第 56 卷 第 3 期 2007 年 3 月
1000-3290/2007/56(03)/1253-07

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol.56,No.3,March,2007

确定等价电子杨盘基的新杨盘方法

胡昆明 王建波

(商丘师范学院物理与信息工程系,商丘 476000)

(2006 年 1 月 26 日收到;2006 年 7 月 22 日收到修改稿)

给出了等价电子的正则杨盘的投影函数为 Slater 函数,给出了杨盘的置换算符对 Slater 函数的运算规则.由杨盘基的归一化将杨盘的杨算符区分为消去算符和有效置换算符,进而给出了正交归一化杨盘基的置换算符构造规则.这些极大的简化了杨盘置换算符的个数,给出了确定等价电子杨盘基的新杨盘方法.

关键词:等价电子,正则杨盘,Slater 函数,置换算符,正交归一化

PACC:0365,0220

1. 引 言

用 U 群的不可约表示基 Young 盘表示 l^N 组态波函数的计算方法,是由 Harter[1] 提出,Drake[2] 进一步提出了完善办法,之后文献[3]中给出了一个确定杨盘基的 Slater 函数展开式的图 5 盘公式方法.正如文献[3]所指出,计算原子的 l^N 组态波函数的传统杨盘方法是基于置换群的使用方法.这个方法的主要问题在于计算中会出现牵涉到许多算子的极其复杂的代数,包括计算 n!项之和.这对高阶群是十分困难的,即传统置换群方法不足以解决 N 值较大的电子系统的杨盘基问题.

本文对传统杨盘方法进行改进,规定杨盘的杨算符仅对 Slater 函数中的空间量子态有置换作用.在此规定下,给出了杨盘的杨算符的约化理论和约化方法,使得本文给出的置换算子的个数比较传统置换群给出的有了很大的简化,给出了确定正交归一化电子杨盘基的新杨盘方法.

2. $(l_+^n\, l_-^m)$ 组态的电子杨盘及其投影函数

本文以轨道盘为基础讨论问题,任一左列为 n 个格子,右列为 m 个格子的杨图记为 $[\lambda]=[2^m 1^{n-m}]$.针对单个 l 壳中的等价电子情况,设 N 个电子的轨道状态 m_l 互不相同,则单个电子的轨道状态 $|l,m_l\rangle$ 可记为 $|l,l\rangle=|1\rangle$,$|l,l-1\rangle=|2\rangle$,…,$|l,-l\rangle=|2l+1\rangle$.则 N 个电子的轨道状态由 N 个整数 i 给出,并记作 {},将 N 个整数 {} 按正则填充法填布到杨图 $[\lambda]$ 中去,可得到 $d_{[\lambda]}$ 个正则杨盘,其中 $d_{[\lambda]}$ 为杨盘的维数.我们称这样的描述电子体系状态的杨盘为电子杨盘.

我们将这 $d_{[\lambda]}$ 个电子杨盘按正则杨盘从小到大的顺序编号,分别记为 $T_i^{[\lambda]}$,$1\leqslant i\leqslant d_{[\lambda]}$.任一 $T_1^{[\lambda]}$ 如下图所示.我们规定在写出 $T_i^{[\lambda]}$ 的投影函数时,位居左列的数字对应'+'号(自旋向上),位居右列的数字对应'-'号(自旋向下),则由上至下逐行写出的这 N 个单电子态的集合就是该 $T_i^{[\lambda]}$ 的投影函数,并记为 $\Phi_i^{[\lambda]}$.显然,$T_1^{[\lambda]}$ 盘的投影函数为

$$T_1^{[\lambda]}=\begin{array}{|c|c|}\hline 1 & 2 \\ \hline & \vdots \\ \vdots & \\ \cline{2-2} & 2m \\ \cline{2-2} \\ \hline N \\ \cline{1-1}\end{array}$$

$$\Phi_1^{[\lambda]}=|\overset{+}{1}\overset{-}{2}\overset{+}{3}\overset{-}{4}\cdots(2m-1)^{+}\,(2m)^{-}\,(2m+1)^{+}\cdots\overset{+}{N}\rangle. \tag{1}$$

例 1 当 $[\lambda]=[2^2 1^2]$ 时,$d_{[\lambda]}=9$,即

$$T_1^{[2^21^2]}=\begin{array}{|c|c|}\hline 1&2\\ \hline 3&4\\ \hline 5\\ \cline{1-1} 6\\ \cline{1-1}\end{array},\quad T_2^{[2^21^2]}=\begin{array}{|c|c|}\hline 1&2\\ \hline 3&5\\ \hline 4\\ \cline{1-1} 6\\ \cline{1-1}\end{array},\quad T_3^{[2^21^2]}=\begin{array}{|c|c|}\hline 1&2\\ \hline 3&6\\ \hline 4\\ \cline{1-1} 5\\ \cline{1-1}\end{array},$$

$$T_4^{[2^21^2]}=\begin{array}{|c|c|}\hline 1&3\\ \hline 2&4\\ \hline 5\\ \cline{1-1} 6\\ \cline{1-1}\end{array},\quad T_5^{[2^21^2]}=\begin{array}{|c|c|}\hline 1&3\\ \hline 2&5\\ \hline 4\\ \cline{1-1} 6\\ \cline{1-1}\end{array},\quad T_6^{[2^21^2]}=\begin{array}{|c|c|}\hline 1&3\\ \hline 2&6\\ \hline 4\\ \cline{1-1} 5\\ \cline{1-1}\end{array},$$

$$T_7^{[2^21^2]}=\begin{array}{|c|c|}\hline 1&4\\ \hline 2&5\\ \hline 3\\ \cline{1-1} 6\\ \cline{1-1}\end{array},\quad T_8^{[2^21^2]}=\begin{array}{|c|c|}\hline 1&4\\ \hline 2&6\\ \hline 3\\ \cline{1-1} 5\\ \cline{1-1}\end{array},\quad T_9^{[2^21^2]}=\begin{array}{|c|c|}\hline 1&5\\ \hline 2&6\\ \hline 3\\ \cline{1-1} 4\\ \cline{1-1}\end{array},$$

电子组态$(l_+^4\,l_-^2)$(其中 $N=6$)所对应的 Slater 状态项的个数 $P=15$,分别为

$$\phi_1=|\overset{+}{1}\overset{+}{2}\overset{+}{3}\overset{+}{4}\overset{-}{5}\overset{-}{6}\rangle,\ \phi_2=|\overset{+}{1}\overset{+}{2}\overset{+}{3}\overset{-}{4}\overset{-}{5}\overset{+}{6}\rangle,$$

$$\phi_3=|\overset{+}{1}\overset{+}{2}\overset{-}{3}\overset{-}{4}\overset{+}{5}\overset{+}{6}\rangle,\ \phi_4=|\overset{+}{1}\overset{-}{2}\overset{-}{3}\overset{+}{4}\overset{+}{5}\overset{+}{6}\rangle,$$

$$\phi_5=|\overset{-}{1}\overset{-}{2}\overset{+}{3}\overset{+}{4}\overset{+}{5}\overset{+}{6}\rangle,\ \phi_6=|\overset{+}{1}\overset{+}{2}\overset{+}{3}\overset{-}{4}\overset{+}{5}\overset{-}{6}\rangle,$$

$$\phi_7=|\overset{+}{1}\overset{+}{2}\overset{-}{3}\overset{+}{4}\overset{-}{5}\overset{+}{6}\rangle,\ \phi_8=|\overset{+}{1}\overset{-}{2}\overset{+}{3}\overset{-}{4}\overset{+}{5}\overset{+}{6}\rangle,$$

$$\phi_9=|\overset{-}{1}\overset{+}{2}\overset{-}{3}\overset{+}{4}\overset{+}{5}\overset{+}{6}\rangle,\ \phi_{10}=|\overset{+}{1}\overset{+}{2}\overset{-}{3}\overset{+}{4}\overset{+}{5}\overset{-}{6}\rangle,$$

$$\phi_{11}=|\overset{+}{1}\overset{-}{2}\overset{+}{3}\overset{+}{4}\overset{-}{5}\overset{+}{6}\rangle,\ \phi_{12}=|\overset{-}{1}\overset{+}{2}\overset{+}{3}\overset{-}{4}\overset{+}{5}\overset{+}{6}\rangle,$$

$$\phi_{13}=|\overset{+}{1}\overset{-}{2}\overset{+}{3}\overset{+}{4}\overset{+}{5}\overset{-}{6}\rangle,\ \phi_{14}=|\overset{-}{1}\overset{+}{2}\overset{+}{3}\overset{+}{4}\overset{-}{5}\overset{+}{6}\rangle,$$

$$\phi_{15}=|\overset{-}{1}\overset{+}{2}\overset{+}{3}\overset{+}{4}\overset{+}{5}\overset{-}{6}\rangle,$$

记

$$|\{\overset{+}{i}\,\overset{-}{j}\}\rangle=|\overset{+}{1}\overset{-}{2}\overset{+}{3}\overset{-}{4}\cdots(2m-1)^+\,(2m)^-\rangle,$$
$$|\{d^+\}\rangle=|(2m+1)^+\cdots N^+\rangle,\tag{2}$$

其中 $\{\overset{+}{i}\,\overset{-}{j}\}$表示 $T_1^{[\lambda]}$ 中前 m 行(包括第 m 行)$2m$ 个单电子态的集合,i^+j^- 表示其中任一 r 行 2 个单电子态集合,$\{d^+\}$表示 $T_1^{[\lambda]}$ 中左列 m 行以后$(n-m)$个单电子态的集合.则

$$\Phi_1^{[\lambda]}=|\{i^+\,j^-\}\rangle|\{d^+\}\rangle,\tag{3}$$

显然,$\Phi_i^{[\lambda]}$ 与 P 个 Slater 状态函数中的某 一个相对应,最多差一因子(-1).例如,

$$\Phi_1^{[2^21^2]}=|\overset{+}{1}\overset{-}{2}\overset{+}{3}\overset{-}{4}\overset{+}{5}\overset{+}{6}\rangle=\phi_8,$$

$$\Phi_9^{[2^21^2]}=|\overset{+}{1}\overset{-}{5}\overset{+}{2}\overset{-}{6}\overset{+}{3}\overset{+}{4}\rangle=-|\overset{+}{1}\overset{+}{2}\overset{+}{3}\overset{+}{4}\overset{-}{5}\overset{-}{6}\rangle=-\phi_1.$$

我们称 Slater 函数项中诸电子态的排列顺序按数字由小到大的排列为正序态.本文要求置换运算的最终结果为正序态,求正序态的过程记为正序态化.正序态化是电子态的交换.电子态的交换满足反对称性,即 $\overset{+}{j}\,\overset{-}{i}=-\overset{-}{i}\,\overset{+}{j}$.本文要找到 $T_i^{[\lambda]}$ 所对应的 Slater 函数展开式

$$T_i^{[\lambda]}=Y_i^{[\lambda]}\Phi_i^{[\lambda]}=C\sum C_j\phi_j,\tag{4}$$

并把上式简记为 $T_i^{[\lambda]}$ 的 S 式.其中 $Y_i^{[\lambda]}$ 是杨盘 $T_i^{[\lambda]}$ 的杨算符,ϕ_j 属于 $T^{[\lambda]}$ 给出的 P 个 Slater 函数,C_j 为其常系数,C 为归一化系数.

3. 电子杨盘 $T_1^{[\lambda]}$ 的横置换算子 $S_1^{[\lambda]}$ 和纵置换算子 $A_1^{[\lambda]}$

由置换群理论知[4],杨盘 $T_1^{[\lambda]}$ 的 $Y_1^{[\lambda]}=A_1^{[\lambda]}A_{1R}^{[\lambda]}S_1^{[\lambda]}$.其中横置换算子

$$S_1^{[\lambda]}=\prod_{r=1}^{m}S_r,\tag{5}$$

S_r 为 $T_1^{[\lambda]}$ 中第 r 行的横置换算符,且 $S_r=(E+(ij))$,$A_1^{[\lambda]}$,$A_{1R}^{[\lambda]}$ 分别为 $T_1^{[\lambda]}$ 的左列,右列数字给出的纵置换算子

$$A_1^{[\lambda]}=\{1,3,\cdots,(2m-1),(2m+1)\cdots,N\}',$$
$$A_{1R}^{[\lambda]}=\{2,4,\cdots,(2m)\}'.\tag{6}$$

若规定对换算符(ij)仅使被作用电子态中的数字发生对换,则有

$$(E+(ij))|\overset{+}{i}\,\overset{-}{j}\rangle=|\overset{+}{i}\,\overset{-}{j}\rangle+|\overset{+}{j}\,\overset{-}{i}\rangle=|\overset{+}{i}\,\overset{-}{j}\rangle-|\overset{-}{i}\,\overset{+}{j}\rangle,\tag{7}$$

则

$$\begin{aligned}S_1^{[\lambda]}\Phi_1^{[\lambda]}&=\prod_{r=1}^{m}S_r|\{\overset{+}{i}\,\overset{-}{j}\}\rangle|\{\overset{+}{d}\}\rangle\\&=(|\overset{+}{1}\overset{-}{2}\rangle-|\overset{-}{1}\overset{+}{2}\rangle)(|\overset{+}{3}\overset{-}{4}\rangle-|\overset{-}{3}\overset{+}{4}\rangle)\cdots\\&\quad(|(2m-1)^+\,(2m)^-\rangle-|(2m-1)^-\,(2m)^+\rangle)|\{\overset{+}{d}\}\rangle\\&=\{(|\overset{+}{i}\,\overset{-}{j}\rangle-|\overset{-}{i}\,\overset{+}{j}\rangle)\}\cdot|\{\overset{+}{d}\}\rangle.\end{aligned}\tag{8}$$

上式展开后可得 2^m 个不同的 Slater 函数项.我们称 $S_i^{[\lambda]}\Phi_i^{[\lambda]}$ 为 $T_i^{[\lambda]}$ 的 Slater 基核.

任一置换算符都可表示为若干个对换算符之积.例如$(ijk)=(ik)(ij)$,且对换算符间的运算次序为

$$(ijk)|\overset{+}{i}\,\overset{-}{j}\,\overset{+}{k}\rangle=(ik)(ij)|\overset{+}{i}\,\overset{-}{j}\,\overset{+}{k}\rangle$$
$$=(ik)|\overset{+}{j}\,\overset{-}{i}\,\overset{+}{k}\rangle=|\overset{+}{j}\,\overset{-}{k}\,\overset{+}{i}\rangle=|\overset{+}{i}\,\overset{+}{j}\,\overset{-}{k}\rangle.$$

显然,电子态中的数字置换和电子态的置换是两种完全不同的运算.

4. 归一化 $T_1^{[\lambda]}$ 的纵置换算子 $A_1^{[\lambda]}$,$A_{1R}^{[\lambda]}$ 的约化、消去算符

注意到 $T_1^{[\lambda]}$ 左列前(含)m 行数字给出的纵置换算子 $A_{1m}=\{1,3,\cdots,(2m-1)\}'$与 $A_{1R}^{[\lambda]}$ 同构,且 $A_{1R}^{[\lambda]}S_1^{[\lambda]}\Phi_1^{[\lambda]}=A_{1m}S_1^{[\lambda]}\Phi_1^{[\lambda]}$.又 $A_{1m}\in A_1^{[\lambda]}$,$A_{1m}$ 的阶数等于 m !,则由群的重排定理知,$A_1^{[\lambda]}A_{1m}=m!\,A_1^{[\lambda]}$.于是

$$\begin{aligned}A_1^{[\lambda]}A_{1R}^{[\lambda]}S_1^{[\lambda]}\Phi_1^{[\lambda]}&=A_1^{[\lambda]}A_{1m}S_1^{[\lambda]}\Phi_1^{[\lambda]}\\&=m!\,A_1^{[\lambda]}S_1^{[\lambda]}\Phi_1^{[\lambda]}.\end{aligned}\tag{9}$$

例 2

$T_1^{[2^21^2]}$ 的 $A_{1m}=\{1,3\}'=(E-(13))$,

$A_{1R}^{[2^21^2]}=\{2,4\}'=(E-(24))$,

$$
\begin{aligned}
S_1^{[2^2 1^2]}\varPhi_1^{[2^2 1^2]} &= (E+(12))(E+(34))|\overset{+}{1}\overset{-}{2}\overset{+}{3}\overset{-}{4}\overset{+}{5}\overset{+}{6}\rangle \\
&= (|\overset{+}{1}\overset{-}{2}\rangle - |\overset{-}{1}\overset{+}{2}\rangle)(|\overset{+}{3}\overset{-}{4}\rangle - |\overset{-}{3}\overset{+}{4}\rangle)|\overset{+}{5}\overset{+}{6}\rangle .\\
A_{1m}S_1^{[2^2 1^2]}\varPhi_1^{[2^2 1^2]} &= (|\overset{+}{1}\overset{-}{2}\rangle - |\overset{-}{1}\overset{+}{2}\rangle)(|\overset{+}{3}\overset{-}{4}\rangle - |\overset{-}{3}\overset{+}{4}\rangle)|\overset{+}{5}\overset{+}{6}\rangle \\
&\quad - (|\overset{+}{3}\overset{-}{2}\rangle - |\overset{-}{3}\overset{+}{2}\rangle)(|\overset{+}{1}\overset{-}{4}\rangle - |\overset{-}{1}\overset{+}{4}\rangle)|\overset{+}{5}\overset{+}{6}\rangle .
\end{aligned}
$$

注意到

$$
\begin{aligned}
&-(|\overset{+}{3}\overset{-}{2}\rangle - |\overset{-}{3}\overset{+}{2}\rangle)(|\overset{+}{1}\overset{-}{4}\rangle - |\overset{-}{1}\overset{+}{4}\rangle)|\overset{+}{5}\overset{+}{6}\rangle \\
&= -(|\overset{+}{1}\overset{-}{4}\rangle - |\overset{-}{1}\overset{+}{4}\rangle)(|\overset{+}{3}\overset{-}{2}\rangle - |\overset{-}{3}\overset{+}{2}\rangle)|\overset{+}{5}\overset{+}{6}\rangle \\
&= -(24)S_1^{[2^2 1^2]}\varPhi_1^{[2^2 1^2]},
\end{aligned}
$$

则有

$$
\begin{aligned}
A_{1m}S_1^{[2^2 1^2]}\varPhi_1^{[2^2 1^2]} &= (E-(24))S_1^{[2^2 1^2]}\varPhi_1^{[2^2 1^2]} \\
&= A_{1R}^{[2^2 1^2]}S_1^{[2^2 1^2]}\varPhi_1^{[2^2 1^2]},\\
A_1^{[2^2 1^2]}A_{1R}^{[2^2 1^2]}S_1^{[2^2 1^2]}\varPhi_1^{[2^2 1^2]} &= A_1^{[2^2 1^2]}A_{1m}S_1^{[2^2 1^2]}\varPhi_1^{[2^2 1^2]} \\
&= 2!A_1^{[2^2 1^2]}S_1^{[2^2 1^2]}\varPhi_1^{[2^2 1^2]}.
\end{aligned}
$$

因任一对换算符 $-(eg)\in A_1^{[\lambda]}$ 作用于 $\varPhi_1^{[\lambda]}$ 的性质等同于电子态的交换，再经正序态化后有 $-(eg)\varPhi_1^{\lambda}=\varPhi_1^{[\lambda]}$，即等同于恒等算符 E. 则可以证明，$A_1^{[\lambda]}$ 中任一算符作用于 $\varPhi_1^{[\lambda]}$ 都等同于恒等算符 E. 这可称为 $A_1^{[\lambda]}$ 的作用性质. 令 A_{1d} 表示 $T_1^{[\lambda]}$ 盘 $\{d^+\}$ 中 $(n-m)$ 个数字给出的纵置换算子，$A_{1d}=\{(2m+1),\cdots,N\}'$，则 A_{1d} 的阶数等于 $(n-m)!$. A_{1d} 具有如下特性：1) 因 A_{1d} 与 $S_1^{[\lambda]}$ 无公共数字，则 A_{1d} 与 $S_1^{[\lambda]}$ 对易. 2) 因 $A_{1d}\in A_1^{[\lambda]}$，由 $A_1^{[\lambda]}$ 的作用性质知 $A_{1d}|\{d^+\}\rangle=(n-m)!|\{d^+\}\rangle$. 于是由(8)式知

$$
\begin{aligned}
A_{1d}S_1^{[\lambda]}\varPhi_1^{[\lambda]} &= S_1^{[\lambda]}A_{1d}\varPhi_1^{[\lambda]} \\
&= (n-m)!S_1^{[\lambda]}\varPhi_1^{[\lambda]}. \qquad (10)
\end{aligned}
$$

对任一 $T_1^{[\lambda]}$，其 $A_1^{[\lambda]}$ 中纵置换算符的个数为 $n!$. 由置换群理论知，$A_1^{[\lambda]}$ 中的纵置换算符构成 $n!$ 阶置换群，置换 A_{1d} 则是 $A_1^{[\lambda]}$ 的一个 $(n-m)!$ 阶子群. 于是可将 $A_1^{[\lambda]}$ 分解为子群 A_{1d} 和若干个左陪集 $u_iA_{1d}=(u_iE,u_ih_2,\cdots)$ 之和. 其中

$$
u_i\in A_1^{[\lambda]},\ u_i\notin A_{1d},\ h_\alpha\in A_{1d},\quad \alpha=2,3,\cdots,(n-m)!.
$$

则有

$$
\begin{aligned}
A_1^{[\lambda]} &= A_{1d}+\{u_iA_{1d}\} \\
&= (E+\{u_i\})A_{1d}, \qquad (11)\\
A_1^{[\lambda]}S_1^{[\lambda]}\varPhi_1^{[\lambda]} &= (E+\{u_i\})A_{1d}S_1^{[\lambda]}\varPhi_1^{[\lambda]} \\
&= (n-m)!(E+\{u_i\})S_1^{[\lambda]}\varPhi_1^{[\lambda]}. \qquad (12)
\end{aligned}
$$

则由(4)，(12)式和(9)式可得

$$
\begin{aligned}
T_1^{[\lambda]} &= A_1^{[\lambda]}A_{1R}^{[\lambda]}S_1^{[\lambda]}\varPhi_1^{[\lambda]} = m!A_1^{[\lambda]}S_1^{[\lambda]}\varPhi_1^{[\lambda]} \\
&= m!(n-m)!(E+\{u_i\})S_1^{[\lambda]}\varPhi_1^{[\lambda]}. \qquad (13)
\end{aligned}
$$

注意到 $\varPhi_1^{[\lambda]}$ 是归一化的 Slater 函数，则归一化的

$$
\begin{aligned}
T_1^{[\lambda]} &= (E+\{u_i\})S_1^{[\lambda]}\varPhi_1^{[\lambda]} \\
&= A_{1g}^{[\lambda]}S_1^{[\lambda]}\varPhi_1^{[\lambda]}, \qquad (14)
\end{aligned}
$$

其中 $A_{1g}^{[\lambda]}=E+\{u_i\}$ 为 $A_1^{[\lambda]}$ 中的有效算符的集合. 因为 $A_1^{[\lambda]}=A_{1g}^{[\lambda]}A_{1d}$，则 $A_{1g}^{[\lambda]}$ 中算符的个数. $g=\dfrac{n!}{(n-m)!}$. 且 $\{u_i\}$ 中 $2\leqslant i\leqslant p$，$u_i\neq u_ih_\alpha$，而 u_ih_α 的轮换结构内至少包含一个 A_{1d} 中的对换算符. 定义 u_ih_α，h_α 这类算符为消去算符. 则由置换算符理论知，u_i 的任一轮换结构内不能含有两个或两个以上的 $\{d^+\}$ 中的数字，即 u_i 的任一轮换结构内最多含有一个 $\{d^+\}$ 中的数字，由此特征，则可从 $A_1^{[\lambda]}$ 的 $n!$ 个纵置换算符中挑选出 $A_{1g}^{[\lambda]}$ 的算符.

我们称 $A_{1g}^{[\lambda]}$ 的对换算符为 $T_1^{[\lambda]}$ 的 a 算符. 显然，$A_{1g}^{[\lambda]}$ 中的算符都可以表示为其 a 算符的乘积形式. 设 a 算符的乘积形式为 $(\alpha\beta)(\gamma\delta)$，且 $\alpha<\beta$，$\gamma<\delta$，若满足 $\alpha<\gamma$ 时 $\beta\neq\delta$ 或 $\alpha=\gamma$ 时 $\beta<\delta$，我们就称该乘积形式为 2 元 a 算符的正序态乘积，简称 2 元正序积. 若 $k(2\leqslant k\leqslant m)$ 个对换算符相乘，其中任 2 个相邻的 a 算符的乘积都是正序态乘积，则称该算符为 k 元正序积. 由于 $A_{1g}^{[\lambda]}$ 中算符的轮换节长度最长为 $m+1$，则 $A_{1g}^{[\lambda]}$ 中的算符最多可分解为 m 元正序积. 为了构造正交杨盘基纵置换算符的需要，要求将 $A_{1g}^{[\lambda]}$ 中轮换节长度大于或等于 3 的算符都分解为其 a 算符的正序积.

注意到诸 $T_i^{[\lambda]}(1\leqslant i\leqslant d_{[\lambda]})$ 具有相同的置换对称性，则可以将适用于 $T_1^{[\lambda]}$ 的所有规律推广到适用于诸 $T_i^{[\lambda]}$. 即有

$$
A_i^{[\lambda]} = A_{id}+\{u_kA_{id}\} = (E+\{u_k\})A_{id},\quad (1\leqslant i\leqslant d_{[\lambda]}), \qquad (15)
$$

其中 u_k 为 $A_i^{[\lambda]}$ 的左陪集.

$$
\begin{aligned}
T_i^{[\lambda]} &= (E+\{u_k\})S_i^{[\lambda]}\varPhi_i^{[\lambda]} \\
&= A_{ig}^{[\lambda]}S_i^{[\lambda]}\varPhi_i^{[\lambda]} = C\sum C_j\phi_j, \\
&\quad (1\leqslant i\leqslant d_{[\lambda]}), \qquad (16)\\
A_{ig}^{[\lambda]} &= E+\{u_k\}. \qquad (17)
\end{aligned}
$$

且 $A_{1g}^{[\lambda]}$ 中算符的个数 $g=\dfrac{n!}{(n-m)!}$. 注意到个数 g 等于从 n 个数字中每次取出 m 个并放入前 m 个格子中的排列组合数

$$A_n^m = \frac{n!}{(n-m)!} = n(n-1)\cdots(n-m+1). \quad (18)$$

m 个数字在前 m 个格子中的一种排列称为一种置数方式.相对 $T_i^{[\lambda]}$,每一种置数方式对应一定的对换算符的乘积.因此,我们能够由这 A_n^m 种置数方式确定 $A_{ig}^{[\lambda]}$ 中 g 个算符.并称这种方法为确定 $A_{ig}^{[\lambda]}$ 的置数法.对 $T_1^{[\lambda]}$,注意到上式中的 $n,(n-1),\cdots,(n-m+1)$ 分别对应 n 个算符,$-(1i)$,$i\in A_1^{[\lambda]}$,$(n-1)$ 个算符 $-(3j)$,$j\geqslant 3$,$j\in A_1^{[\lambda]}$,$\cdots$,$(n-m+1)$ 个算符 $-((2m-1)q)$,$q\geqslant(2m-1)$,$q\in A_1^{[\lambda]}$,显然它们都是有效纵置换算符.当 $2m-1=q$ 时,$-((2m-1)q)$ 就是恒等算符 E.当 $2m-1\neq q$ 时,$-((2m-1)q)$ 就是一个 a 算符.

m 个 a 算符的乘积,表示前 m 个格子中的数字都发生了置换.于是,我们可以给出确定 $A_{1g}^{[\lambda]}$ 的置数方法:

1) 首先给出从 $T_1^{[\lambda]}$ 左列 n 个数字中每次取出 m 个的所有组合方式.

2) 对每一种组合方式的 m 个数字,给出将其填入前 m 行格子的所有排列方式(此时的杨盘已不是正则杨盘).

3) 对每一种排列方式,与 $T_1^{[\lambda]}$ 相比较,给出其相应的置换算符,这些置换算符都是 a 算符的正序态乘积.则所有排列方式相应的置换算符的集合就是 $A_{1g}^{[\lambda]}$.

例 3 对电子杨盘 $T_1^{[2^21^2]}$,其中 $m=2$,$n=4$,$A_1^{[2^21^2]}=\{1,3,5,6\}'$ 且 $5,6\in\{d^+\}$,$A_{1d}=E-(56)$.则其 a 算符的集合 $\{a\}=-(13),-(15),-(16),-(35),-(36)$.其左列前 2 行不同的置数方式数 $G=4\times3=12$.每一种置数方式对应的对换算符的乘积分别为

$$\frac{1}{3}\Rightarrow E,\ \frac{1}{5}\Rightarrow-(35),\ \frac{1}{6}\Rightarrow-(36),$$

$$\frac{3}{1}\Rightarrow-(13),\ \frac{3}{5}\Rightarrow(13)(35),$$

$$\frac{3}{6}\Rightarrow(13)(36),\ \frac{5}{1}\Rightarrow(13)(15),$$

$$\frac{5}{3}\Rightarrow-(15),\ \frac{5}{6}\Rightarrow(15)(36),$$

$$\frac{6}{1}\Rightarrow(13)(16),\ \frac{6}{3}\Rightarrow-(16),$$

$$\frac{6}{5}\Rightarrow(16)(35).$$

即

$$\begin{aligned}A_{1g}^{[2^21^2]} = {} & E-(13)-(15)-(16)-(35)-(36)\\ & +(13)(15)+(13)(16)+(13)(35)\\ & +(13)(36)+(15)(36)+(16)(35).\end{aligned} \quad (19)$$

以上给出的确定 $A_{1g}^{[\lambda]}$ 的置换方法同样适用于确定 $A_{ig}^{[\lambda]}$.

我们知道由杨图 $[\lambda]$ 给出的 $d_{[\lambda]}$ 个电子杨盘之间彼此满足一定的置换变换关系.由例 1 知,在由小到大的排列顺序编号的杨盘中,总可在不同编号的杨盘中找到一个置换变换 R_{ji},使得

$$T_j^{[\lambda]} = R_{ji}T_i^{[\lambda]},\ i<j,\ R_{ji}=(\gamma\beta)_{ji}, \quad (20)$$

γ,β 分别是分布在 $T_i^{[\lambda]}$ 左右列中的 2 个数字,且 $\gamma>\beta$.由(16),(20)式可得

$$T_j^{[\lambda]} = R_{ji}(A_{ig}^{[\lambda]}S_i^{[\lambda]}\Phi_i^{[\lambda]}) = A_{jg}^{[\lambda]}A_j^{[\lambda]}\Phi_j^{[\lambda]}. \quad (21)$$

显然,在 $A_{1g}^{[\lambda]}$,$T_1^{[\lambda]}$ 已知时,可由(21),(20)式依次给出诸 $A_{ig}^{[\lambda]}$,$T_i^{[\lambda]}$.

在按(17)式计算 $A_{ig}^{[\lambda]}S_i^{[\lambda]}\Phi_i^{[\lambda]}$ 时,对于 $S_i^{[\lambda]}\Phi_i^{[\lambda]}$ 给出的每一项结果,总是从左至右依次计算 $A_{ig}^{[\lambda]}$ 中各置换算符对该项结果的置换作用.这样前面的计算结果是后面计算的基础.每做一个对换运算及正序态化,就完成了一个纵置换算符的计算程序.例如,把例 2 中的 $T_1^{[2^21^2]}$ 的 Slater 基核 $S_1^{[2^21^2]}\Phi_1^{[2^21^2]}$ 和(19)式代入(17)式可得

$$T_1^{[2^21^2]} = \frac{1}{\sqrt{240}}\begin{pmatrix}2\phi_1-3\phi_2-3\phi_3-3\phi_4-3\phi_5-3\phi_6+2\phi_7+12\phi_8\\ +2\phi_9+2\phi_{10}-3\phi_{11}-3\phi_{12}-3\phi_{13}+2\phi_{14}+2\phi_{15}\end{pmatrix}. \quad (22)$$

同理可得

$$\begin{aligned}T_9^{[2^21^2]} &= A_{9g}^{[2^21^2]}S_9^{[2^21^2]}\Phi_9^{[2^21^2]}\\ &= \frac{1}{\sqrt{240}}(-12\phi_1+3\phi_2-2\phi_3-2\phi_4-2\phi_5\\ &\quad+3\phi_6+3\phi_7-2\phi_8-2\phi_9+3\phi_{10}\\ &\quad+3\phi_{11}-2\phi_{12}+3\phi_{13}+3\phi_{14}+3\phi_{15}).\end{aligned} \quad (23)$$

上两式即(16)式的两个特例.按照上述方法或将(22)式中的 $T_1^{[2^21^2]}$ 代入(20)式,可以分别给出 $T_i^{[2^21^2]}$,$1\leqslant i\leqslant 9$ 的 S 式.由这样的 S 式表示的诸

$T_i^{[2^2 1^2]}$ 为斜交的归一化电子杨盘.

5. 正交归一化电子杨盘的纵置换算符的构造规则

由(20)式知,置换 $R_{ji}(j>i,i\geqslant 1)$ 将 $T_i^{[\lambda]}$ 中的数字 γ,β 对换则得 $T_j^{[\lambda]}$.因此总存在一对数 α,β,它们在 $T_i^{[\lambda]}$ 中位于同一行,而在 $T_j^{[\lambda]}$ 中位于同一列.则在 $T_i^{[\lambda]}$ 的行置换 $S_i^{[\lambda]}$ 中,数 α,β 给出一个行置换因子 $(E+(\alpha\beta))$,在 $T_j^{[\lambda]}$ 的纵向置换 $A_{jg}^{[\lambda]}$ 中,数 α,β 给出一个纵置换因子 $(E-(\alpha\beta))$,显然有

$$(E-(\alpha\beta))(E+(\alpha\beta)) = E^2-(\alpha\beta)^2 = 0. \tag{24}$$

注意到纵置换因子 $(E-(\alpha\beta))$ 由恒等算符 E 和 $T_j^{[\lambda]}$ 的 a 算符组成,显然由 $T_j^{[\lambda]}$ 可给出确定个数的纵置换因子.由 $T_j^{[\lambda]}$ 的若干个纵置换因子的乘积顺序若能给出相应 a 算符的正序态乘积,则称此乘积形式为纵置换因子的正序态乘积,并简称为纵因子积.

由若干个置换 $R_{kj}(k>j,j\geqslant 1)$ 相连系的杨盘组成一个杨盘置换链.置换链的首盘总是 $T_1^{[\lambda]}$,而尾盘总是 $D_{d_{[\lambda]}}^{[\lambda]}$. $d_{[\lambda]}$ 个 $T_i^{[\lambda]}$ 盘可以给出几个杨盘置换链,i 值取定的 $T_i^{[\lambda]}$ 在不同置换链中的排序位置则完全相同,设 $T_k^{[\lambda]}$ 在置换链中的排序位置为第 j 号,由(20)式知,则该 $T_k^{[\lambda]}$ 由 $T_1^{[\lambda]}$ 必定历经 $j-1$ 次置换变换得到,每一次置换变换 R_{db},$d\leqslant k$,$b\geqslant 1$ 给出一个对应 $T_d^{[\lambda]}$ 的纵置换因子 $(E-(\alpha\beta))$,则这 $j-1$ 次置换变换给出 $j-1$ 个不同的纵置换因子.

将满足正交归一化的电子杨盘 $T_i^{[\lambda]}$ 记为 $T_{ie}^{[\lambda]}$,其纵置换算符记为 $A_{ie}^{[\lambda]}$.若规定 $T_{ie}^{[\lambda]}$ 的 Slater 基核保持不变,即 $S_{ie}^{[\lambda]}=S_i^{[\lambda]}$,$\Phi_{ie}^{[\lambda]}=\Phi_i^{[\lambda]}$ 仍由(5),(1)式定义,那么,这 $d_{[\lambda]}$ 个 $T_{ie}^{[\lambda]}$ 将相互正交.则有

$$T_{ie}^{[\lambda]} = A_{ie}^{[\lambda]} S_i^{[\lambda]} \Phi_i^{[\lambda]}. \tag{25}$$

则由(20)式可得诸 $T_{ie}^{[\lambda]}$ 满足

$$T_{je}^{[\lambda]} = R_{ji} T_{ie}^{[\lambda]},\ i<j,\ R_{ji} = (\gamma\beta)_{ji}. \tag{26}$$

确定 $A_{ie}^{[\lambda]}$ 的纵置换因子的规则是取 $T_{1e}^{[\lambda]}$ 为比较基准,且令 $A_{1e}^{[\lambda]}=E$.

1)若 $T_i^{[\lambda]}=R_{i1}T_1^{[\lambda]}$,$R_{i1}=(\gamma\beta)_{i1}$,在 $T_1^{[\lambda]}$ 中与 β 同行的数字为 α,则在 $T_i^{[\lambda]}$ 中数字 α,β 必在同一列,于是由 R_{i1} 给出的纵置换因子为 $(E-(\alpha\beta))$.即

$$\begin{aligned} T_{ie}^{[\lambda]} &= (\gamma\beta)_{i1} A_{1e}^{[\lambda]} S_{1e}^{[\lambda]} \Phi_{1e}^{[\lambda]} \\ &= (\gamma\beta)_{i1} E (\gamma\beta)_{i1} S_{1e}^{[\lambda]} (\gamma\beta)_{i1} \Phi_{1e}^{[\lambda]} \\ &= (E-(\alpha\beta)) S_{ie}^{[\lambda]} \Phi_{ie}^{[\lambda]}, \end{aligned}$$

显然有

$$A_{ie}^{[\lambda]} = (E-(\alpha\beta)).$$

2)若 $T_j^{[\lambda]}=R_{ji}T_i^{[\lambda]}$,$R_{ji}=(\nu\mu)_{ji}$,$T_i^{[\lambda]}=R_{i1}T_1^{[\lambda]}$,且在 $T_i^{[\lambda]}$ 中与 μ 同行的数字为 ρ,又 $\rho>\alpha$,则 R_{ji} 给出的纵置换因子为 $(E-(\rho\mu))$,同上理有

$$\begin{aligned} A_{je}^{[\lambda]} &= R_{ji}A_{ie}^{[\lambda]} = (\nu\mu)_{ji}(E-(\alpha\beta)) \\ &= (E-(\alpha\beta))(E-(\rho\mu)). \end{aligned}$$

3)若 $T_k^{[\lambda]}=R_{kj}T_j^{[\lambda]}$,$R_{kj}=(\mu\gamma)_{kj}$,$T_j^{[\lambda]}=R_{ji}T_i^{[\lambda]}$,且在 $T_j^{[\lambda]}$ 中与 γ 同行的数字为 α,则有

$$\begin{aligned} A_{ke}^{[\lambda]} &= R_{kj}A_{je}^{[\lambda]} = (\mu\gamma)_{kj}(E-(\alpha\beta))(E-(\rho\mu)) \\ &= (E-(\alpha\beta))(E-(\alpha\gamma))(E-(\rho\gamma)). \end{aligned}$$

上式中显示出了置换 R_{kj} 的全部运算性质.性质 1 将 $A_{je}^{[\lambda]}$ 置换算符中的数字 μ 置换为 γ,将数字 γ 置换为 μ.性质 2 在 $A_{je}^{[\lambda]}$ 的纵置换因子中的适当位置处插入一个纵置换因子 $(E-(\alpha\gamma))$,确保 $A_{je}^{[\lambda]}$ 是其纵因子积.

4) $T_{d_{[\lambda]}e}^{[\lambda]}$ 的 $A_{d_{[\lambda]}e}^{[\lambda]}=A_{d_{[\lambda]}g}^{[\lambda]}$.

由上述 4 条规则可确定任一 $A_{ie}^{[\lambda]}$ 的纵置换因子.由 $A_{ie}^{[\lambda]}$ 的纵置换因子可确定 $A_{ie}^{[\lambda]}$ 中算符的个数,确定方法为:1)将诸纵置换因子展开为由对换算符的乘积表示的置换算符,2)展开结果中那些不属于 $A_{ig}^{[\lambda]}$ 的置换算符都是消去算符;若有 2 个以上的置换算符与 $A_{ig}^{[\lambda]}$ 中的某个算符等同,则仅保留与 $A_{ig}^{[\lambda]}$ 中的那个算符形式相同的算符.

显然,由杨盘置换链确定 $A_{ie}^{[\lambda]}$ 的纵置换因子的上述 4 条规则,规定了从 $A_{ig}^{[\lambda]}$ 的纵因子积中挑拣出 $A_{ie}^{[\lambda]}$ 的纵因子积的具体方法.$A_{ig}^{[\lambda]}$ 的纵因子积就是由该 $T_i^{[\lambda]}$ 的所有 a 算符给出的纵因子积.

例 4 9 个 $T_i^{[2^2 1^2]}$ 中存在 3 个杨盘置换链.链 1:i 值依次为 1,2,3,6,8,9.链 2:i 值依次为 1,4,5,6,8,9.链 3:i 值依次为 1,4,5,7,8,9.

由 $A_{ie}^{[\lambda]}$ 的构造规则知

$$A_{1e}^{[2^2 1^2]} = E,\ A_{2e}^{[2^2 1^2]} = R_{21}A_{1e}^{[2^2 1^2]} = E-(34),$$

$$R_{21} = (54)_{21} = E-(34),$$

$$\begin{aligned} A_{3e}^{[2^2 1^2]} &= R_{32}A_{2e}^{[2^2 1^2]} = (E-(34))(E-(35)) \\ &= E-(34)-(35), \end{aligned}$$

$$R_{32} = (65)_{32} = (E-(35)),$$

$$A_{4e}^{[2^2 1^2]} = E-(12),$$

$$A_{5e}^{[2^2 1^2]} = (E-(12))(E-(24))$$

$$= E - (12) - (24) + (12)(24),$$

$$A_{6e}^{[2^21^2]} = (E - (12))(E - (24))(E - (25)) = E - (12) - (24) - (25) + (12)(24) + (12)(25),$$

$$A_{7e}^{[2^21^2]} = R_{75}A_{5e}^{[2^21^2]} = (43)_{75}(E - (12))(E - (24)) = (E - (12))(E - (13))(E - (23)) = E - (12) - (13) - (23) + (12)(13) + (12)(23),$$

其中$(43)_{75}$把(24)置换为(23),并给出一个因子$(E - (13))$.

$$A_{8e}^{[2^21^2]} = (E - (12))(E - (13))(E - (23))(E - (25)) = E - (12) - (13) - (23) - (25) + (12)(13) + (12)(23) + (12)(25) + (13)(25),$$

$A_{9e}^{[2^21^2]} = R_{98}A_{8e}^{[2^21^2]} = A_{9g}^{[2^21^2]}$,$A_{9g}^{[2^21^2]}$也可由确定$A_{ig}^{[\lambda]}$的(17)式或置数方法求得.

由(25)式计算$T_{ie}^{[2^21^2]}$的S式如下:

$$T_{1e}^{[2^21^2]} = \frac{1}{2}(-\phi_4 + \phi_8 + \phi_9 - \phi_{12}),$$

$$T_{2e}^{[2^21^2]} = \frac{1}{\sqrt{12}}(\phi_4 + \phi_8 - \phi_9 - 2\phi_{11} - \phi_{12} + 2\phi_{14}),$$

$$T_{3e}^{[2^21^2]} = \frac{1}{\sqrt{24}}(-\phi_4 - \phi_8 + \phi_9 - \phi_{11} + \phi_{12} + \phi_{14} + 3\phi_{13} - 3\phi_{15}),$$

$$T_{4e}^{[2^21^2]} = \frac{1}{\sqrt{12}}(-2\phi_3 + \phi_4 - 2\phi_5 + \phi_8 + \phi_9 + \phi_{12}),$$

$$T_{5e}^{[2^21^2]} = \frac{1}{\sqrt{36}}(-2\phi_3 - \phi_4 + 2\phi_5 + 4\phi_7 + \phi_8 - \phi_9 - 2\phi_{11} + \phi_{12} - 2\phi_{14}),$$

$$T_{6e}^{[2^21^2]} = \frac{1}{\sqrt{72}}(2\phi_3 + \phi_4 - 2\phi_5 + 2\phi_7 - \phi_8 + \phi_9 - 6\phi_{10} - \phi_{11} - \phi_{12} + 3\phi_{13} - \phi_{14} + 3\phi_{15}),$$

$$T_{7e}^{[2^21^2]} = \frac{1}{\sqrt{18}}(-3\phi_2 + \phi_3 - \phi_4 - \phi_5 + \phi_7 + \phi_8 - \phi_9 + \phi_{11} + \phi_{12} + \phi_{14}),$$

$$T_{8e}^{[2^21^2]} = \frac{1}{\sqrt{144}}(-3\phi_2 - 2\phi_3 + 2\phi_4 + 2\phi_5 + 9\phi_6 + \phi_7 - 2\phi_8 + 2\phi_9 - 3\phi_{10} + \phi_{11} - 2\phi_{12} - 3\phi_{13} + \phi_{14} - 3\phi_{15}),$$

$T_{9e}^{[2^21^2]}$与(23)式中$T_9^{[2^21^2]}$等同.显然有

$$\langle T_{ie}^{[2^21^2]} | T_{je}^{[2^21^2]} \rangle = \delta_{ij}, (i, j = 1 \cdots 9).$$

6. 结 论

本文给出的确定等价电子杨盘基的新杨盘方法可以解决N值较大的电子系统的杨盘基问题,文献[5]已指出等价电子杨盘基与其波函数之间的变换性质为幺正变换,显然,由此电子杨盘方法能够方便地给出诸如文献[6—11]中处理原子问题时所需要的满足泡利原理的多电子体系的波函数.

[1] Harter W G, Alternative 1973 *Phys. Rev.* A **8** 2819

[2] Drake J, Drak G W F, Schiesinger M 1975 *J. Phys* B **8** 1009

[3] Harter W G, Patterson C W 1976 *Phys. Rev.* A **13** 1067

[4] Hamermesh M 1962 *Group Theory and its Application to Physical Problems* (Massachusetts :Addison-Wesley) p244

[5] Hu K M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4524 (in Chinese) [胡昆明 2005 物理学报 **54** 4524]

[6] Gu B, Jin N Q, Wang Zh P, Zeng X H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4648 (in Chinese) [顾 斌、金年庆、王志萍、曾祥华 2005 物理学报 **54** 4648]

[7] Li X M, Chen J H 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1953 (in Chinese) [李晓梅、陈健华 1999 物理学报 **48** 1953]

[8] Li J, Dong C Z, Xie L Y 2006 *Acta Phys.* Sin. **55** 655 (in Chinese) [李 杰、董晨钟、颉录有 2006 物理学报 **55** 655]

[9] Dong C Z, Xie L Y, Wang J J, Jiang J 2005 *Chinese Physics* **14** 1108

[10] Yuan P, Liu X S, Xie L Y, Zhang Y J, Dong C Z 2003 *Chinese Physics* **12** 271

[11] Zhang S Y 1984 *Acta Phys. Sin.* **33** 86 (in Chinese) [张思远 1984 物理学报 **33** 86]

A new Young tableau method of obtaining equivalent-electron Young basis

Hu Kun-Ming Wang Jian-Bo

（*Department of Physics and Information Engineering* ，*Shangqiu Normal College*，*Shangqiu* 476000，*China*）

（Received 26 January 2006；revised manuscript received 22 July 2006）

Abstract

In this paper，the projection function of regular Young tableau of equivalent-electrons is proved to be a Slater function，and the operation rules of Young's permutation operators operating on the Slater function are given. The Young operators can be distinguished as elimination operator and effective permutation operator by the normalization of Young basis，then the constructive rules of permutation operators of the orthogonal normalization of Young basis is given. By this method，the number of Young's permutation operators is reduced and the new Young tableau method of obtaining equivalent-electron Young basis is represented.

Keywords：equivalent-electron，regular Young tableau，Slater function，permutation operators，orthogonal normalization

PACC：0365，0220