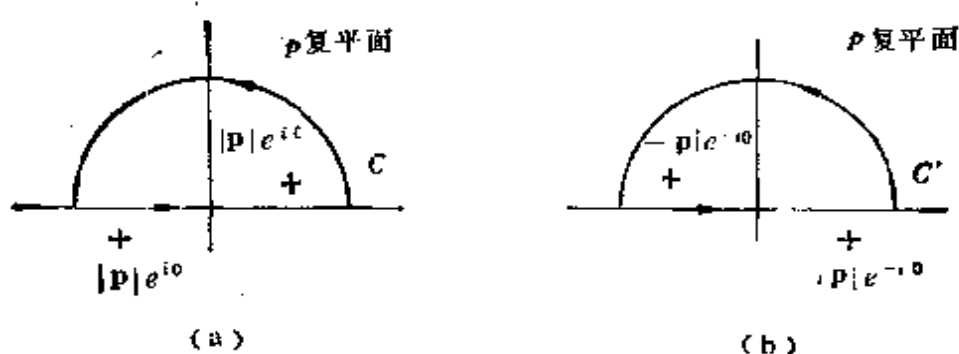


图 24.3-2 (24.3-75)式积分之求法

(b) $z = E_p - i0$

处理办法同(a)。这时奇点在 $p = \mp |\mathbf{p}|e^{-i0}$, 积分回路 C' 取在上半平面, 如图 24.3-2(b) 所示, 回路 C 只围住一个在 $-|\mathbf{p}|e^{-i0}$ 处的一阶奇点。所以

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | \mathbf{G}_0(E_p - i0) | \mathbf{r}' \rangle &= \int_{C'} (\cdot) = 2\pi i (-|\mathbf{p}|e^{-i0} \text{ 处的留数}) \\ &= - \frac{m}{2\pi |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{-i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')} \end{aligned}$$

因而

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \pm \rangle = \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle - \frac{m}{2\pi} \int d^3r' \frac{e^{\pm i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} V(\mathbf{r}') \langle \mathbf{r}' | \mathbf{p} \pm \rangle \quad (24.3-77)$$

它称为散射定态波函数 $\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} + \rangle$ 和 $\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} - \rangle$ 的 Lippmann-Schwinger 方程, 也需要用迭代法求解。这是一个积分方程, 是将 Schrödinger 微分方程及其边界条件结合起来得到的, 给出了求解散射定态 $|\mathbf{p} \pm \rangle$ 的第二条途径。

(6) 散射定态波函数的渐近行为

现在分析(24.3-77)式在 $r \rightarrow \infty$ 时的行为。在方程

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \pm \rangle_{r \rightarrow \infty} = \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle_{r \rightarrow \infty} - \frac{m}{2\pi} \lim_{r \rightarrow \infty} \int d^3r' \frac{e^{\pm i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} V(\mathbf{r}') \langle \mathbf{r}' | \mathbf{p} \pm \rangle \quad (24.3-78)$$

中, 被积函数中有因子 $V(\mathbf{r}')$, 由于势场 V 只是在局部小范围内才不为零. 所以上式对 \mathbf{r}' 在整个空间内的积分范围可以缩小到对 \mathbf{r}' 只在势场 V 作用半径 a 之内的空间内积分. 显然, 对于求 $r \rightarrow \infty$ 渐近行为时, 有 $a \ll r$ (图 24.3-3).

令 \mathbf{e}_r 和 $\mathbf{e}_{r'}$ 分别为 \mathbf{r} 和 \mathbf{r}' 的单位矢量. 所以

$$\begin{aligned} |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| &= (r^2 + r'^2 - 2\mathbf{r} \cdot \mathbf{r}')^{1/2} \\ &= r - \mathbf{e}_r \cdot \mathbf{r}' + O(r'^2/r) \end{aligned}$$

进而

$$\begin{aligned} \frac{e^{\pm i\mathbf{p} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} &\simeq \frac{e^{\pm i\mathbf{p}r} e^{\mp i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}'} e^{\pm i\mathbf{p}O(r'^2/r)}}{r[1 - \mathbf{e}_r \cdot \mathbf{e}_{r'}(r'/r)]} \\ &= \frac{1}{r} e^{\pm i\mathbf{p}r} e^{\mp i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}'} \left[1 + O\left(\frac{a}{r} + \frac{pa^2}{r}\right) \right] \end{aligned}$$

于是

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \pm \rangle_{r \rightarrow \infty} &\simeq \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \rangle_{r \rightarrow \infty} - \frac{m}{2\pi} (2\pi)^{3/2} \frac{e^{\pm i\mathbf{p}r}}{r} \\ &\quad \times \int d^3r' \langle \pm \mathbf{p} \mathbf{e}_r | \mathbf{r}' \rangle V(\mathbf{r}') \langle \mathbf{r}' | \mathbf{p} \pm \rangle \end{aligned}$$

又知道势能算符 \hat{V} 是局域算符[(24.3-34)式], 故脱去两个坐标表象 (\mathbf{r} 和 \mathbf{r}') 的封闭关系, 得到

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \pm \rangle_{r \rightarrow \infty} = (2\pi)^{-3/2} \left[e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} - m(2\pi)^2 \langle \pm \mathbf{p} \mathbf{e}_r | \hat{V} | \mathbf{p} \pm \rangle \frac{e^{\pm i\mathbf{p}r}}{r} \right] \quad (24.3-79)$$

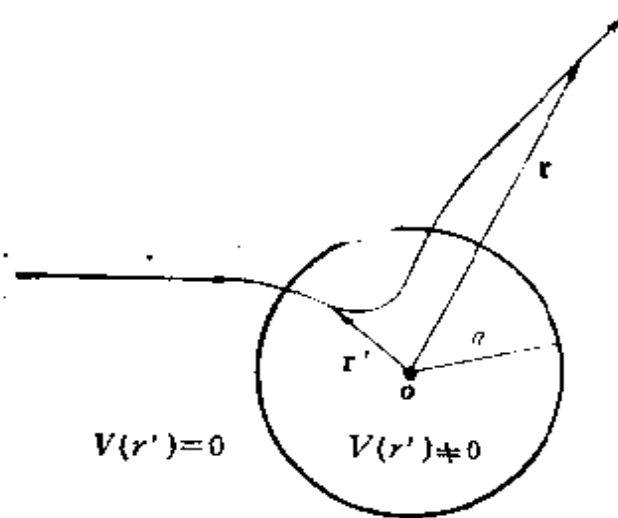


图 24.3-3 求解 $\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \pm \rangle$ 在 $r \rightarrow \infty$ 处渐近行为时对 \mathbf{r}' 的积分范围[(24.3-78)式]

可见, $\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} + \rangle$ 在 $r \rightarrow \infty$ 处的渐近行为为

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} + \rangle \xrightarrow{r \rightarrow \infty} (2\pi)^{-3/2} \left[e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} + f(\mathbf{p}, \mathbf{e}_r \leftarrow \mathbf{p}) \frac{e^{ipr}}{r} \right] \quad (24.3-80)$$

这就是在第二十三章中通过定性解释引入的 $r \rightarrow \infty$ 时的渐近条件[(23.2-18)式], 即 $r \rightarrow \infty$ 处的散射波等于直射平面波和向外射出的球面波叠加。现在的讨论还明确了要通过 $\{\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} + \rangle\}$ 的叠加才得出真实的散射波包 $\langle \mathbf{r} | \phi + \rangle$, 即

$$\langle \mathbf{r} | \phi + \rangle = \int d^3p \phi(\mathbf{p}) \langle \mathbf{r} | \mathbf{p} + \rangle$$

散射定态波函数 $\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} - \rangle$ 代表什么呢? 从(24.3-71)式得知

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} - \rangle \xrightarrow{r \rightarrow \infty} (2\pi)^{-3/2} \left[e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}} - m(2\pi)^2 \langle -\mathbf{p}, \mathbf{e}_r | \hat{V} | \mathbf{p} - \rangle \frac{e^{-ipr}}{r} \right]$$

它是由二项叠加而成的, 第一项还是平面波, 第二项 $\frac{e^{-ipr}}{r}$ 代表了向内会聚的球面波。在散射实验中还没有满足这种渐近条件的实验安排。

当然从(24.3-77)式用迭代法求散射定态 $\langle \mathbf{r} | \mathbf{p} \pm \rangle$ 比起解微分方程的途径还要难些, 不过用(24.3-77)式能很容易地求出 $r \rightarrow \infty$ 时的渐近行为, 从而就可求出微分截面和总截面。更重要的是, 以上各 Lippmann-Schwinger 方程对单粒子在固定势场中散射问题的处理方法, 可以很方便地推广建立起对包括弹性、非弹性和反应碰撞在内的复杂散射过程作出统一处理的形式理论。

§ 24.4 多通道散射的形式理论

本章前三节讨论的是单个无结构粒子在固定势场中散射的 Lippmann-Schwinger 的形式理论, 现在要将它推广到包括弹性、非弹性和反应碰撞但又不涉及引起相对论效应的复杂散射过程中去, 建立非相对论量子散射的形式理论框架。实际上, 这个理论框架也可推广到相对论的情况。

复杂的散射过程可以分为三种类型:

(1) 弹性碰撞：在这类过程中粒子各自的内部运动量子状态没有任何变化，只是粒子之间发生平动能的交换。

(2) 非弹性碰撞：这类过程中，粒子之间除了交换平动能之外，还伴随着粒子内部运动状态的变化(如自旋取向的改变，转动、振动和电子运动状态的改变等)。也就是说，在非弹性碰撞过程中一个粒子的平动能和内部运动能量与另一个或几个粒子的平动能和内部运动能量发生交换。

(3) 反应碰撞：在反应碰撞中除了各种形式能量的交换外，组成体系的各个集团(每个集团由一个或几个粒子结合而成)之间重新进行分解或结合，亦即体系的全体粒子之间重新组合，故又称为“重排碰撞”。化学反应就是分子、原子和离子之间的反应碰撞。

散射过程中体系变化的各种可能的始态或终态的状态模式，称为“通道”或简称“道”。某散射体系入射时若处于某种状态模式，这种状态模式称为“入射道”。经过散射之后该体系的终态就不一定处于一种状态模式(即一个通道)，而将处于不同的道。

应当指出，在通道的定义中所指的状态模式，是与碰撞的时间长度($\sim 10^{-14}$ s 之内)相比之下“稳定”的始态($t \rightarrow -\infty$)或终态($t \rightarrow +\infty$)。

以一个由 a, b 和 c 三个无自旋粒子组成的体系为例。假定：b 和 c 有两个束缚态，即基态(bc)和激发态(bc)*；a 和 c 只有一个束缚态(ac)；此体系的始态(即入射道)为 $a + (bc)$ ；体系全部可能的始态(或终态)的状态模式共 4 种，依次编号如下：

通道编号 α	0	1	2	3
通 道	$a + b + c$	$a + (bc)$	$a + (bc)^*$	$b + (ac)$

这是一个“三粒子—四通道—二体始态”的例子(二体指体系集团数目为 2)。再假定：研究的对象是过程

$$a + (bc) \rightarrow a + b + c \quad (24.4-1)$$

注意,本章把 $a + (bc)$ 和 $a + (bc)^*$ 算作不同的通道,换言之,在这种对通道的划分方法中通道指标 α 已经包括了该通道中各种内部运动量子状态的特征。这样,今后理论形式的符号可以简单些。

由以上可知,在此例中散射体系的始态在第 1 道。它的全部可能的散射过程有四种:

$$a + (bc) \rightarrow \begin{cases} a + b + c & \text{(反应碰撞)} \\ a + (bc) & \text{(弹性碰撞)} \\ a + (bc)^* & \text{(非弹性碰撞)} \\ b + (ac) & \text{(反应碰撞)} \end{cases}$$

分别属于体系从第 1 通道变成第 0, 1, 2 和第 3 通道的过程。这里不包括三个粒子结合在一起的束缚态 (abc) 。因为一旦形成 (abc) , 如果不是再射入第四个粒子成为四粒子体系的话,它是不会演化到三粒子体系的所属通道的。

实验中散射体系入射道的动量和能量都是确定的。由于散射中能量一定守恒,所以上述全部可能的四种散射过程在入射道条件指定的情况下不是都能进行的。只有当体系的总能量达到某个能量值以上时才能达到处于某通道的终态。这个能量称为该通道的阈能。体系的总能量达到阈能,而从始态就可以达到的那一通道这时称为开放的。未达到阈能,则那一通道是关闭的。在全部可能的通道中只需要考虑开放的通道就行了。

令 N 为散射体系中基本的粒子总数,如上例中体系 $a + (bc)$ 是三粒子体系, $N = 3$ 。第 0 通道总是规定为体系中这 N 个基本的粒子各自作自由运动的体系状态。其余的通道编号为 $\alpha = 1, 2, \dots$ 。每个通道内 N 个粒子组成 n_α 个“稳定”的集团, $2 \leq n_\alpha \leq N$ 。如束缚态 $(bc)^*$ 是一个集团。每个集团是一个可以单独作自由运动的单位。各集团自身的内部运动特征已经包括在通道指标 α 中表征了。令通道总数为 n , n 可以是无穷大,也可以是有限的。本节只限于讨论有限个通道的情况。通常选取处于第 0 通道的体系总能量为能量零点,也有的选用人射道体系的总能量为能量零

点,

1. 通道的 Hamilton 算符和渐近态

N个粒子的体系无论处于哪个通道, 即无论以什么方式组合成集团, 体系总的 Hamilton 算符 \hat{H} 总是

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_i} + \sum_{i < j}^N V(\mathbf{r}_{ij}) = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (24.4-2)$$

其中粒子动能之和 $\hat{H}_0 \equiv \sum_{i=1}^N \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_i}$, 势能之和 $\hat{V} \equiv \sum_{i < j}^N V(\mathbf{r}_{ij})$, $\mathbf{r}_{ij} \equiv \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$. 本节中我们只限于讨论保守系, 势能 \hat{V} 只与位置有关, 所以 \hat{H} 不含时, 进而体系在 t 时刻的状态

$$|\phi_t\rangle = \hat{U}(t)|\phi\rangle = e^{-i\hat{H}t}|\phi\rangle \quad (24.4-3)$$

体系定态即在 $t=0$ 时的态 $|\phi\rangle$ 是由 N 粒子体系状态全体构成的 Hilbert 空间 \mathcal{H} 中的任意态矢量, 它所对应的波函数为

$$\begin{aligned} \phi(\underline{\mathbf{r}}) &\equiv \phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \langle \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N | \phi \rangle \\ &\equiv \langle \underline{\mathbf{r}} | \phi \rangle \end{aligned} \quad (24.4-4)$$

其中 $\underline{\mathbf{r}} \equiv (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$.

(1) 起源于第 0 通道(即 N 个粒子都作自由运动)的真实散射态 $e^{-i\hat{H}t}|\phi\rangle$, 必有

$$e^{-i\hat{H}t}|\phi\rangle \xrightarrow[t \rightarrow -\infty]{} e^{-i\hat{H}_0 t}|\phi_{i0}^0\rangle$$

$|\phi_{i0}^0\rangle$ 为第 0 通道入射态的不含时部分, 即 $t=0$ 时的入射态. 全体 $|\phi_{i0}^0\rangle$ 构成的空间记为 \mathcal{S}^0 , 可见 $\mathcal{S}^0 \subset \mathcal{H}$.

以本节开始时所说的三粒子体系为例, 当体系处于第 1 通道时(即 $a + (bc)$), 第 1 通道的体系 Hamilton 算符 \hat{H}^1 为

$$\hat{H}^1 = \sum_{i=1}^3 \frac{\hat{\mathbf{p}}_i^2}{2m_i} + \hat{V}_{bc} \quad (24.4-5)$$

\hat{V}_{bc} 为集团 (bc) 内的相互作用势能. 起源于第 1 道的真实散射态 $e^{-i\hat{H}^1 t}|\phi\rangle$, 必有

$$e^{-i\hat{H}^1 t}|\phi\rangle \xrightarrow[t \rightarrow -\infty]{} e^{-i\hat{H}^1 t}|\phi_{i1}^1\rangle$$

$|\phi_{in}^1\rangle$ 代表第 1 通道入射态的不含时部分, 表征了该体系中 a 粒子处于自由态、(bc) 集团处于自由态同时 (bc) 处于它的内部运动基态这样一个体系状态, 即

$$\langle \underline{r} | \phi_{in}^1 \rangle = \chi(\mathbf{r}_a, \mathbf{R}_{bc}) \phi_{(bc)}(\mathbf{r}_{bc}) \quad (24.4-6)$$

其中 χ 表示 a 粒子和 (bc) 集团的自由运动, \mathbf{R}_{bc} 为 (bc) 集团的质心坐标, $\phi_{(bc)}(\mathbf{r}_{bc})$ 表示 (bc) 集团内部运动状态。

显然, 不是三粒子体系状态空间 \mathcal{H} 中所有的入射态都能代表第 1 通道的入射渐近态的。令 \mathcal{S}^1 为第 1 通道的入射渐近态 $|\phi_{in}^1\rangle$ 或出射渐近态 $|\phi_{out}^1\rangle$ 的全体所构成的空间。

将第 1 通道的 Hamilton 算符 \hat{H}^1 中各集团质心平动能之和 \hat{H}_{cm}^1 分出来, 余下即集团内部运动能量之和 (或称相对运动能量) $\hat{H}_{(bc)}^1$

$$\begin{aligned} \hat{H}^1 &= \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}_a^2}{2m_a} + \frac{\hat{\mathbf{P}}_{bc}^2}{2(m_b + m_c)} \right] + \left[\frac{\hat{\mathbf{p}}_{bc,r}^2}{2\left(\frac{m_b m_c}{m_b + m_c}\right)} + \hat{V}_{bc} \right] \\ &= \hat{H}_{cm}^1 + \hat{H}_{(bc)}^1 \end{aligned} \quad (24.4-7)$$

其中 \mathbf{P}_{bc} 为 (bc) 集团质心动量, $\mathbf{p}_{bc,r}$ 为 (bc) 集团内相对运动动量。上式第二个方括号内对应于 (bc) 集团内部运动 Hamilton 算符 $\hat{H}_{(bc)}^1$, 其本征方程为

$$\hat{H}_{(bc)}^1 \phi_{(bc)}(\mathbf{r}_{bc}) = E_{(bc)} \phi_{(bc)}(\mathbf{r}_{bc}) \quad (24.4-8)$$

$E_{(bc)}$ 为 (bc) 集团的基态能量。所以又有

$$e^{-i\hat{H}^1 t} |\phi\rangle \xrightarrow{t \rightarrow -\infty} e^{-i\hat{H}^1 t} |\phi_{in}^1\rangle = e^{-i(\hat{H}_{cm}^1 + E_{(bc)})t} |\phi_{in}^1\rangle \quad (24.4-9)$$

第 α 道的 Hamilton 算符

$$\hat{H}^\alpha = \hat{H}_0 + \sum_{\mu=1}^{n_\alpha} \hat{V}_\mu^\alpha = \hat{H} - \sum_{\mu < \nu}^{n_\alpha} \hat{V}_{\mu\nu}^\alpha \quad (24.4-10)$$

其中 \hat{V}_μ^α 是第 α 通道中第 μ 个集团内部粒子之间的相互作用势能; $\hat{V}_{\mu\nu}^\alpha$ 是第 α 通道内第 μ 和第 ν 两个集团之间的相互作用势能。在第 α 通道中 n_α 个集团各自都是自由运动的, 属于第 α 通道的“入射渐近态” $|\phi_{in}^\alpha\rangle$ 或“出射渐近态” $|\phi_{out}^\alpha\rangle$ 的全体构成“通道子空间”

\mathcal{S}^α 。 \mathcal{S}^α 内的每个体系波函数如同 (24.4-6) 式一样是代表各集团自由运动状态的波函数 $\chi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{n_\alpha})$ 和 n_α 个集团内部运动状态波函数 $\{\phi_\mu; \mu = 1(1)n_\alpha\}$ 的乘积

$$\langle \underline{\mathbf{r}} | \phi_{in}^\alpha \rangle = \chi(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{n_\alpha}) \prod_{\mu=1}^{n_\alpha} \phi_\mu \quad (24.4-11)$$

从 $\{|\phi_{in}^\alpha\rangle\}$ 和 $\{|\phi_{out}^\alpha\rangle\}$ 都是表示第 α 通道的自由态来理解, 可见全体 $|\phi_{in}^\alpha\rangle$ 构成的空间 \mathcal{S}^α 就是全体 $|\phi_{out}^\alpha\rangle$ 构成的空间。

(2) 同单粒子的散射理论一样, 可以证明, 在多通道理论中的“渐近条件”为: 若体系任意通道内所有粒子之间的作用势能都符合条件[(24.1-3)式], 则对于任意通道 α 有:

① 通道子空间 \mathcal{S}^α 中的每一个入射渐近态 $|\phi_{in}^\alpha\rangle$ 都存在一个 $t = 0$ 时的真实态 $|\phi\rangle$ 满足条件

$$e^{-i\hat{H}_t} |\phi\rangle \xrightarrow[t \rightarrow -\infty]{} e^{-i\mathbf{H}^\alpha t} |\phi_{in}^\alpha\rangle \quad (24.4-12a)$$

② \mathcal{S}^α 中的每一个出射渐近态 $|\phi_{out}^\alpha\rangle$ 都存在一个 $t = 0$ 时的真实态 $|\phi\rangle$, 满足条件

$$e^{-i\hat{H}_t} |\phi\rangle \xrightarrow[t \rightarrow \infty]{} e^{-i\mathbf{H}^\alpha t} |\phi_{out}^\alpha\rangle \quad (24.4-12b)$$

对于 $|\phi\rangle$ 与 $|\phi_{in}^\alpha\rangle$ 的联系及 $|\phi\rangle$ 与 $|\phi_{out}^\alpha\rangle$ 的联系, 可定义“通道 Møller 算符” $\hat{\Omega}_+^\alpha$ 和 $\hat{\Omega}_-^\alpha$ 为

$$|\phi\rangle = \hat{\Omega}_+^\alpha |\phi_{in}^\alpha\rangle = \lim_{t \rightarrow -\infty} e^{i\mathbf{H}^\alpha t} e^{-i\hat{H}_t} |\phi_{in}^\alpha\rangle \quad (24.4-13a)$$

和

$$|\phi\rangle = \hat{\Omega}_-^\alpha |\phi_{out}^\alpha\rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} e^{i\mathbf{H}^\alpha t} e^{-i\hat{H}_t} |\phi_{out}^\alpha\rangle \quad (24.4-13b)$$

如果散射体系的始态是在第 α 通道的入射渐近态 $|\phi\rangle (\in \mathcal{S}^\alpha)$, 经过碰撞体系最后变成第 α' 通道的出射渐近态 $|\phi'\rangle (\in \mathcal{S}^{\alpha'})$ 。这一散射过程的几率应当为

$$w(\phi', \alpha' \leftarrow \phi, \alpha) = |\langle \phi' | \hat{\Omega}_-^{\alpha'} \hat{\Omega}_+^\alpha | \phi \rangle|^2 \quad (24.4-14)$$

(3) 在多通道理论中, 与单粒子散射理论一样可以证明, 任意真实的散射态与 N 个粒子全体结合在一起的任意束缚态一定是正交的; 从不同入射道的入射渐近态演化来的真实散射态之间也一

定是正交的；将要演化成不同通道的出射渐近态的真实散射态之间也一定是正交的。这就是多通道情况下的正交定理，也可叙述如下：

$|\phi\rangle$ 为任意一个所有 N 个粒子全部结合在一起的束缚态，令

$$\begin{aligned} |\phi\rangle &= \hat{\Omega}_+^\alpha |\phi_{in}^\alpha\rangle, \text{ 其中 } |\phi_{in}^\alpha\rangle \in \mathcal{S}^\alpha, \\ |\phi'\rangle &= \hat{\Omega}_+^{\alpha'} |\phi_{in}^{\alpha'}\rangle, \text{ 其中 } |\phi_{in}^{\alpha'}\rangle \in \mathcal{S}^{\alpha'} \text{ 且 } \alpha' \neq \alpha, \end{aligned}$$

则

$$\langle\phi|\phi\rangle = \langle\phi|\phi'\rangle = \langle\phi|\phi'\rangle = 0.$$

同样，令

$$\begin{aligned} |\chi\rangle &= \Omega_-^\alpha |\phi_{out}^\alpha\rangle, \text{ 其中 } |\phi_{out}^\alpha\rangle \in \mathcal{S}^\alpha \\ |\chi'\rangle &= \Omega_-^{\alpha'} |\phi_{out}^{\alpha'}\rangle, \text{ 其中 } |\phi_{out}^{\alpha'}\rangle \in \mathcal{S}^{\alpha'} \text{ 且 } \alpha' \neq \alpha \end{aligned}$$

则

$$\langle\phi|\chi\rangle = \langle\phi|\chi'\rangle = \langle\chi|\chi'\rangle = 0 \quad (24.4-15)$$

正交定理的另一形式为：

令全体 $|\phi\rangle$ 构成的空间记为 \mathcal{B} ， $\hat{\Omega}_+^\alpha$ 的值域记为 \mathcal{R}_+^α （即全体 $|\phi\rangle$ 构成的空间记为 \mathcal{R}_+^α ，全体 $|\chi\rangle$ 构成的空间记为 \mathcal{R}_-^α ），则

$$\text{和 } \left. \begin{aligned} \mathcal{B} &\perp \mathcal{R}_+^\alpha \quad \forall \alpha \\ \mathcal{R}_+^\alpha &\perp \mathcal{R}_+^{\alpha'}, \mathcal{R}_-^\alpha \perp \mathcal{R}_-^{\alpha'} \quad \forall \alpha, \alpha' (\alpha \neq \alpha') \end{aligned} \right\} \quad (24.4-16)$$

特殊情况 $\mathcal{R}_+^\alpha \perp \mathcal{R}_-^{\alpha'}$ 意味着从入射道 α 演化来的真实散射态是决不会将来演化到出射道 α' 去的。这是从 α 道 \rightarrow α' 道禁阻的特例。若 $\mathcal{R}_+^\alpha = \mathcal{R}_-^\alpha$ ，则意味着从入射道 α 演化来的真实散射态将来只能且必须演化到同一通道的出射渐近态去，这是只能作弹性碰撞的特例。一般说来， $\mathcal{R}_+^\alpha \neq \mathcal{R}_-^\alpha$ 。若 \mathcal{R}_+^α 与 $\mathcal{R}_-^\alpha, \dots, \mathcal{R}_-^{\alpha'}$ 几个子空间都有些重叠，显然会发生非弹性和反应碰撞。

以上谈的真实态 $|\phi\rangle$ 是从某一特定的人射道演化来的[(24.4-13a)式]，或者谈的是这样的一种真实态 $|\phi\rangle$ ，它将来要演化到某一特定的出射道去的[(24.4-13b)式]。现在要推广到人射时就不只是一个通道的人射态，而是散射定态 $|\phi\rangle$ 所对应的人射渐近态可以是所有可能入射道的渐近态的叠加，即

$$e^{-i\hat{H}t}|\phi\rangle \xrightarrow{t \rightarrow -\infty} \sum_{\alpha=0}^n e^{-iH^{\alpha}t}|\phi_{in}^{\alpha}\rangle \quad (24.4-17)$$

其中 $|\phi_{in}^{\alpha}\rangle \in \mathcal{S}^{\alpha}$ 。于是

$$|\phi\rangle = \sum_{\alpha=0}^n \hat{\Omega}_{\alpha}^+ |\phi_{in}^{\alpha}\rangle \quad (24.4-18)$$

一般说来,真实散射态所对应的入射渐近态要用集合 $\{|\phi_{in}^0\rangle, \dots, |\phi_{in}^1\rangle, \dots, |\phi_{in}^n\rangle\}$ 来表示,记为 $|\varPsi_{in}\rangle$

$$|\varPsi_{in}\rangle \equiv \{|\phi_{in}^0\rangle, \dots, |\phi_{in}^1\rangle, \dots, |\phi_{in}^n\rangle\} \quad (24.4-19)$$

(24.4-13a) 式只是特例 $|\varPsi_{in}\rangle = \{0, \dots, 0, |\phi_{in}^{\alpha}\rangle, 0, \dots, 0\}$ 而已。

同样,散射定态 $|\phi\rangle$ 将要演化变成的出射渐近态可以是所有可能的出射道的渐近态的叠加,

$$e^{-i\hat{H}t}|\phi\rangle \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \sum_{\alpha=0}^n e^{-iH^{\alpha}t}|\phi_{out}^{\alpha}\rangle \quad (24.4-20)$$

其中 $|\phi_{out}^{\alpha}\rangle \in \mathcal{S}^{\alpha}$ 。于是

$$|\phi\rangle = \sum_{\alpha=0}^n \hat{\Omega}_{\alpha}^- |\phi_{out}^{\alpha}\rangle \quad (24.4-21)$$

一般说来,真实的散射态所对应的出射渐近态要用集合

$$|\varPsi_{out}\rangle \equiv \{|\phi_{out}^0\rangle, \dots, |\phi_{out}^1\rangle, \dots, |\phi_{out}^n\rangle\} \quad (24.4-22)$$

来表示。(24.4-13b) 式只是特例

$$|\varPsi_{out}\rangle = \{0, \dots, 0, |\phi_{out}^{\alpha}\rangle, 0, \dots, 0\}$$

而已。若第 β 通道因达不到阈能而不开放,则集合 $|\varPsi_{out}\rangle$ 中的 $|\phi_{out}^{\beta}\rangle = 0$ 。

总之,每个真实的散射态都是既满足渐近行为

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{U}(t)|\phi\rangle &\xrightarrow{t \rightarrow -\infty} \sum_{\alpha=0}^n \mathbf{U}^{\alpha}(t)|\phi_{in}^{\alpha}\rangle \\ \mathbf{U}(t)|\phi\rangle &\xrightarrow{t \rightarrow \infty} \sum_{\alpha=0}^n \mathbf{U}^{\alpha}(t)|\phi_{out}^{\alpha}\rangle \end{aligned} \right\} \quad (24.4-23)$$

又满足

[其中 $\mathbf{U}^{\alpha}(t) = e^{-iH^{\alpha}t}$, $\forall \alpha$] 的一种状态。

显然,不能认为体系的每个状态都是一种散射态,因为还可以是所有N个粒子结合在一起的束缚态.可以证明:全体散射态 $|\phi\rangle$ 构成的空间 \mathcal{R} 与全体这种束缚态构成的空间 \mathcal{B} 一起就构成了N粒子体系全体体系状态的 Hilbert 空间 \mathcal{H} ,即

$$\mathcal{H} = \mathcal{R} \oplus \mathcal{B}$$

和

$$\mathcal{R} = \mathcal{R}_+^0 \oplus \cdots \oplus \mathcal{R}_+^n = \mathcal{R}_-^0 \oplus \cdots \oplus \mathcal{R}_-^n.$$

这样的理论被称为是“渐近完备的”.渐近完备性保证了对应关系[(24.4-23)式]的成立.

通道 Møller 算符 $\hat{\Omega}_\pm^a$,它的定义域 $\mathcal{D}(\hat{\Omega}_\pm^a) = \mathcal{S}^a$,而值域 $\mathcal{R}(\hat{\Omega}_\pm^a) = \mathcal{R}_\pm^a$.它们是从 \mathcal{S}^a 映射到 \mathcal{R}_\pm^a 的等模算符,即

$$\hat{\Omega}_\pm^a: \mathcal{S}^a \rightarrow \mathcal{R}_\pm^a.$$

2. 散射算符 \hat{S}

因为普遍的人射渐近态应表示为集合 $|\varphi_{in}\rangle = \{|\phi_{in}^0\rangle, \cdots, |\phi_{in}^n\rangle\}$,而同一通道的全体 $|\phi_{in}^a\rangle$ 构成 \mathcal{S}^a 空间.现将全体入射渐近态 $|\varphi_{in}\rangle$ 构成的空间记为 \mathcal{H}_{in} ,可见, \mathcal{H}_{in} 是 $\{\mathcal{S}^a\}$ 的直和空间

$$\mathcal{H}_{in} = \mathcal{S}^0 \oplus \cdots \oplus \mathcal{S}^n$$

由于同一通道的全体 $|\phi_{in}^a\rangle$ 构成的空间 \mathcal{S}^a 就是该通道的全体 $|\phi_{out}^a\rangle$ 构成的空间,所以就可称空间 \mathcal{H}_{in} 为多通道散射体系全体渐近态矢量构成的空间.即多通道体系的每个人射(或出射)渐近态与空间 \mathcal{H}_{in} 中的矢量是一一对应的.

对于 $t = 0$ 时的散射真实态 $|\psi\rangle = \sum_{\alpha=0}^n \hat{\Omega}_+^a |\phi_{in}^a\rangle$,定义线性算符 $\hat{\Omega}_+$ 为

$$\begin{aligned} |\psi\rangle &\equiv \hat{\Omega}_+ |\varphi_{in}\rangle = \hat{\Omega}_+ \{|\phi_{in}^0\rangle, \cdots, |\phi_{in}^n\rangle\} \\ &= \sum_{\alpha=0}^n \hat{\Omega}_+^a |\phi_{in}^a\rangle \end{aligned} \quad (24.4-24)$$

可见,算符 $\hat{\Omega}_+$ 就是映射 $\mathcal{H}_{in} \rightarrow \mathcal{R}$.同样,对于 $t = 0$ 时的真实

态 $|\phi\rangle = \sum_{\alpha=0} \hat{\Omega}_{-}^{\alpha} |\phi_{out}^{\alpha}\rangle$ 定义线性算符 $\hat{\Omega}_{-}$ 为

$$\begin{aligned} |\phi\rangle &\equiv \hat{\Omega}_{-} |\psi_{out}\rangle = \hat{\Omega}_{-} \{|\phi_{out}^0\rangle, \dots, |\phi_{out}^n\rangle\} \\ &= \sum_{\alpha=0} \hat{\Omega}_{-}^{\alpha} |\phi_{out}^{\alpha}\rangle \end{aligned} \quad (24.4-25)$$

$\hat{\Omega}_{-}$ 也是映射 $\mathcal{H}_{in} \rightarrow \mathcal{H}$. $\hat{\Omega}_{+}$ 和 $\hat{\Omega}_{-}$ 都是等模算符, 即

$$\hat{\Omega}_{\pm}^{\dagger} \hat{\Omega}_{\pm} = 1 \quad (24.4-26)$$

一般说来, $\hat{\Omega}_{\pm} \hat{\Omega}_{\pm}^{\dagger} \neq 1$. 因为每个散射态都既要在 $t \rightarrow -\infty$ 时具有一定的入射渐近态, 又要在 $t \rightarrow \infty$ 时具有一定的出射渐近态, 故 $|\psi_{out}\rangle$ 可通过 $|\phi\rangle$ 与 $|\psi_{in}\rangle$ 联系起来, 即

$$|\psi_{out}\rangle = \hat{\Omega}_{-}^{\dagger} |\phi\rangle = \hat{\Omega}_{-}^{\dagger} \hat{\Omega}_{+} |\psi_{in}\rangle$$

于是散射算符 \hat{S} 在多通道问题中定义为

$$\hat{S} \equiv \hat{\Omega}_{-}^{\dagger} \hat{\Omega}_{+} \quad (24.4-27a)$$

即

$$|\psi_{out}\rangle = \hat{S} |\psi_{in}\rangle \quad (24.4-27b)$$

\hat{S} 是 $\mathcal{H}_{in} \rightarrow \mathcal{H}_{in}$ 的映射, 是酉算符 ($\hat{S}^{\dagger} \hat{S} = \hat{S} \hat{S}^{\dagger} = 1$).

现在我们可以将描述从指定入射道到指定出射道的几率表示式 (24.4-14) 推广到普遍的多通道体系, 由入射渐近态 $|\phi\rangle$ ($\in \mathcal{H}_{in}$) 变成出射渐近态 $|\phi'\rangle$ ($\in \mathcal{H}_{in}$) 的几率为

$$w(\phi' \leftarrow \phi) = |\langle \phi' | \hat{S} | \phi \rangle|^2 \quad (24.4-28)$$

通常实验上将散射体系的始态按排在某一个指定的通道上, 即

$$|\phi\rangle = \{0, \dots, 0, |\phi\rangle, 0, \dots, 0\} \quad (\text{其中 } \phi \in \mathcal{S}^{\alpha})$$

虽然出射态 $\hat{S}|\phi\rangle$ 分布在多个通道, 但是实验上可以用特种探测器或能谱等方法测定在某一指定通道内的终态, 即

$$|\phi'\rangle = \{0, \dots, 0, |\phi'\rangle, 0, \dots, 0\} \quad (\text{其中 } |\phi'\rangle \in \mathcal{S}^{\alpha'})$$

这时从第 α 通道的入射渐近态 $|\phi\rangle$ 散射后到达第 α' 通道的入射渐近态 $|\phi'\rangle$ 的几率

$$\begin{aligned} w(\phi', \alpha' \leftarrow \phi, \alpha) &= |\langle \phi', \alpha' | \hat{S} | \phi, \alpha \rangle|^2 \\ &= |\langle \phi', \alpha' | \hat{\Omega}_{-}^{\alpha'} \hat{\Omega}_{+}^{\alpha} | \phi, \alpha \rangle|^2 \end{aligned} \quad (24.4-29)$$

3. 多通道体系的动量表象

先讨论 \mathcal{H}_n 空间动量表象的基, 这是单粒子散射理论用 $\{|\mathbf{p}\rangle\}$ 为基的推广.

由于 \mathcal{H}_n 是全体 $|\psi_{in}\rangle$ 或全体 $|\psi_{out}\rangle$ 构成的空间. 这时体系中每个集团一定都在作自由运动. n_α 为第 α 通道中作自由运动的集团的总数, 再记 $\underline{\mathbf{p}}$ 为第 α 通道内各集团质心动量 $\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_\mu, \dots, \mathbf{p}_{n_\alpha}$ 的集合, 即

$$\underline{\mathbf{p}} \equiv (\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_\mu, \dots, \mathbf{p}_{n_\alpha})$$

从 (24.4-10) 和 (24.4-7) 式可以看出, $\underline{\mathbf{p}}$ 和 α 能代表 \hat{H}^α 的全部特征. 记 $\{|\underline{\mathbf{p}}, \alpha\rangle\}$ 为 \hat{H}^α 的本征态

$$\hat{H}^\alpha |\underline{\mathbf{p}}, \alpha\rangle = E_0^\alpha |\underline{\mathbf{p}}, \alpha\rangle = \left(\sum_{\mu=1}^{n_\alpha} \frac{\mathbf{p}_\mu^2}{2m_\mu} + E_{inert}^\alpha \right) |\underline{\mathbf{p}}, \alpha\rangle \quad (24.4-30)$$

其中本征值 E_0^α 等于第 α 通道内各集团质心平动能之和 (由 $\underline{\mathbf{p}}$ 表征) 加上 α 表征的各集团内部运动能量之和 E_{inert}^α . 这样, 对于指定的通道 α , 集合 $\{|\underline{\mathbf{p}}, \alpha\rangle: \text{所有 } \underline{\mathbf{p}}\}$ 是子空间 \mathcal{S}^α 中动量表象的基. 由于 $\mathcal{H}_n = \mathcal{S}^0 \oplus \dots \oplus \mathcal{S}^n$, 所以空间 \mathcal{H}_n 中动量表象的基就是所有通道 α 的子空间 \mathcal{S}^α 的动量表象的基的集合, 即

$$\{0, \dots, 0, |\underline{\mathbf{p}}, \alpha\rangle, 0, \dots, 0: \text{所有 } \alpha, \text{ 所有 } \underline{\mathbf{p}}\}$$

其中一个, 如 $\{0, \dots, 0, |\underline{\mathbf{p}}, \alpha\rangle, 0, \dots, 0\}$ 表示动量 $\underline{\mathbf{p}}$ 全在第 α 通道的那种渐近态 $|\psi_{in}\rangle$ 或 $|\psi_{out}\rangle$. 现若简记

$$\{|\underline{\mathbf{p}}, \alpha\rangle\} \equiv \{0, \dots, 0, |\underline{\mathbf{p}}, \alpha\rangle, 0, \dots, 0\}$$

(注意与 \mathcal{S}^α 的基的区分), 则 \mathcal{H}_n 的动量表象的基为

$$\{|\underline{\mathbf{p}}, \alpha\rangle: \alpha = 0(1)n, \text{ 所有 } \underline{\mathbf{p}}\} \quad (24.4-31)$$

它的正交“归一”化和封闭关系为

$$\langle \underline{\mathbf{p}}, \alpha | \underline{\mathbf{p}}, \alpha \rangle = \delta(\underline{\mathbf{p}} - \underline{\mathbf{p}}) \delta_{\alpha'\alpha} \quad (24.4-32)$$

和

$$\sum_{\alpha=0}^{\infty} \int d\mathbf{p} |\mathbf{p}, \alpha\rangle \langle \mathbf{p}, \alpha| = \mathbf{1} \quad (24.4-33)$$

由于第 α 道的质心动量集合 \mathbf{p} 是 $3n_\alpha$ 维的, 所以这里的 $\delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p})$ 是 $3n_\alpha$ 维的 Dirac δ 函数, 同时微体积元 $d\mathbf{p}$ 也是 $3n_\alpha$ 维的. 上式的 $\mathbf{1}$ 是 \mathcal{H}_α 空间的单位算符.

4. 能量守恒与壳面 \mathbf{T} 矩阵

散射算符 $\hat{\mathbf{S}}$ 将入射渐近态 $|\psi_{in}\rangle = \{|\phi_{in}^\alpha\rangle: \text{所有 } \alpha\}$ 与出射渐近态 $|\psi_{out}\rangle = \{|\phi_{out}^\alpha\rangle: \text{所有 } \alpha\}$ 联系起来了. 虽然 $\hat{\mathbf{S}}$ 所具有的全部信息还不足以求出散射态, 好在实验探测到的数据已经是远离势场 $V(\mathbf{r})$ 作用范围后的分布, 而不是整条“运动轨迹”. 散射算符 $\hat{\mathbf{S}}$ 已经包含了散射实验的所有有用信息, 以下任务是如何在多通道体系中将 $\hat{\mathbf{S}}$ 与微分截面、总截面联系起来.

(1) 求证: 对于 \mathcal{S}^a 空间中的任意态矢量都有通道 Møller 算符的易位关系式

$$\hat{\mathbf{H}}\hat{\mathbf{Q}}_\pm^\alpha = \hat{\mathbf{Q}}_\pm^\alpha\hat{\mathbf{H}}^\alpha \quad \forall \alpha \quad (24.4-34)$$

证明:

因为 $\hat{\mathbf{Q}}_\pm^\alpha$ 的定义域 $\mathcal{D}(\hat{\mathbf{Q}}_\pm^\alpha) = \mathcal{S}^a$, 所以对于 \mathcal{S}^a 中任意矢量都有 $\hat{\mathbf{Q}}_\pm^\alpha = \lim_{t \rightarrow \mp\infty} e^{i\hat{\mathbf{H}}t} e^{-i\hat{\mathbf{H}}^\alpha t}$. 所以, 对任意实数 τ , 都有

$$e^{i\hat{\mathbf{H}}\tau} \hat{\mathbf{Q}}_\pm^\alpha = \left[\lim_{t \rightarrow \mp\infty} e^{i\hat{\mathbf{H}}(\tau+t)} e^{-i\hat{\mathbf{H}}^\alpha(\tau+t)} \right] e^{i\hat{\mathbf{H}}^\alpha \tau} = \hat{\mathbf{Q}}_\pm^\alpha e^{i\hat{\mathbf{H}}^\alpha \tau}$$

将此式对 τ 求导后, 令 $\tau = 0$, 得到

$$\hat{\mathbf{H}}\hat{\mathbf{Q}}_\pm^\alpha = \hat{\mathbf{Q}}_\pm^\alpha\hat{\mathbf{H}}^\alpha \quad \forall \alpha \quad (\text{证毕})$$

易位关系式的 Hermite 共轭式为

$$\hat{\mathbf{Q}}_\pm^{\alpha\dagger} \hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}^\alpha \hat{\mathbf{Q}}_\pm^{\alpha\dagger} \quad \forall \alpha \quad (24.4-35)$$

(2) 动量表象下 $\hat{\mathbf{S}}$ 的矩阵元

由于 $\hat{\mathbf{S}}$ 代表 $\mathcal{H}_\alpha \rightarrow \mathcal{H}_\alpha$ 的映射关系, 所以采用 \mathcal{H}_α 的动量表象的基 $\{|\mathbf{p}, \alpha\rangle: \text{所有 } \alpha, \text{ 所有 } \mathbf{p}\}$. 从 (24.4-29) 式可以看出, 矩阵元 $\langle \mathbf{p}', \alpha' | \hat{\mathbf{S}} | \mathbf{p}, \alpha \rangle$ 的模方就是从始态 $|\mathbf{p}, \alpha\rangle$ 经散射而到达终态 $|\mathbf{p}', \alpha'\rangle$ 的几率.

$$\left. \begin{array}{l} \text{求证: } (E' - E)\langle \underline{\mathbf{p}}', \alpha' | \hat{\mathbf{S}} | \underline{\mathbf{p}}, \alpha \rangle = 0 \\ \text{其中 } E' \equiv E_{\underline{\mathbf{p}}'}^{\alpha'} \text{ 和 } E = E_{\underline{\mathbf{p}}}^{\alpha}, \\ \left[\begin{array}{l} \text{上式相当于可以把 } \langle \underline{\mathbf{p}}', \alpha' | \hat{\mathbf{S}} | \underline{\mathbf{p}}, \alpha \rangle \text{ 写成} \\ \langle \underline{\mathbf{p}}', \alpha' | \hat{\mathbf{S}} | \underline{\mathbf{p}}, \alpha \rangle = \delta(E' - E) \cdot (\text{其它因子}) \end{array} \right] \end{array} \right\} \quad (24.4-36)$$

证明:

由于

$$E\langle \underline{\mathbf{p}}', \alpha' | \hat{\mathbf{S}} | \underline{\mathbf{p}}, \alpha \rangle = \langle \underline{\mathbf{p}}', \alpha' | \hat{\mathbf{Q}}_-^{\alpha'} + \hat{\mathbf{Q}}_+^{\alpha} \hat{\mathbf{H}}^{\alpha} | \underline{\mathbf{p}}, \alpha \rangle$$

再利用易位关系式

$$\hat{\mathbf{Q}}_-^{\alpha'} + \hat{\mathbf{Q}}_+^{\alpha} \hat{\mathbf{H}}^{\alpha} = \hat{\mathbf{Q}}_-^{\alpha'} + \hat{\mathbf{H}}^{\alpha'} \hat{\mathbf{Q}}_+^{\alpha} = \hat{\mathbf{H}}^{\alpha'} \hat{\mathbf{Q}}_-^{\alpha'} + \hat{\mathbf{Q}}_+^{\alpha} = \hat{\mathbf{H}}^{\alpha'} \hat{\mathbf{S}}$$

得到

$$\begin{aligned} E\langle \underline{\mathbf{p}}', \alpha' | \hat{\mathbf{S}} | \underline{\mathbf{p}}, \alpha \rangle &= \langle \underline{\mathbf{p}}', \alpha' | \hat{\mathbf{H}}^{\alpha'} \hat{\mathbf{S}} | \underline{\mathbf{p}}, \alpha \rangle \\ &= E'\langle \underline{\mathbf{p}}', \alpha' | \hat{\mathbf{S}} | \underline{\mathbf{p}}, \alpha \rangle \end{aligned} \quad (\text{证毕})$$

(24.4-36) 式表明散射算符 $\hat{\mathbf{S}}$ 有保持总能量守恒的性质。又从体系势能 V 只取决于粒子之间的相对位置可知体系有空间位置平移不变性, 于是 $\hat{\mathbf{S}}$ 必与总动量算符 $\sum_{i=1}^N \hat{\mathbf{p}}_i$ 对易。进而 $\hat{\mathbf{S}}$ 的矩阵元可写成

$$\langle \underline{\mathbf{p}}', \alpha' | \hat{\mathbf{S}} | \underline{\mathbf{p}}, \alpha \rangle = \delta(E' - E) \delta_3(\underline{\mathbf{p}}' - \underline{\mathbf{p}}) (\text{其它因子})$$

其中 $\underline{\mathbf{p}}'$ 和 $\underline{\mathbf{p}}$ 分别是状态 $|\underline{\mathbf{p}}', \alpha'\rangle$ 和 $|\underline{\mathbf{p}}, \alpha\rangle$ 的体系总动量。

又因为 $\hat{\mathbf{S}} = \mathbf{1}$ 相当于不发生散射, 所以散射算符 $\hat{\mathbf{S}}$ 总能够被写成

$$\hat{\mathbf{S}} = \mathbf{1} + \hat{\mathbf{R}} \quad (24.4-37)$$

第一项代表不散射项, 余算符 $\hat{\mathbf{R}}$ 代表散射作用。算符 $\hat{\mathbf{R}}$ 也与 $\hat{\mathbf{S}}$ 一样要保持能量和总动量守恒, 所以算符 $\hat{\mathbf{R}}$ 的动量表象矩阵元也有因子 $\delta(E' - E) \delta_3(\underline{\mathbf{p}}' - \underline{\mathbf{p}})$ 。于是从 (24.4-37) 式可写成

$$\begin{aligned} \langle \underline{\mathbf{p}}', \alpha' | \hat{\mathbf{S}} | \underline{\mathbf{p}}, \alpha \rangle &= \delta(\underline{\mathbf{p}}' - \underline{\mathbf{p}}) \delta_{\alpha'\alpha} \\ &+ \delta(E' - E) \delta_3(\underline{\mathbf{p}}' - \underline{\mathbf{p}}) \cdot (\text{其它因子}) \end{aligned} \quad (24.4-38)$$

显然上式中的 (其它因子) 与体系的质心运动无关, 而只与在质心坐标系中体系各集团的运动 (称为相对运动) 有关。

所以将体系 Hamilton 算符 $\hat{\mathbf{H}}$ 分为体系质心运动的 Hamilton

算符 $\hat{H}_{\text{cm}} = \hat{\mathbf{P}}^2 / \left(2 \sum_{i=1}^N m_i \right)$ (其中 $\hat{\mathbf{P}}$ 为体系质心的动量) 和体系内相对运动的 Hamilton 算符 \hat{H}_r (即在质心坐标系看各集团运动的总能量)

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{cm}} + \hat{H}_r \quad (24.4-39)$$

这样, \hat{H} 所有的本征态构成的空间 \mathcal{H} 是 \hat{H}_{cm} 的所有本征态构成的空间 \mathcal{H}_{cm} 和 \hat{H}_r 所有本征态构成的空间 \mathcal{H}_r 的张量积空间

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{\text{cm}} \otimes \mathcal{H}_r$$

相应地, 由于散射问题与体系的质心运动无关, \mathbf{S} 可写为

$$\hat{\mathbf{S}} = \mathbf{1}_{\text{cm}} \otimes \hat{\mathbf{S}}_r$$

其中算符 \mathbf{S}_r 描写散射过程中体系内各粒子的相对运动, 它只取决于 \hat{H}_r . 对散射感兴趣的全部有用信息还全包含在 $\hat{\mathbf{S}}_r$ 内, 以后只要在质心坐标系中讨论散射算符 $\hat{\mathbf{S}}_r$ 就行了.

对于处于第 α 道的体系, 描写其运动状态除了通道指标 α 之外还要用其中 n_α 个集团的动量 $(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_{n_\alpha})$. 后者也可以改为用质心动量 \mathbf{P} 和集团相对运动的 $(n_\alpha - 1)$ 个动量 $\mathbf{p}_{1r}, \mathbf{p}_{2r}, \dots, \mathbf{p}_{(n_\alpha-1)r}$ 来表征. 令

$$\underline{\mathbf{p}} \equiv (\mathbf{p}_{1r}, \mathbf{p}_{2r}, \dots, \mathbf{p}_{(n_\alpha-1)r}) \quad (24.4-40)$$

由于(24.4-38)式中的其它因子只与相对运动有关, 所以它可写为

$$\begin{aligned} \langle \underline{\mathbf{p}}', \alpha' | \hat{\mathbf{S}} | \underline{\mathbf{p}}, \alpha \rangle &= \delta(\underline{\mathbf{p}}' - \underline{\mathbf{p}}) \delta_{\alpha'\alpha} \\ &= \delta(E' - E) \delta_3(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) 2\pi i t(\underline{\mathbf{p}}', \alpha' \leftarrow \underline{\mathbf{p}}, \alpha) \end{aligned} \quad (24.4-41)$$

上式可看作是 $t(\underline{\mathbf{p}}', \alpha' \leftarrow \underline{\mathbf{p}}, \alpha)$ 的定义. 撇开体系的质心运动之后体系状态 $|\underline{\mathbf{p}}, \alpha\rangle$ 就可用 $|\mathbf{p}, \alpha\rangle$ 来表示. 相应地, $\hat{\mathbf{S}}$ 改为 $\hat{\mathbf{S}}_r$, $\hat{\mathbf{Q}}_{\pm}^a$ 改为 $\hat{\mathbf{Q}}_{\pm r}^a$ 等. 上式在质心坐标系就成为

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p}', \alpha' | \mathbf{S}_r | \mathbf{p}, \alpha \rangle &= \delta_3(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \delta_{\alpha'\alpha} \\ &= \delta(E' - E) 2\pi i t(\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha) \end{aligned} \quad (24.4-42)$$

上式中 $t(\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha)$ 称为壳面 \mathbf{T} 矩阵元. 这是因为因子 $\delta(E' - E)$ 相当于在动量空间的球壳上. 把 $t(\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha)$ 和

$\langle \mathbf{p}', \alpha' | \hat{S}_r | \mathbf{p}, \alpha \rangle$ 中的 α' 和 α 分别看作为矩阵的行指标和列指标, 这样, 它们就都是“通道空间”中的矩阵的元素. 每个矩阵元又是相对运动的动量集合 \mathbf{p}' 和 \mathbf{p} 的函数. 壳面 \mathbf{T} 矩阵和 \mathbf{S}_r 矩阵的维数等于开放的通道数. 如果设有通道是开放的, 则不存在 \mathbf{S}_r 矩阵. 在单通道问题 (即弹性碰撞) 中 \mathbf{S}_r 矩阵只是 1×1 矩阵 $\langle \mathbf{p}', \alpha | \hat{S}_r | \mathbf{p}, \alpha \rangle$. 当通道全部开放时壳面 \mathbf{T} 矩阵和 \mathbf{S}_r 矩阵达到最高维数.

5. 截面

令散射体系的人射渐近态 $|\phi\rangle$ 在第 α 通道, $|\phi\rangle \in \mathcal{S}^n$ (若入射道的 $n_\alpha = 2$, 则 $|\phi\rangle$ 的动量空间波函数 $\phi(\mathbf{p})$ 只是两个起始粒子相对运动动量 \mathbf{p} 的函数, 于是 $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p}$. 实验中 $\phi(\mathbf{p})$ 往往集中分布在平均入射动量 \mathbf{p}_0 附近). 这样, 体系的渐近始态为

$$|\psi_{in}\rangle \equiv |\phi\rangle = \{0, \dots, 0, |\phi\rangle, 0, \dots, 0\} \quad (24.4-43)$$

散射之后渐近终态落在第 α' 通道, 并且相对动量落入 $d\mathbf{p}'$ 范围内的几率为

$$\begin{aligned} w(d\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \phi, \alpha) &= d\mathbf{p}' |\langle \mathbf{p}', \alpha' | \psi_{out} \rangle|^2 \\ &= d\mathbf{p}' |\langle \mathbf{p}', \alpha' | \hat{S}_r | \phi \rangle|^2 \end{aligned} \quad (24.4-44)$$

这里引用了分离掉体系的质心运动后, 有

$$|\psi_{out}\rangle = \hat{S}_r |\psi_{in}\rangle \quad (24.4-45)$$

\mathbf{p}' 为渐近终态中相对运动动量的集合, 当终态所在的第 α 通道的集团数为 n'_α 时, 终态集团之间相对运动的自由度为 $3(n'_\alpha - 1)$. \mathbf{p}' 为 $3(n'_\alpha - 1)$ 维. 于是 $d\mathbf{p}'$ 为 $3(n'_\alpha - 1)$ 维动量空间的微体积元. 当考虑始态在第 α 通道的 $|\phi\rangle$ 态散射后终态落在 $3(n'_\alpha - 1)$ 维动量空间中某一有限体积 Δ' 的几率时, 则只要将 (24.4-44) 式在 Δ' 区域内积分

$$w(\Delta', \alpha' \leftarrow \phi, \alpha) = \int_{\Delta'} d\mathbf{p}' |\langle \mathbf{p}', \alpha' | \hat{S}_r | \phi \rangle|^2 \quad (24.4-46)$$

即可.

现在假定, 始态和终态的集团数都是 2. 因而 \mathbf{p} 和 \mathbf{p}' 是三维

向量, 记为 \mathbf{p} 和 \mathbf{p}' . 同单粒子问题一样, 我们在实验上很难准确知道粒子源发出的人射波 $|\phi\rangle$ (或 $\phi(\mathbf{p})$), 人们可以重复多次发出人射粒子. 再假定, 每次发出的人射波包 $\phi(\mathbf{p})$ 只是在垂直于人射方向 (\mathbf{p}_0) 的平面上有一随机变化的横向位移 $\boldsymbol{\rho}$ (见图 24.2-1). 在 $\boldsymbol{\rho}$ 处发出的人射波记为 $|\phi_\rho\rangle$, 它与在 $\boldsymbol{\rho} = 0$ 处发出的人射波 $|\phi\rangle$ 有一相因子 $e^{-i\boldsymbol{\rho}\cdot\mathbf{p}}$ 的差别[(24.2-16) 式].

这样重复发出的人射始态都在同一通道 α , 而碰撞参数 $\boldsymbol{\rho}$ 可以不同. 散射后落入第 α' 道, 并且在动量空间中的 Δ' 区域内的次数为

$$N(\Delta', \alpha') = \sum_i w(\Delta', \alpha' \leftarrow \phi_{\rho_i}, \alpha)$$

这里对散射次数求和.

再设 $\boldsymbol{\rho}$ 为连续变化的, 并且令 n_{in} 为单位横截面上入射的次数(称为入射密度, 实验中往往为常数), 则

$$\begin{aligned} N(\Delta', \alpha') &= \int d^2\rho n_{in} w(\Delta', \alpha' \leftarrow \phi_\rho, \alpha) \\ &= n_{in} \sigma(\Delta', \alpha' \leftarrow \phi, \alpha) \end{aligned} \quad (24.4-47)$$

与以前微分截面的定义相比可得, 在上述入射条件下出射在第 α' 通道 Δ' 区域内的微分截面为

$$\sigma(\Delta', \alpha' \leftarrow \phi, \alpha) = \int d^2\rho w(\Delta', \alpha' \leftarrow \phi_\rho, \alpha) \quad (24.4-48)$$

$d^2\rho$ 是在 $\boldsymbol{\rho}$ 的所在平面 ($\perp \mathbf{p}_0$) 上的面积元.

考虑到(24.2-16)式和 \mathcal{S}^α 中的完备关系式

$$\mathbf{1}_\alpha = \int d\mathbf{p} |\mathbf{p}, \alpha\rangle \langle \mathbf{p}, \alpha|,$$

还有 $n_\alpha = 2$, 可写出

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p}', \alpha' | \hat{\mathbf{S}}_t | \phi_\rho \rangle &= \int d^3p \langle \mathbf{p}', \alpha' | \hat{\mathbf{S}}_t | \mathbf{p}, \alpha \rangle \langle \mathbf{p}, \alpha | \phi_\rho \rangle \\ &= \int d^3p \langle \mathbf{p}', \alpha' | \mathbf{S}_t | \mathbf{p}, \alpha \rangle e^{-i\boldsymbol{\rho}\cdot\mathbf{p}} \phi(\mathbf{p}) \end{aligned} \quad (24.4-49)$$

由于实验上探测器都不放在粒子束直射的位置, 这样, (24.4-42)

式代入(22.4-49)式时第一项(未散射项)对积分没有贡献,故得

$$\langle \mathbf{p}', \alpha' | \mathbf{S}_t | \phi_0 \rangle = -2\pi i \int d^3p \delta(E' - E) t(\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha) e^{-i\mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{p}} \phi(\mathbf{p})$$

将上式代入(24.4-46)和(24.4-48)式,得到微分截面

$$\begin{aligned} \sigma(\Delta', \alpha' \leftarrow \phi, \alpha) &= \int d^2\rho | -2\pi i |^2 \int_{\Delta'} d\mathbf{p}' \\ &\times \left[\int d^3p \delta(E' - E) t(\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha) \phi(\mathbf{p}) e^{-i\mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{p}} \right] \\ &\times \left[\int d^3p'' \delta(E - E'') t^*(\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}'', \alpha) \phi^*(\mathbf{p}'') e^{i\mathbf{p}_0 \cdot \mathbf{p}''} \right] \end{aligned} \quad (24.4-50)$$

令 \mathbf{p}_\perp 和 \mathbf{p}_\perp'' 分别为 \mathbf{p} 和 \mathbf{p}'' 在垂直于入射方向 \mathbf{p}_0 的平面上的投影,于是面积分

$$\int d^2\rho e^{i\mathbf{p}_0 \cdot (\mathbf{p}' - \mathbf{p}'')} = (2\pi)^2 \delta_2(\mathbf{p}'_\perp - \mathbf{p}_\perp'')$$

再考虑到

$$\delta(E' - E)\delta(E' - E'') = 2m\delta(E' - E)\delta(\mathbf{p}^2 - \mathbf{p}'^2)$$

和

$$\begin{aligned} &\delta(\mathbf{p}^2 - \mathbf{p}'^2)\delta_2(\mathbf{p}'_\perp - \mathbf{p}_\perp'') \\ &= \delta(p_\parallel^2 - p_\parallel''^2)\delta_2(\mathbf{p}'_\perp - \mathbf{p}_\perp'') \\ &= \frac{1}{2p_\parallel} [\delta(p_\parallel + p_\parallel'') + \delta(p_\parallel - p_\parallel'')] \delta_2(\mathbf{p}'_\perp - \mathbf{p}_\perp'') \end{aligned}$$

其中 p_\parallel 和 p_\parallel'' 分别为 \mathbf{p} 和 \mathbf{p}'' 在入射方向 \mathbf{p}_0 上的投影 \mathbf{p}_\parallel 和 \mathbf{p}_\parallel'' 的绝对值,即 $p_\parallel \equiv |\mathbf{p}_\parallel| \geq 0$ 和 $p_\parallel'' \equiv |\mathbf{p}_\parallel''| \geq 0$, 因此上式中的 $\delta(p_\parallel + p_\parallel'')$ 只有当 $p_\parallel = p_\parallel'' = 0$ 时 $\delta(p_\parallel + p_\parallel'')$ 才不为 0, 而这时 (24.4-50) 式中的被积函数的因子 $\phi(\mathbf{p})\phi^*(\mathbf{p}'')$ 在入射波包 $\phi(\mathbf{p})$ 的动量分布在 \mathbf{p}_0 附近足够狭的情况下,有

$$[\phi(\mathbf{p})\phi^*(\mathbf{p}'')]_{p_\parallel = p_\parallel'' = 0} \simeq 0$$

所以,只有 $\delta(p_\parallel - p_\parallel'')$ 项对(24.4-50)式中的积分有贡献,于是

$$\begin{aligned} \sigma(\Delta', \alpha' \leftarrow \phi, \alpha) &= (2\pi)^4 \int d\mathbf{p}' \int d^3p \\ &\times \frac{m}{p_\parallel} \delta(E' - E) |t(\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha)|^2 |\phi(\mathbf{p})|^2 \end{aligned}$$

由于 $\phi(\mathbf{p})$ 的动量分布足够窄, 中心在 \mathbf{p}_0 , 则对 d^3p 的积分有贡献的区域实际上只是 \mathbf{p}_0 附近的狭小区域。在此狭小区域内 $|t(\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha)|^2$ 和 p_H 都可认为是不变的。再利用 $\phi(\mathbf{p})$ 的归一化, 可将上式改写为

$$\begin{aligned} \sigma(\Delta', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha) &= (2\pi)^4 \frac{m}{p} \\ &\times \int_{\Delta'} d\mathbf{p}' \delta(E' - E) |t(\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha)|^2 \end{aligned} \quad (24.4-51)$$

可见, 结果已经与入射波 $\phi(\mathbf{p})$ 的具体形状无关, 避免了问题的复杂化。入射波包的特征只是在结果中体现为波包中心位置 \mathbf{p}_0 决定了上式的 \mathbf{p} , $\mathbf{p}_0 = \mathbf{p}$ 。因此上式中原有的 ϕ 改为 \mathbf{p} 。

若取 Δ' 为第 α' 通道的整个 \mathbf{p}' 空间, 则对应的微分截面为 σ (所有 \mathbf{p}' , $\alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha$), 记为 $\sigma(\alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha)$

$$\sigma(\alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha) = (2\pi)^4 \frac{m}{p} \int_{(\mathbf{p}' \text{ 空间})} d\mathbf{p}' \delta(E' - E) |t(\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha)|^2 \quad (24.4-52)$$

再考虑总截面

$$\sigma(\mathbf{p}, \alpha) \equiv \sigma(\text{所有 } \mathbf{p}', \text{ 所有 } \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha) = \sigma(\text{所有 } \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha)$$

故有

$$\begin{aligned} \sigma(\mathbf{p}, \alpha) &= \sum_{\alpha'} \sigma(\alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha) \\ &= \sum_{\alpha'} (2\pi)^4 \frac{m}{p} \int_{(\mathbf{p}' \text{ 空间})} d\mathbf{p}' \delta(E' - E) |t(\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha)|^2 \end{aligned} \quad (24.4-53)$$

其中非弹性碰撞加上反应碰撞的总截面为

$$\sigma_{(\Phi+R)}(\mathbf{p}, \alpha) = \sum_{\alpha' (\neq \alpha)} \sigma(\alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha) \quad (24.4-54)$$

反应碰撞的总截面为

$$\sigma_{\text{反应}}(\mathbf{p}, \alpha) = \sum_{\substack{(\text{对属于反应碰撞}) \\ (\text{的通道 } \alpha' \text{ 求和})}} \sigma(\alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha) \quad (24.4-55)$$

现在讨论本节开始时介绍的“三粒子——四通道——二体始态 $a + (bc)$ ”的例子：

(1) 终态集团数为 2 的情况

这时终态相对运动动量 \mathbf{p}' 为三维矢量，记为 \mathbf{p}' 。小区域 $\Delta' = p'^n dp' d\Omega$ 。于是(24.4-51)式可写为

$$\sigma(d\Omega, \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha) = (2\pi)^4 \frac{m}{p} d\Omega \int_0^\infty dp' p'^2 \delta \left[\left(\frac{p'^2}{2m'} + W_{\alpha'} \right) - \left(\frac{p^2}{2m} + W_\alpha \right) \right] |t(\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha)|^2$$

其中 W_α 和 $W_{\alpha'}$ 分别为第 α 和 α' 通道的阈能，即

$$E = \frac{p^2}{2m} + W_\alpha \quad (24.4-56)$$

m 和 m' 分别为第 α 和第 α' 通道的折合质量。由于

$$\sigma(d\Omega, \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha) = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right) d\Omega$$

所以

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= (2\pi)^4 \frac{m}{p} \int_0^\infty dp' p'^2 \delta \left[\frac{p'^2}{2m'} - \frac{p^2}{2m} - (W_\alpha - W_{\alpha'}) \right] \\ &\quad \times |t(\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha)|^2 \\ &= (2\pi)^4 \frac{m}{p} \int_0^\infty dp' p' m' \left\{ \delta \left(p' - \sqrt{\frac{m'}{m} p^2 + 2m'(W_\alpha - W_{\alpha'})} \right) \right. \\ &\quad \left. + \delta \left(p' + \sqrt{\frac{m'}{m} p^2 + 2m'(W_\alpha - W_{\alpha'})} \right) \right\} \\ &\quad \times |t(\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha)|^2 \end{aligned}$$

第二个 δ 函数对积分贡献为 0，所以对于始态和终态集团数都为 2 的散射过程，无论弹性、非弹性或反应碰撞都有

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha) = (2\pi)^4 m m' \frac{p'}{p} |t(\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha)|^2 \right\} \quad (24.4-57)$$

而且其中满足

$$\frac{p'^2}{2m'} - \frac{p^2}{2m} = W_\alpha - W_{\alpha'}$$

在弹性碰撞的特例中, $\alpha = \alpha'$, 且 $m = m'$, 虽然这时 $p = p'$, 但方向可以不同, 还有角分布问题

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{p}\mathbf{e}_{p'}, \alpha \leftarrow \mathbf{p}, \alpha) = (2\pi)^4 m^2 |t(\mathbf{p}\mathbf{e}_{p'} \leftarrow \mathbf{p}, \alpha)|^2$$

对于始态和终态都是二体的场合定义散射振幅为

$$f(\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha) \equiv -(mm')^{1/2} (2\pi)^2 t(\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha) \quad (24.4-58)$$

上式是对(24.2-13)式的推广. 代入(24.4-57)式, 得出在任意始态和终态都是二体的散射过程中

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha) = \frac{p'}{p} |f(\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha)|^2 \quad (24.4-59)$$

在二体弹性碰撞的特例中有

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\mathbf{p}\mathbf{e}_{p'}, \alpha \leftarrow \mathbf{p}, \alpha)|^2$$

这就是以前对单粒子势场中散射导出的(24.2-24)式.

(2) 终态集团数大于 2 的情况

如以过程 $a + (bc) \rightarrow a + b + c$ 为例, 再作简化, 讨论 $m_a \gg m_b$ 或 m_c 的情况. 可见, 终态相对运动动量 \mathbf{p}' 是 6 维的, 即

$$\mathbf{p}' = (\mathbf{p}_b, \mathbf{p}_c).$$

如果把测量 a 粒子的探测器放在方位 $d\Omega_a$ 上, 而且可以测量不同能量的 a 粒子; 把测量 b 粒子的探测器放在方位 $d\Omega_b$ 上, 而且该探测器接上单道或多道能量分析器, 可以测定能谱, 如果测 $E_b \rightarrow E_b + dE_b$ 之间的 b 粒子, 则从始态 $|\mathbf{p}, \alpha\rangle$ 到终态在 α' 道而出射的 a 粒子方位在 $d\Omega_a$ 中, 同时出射的 b 粒子方位在 $d\Omega_b$ 处, 其能量范围在 $E_b \rightarrow E_b + dE_b$ 中的微分截面为

$$\sigma(d\Omega_a, d\Omega_b, dE_b; \alpha' \leftarrow \mathbf{p}; \alpha) = \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega_a \partial \Omega_b \partial E_b} \right) d\Omega_a d\Omega_b dE_b$$

若只限定 a 粒子在方位 $d\Omega_a$ 处, 则这时的微分截面

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega_a} = \int d\Omega_b \int dE_b \left(\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega_a \partial \Omega_b \partial E_b} \right)$$

若只限定 b 粒子的能量范围在 $E_b \rightarrow E_b + dE_b$ 之间, 则这种情况下微分截面为

$$\frac{\partial \sigma}{\partial E_b} = \int d\Omega_b \int d\Omega_a \left(\frac{\partial^3 \sigma}{\partial \Omega_a \partial \Omega_b \partial E_b} \right)$$

6. 多通道散射的不含时理论

以上讲的多通道散射体系的含时理论, 把微分截面的求算问题归结为 \mathbf{S} 矩阵或壳面 \mathbf{T} 矩阵的求算。现在要讲的不含时理论是对多通道体系从给定的势能 $V(\mathbf{r})$ 的形式来求算壳面 \mathbf{T} 矩阵。讨论还是在质心坐标系下进行。

(1) 多通道的散射定态 $|p, \alpha \pm\rangle$

令

$p \equiv$ (第 α 通道中 n_α 个集团的 $(n_\alpha - 1)$ 个相对运动动量的集合)

$\hat{H} \equiv$ (总 Hamilton 算符中相对于体系质心运动的部分)

$\hat{H}^\alpha \equiv$ (第 α 通道内各集团相对于体系质心作自由运动的 Hamilton 算符)

$|p, \alpha\rangle \equiv$ (第 α 通道中相对运动动量为 p 的自由态)

\hat{H}^α 的本征方程为

$$\hat{H}^\alpha |p, \alpha\rangle = E_\alpha^p |p, \alpha\rangle \quad \forall p \text{ 和 } \alpha \quad (24.4-60a)$$

本征态集 $\{|p, \alpha\rangle\}$ 总可以选成是正交“归一”的, 即

$$\langle p', \alpha' | p, \alpha \rangle = \delta(p' - p) \delta_{\alpha' \alpha} \quad (24.4-60b)$$

通道 Hamilton 算符 \hat{H}^α 还表征了体系处于第 α 通道时状态的时间演化。

多通道的散射定态定义为

$$|p, \alpha \pm\rangle \equiv \hat{Q}_{\pm r}^\alpha |p, \alpha\rangle \quad (24.4-61)$$

其 Hermite 共轭式为

$$\langle p, \alpha \pm| = \langle p, \alpha| \hat{Q}_{\pm r}^{\alpha\dagger} \quad (24.4-62)$$

其中 $\hat{Q}_{\pm r}^\alpha$ 为质心坐标系中的通道 Møller 算符, \hat{Q}_\pm^α , \hat{Q}_\pm 和 \hat{S} 在撇开体系质心运动之后变为对应的 $\hat{Q}_{\pm r}^\alpha$, $\hat{Q}_{\pm r}$ 和 \hat{S}_r 。前者的许多

性质也继承下来了,如

$$\left. \begin{aligned}
 \hat{Q}_{\pm}^a &= \lim_{t \rightarrow \mp \infty} e^{iHt} e^{-iH_0 t} \\
 |\psi\rangle &= \hat{Q}_{+r} |\psi_{in}\rangle = \hat{Q}_{+r} \{ \cdots, |\phi_{in}^a\rangle, \cdots \} \\
 &= \sum_a \hat{Q}_{+r}^a |\phi_{in}^a\rangle \\
 |\psi\rangle &= \hat{Q}_{-r} |\psi_{out}\rangle = \hat{Q}_{-r} \{ \cdots, |\phi_{out}^a\rangle, \cdots \} \\
 &= \sum_a \hat{Q}_{-r}^a |\phi_{out}^a\rangle \\
 \hat{H} \hat{Q}_{\pm}^a &= \hat{Q}_{\pm}^a \hat{H}^a \\
 \hat{Q}_{\pm r}^\dagger \hat{Q}_{\pm r} &= 1 \\
 \hat{S}_r &= \hat{Q}_{-r}^\dagger \hat{Q}_{+r} \\
 |\psi_{out}\rangle &= \hat{S}_r |\psi_{in}\rangle \\
 \hat{S}_r^\dagger \hat{S}_r &= \hat{S}_r \hat{S}_r^\dagger = 1
 \end{aligned} \right\} \quad (24.4-63)$$

其中所有量都是在质心坐标系中的.

由于 $\hat{H} \hat{Q}_{\pm}^a = \hat{Q}_{\pm}^a \hat{H}^a$, 再根据

$$\begin{aligned}
 \hat{H} |\mathbf{p}, \alpha \pm\rangle &= \hat{H} \hat{Q}_{\pm}^a |\mathbf{p}, \alpha\rangle = \hat{Q}_{\pm}^a \hat{H}^a |\mathbf{p}, \alpha\rangle \\
 &= \hat{Q}_{\pm}^a E_\alpha^a |\mathbf{p}, \alpha\rangle
 \end{aligned}$$

故得

$$\hat{H} |\mathbf{p}, \alpha \pm\rangle = E_\alpha^a |\mathbf{p}, \alpha \pm\rangle \quad (24.4-64a)$$

可见, $|\mathbf{p}, \alpha \pm\rangle$ 是相对运动的总 Hamilton 算符 \hat{H} 的本征态, 对应的本征值与第 α 通道中相对运动动量也为 \mathbf{p} 的那个自由态 $|\mathbf{p}, \alpha\rangle$ (这是 \hat{H}^a 的本征态) 对应的本征值相同. 由于 \hat{H} 是 Hermite 的, 所以本征态集 $\{|\mathbf{p}, \alpha+\rangle\}$ 和 $\{|\mathbf{p}, \alpha-\rangle\}$ 总是可以选成正交“归一”的, 即

$$\text{和} \quad \left. \begin{aligned}
 \langle \mathbf{p}', \alpha' + | \mathbf{p}, \alpha + \rangle &= \delta_{\alpha' \alpha} \delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \\
 \langle \mathbf{p}', \alpha' - | \mathbf{p}, \alpha - \rangle &= \delta_{\alpha' \alpha} \delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p})
 \end{aligned} \right\} \quad (24.4-64b)$$

其中 $\delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p})$ 是 $3(n_a - 1)$ 维的 Dirac δ 函数.

(24.4-64a) 式说明可以从 Schrödinger 方程这个微分方程着手求得 $|\mathbf{p}, \alpha \pm\rangle$. 求得的 $|\mathbf{p}, \alpha \pm\rangle$, 其物理意义从 (24.4-61) 式可见是: 从属于第 α 通道的相对运动动量为 \mathbf{p} 的渐近始态, 按真实

过程演化到 $t = 0$ 时的态就是 $|\mathbf{p}, \alpha+\rangle$; 而 $|\mathbf{p}, \alpha-\rangle$ 可以说是 $t = 0$ 时的一种真实态, 它最终会演化成属于第 α 通道的相对运动动量为 \mathbf{p} 的渐近终态. 当然 $|\mathbf{p}, \alpha\pm\rangle$ 与单粒子时的 $|\mathbf{p}\pm\rangle$ [(24.3-56) 式] 一样, 虽然本身都是非正常态矢量不直接代表真实的物理状态, 但是, 它们都可以在态叠加原理下, 通过展开代表真实物理状态的正常态矢量而起作用的.

从(24.4-63)式中的

$$\hat{\Omega}_{\pm\alpha}^{\alpha} = \lim_{t \rightarrow \mp\infty} \hat{\mathbf{U}}^{\dagger}(t) \hat{\mathbf{U}}^{\alpha}(t) = \lim_{t \rightarrow \mp\infty} e^{i\hat{\mathbf{H}}_0 t} e^{-i\hat{\mathbf{H}}_{\alpha} t}$$

与函数

$$f(t) = f(t=0) + \int_0^t d\tau \left(\frac{df(\tau)}{d\tau} \right)$$

相似, 可以根据 $[\hat{\mathbf{U}}^{\dagger}(t) \hat{\mathbf{U}}^{\alpha}(t)]_{t=\infty} = 1$ 和

$$\frac{d}{dt} [\hat{\mathbf{U}}^{\dagger}(t) \hat{\mathbf{U}}^{\alpha}(t)] = i\hat{\mathbf{U}}^{\dagger}(t) \hat{\mathbf{V}}^{\alpha} \hat{\mathbf{U}}^{\alpha}(t)$$

得到, 对于 \mathcal{S}^{α} 空间中的任意态矢量 $|\phi\rangle$, 都有

$$\hat{\mathbf{U}}^{\dagger}(t) \hat{\mathbf{U}}^{\alpha}(t) |\phi\rangle = \left(\mathbf{1} + i \int_0^t d\tau \hat{\mathbf{U}}^{\dagger}(\tau) \hat{\mathbf{V}}^{\alpha} \hat{\mathbf{U}}^{\alpha}(\tau) \right) |\phi\rangle \quad (24.4-65)$$

其中

$$\hat{\mathbf{V}}^{\alpha} \equiv \hat{\mathbf{H}} - \hat{\mathbf{H}}^{\alpha} \quad (24.4-66)$$

因此

$$\hat{\Omega}_{\pm\alpha}^{\alpha} |\phi\rangle = \left(\mathbf{1} + i \int_0^{\mp\infty} dt e^{i\hat{\mathbf{H}}_0 t} \hat{\mathbf{V}}^{\alpha} e^{-i\hat{\mathbf{H}}_{\alpha} t} \right) |\phi\rangle \quad (24.4-67)$$

$\hat{\mathbf{V}}^{\alpha}$ 称为第 α 通道的散射势, 等于第 α 通道内各自由运动的集团靠拢时它们之间的势能之和. 若 $\hat{\mathbf{V}}^{\alpha} = 0$, 则入射态不发生散射.

为了防止(24.4-67)式中积分值不确定或发散, 考虑到在真实的散射过程中 $V^{\alpha}(\mathbf{r})$ 的作用范围很小, 只有在 $t = 0$ 前后不长的范围内势场 $V^{\alpha}(\mathbf{r})$ 才比较显著. 故与单粒子理论中一样, 采用渐寝方法(即绝热方法), 引入阻尼因子 $e^{-\epsilon|t|}$, ϵ 为任意小的正实数. 所以

$$\hat{\Omega}_{\pm}^a = 1 + \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} i \int_0^{\mp\infty} dt e^{-\epsilon|t|} e^{i\hat{H}t} \mathbf{V}^a e^{-i\hat{H}t} \quad (24.4-68)$$

利用 $\hat{H}^a|\mathbf{p}, \alpha\rangle = E_p^a|\mathbf{p}, \alpha\rangle$, 简记 $E \equiv E_p^a$, 得

$$\begin{aligned} |\mathbf{p}, \alpha\pm\rangle &= \hat{\Omega}_{\pm}^a|\mathbf{p}, \alpha\rangle \\ &= |\mathbf{p}, \alpha\rangle + \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} i \int_0^{\mp\infty} dt e^{-i(E\pm i\epsilon - \hat{H})t} \mathbf{V}^a|\mathbf{p}, \alpha\rangle \end{aligned}$$

考虑到 $\mathbf{V}^a|\mathbf{p}, \alpha\rangle$ 与 t 无关, 对 t 积分得出

$$|\mathbf{p}, \alpha\pm\rangle = |\mathbf{p}, \alpha\rangle + \mathbf{G}(E \pm i0) \mathbf{V}^a|\mathbf{p}, \alpha\rangle \quad (24.4-69)$$

这里定义 Green 算符

$$\hat{\mathbf{G}}(z) \equiv (z - \hat{\mathbf{H}})^{-1} \quad (24.4-70)$$

参数 z 是任意复数. 又记 $\mathbf{G}(E \pm i0) \equiv \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \mathbf{G}(E \pm i\epsilon)$.

现在可以通过 \mathbf{S}_r 矩阵求 \mathbf{T} 矩阵了. 先求动量表象中 \mathbf{S}_r 矩阵元. 由 $\langle\mathbf{p}, \alpha\pm| = \langle\mathbf{p}, \alpha|\hat{\Omega}_{\pm}^{a\dagger}$ [(24.4-62) 式] 得

$$\begin{aligned} \langle\mathbf{p}', \alpha'|\hat{\mathbf{S}}_r|\mathbf{p}, \alpha\rangle &= \langle\mathbf{p}', \alpha'|\hat{\Omega}_{\pm}^{a\dagger}\hat{\Omega}_{\pm}^a|\mathbf{p}, \alpha\rangle \\ &= \langle\mathbf{p}', \alpha-|\mathbf{p}, \alpha+\rangle \end{aligned} \quad (24.4-71)$$

再根据 (24.4-69) 式和 $\mathbf{G}^\dagger(z) = \mathbf{G}(z^*)$, 可得

$$\begin{aligned} |\mathbf{p}, \alpha+\rangle &= |\mathbf{p}, \alpha-\rangle \\ &\quad + [\hat{\mathbf{G}}(E + i0) - \hat{\mathbf{G}}(E - i0)] \mathbf{V}^a|\mathbf{p}, \alpha\rangle \end{aligned} \quad (24.4-72)$$

和

$$\begin{aligned} \langle\mathbf{p}', \alpha'-| &= \langle\mathbf{p}', \alpha'+| + \langle\mathbf{p}', \alpha'|\hat{\mathbf{V}}^{a'}[\hat{\mathbf{G}}(E' + i0) \\ &\quad - \hat{\mathbf{G}}(E' - i0)] \end{aligned} \quad (24.4-73)$$

其中 $E' \equiv E_{p'}^a$. 注意上式中为 $\hat{\mathbf{V}}^{a'}$ 而不是 \mathbf{V}^a . 从 (24.4-71) 和 (24.4-72) 式可得

$$\begin{aligned} \langle\mathbf{p}', \alpha'|\hat{\mathbf{S}}_r|\mathbf{p}, \alpha\rangle &= \langle\mathbf{p}', \alpha'-|\mathbf{p}, \alpha-\rangle \\ &\quad + \langle\mathbf{p}', \alpha'-|[\hat{\mathbf{G}}(E + i0) \\ &\quad - \hat{\mathbf{G}}(E - i0)] \mathbf{V}^a|\mathbf{p}, \alpha\rangle \end{aligned}$$

根据 $\{|\mathbf{p}, \alpha-\rangle\}$ 的正交“归一”性 [(24.4-64b) 式] 和由 (24.4-64a) 式得到的 $\hat{\mathbf{G}}(z)|\mathbf{p}', \alpha'-\rangle = (z - E')^{-1}|\mathbf{p}', \alpha'-\rangle$, 求得

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p}', \alpha' | \hat{S}_r | \mathbf{p}, \alpha \rangle &= \delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \delta_{\alpha'\alpha} \\ &+ \left(\frac{1}{E - E' + i0} - \frac{1}{E - E' - i0} \right) \\ &\times \langle \mathbf{p}', \alpha' - | \hat{V}^a | \mathbf{p}, \alpha \rangle \end{aligned}$$

根据(24.3-29)式,关于 δ 函数的展式为

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p}', \alpha' | \hat{S}_r | \mathbf{p}, \alpha \rangle &= \delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \delta_{\alpha'\alpha} \\ &- 2\pi i \delta(E' - E) \langle \mathbf{p}', \alpha' - | \hat{V}^a | \mathbf{p}, \alpha \rangle \quad (24.4-74) \end{aligned}$$

同样,从(24.4-73)式出发,按同样方法可得

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p}', \alpha' | \hat{S}_r | \mathbf{p}, \alpha \rangle &= \delta(\mathbf{p}' - \mathbf{p}) \delta_{\alpha'\alpha} \\ &- 2\pi i \delta(E' - E) \langle \mathbf{p}' \alpha' | \hat{V}^{a'} | \mathbf{p}, \alpha + \rangle \quad (24.4-75) \end{aligned}$$

与(24.4-42)式相比得壳面 \mathbf{T} 矩阵元,

$$t(\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha) = \langle \mathbf{p}' \alpha' - | \hat{V}^a | \mathbf{p}, \alpha \rangle \quad (24.4-76a)$$

$$\text{或} \quad = \langle \mathbf{p}', \alpha' | \hat{V}^{a'} | \mathbf{p}, \alpha + \rangle \quad (24.4-76b)$$

前者取始态通道 a 的散射势 \hat{V}^a , 后者取终态通道 a' 的散射势 $\hat{V}^{a'}$.

(2) 多通道问题中的 Lippmann-Schwinger 方程

从(24.4-76a)和(24.4-76b)两式可以看出,多通道散射问题的全部有用信息现在都在 $|\mathbf{p}', \alpha' - \rangle$ 或 $|\mathbf{p}, \alpha + \rangle$ 中. 而根据

$$|\mathbf{p}, \alpha \pm \rangle = |\mathbf{p}, \alpha \rangle + \mathbf{G}(E \pm i0) \hat{V}^a |\mathbf{p}, \alpha \rangle,$$

可见要求出 $|\mathbf{p}, \alpha \pm \rangle$ 就需要先求 Green 函数 $\hat{\mathbf{G}}(z)$. 这并不容易, 因为求 $\mathbf{G}(z)$ 涉及到势能项.

利用任意算符 \mathbf{A} 和 $\hat{\mathbf{B}}$ 的恒等式

$$\mathbf{A}^{-1} = \hat{\mathbf{B}}^{-1} + \hat{\mathbf{B}}^{-1}(\hat{\mathbf{B}} - \mathbf{A})\mathbf{A}^{-1}$$

若令 $\mathbf{A} = z - \hat{\mathbf{H}}$ 和 $\hat{\mathbf{B}} = z - \hat{\mathbf{H}}^a$, 则得

$$\mathbf{G}(z) = \mathbf{G}^a(z) + \mathbf{G}^a(z) \hat{V}^a \mathbf{G}(z) \quad (24.4-77)$$

这里定义“通道 Green 算符”

$$\mathbf{G}^a(z) \equiv (z - \hat{\mathbf{H}}^a)^{-1} \quad (24.4-78)$$

参数 z 为任意复数. 若令 $\mathbf{A} = z - \hat{\mathbf{H}}^a$ 和 $\hat{\mathbf{B}} = z - \hat{\mathbf{H}}$, 则得

$$\mathbf{G}(z) = \mathbf{G}^a(z) + \mathbf{G}(z) \hat{V}^a \hat{\mathbf{G}}^a(z) \quad (24.4-79)$$

(24.4-77) 和 (24.4-79) 式称为 $\mathbf{G}(z)$ 的 Lippmann-Schwinger 方程.

将 $\hat{G}^{\alpha}(E \pm i0)\hat{V}^{\alpha}$ 左乘(24.4-69)式两边,再用(24.4-77)式,得到

$$\hat{G}^{\alpha}(E \pm i0)\hat{V}^{\alpha}|\mathbf{p}, \alpha \pm\rangle = \hat{G}(E \pm i0)\hat{V}^{\alpha}|\mathbf{p}, \alpha\rangle \quad (24.4-80)$$

再将上式代回(24.4-69)式,就得到以下关于 $|\mathbf{p}, \alpha \pm\rangle$ 的 Lippmann-Schwinger 方程

$$|\mathbf{p}, \alpha \pm\rangle = |\mathbf{p}, \alpha\rangle + \hat{G}^{\alpha}(E \pm i0)\hat{V}^{\alpha}|\mathbf{p}, \alpha \pm\rangle \quad (24.4-81)$$

上式实际上是一个积分方程(在上式第二项夹入封闭关系

$$1 = \int d\mathbf{p}' |\mathbf{p}', \alpha\rangle \langle \mathbf{p}', \alpha|$$

就可看出),可以求解 $|\mathbf{p}, \alpha \pm\rangle$. 它已经把解微分方程时所要的初始条件或终结条件考虑进去了. 由于上式右边还有 $|\mathbf{p}, \alpha \pm\rangle$, 所以要用迭代法求解. 这就开辟了求解散射定态 $|\mathbf{p}, \alpha \pm\rangle$ 的第二条途径(第一条途径是解 Schrödinger 方程 [(24.4-63a) 式]). 不过,多通道时的 Lippmann-Schwinger 方程并不容易解. 原因在于: 当 $\alpha \approx 0$ 时, \hat{H}^{α} 中还有势能项, 是各集团内部的势能之和. 所以,一般说来, $\hat{G}^{\alpha}(z)$ 还是不容易求解的.

将(24.4-81)式迭代后,又代入(24.4-76b)式得壳面 \mathbf{T} 矩阵元

$$t(\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha) = \langle \mathbf{p}', \alpha' | \hat{V}^{\alpha'} \sum_{n=0}^{\infty} [\hat{G}^{\alpha}(E + i0)\hat{V}^{\alpha}]^n | \mathbf{p}, \alpha \rangle \quad (24.4-82)$$

这样就完成了多通道体系散射问题的不含时理论的一种形式.

(3) \mathbf{T} 算符

不含时理论的另一种本质上相同的形式是写成跃迁算符 $\hat{\mathbf{T}}$

从壳面 \mathbf{T} 矩阵元 $t(\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha) = \langle \mathbf{p}', \alpha' | \hat{V}^{\alpha'} | \mathbf{p}, \alpha \rangle$ 出发,利用 $\langle \mathbf{p}', \alpha' | = \langle \mathbf{p}', \alpha' | + \langle \mathbf{p}', \alpha' | \hat{V}^{\alpha'} \hat{G}(E' + i0)$ [见(24.4-69)式],得到

$$t(\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha) = \langle \mathbf{p}', \alpha' | \hat{V}^{\alpha'} + \hat{V}^{\alpha'} \hat{G}(E' + i0) \hat{V}^{\alpha} | \mathbf{p}, \alpha \rangle$$

再定义通道 α 和 α' 之间的 $\hat{\mathbf{T}}$ 算符

$$\hat{\mathbf{T}}^{\alpha'\alpha}(z) \equiv \hat{V}^{\alpha'} + \hat{V}^{\alpha'} \hat{G}(z) \hat{V}^{\alpha} \quad (24.4-83)$$

z 为任意复数。于是

$$t(\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha) = \langle \mathbf{p}', \alpha' | \hat{T}^{\alpha'\alpha}(E' + i0) | \mathbf{p}, \alpha \rangle \quad (24.4-84)$$

另外, 可以从壳面 \mathbf{T} 矩阵元 $t(\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha) = \langle \mathbf{p}', \alpha' | \hat{V}^{\alpha'} | \mathbf{p}, \alpha + \rangle$ 出发, 利用(24.4-69)式, 得到

$$t(\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha) = \langle \mathbf{p}', \alpha' | \hat{T}^{\alpha'\alpha}(E + i0) | \mathbf{p}, \alpha \rangle \quad (24.4-85)$$

其中算符 $\hat{T}^{\alpha'\alpha}(z)$ 定义为

$$\hat{T}^{\alpha'\alpha}(z) \equiv \hat{V}^{\alpha'} + \hat{V}^{\alpha'} \hat{G}(z) \hat{V}^{\alpha} \quad (24.4-86)$$

z 为任意复数。从定义来看, 这两种 \mathbf{T} 算符 $\hat{T}^{\alpha'\alpha}(z)$ 和 $\hat{T}^{\alpha\alpha'}(z)$ 都有两个通道指标, 一般说来, 它们是不同的。这是因为 α' 通道与 α 通道中全体粒子组合成集团的情况可以不同, 于是, $\hat{H}^{\alpha} \neq \hat{H}^{\alpha'}$ 和 $\hat{V}^{\alpha} \neq \hat{V}^{\alpha'}$ 。但是, 在求算壳面 \mathbf{T} 矩阵的情况下, 总有 $E' = E$, 所以

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{p}', \alpha' | \hat{T}^{\alpha'\alpha} - \hat{T}^{\alpha\alpha'} | \mathbf{p}, \alpha \rangle &= \langle \mathbf{p}', \alpha' | \hat{H}^{\alpha'} - \hat{H}^{\alpha} | \mathbf{p}, \alpha \rangle \\ &= (E' - E) \langle \mathbf{p}', \alpha' | \mathbf{p}, \alpha \rangle = 0 \end{aligned}$$

于是, 对于求算壳面 \mathbf{T} 矩阵来说, 用 $\hat{T}^{\alpha'\alpha}$ 和用 $\hat{T}^{\alpha\alpha'}$ 都一样。以下用算符 $\hat{T}^{\alpha'\alpha}$

将 $\hat{G}^{\alpha'}(z)$ 左乘(24.4-83)式, 利用 Green 算符的 Lippmann-Schwinger 方程[(24.4-80)式], 得到

$$\hat{G}^{\alpha'}(z) \hat{T}^{\alpha'\alpha}(z) = \hat{G}(z) \hat{V}^{\alpha} \quad (24.4-87)$$

代入 $\hat{T}^{\alpha'\alpha}(z)$ 的定义式, 得到

$$\hat{T}^{\alpha'\alpha}(z) = \hat{V}^{\alpha} + \hat{V}^{\alpha'} \hat{G}^{\alpha'}(z) \hat{T}^{\alpha'\alpha}(z) \quad (24.4-88)$$

此式称为 \hat{T} 算符的 Lippmann-Schwinger 方程, 又是个要用迭代求解的方程。迭代后得到

$$\begin{aligned} \hat{T}^{\alpha'\alpha}(z) &= [1 + \hat{V}^{\alpha'} \hat{G}^{\alpha'}(z) + (\hat{V}^{\alpha'} \hat{G}^{\alpha'}(z))^2 + \dots] \hat{V}^{\alpha} \\ &= \left[\sum_{n=0}^{\infty} (\hat{V}^{\alpha'} \hat{G}^{\alpha'}(z))^n \right] \hat{V}^{\alpha} \end{aligned} \quad (24.4-89)$$

称为 $\hat{T}^{\alpha'\alpha}(z)$ 算符的 Born 级数。再代入(24.4-84)式, 得到壳面 \mathbf{T} 矩阵

$$t(\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha) = \langle \mathbf{p}', \alpha' | \left[\sum_{n=0}^{\infty} (\hat{V}^{\alpha'} \hat{G}^{\alpha'}(E' + i0))^n \right] \hat{V}^{\alpha} | \mathbf{p}, \alpha \rangle$$

即

$$\begin{aligned}
 t(\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha) = & \langle \mathbf{p}', \alpha' | \hat{V}^a | \mathbf{p}, \alpha \rangle \\
 & + \langle \mathbf{p}', \alpha' | \hat{V}^{a'} \hat{G}^{a'}(E' + i0) \hat{V}^a | \mathbf{p}, \alpha \rangle + \cdots \\
 & + \langle \mathbf{p}', \alpha' | [\hat{V}^{a'} \hat{G}^{a'}(E' + i0)]^2 \hat{V}^a | \mathbf{p}, \alpha \rangle + \cdots
 \end{aligned}
 \quad (24.4-90)$$

若改用 $\hat{T}^{a'a}$, 则用类似方法, 依次可得到

$$\hat{T}^{a'a}(z) \hat{G}^a(z) = \hat{V}^{a'} \hat{G}^a(z) \quad (24.4-91)$$

$$\hat{T}^{a'a}(z) = \hat{T}^{a'a}(z) \hat{G}^a(z) \hat{V}^a + \hat{V}^{a'} \quad (24.4-92)$$

$$\hat{T}^{a'a}(z) = \hat{V}^{a'} \sum_{n=0}^{\infty} [\hat{G}^a(z) \hat{V}^a]^n \quad (24.4-93)$$

再代入(24.4-85)式, 得到

$$t(\mathbf{p}', \alpha' \leftarrow \mathbf{p}, \alpha) = \langle \mathbf{p}', \alpha' | \hat{V}^{a'} \sum_{n=0}^{\infty} [\hat{G}^a(E + i0) \hat{V}^a]^n | \mathbf{p}, \alpha \rangle$$

这就是以前导出的(24.4-82)式, 也是与(24.4-90)式一致的。这样就完成了多通道体系散射问题不含时理论的第二种形式。

参 考 文 献

- [1] C. J. Joachain, "Quantum Collision Theory", Part III, Elsevier, 1975.
- [2] J. R. Taylor, "Scattering Theory — The Quantum Theory on Nonrelativistic Collisions", John Wiley, 1972.
- [3] L. I. Schiff, "Quantum Mechanics" (3rd ed.) Chap. 5 and 9, McGraw-Hill, 1968.
- [4] A. 梅西亚著, 苏汝铿、汤家骅译, 《量子力学》, 第十章, 科学出版社, 1986.
- [5] E. Merzbacher, "Quantum Mechanics", Chap. 19, Wiley, 1970.
- [6] J. M. Ziman, "Elements of Advanced Quantum Theory", Cambridge, 1969.
- [7] L. D. Faddeev, "Mathematical Aspects of the Three-Body Problem in Quantum Scattering Theory", Israel Program for Scientific Translation, 1965.
- [8] M. Schechter, "Operator Methods in Quantum Mechanics", Chap. 3, North-Holland, 1981.
- [9] B. A. Lippmann, J. Schwinger, *Phys. Rev.*, **79**, 469(1950).
- [10] W. Hunziker, "Mathematical Theory of Multiparticle Systems", in "Lectures in Theoretical Physics", Vol. X A (Barut and Brittin, eds.) Gordon and Breach, 1968.