物理学中的群论基础

〔印度〕A. W. 约什 著

王锡竣　刘秉正
赵展岳　吴兆颜　译

科 学 出 版 社

1982

内 容 简 介

本书是为物理学工作者写的一本群论入门书，全书分八章，前四章介绍抽象群、希尔伯特空间、算符和群表示的基本理论，后四章介绍群论在量子力学，晶体，分子和固体物理学中的重要应用。

本书在多方面考虑到了初学者的困难。它包含了学习群论所需的数学准备知识；并且尽量通过具体例证使抽象的理论易于理解。每章之末都附有较多习题，以帮助读者检验自己对理论的掌握情况。本书讲述直观形象，并注意物理应用。

本书可作物理系大学生、研究生和物理工作者学习群论的教材或参考书。

本书译稿由刘秉正校订。

A. W. Joshi

ELEMENTS OF GROUP THEORY FOR PHYSICISTS

John Wiley, 1977.

O72B/17

物理学中的群论基础

〔印度〕A. W. 约什 著

王锡级 刘秉正 译
赵展岳 吴兆颜

责任编辑 陈咸亨

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1982 年 12 月第 一 版 开本：787×1092 1/32

1982 年 12 月第一次印刷 印张：17 1/4

印数：0001—7,400 字数：254,000

统一书号：13031·2118

本社书号：2889·13—3

定价：1.75 元

第 一 版 序 言

促使我写作本书的主要原因是，目前很难找到一本物理学工作者用的能自成体系的初级群论书. 我个人的经验是，在学生时代为了得到群论和表示理论的初步知识，曾不得不查阅半打以上的群论书. 人们希望有一本可以作为物理学研究生的群论课程的教本，能使初学者在入门阶段获得大部分(最好全部)群论知识. 为此，我力图收集各种材料，诸如矢量空间、希尔伯特空间、算符、矩阵的直积、拓扑群、连通性和紧致性，等等. 这些都是纯数学课题，一般学物理的学生只有进数学系才能掌握它们.

本书包括了一些有关课题，它们都是理解群论在物理学每一应用中所必不可少的；同时也包括了群论在量子力学、原子物理和固体物理中一些最重要的典型应用. 例如，作为在量子力学中的一般应用，包括了对称性和简并性、好量子数、矩阵元定理、能级分裂和选择定则、动力学对称性和时间反转对称性，等等. 在原子物理方面，讨论了群论在选择定则、塞曼效应、角动量加法、不可约张量算符和维格纳-艾卡特定理的应用. 作为在固体物理中应用的例子，讨论了原子能级在结晶场中的分裂、布里渊区和晶体的电子结构.

我的主要目的之一是使本书作为一本入门书，因而常常为了明晰性而牺牲严格性. 我力求做到使学生每前进一步都能透彻地掌握基本原理. 在掌握了这些原理后，学生就可以自己在所希望的任何方向扩充其知识. 举例来说，我认为关于连续群的第四章，将为基本粒子物理打下相当坚实的基础. 但是，我们仅仅讨论了 $SU(2)$ 和 $SU(3)$ 的基本原理，一旦真

正接触到基本粒子物理时，我就立即止步了.

虽然在附录中也讨论了几个专门课题，但我相信，群论的大量应用仍然被略去了，诸如分子振动中对称性的作用、晶体的各种物理性质、结晶场理论、晶格动力学、基本粒子的高次对称性方式以及许多别的应用. 但是我相信，大概只有专门家才涉及这些课题，本书目前的形式对初学者是够用的.

目前印度大学很少为物理学研究生开设群论课程. 我衷心希望，有一本像本书这样的入门书可资利用，将促使更多的大学把群论早日纳入物理学研究生的课程表内. 过去三年我根据本书的材料授课时，曾力图了解学生的困难，并修改叙述方式，消除各种障碍. 我希望本书对教师和学生同样有用.

在每章末都备有大量习题. 这有双重目的：第一，使学生能检验自己的理解程度，同时能更好更牢固地掌握有关原理；第二，部分习题也可看作有关章节内容的扩充. 这些习题的结果常为后面的章节所利用.（下略）

约　什（A. W. Joshi）

1973 年 8 月于印度密拉特

第　二　版　序　言

本书能出第二版，使我极为高兴. 我很高兴地看到本书第一版受到了物理学工作者的普遍欢迎. 在此期间我继续讲授群论课，学生们的反映使我深受鼓舞.

为了改进论述方式，在这一版中，对很多地方做了一些小改动，1.1、1.2、1.6、2.4、4.1 和 4.2 诸节的相当部分已重写. 第四章增加了关于洛伦兹群的一节.（下略）

约　什

1976 年于印度密拉特

目　　录

第一章　抽象群理论 …… 1

1.1　什么是群 …… 1

1.2　乘法表 …… 9

1.3　共轭元素和类 …… 12

1.4　子群 …… 14

1.5　群的直积 …… 18

1.6　同构和同态 …… 19

1.7　置换群 …… 22

1.8　给定阶的不同群 …… 24

习题 …… 27

第二章　希尔伯特空间与算符 …… 32

2.1　矢量空间与希尔伯特空间 …… 32

2.2　新记号下的坐标几何与矢量代数 …… 38

2.3　函数空间 …… 45

2.4　算符 …… 50

2.5　矩阵的直和与直积 …… 57

习题 …… 61

第三章　有限群的表示理论 …… 64

3.1　引言 …… 64

3.2　不变子空间和可约表示 …… 67

3.3　Schur 引理和正交性定理 …… 73

3.4　正交性定理的解释 …… 81

3.5　表示的特征标 …… 82

3.6　例子——C_{4v} 群 …… 87

3.7　正规表示 …… 90

3.8 不可约表示的对称化的基函数 …… 92
3.9 其它可约表示 …… 101
3.10 表示的直积 …… 103
3.11 直积群的表示 …… 107
习题 …… 112
第四章 连续群及其表示 …… 114
4.1 拓扑群和李群 …… 114
4.2 轴转动群 $SO(2)$ …… 122
4.3 三维转动群 $SO(3)$ …… 126
4.4 洛伦兹群 …… 134
4.5 特殊幺正群 $SU(2)$ …… 137
4.6 $U(n)$ 和 $SU(n)$ 的生成元 …… 148
4.7 李代数和李群表示 …… 150
4.8 特殊幺正群 $SU(3)$ …… 153
习题 …… 158
第五章 量子力学中的群论 I …… 161
5.1 量子力学中的希尔伯特空间 …… 161
5.2 函数的变换 …… 165
5.3 空间平移和时间平移 …… 168
5.4 哈密顿算符的对称性 …… 172
5.5 对称性所引起的约化 …… 176
5.6 微扰和能级分裂 …… 182
5.7 矩阵元定理和选择定则 …… 185
5.8 动力学对称性 …… 189
5.9 时间反转对称性和空间反演对称性 …… 196
习题 …… 204
第六章 量子力学中的群论 II …… 206
6.1 原子对称性 …… 206
6.2 原子跃迁的选择定则 …… 214
6.3 塞曼效应 …… 215

6.4 角动量的加法 …… 217
6.5 不可约张量算符 …… 230
6.6 张量算符的矩阵元 …… 240
习题 …… 244
第七章 晶体对称性和分子对称性 …… 246
7.1 晶体点群 …… 247
7.2 平移群和空间群 …… 256
7.3 分子点群 …… 260
7.4 点群的不可约表示 …… 262
7.5 双群 …… 271
7.6 原子能级的晶体场分裂 …… 278
习题 …… 280
第八章 固体物理中的群论 …… 283
8.1 晶体的电子结构问题 …… 283
8.2 平移群和倒格子 …… 284
8.3 空间群的不可约表示 …… 291
8.4 自由电子能带：一维和二维晶格 …… 301
8.5 自由电子能带：三维晶格 …… 309
8.6 实际晶体的能带 …… 317
习题 …… 325
附录A 晶体的弹性系数 …… 327
附录B 压电现象与介电极化率 …… 337
附录C 时间反转对称性和简并 …… 342
参考文献 …… 346

第一章　抽象群理论

群的概念开始于一百五十多年前的十九世纪初叶．群论的早期发展归功于著名数学家高斯、柯西、阿贝尔、哈密顿、伽罗瓦、西勒维斯特等许多人[1)]．但是直到 1925 年出现了近代量子力学之后，才发现它在物理学上有许多用处．贝特和维格纳等人(这里只提很少人)很快就认识到群论在物理学上的优越性，并把这一新工具用于计算原子结构和光谱．目前在物理学和物理化学的许多分支中，群论已经成为不可缺少的了．

虽然数学家往往对抽象群理论的形式发展有更大兴趣，物理学家却发现群的表示理论在量子物理和其他物理分支中有直接应用．在本章中，我们只讨论抽象群理论中对理解表示理论所需要的那些方面，在第三章和第四章将分别研究有限群和连续群的表示理论．

1.1　什么是群?

考察所有整数的集合 I，$I=\{\cdots,-3,-2,-1,0,1,2,\cdots\}$，并考察此集合的下列四个性质：(a) 集合 I 的任意两元素之和仍是一整数，从而属于此集合 I．(b) 此集合包含一个叫做零的元素 0，它具有这样的性质，对于任意元素 $m\in I^*$，$m+0=0+m=m$．(c) 对于 I 的任意元素 m，

1) Bell (1965).

* 为便于初学者阅读，我们把本书使用的几个数学符号的意义介绍如下：

∈：属于；　∋：使得；　∀：对所有；

∪：两集合之并；　∃：存在；　∩：两集合之交．

——译者注．

存在一个也属于 I 的唯一 n，使得 $m+n=n+m=0$；显然，$n=-m$. (d) 若 m，n 和 p 是 I 的任意三元素，$m+(n+p)=(m+n)+p$；这表示加法满足结合律。

考察另一集合：所有 n 阶幺正矩阵的集合 $U(n)$，n 是一确定的有限正整数. 此集合有下列四个性质：(a) 若 U 和 V 是任意两个 n 阶的幺正矩阵，它们的乘积 UV 仍是一个 n 阶幺正矩阵，从而也属于集合 $U(n)$. (b) 此集合包含有单位矩阵 I，它具有下面的性质：对于任一 $U\in U(n)$，$UI=IU=U$. (c) 若 U 是 $U(n)$ 的一元素，则存在一个唯一的 V，它也在 $U(n)$ 中，并且 $UV=VU=I$. (d) 若 U，V 和 W 是此集合的任意三元素，则 $U(VW)=(UV)W$.

应当注意，上述两集合满足的四个性质在本质上是很相似的. 事实上，这些性质定义了一个群，而上述两集合就是群的例子.

抽象地说，一个群是一些不同元素的集合，$G=\{E, A, B, C, D, \cdots\}$，这些元素被赋予一合成法则(如加法，乘法，矩阵乘法等)，满足下列性质：

(a) G 中的任意两个元素 A 和 B 在给定法则下合成得到的元素仍然属于 G，即

$$A\circ B\in G,\quad B\circ A\in G. \tag{1.1}$$

符号“$\circ$”表示 G 中两元素的合成. 用符号表述就是

$$A\circ B\in G,\ \forall A, B\in G.$$

这一性质叫做群的封闭性，而称集合在给定的合成法则下是封闭的.

(b) 存在单位元素(单位元或恒等元) $E\in G$，使得对所有的 $A\in G$，

$$E\circ A=A\circ E=A. \tag{1.2}$$

用符号表述就是

$$\exists E \in G \ni E \circ A = A \circ E = A \forall A \in G.$$

E叫做G的单位元或恒等元.

(c) 对任意元素 $A \in G$, 存在一个唯一的元素 $B \in G$, 使得

$$A \circ B = B \circ A = E. \tag{1.3}$$

用符号表述就是

$$\forall A \in G \exists B \in G \ni A \circ B = B \circ A = E.$$

B叫做A的逆(逆元), A也叫做B的逆.

(d) 群元素的合成法则满足结合律, 即对任意 A, B, $C \in G$,

$$A \circ (B \circ C) = (A \circ B) \circ C. \tag{1.4}$$

用符号表述就是

$$A \circ (B \circ C) = (A \circ B) \circ C \forall A, B, C \in G$$

群中元素的个数叫做群的阶. 包含有限个元素的群叫做有限群; 包含无限多元素的群叫做无限群. 无限群又可以进一步分为分立群(离散群)与连续群: 如果群中元素的个数是可数无限的(例如所有整数的个数), 则群是分立的; 如果群中元素的个数是不可数无限的 (例如所有实数的个数), 则群是连续的.

再举几个群的例:

(i) 由实数 1, −1 组成的以普通乘法作为合成法则的二阶群.

(ii) 由复数 1, i, −1, $-i$ (其中 $i^2 = -1$) 组成的在乘法下的四阶群.

(iii) 前面提到的由所有实整数组成的分立无限群. 此群的合成法则是加法, 其单位元是 0 .

(iv) 在加法运算下由所有实数组成的集合. 这是以 0 为单位元的连续群. 数 b 的逆是 $-b$.

（v）在乘法运算下所有正（0 除外）实数的集合．单位元是 1，而 x 的逆是它的倒数 $1/x$．

（vi）只包含单位元的单一点集是在乘法下的一阶群．

（vii）在矩阵乘法下两个矩阵 $\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$ 和 $\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$ 组成的集合．

（viii）在矩阵乘法下所有满秩的 n（n 是正整数）阶矩阵组成的集合．

（ix）若 k 是一正整数，由 k 个整数（0，1，2，$\cdots$，$k-1$）组成的集合是对于模（k）的加法群[2]．单位元是零，而元素 r 的逆是 $k-r$．

（x）设 p 是大于 1 的素数，$p-1$ 个整数（1，2，$\cdots$，$p-1$）组成的集合是模（p）的乘法群[3]．单位元是 1，而元素 r 的逆是 $(sp+1)/r$，s 是在通常意义下使 $sp+1$ 为 r 的整数倍的最小正整数．

（xi）在矩阵加法下所有 $m \times n$ 阶矩阵的集合．单位元是 $m \times n$ 阶零矩阵，而元素 A 的逆元是它的负矩阵 $-A$．

在以上诸例中，我们遇到关于标量（纯量）和矩阵的两个基本合成法则——加法和乘法．当群的合成法则是加法时，元素的逆元叫做加法逆元（负元）；当它是乘法时，逆元叫做乘法逆元．例如，若 x 是一个数，则 $-x$ 是加法逆元而 $1/x$ 是乘法逆元（设 $x \neq 0$）．若 A 是一个矩阵，则 $-A$ 是加法逆元，A^{-1} 是乘法逆元（设 A 是满秩的）．同样，在数群的情形下，

2）n 模（k）的定义是 n 被 k 除所得的余数．例如，10 模（6）=4，3 模（3）=0，等等．在例（ix）中，令 $k=6$，则 (3+4)=1，(5+1)=0，等等．

3）见脚注 2．在本例中，若 $p=7$，则 $3\cdot4=5$，$2\cdot5=3$，等等．4 的逆是 2，因 $4.2=1$．

0 是加法单位元，而 1 是乘法单位元；在矩阵群的情形下，适当阶的零矩阵是加法单位元，而适当阶的单位矩阵是乘法单位元.

今后，符号“$\circ$”将省去. 例如，$A\circ B$ 将写作 AB. 同样，我们将常常用群元素的“乘法”或“积”代替“合成”这个词.

群元素的积并不一定是可交换的(对易的)，即一般说来，$AB \neq BA$，若群的所有元素都相互对易，则称此群为阿贝尔群（交换群）. 以后将要见到，这样的群有一些重要的推论. 所有前面提到的群，除了所有 n 阶幺正矩阵组成的群 $U(n)$ 和所有满秩 n 阶矩阵组成的群外，都是阿贝尔群.

1.1.1 变换群　物理学家特别感兴趣的是物理系统的变换群[4]. 使物理系统保持不变的变换叫做系统的对称变换. 例如，一个圆绕通过其中心并垂直于圆平面的轴的转动是它的对称变换. 在一个分子中，两个相同原子的置换对分子来说也是对称变换.

现在来证明，一个系统的所有对称变换的集合是一个群. 首先我们看到，如果逐次施行两次对称变换，系统仍保持不变. 因此系统的任意两个对称变换的合成，仍然是一个对称变换，即所考虑的集合对逐次变换是封闭的. 我们可以把对系统不进行变换定义为恒等变换(单位变换)，它显然属于这个集合. 我们知道，给定一对称变换，就有一个也属于这个集合的逆变换. 最后，系统的逐次变换服从结合律. 这就证明所考虑的集合是一个群.

一个系统的所有对称变换组成的群叫做这个系统的对称群.

1.1.2 正方形的对称性群　设有一块从硬纸板割下来

4) 例如转动、反射、置换、平移等等.

的正方形，如图(1.1)所示. 按图示对正方形上各点加以标记: 四个角标为 a, b, c, d; 各边的中点标为 e, f, g, h; 中心则标为 0. 记为 1, 2, ···8 的各点是固定在纸板上而不是在正方形上. 现在我们把正方形绕垂直于它并通过 0 的轴线转动一直角. 除了标记 $a, b, \cdots h$ 有所变动以外，我们看不出正方形有任何变化. 试考察所有这样的对称变换（例如转动和反射，而没有弯曲和拉伸），它们使正方形的边界位置不发生变化，只是对点 $a, b, \cdots h$ 给出不同标记. 在列出所有这些变换以前，先对我们要用的记号说明几句.

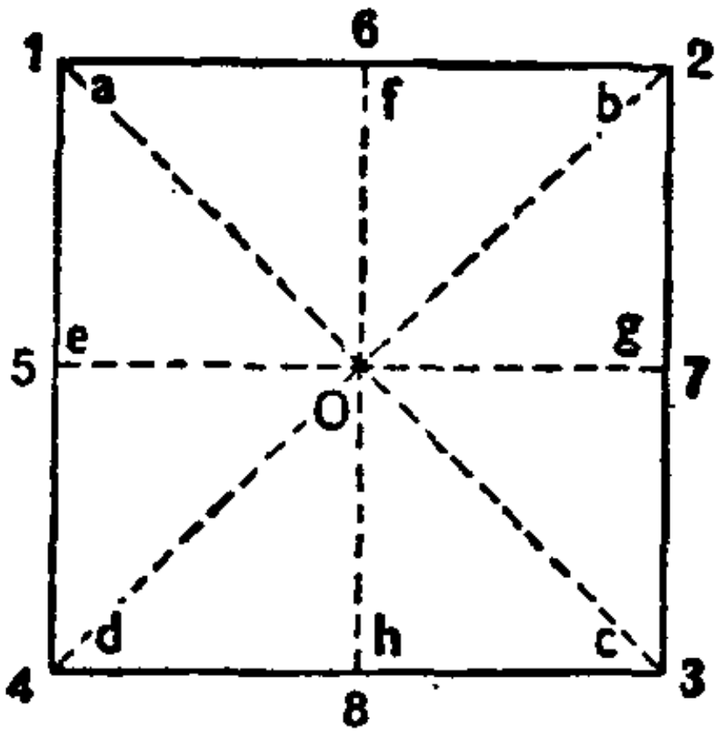


图 1.1 正方形的对称轴和对称平面

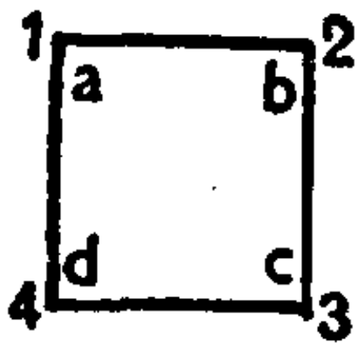
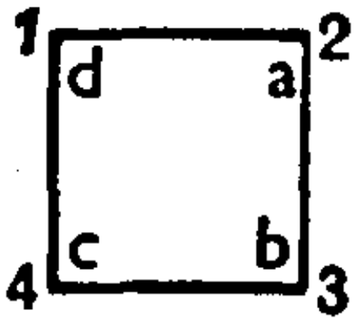
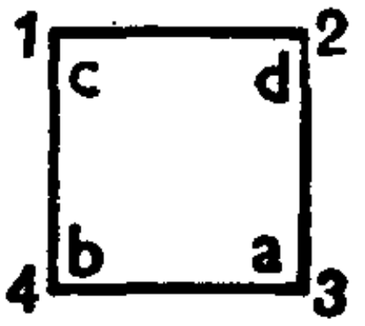
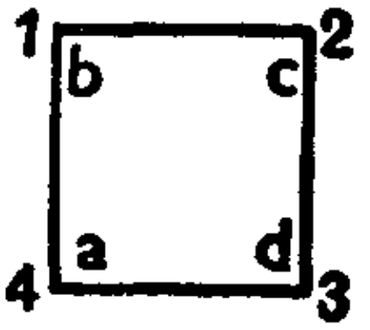
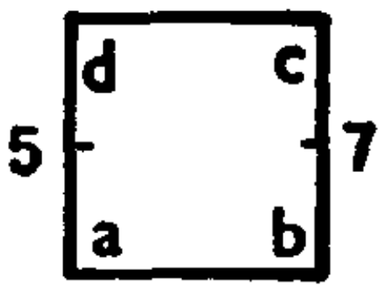
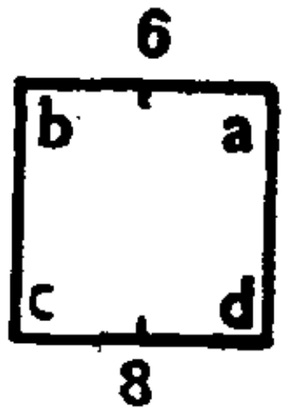
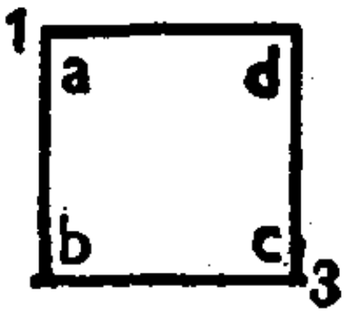
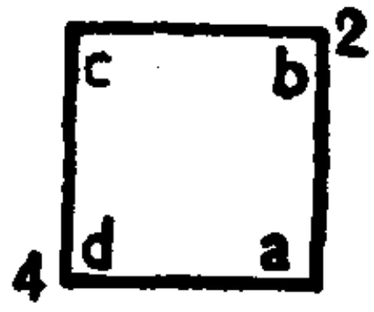
如果绕某轴线转动角度 $2\pi/n$（n 是正整数）使系统保持不变，则此轴线叫做系统的 n 重对称轴，相应的操作记作 C_n. C_n 的整数幂也是系统的对称变换，记作 C_n^k，它表示对系统逐次施以 k 个 C_n 操作，即绕轴转动 $2\pi k/n$ 角. 对平面的反射用带有表征反射平面的下标的 m 或 σ 标记. 恒等变换记作 E.

在列举正方形的所有对称变换[这些都列在表 1.1 中]时，我们用略语“对一直线的反射”表示“对过该直线并垂直于正方形的平面的反射”.

可以看出，表 1.1 列出的操作完全包括了正方形的所有对称变换，即再没有别的变换可以使正方形处于同一位置而只是对点 $a, b, \cdots, h$ 给以不同的标记. 可能认为有对中心 0 的反演，但很容易证明它与 C_4^2 相同.

注意到下面这一点是有意义的，这八个变换对应于坐标轴都与正方形各边平行的笛卡儿坐标系的八种不同取法，如

表 1.1　正方形的对称变换

符　　号	操　　作	结　　果
E	恒等操作	
C_4	绕垂直于正方形并通过 0 的轴线沿顺时针方向转 90°	
C_4^2	绕上述轴线转 180°	
C_4^3	绕同一轴线沿顺时针方向转 270°	
m_x	对直线 5—7 的反射	
m_y	对直线 6—8 的反射	
σ_u	对直线 1—3 的反射	
σ_v	对直线 2—4 的反射	

图(1.2)所示. 我们或者把坐标系看成固定的,正方形在变换,这就是所谓主动观点;或者把正方形看成固定的,坐标系在变换,这就是所谓被动观点. 必须注意,主动观点中的变换相当于被动观点中的逆变换. 例如, 如果在主动观点中,把 C_4 定义为正方形沿顺时针方向转动,则在被动观点中 C_4 必表示坐标系沿逆时针方向转动. 这一约定为本书到处所采用并明显地表示在图(1.2)中.

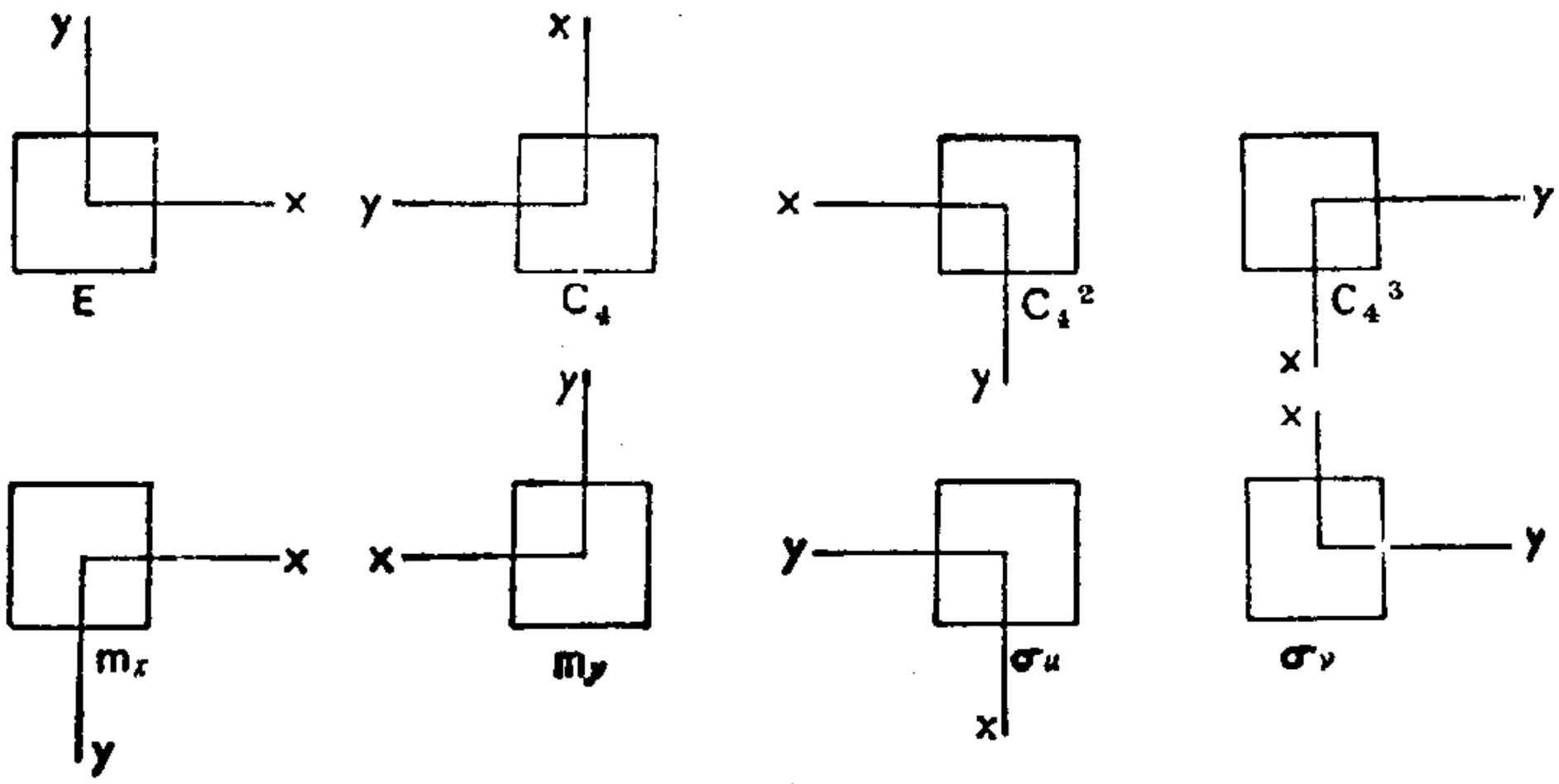
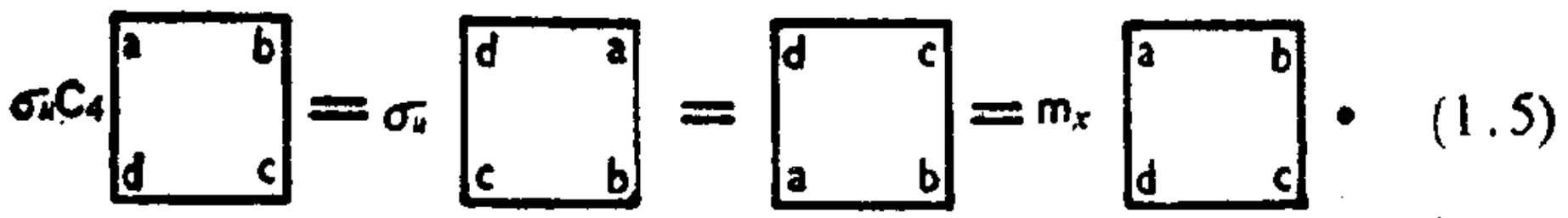


图 1.2　正方形变换与笛卡儿坐标系变换是等效的.

容易证明,表 1.1 中列出的八个变换组成一个群,即正方形的对称性群. 例如,考察对正方形施以操作 C_4 再继之以操作 σ_u, 这可由下式得出:



(1.5)

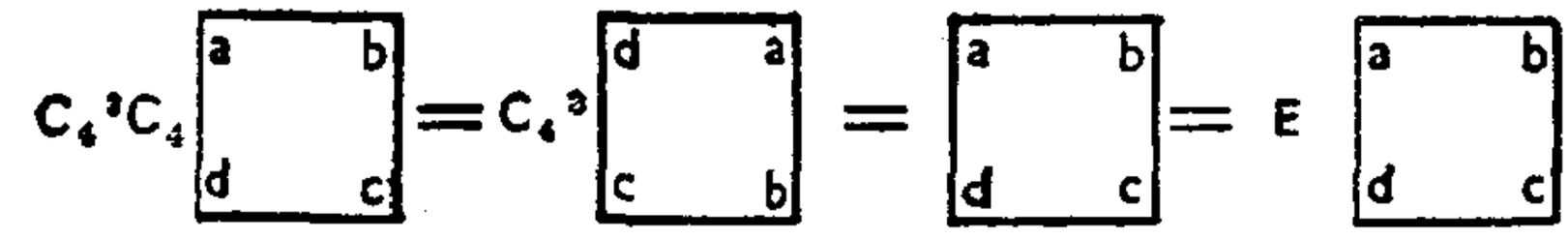
可以用算符记号把它表为:

$$\sigma_u C_4 = m_x, \tag{1.6}$$

上式表明,对于正方形,操作 $\sigma_u C_4$ 和操作 m_x 给出相同结果.

一个算符的逆是抵消此算符效果的算符. 例如, 考虑对

正方形的逐次操作 $C_4^3C_4$：



(1.7)

如果把 C_4 和 C_4^3 的操作次序倒过来将得到同样的结果. 因此根据式 (1.3)，C_4 是 C_4^3 的逆，C_4^3 也是 C_4 的逆. 这可以用算符记号表为：

$$(C_4)^{-1} = C_4^3 \quad 或 \quad C_4C_4^3 = C_4^3C_4 = E. \tag{1.8}$$

留作习题证明，八个对称变换中的每一个都有一个逆，此逆就是八个变换中的一个.

最后，变换服从结合律. 因此正方形的对称变换组成一个群. 在结晶学中[5]，正方形的八阶对称性群记为 C_{4v}.

1.2 乘法表

让我们考察下面的操作

$$C_4m_x = \sigma_u, \quad \sigma_uC_4^3 = m_y,$$

$$\sigma_u\sigma_v = C_4^2, \text{ 等等}$$

所有这些群元素之积可以用一个表表明，此表叫做群乘法表. 对于正方形的对称性群 C_{4v}，这就是表 1.2. 注意，像 ABC 这样的逐次操作的顺序是由右到左. 例如，在乘积 C_4m_x 中，m_x 是第一操作，C_4 是第二操作. 所以 C_4m_x 在表 1.2 中处于跟 m_x 对应的列和跟 C_4 对应的行.

在写出群的乘法表时，行和列的次序是无关紧要的. 我们这里对行和列选取不同的次序，使第一列的每一元素（第

---

5) 结晶点群将在第七章讨论. 如果代替反射而考虑绕图 (1.1) 中的四条虚线转动 π 角，将得到 D_4 群，此群也是正方形的对称性群，包含八个元素 (E, C_4, C_4^2, C_4^3, C_{57}, C_{68}, C_{13}, C_{24}) 在这里 C_{57} 表示绕直线 5—7 的二重转动，等等. 详细内容见第七章.

表 1.2　群 C_{4v} 的乘法表

第二操作 \ 第一操作	E	C_4	C_4^2	C_4^3	m_x	m_y	σ_u	σ_v
E	E	C_4	C_4^2	C_4^3	m_x	m_y	σ_u	σ_v
C_4^3	C_4^3	E	C_4	C_4^2	σ_v	σ_u	m_x	m_y
C_4^2	C_4^2	C_4^3	E	C_4	m_y	m_x	σ_y	σ_u
C_4	C_4	C_4^2	C_4^3	E	σ_u	σ_v	m_y	m_x
m_x	m_x	σ_v	m_y	σ_u	E	C_4^2	C_4^3	C_4
m_y	m_y	σ_u	m_x	σ_v	C_4^2	E	C_4	C_4^3
σ_u	σ_u	m_x	σ_v	m_y	C_4	C_4^3	E	C_4^2
σ_v	σ_v	m_y	σ_u	m_x	C_4^3	C_4	C_4^2	E

二操作)是第一行相应元素(第一操作)的逆．照此方式写出乘法表，则主对角线只含有单位元 E．这样排列的好处将在 § 3.7 中看得很清楚．

1.2.1　**重排定理**　由乘法表 1.2 可以看到，群的每个元素在每一列中出现一次且只一次．这就是所谓**重排定理**．元素在每一行（列）中的排列与别的行（列）中的排列都不同．

为了证明此定理，我们首先证明一个元素不可能在一行或一列出现一次以上．因为设有一个元素 D 在对应于元素 A 的列中出现两次．这就意味着存在两个元素 B 和 C 使得

$$BA = D \quad 和 \quad CA = D$$

以 A^{-1} 右乘上式得到

$$B = DA^{-1},\ C = DA^{-1}$$

即 $B = C$，这与群元素互不相同的假设矛盾．同理可证，没有一个元素可以在一行中出现一次以上．

现在很容易证明第二部分：由于不可能有元素在一行或一列中出现一次以上，又由于每一行或每一列的位置的数目

等于群的阶，所以每一元素必在每行或每列中出现一次且只一次．这就完成了证明．

此定理的一个重要推论是：　若 f 是群元素的任意函数，则

$$\sum_{A\in G} f(A) = \sum_{A\in G} f(AB). \tag{1.9}$$

这里 B 是有限群 G 的一个元素，求和遍及所有群元素．

1.2.2　有限群的生成元　　从满足一些关系的元素的某一集合出发，可以生成群的所有元素．考虑一些元素的最小集合，这些元素的幂和乘积可以生成群的所有元素，则称此集合的元素为群的生成元．在这里我们仅限于研究有限群．先举两个例子来说明．

例 1.　由元素 A 生成一个群，只要求 $A^n = E$，n 是满足此关系式的最小正整数．

由于 A 是群中的一个元素，所有它的整数幂必定也在此群中．因此可以生成群的新元素 $A^2, A^3, \cdots$，直到 $A^n = E$，更高次幂不能给出新的元素，因为 $A^{n+k} = A^k$．故所求的群为 $(A, A^2, A^3, \cdots A^{n-1}, A^n = E)$，其阶为 n．

例 2.　由两元素 A 和 B 生成一个群，只要求 $A^2 = B^3 = (AB)^2 = E$．

由于 $A^2 = E$ 和 $B^3 = E$，此群必包含元素 E，A，B 和 B^2．于是它一定也包含所有 A，B 和 B^2 之间的乘积．因此得到两个新元素 AB 和 BA．可以证明，A 和 B 不可交换(不对易)，因否则由关系式 $(AB)^2 = E$ 将得到

$$E = ABAB = A^2B^2 = B^2.$$

这当然是不对的．故 AB 和 BA 是不同的元素．由此我们生成了群的六个元素 E，A，B，B^2，AB，BA．

现在可证明此集合是一个群，即它对乘法是封闭的．设

我们要证明积 $(AB)B = AB^2$ 属于此集合. 由关系式 $(AB)^2 = E$ 应有 $(AB)^{-1} = AB$，或者 $B^{-1}A^{-1} = AB$，或者 $AB = B^{-1}A$ (因 $A^2 = E$). 又由于 $B^3 = E$，$B^{-1} = B^2$，故 $AB = B^2A$. 由此得到

$$(AB)B = B^2AB = B^2B^2A = BA.$$

即 $(AB)B$ 确属于此集合. 同样也可证明，集合中每一元素的逆也属于此集合. 故所求的群为 (E, A, B, B^2, AB, BA)，其阶为 6.

一个群的生成元不是唯一的，它们可以有不同的选取方法. 例如，上述例 2 的六阶群可由下列任一组生成元生成: (A, B), (A, B^2), (A, AB), (B, AB)，等等. 参看习题 (1.25).

1.3 共轭元素和类

考察如下的关系

$$A^{-1}BA = C. \tag{1.10}$$

其中 A，B 和 C 是群的元素. 当两元素 B 和 C 之间存在这样的关系时，它们叫做共轭元素，上述运算叫做 B 通过 A 的相似变换. 显然

$$ACA^{-1} = B \tag{1.11}$$

不难得出 C_{4v} 群元素之间的这种关系. 例如，

$$C_4^{-1}m_xC_4 = m_y \tag{1.12}$$

这表明 m_x 和 m_y 互为共轭.

作为一个简单习题，可以证明，若 B 与 C 共轭，B 又与 D 共轭，则 C 与 D 共轭. 或者说，B，C 和 D 都相互共轭.

由此立即可知，可以把一个群分成一些集合，使得每一集合中的所有元素都相互共轭，但属于不同集合的两元素互不共轭. 这样的集合叫做群的共轭类或简称类. 在任何群中，单

位元 E 本身自成一类,因为对于群中任意元素 A, $A^{-1}EA=E$. 留作习题,证明, C_{4v} 的类是

$$(E),\ (C_4,\ C_4^3),\ (C_4^2),\ (m_x,\ m_y),\ (\sigma_u,\ \sigma_v). \quad (1.13)$$

对于由物理系统的旋转、反射和反演所组成的变换群,有一些简单规则可以决定群的类而不需对所有元素进行具体计算. 这些规则是:

(i) 转动角大小不等的旋转必属于不同的类. 例如, C_{4v} 的 C_4 和 C_4^2 属于不同的类,见习题 (1.17).

(ii) 绕一轴线沿顺时针方向旋转某一角度和绕同一轴线沿逆时针方向旋转同一角度属于同一类, 当且仅当群中存在这样的变换, 它能倒转轴线的方向或改变笛卡儿坐标系的指向(就是把右手坐标系变为左手坐标系, 或反之). 例如, C_{4v} 的 C_4 和 C_4^3 属于同一类, 因为有一个反射 (如 m_x 或 σ_u)可改变坐标系的指向.

(iii) 绕两不同轴线旋转同一角度或对两不同平面的反射属于同一类, 当且仅当两轴线或两平面可通过群中元素由其中一个变到另一个. 例如, m_x 和 m_y 属于同一类, 因为图 (1.1) 中直线5—7可以由操作 C_4 变到直线 6—8; σ_u 和 m_x 不属于同一类, 因为在 C_4 中没有一个操作可以把直线 1—3 变到直线 5—7.

这些简单的判据对于凭简单观察得到分子和结晶点群的类是很有用的.

1.3.1 *类的乘法* 我们用下面的方式定义两个类的积. 令 $C_i=(A_1, A_2, \cdots, A_m)$ 和 $C_j=(B_1, B_2, \cdots, B_n)$ 为群中分别包含 m 个和 n 个元素的 (相同的或不相同的) 两类, 它们的积就是由 C_i 中任一元素和 C_j 中任一元素的所有积所组成的集合. 让每个元素出现的次数等于它在积中出现的次数,于是

$$C_iC_j=(A_1B_1, A_1B_2, \cdots, A_lB_k, \cdots, A_mB_n). \quad (1.14)$$

很容易证明，集合 C_iC_j 由完全类组成. 这只要证明，若元素 A_lB_k 属于集合 C_iC_j，则与 A_lB_k 共轭的任一元素也属于此集合. 考虑通过群G中某一元素X与 A_lB_k 共轭的一元素：

$$X^{-1}(A_lB_k)X=(X^{-1}A_lX)(X^{-1}B_kX)=A_rB_s. \quad (1.15)$$

根据类的定义，式中 A_r 和 B_s 分别属于 C_i 和 C_j. 故 A_rB_s 属于集合 C_iC_j.

于是我们可以把一个群的两个类的积表为群的完全类之和：

$$C_iC_j=\sum_k a_{ijk}C_k, \quad (1.16)$$

式中 a_{ijk} 是非负整数，它表征积 C_iC_j 中类 C_k 出现的次数，求和遍及群中所有的类.

1.4 子群

如果一个集合H的所有元素都在群G中，而且H自身也是在同样合成法则下的一个群，则H叫做群G的一个子群.

作为例子，考察群 C_{4v} 的四个元素 (E, C_4, C_4^2, C_4^3). 很易证明，此集合满足群的所有公理，因此它是 C_{4v} 的一个子群. C_{4v} 的子群还有 (E, C_4^2, m_x, m_y)，(E, σ_u)，等等.

每个群G都有两个平凡子群——单位元和群G自身. 若 $H\neq G$，即G比H有更多的元素，则子群H叫做G的真子群.

如果找出两个子群 (E, C_4, C_4^2, C_4^3) 和 (E, C_4^2, m_x, m_y) 的类，我们发现，这两个群中的每一元素都自成一类(见习题 1.12). 在群 (E, C_4, C_4^2, C_4^3) 中由于没有改变坐标轴向的操作，故 C_4 和 C_4^2 在此群中属于不同类. 同样，在群 $(E,$

C_t^2, m_x, m_y) 中，m_x 和 m_y 也属于不同类，因为在此群中不存在把 x 轴变换到 y 轴的操作. 因此应特别注意，在一个较大的群中，属于同一类的元素在一个较小的子群中不一定属于同一类.

1.4.1 循环群　若 A 是群 G 的一个元素，所有 A 的整数幂 A^2, A^3, $\cdots$ 必然也在 G 中. 若 G 是有限群，则必然存在一有限正整数 n 使得

$$A^n = E. \tag{1.17}$$

满足 (1.17) 的最小(非零)正整数叫做元素 A 的阶.

§ 1.2.2 的例 1 中已经讨论过的群 (A, A^2, A^3, $\cdots A^n = E$) 有这样的性质，其中每一元素都是某一特定元素的乘幂. 这样的群叫做循环群. 由单一元素生成的群就是一个循环群. 显然，循环群是阿贝尔群，但其逆不一定对.

1.4.2 陪集（傍系）　考察 g 阶群 G 的一个 h 阶子群 $H = (H_1 = E, H_2, \cdots H_h)$. 设 X 为 G 中任一元素，构造所有像 XE, XH_2, 等等的乘积并把由这些元素组成的集合记为[6]

$$XH = (XE, XH_2, XH_3, \cdots, XH_h). \tag{1.18}$$

现在出现两种情况：X 可能在或者不在子群 H 中. 如果 X 是 H 的元素，根据群的定义，集合 XH 必与群 H 恒等. 在集合 XH 中，仅仅是把 H 中的元素重新排列. 我们可以把此记作

$$XH = H, \quad 若 \quad X \in H. \tag{1.19}$$

反之，若 X 不属于 H，则可证 XH 中的元素都不属于 H. 我们用反证法来证明. 设对于某一值 $i(1 \leqslant i \leqslant h)$, XH_i 属于 H，因 H 是一个群，H_i^{-1} 也属于此群，从而 $(XH_i)H_i^{-1} = X$ 在 H 中，这与假设 X 不是 H 的元素相矛盾，这就证明了 H 和 XH 没有公共元素. 我们把 H 和 XH 叫做不相交集(分离集)，

6) 这是用一个元素乘一个集合. 在 § 1.3.1 已讨论了两个集合的乘积.

用集合论记号，则说H和XH的交是零集(空集)ϕ：

$$H\cap(XH)=\phi. \tag{1.20}$$

当X不是子群H的元素时(当然还是全群G的元素)，集合XH叫做G中H的相对于X的左陪集．同样，也可把下列元素的集合定义为G中H的相对于X的右陪集：

$$HX=(EX, H_2X, H_3X, \cdots, H_hX). \tag{1.21}$$

若X不在H内，HX也与H不相交．因为X和H_i都属于较大的群G，故所有左陪集和右陪集的元素自然都属于G.

1.4.3 关于子群的一个定理　我们几乎已完成了下述重要定理*证明的一半：*若h阶群H为g阶群G的一个子群，则g是h的整数倍.*

为了证明此定理，令$H=(E, H_2, H_3, \cdots, H_h)$是$G$的一个子群．跟前面一样，相对于一个属于$G$而不属于$H$的元素$X$组成$H$的左陪集$XH$．如已证明，所有的元素$XH_i(1\leqslant i\leqslant h)$都属于$G$而不属于$H$，于是得到$G$的$h$个新元素．这样我们就生成$G$的下列$2h$个元素：

$$H\cup XH=(E, H_2, H_3, \cdots H_h, X, XH_2, \cdots, XH_h). \tag{1.22}$$

如果这不是全部G，就在G的剩余部分中取一元素Y(即Y属于G但不属于H和XH)，同样组成左陪集YH．同理，YH的所有元素必属于G而不属于H，即YH和H不相交．我们再证明，YH和XH也不相交．如果YH中的某元素YH_i与XH中的某元素XH_j相同$(1\leqslant i, j\leqslant h)$，则

$$YH_i=XH_j,$$

或

$$Y=XH_jH_i^{-1}=XH_k. \tag{1.23}$$

其中$1\leqslant k\leqslant h$，这表明Y属于XH，但与假设矛盾．于是

---

* 即所谓拉格朗日(Lagrange)定理——译者注.

又得到G的h个新元素，从而总计得到G的$3h$个元素：

$$H\cup XH\cup YH$$
$$=(E, H_2,\cdots, H_h, X, XH_2,\cdots, XH_h, Y,$$
$$YH_2,\cdots, YH_h). \tag{1.24}$$

如果这些还不是全部G，我们又可以从G的剩余部分再取一个元素并继续上面的步骤．每次都生成h个属于G的新元素．因此G的阶必定是h的整数倍．

整数g/h叫做G中子群H的指数．

如果有限群G的一个元素A的阶为n，我们已知，集合$(A, A^2,\cdots, A^n=E)$是G的一个子群，故有限群的任一元素的阶必定是此群之阶的整数因子．

1.4.4 正规子群和商群 若相对于G中所有元素X，子群H的左陪集和右陪集相同，则H叫做G的正规子群或不变子群．H是正规子群的条件可写成：对于所有$X\in G$，

$$XH=HX,\quad 或\quad X^{-1}HX=H. \tag{1.25}$$

这一条件也可改述为要求XH中的每一元素等于HX的某一元素，即

$$XH_i=H_iX.$$

从而

$$X^{-1}H_iX=H_i. \tag{1.26}$$

上式就是H_i和H_j之间的共轭关系，它表明如果H_i属于G中的正规子群H，则与H_i共轭的所有元素也属于H．这一结论常被说成：正规子群由较大群的完全类组成．其逆也成立，即如果一个子群H由G的完全类组成，则H是G的正规子群（见习题1.26）．因此这也可以作为正规子群的定义的另一形式．例如，(E, C_4^2, m_x, m_y)是C_4的一个正规子群，(E, m_x)却不是．

现在介绍商群这一重要概念．我们先举一例，然后再一

般地讨论. 考虑 C_{4v} 的一个正规子群，譬如说 $K_1=(E, C_4^2)$，用 C_{4v} 的其余元素组成它的所有不同陪集. 包括 K_1 在内共有四个这样的陪集：

$$K_1=(E, C_4^2),\quad K_2=(C_4, C_4^3)$$
$$K_3=(m_x, m_y),\quad K_4=(\sigma_u, \sigma_v) \tag{1.27}$$

如果按下面的方式定义两个陪集的积，我们就可以使这些陪集的集合组成一个群. 两陪集的积就是第一陪集的每一元素跟第二陪集的任一元素的积的集合，但重复的元素只算一次[7]. 一般说来，两陪集的积与相乘的次序有关. 例如，考虑

$$K_2K_3=(C_4, C_4^3)(m_x, m_y)=(\sigma_u, \sigma_v, \sigma_u, \sigma_v)$$
$$\to(\sigma_u, \sigma_v)=K_4, \tag{1.28}$$

可见集合 $K=(K_1, K_2, K_3, K_4)$ 对上面定义的陪集的乘法是封闭的. 同样可以证明，此集合也满足所有关于群的其他要求. 因此在更高的抽象水平上把每一陪集 K_i 看作'元素'，则其集合 K 是在给定的合成法则下的一个群. 这个群叫做 G 的相对于正规子群 K_1 的*商群*.

更一般地说，若 H 是 G 的一个正规子群，H 在 G 中的不同陪集的集合在上面定义的陪集乘法运算下叫做相对于 H 的 G 的*商群* (factor group 或 quotient group)，并记为

$$K=G/H \tag{1.29}$$

若 g 和 h 分别为 G 和 H 的阶，容易看出，K 的阶等于 G 中 H 的指数 g/h.

1.5 群的直积

令 $H=(H_1\equiv E, H_2, H_3, \cdots, H_h)$ 是 h 阶群，$K=(K_1\equiv E, K_2, K_3\cdots K_k)$ 是 k 阶群，又设 (i) H 和 K 除 E 外无

---

7) 注意，这与前面定义的类的乘法不同.

其他公共元素，(ii) H 中的每一元素都与 K 中每一元素对易．我们定义 H 和 K 两群的直积为阶等于 $g = hk$ 的群 G，其元素是 H 的每一元素和 K 的每一元素的积．群的直积为

$$G = H \otimes K = (E, EK_2, EK_3, \cdots, EK_k, H_2E, H_2K_2, \cdots, H_2K_k, \cdots, H_hK_k). \quad (1.30)$$

显然，H 和 K 都是 G 的正规子群．C_{4v} 的子群可作为这一概念的简单例子．例如，

$$(E, m_x) \otimes (E, m_y) = (E, C_4^2, m_x, m_y). \quad (1.31)$$

取群的直积是扩大群的最简单方法．在研究原子、分子、晶体、原子核和基本粒子这些物理系统的对称性时，直积概念有其直接用处．例如，设 G 是仅由真转动组成的(系统的)对称性群．设我们进一步发现反演 J 也是系统的一个对称变换．反演算符 J 自身和单位元 E 就组成一个二阶群 (E, J)．由于反演和所有转动对易，可由 G 和 (E, J) 的直积 $G \otimes (E, J)$ 得到系统的一个较大的对称性群．虽然实际上还不能说是否已找到系统的所有对称性质，但是总希望尽可能多地知道它们．在第五章和第六章研究群论在量子力学中的应用时我们将更详细地讨论这一概念．

1.6 同构和同态

群的乘法表，例如表 1.2 所示的正方形群的乘法表，刻划了群的全部特征，也包含了关于群的解析结构的全部知识．具有相似的乘法表的所有群都有相同的结构——它们称为相互同构．

从数学上说，如果有相同阶 g 的两个群 $G = \{E, A, B, C, \cdots\}$ 和 $G' = \{E', A', B', C', \cdots\}$，$G$ 和 G' 的元素之间存在着一一对应，则两群之间存在同构．换言之，若一一对应记为 $A \longleftrightarrow A'$，$B \longleftrightarrow B'$，$C \longleftrightarrow C'$，等等，则群 G 中的乘

法 $AB = C$ 蕴含着群 G' 中的 $A'B' = C'$. 因此，只要简单地把 G 的乘法表中 G 的元素用 G' 的相应的元素代替，即可由 G 的乘法表得到 G' 的乘法表. 必须注意，在同构映射下，一个群的单位元对应于另一群的单位元.

作为例子，可以看出，数群 $\{1, i, -1, -i\}$ 与转动群 $\{E, C_4, C_4^2, C_4^3\}$ 在下述映射下同构

$$1 \longleftrightarrow E,\ i \longleftrightarrow C_4,\ -1 \longleftrightarrow C_4^2,\ -i \longleftrightarrow C_4^3.$$

例如，一个群中的积 $(-1)(-i) = i$ 对应于另一群中的积 $C_4^2 C_4^3 = C_4$. 以后将遇到另一些同构的例.

更经常遇到的是多对一的对应或由一个群到另一群（或者一般地，由一个集合到另一集合）的映射. 如果群 G_1 的每一元素 A 对应于另一群 G_2 的唯一元素 $\phi(A)$ 使得 $\phi(AB) = \phi(A)\phi(B)$，我们就说存在着从 G_1 到 G_2 的同态. 对于 G_1 的所有元素，映象 ϕ 必须都是确定的. G_2 的元素 $\phi(A)$ 叫做在同态下 G_1 的元素 A 的象（image）或映象（map）. 虽然 G_1 的每一元素 A 映射到 G_2 的唯一元素 $\phi(A)$，但 G_1 的几个元素可以映射到 G_2 的同一元素. 因此即使 $A \neq B$，也可能有 $\phi(A) = \phi(B)$. 如果 G_1 中有 n 个元素映射到 G_2 的每一元素，我们说存在着一个由 G_1 到 G_2 的 n 对 1 的映射或同态. 显然，若 $n = 1$，映射简化为同构.

为了使概念更清楚，我们引入一稍许不同的记号. 令 $G = \{E, A, B, C, \cdots\}$ 为一个 g 阶群，$G' = \{E_1, E_2, \cdots, E_n, A_1, A_2, \cdots, A_n, \cdots\}$ 为一个 ng 阶群[注意：仅有一个元素(例如 E_1) 是 G' 的单位元]. 设 G' 的元素可以分为 g 个集合 (E_i), (A_i) 等等，每一集合包含 n 个元素，使得 G' 的元素可以按照下面的方式映射到 G 的元素

$$\begin{aligned} &E_1, E_2, \cdots, E_n \to E; \\ &A_1, A_2, \cdots, A_n \to A; \text{ 等等.} \end{aligned} \tag{1.32}$$

若 G' 中的乘积

$$A_iB_j = C_k, \quad 1 \leqslant k \leqslant n, \tag{1.33}$$

蕴含着在G中的 $AB = C$，则群 G' 叫做同态于 G，这里C是 G' 的元素 $C_1, C_2, \cdots C_n$ 在G中的象. 我们说存在一由 G' 到 G 的 n 对 1 的同态或映射.

C_{4v} 的子群又提供了同态的简单例子. 例如，群 (E, m_x) 和群 (E, C_4^2, m_x, m_y) 同态是按如下的 2 对 1 映射:

$$E, C_4^2 \to E; \quad m_x, m_y \to m_x. \tag{1.34}$$

1.6.1 集合 (E_i) 是 G' 的正规子群　可以很一般地证明，对应于G中单位元 E 的 G' 中的集合 (E_i) 是 G' 的一个正规子群. 为此，首先证明，集合 (E_i) 是一个群. 在群G中，$EE=E$，因此根据同态的定义，G' 中任意两元素 E_i 和 E_j 之积必属于同一集合 (E_i). 故集合 (E_i) 对乘法是封闭的. 再证明单位元(暂时记为 E') 也属于集合 (E_i). 因若 E' 是属于 G' 的另一集合 (A_i)，则对于每一元素 $B_k \in G'$ 必有 $E'B_k = B_k$. 由于同态，在G中必有 $AB = B$，而这只有当 $A = E$ 也就是 $E' \in (E_i)$ 时才可能. 还有一点也几乎是显而易见的，即若 $E_j \in (E_i)$，则 E_j^{-1} 也属于集合 (E_i). 故 (E_i) 是一个群.

为了证明第二部分，即 (E_i) 是 G' 的一个正规子群，考察它对任一别的元素 $A_i \in G'$ 的左陪集和右陪集，即考察 $A_i(E_j)$ 和 $(E_j)A_i$.　由于在 G 中有 $EA = AE = A$，G' 中任一像 E_jA_i 和 A_iE_j 这样的乘积元素必属于集合 (A_i).　而且 A_i 和集合 (E_j) 中的所有 n 个元素的乘积取遍整个集合 (A_i). 简言之，(A_i) 中每一元素在乘积 $A_i(E_j)$ 中必能也仅能出现一次. 对乘积 $(E_j)A_i$ 也是一样. 于是有

$$\begin{aligned} A_i(E_j) &= (A_i), \\ (E_j)A_i &= (A_i), \end{aligned} \tag{1.35}$$

这就证明了 (E_i) 是 G' 的一个正规子群.

单位元提供了同态的一个平凡例。因为存在着从任一群 G 到只包含单位元的一阶群的同态，而后者又是任一群的正规子群。

1.7 置换群

这类群在全同粒子的量子力学中很重要。试考察有 n 个全同对象的系统。当我们交换其中任意两个或多个对象时，所得到的组态与原来的组态没有区别。我们可以把每一交换看作对系统的一个变换，从而所有这些可能的变换组成一个群，在此群作用下系统保持不变。因为对 n 个对象共有 $n!$ 个置换(排列)，此群的阶为 $n!$。这就是所谓 n 个对象的*置换群*或 n *次对称群*，通常把它记作 S_n.

取三个全同对象为例。我们知道，共有六种可能的置换，并可记为：

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

$$B=\begin{pmatrix}1&2&3\\3&1&2\end{pmatrix},\quad C=\begin{pmatrix}1&2&3\\2&1&3\end{pmatrix},$$

$$D=\begin{pmatrix}1&2&3\\3&2&1\end{pmatrix},\quad F=\begin{pmatrix}1&2&3\\1&3&2\end{pmatrix}. \tag{1.36}$$

标号 1、2 和 3 不是指对象本身而是指它们的位置[8]. 系统自身有六个可能的“状态”，并可记为：

$$\psi_1=(1\ 2\ 3),\ \psi_2=(2\ 3\ 1),\ \psi_3=(3\ 1\ 2).$$

$$\psi_4=(2\ 1\ 3),\ \psi_5=(3\ 2\ 1),\ \psi_6=(1\ 3\ 2). \tag{1.37}$$

(1.36) 的六个算符作用在上述六个状态中任一个上，这些作用可解释如下：以 A 为例，它对任意态 ψ_i 的作用表示原来在

8) 在量子力学中，要给全同粒子以标号是徒劳的。

位置 2 的对象放到位置 1，原来在位置 3 的对象放到位置 2，而原来在位置 1 的对象则放到位置 3．于是

$$A\psi_1 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ & & \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix}(1\ 2\ 3) = (2\ 3\ 1) = \psi_2; \quad (1.38a)$$

$$C\psi_2 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ & & \\ 2 & 1 & 3 \end{pmatrix}(2\ 3\ 1) = (3\ 2\ 1) = \psi_5. \quad (1.38b)$$

不难证明，(1.36) 的六个置换组成一个群．也很容易写出两次置换对一个状态的相继作用．例如，用 A 左乘 (1.38b) 得到

$$A(C\psi_2) = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ & & \\ 2 & 3 & 1 \end{pmatrix}(3\ 2\ 1) = (2\ 1\ 3) = \psi_4. \quad (1.39)$$

但同时也有

$$F\psi_2 = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 \\ & & \\ 1 & 3 & 2 \end{pmatrix}(2\ 3\ 1) = (2\ 1\ 3) = \psi_4. \quad (1.40)$$

因此得到

$$AC\psi_2 = F\psi_2. \quad (1.41)$$

对别的态作用，也可得到同样结果，即

$$AC\psi_i = F\psi_i, \quad 1 \leqslant i \leqslant 6. \quad (1.42)$$

所以写成算符形式就有

$$AC = F. \quad (1.43)$$

留作练习[习题 (1.19)]，读者自己去完成 S_3 的乘法表．

回到 n 个全同对象的一般情形．这些对象的每一置换都可表为每次交换两个对象的逐次对换．我们把 n 个全同对象中位置在 m 和 k 的对象互相交换而其他对象的位置保持不变的操作定义为对换 (mk)．于是可以证明，n (n 为有限) 次对称群 S_n 可以由 $n-1$ 个对换 $(1\ 2)$，$(1\ 3)$，$\cdots$，$(1\ n)$ 生成．

例如，S_3 的一组生成元是两对换（1 2）和（1 3）. S_3 的所有元素都可表为这些生成元的适当积. 例如，$A=(1\ 3)(1\ 2)$，$F=(1\ 3)(1\ 2)(1\ 3)$，$C=(1\ 2)$，等等，其中作用次序按约定是先右后左.

由偶数个对换所组成的置换叫做偶置换，由奇数个对换所组成的置换叫做奇置换. 例如，(1.36) 中的算符 E，A 和 B 是偶置换，而 C，D 和 F 是奇置换.

两个偶置换或两个奇置换的乘积是偶置换，而偶置换与奇置换的乘积是奇置换. 因此群 S_n 中所有偶置换的集合是一个子群[9]. 这就是所谓的 n 次交代群，常记为 A_n，其阶为 $n!/2$. 例如，3 次交代群是 $A_3=(E, A, B)$，其中各元素的定义见 (1.36).

1.8 给定阶的不同群

我们已经指出，同构的群具有相同的解析结构. 许多同构的群可代表完全不同的物理状况. 但是从数学角度看，只要研究其中之一就可以了. 许多同构群的元素可以是矩阵、置换或坐标变换. 我们只要研究同构群中的一个群就足够了，这个群的元素并不需要有任何实际“意义”，而可以从抽象的角度来处理它. 要注意，我们的整个理论是以群的四个基本公理为基础的，它们与群元素的特定含意完全无关. 因此这部分理论叫做*抽象群理论*. 我们可以根据具体物理状况的需要，给群元素以任一解释，并得出相应的结果.

因此总希望列举出给定阶数 n 的不同的(非同构)群. 当 n 较小时，这是很容易做到的. 下面我们列出直到 $n=6$ 的各阶群的可能结构.

---

9) 同样的结论对奇置换不成立. 为什么?

(i) $n = 1$. 只有一种结构：仅有一个单位元的群.

(ii) $n = 2$. 同样也只有一种结构： 群(E, A). 由于群的阶为 2，A^2 必等于 E. 任何 2 阶群必与群 (E, A) 同构，如 (E, m_x), (E, σ_u), $(1, -1)$, 等等.

(iii) $n = 3$. 也只有一种结构： 由元素 A 生成的 3 阶群,即 $(A, A^2, A^3 \equiv E)$.

(iv) $n = 4$. 这是有两个非同构群最低的阶. 用 (E, A, B, C) 表示此群,我们来讨论其两种可能的结构.

如 § 1.4.3 末所述，元素 A，B 和 C 的阶是 2 或 4. 若任一元素如 A 的阶为 4，则其余三元素必等于 A 的乘幂. 从而得到结构

$$A^2 = B, \quad A^3 = C, \quad A^4 = E. \tag{1.44}$$

这就是 4 阶循环群 $(A, A^2, A^3, A^4 \equiv E)$.

第二种情形,即当没有 4 阶元素时，由此得出，所有元素(除了单位元外)的阶为 2，因此

$$A^2 = B^2 = C^2 = E. \tag{1.45}$$

习题 (1.11) 的结果指出，此群必定是阿贝尔群. 现在看乘积 AB 的两种可能： $AB = E$ 和 $AB = C$. $AB = E$ 意味着 B 是 A 的逆,但由(1.45)可知 A 是其自身的逆,因此由 $AB = E$ 必得 $B = A$. 所以唯一可能是 $AB = C$.

于是两互不同构的结构是:

(a) 4 阶循环群 $(A, A^2, A^3, A^4 \equiv E)$;

(b) 4 阶非循环的阿贝尔群 (E, A, B, C)，具有结构 $A^2 = B^2 = C^2 = E$, $AB = C$, $BC = A$, $CA = B$. 这是最低阶非循环群.

(v) $n = 5$. 在此情形下，只有一种可能结构， 5 阶循环群 $(A, A^2, A^3, A^4, A^5 \equiv E)$.

(vi) $n = 6$. 又有两个不同的(非同构的)群. 我们只

证明此结论的一部分作为涉及到的论证的示范.

把此群记作 (E, A, B, C, D, F). 和前面一样,我们注意除 E 外所有元素的阶必为 2, 3 或 6. 如果任一元素的阶为 6, 则是一个 6 阶循环群 $(A, A^2, A^3, A^4, A^5, A^6 = E)$. 为找第二种可能结构,我们排除这种情形.

我们现在证明 A, B, C, D 和 F 诸元素不可能全都是 2 阶的. 因为如果这样, 则根据习题(1.11), 此群是阿贝尔群. 于是考察任意两元素如 A 和 B, 它们满足 $A^2 = B^2 = E$, 且令 $AB = BA = C$. 显然, 四元素 (E, A, B, C) 组成一个 4 阶子群. 但这是不可能的, 因违反关于子群的基本定理(子群的阶必定是群阶的整数因子). 因此得到结论: 至少有一元素的阶是 3.

其余部分的证明留给读者. 所得出的两个结构是:

(a) 一个循环群 $(A, A^2, A^3, A^4, A^5, A^6 = E)$;

(b) 一个非循环群 (E, A, B, C, D, F), 而且是非阿贝尔群,其结构是 $A^3 = B^3 = E$, $C^2 = D^2 = F^2 = E$, $B = A^2$, $AC = F$, $CA = D$, $BC = D$, 等等. 这是最低阶非阿贝尔群,它与 S_3 同构.

对更大值的 n, 照此办法继续下去, 原则上虽然是可能的,但却不太容易. 一般说来,非同构群的数目随 n 的增大而增大. 但是有两点值得注意:

(i) 对于任意有限的 n, 总有一个由 n 阶元素生成的循环群,即 $(A, A^2, A^3, \cdots, A^n = E)$.

(ii) 若群的阶 n 是一素数,则只可能有一种结构,这就是 n 阶循环群.

我们解一个例题结束本章.

例. 证明: 群 G 的一个集合 S 是群 G 的一组生成元,当且仅当 G 中不存在包含集合 S 所有元素的真子群.

选取群G的一组生成元所构成的子集S. 先设存在着G的一个真子群H使得$S\subseteq H\subseteq G$. 由于H是一个群而S包含在H中，S的元素的幂和乘积只给出属于群H而不属于G的元素，这与假设S是G的一组生成元相矛盾. 因此若S是G的一组生成元，则不存在包含S的G的真子群.

现在设不存在G的包含S的真子群. 取S的元素的所有幂和乘积生成一群，设此群为K. 很明显，$K\subseteq G$，但根据假设，G不包含有包含S的真子群. 由此得出，$K=G$，这表明S是G的一组生成元. 因此若不存在G的包含S的真子群，则S是G的一组生成元.

综合上述两结果立即得到所要的结论.

习　　题

(1.1) 证明下面的集合是在所给的合成法则下的群，并根据其性质对它们加以分类:

(i) 在加法下所有有理数[10]的集合;

(ii) 在数乘下所有非零有理数的集合;

(iii) 在加法下所有复数的集合;

(iv) 在数乘下所有非零复数的集合;

(v) 在矩阵乘法下下列八个矩阵组成的集合

$$\left\{\begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix},\begin{bmatrix}0&1\\-1&0\end{bmatrix},\begin{bmatrix}-1&0\\0&-1\end{bmatrix},\begin{bmatrix}0&-1\\1&0\end{bmatrix},\right.$$

$$\left.\begin{bmatrix}1&0\\0&-1\end{bmatrix},\begin{bmatrix}-1&0\\0&1\end{bmatrix},\begin{bmatrix}0&-1\\-1&0\end{bmatrix},\begin{bmatrix}0&1\\1&0\end{bmatrix}\right\}.$$

(vi) 在矩阵乘法下所有n阶幺正矩阵的集合;

(vii) 在加法下所有偶数的集合;

(viii) 在数乘下所有绝对值为1的复数的集合.

---

10) 一个有理数是一个能表成两整数之比p/q的数. 不能表成两整数之比的实数(如$\sqrt{2}$)叫做无理数.

(1.2) 证明下面的集合不是在所给的合成法则下的群，它们没有满足哪些群公理?

(i) 在乘法下所有实数的集合;

(ii) 在加法下所有非负实数的集合;

(iii) 在 (a) 乘法下和 (b) 加法下所有奇数的集合;

(iv) 在乘法下，以 p 为模 (p 不是素数) $p-1$ 个整数 $(1, 2, \cdots, p-1)$ 的集合.

(1.3) (a) 试问下面三个矩阵是否组成一个群(在矩阵乘法下):

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

对这些矩阵至少要添加几个矩阵才能构成群?并求出这些增加的矩阵，并写出乘法表和类. 此群是否与 (E, C_4, C_4^2, C_4^3) 或 (E, C_4^2, m_x, m_y) 或两者同构?

(b) 对上面得到的群添加一个矩阵

$$\begin{bmatrix}0&0&0&1\\0&0&1&0\\0&1&0&0\\1&0&0&0\end{bmatrix},$$

则至少要再增加几个矩阵，才能构成群. 证明此群是 8 阶群并与 C_{4v} 同构. (这一事实在第三章要用到).

(1.4) 证明 1 的 n 个 n 次根 $\exp(i2\pi k/n)$ (其中 $1\leqslant k\leqslant n$) 组成一个在数乘下的 n 阶循环群，证明若 m 是 n 的整数因子，则此群有一个 m 阶子群.

(1.5) 构造 §1.1 例 (ix) 中 $k=4$ 和 5 以及例 (x) 中 $p=5$ 和 7 的群的乘法表.

(1.6) 写出习题 1.1(v) 的群的乘法表，求出其各个类和所有子群，其中哪些是正规子群? 通过找出适当的一一对应关系证明此群与本章讨论过的群 C_{4v} 同构.

(1.7) 生成矩阵群，它有两个元素是

$$\begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix} \text{ 和 } \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}.$$

证明此群是 8 阶群并有 5 类，但此群与 C_{4v} 不同构．（提示：证明这里生成的矩阵群有六个 4 阶元素，而 C_{4v} 仅有两个这样的元素，故它们的乘法表不一样．）（这表明同阶而且有同样数目的类的两群不一定同构．）

(1.8) 求群 C_{4v} 的不同类的乘积并按式 (1.16) 把它们表为类之和．

(1.9) 用两个元素 A 和 B 生成一个群使它仅仅遵从关系式 $A^2 = B^k = (AB)^2 = E$，式中 k 是大于 1 的有限整数．找出此群的阶．（这样的群叫做二面体群并记为 D_k．）

(1.10) 群 C_{4v} 和群 S_3 的生成元是什么？习题 1.1(v) 的矩阵群的生成元是什么？

(1.11) 证明除了单位元外每一元素的阶都是 2 的群是阿贝尔群．

(1.12) 证明群 G 的一个元素自成一类当且仅当它与 G 的所有元素对易，因此证明在阿贝尔群中每一元素是一类．

(1.13) 令 H 是群 G 的一个子群并令 S 是 G 的任意子集合．

(i) 令 $C(S; H)$ 为 H 中一些元素的集合，这些元素中每一个都与 S 中每一个元素对易，即

$$C(S; H) = (X \in H \mid XA = AX \ \forall A \in S).$$

证明 $C(S; H)$ 是一个群．（此群叫做 S 在 H 中的中心化子．）

(ii) 令 $N(S; H)$ 为 H 中一些元素的集合，使得对所有的 $X \in N$，$X^{-1}SX = S$，即

$$N(S, H) = (X \in H \mid X^{-1}SX = S).$$

证明 $N(S; H)$ 是一个群．（此群叫做 S 在 H 中的正规化子．）

(1.14) 证明：若两个元素 A 和 B 可对易，且 $A^2 = B^3 = E$，则 A 和 B 生成的群是循环群．其阶为何？

(1.15) 令 H 为 G 的子群，XH 是与 H 不相交的 H 的陪集，又令 Y 为 G 中既不属于 H 也不属于 XH 的元素．证明集合 YXH 必定不会跟 H 和 XH 都不相交．（提示：证明，若 YXH 与 H 和 XH 都不相交，则在

§ 1.4.3 定理的证明中，我们将得到整数 g/h 必定是 2 的整数幂的错误结果.)

(1.16) 证明指数为 2 的每一子群都是正规子群.

(1.17) 证明群中属于同一类的所有元素都有相同的阶. 举出一相反的实例证明此结论的逆不一定正确.

(1.18) 设 C_i 为群中的一个类，C_i^* 为 C_i 中元素的逆的集合. 证明 C_i^* 也是一类. (类 C_i^* 通常叫做类 C_i 的逆.)

(1.19) 构造对称群 S_3 的乘法表并求它的类.

(1.20) 证明次数为 n 的对称群 S_n 与次数为 2 的对称群 S_2 同态.

(1.21) 构造等边三角形的对称性群(在结晶学中此群记为 C_{3v}). 写出它的乘法表、类、子群和正规子群. 证明 C_{3v} 与 S_3 同构.

(1.22) 构造 4 次交代群 A_4. 写出它的乘法表和类[11].

(1.23) 若 $G = H \otimes K$，证明

(i) 商群 G/H 与 K 同构.

(ii) G 跟 H 和 K 都同态.

(iii) G 中类的数目等于 H 和 K 中类的数目的乘积.

(1.24) 证明群 C_{4v} 与在乘法下的群 $(1, -1)$ 同态. 再证明此 4 对 1 的同态映射可由三种不同方式得到.

(1.25) 给定 $A^2 = B^3 = (AB)^2 = E$，由 (i) (A, AB) 的和 (ii) (B^2, BA) 的生成群. 证明在两种情形下，都得到与 § 1.2.3 例 2 所得到的是相同的群.

(1.26) 若较大群 G 的子群 H 是由 G 的完全类组成. 证明 H 是 G 的正规子群，即对于 G 的任一元素，H 的左陪集和右陪集相同.

(1.27) 考虑生成元为对换 (12)、(13) 和 (14) 的 4 次对称群 S_4. 根据书中记号，$(12) = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 2 & 1 & 3 & 4 \end{pmatrix}$，等等.

(a) 把置换

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 4 & 3 & 2 & 1 \end{pmatrix} \quad 和 \quad B = \begin{pmatrix} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 3 & 1 & 4 & 2 \end{pmatrix}$$

---

11) 见 Falicov (1967), p. 14.

表为生成元之积.

(b) A 和 B 两元素的阶各为多少?找出每一元素中有多少对换.

(c) 求这两元素的两个乘积 AB 和 BA.

(d) 求这两元素每一个的逆.

(1.28) 求对称群 S_4 中使多项式 $x_1x_2 + x_3 + x_4$ 不变的子群.(这样的群叫做给定多项式的群.)

(1.29) 求多项式 $x_1x_2 + x_3x_4$ 的群并证明此群把习题(1.28)的群作为其子群而包括在内.

(1.30) 证明在乘法下所有正数的群与在加法下所有实数的群同构.(提示: 同构映射可由取对数而建立.)

(1.31) 令 G 代表由元素 A 生成的 12 阶循环群,H 是由元素 A^3 生成的一个子群. 找出 G 中 H 的所有陪集并求商群 G/H 的乘法表.

(1.32) 考虑下列六个函数的集合

$$f_1(x) = x; \quad f_2(x) = 1 - x; \quad f_3(x) = x/(x - 1);$$

$$f_4(x) = 1/x; \quad f_5(x) = 1/(1 - x); \quad f_6(x) = (x - 1)/x.$$

定义两个函数的合成运算为把一个函数替换到另一个中(即'函数的函数'). 例如

$$\begin{aligned}(f_5f_3)(x) &= f_5(f_3(x)) = f_5(x/(x - 1)) \\ &= 1/(1 - x/(x - 1)) = 1 - x \equiv f_2(x).\end{aligned}$$

因此 $f_5f_3 = f_2$, 等等. 证明在此合成法则下,此集合是一个群. 证明

$$(f_5)^{-1} = f_6,$$

$$(f_i)^{-1} = f_i \quad 当 \quad i = 2, 3, 4.$$

最后,证明这个群与 S_3 或 C_{3v} 同构.

参 考 文 献

Albert (1956), 第一章; *Alexandroff* (1959); *Dixon* (1967); *Falicov* (1967); *Hall* (1968); *Hamermesh* (1964); *Jansen* 和 *Boon* (1967); *Margenau* 和 *Murphy* (1966) 第十五章; *Meijer* 和 *Bauer* (1962); *Schenkman* (1965); *Tinkham* (1964); *Wigner* (1959).

第二章　希尔伯特空间与算符

量子力学中有一条公理：每个可观测物理量对应于一个厄米算符，而一个厄米算符的所有本征函数集合是一个完备集.算符的希尔伯特空间是本征函数的所有线性组合的集合.体系的每个状态都由受算符作用的希尔伯特空间中的一个矢量表示. 于是我们要把“任一”函数展成所有本征函数的线性组合. 有时这可能是危险的,可能被引入歧途,除非我们知道所考虑的函数确属于希尔伯特空间，并且了解可以展开的条件. 在这一章里,我们将讨论希尔伯特空间和算符的概念,为群论在量子力学中的应用准备基础. 在许多方面，本章与第一章无关. 然而,这两章将构成其余各章的基础.

2.1　矢量空间与希尔伯特空间

在这一节里，我们将介绍希尔伯特空间的概念. 而下一节将描述它们的某些重要性质. 我们对通常三维矢量代数都很熟悉,但对一个数学家来说,人们所熟悉的三维空间只不过是任意维矢量空间这一普遍概念的一个特例. n 维空间（n 是一个有限的实正整数或无限大)这一纯粹抽象概念,实际上已经成为现代物理和数学的许多问题中的基本概念.

在我们开始之前，简单地给“域”下一定义是恰当的. 令 F 是某些元素的集合 $(a, b, c, d, \cdots)$，并假定对 F 的元素定义了两个二元运算：一个用“+”表示(称为加法)，而另一个用“·”表示(称为乘法). 当下述条件成立时，称 F 是一个

域*：

(i) F 在加法下是一个阿贝尔群，其单位元以“0”表示并读作零；

(ii) F 的非零元素的集合在乘法下也构成一个阿贝尔群，其单位元以“1”表示并读作一.

我们将只介绍三个以后常涉及到的域的例子：

(a) 所有实数的集合，通常记作 R；

(b) 所有复数的集合，通常记作 C；

(c) 所有有理数的集合，通常记作 Q.

粗略地说，域就是数学的数系. 问题 2.12 给出了一个有限域的例子.

域的元素称为数量(标量).

现在我们来定义矢量空间，而下面几小节将是定义希尔伯特空间的准备步骤.

2.1.1 矢量空间 当下面两个条件成立时，称元素 u，v，w，$\cdots$ 的集合 L 为域 F 上的矢量空间[1]：

(a) 在 L 中定义了一个加法运算，我们以“+”记之，L 在加法下是一阿贝尔群. 此群的单位元记作 **0**.

(b) 域 F 的任一数与 L 的任一元可被一称为数乘的运算结合成 L 的一元，使得对任意 $u, v \in L$ 和 $a, b \in F$，**

$$a(u+v) = au + av \in L,$$

$$(a+b)u = au + bu \in L,$$

$$a(bu) = (ab)u,$$

$$1u = u, \quad 0u = \mathbf{0} \tag{2.1}$$

---

* 还应加一条 (iii) 乘法对加法满足分配律：$a(b+c) = ab + ac$. ——译者注

1) 矢量空间，线性矢量空间和线性空间等名称同义.

** 实际上，$0u = \mathbf{0}$ 不应作为独立的公理提出，因为它可由其它公理推出. ——译者注

注意此处的 0 是域 F 的元素，而 **0** 是 L 的“零”元.

矢量空间的元素称为矢量. 矢量空间中两个元素的乘法不一定要加以定义[2].

此后，我们将不区分 0 和 **0** 这两个零.

矢量空间的例：

(i) 大家熟悉的实数域上的三维矢量空间. 用精确的数学语言，这将被描述作“带有通常的矢量加法运算和矢量乘以数的运算的所有位置矢量的集合”.

(ii) 全体取自某一域的 n 数组，例如 $u\equiv(u_1, u_2, u_3, \cdots, u_n)$，其中 u_i 属于该域，所构成的集合. 因而，所有复数 n 数组的集合是 C 上的矢量空间；所有实数 n 数组的集合是 R 上的矢量空间；所有有理数 n 数组的集合是 Q 上的矢量空间. 这种集合中的两个元素 u 与 $w\equiv(w_1, w_2, \cdots, w_n)$，当且仅当对所有的 $1\leqslant i\leqslant n$，$u_i = w_i$ 时，称作相等，记作 $u = w$. 这种空间中两个矢量 u 和 $v\equiv(v_1, v_2, \cdots, v_n)$ 的加法以及矢量与数的乘法定义为

$$(u_1, u_2, \cdots, u_n) + (v_1, v_2, \cdots, v_n)$$
$$= (u_1 + v_1, u_2 + v_2, \cdots, u_n + v_n),$$
$$c(u_1, u_2, \cdots, u_n) = (cu_1, cu_2, \cdots, cu_n). \quad (2.2)$$

此外，若所有 $u_i = 0(1\leqslant i\leqslant n)$，则称 $u = 0$.

很明显，上面的例(i)是本例的一个特殊情况——它是所有实数 3 数组的集合.

(iii) 所有实数的集合.

(iv) 所有复数的集合.

(v) 所有有理数的集合.

在这最后三个例子中，数和矢量相同. 若矢量空间定义

2) 若定义了矢量空间的两元素的乘积，它仍属于此空间，且满足一些条件，则我们得到一个代数.

在实数域上，则称之为实矢量空间；而定义在复数域上的矢量空间称为复矢量空间.

2.1.2 内积空间 定义在域 F 上的矢量空间 L，这里的 F 或者是复数域，或者是实数域，当它的元素还满足下述条件时，称为内积空间：

(c) 对于每一对元素 $u, v \in L$，都有域 F 的一个确定的数与之对应，记作 (u, v)，并称作 u 和 v 的内积或数积（标积），具有以下性质：*

$$\begin{aligned}(u, v) &= (v, u)^*, \\ (au, bv) &= a^*b(u, v), \\ (w, au + bv) &= a(w, u) + b(w, v),\end{aligned} \tag{2.3}$$

式中的星号表示取复数共轭.

所有复数 n 数组的线性空间将成为一个内积空间，若我们定义两元素 u 和 v 的数积为由下式所给的复数：

$$(u, v) = \sum_{i=1}^{n} u_i^* v_i. \tag{2.4}$$

通常的三维位置矢量空间，按熟知的取两个矢量数积的规则也是一个内积空间. 事实上，在式(2.2)之后所列举的矢量空间的例子，在适当的取内积的规则下，全是内积空间.

取一个元素与自身的内积，由(2.4)我们得到

$$(u, u) = \sum_{i=1}^{n} |u_i|^2, \tag{2.5}$$

此处 $|\ |$ 代表所夹数的绝对值. 引入符号

$$\|u\|^2 \equiv (u, u) \tag{2.6}$$

---

* $(au, bv) = a^*b(u, v)$ 不宜当作独立的公理，而应换上 $(u, u) \geqslant 0$，当且仅当 $u = \mathbf{0}$ 时，等号成立.
因为前者可由其它公理推出，而后者却不能由其它公理推出. ——译者注

此实数的非负平方根记作 $\|u\|$，称为矢量 u 的模．显然，用大家熟悉的话说，模对应于矢量的长度．容易看出，模有如下的性质：

(i) $\|u\| \geqslant 0$；当且仅当 $u = 0$ 时，$\|u\| = 0$；

(ii) $\|u + v\| \leqslant \|u\| + \|v\|$；此即通常的三角不等式；

(iii) $\|au\| = |a|\|u\|$.

在进一步定义希尔伯特空间之间，我们必须考虑什么是 Cauchy 序列.

2.1.3 Cauchy 序列　若我们能使每一正整数 n 联系于一数 c_n（一般是复数），则称这些数 $c_1, c_2, c_3, \cdots, c_n, \cdots$ 组成一无穷序列，或者简单说，组成一序列.

称序列 $c_1, c_2, \cdots, c_n, \cdots$ 收敛于 c，或者称它是收敛的并以 c 为极限，其意义是对每一正实数 ε，无论它怎样小，都存在一个（有限）正整数 N，使得对每一整数 $n > N$，都有

$$|c_n - c| < \varepsilon. \tag{2.7}$$

数 c 称作序列的极限.

称序列 $c_1, c_2, \cdots, c_n, \cdots$ 为 Cauchy 序列，条件是，对每一正实数 ε，无论它怎样小，我们都可以找到一个正整数 N，使得对任意两个整数 $n > N$ 和 $m > N$，都有

$$|c_n - c_m| < \varepsilon. \tag{2.8}$$

收敛序列，因而也是 Cauchy 序列的例子：

(i) 通项为 $c_n = 2 + \frac{5}{n}$ 的实数序列 7，9/2，11/3，13/4，3，17/6，$\cdots$，$(2n + 5)/n$，$\cdots$ 极限为 $c = 2$；

(ii) 1，1/2，1/3，$\cdots$，$1/n$，$\cdots$ 极限为 $c = 0$；

(iii) 1.9，1.99，1.999，1.9999，$\cdots$ 极限为 2；

(iv) 通项为 $c_n = \frac{(5n + 3)}{4n} + i\frac{(2n - 8)}{3n}$ 的复数序列

极限为 $c = \frac{5}{4} + i\frac{2}{3}$.

以下的序列是发散的:

(i) 通项是 $c_n = p^n (p > 1)$ 的序列.

(ii) 正整数序列 $1, 2, 3, 4, \cdots, n, \cdots$.

尽管在上面的讨论中，我们是针对(实或复)数定义序列的，但应该很清楚，不难把这个概念推广到任意对象的序列，只要它们具有同样性质. 这样我们就可以说二维或三维空间中矢量的序列，n 维空间中 n 数组的序列，等等. 当然，在每种情况下，当研究它们的收敛性时，都必须适当地解释 $|c_n - c|$ 和 $|c_n - c_m|$. 我们将以 n 数组序列为例说明之，因为所有别的例子都可以作为它的特殊情况得出.

考虑所有 n 数组(实的或复的)的矢量空间中的元素序列 $u^{(1)}, u^{(2)}, \cdots, u^{(k)}, \cdots$ 其中

$$u^{(k)} \equiv (u_1^{(k)}, u_2^{(k)}, \cdots, u_n^{(k)}) \tag{2.9}$$

我们称它为 Cauchy 序列，条件是: 对每一正实数 ε，都存在正整数 N，使得对任意两个整数 $k > N$ 和 $m > N$ 都有

$$|u^{(k)} - u^{(m)}| < \varepsilon, \tag{2.10}$$

其意义为

$$|u_i^{(k)} - u_i^{(m)}| < \varepsilon, \quad \text{对所有 } 1 \leqslant i \leqslant n.$$

同样，称序列收敛于极限 $u \equiv (u_1, u_2, \cdots, u_n)$，条件是: 对每一正实数 ε，我们能够找到一个正整数 N，使得对所有整数 $m > N$，

$$|u^{(m)} - u| < \varepsilon, \tag{2.11}$$

上式的意义为

$$|u_i^{(m)} - u_i| < \varepsilon, \quad \text{对所有 } 1 \leqslant i \leqslant n.$$

2.1.4 **希尔伯特空间.** 现在我们已经做好准备，可以给希尔伯特空间下定义了. 我们将只讨论实数域或复数域的

情况. 考虑内积空间 L. 若 L 中元素的每一 Cauchy 序列都有一极限属于 L，则称空间 L 是完备的. 一个完备的内积空间称为希尔伯特空间.

希尔伯特空间的例子和反例都很容易构造. 上面讨论的所有内积空间，除所有有理数 n 数组的矢量空间(包含所有有理数的集合作为 $n=1$ 的特殊情况）外，全都是希尔伯特空间. 所有有理数的空间不是完备的，因为我们能构造此空间中的一个 Cauchy 序列，其极限是无理数，不属于此空间. 例如，2 的平方根的诸近似值的序列 1.414，1.4142，1.41421，1.414213，$\cdots$ 它是一个 Cauchy 序列，但其极限 $\sqrt{2}$ 不属于有理数的集合. 类似的讨论表明，所有有理数 n 数组的集合不是希尔伯特空间.

2.2 新记号下的坐标几何与矢量代数

下面我们将讨论一般的希尔伯特空间。我们把 n 维（维数在下面定义)希尔伯特空间记作 L_n. 尽管在现代纯粹物理和数学中，不应单靠画图列表来理解所讨论的内容，但通过某些特殊的 2 维或 3 维例子弄清概念仍是可取的. 现将某些重要概念和性质列举于下.

(i) 在通常的三维位置矢量空间中，我们需要一组三个轴，这样空间中任一点的位置可由沿这些轴测定的三个坐标所确定. 与此类似，在 n 维矢量空间中，我们需要一组 n 个“独立的”矢量 $r_1, r_2, \cdots, r_n$ 来“张成”整个空间.

称 L_n 的两个矢量 r_i 和 r_j 是相互线性无关的，就是说二者没有一个是另一个的常数倍，即不可能找到一个数 c 使 $r_i = cr_j$. 用通俗的话说，就是 r_i 和 r_j 不是相互“平行”的矢量. 一般地，称 L_n 的 m 个矢量构成一线性无关的矢量组，当且仅当方程

$$\sum_{i=1}^{m} a_i r_i = 0, \tag{2.12}$$

仅在所有数 $a_i(1 \leqslant i \leqslant m)$ 都为零时才能成立. 换言之，m 个矢量是线性无关的，就是说，它们的系数不全为零的线性组合必不是空间的零元. 这还可以说成，m 个矢量是线性无关的，意思是其中没有一个可以表成其余 $m-1$ 个的线性组合。

检验向量组的线性无关性的一个简单方法是构造它们相互间标积的行列式

$$\Gamma = \begin{vmatrix} (r_1, r_1) & (r_1, r_2) \cdots (r_1, r_m) \\ (r_2, r_1) & (r_2, r_2) \cdots (r_2, r_m) \\ \vdots & \\ (r_m, r_1) & (r_m, r_2) \cdots (r_m, r_m) \end{vmatrix}.$$

即通常所说的 Gram 行列式. 若 $\Gamma = 0$，可以推知，矢量之一能表成其余 $m-1$ 个矢量的线性组合，从而诸矢量线性相关；若 $\Gamma \neq 0$，则诸矢量线性无关.

(ii) 在一个 n 维完备矢量空间或希尔伯特空间 L_n 中，n 个独立矢量的矢量集合称为 L_n 中的完备集. 若所选矢量的个数小于 n，则称之为 L_n 中的不完备集；显然它们不足以张成全空间. 另一方面，若在 L_n 中选出多于 n 个的矢量，则它们组成一个超完备集或过剩集. 它们不可能全部线性无关，可以找到至少两个非零数 a_i，使得*

$$\sum_{i=1}^{m} a_i r_i = 0, \quad m > n. \tag{2.13}$$

(iii) 矢量空间的维数是空间中独立矢量的最大个数或者是张成空间所需要的矢量的最小个数. 换言之，维数是足以张成全空间的线性无关的矢量的个数. 例如，在通常的三

---

* 此结论是对 r_i 全为非零矢量的情况而言的. 若允许 r_i 中有零矢量时，则可以只有一个非零系数. ——译者注

维位置矢量空间中，我们最多能找到三个独立矢量，张成空间所需要的最少的独立矢量的个数就是三.

n 维矢量空间中任何一组 n 个线性无关的矢量就称为基，这些矢量称为基矢. 显然，基矢的选择不是唯一的，有无穷多种选择方法.

(iv) L_n 中任一矢量 u 可以按基矢 r_i 的完备集展开:

$$u = \sum_{i=1}^{n} u_i r_i, \tag{2.14}$$

其中 u_i 是 u 沿 r_i 的分量. 我们说空间 L_n 可全部由基矢张成. 此结果仅当 $\{r_i\}$ 是完备组时成立. 数 u_i 也称为 u 的傅里叶系数，而式(2.14)称为 u 的傅里叶展开式.

(v) 我们选定空间 L_n 中矢量模的单位(通俗地讲，矢量"长度"的单位). 具有单位模的矢量称为单位矢量或归一化的矢量. 我们往往选取由 L_n 中单位矢量 $e_1, e_2, \cdots, e_n$ 构成的基，而不采用任意长的基矢构成的基.

(vi) 到目前为止，除了基矢间的线性无关性，我们并未假定它们有任何其它关系. 但现在，为了方便和为了使我们的代数更简单，我们选一个由正交基矢构成的完备集，而这并不损害普遍性. 对通常的三维空间，这意味着选取笛卡尔坐标轴而不选斜坐标轴. 若 e_i 是正交归一(标准正交)基矢，则有

$$(e_i, e_j) = \delta_{ij} \tag{2.15}$$

其中 δ_{ij} 是由下式所给的 Kronecker 符号:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{若 } i = j, \\ 0, & \text{若 } i \neq j. \end{cases} \tag{2.16}$$

(vii) 于是容易看出，两个矢量

$$u = \sum_{i=1}^{n} u_i e_i \quad \text{和} \quad v = \sum_{i=1}^{n} v_i e_i \tag{2.17a}$$

的标量积是

$$(u, v) = (v, u)^* = \sum_{i=1}^{n} u_i^* v_i \qquad (2.17b)$$

此外还有

$$\|u\|^2 \equiv (u, u) = \sum_{i=1}^{n} |u_i|^2. \qquad (2.17c)$$

(viii) 空间 L_n 中的线性变换可由一个算符 T 确定，算符 T 作用于 $u \in L_n$，给出仍属于 L_n 的矢量 v. 这一作用记作

$$Tu = v. \qquad (2.18)$$

在这种情况下，即对所有 $u \in L_n$，都有 $Tu \in L_n$，则称空间 L_n 在 T 的作用下是封闭的.

注意，这是在 § 1.1.2 中所讨论的变换的主动观点.

若对所有 $u \in L_n$，矢量 Tu 都是唯一的，且逆变换也是唯一确定的，则称 T 为空间 L_n 到自身之上的一一映射.

我们主要关心的将是，那些保持空间 L_n 的欧几里德性质(如矢量的模、二矢量的数积等)不变的变换. 旋转、反射和反演是此类变换的明显的例子.

(ix) 从被动观点看，我们可以定义把基矢 e_i 变为一组新基矢 e_i' (保持其余一切不变)的变换如下：

$$e_i \to e_i' = \sum_{j=1}^{n} e_j T_{ji}, \quad 1 \leqslant i \leqslant n, \qquad (2.19)$$

其中数 T_{ji} 表示 e_i' 沿 e_j 的分量. 把一组正交归一基变成另一组正交归一基的变换称为幺正变换，相应的算符称为幺正算符[3]. 可以看出，这个定义等价于保持矢量的模和内积不变.

(x) 等式 (2.19) 实际上是 n 个线性方程，可以明显地写

---

3) 若空间 L_n 的向量是实的，即 L_n 是定义在实数域上的，它们分别退化为正交变换与正交算符.

成

$$T(e_1, e_2, \cdots, e_n) = (e_1', e_2', \cdots, e_n')$$

$$= (e_1, e_2, \cdots, e_n)\begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} & \cdots & T_{1n} \\ T_{21} & T_{22} & \cdots & T_{2n} \\ \vdots & & & \\ T_{n1} & T_{n2} & \cdots & T_{nn} \end{bmatrix}. \quad (2.20)$$

右侧的 n 阶方阵[4] $[T_{ij}] \equiv T$ 称作算符 T 在基 (e_i) 下的一个表示.

(xi) 考虑 (2.19) 中的矢量 e_i', 若取它与任一原来基矢, 譬如说 e_k 的数积, 我们得到

$$(e_k, e_i') = (e_k, Te_i) = \left(e_k, \sum_{j=1}^{n} e_j T_{ji}\right),$$

利用 (2.15), 此即

$$(e_k, Te_i) = T_{ki}. \quad (2.21)$$

我们称之为算符 T 在基矢 e_k 和 e_i 间的矩阵元. 式(2.21)表明, 若算符 T 作用于 e_i, 则所得矢量沿 e_k 方向的投影为 T_{ki}.

(xii) L_n 中任意两个矢量 u 和 Tv 的数积 (其中 u, v 是 (2.17a) 中的矢量)由下式所给:[5]

$$(u, Tv) = \left(\sum_k u_k e_k, T\sum_i v_i e_i\right)$$

$$= \left(\sum_k u_k e_k, \sum_{ij} v_i T_{ji} e_j\right)$$

$$= \sum_{ijk} u_k^* v_i T_{ji}(e_k, e_i)$$

$$= \sum_{ik} u_k^* v_i T_{ki}. \quad (2.22)$$

---

4) 不要把矩阵 $T \equiv [T_{ij}]$ 与出现在 (2.20) 左侧的算符 T 混淆. 我们将往往用同一符号表示算符与其矩阵.

5) 尽管 u 和 v 不是基矢, 而且这里并没有明显的矩阵 T, 在量子力学中仍将 (u, Tv) 称作 T 在 u、v 间的"矩阵元".

(xiii) 因为根据假设，变换后的基矢 e_i' 具有单位长且相互正交，我们有

$$(e_i', e_j') = \delta_{ij}. \tag{2.23}$$

因此立即可以推出矩阵 T 具有如下性质(见习题 2.2)：

$$\left.\begin{aligned} \sum_{i=1}^{n} T_{ij}{}^{*}T_{ik} &= \delta_{jk}, \\ \sum_{i=1}^{n} T_{ji}{}^{*}T_{ki} &= \delta_{jk}, \end{aligned}\right\} \quad i \leqslant j, k \leqslant n; \tag{2.24a, b}$$

$$|\det T| = 1. \tag{2.24c}$$

这正是熟知的幺正矩阵的条件. 我们常常说幺正矩阵的所有行(列)互相正交且是归一化的，而这恰好就是等式(2.24)的内容. 用矩阵记法，(2.24) 可以简写作

$$T^{\dagger} = T^{-1} \quad \text{或者} \quad TT^{\dagger} = T^{\dagger}T = E, \tag{2.25}$$

式中 E 是 n 阶单位矩阵而 $T^{\dagger}$ 代表 T 的厄米共轭.

(xiv) L_n 中二矢量的数积在幺正变换下是不变的：令 u 和 v 是 L_n 的任意两个矢量，而 T 是幺正算符，则

$$(Tu, Tv) = (u, v). \tag{2.26}$$

把 (2.26) 的证明留作习题 (2.3)，我们来指出在二维空间此结果的简单的物理解释. 在图 (2.1) 中，我们画出了四个矢量 u, v, Tu 和 Tv，假定 T 是绕垂直于纸面的轴逆时针转 θ 角. 对于此图所考虑的特殊情况，(2.26) 的成立是很明显的.

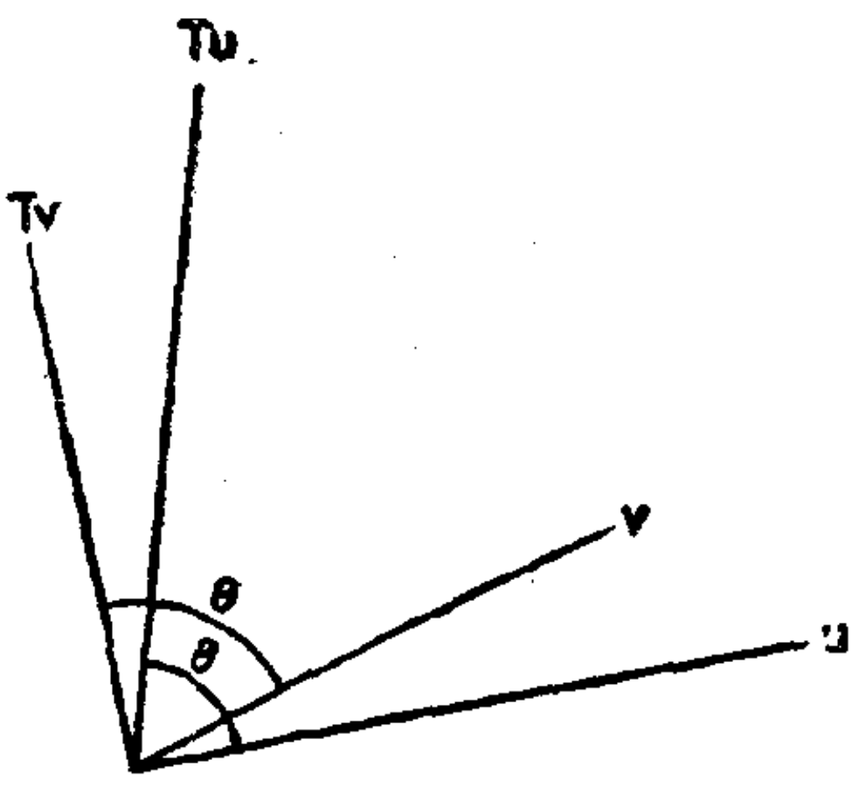


图 2.1 两个矢量的数积在幺正变换下不变.

(xv) 一个重要的算符是投影算符. 它作用于矢量 $u \in L_n$，给出 u 沿某一给定基矢的

投影．投影算符可以写作

$$P_i = e_i(e_i, \quad) \tag{2.27}$$

式中的记号表示与 P_i 所作用的矢量取数积．因此若 u 是矢量(2.17a)，则

$$\begin{aligned} P_i u &= e_i(e_i, u) = u_i e_i \\ &= u \text{ 沿 } e_i \text{ 的投影．} \end{aligned} \tag{2.28}$$

应该注意，P_i 不是幺正算符．

若我们把算符 P_i 再次作用于(2.28)式所得矢量 $u_i e_i$，显然所得到的仍是同一矢量 $u_i e_i$，即

$$P_i(P_i u) = P_i(u_i e_i) = u_i e_i = P_i u. \tag{2.29}$$

因为等式对所有 $u \in L_n$ 都成立，我们可写成算符形式

$$P_i^2 = P_i, \tag{2.30}$$

这是投影算符的一个重要性质．事实上，作用于希尔伯特空间 L_n 上的满足等式 $P^2 = P$(即 $P^2 u = Pu$，对所有 $u \in L_n$)的任一算符 P 都称为投影算符．很容易证明

$$\sum_{i=1}^{n} P_i = E, \tag{2.31}$$

式中 E 是恒等算符．

(xvi) 现在我们来介绍两个或多个空间的直和的概念．考虑具有坐标系 $(e_1, e_2, \cdots, e_n)$ 的 n 维矢量空间 L_n 和具有基矢 $(i_1, i_2, \cdots, i_m)$ 的 m 维矢量空间 L_m．只要两个空间除零矢量外别无公共矢量，直和空间 L_t 就是由 $t = m + n$ 个基矢 $(e_1, e_2, \cdots, e_n, i_1, i_2, \cdots, i_m)$ 所确定的矢量空间．这些基矢可以改写作 t 个矢量 $(k_1, k_2, \cdots, k_t)$．若 L_n 和 L_m 是完备空间，则 L_t 也是完备空间，L_t 中的任一矢量 u 可以展成下式

$$u = \sum_{i=1}^{t} u_i k_i, \tag{2.32}$$

其中 u_i 是数.

作为一个简单例子,考虑基矢为 (x, y) 的二维矢量空间(平面)与基矢为(z)的一维矢量空间(直线),此直线不在该平面内. 若二空间的零元"重合",则直和空间就是基矢为 (x, y, z) 的三维空间.

(xvii) 最后让我们考虑两个矢量空间的直积(也称作 Kronecker 积). 让我们再来考虑上面定义的两个空间 L_n 和 L_m. 直积空间是由 $p = nm$ 个基矢 $(e_1 i_1, e_1 i_2, \cdots, e_1 i_m, e_2 i_1, \cdots, e_n i_m)$ 所确定的 p 维空间 L_p. 乍一想, $e_j i_k$ 更象一个张量而不象一个矢量; 但是可以看出(这并不很困难)我们可以把它看成 p 维空间中的一个矢量. 如果我们这样看,并且还把所得基矢重新编号为 $(l_1, l_2, \cdots, l_p)$, 则和前面一样,当 L_n 和 L_m 是完备空间时,它们构成 L_p 中的一个完备集. 于是任一矢量 $v \in L_p$ 可以表作

$$v = \sum_{j=1}^{p} v_j l_j. \tag{2.33}$$

2.3 函数空间

考虑所有连续的、"平方可积"的函数的集合 $(f, g, h, \cdots)$, 这些函数是区间 $[a, b]$ 上一个独立变量 x 的函数. 两个函数相等的定义如下: 称两个函数 f 和 g 在区间 $[a, b]$ 上相等,并记作 $f = g$, 当且仅当对区间 $[a, b]$ 上的所有 x 值都有 $f(x) = g(x)$.

参照 § 2.1.1 中矢量空间的定义,我们可以看到,上面考虑的函数的集合是域 F 上的一个矢量空间,若我们定义两个函数的加法和函数的数乘如下:

$$(f + g)(x) = f(x) + g(x), \tag{2.34a}$$

$$(cf)(x) = cf(x). \tag{2.34b}$$

等式(2.34a)称为两个函数的逐点加法运算. 若所考虑的集合的函数是实的,则我们得到一个实数域上的矢量空间;若它们是复的，则我们将得到一个复数域上的矢量空间. 在这两种情况下，零元都是对 $[a, b]$ 上所有 x 值恒等于零的函数，而函数 f 的逆元是函数 $-f$:$(-f)(x) = -f(x)$ (即函数 $-f$ 在点 x 的值是 x 点处 f 值的负值).

作为一个具体例子,考虑 x 的以 $2l$ 为周期的连续的平方可积的偶函数的全体所成的集合 $\{f_e(x)\}$. 一般说来，我们允许此集合包含复值函数. 此集合中两函数的和仍是连续的平方可积的以 $2l$ 为周期的偶周期函数，因而仍属于该集合. 事实上，容易证明，这个集合在逐点加法规则下为一阿贝尔群. 此外，式(2.34b)定义的乘以复数的运算满足条件(2.1). 由此得出,集合 $\{f_e(x)\}$ 是一个矢量空间,我们将记作 L_e.

以函数为元素的矢量空间也叫函数空间.

于是在§2.1与§2.2发展起来的所有概念都适用于函数空间. 这是由于,象在第一章中针对群所强调的那样,矢量空间的数学定义与其元素的具体性质无关. 这使我们可以用同一抽象方法处理不同的矢量空间.

因而,可以把函数空间构造成为内积空间,只要我们使任意两个函数对应于一个数并满足条件(2.3). 这只须把两个函数的内积定义为

$$(f, g) = \int_a^b f^*(x) g(x) dx \tag{2.35}$$

就成，上式的积分区域是空间中各函数的定义域 $[a, b]$. 函数 f 的模 $\|f\|$ 由下式给出[6]:

$$\|f\|^2 \equiv (f, f) = \int_a^b |f(x)|^2 dx \tag{2.36}$$

---

6) 若函数的模有限,则称函数是平方可积的.

函数的 Cauchy 序列定义如下： 称单变量 x 的函数序列 $f_1, f_2, \cdots, f_n, \cdots$ 是 $[a, b]$ 上的 Cauchy 序列，其意义是：若对每一正实数 ε，我们都能找到正整数 N，使对所有的整数 $n > N$ 和 $m > N$，都有

$$\|f_n - f_m\| < \varepsilon, \tag{2.37}$$

上式的意义是

$$\int_a^b |f_n(x) - f_m(x)|^2 dx < \varepsilon.$$

用类似的方法，我们可以定义收敛序列及其极限．由此立即得出函数的希尔伯特空间的定义．

称函数空间中的 n 个函数 $f_1, f_2, \cdots, f_n$ 构成 $[a, b]$ 上的线性无关的函数组，当且仅当等式

$$\sum_{i=1}^{n} a_i f_i(x) = 0 \quad (\forall x \in [a, b]), \tag{2.38}$$

蕴涵着所有 $a_i = 0 \quad (1 \leqslant i \leqslant n)$.

回到所有连续的、平方可积的、以 $2l$ 为周期的偶周期函数的矢量空间 L_e，我们知道此空间中任一函数可展成熟知的傅里叶余弦级数

$$f(x) = \sum_{n=0}^{+\infty} a(n)(1/\sqrt{l})\cos(n\pi x/l). \tag{2.39}$$

函数 $(1/\sqrt{l})\cos(n\pi x/l)(0 \leqslant n \leqslant \infty)$ 组成的无穷集合，显然是该空间中的一个正交归一基，因为其中的函数满足关系*

$$\frac{1}{l}\int_{-l}^{l} \cos(n\pi x/l)\cos(m\pi x/l)dx = \delta_{mn}. \tag{2.40}$$

---

* 当 m, n 同时为零时应为

$$\frac{1}{l}\int_{-l}^{l} 1 \cdot 1 dx = 2.$$ ——译者注

因而所考虑的这个矢量空间是可数无穷维的.

2.3.1 对偶空间　对空间 L_c 中的每一函数,我们有一组式(2.39)中的系数 $a(n)(0 \leqslant n \leqslant \infty)$. 它们很容易由式(2.39)的傅里叶反演得出:*

$$a(n) = \int_{-l}^{l} f(x)(1/\sqrt{l})\cos(n\pi x/l)dx. \quad (2.41a)$$

这些傅里叶系数是唯一的,也就是说,若我们有另一函数 $g \in L_c$,其傅里叶系数为

$$b(n) = \int_{-l}^{l} g(x)(1/\sqrt{l})\cos(n\pi x/l)dx \quad (2.41b)$$

则当且仅当在 $[-l, l]$ 上 $f = g$ 时,对所有的 $0 \leqslant n \leqslant \infty$, $a(n) = b(n)$.

现在我们可以把 a 当作分立变量 n 的函数. 容易看到,与 $f + g$ 对应的函数将是 $a + b$,与 $-f$ 对应的将是 $-a$. 事实上,很容易证明,函数集合 $(a, b, \cdots)$ 是与空间 L_c 定义在同一域上的矢量空间. 这就是所说的 L_c 的对偶空间,其矢量与 L_c 的矢量一一对应. 由此可知,对偶空间也是可数无穷维的.

很明显,这应该与所有 n 数组的空间相似,其中的 n 现在是可数无穷. 此空间中的两个函数的数积为

$$(a, b) = \sum_{n=0}^{+\infty} a^*(n)b(n). \quad (2.42a)$$

由(2.42a),利用等式(2.41)得

$$(a, b) = \int_{-l}^{l} f^*(x)g(x)dx = (f, g) \quad (2.42b)$$

上面的等式是傅里叶变换的一个重要性质: f 和 g 的数积与

---

* 当 $n = 0$ 时应为

$$a(0) = \int_{-l}^{l} f(x)\frac{1}{2\sqrt{l}}dx. \quad \text{——译者注}$$

其变换 a 和 b 的数积相等.

2.3.2 函数空间的直和　考虑所有连续的、平方可积的、以 $2l$ 为周期的奇周期函数的集合 $\{f_0(x)\}$，亦即满足下列关系的函数的集合：

$$f_0(x+2l)=f_0(x),$$
$$f_0(-x)=-f_0(x). \tag{2.43}$$

在此又一次可以证明这个集合是一个矢量空间[7]，把它记作 L_0. L_0 的任一函数 $\phi(x)$ 可展成熟知的傅里叶正弦级数：

$$\phi(x)=\sum_{n=1}^{\infty}\alpha(n)(1/\sqrt{l})\sin(n\pi x/l) \tag{2.44}$$

函数 $(1/\sqrt{l})\sin(n\pi x/l)(1\leqslant n\leqslant\infty)$ 的无穷集合可以选作此空间的正交归一基，因为

$$\frac{1}{l}\int_{-l}^{l}\sin(n\pi x/l)\sin(m\pi x/l)dx=\delta_{mn}. \tag{2.45}$$

现在我们可以取两个函数空间 L_e 和 L_0 的直和了，因为除了恒等于零的函数外，它们没有别的公共元素. 于是我们得到一个所有以 $2l$ 为周期的周期函数的空间. 这个空间中的函数的傅里叶展开是

$$f(x)=\sum_{n=0}^{\infty}a(n)(1/\sqrt{l})\cos(n\pi x/l)$$
$$+\sum_{n=1}^{\infty}\alpha(n)(1/\sqrt{l})\sin(n\pi x/l) \tag{2.46}$$

在(2.46)中采用的这个空间的基矢显然是正交归一化的，因为除了(2.40)和(2.45)，它们还满足

$$\frac{1}{l}\int_{-l}^{l}\cos(n\pi x/l)\sin(m\pi x/l)dx=0 \tag{2.47}$$

---

7) 对所有 x 值恒等于零的函数，既是奇函数又是偶函数. 故它是 $\{f_e(x)\}$ 和 $\{f_0(x)\}$ 这两个空间的公共"零"元.

上式对所有的 n 和 m 都成立.

空间 L_c、L_0 和它们的直和都是可数无限维的. L_0 的对偶空间是所有函数 $(\alpha, \beta, \cdots)$ 的集合，其中每一元素是 L_0 中某一元素的傅里叶变换.

很容易把本节中的概念推广到多变量函数.

2.4 算符

在本节中，我们以 $\phi_n(x)$ 表示函数的希尔伯特空间中的正交归一基矢[8]. 空间可以是有限维的，也可以是无限维的.

若算符 T 作用于任意函数 $f \in L$ 所得到的函数仍属于 L，则称算符 T 是定义在空间 L 上的. 因此

$$Tf(x) = g(x), \quad \text{其中 } g \in L. \tag{2.48}$$

要知道一个算符对 L 中任一函数的作用，只须知道它对 L 的基矢的作用就足够了*. 这样当算符 T 作用于一基矢 $\phi_n(x)$ 时，所得到的是 L 中的某个函数，不妨称之为 $\phi_n'(x)$，可以把它展成原来基矢的线性组合:

$$T\phi_n(x) = \phi_n'(x) = \sum_m \phi_m(x) T_{mn},$$

$$n, m = 1, 2, \cdots \tag{2.49}$$

这代表一个线性方程组，n 的每个值对应其中一个线性方程. 写成展开的形式，这变作

$$(\phi_1', \phi_2', \cdots, \phi_n', \cdots) = T(\phi_1, \phi_2, \cdots, \phi_n, \cdots)$$

$$= (\phi_1, \phi_2, \cdots, \phi_n, \cdots) \begin{bmatrix} T_{11} & T_{12} \cdots T_{1n} \cdots \\ T_{21} & T_{22} \cdots T_{2n} \cdots \\ \vdots & \\ T_{n1} & T_{n2} \cdots T_{nn} \cdots \\ \vdots & \end{bmatrix}. \tag{2.50}$$

---

8) 此处 x 代表 L 中函数所依赖的变量的集合.

* 这里应指线性算符，对非线性算符此结论不成立. ——译者注.

矩阵 $[T_{ij}]$ 是算符在基 $\{\phi_n\}$ 下的表示，与(2.21)类比，可以看出 T 的矩阵元由下式给出：

$$T_{mn} = (\phi_m, \phi_n') = (\phi_m, T\phi_n)$$
$$= \mathscr{S}\phi_m^*(x)T\phi_n(x), \qquad (2.51)$$

式中的 $\mathscr{S}$ 代表对 ϕ 所依赖的分立变量求和，对连续变量积分(见脚注 8).

若引入以下行矢量记号

$$\phi \equiv (\phi_1, \phi_2, \cdots, \phi_n, \cdots),$$
$$\phi' \equiv (\phi_1', \phi_2', \cdots, \phi_n', \cdots), \qquad (2.52)$$

则用矩阵符号可把(2.49)简写作

$$\phi' = \phi T. \qquad (2.53)$$

2.4.1 几个特殊算符　在本小节我们将考虑几个特殊算符. 称算符 T 为一线性算符，意义是：对 L 中任意一对函数 f 和 g，都有

$$T(cf + dg) = cTf + dTg, \qquad (2.54)$$

其中 c 和 d 是定义 L 的域中的任意数. 另一方面，若

$$T(cf + dg) = c^*Tf + d^*Tg, \ \forall f, g \in L. \qquad (2.55)$$

则称 T 为反线性算符. 这种算符的一个明显的例子是取复数共轭. 若以 K 代表取复数共轭，则

$$Kf = f^*, \ K(cf) = c^*f^* = c^*Kf. \qquad (2.56)$$

若算符 A、B 满足关系

$$(f, Ag) = (Bf, g), \ \forall f, g \in L \qquad (2.57)$$

则称 A、B 互为厄米共轭. 这记作

$$A = B^+, \ A^+ = B. \qquad (2.58)$$

令

$$f = \sum_n a_n\phi_n, \ g = \sum_n b_n\phi_n. \qquad (2.59)$$

利用 ϕ_n 的正交性，(2.57)可写作

$$\sum_{nm} a_n{}^* b_m A_{nm} = \sum_{nm} a_n{}^* b_m B_{nm}{}^*. \tag{2.60}$$

由于上式对 L 中任意 f, g 成立，即对任意的 a_n, b_n 成立，从而得到

$$A_{nm} = B_{mn}{}^*. \tag{2.61}$$

当空间 L 是实空间时，(2.58) 和 (2.61) 化为

$$A = \tilde{B},\ \tilde{A} = B,\ A_{nm} = B_{mn}, \tag{2.62}$$

称 A、B 互为转置矩阵.

若算符 T 是其自身的厄米共轭(伴随)算符，则称之为厄米的或自伴的. 由 (2.57) 我们看到，T 是厄米的，当且仅当

$$(f, Tg) = (Tf, g),\ \forall f, g \in L. \tag{2.63}$$

借助于 (2.59)，上式化作

$$T_{nm} = T_{mn}{}^*. \tag{2.64}$$

这正是厄米矩阵(与自身的厄米共轭相等的矩阵)的定义，也可以写作

$$T = T^\dagger = (\tilde{T})^* = \widetilde{(T^*)}. \tag{2.65}$$

于是，在线性空间中，厄米算符由厄米矩阵表示.

称 T 是一幺正算符，其意义是:

$$TT^\dagger = T^\dagger T = E \tag{2.66}$$

式中 E 是恒等算符. 容易看出，若 T 幺正，则

$$(Tf, Tg) = (f, g),\ \forall f, g \in L, \tag{2.67}$$

若空间 L 是实空间，则 (2.66) 化作

$$T\tilde{T} = \tilde{T}T = E. \tag{2.68}$$

此时，T 叫作正交算符.

2.4.2 本征值问题　我们已经讨论过算符对基函数的作用:

$$T\phi_n = \sum_m \phi_m T_{mn}. \tag{2.49}$$

基函数组 $\{\phi_n\}$ 的选择不是唯一的. 正因为如此，我们愿意选

择 L 中一组正交归一的基函数组 $\{\psi_n\}$，使等式(2.49)尽可能简化．很明显，最简单的非平凡情况是右侧只有第 n 项不为零，此时

$$T\psi_n = T_{nn}\psi_n \equiv t_n\psi_n, \tag{2.69}$$

数 t_n 由上式定义． 满足(2.69)的非零矢量称作 T 的对应于本征值 t_n 的本征矢或本征函数．求作用在希尔伯特空间上的某个算符的本征值和本征函数的问题，通常称之为本征值问题，而(2.69)往往称作本征值方程．

诸本征值不必各不相等，也就是说，两个或更多的本征矢可对应同一本征值；此时，称这种本征矢是(简并的)．本征值的简并度定义为属于该本征值的独立的本征矢的个数．

应该提出这样的问题：是否每个算符都有本征值和本征矢？若矢量空间 L 是定义在实数域上的，则作用在 L 上的每个算符未必都有本征值和本征矢．例如，考虑位置矢量的实二维空间中旋转 90° 的操作．这个算符就没有本征矢，因为在此空间中没有一个非零矢量旋转 90° 后变为自己的实数倍．

然而，若 L 是一复数域上的线性空间，则每个算符都有本征矢． 如果每个本征值出现几次我们就算它是几个本征值，则本征值的个数正好等于空间 L 的维数．

一个算符的本征值的集合称作它的谱．

2.4.3 对角化 由(2.69)我们看到，若不用原来的函数组 $\{\phi_n\}$ 而用函数组 $\{\psi_n\}$ 当作空间 L 的基，则表示算符 T 的矩阵是对角的：

$$T_d = \begin{bmatrix} t_1 & & & \\ & t_2 & & 0 \\ & & \ddots & \\ 0 & & & t_n \\ & & & & \ddots \end{bmatrix}. \tag{2.70}$$

本征值 t_n 是下列 n 次方程的解

$$\det(T - tE) = 0. \tag{2.71}$$

如我们说过的那样，N 可以是无限大，在大多数物理问题中实际情况正是如此. 于是我们就面临一个解无穷阶行列式的问题. 然而，通常我们只对算符谱中几个最低本征值感兴趣，只要适当地选择子空间，就可以近似地把行列式化简成一个新的有限阶（N 阶）行列式.

只要用此方法确定了本征值，本征函数就不难求出. 为此我们把对应于 t_n 的本征函数表示为原来基矢的线性组合：

$$\psi_n = \sum_{m=1}^{N} \phi_m U_{mn}. \tag{2.72}$$

若函数组 $\{\psi_n\}$ 和 $\{\phi_n\}$ 都是正交归一的，则 U 是幺正矩阵. 让我们用行矢量符号表示 ψ_n，成为 $\psi_n = (U_{1n}, U_{2n}, \cdots, U_{Nn})$. 于是本征值方程(2.69) 变作

$$T\psi_n \equiv (U_{1n}, U_{2n}, \cdots, U_{Nn}) \begin{bmatrix} T_{11} & T_{21} & \cdots & T_{N1} \\ T_{12} & T_{22} & \cdots & T_{N2} \\ \vdots & & & \\ T_{1N} & T_{2N} & \cdots & T_{NN} \end{bmatrix}$$

$$= t_n(U_{1n}, U_{2n}, \cdots, U_{Nn}). \tag{2.73a}$$

最后一步用到了 (2.69). 注意，(2.73a) 中的变换矩阵是 (2.49) 中矩阵的转置. 这是因为在 (2.49) 中，T 作用于诸基矢 ϕ_n（被动观点），而在 (2.73a) 中，它作用在空间的某个矢量上，而基矢保持不变(主动观点).

写下 (2.73a) 的第 m 列，我们得到

$$\sum_{k=1}^{N} U_{kn} T_{mk} = t_n U_{mn} \tag{2.73b}$$

式中 $1 \leqslant n \leqslant N$. 这是关于 N 个未知数 U_{mn}($1 \leqslant m \leqslant N$，而 n 固定）的 N 个线性方程. 然而由于 (2.71) 这些方程不全

独立. 若本征值 t_n 是 k 重简并的，可以证明，矩阵 $T-t_nE$ 的秩为 $N-k$，从而(2.73)中只有 $N-k$ 个方程是独立的. 这意味着我们最多可确定 $N-k$ 个分量 U_{mn} (n 固定). 于是一般的方法就是固定任意 k 个(不妨说头 k 个)分量，再由它们求出其余 $N-k$ 个分量[9]. 由于简并本征函数的任意线性组合仍是具有同一本征值的本征函数这一事实，这里仍然有相当大的任意性. 我们可以方便地在全空间的这一 k 维子空间中选取任意 k 个正交归一的函数.

用这种方法求得N个正交归一本征函数后，我们可以证明在基 $\{\phi_n\}$ 下，T 的表示是对角矩阵. 我们用矩阵记号把方程(2.49)和(2.72)写作

$$T\Phi = \Phi[T], \tag{2.74a}$$

$$\Psi = \Phi U, \tag{2.74b}$$

式中 Φ 和 Ψ 是行矢量

$$\Phi = (\phi_1, \phi_2, \cdots, \phi_N),$$

$$\Psi = (\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_N),$$

而 T 与 $[T]$ 分别表示算符和相应的矩阵. 由(2.72)可以清楚看到，矩阵 U 的第 n 列，恰好包含本征函数 ψ_n 的各分量:

$$U = \begin{bmatrix} U_{11} & U_{12}\cdots U_{1n}\cdots & U_{1N} \\ U_{21} & U_{22}\cdots U_{2n}\cdots & U_{2N} \\ \vdots & & \\ U_{N1} & U_{N2}\cdots U_{Nn}\cdots & U_{NN} \end{bmatrix}. \tag{2.75}$$

以 U 右乘(2.74)，我们得到

$$T\Phi U = \Phi U U^{-1}[T]U,$$

亦即

$$T\Psi = \Psi U^{-1}[T]U. \tag{2.76}$$

因而，矩阵 $U^{-1}[T]U$ 是算符 T 在基 $\{\psi_n\}$ 下的表示. 现在很

---

9) Kreyszig (1969), § 7.6.

容易就能证明：按(2.69)所示的U的结构，我们有

$$U^{-1}[T]U = T_d.$$

看出这一点的方法是：取上式左侧的 l 行 n 列元素

$$\sum_{k,m} (U^{-1})_{lm} T_{mk} U_{kn} = \sum_{m} (U^{-1})_{lm} U_{mn} t_n$$

$$= \delta_{ln} t_n,$$

这里用到了(2.73)，而这正是 T_d 的 l 行 n 列元素．　于是方程(2.76)最后可以写作

$$T\psi = \psi T_d. \tag{2.77}$$

此即所要求的结论．这一过程称作算符的对角化[10]．

2.4.4　算符的谱理论　　我们将限于讨论有限维希尔伯特空间中的算符 T．此外我们还认为 T 是幺正算符或厄米算符[11]．

令 L_n 是算符 T 的 n 维希尔伯特空间．我们假定 L_n 是定义在复数域上的，故 T 恰有 n 个本征值．令 $t_1, t_2, \cdots, t_m$ 是 T 的不同的本征值，故有 $m \leqslant n$．　若本征值 t_i 是 k_i 度简并的，则 L_n 中有 k_i 个独立的本征矢属于此本征值 t_i．　这些本征矢构成 L_n 的 k_i 维子空间 M_i 的基．　M_i 称为 T 的对应于本征值 t_i 的本征空间．　M_i 中的任一矢量是 T 的具有本征值 t_i 的本征矢．

这样我们就有分别对应于本征值 $t_1, t_2, \cdots, t_m$ 的本征空间 $M_1, M_2, \cdots, M_m$．若 T 是厄米算符或幺正算符，则这些空间是两两正交的[12]；所谓二空间是正交的，就是其中一个

---

10) 也可参阅 Joshi (1975), pp. 94—96.

11) 本小节的讨论实际上对更普遍的一类算符即所谓正则算符都成立．称算符 T 是正则的，是说它与自身的厄米共轭对易：$TT^\dagger = T^\dagger T$．厄米算符与幺正算符显然都是正则算符．

12) 在本小节，我们只叙述谱理论的重要结果而不予证明．证明可参阅 Simmons (1963).

的任一矢量垂直于另一个的任一矢量. 在我们这种情况，这一事实记作 $M_i \perp M_j (i \neq j)$.

任一矢量 $u \in L_n$ 于是可以唯一地表示为

$$u = u_1 + u_2 + \cdots + u_m, \tag{2.78}$$

其中 u_i 属于 M_i，因而诸 u_i 是两两正交的. T 对 u 的作用给出

$$\begin{aligned} Tu &= Tu_1 + Tu_2 + \cdots + Tu_m \\ &= t_1u_1 + t_2u_2 + \cdots + t_mu_m. \end{aligned} \tag{2.79}$$

上式唯一地确定了 T 对希尔伯特空间中任意矢量的作用，为把上述结果表示为更方便的形式，我们定义 m 个投影到本征空间 M_i 上的投影算符 P_i，使得 P_i 对 u 作用的结果给出 u 到 M_i 上的投影：

$$P_iu = u_i. \tag{2.80}$$

于是方程(2.79) 变为

$$Tu = t_1P_1u + t_2P_2u + \cdots + t_mP_mu, \quad \forall u \in L_n,$$

于是我们可以写下

$$T = t_1P_1 + t_2P_2 + \cdots + t_mP_m. \tag{2.81}$$

这个表达式通常称之为 T 的谱分解. 对每一个作用于有限维希尔伯特空间的厄米或幺正算符，其谱分解存在且唯一.

本节所发展的这些概念与物理学中的本征值问题密切相关，且对它们有很大用处，因为在量子力学中我们要处理的正是厄米算符的本征值和本征函数.

2.5 矩阵的直和与直积

本节我们将稍稍离开一点主题，讨论两类重要的矩阵运算，初等的矩阵代数书通常是不讨论它们的. 这就是矩阵的直和与直积(也叫外积或 Kronecker 积)

2.5.1 矩阵的直和　m 阶方阵 $A = [A_{ij}]$ 与 n 阶方阵

$B \equiv [B_{ij}]$ 的直和为由下式定义的 $m+n$ 阶方阵 C：

$$C = A \oplus B = \begin{bmatrix} A & 0 \\ 0 & B \end{bmatrix} .$$

$$= \left[\begin{array}{ccc|c} A_{11} & \cdots & A_{1m} & \\ \vdots & & \vdots & \mathbf{0}_1 \\ A_{m1} & \cdots & A_{mm} & \\ \hline & & & B_{11} \cdots B_{1n} \\ \mathbf{0}_2 & & & \vdots \quad \vdots \\ & & & B_{n1} \cdots B_{nn} \end{array}\right], \quad (2.82)$$

式中 $\mathbf{0}_1$ 和 $\mathbf{0}_2$ 分别是 m 行 n 列与 n 行 m 列零矩阵. 符号⊕代表直和. 这一概念很容易推广到多个矩阵. 例如矩阵

$$A = a, \quad B = \begin{bmatrix} b & c \\ d & e \end{bmatrix} \quad 和 \quad C = \begin{bmatrix} f & g & h \\ i & j & k \\ l & m & n \end{bmatrix}$$

的直和是下面的六阶方阵

$$D = A \oplus B \oplus C = \left[\begin{array}{c|cc|ccc} a & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & b & c & 0 & 0 & 0 \\ 0 & d & e & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & f & g & h \\ 0 & 0 & 0 & i & j & k \\ 0 & 0 & 0 & l & m & n \end{array}\right]. \quad (2.83)$$

这类矩阵，在沿主对角线的方块中有非零元素而在其余地方的元素为零，称为分块对角矩阵. 它有如下重要性质：

$$\det D = (\det A)(\det B)(\det C), \quad (2.84a)$$

$$\text{trace } D = \text{trace } A + \text{trace } B + \text{trace } C \quad (2.84b)$$

这些均可由 (2.83) 看出. 此外，若 A_1 和 A_2 都是 n 阶方阵而 B_1 和 B_2 都是 m 阶方阵，则有

$$(A_1 \oplus B_1)(A_2 \oplus B_2) = (A_1 A_2) \oplus (B_1 B_2), \quad (2.84c)$$

2.5.2 矩阵的直积　　L 行 M 列的矩阵 $A \equiv [A_{lm}]$ 与 P 行 Q 列的矩阵 $B \equiv [B_{pq}]$ 的直积是一个 I 行 J 列的矩阵 $C(I = LP,\ J = MQ)$. C 可以写作

$$C = A \otimes B = \begin{bmatrix} A_{11}B, & A_{12}B \cdots A_{1M}B \\ A_{21}B, & A_{22}B \cdots A_{2M}B \\ \vdots & \\ A_{L1}B, & A_{L2}B \cdots A_{LM}B \end{bmatrix}, \tag{2.85}$$

式中"矩阵元" $A_{lm}B$ 是 P 行 Q 列的矩阵

$$A_{lm}B = \begin{bmatrix} A_{lm}B_{11} & A_{lm}B_{12} \cdots A_{lm}B_{1Q} \\ A_{lm}B_{21} & A_{lm}B_{22} \cdots A_{lm}B_{2Q} \\ \vdots & \\ A_{lm}B_{P1} & A_{lm}B_{P2} \cdots A_{lm}B_{PQ} \end{bmatrix}. \tag{2.86}$$

为了由 A 和 B 的矩阵元表出 C 的矩阵元，我们采用记号 $C \equiv [C_{lp, mq}]$，其中双指标 (lp) 标记 C 的行，而双指标 (mq) 标记 C 的列，这样就有

$$C_{lp, mq} = A_{lm}B_{pq}. \tag{2.87}$$

我们可以用新的指标 i 和 j $(1 \leqslant i \leqslant I,\ 1 \leqslant j \leqslant J)$ 把 C 的行和列重新加以编号：

$$C \equiv [C_{ij}] = [C_{lp, mq}]. \tag{2.88}$$

这一较为复杂的记法可通过一个例子弄明白. 矩阵

$$A = \begin{matrix} \\ (1) \\ (2) \end{matrix} \begin{matrix} \begin{matrix} (1) & (2) & (3) \end{matrix} \\ \begin{bmatrix} a & b & c \\ d & e & f \end{bmatrix} \end{matrix},$$

$$B = \begin{matrix} \\ (1) \\ (2) \\ (3) \end{matrix} \begin{matrix} \begin{matrix} (1) & (2) \end{matrix} \\ \begin{bmatrix} h & r \\ k & s \\ l & t \end{bmatrix} \end{matrix}$$

的直积是 6 阶矩阵

$$C = A \otimes B = \begin{array}{c} \\ (11) \\ (12) \\ (13) \\ (21) \\ (22) \\ (23) \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{cccccc} (11) & (12) & (21) & (22) & (31) & (32) \end{array} \\ \begin{bmatrix} ah & ar & bh & br & ch & cr \\ ak & as & bk & bs & ck & cs \\ al & at & bl & bt & cl & ct \\ dh & dr & eh & er & fh & fr \\ dk & ds & ek & es & fk & fs \\ dl & dt & el & et & fl & ft \end{bmatrix} \end{array}. \tag{2.89}$$

注意矩阵 C 的行和列标记的方式不同. 如 C 的第三行的指标是 (13) 而第三列的指标是 (21). C 的元素为, 例如,

$$C_{21,31} = fh = A_{23}B_{11}.$$

这与 (2.87) 一致. 现在我们重新给 C 的行与列编号, 分别使行和列的双指标与一个数字等同, 于是得到矩阵 $[C_{ij}] \equiv [C_{lp,mq}]$, 其中 $(lp) \to i$, $(mq) \to j$, 而 $1 \leqslant i, j \leqslant 6$. 这样在上面的例子中就有 $C_{21,31} \equiv C_{45}$.

在一般情况下, 双指标与单指标可以这样等同起来: 令 $i = (l-1)P + p$, $j = (m-1)Q + q$, 如此就有

$$C_{lp,mq} \equiv C_{ij} = C_{(l-1)P+p,(m-1)Q+q}.$$

直积的概念也可以推广到多个矩阵的情况. 对取直积的诸矩阵的阶没有什么限制.

若矩阵 A_1, A_2, B_1 和 B_2 的阶使通常的矩阵乘积 A_1A_2 和 B_1B_2 有定义, 则直积有下列重要性质:

$$(A_1 \otimes B_1)(A_2 \otimes B_2) = (A_1A_2) \otimes (B_1B_2) \tag{2.90a}$$

此外, 若 F 是一些矩阵 $A, B, C, \cdots$ 的直积, 即 $F = A \otimes B \otimes C \otimes \cdots$, 则

$$\text{trace } F = (\text{trace } A)(\text{trace } B)(\text{trace } C)\cdots. \tag{2.90b}$$

求矩阵直积的运算是结合的, 于是

$$A \otimes (B \otimes C) = (A \otimes B) \otimes C. \tag{2.91}$$

求直积对矩阵的加法运算满足分配律:

$$A\otimes(C+D)=A\otimes C+A\otimes D. \tag{2.92}$$

由 (2.90a) 还可以得出

$$\begin{aligned}(AB)\otimes(AB)\otimes(AB)&=(AB)\otimes((A\otimes A)(B\otimes B))\\&=(A\otimes A\otimes A)(B\otimes B\otimes B).\end{aligned} \tag{2.93}$$

把上式推广,我们得到

$$(AB)^{[k]}=(A)^{[k]}(B)^{[k]}. \tag{2.94}$$

其中

$$A^{[k]}=A\otimes A\otimes\cdots\otimes A \quad (k\text{次}). \tag{2.95}$$

最后,若方阵 A 和 B 分别具有本征值 λ_i 和 μ_j 和相应的本征矢 x_i 和 y_j, 则 $\lambda_i\mu_j$ 是 $A\otimes B$ 的本征值,相应的本征矢为 $x_i\otimes y_j$. 也就是说,若 $Ax_i=\lambda_i x_i$, $By_j=\mu_j y_j$, 则

$$(A\otimes B)(x_i\otimes y_j)=\lambda_i\mu_j(x_i\otimes y_j). \tag{2.96}$$

其证明可直接由 (2.90a) 得出.

我们将会看到这些概念在下一章非常有用.

习　　题

(2.1)　试证下面各集合是矢量空间,并指出你在每个空间将如何选择基. 各空间的维数如何?它们分别是定义在哪个域上的?

(i) 经典力学中自由粒子的所有速度矢量的集合.

(ii) 经典或量子力学中自由粒子的所有可能的波矢量的集合 (注意此即通常所说的 k 空间).

(iii) 一个 n 阶齐次线性常微分方程的所有连续而平方可积的解的集合.

(iv) 依赖于一组变数的所有连续而平方可积的函数的集合.

(v) 所有 n 阶实方阵的集合.

(vi) 所有 n 阶复方阵的集合.

(2.2)　试证等式 (2.24).

(2.3)　试证等式 (2.26). [提示: 利用 (2.24)]

(2.4) 指出下面说法对还是错并说明理由：

(i) 若一集合中的矢量是两两正交的，则它一定是一个正交组.

(ii) 若一集合中的矢量是两两线性无关的，则它一定是一个线性无关的矢量组.

(2.5) 考虑§2.2中定义的投影算符 P. 试证 $P_iP_j = 0$，当 $i \neq i$. (这一事实被称为投影算符是两两正交的)

(2.6) 试证厄米算符的本征值是实数，而幺正算符本征值的模为1.

(2.7) 试证函数 $P_0(x) = 1$，$P_1(x) = x$ 在区间 $-1 \leqslant x \leqslant 1$ 上正交. 如 $P_2(x) = 1 + a'x + b'x^2$ 在该区间上同 $P_0(x)$、$P_1(x)$ 都正交，试求出数 a' 和 b'. 用这种方法构成多项式 $P_n(x) = 1 + ax + bx^2 + \cdots + gx^n$，使 $P_n(x)$ 在区间 $[-1, 1]$ 上与 $P_m(x)(0 \leqslant m \leqslant n-1)$ 正交. [注意撇开一个常数因子不计，此即 Legendre 多项式]

(2.8) 求下列矩阵的本征值与本征矢：

(i) $$\begin{bmatrix} 1/2 & 0 & -3\sqrt{3}/2 \\ 0 & 1 & 0 \\ -3\sqrt{3}/2 & 0 & -5/2 \end{bmatrix},$$

(ii) $$\begin{bmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{bmatrix}.$$

(2.9) 求下列矩阵的直和与直积：

(i) $$\begin{bmatrix} 2 & 5 & 9 \\ 1 & 4 & 7 \\ 3 & 3 & 3 \end{bmatrix} \text{ 与 } \begin{bmatrix} 6 & 4 \\ 2 & 7 \end{bmatrix}.$$

(ii) $$\begin{bmatrix} 10 & 3 & -5 \\ -9 & 2 & 5 \\ 0 & 5 & -1 \end{bmatrix} \text{ 与 } \begin{bmatrix} 3 & 9 & 0 \\ 5 & -7 & 8 \\ 4 & 2 & -2 \end{bmatrix}.$$

(2.10) 求下面两个矩阵的直积：

$$\begin{bmatrix} -2 & 3 & 4 \\ 8 & 7 & -6 \end{bmatrix} \text{ 与 } \begin{bmatrix} 9 \\ 6 \\ 3 \end{bmatrix}.$$

(2.11) 就习题(2.9)和(2.10)，验证等式(2.84a)，(2.84b)和

(2.90b).

(2.12) 设 p 是一素数,考虑 p 个整数 $(0, 1, 2, \cdots, p-1)$ 的集合. 试证此集合连同加法 mod (p) 和乘法 mod (p) 这两种二元运算构成一个域. (这是一个有限域叫伽罗瓦域)

(2.13) 若 $T(A)$ 是算符 T 在矢量空间 L_a 中的矩阵表示而 $T(B)$ 是 T 在矢量空间 L_b 中的矩阵表示,试证 T 在矢量空间间 $L_a \otimes L_b$ 中的矩阵表示是 $T(A) \otimes T(B)$.

参 考 文 献

Albert (1956), 第三章; Courant 与 Hilbert (1966), 第一章; Halmos (1958); Helmberg (1969); Jackson (1962); Joshi (1975); Margenau 与 Murphy (1960), 第 10 章; Meijer 与 Bauer (1962), 第一章; Meschkowski (1968); von Neumann (1955); Newing 与 Cunningham (1967); Schmeidler (1965); Shilov (1965); Simmons (1963), 第十章和第十一章; Trigg (1964); Var der Waerden.

第三章　有限群的表示理论

在第一章，我们从元素与集合的抽象观点，讨论了群的某些基本概念．在第二章，我们讲述了作用于希尔伯特空间的算符，并研究了它们与量子物理有关的性质．在物理学中我们感兴趣的是变换群．它们作用于与物理体系相应的希尔伯特空间，这种希尔伯特空间的每一矢量标志体系的一个“态”．在 §2.2，我们引入了表示希尔伯特空间中算符的矩阵的概念，因而很自然，下一步就是综合这两个概念以得出表示群的所有元素的矩阵．对这类矩阵的研究属于群表示论．在本章，我们将只考虑有限群，虽然大部分结果对无限群情况，或者同样成立，或者很容易修正．连续群及其表示将在下一章讲．

3.1　引言

3.1.1　定义　　设 $G=\{E, A, B, C, \cdots\}$ 为 g 阶群，单位元为 E，而 $T=\{T(E), T(A), T(B), \cdots\}$ 为一组阶数相同的非奇异方阵，具有如下性质：

$$T(A)T(B)=T(AB). \tag{3.1a}$$

这就是说，若在群 G 中 $AB=C$，则有

$$T(A)T(B)=T(C). \tag{3.1b}$$

在这种情况下，称矩阵组 T 是群 G 的一个表示，T 中矩阵的阶称为表示的维数．

令 L_n 是 G 的算符所作用的 n 维矢量空间，而 $\{\phi_i\}$ 是 L_n 中的正交归一基．于是，群 G 的一个元素 $A\in G$ 对基矢的作用可以由下式给出[见 (2.19) 和 (2.20)]：

$$A\phi_i = \sum_{j=1}^{n} \phi_j T_{ji}(A). \tag{3.2}$$

这里的 $T(A)$ 是用基矢 $\{\phi_i\}$ 表示元素 A 的矩阵. 仿照 (2.21), 矩阵 $T(A)$ 的元可由下式给出:

$$T_{ji}(A) = (\phi_j, A\phi_i). \tag{3.3}$$

用同一方法我们可以得到对应于 G 的所有元素的 (按同一基 $\{\phi_i\}$ 表示的) 矩阵. 于是很明显, 这些矩阵生成群 G 的一个表示, 因为一方面,

$$AB\phi_i = A\sum_{j=1}^{n} \phi_j T_{ji}(B) = \sum_{k,j=1}^{n} \phi_k T_{kj}(A)T_{ji}(B),$$

而另一方面,

$$AB\phi_i = \sum_{k} \phi_k T_{ki}(AB).$$

由于上面这两个运算必然给出同一结果, 我们得到

$$\sum_{j=1}^{n} T_{kj}(A)T_{ji}(B) = T_{ki}(AB), \quad \forall 1 \leqslant i, k \leqslant n.$$

亦可写作

$$T(A)T(B) = T(AB).$$

而上式正是 (3.1a).

有人可能想立即得出结论, 集合 T 在矩阵乘法下是一个群. 然而在此必须小心, 因为集合 T 的各矩阵未必全不相同. 若 T 的每个不同的矩阵只取一次, 则所得到的集合肯定在矩阵乘法下是一个群. 今后每逢提到群 T, 实际上将都是指 T 的不同矩阵的集合.

若矩阵 T 的所有矩阵都不相同, 则很明显存在着 G 的元素与 T 的矩阵间的一一对应. 在这种情况下, 群 G 与群 T 互相同构, 而由 T 的矩阵生成的表示称为群 G 的忠实表示. 另

一方面，若T的矩阵并非全不相同，则只存在由群G到群T的一个同态，这种表示称为群G的非忠实表示。

使群的每个元素与数1对应[1]，就得到群的最简单的表示．这样，在群C_{4v}的例子中(见§1.1.2)，将有下列对应：

元素：	E	C_4	C_4^2	C_4^3	m_x	m_y	σ_u	σ_v
表示：	1	1	1	1	1	1	1	1

一般地，集合$(1, 1, \cdots, 1)$确实构成任一群的表示．例如，在上述情况下两个元素的乘积$C_4 m_x = \sigma_u$，对应于该表示中的$1 \times 1 = 1$．这种表示称为单位表示．

单位表示显然是任一群的非忠实表示*．习题1.1(v)中八个矩阵的集合是C_{4v}群的一个忠实表示．因为，如习题(1.6)所表示的那样，它同构于C_{4v}群．每个群至少有一个忠实表示，其证明留作习题(3.14)．

3.1.2 *群表示的某些性质* 我们注意到群G的单位元E具有这种性质：对所有元素$A \in G$，$EA = AE = A$．用表示的矩阵来表达，这意味着

$$T(E)T(A) = T(A)T(E) = T(A). \qquad (3.4)$$

我们看到，只有$T(E) = E$（单位矩阵），才能满足这个矩阵方程[2]．因而在任一表示中，群的单位元必由一适当阶数的单位矩阵表示．

把(3.1a)中的B取作A^{-1}，我们将看到

$$T(A)T(A^{-1}) = T(AA^{-1}) = T(E) = E,$$

或者

$$T(A^{-1}) = [T(A)]^{-1}. \qquad (3.5)$$

---

1) 常数是矩阵的特例——一阶方阵．

* —阶群除外——译者注

2) 我们约定，以后将以同一符号E代表恒等算符和单位矩阵．

这就是说，表示某元素之逆的矩阵，等于表示该元素的矩阵之逆.

假定有群G的两个表示

$$\begin{aligned} T_1 &= \{T_1(E), T_1(A)_1\cdots\}, \\ T_2 &= \{T_2(E), T_2(A), \cdots\}. \end{aligned} \tag{3.6}$$

若存在一非奇异矩阵S使

$T_1(A) = S^{-1}T_2(A)S$，$T_1(B) = S^{-1}T_2(B)S$，等等，对群G的所有元素都成立，则称T_1和T_2是G的等价表示．这就是说，第一组的矩阵可由第二组的矩阵通过矢量空间中坐标矢量的相似变换得到，这两个表示都是定义在该矢量空间上的．我们把这一事实简记作

$$T_1 = S^{-1}T_2S. \tag{3.7}$$

群的两个互不等价的表示称为不等价表示或不同的表示．

3.2 不变子空间和可约表示

显然，用以生成群G的一个表示的矢量空间L_n具有下述性质：对G的每个元素A和L_n的每个矢量ϕ，$A\phi$仍属于L_n．我们称矢量空间L_n在G的变换下是封闭的，或者简单地说L_n在G下封闭．其意思是指，G的任一元素对L_n中任一矢量的作用，都不使之越出L_n.

若矢量空间L_m的每一矢量也都含在另一矢量空间L_n中，则称L_m为L_n的子空间．当L_m的矢量不能穷尽L_n时，称L_m为L_n的真子空间．因此，L_n是其自身的子空间，但当然不是真子空间.

在G下封闭的矢量空间，可能有一真子空间L_m，L_m也是在G下封闭的．这时称L_m是L_n的在G下的不变子空间，称空间L_n在G下可约.

3.2.1 表示的可约性* 如前，设 $\{T(E), T(A), T(B), \cdots\}$ 是 G 在 L_n 中的一个表示. 现在我们可以断言，若 L_n 有在 G 下的不变子空间 $L_m(m<n)$，则在适当的基下表示的矩阵有如下形式：

$$T(A)=\left[\begin{array}{c|c} D^{(1)}(A) & \mathbf{0} \\ \hline X(A) & D^{(2)}(A) \end{array}\right], \tag{3.8}$$

其中 $D^{(1)}(A)$ 和 $D^{(2)}(A)$ 分别是 m 阶和 $n-m$ 阶方阵，$X(A)$ 是 $n-m$ 行 m 列矩阵，而 $\mathbf{0}$ 是 m 行 $n-m$ 列的零矩阵. 为证明这一点，我们采用矢量的行矢量记法：

$$\phi_i=(0\ \ 0\ \ 0\cdots 1_i\ 0\cdots 0). \tag{3.9}$$

其意思是第 i 列元素为 1 而其余元素全为零. 这样选定 n 个基矢的编号： 使头 m 个基矢在 L_m 中，将是方便的. 于是 $A\in G$ 对基矢 $\phi_\mu(1\leqslant\mu\leqslant m)$ 的作用由下式给出：

$$A\phi_\mu=(0\ \ 0\cdots 1_\mu\ 0\cdots 0)$$

$$\cdot\left[\begin{array}{ccc|ccc} T_{11} & \cdots & T_{1m} & T_{1\,m+1} & \cdots & T_{1n} \\ \vdots & & & \vdots & & \\ T_{m1} & \cdots & T_{mm} & T_{m\,m+1} & \cdots & T_{mn} \\ \hline T_{m+1\,1} & \cdots & & & & \\ \vdots & & & & & \\ T_{n1} & \cdots & T_{nm} & T_{n\,m+1} & \cdots & T_{nn} \end{array}\right]$$

$$=(T_{\mu 1}\ T_{\mu 2}\cdots T_{\mu m}\ T_{\mu\,m+1}\cdots T_{\mu n}). \tag{3.10}$$

式中我们已把 $T_{ij}(A)$ 简记作 T_{ij}. 因为 L_m 在 G 下不变，变

---

* 本节主要采用了矢量的行矢量记法. 与此相应的线性算符 A 的矩阵表示 $T(A)$ 应由下式确定：

$$A\phi_i=\sum_{j=1}^{n}\phi_j T_{ji}(A).$$

而这与书中的式(3.2)不同. 式(3.2)相应于矢量的列矢量记法. ——译者注

换后的矢量 $A\phi_\mu$ 仍属于 L_m，因而它沿 $\phi_{m+1}, \phi_{m+2}, \cdots, \phi_n$ 的分量必为零，即

$$T_{\mu k}(A) = 0, \quad m+1 \leqslant k \leqslant n. \tag{3.11}$$

然而 μ 是任意的，它可以由 1 取到 m，我们得到 $T(A)$ 右上角的 m 行 $n-m$ 列子矩阵的所有元素都是零. 因而 $T(A)$ 具有 (3.8) 所示的形状.

让我们来考虑群 G 的两个元素的乘积，譬如说 $AB = C$. 利用上面所考虑的表示的矩阵，我们可以写下 $T(A)T(B) = T(C)$*，亦即

$$T(C) = \left[\begin{array}{c|c} D^{(1)}(A) & \mathbf{0} \\ \hline X(A) & D^{(2)}(A) \end{array}\right]\left[\begin{array}{c|c} D^{(1)}(B) & \mathbf{0} \\ \hline X(B) & D^{(2)}(B) \end{array}\right]$$

$$= \left[\begin{array}{c|c} D^{(1)}(A)D^{(1)}(B) & \mathbf{0} \\ \hline X(A)D^{(1)}(B) + D^{(2)}(A)X(B) & D^{(2)}(A)D^{(2)}(B) \end{array}\right]. \tag{3.12}$$

但 $T(C)$ 也具有如下形式

$$T(C) = \left[\begin{array}{c|c} D^{(1)}(C) & \mathbf{0} \\ \hline X(C) & D^{(2)}(C) \end{array}\right];$$

因而有

$$D^{(1)}(A)D^{(1)}(B) = D^{(1)}(C),$$
$$D^{(2)}(A)D^{(2)}(B) = D^{(2)}(C), \tag{3.13}$$

以及

$$X(A)D^{(1)}(B) + D^{(2)}(A)X(B) = X(C). \tag{3.14}$$

由 (3.13) 可以清楚地看到，矩阵组 $D^{(1)} = \{D^{(1)}(E), D^{(1)}(A), \cdots\}$ 和 $D^{(2)} = \{D^{(2)}(E), D^{(2)}(A), \cdots\}$ 也给出群 G 的两个维数分别为 m 和 $n-m$ 的新表示. 同样明显的是，

---

* 与矢量的行矢量记法相应，则应为 $T(B)T(A) = T(C)$，因为此时算符的矩阵右乘被作用的矢量. ——译者注

基矢 $\{\phi_1, \phi_2, \cdots, \phi_m\}$ 是表示 $D^{(1)}$ 的基，而其余 $n-m$ 个基矢 $\{\phi_{m+1}, \cdots, \phi_n\}$ 是表示 $D^{(2)}$ 的基.

在这种情况下，T 称为可约表示。于是，我们看到，表示的可约性是与整个空间中真不变子空间的存在性相连系的。

我们将以 L_p 代表由基矢 $\{\phi_{m+1}, \cdots, \phi_n\}$ 所确定的 $n-m=p$ 维矢量空间.

3.2.2 一个关于表示的定理　现在我们来证明：有限群的任一表示（其矩阵不一定是幺正的）等价于(通过一相似变换)一个幺正矩阵表示. 为此，定义厄米矩阵

$$H=\sum_{A\in G} T(A)T^{\dagger}(A), \tag{3.15}$$

式中求和遍及群 G 的所有元素. 我们援引矩阵代数中的一个定理：任一厄米矩阵可以通过幺正变换完全对角化. 若 U 是所需要的变换，则

$$U^{-1}HU=H_d, \tag{3.16}$$

其中 H_d 是一对角矩阵，其对角元是 H 的（实）本征值. 把 (3.15) 代入 (3.16)，我们得到

$$\begin{aligned} H_d &= U^{-1}\sum_{A\in G} T(A)T^{\dagger}(A)U \\ &= \sum_{A\in G} U^{-1}T(A)UU^{-1}T^{\dagger}(A)U \\ &= \sum_{A\in G} T'(A)T'^{\dagger}(A), \end{aligned} \tag{3.17}$$

式中 $T'(A)=U^{-1}T(A)U$. 取 (3.17) 的第 k 个对角元，我们得到

$$\begin{aligned} [H_d]_{kk}=d_k &= \sum_{A\in G}\sum_j T_{kj}'(A)[T'^{\dagger}(A)]_{jk} \\ &= \sum_{A\in G}\sum_j T'_{kj}(A)T_{kj}'^{*}(A) \end{aligned}$$

$$= \sum_{A\in G} \sum_{i} |T_{ki}'(A)|^2. \tag{3.18}$$

由于求和式中的每一项都是非负的，我们得到 $d_k \geqslant 0$. 但是，当且仅当对所有 i 值和 G 的所有元素 A，都有 $T_{ki}'(A) = 0$ 时，$d_k = 0$. 而这将使表示的所有矩阵的行列式为零，但我们已排除了这种可能，因而 $d_k > 0$，即 H_d 是正定的[3].

由于 H_d 的所有元素是正的，这使我们可以得到 H_d 的任意幂，为此只须取 H_d 的所有对角元的相应的幂：

$$[(H_d)^p]_{kk} = (d_k)^p, \tag{3.19}$$

其中 p 是任意正的或负的实数.

所要求的使非幺正矩阵 $T(A)$ 变成幺正矩阵 $\Gamma(A)$ 的相应变换是

$$V = UH_d^{1/2}, \tag{3.20}$$

它给出

$$\Gamma(A) = V^{-1}T(A)V \tag{3.21}$$

$$= H_d^{-1/2}U^{-1}T(A)UH_d^{1/2}$$

$$= H_d^{-1/2}T'(A)H_d^{1/2}. \tag{3.22}$$

为证实矩阵 $\Gamma(A)$ 的确是幺正的，我们注意

$$\Gamma(A)\Gamma^{\dagger}(A) = [H_d^{-1/2}T'(A)H_d^{1/2}][H_d^{1/2}T'^{\dagger}(A)H_d^{-1/2}]$$

$$= H_d^{-1/2}T'(A)H_dT'^{\dagger}(A)H_d^{-1/2}$$

$$= H_d^{-1/2}T'(A)\sum_{B\in G} T'(B)T'^{\dagger}(B)T'^{\dagger}(A)H_d^{-1/2}$$

（利用了 (3.17)）

$$= H_d^{-1/2}\sum_{B\in G} T'(AB)T'^{\dagger}(AB)H_d^{-1/2}$$

$$= H_d^{-1/2}H_dH_d^{-1/2} \quad \text{（利用了 (1.9)）}$$

$$= E.$$

---

3) 本征值全为正数的矩阵称作正定矩阵.

这表明 $\Gamma(A)$ 是幺正阵矩.

如果群 G 的元素都是幺正算符，则由表示 T 到表示 Γ 的相似变换有一简单的物理意义：它代表由一组斜坐标轴变到正交归一坐标轴. 矩阵 $T(A)$ 等的非幺正性反映了 L_n 中与表示 T 相应的基矢不是正交归一的，而表示 Γ 的矩阵的幺正性，表明与 Γ 相应的基矢是正交归一的.我们已经通过 (3.20) 的矩阵 V 实现了从斜坐标系 $\Phi=(\phi_1,\phi_2,\cdots,\phi_n)$ 到正交归一坐标系 $\Psi=(\psi_1,\psi_2,\cdots,\psi_n)$ 的变换 $\Psi=\Phi V$. 从这种观点看，这个定理的内容实际上非常简单甚至几乎是平凡的. 在任一有限维矢量空间都可以选出一个正交归一基，这显然是对的! 把这个定理推广到无限维表示或无限群的表示时所遇到的困难与证明中遇到的各种求和的收敛性有关. 尽管这样，仍可以证明这定理对某些种类的无限群（所谓紧致群)成立,下一章将讨论这个问题.

由于这个定理，以后只须讨论幺正矩阵表示. 这无疑是一很大的简化.

3.2.3 不可约表示　若前面所考虑的表示 T 是可约的，则 (3.21) 所定义的表示 $\Gamma=\{\Gamma(E),\Gamma(A),\cdots\}$ 也是可约的,因为它们定义在同一空间而且等价. 此外,因为 Γ 的矩阵是幺正的,它们的形状应如

$$\Gamma(A)=\left[\begin{array}{c|c} S^{(1)}(A) & \mathbf{0} \\ \hline \mathbf{0} & S^{(2)}(A) \end{array}\right],\ \text{等等}, \tag{3.23}$$

这里我们有两个幺正表示 $S^{(1)}=\{S^{(1)}(E),S^{(1)}(A),\cdots\}$ 和 $S^{(2)}=\{S^{(2)}(E),S^{(2)}(A),\cdots\}$，它们分别定义在空间 L_m 和 L_p 中,因而分别等价于 $D^{(1)}$ 和 $D^{(2)}$.

$S^{(1)}$ 和 $S^{(2)}$ 可能还是可约的，即空间 L_m 和 L_p 可能还包含真不变子空间. 这个过程可以一直进行到我们再也找不出

可以约化表示的所有矩阵的幺正变换为止．因而表示 Γ 的矩阵的最后形式为

$$\Gamma(A)=\begin{bmatrix}\Gamma^{(1)}(A) & & & \\ & \Gamma^{(2)}(A) & & 0 \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \Gamma^{(S)}(A)\end{bmatrix}, \text{等等，} (3.24)$$

Γ 的所有矩阵都具有同一约化结构．当实现表示的这种完全约化后，各表示成分 $\Gamma^{(1)}, \Gamma^{(2)}, \cdots, \Gamma^{(S)}$ 称为群 G 的不可约表示，而表示 Γ 称为完全约化了．

值得注意的是，一个不可约表示可能在某个可约表示 Γ 的约化中出现多于一次．表示 Γ 的矩阵正好是所含各个不可约表示矩阵的直和，这可以表为

$$\begin{aligned}\Gamma &= a_1\Gamma^{(1)}\oplus a_2\Gamma^{(2)}\oplus\cdots\oplus a_c\Gamma^{(c)} \\ &= \sum_i a_i\Gamma^{(i)}, \qquad (3.25)\end{aligned}$$

上式最后一步的求和号应理解为求直和的意思．

乍看上去，由(3.24)，似乎一个群的不同的不可约表示的个数很大且没有限制．然而对于有限群，情况并非如此，因为群的不可约表示满足种种条件，这就限制了它们的数目，同时这些条件对群论在物理问题中的应用非常有用．在以下几节里，我们将研究不可约表示的这些性质．作为一个例子，在 3.6 节要讨论 C_{4v} 群的不可约表示．

3.3 Schur 引理和正交性定理

有两个非常重要的定理叫做 Schur 引理，它们对研究群的不可约表示很有用处，由它们可以导出不可约表示的正交性定理．我们现在就来讨论这两个定理．假定表示空间是复

矢量空间.

3.3.1 Schur 引理 1　　若 $\Gamma^{(i)}$ 是群 G 的一个不可约表示而矩阵 P 与 $\Gamma^{(i)}$ 的所有矩阵对易，则 P 必为一常数矩阵，即 $P = cE$ (c 是一数).

我们将用两种方法证明此引理.

第一种证明：令 A 是群 G 的任一元素，则已知

$$\Gamma^{(i)}(A)P = P\Gamma^{(i)}(A), \quad \text{对所有 } A \in G, \tag{3.26}$$

若 $\Gamma^{(i)}$ 的维数为 n，则 P 是一 n 阶方阵. 因在 3.2.2 节中讨论过，表示的矩阵可以取作幺正矩阵，从而 $\Gamma(A)$，$\Gamma(B)$ 等每个矩阵都有 n 个本征矢量的完备组，又由于 P 与 $\Gamma(A)$ 等对易，从而 P 也有 n 个线性无关的本征矢[4),*]. 设 x_j 是 P 的具有本征值 c_j 的本征矢，于是有

$$Px_j = c_jx_j. \tag{3.27}$$

以 $\Gamma^{(i)}(A)$ 左乘上式两边得到

$$\Gamma^{(i)}(A)Px_j = \Gamma^{(i)}(A)c_jx_j,$$

此即

$$P\Gamma^{(i)}(A)x_j = c_j\Gamma^{(i)}(A)x_j. \tag{3.28}$$

上边利用了式 (3.26). 这表明，对所有 $A \in G$，$\Gamma^{(i)}(A)x_j$ 都是 P 的具有同一本征值 c_j 的本征函数. 设 P 有 m 个这种独立的本征函数对应同一本征值 c_j. 但是属于一个本征值的本征矢生成一个在 G 下的不变子空间. 若 L_m 是 L_n 的真子空间，即 L_m 与 L_n 不同，则 L_n 将有一个不变子空间，如在 §3.2.1 所指出的那样，表示 $\Gamma^{(i)}$ 必是可约的，而这与假设矛盾. 从而 L_m

---

4) P 是空间 L_n 中某个算符的矩阵，而 $\Gamma^{(i)}$ 是定义在该空间中的.

* 当 P 是任意线性算符时，这个论断不一定成立，例如矩阵 $\begin{pmatrix}2 & 3\\ 0 & 2\end{pmatrix}$ 与幺正矩阵 $\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}$ 对易，$\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}$ 有 2 个线性独立的本征矢，但 $\begin{pmatrix}2 & 3\\ 0 & 2\end{pmatrix}$ 只有一个独立的本征矢. 引理的证明只要求 P 至少有一个本征矢. 如 P 是复线性空间中的算符，这点总成立. ——译者注

必与 L_n 相合，P 的所有本征值相等，譬如说等于 $c_i = c$，这给出 $P = cE$.

在上面的讨论中，还有一种可能，即不变子空间只含零向量. 然而下述考虑排除了这种情况：若 x 是零向量，则它平凡地满足任意本征值 c 的本征值方程.

因此定理得证.

第二种证明：我们首先证明与不可约表示的所有矩阵对易的任一厄米矩阵是单位算符的常数倍.

令 H 是一厄米矩阵，它与表示 $\Gamma^{(i)}$ 的所有矩阵对易：

$$H\Gamma^{(i)}(A) = \Gamma^{(i)}(A)H, \quad \text{对所有 } A \in G. \tag{3.29}$$

令 U 是使 H 对角化的幺正变换：

$$U^{-1}HU = H_d, \ UH_dU^{-1} = H \tag{3.30}$$

式中 H_d 是对角矩阵，其对角元（如 d_i）是 H 的本征值.（矩阵 H 是 n 阶的，而 n 是表示 $\Gamma^{(i)}$ 的维数）

让我们假定 H 的本征值不全相同. 我们挑出它的某个本征值，设该本征值重复 $k(1 \leqslant k \leqslant n)$ 次. 通过重排 U 的列，可以随意改变 H_d 中本征值 d_i 的顺序. 设选定的彼此相等的本征值已经变到 H_d 的头 k 个位置：

$$d_1 = d_2 = \cdots = d_k \neq d_\mu, \quad k+1 \leqslant \mu \leqslant n. \tag{3.31}$$

以 U^{-1} 左乘并以 U 右乘 (3.29)，得到

$$U^{-1}HUU^{-1}\Gamma^{(i)}(A)U = U^{-1}\Gamma^{(i)}(A)UU^{-1}HU,$$

此即

$$H_d\Gamma^{(i)\prime}(A) = \Gamma^{(i)\prime}(A)H_d, \quad \text{对所有 } A \in G, \tag{3.32}$$

式中 $\Gamma^{(i)\prime}(A)$，等等是某一与 $\Gamma^{(i)}$ 等价的表示的矩阵. 取 (3.22) 两边的 j 行 μ 列元素，得到

$$d_j\Gamma^{(i)\prime}_{j\mu}(A) = \Gamma^{(i)\prime}_{j\mu}(A)d_\mu,$$

亦即

$$(d_j - d_\mu)\Gamma_{j\mu}{}^{(i)\prime}(A) = 0, \quad \text{对所有 } A \in G,$$

由 (3.31)，当 $1 \leqslant j \leqslant k$，$k+1 \leqslant \mu \leqslant n$ 时，$d_j \neq d_\mu$，

因而

$$\Gamma^{(j)\prime}_{j\mu}(A)=0,\quad \text{对}\quad 1\leqslant j\leqslant k,$$
$$k+1\leqslant\mu\leqslant n,$$
$$\text{和所有 } A\in G. \tag{3.33}$$

于是矩阵 $\Gamma^{(i)\prime}$ 具有如下形式

$$\begin{array}{c} \overbrace{}^{k}\ \overbrace{}^{n-k} \\ \left.\begin{array}{c|c} & \\ \multicolumn{2}{c}{0} \\ & \end{array}\right\} \begin{matrix} k \\ n-k \end{matrix} \end{array}. \tag{3.34}$$

这就是 (3.8) 的形式，它表明，表示 $\Gamma^{(i)\prime}$ 是可约的，从而与之等价的表示 $\Gamma^{(i)}$，必定是可约的．但是根据假定，$\Gamma^{(i)}$ 不可约，这当且仅当 $k=n$ 时才可能，即H的所有本征值都相等时才可能．这就证明了 $H=H_d$，而H是纯量矩阵．

现在，设 P 是与表示 $\Gamma^{(i)}$ 的所有矩阵对易的任一矩阵．取 (3.26) 的厄米共轭，我们有

$$P^{\dagger}\Gamma^{(i)\dagger}(A)=\Gamma^{(i)\dagger}(A)P^{\dagger}.$$

此即

$$P^{\dagger}[\Gamma^{(i)}(A)]^{-1}=[P^{(i)}(A)]^{-1}P^{\dagger},$$

亦即

$$P^{\dagger}\Gamma^{(i)}(A^{-1})=\Gamma^{(i)}(A^{-1})P^{\dagger},\quad \text{对所有 } A\in G. \tag{3.35}$$

故 $P^{\dagger}$ 也与表示 $\Gamma^{(i)}$ 的所有矩阵对易．我们可以定义两个厄米矩阵：

$$H_1=(P+P^{\dagger})/2,\ H_2=i(P^{\dagger}-P)/2; \tag{3.36a}$$
$$P=H_1+iH_2,\qquad P^{\dagger}=H_1-iH_2. \tag{3.36b}$$

若 P、$P^{\dagger}$ 都与 $\Gamma^{(i)}$ 的所有矩阵对易，则 (3.36a) 表明 H_1、H_2 也与 $\Gamma^{(i)}$ 的所有矩阵对易．正如前面证明的那样，H_1、H_2 必为常数矩阵．由 (3.36b) 可得，P 必为一常数矩阵．证明完了．

这个定理的重要性在于，它的逆定理亦成立这一事实．因此，若我们能够证明与某一表示的所有矩阵都对易的任一矩

阵必为常数矩阵的话，则此表示是不可约表示.

3.3.2 Schur 引理 2　假设 $\Gamma^{(i)}$ 和 $\Gamma^{(j)}$ 是群 G 的两个不可约表示，维数分别为 l_i 和 l_j. 而 l_i 行 l_j 列的矩阵 M 满足下面的关系式：

$$\Gamma^{(i)}(A)M = M\Gamma^{(j)}(A), \quad \text{对所有 } A \in G. \tag{3.37}$$

则或者 (a) $M = 0$ 是零矩阵，或者 (b) $\det M \neq 0$，此时 $\Gamma^{(i)}$ 与 $\Gamma^{(j)}$ 是等价表示。

应该注意的是，两个表示只有维数相同时才能等价. 因而，若 $l_i \neq l_j$，则只能 (a) 成立.

证明：取 (3.37) 两边的厄米共轭，得

$$M^{\dagger}\Gamma^{(i)\dagger}(A) = \Gamma^{(j)\dagger}(A)M^{\dagger}, \quad \text{对所有 } A \in G,$$

此即

$$M^{\dagger}\Gamma^{(i)}(A^{-1}) = \Gamma^{(j)}(A^{-1})M^{\dagger}, \quad \text{对所有 } A \in G,$$

以 M 右乘上式，我们得到

$$M^{\dagger}\Gamma^{(i)}(A^{-1})M = \Gamma^{(j)}(A^{-1})M^{\dagger}M, \quad \text{对所有 } A \in G,$$

亦即

$$M^{\dagger}M\Gamma^{(i)}(A^{-1}) = \Gamma^{(j)}(A^{-1})M^{\dagger}M, \quad \text{对所有 } A \in G, \tag{3.38}$$

这里用到了(3.37). 因而矩阵 $M^{\dagger}M$ 与所有的 $\Gamma^{(j)}(A^{-1})(A \in G)$ 对易，根据前面的引理，它应为一常数矩阵：

$$M^{\dagger}M = cE. \tag{3.39}$$

首先考虑 $l_i = l_j$ 的情况. 不妨设 $l_i = l_j = n$. 由(3.39)可得

$$\det(M^{\dagger}M) = \det(M^{\dagger})\det(M) = c^n. \tag{3.40}$$

若 $c \neq 0$，则 $\det M \neq 0$ [因为 $\det M^{+} = (\det M)^{*}$]；故 M^{-1} 存在，由 (3.37) 可得

$$\Gamma^{(j)}(A) = M^{-1}\Gamma^{(i)}(A)M, \quad \text{对所有 } A \in G,$$

这表明 $\Gamma^{(i)}$ 和 $\Gamma^{(j)}$ 是等价表示. 若 $c = 0$，则取 (3.39) 的第 i 行 i 列元素，得到

$$\sum_k M_{ik}^{\dagger} M_{ki} = 0,$$

亦即

$$\sum_k M_{ki}^{*} M_{ki} = \sum_k |M_{ki}|^2 = 0.$$

上式当且仅当 $M_{ki} = 0 (1 \leqslant k \leqslant n)$时成立. 但 i 是任意的，可取由 1 到 n 的任一值，故 $M = 0$.

在第二种情况下，即当 $l_i \neq l_j$ 时，我们可以假定 $l_i < l_j$，而不失一般. 我们添上 $(l_j - l_i)$ 行零，使 M 变成一新矩阵 M'：

$$M' = \begin{bmatrix} \overbrace{\quad M \quad}^{l_j} \\ \hline \mathbf{0} \end{bmatrix} \begin{matrix} \} l_i \\ \} l_j - l_i \end{matrix}. \tag{3.41a}$$

由此可以写下

$$M'^{\dagger} = \left[\overbrace{M^{\dagger}}^{l_i} \vdots \overbrace{\mathbf{0}}^{l_j - l_i} \right] \} l_j. \tag{3.41b}$$

于是，由矩阵乘法很容易看出 $M'^{\dagger} M' = M^{\dagger} M$，故

$$\det(M'^{\dagger} M') = \det(M^{\dagger} M)$$

亦即

$$\det(M'^{\dagger}) \det(M') = c^n,$$

这里用到了 (3.40)，并假定 $l_j = n$. 然而，观察 (3.41) 可知，$\det(M') \det(M'^{\dagger}) = 0$，从而 $c = 0$，$M^{\dagger} M = 0$. 再一次取 $M^{\dagger} M$ 的第 i 行 i 列元素，我们得到 $M = 0$.

引理证完.

3.3.3 正交性定理 作为上述两个引理的应用，我们构造矩阵 M 如下：

$$M = \frac{1}{g} \sum_{A \in G} \Gamma^{(i)}(A) X \Gamma^{(j)}(A^{-1}). \tag{3.42}$$

式中 $\Gamma^{(i)}$ 和 $\Gamma^{(j)}$ 是 g 阶群 G 的维数分别为 l_i 和 l_j 的两个不等

价的不可约表示，而X是任一与群元素无关的 $(l_i \times l_j)$ 矩阵.
以 $\Gamma^{(i)}(B)(B \in G)$ 左乘 (3.42) 的两边，我们得

$$\Gamma^{(i)}(B)M = \frac{\Gamma^{(i)}(B)}{g} \sum_{A \in G} \Gamma^{(i)}(A) X \Gamma^{(i)}(A^{-1})$$

$$= \frac{1}{g} \sum_{A \in G} \Gamma^{(i)}(BA) X \Gamma^{(i)}(A^{-1})$$

$$= \frac{1}{g} \sum_{C \in G} \Gamma^{(i)}(C) X \Gamma^{(i)}(C^{-1}B) \quad (\text{这里 } BA = C)$$

$$= \frac{1}{g} \sum_{C \in G} \Gamma^{(i)}(C) X \Gamma^{(i)}(C^{-1}) \Gamma^{(i)}(B)$$

$$= M\Gamma^{(i)}(B), \tag{3.43}$$

上式对所有 $B \in G$ 成立.故由 Schur 引理我们得到 $M = 0$.

取 (3.42) 的 k 行 s 列阵元，我们得

$$\sum_{A \in G} \sum_{p,q} \Gamma_{kp}^{(i)}(A) X_{pq} \Gamma_{qs}^{(i)}(A^{-1}) = 0. \tag{3.44}$$

为了我们的目的，把X选为除 m 行 n 列元素为 1 外其余元素全为零的矩阵：$X_{pq} = \delta_{pm}\delta_{qn}$. 于是由上面方程得到

$$\sum_{A \in G} \Gamma_{km}^{(i)}(A) \Gamma_{ns}^{(i)}(A^{-1}) = 0.$$

亦即

$$\sum_{A \in G} \Gamma_{km}^{(i)}(A) \Gamma_{sn}^{(i)*}(A) = 0,$$

对 $1 \leqslant k, m \leqslant l_i$, $1 \leqslant n$, $s \leqslant l_j$, (3.45a)

用话来说，这就是不可约表示 $\Gamma^{(i)}$ 的 k 行 m 列阵元与不可约表示 $\Gamma^{(j)}$ 的 s 行 n 列阵元的复共轭相乘，并按群元素求和等于零.

我们再构造一个矩阵 N，以 $\Gamma^{(i)}$ 代替 (3.42) 中的 $\Gamma^{(j)}$，此即

$$N = \frac{1}{g} \sum_{A \in G} \Gamma^{(i)}(A) X \Gamma^{(i)}(A^{-1}). \tag{3.46}$$

用导致 (3.43) 的办法，我们可以证明

$$\Gamma^{(i)}(A)N = N\Gamma^{(i)}(A) \quad \text{对所有 } A \in G.$$

故由 Schur 引理 1，我们看到 N 必为一常数矩阵，譬如说 $N = aE$，这里的 E 是 l_i 阶的单位矩阵. 还是取 (3.46) 的 k 行 s 列阵元，得到

$$\frac{1}{g}\sum_{A\in G}\sum_{p,q}\Gamma_{kp}{}^{(i)}(A)X_{pq}\Gamma_{qs}{}^{(i)}(A^{-1}) = a\delta_{ks}. \quad (3.47)$$

如前，若取 $X_{pq} = \delta_{pm}\delta_{qn}$，则

$$\frac{1}{g}\sum_{A\in G}\Gamma_{km}{}^{(i)}(A)\Gamma_{ns}{}^{(i)}(A^{-1}) = a\delta_{ks}. \quad (3.48)$$

为了由 (3.48) 引出结论，我们首先必须求出数 a. 为此，取 (3.48) 两边的迹，

$$\text{trace } N = al_i = \frac{1}{g}\sum_{k=1}^{l_i}\sum_{A\in G}\sum_{p,q}\Gamma_{kp}{}^{(i)}(A)X_{pq}\Gamma_{qk}{}^{(i)}(A^{-1}),$$

此即

$$\begin{aligned} al_i g &= \sum_{p,q} X_{pq}\sum_{A\in G}\sum_{k}\Gamma_{qk}{}^{(i)}(A^{-1})\Gamma_{kp}{}^{(i)}(A) \\ &= \sum_{p,q} X_{pq}\sum_{A\in G}\Gamma_{qp}{}^{(i)}(E) \\ &= g\sum_{p,q} X_{pq}\delta_{qp} = g\,\text{trace } X. \end{aligned}$$

亦即

$$a = (\text{trace } X)/l_i \quad (3.49)$$

但是由于X的选法，除非 $m = n$，必有 $\text{trace } X = 0$，而当 $m = n$ 时，$\text{trace } X = 1$. 这可简记作 $\text{trace } X = \delta_{mn}$. 因而，由 (3.48) 得到

$$\sum_{A\in G}\Gamma_{km}{}^{(i)}(A)\Gamma_{ns}{}^{(i)}(A^{-1}) = (g/l_i)\delta_{ks}\delta_{mn}, \quad (3.45b)$$

上式对所有 $1 \leqslant k, m, n, s \leqslant l_i$ 都成立.现在我们把 (3.45a) 和 (3.45b) 合并为一个等式:

$$\sum_{A\in G}\Gamma_{km}^{(i)}(A)\Gamma_{ns}^{(j)}(A^{-1})=(g/l_i)\delta_{ij}\delta_{ks}\delta_{mn},$$

此即

$$\sum_{A\in G}\Gamma_{km}^{(i)}(A)\Gamma_{sn}^{(j)*}(A)=(g/l_i)\delta_{ij}\delta_{ks}\delta_{mn}. \quad (3.50)$$

上式通常被称作群不可约表示的大正交性定理，它在群表示理论中占据着中心地位.

3.4 正交性定理的解释

用线性空间的语言可以给上述等式(3.50)以一个非常漂亮的解释. 令 g 阶有限群 $G=\{E, A, B, \cdots\}$ 的不同的不可约表示的总数为 c，让我们把 $\Gamma_{km}^{(i)}$ 看成群 G 元素的函数，这个函数仅定义在 g 个分立"点" E，A，B，等等之上. 若对变量 A 画出函数 $\Gamma_{km}^{(i)}$，那末它看上去将如图(3.1)所示.

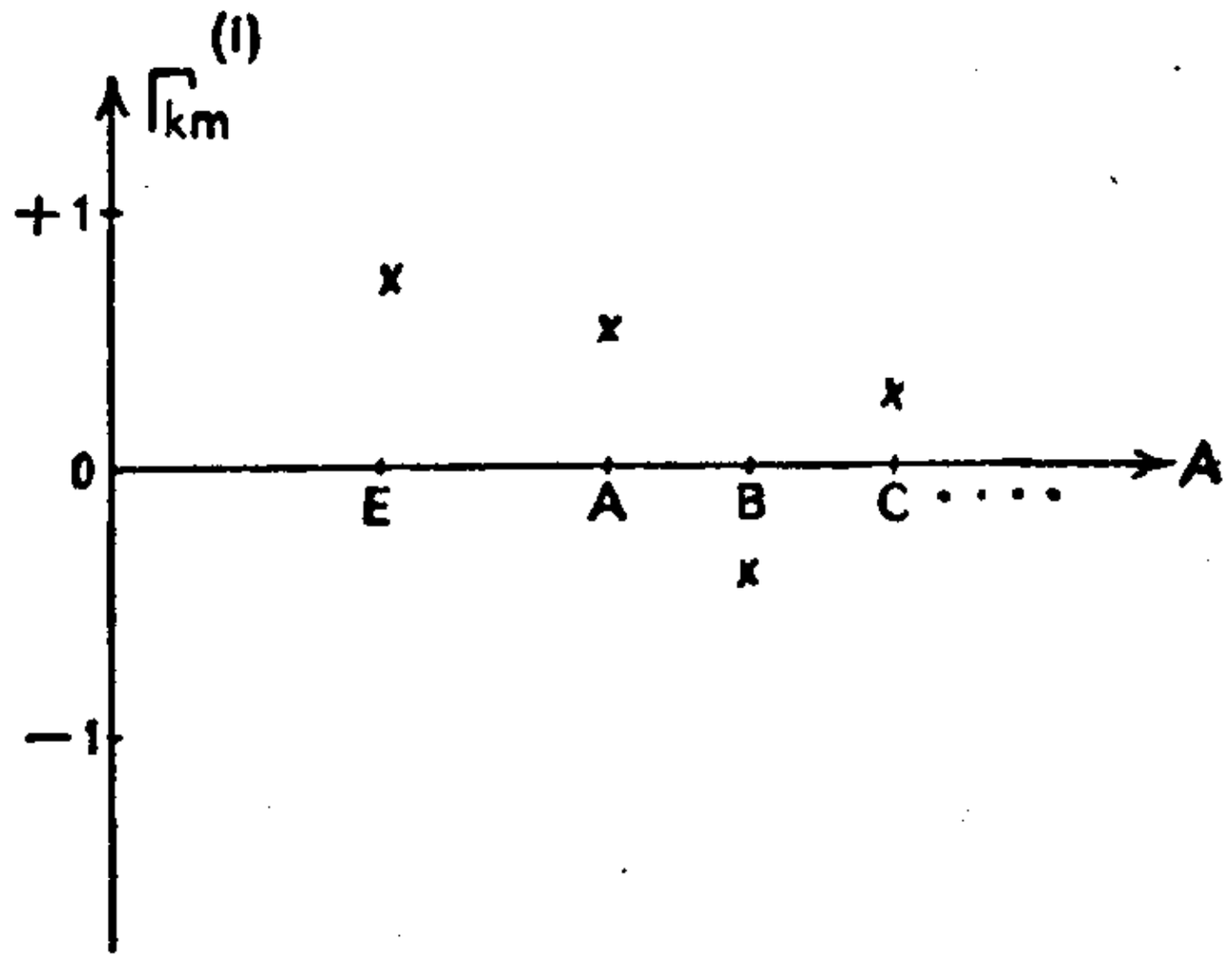


图 3.1 作为群元素函数的不可约表示 $\Gamma^{(i)}$ 的 k 行 m 列阵元

对每一个 i，k，m 值 $(1\leqslant i\leqslant c,\ 1\leqslant k, m\leqslant l_i)$，我们有一个这样的函数，因而函数的总数是 $\sum_{i=1}^{c} l_i^2$(对每个 i 值我们有 l_i^2 个函数). 所有这种函数确定一个 g 维矢量空间，

因为此空间中的函数可由它的 g 个分量完全划定. 这个空间通常称作群空间.

于是,式 (3.50) 的左侧恰好是两个函数 $\Gamma_{km}^{(i)}$ 和 $\Gamma_{sn}^{(i)}$ 的标积[见 (2.35)]:

$$(\Gamma_{sn}^{(j)}, \Gamma_{km}^{(i)}) \equiv \sum_{A\in G} \Gamma_{sn}^{(j)*}(A)\Gamma_{km}^{(i)}(A). \qquad (3.51)$$

而等式 (3.50) 就是所有不同的函数 $\Gamma_{km}^{(i)}$ 互相正交. 然而,我们还不知道它们是否完备,即是否张成全空间. 尽管这样,由于矢量空间中独立矢量的个数不得超过空间维数,我们仍有下面的关系

$$\sum_{i=1}^{c} l_i^2 \leqslant g. \qquad (3.52)$$

如前所述,这个条件是对 g 阶群不可约表示数目的一个限制. 稍后我们将证明 (3.52) 中等号成立. 我们把 $\Gamma_{km}^{(i)}$ 称为群空间中的表示矢量.

初读时,群空间的概念可以有点难以理解. 然而,打个比喻,它很象自旋为 1/2 的粒子的自旋函数的二维自旋空间. 该空间的基矢是 $\chi^{1/2}(s_z)$ 和 $\chi^{-1/2}(s_z)$ (s_z 是自旋 s 的分量),每个函数仅仅定义在其宗量的两个分立值 $s_z = \pm 1/2$ 上. 任一旋量 (自旋空间中的函数) 于是能表成两个基矢的线性组合. 在一般情况下, 若粒子的自旋为 j, 则自旋波函数确定一个 $(2j+1)$ 维空间,其 $2j+1$ 个基矢为 $\chi^{j}(j_z)$, $\chi^{j-1}(j_z)$, $\cdots$, $\chi^{-j}(j_z)$ (此处 j_z 是 j 的分量), 每个函数定义在其宗量的 $(2j+1)$ 个值 $-j \leqslant j_z \leqslant j$ 上.

3.5 表示的特征标

现在我们来介绍另一重要概念. 我们已看到, 在一给定矢量空间,群表示的矩阵不是唯一的,因为它们依赖基矢的选

择，甚至依赖基矢的编序. 然而，因为它们都是定义在同一矢量空间上的，所有这些表示必由相似变换互相联系着，因而必然相互等价. 我们知道矩阵的迹在相似变换下不变，因而我们看到，表示的所有矩阵的迹将成为表示的唯一特征(不管基矢如何选择).

令 Γ 是群 G 的一个(可约或不可约)表示，我们把表示 Γ 的所有矩阵的迹

$$\chi(A)=\sum_k \Gamma_{kk}(A) \tag{3.53}$$

的集合定义为表示 Γ 的特征标. 显然，若表示是一维的，则特征标就是表示自身. 此外，同一表示中共轭元素的特征标相同，这是因为矩阵的迹在相似变换下不变. 若 A 和 B 是共轭元素，则存在元素 C 使 $A=C^{-1}BC$，或者

$$\Gamma(A)=\Gamma(C^{-1})\Gamma(B)\Gamma(C);$$

取两边的迹得

$$\text{trace}\,(\Gamma(A))=\text{trace}\,(\Gamma(B)),$$

或

$$\chi(A)=\chi(B), \tag{3.54}$$

这里我们利用了迹的循环性，即对任意矩阵 P，Q 和 R 有

$$\text{trace}\,(PQR)=\text{trace}\,(QRP)=\text{trace}\,(RPQ).$$

于是同一类中的所有元素，在同一表示中具有相同的特征标. 特征标是类的函数，正如表示是群元素的函数一样.

3.5.1 **特征标的正交性** 我们可以立即把(3.50)变成群的不可约表示特征标的正交性关系. 在(3.50)中令 $k=m$，$s=n$，并对 k 和 s 求和，利用(3.53)我们得到

$$\sum_{A\in G}\chi^{(i)}(A)\chi^{(j)*}(A)=\frac{g}{l_i}\delta_{ij}l_i=g\delta_{ij}. \tag{3.55}$$

式中 $\chi^{(i)}(A)$ 是在表示 $\Gamma^{(i)}$ 中元素 A 的特征标；等等. 若群的类 c_k 中元素的个数是 n_k，则(3.55)化为

$$\sum_k \sqrt{\frac{n_k}{g}}\chi_k^{(i)}\sqrt{\frac{n_k}{g}}\chi_k^{(j)*}=\delta_{ij}, \tag{3.56}$$

式中 $\chi_k^{(i)}$ 是表示 $\Gamma^{(i)}$ 中类 c_k 的任一元素的特征标，等等，求和遍及 G 的不同类.

这就是群的不可约表示的特征标的正交关系，把它写成(3.56)形式，再次提醒我们，$(\sqrt{n_k/g})\chi_k^{(i)}$ 可以看成是类空间中的正交归一基函数，而类空间的维数等于 G 中类的个数. 对于群的每个不可约表示，我们有一个这种独立的基函数，因此，和上面一样，我们得到如下条件

G 的不可约表示的个数 $\leqslant$ G 的类的个数. (3.57)

事实上，(3.57) 中的等号成立. 这点也将在 3.7 节中加以证明. 我们将称 $\chi^{(i)}$ 为类空间中的特征标矢量.

在 (3.57) 中取等号，正交性关系 (3.56) 可表为另一形式[5)]

$$\sum_{i=1}^{c}\chi_k^{(i)*}\chi_l^{(i)}=\frac{g}{n_k}\delta_{kl}. \tag{3.58}$$

求和遍及 G 的所有不等价的不可约表示，(3.58) 代表特征标对不同类的正交性，虽然它并不包含任何新的信息，但对凭观察写下群的特征标是有帮助的.

我们可推出一个关于不可约表示 $\Gamma^{(\alpha)}$ 的特征标乘积的有用的关系式. 为此我们考虑 §1.3.1 中定义的两个类的乘积:

$$\mathscr{C}_i\mathscr{C}_j=\sum_k a_{ijk}\mathscr{C}_k \tag{1.16}$$

我们把不可约表示 $\Gamma^{(\alpha)}$ 中类 $\mathscr{C}_i$ 的各元素的矩阵加起来，以 P_i^{α} 表此和，即

$$P_i^{\alpha}=\sum_{A\in C_i}\Gamma^{(\alpha)}(A) \tag{3.59}$$

---

5) 这可由下列事实得到: 若一有限方阵的所有行都正交归一化，则其列也正交归一化. 因而，若有限方阵 U 使 $UU^{+}=E$，则 $U^{+}U=E$.

当然，同样可对G的所有类构造这种矩阵．于是对任意$B\in G$，我们有

$$[\Gamma^{(\alpha)}(B)]^{-1}P_i{}^{\alpha}\Gamma^{(\alpha)}(B)=\sum_{A\in\mathscr{C}_i}[\Gamma^{(\alpha)}(B)]^{-1}\Gamma^{(\alpha)}(A)\Gamma^{(\alpha)}(B)$$

$$=\sum_{A\in\mathscr{C}_i}\Gamma^{(\alpha)}(B^{-1}AB)$$

$$=\sum_{A\in\mathscr{C}_i}\Gamma^{(\alpha)}(A),\tag{3.60}$$

上面用到了式(3.5)以及当A取遍类$\mathscr{C}_i$时，$B^{-1}AB$也取遍类$\mathscr{C}_i$这一事实．于是得到

$$\Gamma^{(\alpha)}(B)P_i{}^{\alpha}=P_i{}^{\alpha}\Gamma^{(\alpha)}(B),\quad\text{对所有}\ B\in G,\tag{3.61}$$

亦即$P_i{}^{\alpha}$与不可约表示$\Gamma^{(\alpha)}$的所有矩阵对易．根据Schur引理1，这表明$P_i{}^{\alpha}$必为一常数矩阵：

$$P_i{}^{\alpha}=\lambda_i{}^{\alpha}E.\tag{3.62}$$

取(3.59)两边的迹，我们有

$$\lambda_i{}^{\alpha}l_{\alpha}=n_i\chi_i{}^{(\alpha)},$$

或者

$$\lambda_i{}^{\alpha}=(n_i/l_{\alpha})\chi_i{}^{(\alpha)}.\tag{3.63}$$

由等式(1.16)和矩阵$P_i{}^{\alpha}$的定义(3.59)，我们有

$$P_i{}^{\alpha}P_i{}^{\alpha}=\sum_k a_{iik}P_k{}^{\alpha},$$

或者

$$\lambda_i{}^{\alpha}\lambda_i{}^{\alpha}=\sum_k a_{iik}\lambda_k{}^{\alpha},\tag{3.64}$$

这里利用了(3.62)．把(3.63)代入上式得

$$\frac{n_i}{l_{\alpha}}\chi_i{}^{(\alpha)}\frac{n_j}{l_{\alpha}}\chi_j{}^{(\alpha)}=\sum_k a_{iik}\frac{n_k}{l_{\alpha}}\chi_k{}^{(\alpha)},$$

或者

$$n_in_j\chi_i{}^{(\alpha)}\chi_j{}^{(\alpha)}=l_{\alpha}\sum_k a_{iik}n_k\chi_k{}^{(\alpha)}.\tag{3.65}$$

这个关系对构造群的不可约表示特征标也非常有用．

3.5.2 可约表示的约化　常遇到这种情况，我们有群的某个表示，一般说是可约的.这样一个表示，譬如说 Γ，可以写成 (3.25) 那样的不可约表示的线性组合. 我们可以求出在 Γ 的约化中，不可约表示 $\Gamma^{(i)}$ 出现的次数. 为此我们取 (3.25) 两边的迹. 若 $\chi(A)$ 等等代表表示 Γ 中诸元素的特征标，则对所有 $A \in G$，

$$\chi(A) = \sum_i a_i \chi^{(i)}(A). \tag{3.66}$$

以 $\chi^{(i)*}(A)$ 乘上式两边并对群的所有元素 A 求和，我们得到

$$\sum_{A\in G} \chi^{(i)*}(A)\chi(A) = \sum_i a_i \sum_{A\in G} \chi^{(i)*}(A)\chi^{(i)}(A)$$

$$= a_i g.$$

亦即

$$a_i = \frac{1}{g} \sum_{A\in G} \chi^{(i)*}(A)\chi(A). \tag{3.67}$$

此式给我们一个求(3.25)中系数的方法. 不可约表示的特征标称为原始特征标或单纯特征标，而可约表示的特征标称为复合特征标. 群的复合特征标可以象(3.66)那样表示为单纯特征标的线性组合.

3.5.3 不可约性的一个判据　令 Γ 是群 G 的一个表示，其特征标为 χ. 我们可以象 (3.66) 那样，把 χ 写成 G 的单纯特征标的线性组合，其系数 a_i 由 (3.67) 给出. 让我们以 (3.66) 的复共轭乘 (3.66)，并对群的所有元素求和，再除以群 G 的阶 g. 我们得到

$$\frac{1}{g} \sum_{A\in G} \chi^*(A)\chi(A) = \frac{1}{g} \sum_{i,j} a_i^* a_j \sum_{A\in G} \chi^{(i)*}(A)\chi^{(j)}(A)$$

$$= \sum_i |a_i|^2. \tag{3.68}$$

如果对表示 Γ，此式等于 1，则可知除一个系数(不妨设为 a_k)

外，所有其它系数为零，而 a_k 必为 1（记住诸 a_i 是非负整数）：由此得到，表示 Γ 必为（或必等价于）不可约表示 $\Gamma^{(k)}$. 于是我们有一个非常简单的关于表示的不可约性的判据：一个表示是不可约表示的充要条件为其特征标满足等式

$$\sum_{A\in G} \chi^*(A)\chi(A) = g,$$

或即

$$\sum_k n_k \chi_k{}^* \chi_k = g. \tag{3.69}$$

式中 χ_k 是群的第 k 类的特征标.

3.6 例子——C_{4v} 群

作为我们前面对群表示及其特征标所作讨论的一个例子，考虑第一章处理过的 C_{4v} 群. 我们将具体说明如何求它的不可约表示和相应的特征标. 实际上，先求出单纯特征标再求不可约表示更容易些.

3.6.1 *C_{4v} 群的特征标表* 我们先不加证明地承认式 (3.52) 和式 (3.57) 中等号成立，下节再证明它. 因为 C_{4v} 有五个类，故必有五个不可约表示，不妨称之为 $\Gamma^{(1)}$, $\Gamma^{(2)}$, $\Gamma^{(3)}$, $\Gamma^{(4)}$ 和 $\Gamma^{(5)}$，它们的维数分别记作 l_1, l_2, l_3, l_4 和 l_5，必须满足关系式 (3.52)：

$$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + l_4^2 + l_5^2 = 8. \tag{3.70}$$

唯一可能的解（l_i 是整数）是四个 l_i 等于 1 而另一个等于 2. l_i 的顺序是无关紧要的，故我们可以方便地令 $l_1 = l_2 = l_3 = l_4 = 1$，而 $l_5 = 2$. 于是我们可以利用正交关系 (3.56) 和 (3.58) 来构造特征标表. 表 3.1 是 C_{4v} 群的特征标表.

第一行很容易得出，只要把每一类的特征标填作 1. 它对应于 3.1 节中所讨论的单位表示. 又因任一表示中 E 的矩阵为单位矩阵，故其迹或特征标为 l_i（表示的维数）. 这就给

表 3.1　C_{4v} 群的特征标表

特征标 \ 类	$\mathscr{C}_1$ (E)	$\mathscr{C}_2$ (C_4, C_4^3)	$\mathscr{C}_3$ (C_4^2)	$\mathscr{C}_4$ (m_x, m_y)	$\mathscr{C}_5$ (σ_u, σ_v)
$\chi^{(1)}$	1	1	1	1	1
$\chi^{(2)}$	1	−1	1	−1	1
$\chi^{(3)}$	1	−1	1	1	−1
$\chi^{(4)}$	1	1	1	−1	−1
$\chi^{(5)}$	2	0	−2	0	0

出了表的第一列. 由于一维表示就是它的特征标，故对表示 $\Gamma^{(1)}$ 到 $\Gamma^{(4)}$，特征标自身要满足乘法表，于是平方等于 E 的元素（例如 C_4^2, m_x, σ_u 等），其特征标只能是 ± 1. C_{4v} 群的乘法表 [表 1.2] 表明 $m_x m_y = C_4^2$（或 $\sigma_u \sigma_v = C_4^2$）. 这告诉我们不论 m_x 和 m_y 都由 1 表示或都由 −1 表示（记住，同一类中各元素的特征标一样），在所有一维表示中 $\chi(C_4^2)$ 必等于 $+1$. 这给出了 $\Gamma^{(2)}$, $\Gamma^{(3)}$ 和 $\Gamma^{(4)}$ 中的 C_4^2 的特征标值.

对 C_4 和 C_4^3 这两个元素，由于 $(C_4)^4 = (C_4^3)^4 = E$，其一维表示只能是 $i = \sqrt{-1}$ 的幂[6]. 但又因为 $(C_4)^2 = (C_4^3)^2 = C_4^2$, $\chi(C_4)$ 和 $\chi(C_4^3)$ 对 $\Gamma^{(2)}$, $\Gamma^{(3)}$ 和 $\Gamma^{(4)}$ 只能等于 ± 1. 现在我们利用正交关系，每一行特征标必与以前各行正交，并满足归一化条件 (3.60). 在表示 $\Gamma^{(2)}$, $\Gamma^{(3)}$ 和 $\Gamma^{(4)}$ 中，把类 $\mathscr{C}_2$, $\mathscr{C}_4$ 和 $\mathscr{C}_5$ 三类之中任一个的特征标取作 $+1$，另两类的特征标取作 -1，就可以满足正交关系. 这就完全确定了头四个表示的特征标. 只要利用列的正交关系 [等式 (3.58)] 就能得出第五行来.

以上对 C_{4v} 群所作的讨论是有普遍意义的，可以用以求

6) 一般说，若元素 A 的阶为 n，即 $A^n = E$，则它的一维表示只能是 $\exp(2\pi i/n)$ 的幂，因为只有这些数的 n 次幂为 1. 此外，它们是幺正数，即倒数等于复共轭的数.

任一有限群的特征标表．我们总可以象上面指出的那样，毫不费力地得到第一行和第一列．在一维表示的情况下，其余待填之数可利用注 6 所给的准则以及充分利用群表确定．在维数大于 1 的不可约表示情况下，可以利用行间和列间的正交关系．对于复杂群，应利用包含特征标乘积的关系式 (3.59).

3.6.2 C_{4v} 群的不可约表示　求出了特征标表后，写出 C_{4v} 群的全部不可约表示就不困难了．头四个不可约表示，如前所述，就是相应的特征标．至于 $\Gamma^{(5)}$，则必须选择一组适当的基函数．因为 C_{4v} 群是二维空间中的变换群，故很明显，此空间中任意两个独立矢量都可选为生成 $\Gamma^{(5)}$ 的基．这是由于它们在 C_{4v} 的作用下将变成自己的线性组合．为方便起见，选取两个正交基矢 (x, y)，可以很容易地得出 $\Gamma^{(5)}$ 的各矩阵．例如，考虑 C_4 对基矢的作用[7]:

$$C_4\left[\begin{array}{c} y \\ \uparrow \\ \longrightarrow x \\ | \end{array}\right] = \left[\begin{array}{c} x' \\ \uparrow \\ y' \longleftarrow \\ | \end{array}\right],$$

亦即

$$C_4(x, y) = (x', y') = (y, -x) = (x, y)\begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}. \quad (3.71)$$

于是由表示的定义[见等式 (3.2)]，我们马上得到

$$\Gamma^{(5)}(C_4) = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}. \quad (3.72)$$

用类似的方法我们可以求出 $\Gamma^{(5)}$ 的其余矩阵．C_{4v} 群全部不可约表示列于表 3.2.

求维数大于 1 的不可约表示的问题，实质上等同于寻找

---

7) 注意，这里我们是在考虑基矢 x 和 y 的变换(被动观点)故 c_4 变成逆时针转 90°，虽则在 § 1.1.2 中考虑正方形变换(主动观点)时，我们曾把 c_4 定义作顺时针转 90° [见图 (1.2)]

表 3.2　C_{4v} 群的不可约表示

	E	C_4	C_4^2	C_4^3	m_x	m_y	σ_u	σ_v
$\Gamma^{(1)}$	1	1	1	1	1	1	1	1
$\Gamma^{(2)}$	1	−1	1	−1	−1	−1	1	1
$\Gamma^{(3)}$	1	−1	1	−1	1	1	−1	−1
$\Gamma^{(4)}$	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1
$\Gamma^{(5)}$	$\begin{bmatrix}1&0\\0&1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&-1\\1&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}-1&0\\0&-1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&1\\-1&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}1&0\\0&-1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}-1&0\\0&1\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&-1\\-1&0\end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix}0&1\\1&0\end{bmatrix}$

l_i(表示维数) 个适当基函数，它们在群元素的作用下变成自己的线性组合．有时这相当困难．下面几节将讨论求这种基函数的某些方法．

3.7　正规表示

现在我们来考虑 C_{4v} 群的一个可约表示的例子．得到有限群表示的最自然的方法是考察按下述办法写下的乘法表：使表中最左一列的元素(乘积中第二操作)是最上一行相应元素 (乘积中第一操作) 的逆．C_{4v} 群的乘法表 1.2 就是这样写下的．

让我们按如下方式对 C_{4v} 群的每一元素构造 8 阶方阵．在乘法表中某元素出现的地方置以 1，而其它地方置以 0，就得到该元素对应的矩阵．例如，$\Gamma(E)$ 就是一个 8 阶单位矩阵，其它矩阵，譬如说 $\Gamma(C_4)$，将取如下形状：

$$\Gamma(C_4)=\begin{bmatrix}0&1&0&0&0&0&0&0\\0&0&1&0&0&0&0&0\\0&0&0&1&0&0&0&0\\1&0&0&0&0&0&0&0\\0&0&0&0&0&0&0&1\\0&0&0&0&0&0&1&0\\0&0&0&0&1&0&0&0\\0&0&0&0&0&1&0&0\end{bmatrix}. \tag{3.73}$$

注意，每行或每列都包含 1，而且仅包含一次，正如重排定理所要求的那样.

为证明这种矩阵确实总能生成一个表示，我们不用指标 i，j 等而用群元素本身给行列编号. 也就是我们可以把群 G 的 g 个元素看作 g 维群空间中的坐标轴. 因为用一个元素乘只不过给出所有元素的一个重排（参考重排定理），故可以把群元素的作用看成群空间中使每一坐标轴变到另一坐标轴方向的旋转. 于是在此表示中 A 的矩阵的 B 行 C 列元素为

$$\Gamma_{BC}(A) = \delta_{BA,C}, \tag{3.74}$$

式中的 $\delta_{BA,C}$，当 $BA = C$（或 $B^{-1}C = A$）时为 1，在其它情况下为零. 令 D、F 和 H 是 G 的一些元素，而且 $AD = F$. 于是若 (3.74) 形式的矩阵构成群 G 的一个表示，就应有

$$\Gamma(A)\Gamma(D) = \Gamma(F). \tag{3.75}$$

取上式左边的 B 行 C 列元素，我们得到

$$\begin{aligned}\sum_{H\in G}\Gamma_{B,H}(A)\Gamma_{H,C}(D) &= \sum_{H\in G}\delta_{BA,H}\delta_{HD,C}\\ &= \delta_{BAD,C}\\ &= \delta_{BF,C}\\ &= \Gamma_{B,C}(F).\end{aligned}$$

而这正是 (3.75) 左边的 B 行 C 列元素. 上式表明诸矩阵 $\Gamma(A)$ 等等满足群的乘法表.

此种矩阵生成的表示称为群的正规表示，以后记作 Γ^{reg}. 很明显，正规表示中元素 E 的特征标为 g，而其它元素的特征标为 0. 我们现在来求 G 的哪些不可约表示包含在正规表示 Γ^{reg} 中，而且包含多少次，也就是说我们的目的在于求下式中的系数 a_i:

$$\Gamma^{reg} = \sum_i a_i\Gamma^{(i)}. \tag{3.76}$$

由 (3.67) 我们有

$$a_i = \frac{1}{g}\sum_{A\in G}\chi^{(i)*}(A)\chi^{\mathrm{reg}}(A),$$

此处 χ^{reg} 是正规表示的特征标. 由于 $\chi^{\mathrm{reg}}(E)=g$, 而 $\chi^{\mathrm{reg}}(A)=0$ (当 $A\neq E$), 上述等式变为

$$a_i = \chi^{(i)*}(E),$$

亦即

$$a_i = l_i. \tag{3.77}$$

这表明群的每一不可约表示在正规表示约化中出现的次数等于其维数,于是

$$\Gamma^{\mathrm{reg}} = \sum_i l_i\Gamma^{(i)}. \tag{3.78}$$

取上式两边的迹,我们得到

$$\chi^{\mathrm{reg}}(E) = \sum_i l_i\chi^{(i)}(E).$$

这就是

$$g = \sum_{i=1}^{c} l_i^2. \tag{3.79}$$

这证明了(3.52)中等号成立, 从而诸表示矢量 $\Gamma_{km}^{(i)}$ [见(3.52)之后的讨论]构成群空间中的正交矢量的一个完备集.

当我们已经求出的群的各不可约表示的维数满足式(3.79)时, 就再也没有别的独立的表示矢量与所有不可约表示的表示矢量正交了. 这又蕴含着, 再没有别的特征标矢量与所有不可约表示的特征标矢量正交了. 因而, 所有不可约表示的特征标矢量一定是类空间上正交矢量的完备集. 于是它们的个数必等于类空间的维数, 即群中类的个数. 这一简单讨论证明式(3.57)中也是等号成立.

3.8 不可约表示的对称化的基函数

现在我们转到如何约化一个可约表示的实际问题. 往后我们将以 $\Gamma^{(a)}$、$\Gamma^{(b)}$ 等等代表可约表示, 以 l_a, l_b 等等代表它

们的维数，而以 $\Gamma^{(\alpha)}$、$\Gamma^{(\beta)}$ 与 l_α、l_β 等等分别代表不可约表示及它们的维数.

在许多物理问题中，我们有生成群的某个表示的一组基函数. 然而，这样的表示一般可以是可约的. 可以适当选取基函数的子集，使每个子集构成在群元素作用下的不变子空间，从而约化此可约表示. 现在我们来讨论一个求基函数的适当的线性组合的方法，并演示如何使用它.

设空间 L_n 中 n 个基函数 $\{\phi_1, \phi_2, \cdots, \phi_n\}$ 生成群的一个表示 Γ. 在此表示中代表元素 A 的矩阵由下式给出:

$$A\phi_i = \sum_{j=1}^{n} \phi_j \Gamma_{ji}(A). \tag{3.80}$$

这样，譬如说，就可以看出图 (3.2) 所示八个位置 (1, 2, ···, 8) 的八个函数构成 C_{4v} 群正规表示的一组方便的基函数. 图中，明确地标出了八个点的坐标. 举例说，C_4 对基函数的作用可以写成矩阵方程

$$\begin{aligned}(\phi_1', \phi_2', \cdots, \phi_8') &= C_4(\phi_1, \phi_2, \cdots, \phi_8)\\ &= (\phi_4, \phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_7, \phi_8, \phi_6, \phi_5)\\ &= (\phi_1, \phi_2, \cdots, \phi_8)\Gamma^{\mathrm{reg}}(C_4)\end{aligned} \tag{3.81}$$

式中元素 C_4 在正规表示里的矩阵由 (3.73) 给出.

为了约化 (3.80) 生成的表示 Γ，我们希望找到一个适当的幺正变换矩阵 U，使

$$U^{-1}\Gamma(A)U = \Gamma_{\mathrm{red}}(A), \tag{3.82}$$

对 G 中所有 A 都成立，式中 $\Gamma_{\mathrm{red}}(A)$ 具有 (3.24) 所示的分块对角化或约化的形状. 为此，我们用矩阵记号把 (3.80) 写作

$$A\Phi = \Phi\Gamma(A),$$

式中 Φ 代表行矢量

$$\Phi \equiv (\phi_1, \phi_2, \cdots, \phi_n)$$

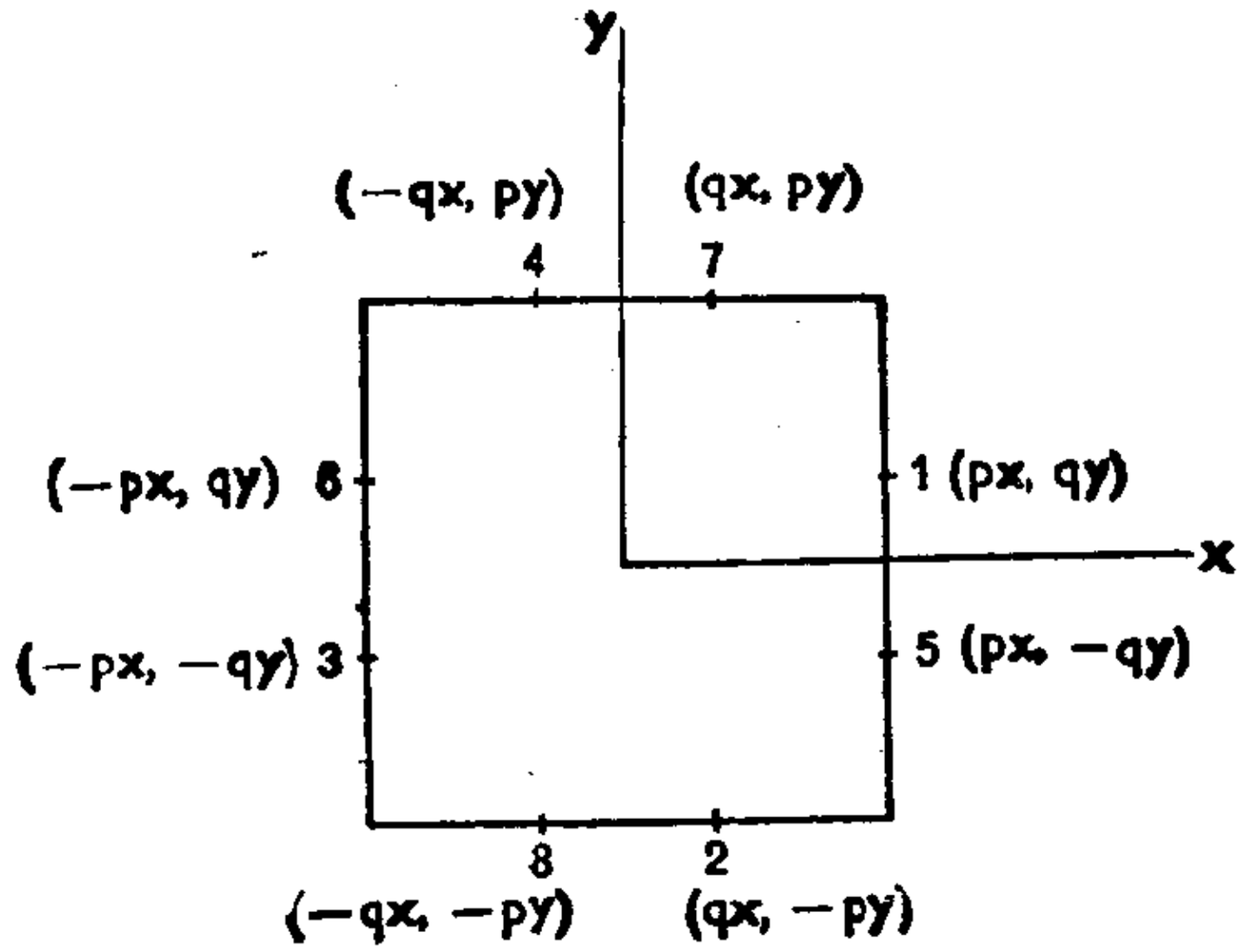


图 3.2　所示八个位置的函数 ϕ_i 生成群 C_{4v} 的正规表示*

要 U 是所要求的变换，则

$$A\Phi U = \Phi U U^{-1}\Gamma(A)U,$$

亦即

$$A(\Phi U) = (\Phi U)\Gamma_{\text{red}}(A). \tag{3.83}$$

这告诉我们，如果在空间 L_n 中不选 Φ 作基函数，而选用新的基函数

$$\Psi = \Phi U, \tag{3.84}$$

则表示的矩阵将取分块对角化形式.　把 (3.84) 写成展开形式:

$$\psi_i = \sum_{j=1}^{n} \phi_j U_{ji}. \tag{3.85}$$

为了求系数 U_{ji} 和 ψ_i 的适当的线性组合，把 (3.85) 写成另一种形式:

$$\psi_{pm}{}^{\alpha} = \sum_{i=1}^{n} \phi_i U_{\alpha pm}{}^{i} \tag{3.86}$$

式中 $\psi_{pm}{}^{\alpha}$ 是在表示 Γ 的约化中出现的第 p 个不可约表示 $\Gamma^{(\alpha)}$

---

* 图中似应作如下修改: 4⟷2, 8⟷7. ——译者注

的第 m 个基函数. 若

$$\Gamma = \sum_{\alpha=1}^{C} a_\alpha \Gamma^{(\alpha)}, \tag{3.87}$$

则 $1 \leqslant \alpha \leqslant C$, $1 \leqslant p \leqslant a_\alpha$, $1 \leqslant m \leqslant l_\alpha$ ($\Gamma^{(\alpha)}$ 的维数). 矩阵 $[U_{\alpha p m}{}^{i}]$ 就是矩阵 $[U_{ji}]$ 的另一种标记法; (α, p, m) 的一组值代表 U 的一列, 而 i 的一个值代表 U 的一行. 同样 $\psi_{pm}{}^{\alpha}$ 是 ψ_i 的另一记法. 由于等式(3.87)两边矩阵的阶数应相同, 我们得到

$$n = \sum_{\alpha=1}^{C} a_\alpha l_\alpha. \tag{3.88}$$

G 的一个元素 A 对 $\psi_{pm}{}^{\alpha}$ 作用的结果是给出生成不可约表示 $\Gamma^{(\alpha)}$ 的 l_α 个函数的一个线性组合, 这 l_α 个函数确定出全空间 L_n 的一个 l_α 维不变子空间. 于是

$$A\psi_{pm}{}^{\alpha} = \sum_{k=1}^{l_\alpha} \psi_{pk}{}^{\alpha} \Gamma_{km}{}^{(\alpha)}(A). \tag{3.89}$$

在这种情况下称函数 $\psi_{pm}{}^{\alpha}$ 属于不可约表示 $\Gamma^{(\alpha)}$ 的第 m 列, 或者按不可约表示 $\Gamma^{(\alpha)}$ 的第 m 列变换. 设基函数 ϕ_i 是正交归一化的. 因为我们希望要得到的基函数 $\psi_{pm}{}^{\alpha}$ 仍是正交归一化的, 故 U 应为一幺正矩阵, 于是有

$$\sum_{i=1}^{n} U_{\alpha p m}{}^{i*} U_{\beta q k}{}^{i} = \delta_{\alpha\beta}\delta_{pq}\delta_{mk}$$

$$\sum_{\alpha, p, m} U_{\alpha p m}{}^{i*} U_{\alpha p m}{}^{j} = \delta_{ij}. \tag{3.90}$$

用 G 的元素 A 作用(3.86)两边, 我们得到

$$A\psi_{pm}{}^{\alpha} = \sum_{i=1}^{n} A\phi_i U_{\alpha p m}{}^{i},$$

即

$$\sum_{k=1}^{l_\alpha} \psi_{pk}{}^{\alpha}\Gamma_{km}{}^{(\alpha)}(A) = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} \phi_j \Gamma_{ji}(A) U_{\alpha pm}{}^{i},$$

再次应用 (3.86) 于上式得到

$$\sum_{k=1}^{l_\alpha} U_{\alpha pk}{}^{s}\Gamma_{km}{}^{(\alpha)}(A) = \sum_{i=1}^{n} \Gamma_{si}(A) U_{\alpha pm}{}^{i}, \qquad (3.91)$$

上式对所有 $A \in G$, $1 \leqslant s \leqslant n$, $1 \leqslant m \leqslant l_\alpha$ 都成立. 这是一个非常重要的关系式,对确定系数 $U_{\alpha pm}{}^{i}$ 帮助极大, 由这些系数可立即写下对称化的基函数[8] $\psi_{pm}{}^{\alpha}$. 这个程序与投影算符技巧非常相似[9],后者从一个适当的函数中把对称化的基函数投影出来.

让我们把(3.91)应用于群的正规表示这一特殊情况. 把指标 s 和 i 分别改作群元素 B 和 C, 利用 (3.74), 可得知对所有 A、$B \in G$ 和 $1 \leqslant m \leqslant l_\alpha$ 都有

$$\sum_{k=1}^{l_\alpha} U_{\alpha pk}{}^{B}\Gamma_{km}{}^{(\alpha)}(A) = \sum_{C\in G} \Gamma_{B,C}(A) U_{\alpha pm}{}^{C} = U_{\alpha pm}{}^{BA} \qquad (3.92)$$

若把 B 选作单位元 E, 就有

$$\sum_{k=1}^{l_\alpha} U_{\alpha pk}{}^{E}\Gamma_{km}{}^{(\alpha)}(A) = U_{\alpha pm}{}^{A}. \qquad (3.93)$$

这个关系式连用 (3.90), 帮助我们把正规表示的约化矩阵 U 完全确定下来.

作为一个例子, 我们把上述结果用以约化 C_{4v} 群的正规表示(基为本节前面所考虑的 $\phi_1, \phi_2, \cdots, \phi_8$) 和确定出现在正规表示 Γ^{reg} 中的各种不可约表示的对称化的基函数. 因为

8) 一个类似的方法曾被 Mariot (1962) 所使用. 然而其出发点与我们不同,他的方法在最后一步包含某些猜测和试探因素.

9) Cotton (1971), §6.2; Hamermesh (1964). §3.18; Tinkham (1964), §3.8.

$$\Gamma^{\text{reg}} = \Gamma^{(1)} \oplus \Gamma^{(2)} \oplus \Gamma^{(3)} \oplus \Gamma^{(4)} \oplus 2\Gamma^{(5)},$$

我们需要八个对称化的基函数：各有一个分别属于 $\Gamma^{(1)}$, $\Gamma^{(2)}$, $\Gamma^{(3)}$ 和 $\Gamma^{(4)}$，而有两组（每组包含两个基函数）属于 $\Gamma^{(5)}$. 方程 (3.93) 联系属于同一个不可约表示的诸矩阵元，即有同样 α 和 p 的系数. 我们任意选定一个矩阵元，譬如说 $U_{\alpha p m}{}^{E} = a$，让 A 跑遍所有元素以计算其它系数. a 的值可以最后由归一化求出. 在 l_α 维不可约表示的情况下，需要由 l_α 个任意系数出发，它们最后全可由归一化求出（剩下一下符号因子 ± 1，须由 A 对相应对称化基函数的作用确定）.

例如，为求 $\Gamma^{(5)}$ 的两组基函数，我们令

$$U_{5p_1}{}^{E} = a, \quad U_{5p_2}{}^{E} = b. \tag{3.94}$$

利用式 (3.93) 和表 (3.2) 中给出的 C_{4v} 的不可约表示我们得到下列矩阵元：

A:	E	C_4	C_4^2	C_4^3	m_x	m_y	σ_u	σ_v
$U_{5p_1}{}^{A}$:	a	b	$-a$	$-b$	a	$-a$	$-b$	b
$U_{5p_2}{}^{A}$:	b	$-a$	$-b$	a	$-b$	b	$-a$	a

若我们对 $p = 1$ 和 $p = 2$ 分别选两组常数 $a = a_1$, $b = b_1$ 和 $a = a_2$, $b = b_2$, 所有不同行间正交性要求 $a_1 a_2 + b_1 b_2 = 0$，除了这个条件，我们可以任意选四个常数，最后我们必须把每一行(列)归一化.

用这种方法得到的 C_{4v} 的正规表示 Γ^{reg} 的约化矩阵 U 如下(我们已取 $a_1 = b_1 = 1$, $a_2 = -b_2 = 1$)：

α	1	2	3	4	5	5	5	5
p	1	1	1	1	1	1	2	2
m	1	1	1	1	1	2	1	2
E	+	+	+	+	+	+	+	−

$$[U_{\alpha p m}{}^{A}] = \left|\begin{array}{c|cccccccc} C_4 & + & - & - & + & + & - & - & - \\ C_4^2 & + & + & + & + & - & - & - & + \\ C_4^3 & + & - & - & + & - & + & + & + \\ m_x & + & - & + & - & + & - & + & + \\ m_y & + & - & + & - & - & + & - & - \\ \sigma_u & + & + & - & - & - & - & + & - \\ \sigma_v & + & + & - & - & + & + & - & + \end{array}\right| , \quad (3.95)$$

其中每个正负号后跟着一个因子 $8^{-\frac{1}{2}}$.

有人可能怀疑左边算符的顺序[即(3.95)中行的编号]是否任意,以及能否任意交换上述矩阵的行.然而实际并非如此,顺序是由下述考虑所确定的.现在让我们暂时以 $A_1, A_2, \cdots, A_g$ 代表群 G 的 g 个算符，于是从一个确定的基函数(我们称之为 ϕ_1) 出发，算符的顺序由关系式 $A_i\phi_i = \phi_1$ 确定，亦即，若一算符使 ϕ_2 变作 ϕ_1，则以 A_2 代表该算符，等等[10]. 这就是我们在图 (3.2) 中以特殊方式为点 1，2，$\cdots$，8 编号的原因. U 的列的顺序,除了对应于同一不可约表示(同一 α 和 p)的诸列必须固定外,是任意的.

根据我们的原始方程 (3.86)，可以立即把 C_{4v} 的正规表示的对称化的基函数写下:

$$\Gamma^{(1)}: \quad \psi_{11}{}^{1} = (\phi_1+\phi_2+\phi_3+\phi_4+\phi_5+\phi_6+\phi_7+\phi_8)/\sqrt{8} ,$$

$$\Gamma^{(2)}: \quad \psi_{11}{}^{2} = (\phi_1-\phi_2+\phi_3-\phi_4-\phi_5-\phi_6+\phi_7+\phi_8)/\sqrt{8} ,$$

$$\Gamma^{(3)}: \quad \psi_{11}{}^{3} = (\phi_1-\phi_2+\phi_3-\phi_4+\phi_5+\phi_6-\phi_7-\phi_8)/\sqrt{8} ,$$

$$\Gamma^{(4)}: \quad \psi_{11}{}^{4} = (\phi_1+\phi_2+\phi_3+\phi_4-\phi_5-\phi_6-\phi_7-\phi_8)/\sqrt{8} ,$$

$$\Gamma^{(5)}: \begin{cases} \psi_{11}{}^{5} = (\phi_1+\phi_2-\phi_3-\phi_4+\phi_5-\phi_6-\phi_7+\phi_8)/\sqrt{8} , \\ \psi_{12}{}^{5} = (\phi_1-\phi_2-\phi_3+\phi_4-\phi_5+\phi_6-\phi_7+\phi_8)/\sqrt{8} , \end{cases}$$

10) 这种论证只适用于正规表示.

$$\Gamma^{(6)}:\ \begin{cases}\psi_{21}{}^{5}=(\phi_1-\phi_2-\phi_3+\phi_4+\phi_5-\phi_6+\phi_7-\phi_8)/\sqrt{8}\,,\\ \psi_{22}{}^{5}=(-\phi_1-\phi_2+\phi_3+\phi_4+\phi_5-\phi_6-\phi_7+\phi_8)/\sqrt{8}\,.\end{cases} \tag{3.96}$$

至此，我们已经成功地把具有基 $\{\phi_1, \phi_2, \cdots, \phi_8\}$ 的八维函数空间约化为六个在 C_{4v} 作用下不变的子空间，四个子空间是一维的，两个是二维的.很容易验证它们确实是不变子空间. C_{4v} 的元素 A 对 (3.96) 头四个函数的作用是乘以 ±1，而对 $\psi_{pm}{}^{5}$ (p 固定，$m=1,2$) 的作用是使 $\psi_{p1}{}^{5}$ 和 $\psi_{p2}{}^{5}$ 混杂. 还可以看到，幺正矩阵 (3.95) 使正规表示的所有矩阵分块对角化. 例如

$$U^{-1}\,\Gamma^{\mathrm{reg}}(C_4)\,U=\begin{bmatrix}
1 & & & & & & & \\
 & -1 & & & & & & \\
 & & -1 & & & & & \\
 & & & 1 & & & & \\
 & & & & 0 & -1 & & \\
 & & & & 1 & 0 & & \\
 & & & & & & 0 & -1 \\
 & & & & & & 1 & 0
\end{bmatrix} \tag{3.97}$$

自然，方块出现的次序与 U 中列的排法一致.

让我们把 ϕ_i 取作如下的形式

$$\phi_i(\mathbf{r})=\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i) \tag{3.98}$$

式中 $\mathbf{k}$ 是一矢量，量纲为[长度]$^{-1}$，分量为 k_x 和 k_y. $\mathbf{r}_i$ 是图 (3.2) 中所示八个点的位置矢量. 看一下当 x 和 y 很小时，诸

对称化的函数 ψ 的行为是有意义的. 例如*,考虑 ψ_{11}^2

$$\begin{aligned}\psi_{11}^2 &\propto \phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 - \phi_5 - \phi_6 + \phi_7 + \phi_8 \\ &\propto \exp i\mathbf{k}\cdot(p\mathbf{x}+q\mathbf{y}) - \exp i\mathbf{k}\cdot(q\mathbf{x}-p\mathbf{y}) \\ &\quad + \exp i\mathbf{k}\cdot(-p\mathbf{x}-q\mathbf{y}) - \exp i\mathbf{k}\cdot(-q\mathbf{x}+p\mathbf{y}) \\ &\quad - \exp i\mathbf{k}\cdot(p\mathbf{x}-q\mathbf{y}) - \exp i\mathbf{k}\cdot(-p\mathbf{x}+q\mathbf{y}) \\ &\quad + \exp i\mathbf{k}\cdot(q\mathbf{x}+p\mathbf{y}) + \exp i\mathbf{k}\cdot(-q\mathbf{x}-p\mathbf{y}) \\ &\propto \sin(qk_y y)\sin(pk_x x) + \sin(pk_y y)\sin(qk_x x)\end{aligned}$$

对很小的 x 和 y 展开上式,只保留第一项,我们得到

$$\psi_{11}^2 \propto xy. \tag{3.99}$$

于是可以说, ψ_{11}^2 的行为或变换方式与 xy 相同. 这也就是说, 函数 xy 也适合于选作 C_{4v} 的不可约表示 $\Gamma^{(2)}$ 的基函数; C_{4v} 的元素 A 对 ψ_{11}^2 的作用和对 xy 的作用一样. 在表 3.3 中,我们列出了各种不可约表示的基函数的变换方式,其证明留给读者.

表 3.3 C_{4v} 群不可约表示的基函数

C_{4v} 的不可约表示	$\Gamma^{(1)}$	$\Gamma^{(2)}$	$\Gamma^{(3)}$	$\Gamma^{(4)}$	$\Gamma^{(5)}$
基函数变换方式分别与表中函数相同	1	xy	x^2-y^2	$xy(x^2-y^2)$	$\{x, y\}$

应当注意的是,(3.96)的基函数 $\{\psi_{11}^5, \psi_{12}^5\}$ 和 $\{\psi_{21}^5, \psi_{22}^5\}$

* 这一段原书似有错误. 因式 (3.98) 的右侧是一个常数, $\phi_i(\mathbf{r})(i=1, 2, \cdots, 8)$ 是八个常数,就不能当成表示的基函数. 另外,按式(3.98),是推不出式 (3.99) 的. 我们建议把式 (3.98) 改作

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}_i\cdot\mathbf{r})$$

其中 $\mathbf{k}_i$ 是图(3.2)中所示八个点的位置矢量,而对式 (3.99) 的推导改作

$$\begin{aligned}\psi_{11}^2 &\propto \exp i(p\mathbf{x}+q\mathbf{y})\cdot\mathbf{r} - \exp i(q\mathbf{x}-p\mathbf{y})\cdot\mathbf{r} \\ &\quad + \exp i(-p\mathbf{x}-q\mathbf{y})\cdot\mathbf{r} - \exp i(-q\mathbf{x}+p\mathbf{y})\cdot\mathbf{r} \\ &\quad - \exp i(p\mathbf{x}-q\mathbf{y})\cdot\mathbf{r} - \exp i(-p\mathbf{x}+q\mathbf{y})\cdot\mathbf{r} \\ &\quad + \exp i(q\mathbf{x}+p\mathbf{y})\cdot\mathbf{r} + \exp i(-q\mathbf{x}-p\mathbf{y})\cdot\mathbf{r} \\ &\propto \sin px \sin qy + \sin py \sin qx\end{aligned}$$

——译者注

不是唯一的，因而矩阵U也不是唯一的。例如，考虑ψ_{11}^{5}和ψ_{12}^{5}的任意两个线性组合：

$$\chi_1 = a\psi_{11}^{5} + b\psi_{12}^{5},$$
$$\chi_2 = c\psi_{11}^{5} + d\psi_{12}^{5},$$

它们满足条件$ad \neq bc$，使χ_1和χ_2是此空间中的两个独立的函数[见图(3.3)]。可以证明，χ_1和χ_2生成C_{4v}的一个等价于$\Gamma^{(5)}$的表示[见习题(3.2)]。这提供了函数空间中一般变换的一个很好的例子，其思想很容易推广到维数大于二的空间。若系数矩阵$\begin{bmatrix} a & b \\ c & d \end{bmatrix}$为幺正的，则所得函数$\chi_1$和$\chi_2$仍是正交归一的，而变换只不过对应于旋转和反射的一个组合。

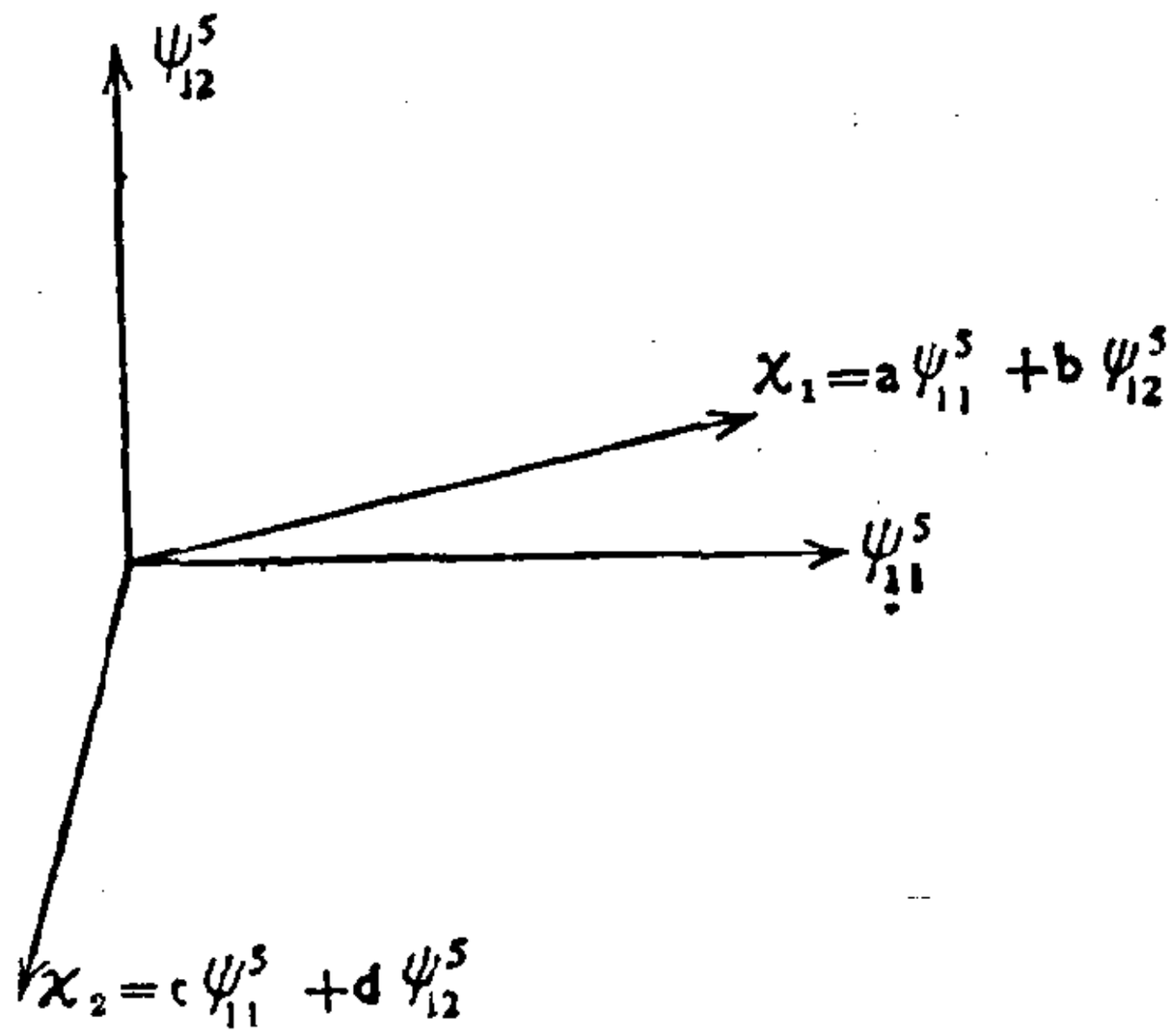


图 3.3　线性空间中任一基都可用来生成一个表示，而所有这种表示都等价。

3.9　其它可约表示

除了正规表示外，还可以生成群的其它表示。一般说这种表示是可约的。从群G的算符所作用的希尔伯特空间中的

一个任给的函数 ϕ_1 出发，我们可以用 G 的所有元素 A 作用于它，通常这将给我们 g 个独立的函数 $\phi_1, \phi_2, \cdots, \phi_g$，它们正好生成 G 的正规表示. 然而若 ϕ_1 有特殊的对称性，则独立函数的个数小于 g；事实上它一定是 g 的整数因子. 作为一个例子，让我们从图 (3.4) 所示位置 1 的函数 ϕ_1 出发. 以 C_{4v} 的所有操作施于 ϕ_1，我们得到另外三个独立的函数，它们分别对应用图 (3.4)中位置 2、3、4. 很明显，这四个函数生成 C_{4v} 的一个表示 Γ，因为它们在 C_{4v} 的算符的作用下互相转换. 表示 Γ 的矩阵由下式确定[11]

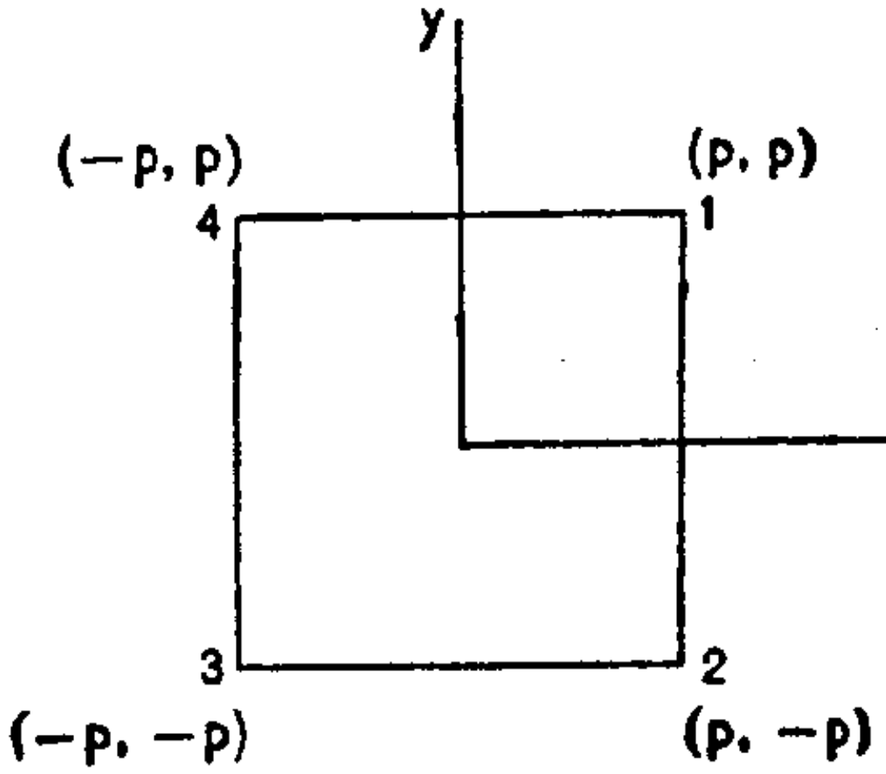


图 3.4　所示的四个位置的函数生成 C_{4v} 的一个表示

$$A(\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4) = (\phi_1, \phi_2, \phi_3, \phi_4)\Gamma(A). \quad (3.100)$$

由于 C_{4v} 没有四维不可约表示，故 Γ 一定是可约的. 我们求出 Γ 的矩阵的特征标如下[12]：

类	ζ_1 (E)	ζ_2 $(C_4C_4^3)$	ζ_3 C_4^2	ζ_4 (m_x, m_y)	ζ_5 $(\sigma_u\sigma_v)$
χ	4	0	0	0	2

利用(3.67)可以求出不可约表示包含在 Γ 中的次数 a_i. 我们

11) 注意，此即习题 (1.3) 中生成的 8 个矩阵.

12) 在此特例中，这很容易由观察图 (3.4) 得出，而不必明显地求出 Γ 的所有矩阵. A 的特征标等于在 A 作用下不变的函数 ϕ_i 的个数. 然而，把这个简单的准则应用于其它更一般的可能有分数系数的问题时，需要特别小心.

得到 $a_1 = a_2 = a_5 = 1$，$a_3 = a_4 = 0$，于是

$$\Gamma = \Gamma^{(1)} \oplus \Gamma^{(2)} \oplus \Gamma^{(5)}.$$

象我们所讨论的那类简单情况下，可由观察群的特征标表求出这些系数，而无需求助于(3.67)．例如，若我们对表(3.1)所给出的 C_{4v} 的特征标 $\chi^{(1)}$，$\chi^{(2)}$，$\chi^{(5)}$ 逐类求和，则正好得到上面所给出的 Γ 的特征标．

现在我们可以用(3.91)来确定给出 ϕ_1，ϕ_2，ϕ_3 和 ϕ_4 的对称化线性组合的系数 $U_{\alpha p m}{}^{i}$ 了，所求得的结果是

$$\begin{aligned}
&\Gamma^{(1)}: \quad \psi_{11}{}^{1} = (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4)/2, \\
&\Gamma^{(2)}: \quad \psi_{11}{}^{2} = (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4)/2, \\
&\Gamma^{(5)}: \begin{cases} \psi_{11}{}^{5} = (\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - \phi_4)/2, \\ \psi_{12}{}^{5} = (\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + \phi_4)/2. \end{cases}
\end{aligned} \tag{3.101}$$

由上面诸 ϕ_i 的系数构成的幺正变换矩阵，使表示 Γ 的所有矩阵分块对角化．

于是，一般地，当一个群的所有不可约表示已知时，(3.91)足以确定所有系数 $U_{\alpha p m}{}^{i}$，从而确定对称化基函数．在大多数实际情况下，可约表示的矩阵每行或每列只有一个非零元，这使(3.91)右边只剩下一个非零项．此外，所有晶体点群的不可约表示最多是三维的．这使得确定 $U_{\alpha p m}{}^{i}$ 十分容易．

3.10 表示的直积

考虑群 G 的两个(可约或不可约的)表示 $\Gamma^{(a)}$ 和 $\Gamma^{(b)}$．取这两个表示相应矩阵的直积，并把所得矩阵表作

$$\Gamma(A) = \Gamma^{(a)}(A) \otimes \Gamma^{(b)}(A), \text{ 等等.} \tag{3.102}$$

在群 G 中，令 $AB = C$，考虑乘积

$$\begin{aligned}
\Gamma(A)\Gamma(B) &= [\Gamma^{(a)}(A) \otimes \Gamma^{(b)}(A)][\Gamma^{(a)}(B) \otimes \Gamma^{(b)}(B)] \\
&= [\Gamma^{(a)}(A)\Gamma^{(a)}(B)] \otimes [\Gamma^{(b)}(A)\Gamma^{(b)}(B)]
\end{aligned}$$

$$= \Gamma^{(a)}(C)\otimes\Gamma^{(b)}(C)$$
$$= \Gamma(C). \tag{3.103}$$

于是，我们看到由取两个表示矩阵的直积而得到的矩阵也满足群的乘法表，从而生成G的一个表示。表示Γ称为表示$\Gamma^{(a)}$和$\Gamma^{(b)}$的直积，记作$\Gamma = \Gamma^{(a)}\otimes\Gamma^{(b)}$.

一般而言，两个表示的直积是可约的，特别当$\Gamma^{(a)}$和$\Gamma^{(b)}$都可约时，表示直积一定可约. 由我们在2.5.2节中对矩阵直积所作的讨论，可以很明显地看出，直积表示Γ的特征标等于$\Gamma^{(a)}$和$\Gamma^{(b)}$相应特征标的积，

$$\chi(A) = \chi^{(a)}(A)\chi^{(b)}(A)，\text{等等}. \tag{3.104}$$

让我们首先考虑G的不可约表示直积的约化，我们把这记作

$$\Gamma^{(i)}\otimes\Gamma^{(j)} = \sum_k x_k{}^{ij}\Gamma^{(k)}, \tag{3.105a}$$

$$\chi^{(i)}(A)\chi^{(j)}(A) = \sum_k x_k{}^{ij}\chi^{(k)}(A), \quad \forall A\in G, \tag{3.105b}$$

式中$x_k{}^{ij}$是非负整数. 而任意两个表示

$$\Gamma^{(a)} = \sum_i a_i\Gamma^{(i)} \quad 和 \quad \Gamma^{(b)} = \sum_i b_i\Gamma^{(i)}$$

的直积按下式分解为其不可约成分

$$\Gamma^{(a)}\otimes\Gamma^{(b)} = \sum_k\left(\sum_{ij} a_ib_jx_k{}^{ij}\right)\Gamma^{(k)}. \tag{3.106}$$

上述结果很容易推广到多个表示直积的情况，在表3.4中我们列举了C_{4v}所有不可约表示对的直积以及它们的分解，其证明留给读者作习题.

3.10.1 *直积表示的基函数* 只要取各因子不可约表示的基函数的所有可能的乘积就可得出直积表示的基函数. 例如，令$\{\phi_1, \phi_2, \cdots, \phi_{l_i}\}$为不可约表示$\Gamma^{(i)}$的基，$\{\chi_1, \chi_2, \cdots, \chi_{l_j}\}$是不可约表示$\Gamma^{(j)}$的基，则表示$\Gamma = \Gamma^{(i)}\otimes\Gamma^{(j)}$

表 3.4　C_{4v} 群不可约表示的直积

$\Gamma^{(1)}$: $\Gamma^{(1)}\otimes\Gamma^{(1)}=\Gamma^{(1)}$;
$\Gamma^{(2)}$: $\Gamma^{(1)}\otimes\Gamma^{(2)}=\Gamma^{(2)}$, $\Gamma^{(2)}\otimes\Gamma^{(2)}=\Gamma^{(1)}$;
$\Gamma^{(3)}$: $\Gamma^{(1)}\otimes\Gamma^{(2)}=\Gamma^{(3)}$, $\Gamma^{(2)}\otimes\Gamma^{(3)}=\Gamma^{(4)}$ $\Gamma^{(2)}\otimes\Gamma^{(3)}=\Gamma^{(1)}$;
$\Gamma^{(4)}$: $\Gamma^{(1)}\otimes\Gamma^{(4)}=\Gamma^{(4)}$, $\Gamma^{(2)}\times\Gamma^{(4)}=\Gamma^{(3)}$, $\Gamma^{(3)}\otimes\Gamma^{(4)}=\Gamma^{(2)}$, $\Gamma^{(4)}\times\Gamma^{(4)}=\Gamma^{(1)}$
$\Gamma^{(5)}$: $\Gamma^{(1)}\otimes\Gamma^{(5)}=\Gamma^{(5)}$, $\Gamma^{(2)}\times\Gamma^{(5)}=\Gamma^{(5)}$ $\Gamma^{(3)}\otimes\Gamma^{(5)}=\Gamma^{(5)}$, $\Gamma^{(4)}\times\Gamma^{(5)}=\Gamma^{(5)}$, $\Gamma^{(5)}\otimes\Gamma^{(5)}=\Gamma^{(1)}\oplus\Gamma^{(2)}\oplus\Gamma^{(3)}\oplus\Gamma^{(4)}$.

有 l_il_j 个基函数 $\psi_{mn}=\phi_m\chi_n(1\leqslant m\leqslant l_i,\ 1\leqslant n\leqslant l_j)$. 根据表示的定义，我们有

$$A(\psi_{11},\psi_{12},\cdots,\psi_{l_il_j})$$
$$=(\psi_{11},\psi_{12},\cdots,\psi_{l_il_j})(\Gamma^{(i)}(A)\otimes\Gamma^{(j)}(A)).$$

由此，A 对具体函数 ψ_{mn} 的作用可以写成

$$A\psi_{mn}=\sum_{(kl)=1}^{l_il_j}\psi_{kl}[\Gamma^{(i)}(A)\otimes\Gamma^{(j)}(A)]_{kl,mn}$$
$$=\sum_{k=1}^{l_i}\sum_{l=1}^{l_j}\phi_k\chi_l\Gamma_{km}^{(i)}(A)\Gamma_{ln}^{(j)}(A)\quad\text{利用 (2.79)}$$
$$=(A\phi_m)(A\chi_n).\qquad(3.107)$$

这显示出算符对直积空间的函数是如何作用的. 这里的由基函数 $\{\psi_{mn}\}$ 张成的 l_il_j 维空间是分别由基函数 $\{\phi_m\}$ 和 $\{\chi_n\}$ 张成的空间的直积.

在抽象代数的这一分支，我们还可以取空间与自身的直积. 考虑具有基函数 $\{\phi_1,\phi_2,\cdots,\phi_n\}$ 的空间 L_n. 这时，n^2 维的直积空间 $L_n\otimes L_n$ 的基函数为 $\{\phi_1\phi_2,\cdots,\phi_i\phi_j,\cdots,\phi_n\phi_n\}$. 然而对这种代数的每一步我们都必须谨慎，必须记住

我们是与抽象符号打交道.因而必须把两个直积函数 $\phi_i\phi_j$ 和 $\phi_j\phi_i(i \neq j)$ 区分开. 这是由于在这种记法下,它们代表直积空间中两个独立的矢量.

作为一个例子,我们考虑直积

$$\Gamma \equiv \Gamma^{(5)} \otimes \Gamma^{(5)} = \Gamma^{(1)} \oplus \Gamma^{(2)} \oplus \Gamma^{(3)} \oplus \Gamma^{(4)}, \qquad (3.108)$$

(见表 3.4). 我们取函数组 $\{x, y\}$ 作为 $\Gamma^{(5)}$ 的基,则表示 Γ 的基是 $\{x, y\}\{x, y\} = \{x^2, xy, yx, y^2\}$. 举例说,算符 $C_4 \in C_{4v}$ 对这些函数的作用可立即求出是

$$C_4(x^2, xy, yx, y^2) = (y^2, -yx, -xy, x^2)$$

$$= (x^2, xy, yx, y^2)\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \qquad (3.109)$$

现在可以很容易地验证(3.107)式了. 我们有

$$C_4(xy) = (C_4x)(C_4y) = -yx.$$

还可以看出

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \otimes \begin{bmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix},$$

亦即 Γ 中 C_4 的矩阵是 $\Gamma^{(5)}$ 中 C_4 的矩阵与自身的直积.

现在,考虑表示 Γ 的特征标,就很容易得出(3.108)的约化了. 我们求出各因子的不可约表示的对称化的线性组合为

$$\begin{aligned} \Gamma^{(1)}&: \ \psi_1 = [(x^2) + (y^2)], \\ \Gamma^{(2)}&: \ \psi_2 = [(xy) + (yx)], \\ \Gamma^{(3)}&: \ \psi_3 = [(x^2) - (y^2)], \\ \Gamma^{(4)}&: \ \psi_4 = [(xy) - (yx)]. \end{aligned} \qquad (3.110)$$

我们提醒一句: 当所考虑的体系包含多个全同粒子时,

就会出现取同一个群的两个表示的直积的情况. 例如，在氦这样的双电子原子中，若每个电子的波函数按群的不可约表示变换，则两个电子的体系的波函数(忽略电子间相互作用)将按此群的直积表示变换.

3.11 直积群的表示

在这一节，我们考虑两个相互对易的子群的直积群的表示. 设 $H=\{E\equiv H_1, H_2, \cdots, H_h\}$ 和 $G=\{E\equiv G_1, G_2, \cdots, G_g\}$ 分别是阶数为 h 和 g 的两个群，H 的所有元与 G 的所有元对易.把它们的 $k=hg$ 阶直积群记作 $K=\{E\equiv K_{11}, K_{12}, \cdots, K_{1g}, K_{21}, \cdots K_{hg}\}$ 其中 K 的元为

$$K_{ij}=H_iG_j. \tag{3.111}$$

令 $H_iH_m=H_p$ 和 $G_jG_n=G_q$，则

$$\begin{aligned} K_{ij}K_{mn} &= (H_iG_j)(H_mG_n) \\ &= (H_iH_m)(G_jG_n) \\ &= H_pG_q \\ &= K_{pq}. \end{aligned} \tag{3.112}$$

令 $\Gamma^{(h)}$ 是 H 的一个表示而 $\Gamma^{(g)}$ 是 G 的一个表示，则

$$\Gamma^{(h)}(H_i)\Gamma^{(h)}(H_m)=\Gamma^{(h)}(H_p),$$

$$\Gamma^{(g)}(G_j)\Gamma^{(g)}(G_n)=\Gamma^{(g)}(G_q).$$

分别取上面两个等式两边的直积，我们有

$$\begin{aligned} &\Gamma^{(h)}(H_t)\otimes\Gamma^{(g)}(G_q) \\ &\quad=[\Gamma^{(h)}(H_i)\Gamma^{(h)}(H_m)]\otimes[\Gamma^{(g)}(G_j)\Gamma^{(g)}(G_n)] \\ &\quad=[\Gamma^{(h)}(H_i)\otimes\Gamma^{(g)}(G_j)][\Gamma^{(h)}(H_m)\otimes\Gamma^{(g)}(G_n)]. \end{aligned} \tag{3.113}$$

若我们定义新的矩阵

$$\Gamma^{(k)}(K_{pq})=\Gamma^{(h)}(H_p)\otimes\Gamma^{(g)}(G_q), \tag{3.114}$$

则 (3.113) 变作

$$\Gamma^{(k)}(K_{pq})=\Gamma^{(k)}(K_{ij})\Gamma^{(k)}(K_{mn}). \tag{3.115}$$

把此结果与(3.112)对照，可以清楚看到这些直积矩阵构成K的一个表示．于是，**两个相互对易的群的表示的直积是其直积群的一个表示．**

下面我们来证明，若$\Gamma^{(h)}$和$\Gamma^{(g)}$分别是H和G的不可约表示，则直积$\Gamma^{(k)}=\Gamma^{(h)}\otimes\Gamma^{(g)}$是$K$的不可约表示．如以前所讨论的那样[见式(3.69)]不可约条件给出

$$\sum_{H_i\in H}\chi^{(h)}(H_i)\chi^{(h)*}(H_i)=h,$$

$$\sum_{G_i\in G}\chi^{(g)}(G_i)\chi^{(g)*}(G_i)=g, \tag{3.116}$$

式中$\chi^{(h)}$和$\chi^{(g)}$分别是$\Gamma^{(h)}$和$\Gamma^{(g)}$的特征标，取上面两个等式两侧的积，我们得到

$$hg=k=\left[\sum_{H_i\in H}\chi^{(h)}(H_i)\chi^{(h)*}(H_i)\right]\cdot\left[\sum_{G_i\in G}\chi^{(g)}(G_i)\chi^{(g)*}(H_i)\right]$$

$$=\sum_{H_i\in H,\,G_j\in G}\sum[\chi^{(h)}(H_i)\chi^{(g)}(G_j)][\chi^{(h)*}(H_i)\chi^{(g)*}(G_i)]$$

从(3.114)很容易推出K的表示$\Gamma^{(k)}$的特征标是H和G的特征标的积，因而上面等式化为

$$k=\sum_{K_{ij}\in K}\chi^{(k)}(K_{ij})\chi^{(k)}(K_{ij}), \tag{3.117}$$

这就证明，$\Gamma^{(k)}$是K的不可约表示．

因为在任一群的恒等表示中，每一元素都由单位矩阵表示，故K的恒等表示是H和G的恒等表示的直积．还可以看到，若H的表示$\Gamma^{(h)}$或G的表示$\Gamma^{(g)}$是可约的，则K的直积表示是可约的．

现在我们证明，K的所有的不可约表示都是H和G的不可约表示的直积．令H的不可约表示有c_h个，维数分别是$l_1^{(h)}$，$l_2^{(h)}$，…，$l_{c_h}^{(h)}$，而G有c_g个不可约表示，维数分别是$l_1^{(g)}$，

$l_2^{(g)}, \cdots, l_{c_g}^{(g)}$，于是由(3.79)，有

$$\sum_{i=1}^{c_h} [l_i^{(h)}]^2 = h,$$

$$\sum_{i=1}^{c_g} [l_i^{(g)}]^2 = g.$$

由取H和G的不可约表示的直积得到的K的不可约表示，其维数是 $l_{ij}^{(k)} = l_i^{(h)} l_i^{(g)}$. 现在考虑以这种方式得到的$K$的不可约表示维数的平方和：

$$\sum_{i=1}^{c_h} \sum_{j=1}^{c_g} [l_{ij}^{(k)}]^2 = \sum_{i=1}^{c_h} \sum_{j=1}^{c_g} [l_i^{(h)}]^2 [l_j^{(g)}]^2$$

$$= hg$$

$$= k;$$

此即

$$\sum_{n=1}^{c_h c_g} [l_n^{(k)}]^2 = k. \tag{3.118}$$

这里，我们采用了记号 $l_n^{(k)} \equiv l_{ij}^{(k)}$ 代表K的不可约表示的维数. 上式表明，H和G的不可约表示的直积穷尽了K的所有不可约表示，亦即没有一个K的不可约表示不能表示为H和G的不可约表示的直积。若我们以 c_k 代表K的不可约表示的个数，则有

$$c_k = c_h c_g. \tag{3.119}$$

这一结果在直积群理论中非常重要，因为它帮助我们由较小群的不可约表示构造较大群K的所有不可约表示，若K可以表示为若干子群的直积时. 尽管在这里我们对此给出了一个明显的证明，同一结论还可以用别的方法证明：利用习题 1.23(iii) 连同这样一个事实——群的不可约表示的个数等于其共扼类的个数.

3.11.1 直积群表示的基函数　　K 的可约或不可约表示 $\Gamma^{(k)}$ 的基函数，可以取为 H 和 G 的相应表示 $\Gamma^{(h)}$ 和 $\Gamma^{(g)}$ 的基函数的乘积，$\Gamma^{(k)}$ 是 $\Gamma^{(h)}$ 和 $\Gamma^{(g)}$ 的直积。换言之，表示 $\Gamma^{(k)}$ 的希尔伯特空间正好是表示 $\Gamma^{(h)}$ 和 $\Gamma^{(g)}$ 的希尔伯特空间的直积。让我们以 $\{\phi_1, \phi_2, \cdots, \phi_a\}$ 代表 $\Gamma^{(h)}$ 的 $l^{(h)} = a$ 个基函数，以 $\{\chi_1, \chi_2, \cdots, \chi_b\}$ 代表 $\Gamma^{(g)}$ 的 $l^{(g)} = b$ 个基函数。于是 K 的表示 $\Gamma^{(k)} = \Gamma^{(h)} \otimes \Gamma^{(g)}$ 有 ab 个基函数 $\{\psi_{mn}\}$，这里的 $\psi_{mn} = \phi_m \chi_n$，$1 \leqslant m \leqslant a$，$1 \leqslant n \leqslant b$。若 K 的元素表为 $K_{pq} = H_p G_q$，则它对函数 ψ_{mn} 的作用由下式给出：

$$\begin{aligned} K_{pq}\psi_{mn} &= \sum_{(kl)=1}^{ab} \psi_{kl} \Gamma_{kl,mn}^{(k)}(K_{pq}) \\ &= \sum_{(kl)=1}^{ab} \phi_k \chi_l [\Gamma_{km}^{(h)}(H_p) \Gamma_{ln}^{(g)}(G_q)] \\ &= \left[\sum_{k=1}^{a} \phi_k \Gamma_{km}^{(h)}(H_p)\right]\left[\sum_{l=1}^{b} \chi_l \Gamma_{ln}^{(g)}(G_q)\right] \\ &= (H_p \phi_m)(G_q \chi_n). \end{aligned} \tag{3.120}$$

可见，两个因子群的算符只作用于它们各自的希尔伯特空间。

我们现在来考虑两个群的直积的一个简单例子。考虑两个二阶群 $H = \{E_x m_x\}$ 和 $G = \{E_y, m_y\}$，和以前一样，m_x 和 m_y 分别表示对 x 轴和 y 轴的反射。为了清楚起见，我们把两个群中的单位元加以区分。因为 m_x 和 m_x 对易，我们可以取 H 和 G 的直积以给出一个四阶群，其元素为 $E = E_x E_y$，$A = E_x m_y$，$B = m_x E_y$，$C = m_x m_y$。H 和 G 的不可约表示为

群 H

	E_x	m_x
$\Gamma_1^{(h)}$	1	1
$\Gamma_2^{(h)}$	1	−1

群 G

	E_y	m_y
$\Gamma_1^{(g)}$	1	1
$\Gamma_2^{(g)}$	1	−1

只要取H和G的不可约表示的所有可能的直积就能得出K的不可约表示．它们是

群　　K

	E	A	B	C
$\Gamma_1^{(k)}\equiv\Gamma_{11}^{(k)}$	1	1	1	1
$\Gamma_2^{(k)}\equiv\Gamma_{12}^{(k)}$	1	−1	1	−1
$\Gamma_3^{(k)}\equiv\Gamma_{21}^{(k)}$	1	1	−1	−1
$\Gamma_4^{(k)}\equiv\Gamma_{22}^{(k)}$	1	−1	−1	1

可以看到，K与群 $\{E, c_4^2, m_x, m_y\}$ 同构，后者是 c_{4v} 的一个子群．

现在让我们取 ϕ_1 和 ϕ_2 作为H的两个不可约表示的基函数，而 χ_1 和 χ_2 为G的两个不可约表示的基函数．各个算符的作用如下：

$$\begin{aligned}
&E_x\phi_1 = \phi_1, \quad m_x\phi_1 = \phi_1,\\
&E_x\phi_2 = \phi_2, \quad m_x\phi_2 = -\phi_2,\\
&E_y\chi_1 = \chi_1, \quad m_y\chi_1 = \chi_1,\\
&E_y\chi_2 = \chi_2, \quad m_y\chi_2 = -\chi_2,
\end{aligned} \tag{3.121}$$

K的不可约表示 $\Gamma_n^{(k)} = \Gamma_{ij}^{(k)}$ 有如下的基函数

$$\psi_{ij} \equiv \phi_i\chi_j, \quad i, j = 1, 2.$$

例如，不可约表示 $\Gamma_2^{(k)} = \Gamma_{12}^{(k)}$ 的基函数为 $\psi_{12} = \phi_1\chi_2$，这很容易加以验证：

$$\begin{aligned}
&E\psi_{12} = (E_x\phi_1)(E_y\chi_2) = \phi_1\chi_2 = \psi_{12},\\
&A\psi_{12} = (E_x\phi_1)(m_y\chi_2) = \phi_1(-\chi_2) = -\psi_{12},\\
&B\psi_{12} = (m_x\phi_1)(E_y\chi_2) = \phi_1\chi_2 = \psi_{12},\\
&C\psi_{12} = (m_x\phi_1)(m_y\chi_2) = \phi_1(-\chi_2) = -\psi_{12}.
\end{aligned}$$

如果有两个可区分的粒子（如电子和质子），它们的波函数按两个不同的对称性群的表示变换，则整个体系的波函数

将按直积群的表示变换.

习　　题

(3.1)　若等式(3.8)的矩阵 $T(A)$ 是幺正矩阵，试证，长方矩阵 $X(A)$ 必为零矩阵[这就是等式(3.23)中矩阵 $\Gamma(A)$ 的形状].

(3.2)　设 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n$ 是群 G 的 n 维表示 Γ 的基函数. 试证诸 ψ 的任意 n 个独立的线性组合也生成 G 的一个等价于 Γ 的表示。

(3.3)　若 Γ 是群 G 的一个表示，试证，Γ^* (其矩阵与 Γ 的相应矩阵互为复共轭) 也是 G 的一个表示，而 Γ^{-1} (其矩阵为 Γ 中相应矩阵的逆)和 Γ^+ (其矩阵为 Γ 中相应矩阵的厄米共轭)不是 G 的表示，除非 G 是一阿贝尔群.

(3.4)　若 Γ 是群的表示，试证，Γ 和 Γ^* 或者都可约或者都不可约.

(3.5)　构造 C_{3v} 的特征标表和不可约表示表；C_{3v} 是正三角形的对称性群.

(3.6)　由式(3.56)推导式(3.58).

(3.7)　求下列群的特征标表和不可约表示表：(i) 三阶群，(ii) 四阶循环群，(iii) 四阶非循环群，(iv) 五阶群，(v) 六阶循环群，(vi) 六阶非阿贝尔群，(vii) n 阶循环群(n 是正整数)。(参考§1.8)

(3.8)　求习题(1.7)中所生成的群的特征标表(将会看到它与 C_{4v} 群的特征标表相同，这表明，两个具有相同特征标表的群不一定同构)

(3.9)　求交代群 A_4 的特征标表.

(3.10)　就 C_{4v} 群不可约表示的直积验证表(3.4).

(3.11)　令 $\Gamma^{(i)}$ 和 $\Gamma^{(j)}$ 是群 G 的两个不等价的不可约表示. 试证直积表示 $\Gamma^{(i)}\otimes\Gamma^{(j)*}$ 不含恒等表示. 又证，不可约表示与自己的复共轭表示的直积包含一次且只含一次恒等表示.

(3.12)　求 C_{3v} 群所有不可约表示的直积，并把它们约化成不可约表示的直和.

(3.13)　令共轭类 C_i^* 是共轭类 C_i 的逆[见习题(1.18)]. 若 $C_i^* = C_i$，则称类 C_i 是自逆的. 试证群的实不可约特征标的个数等于自逆类的个数.

(3.14) 试证每一个群至少有一个忠实表示.

(3.15) 就表(3.1)中给出的 C_{4v} 群的特征标,验证公式(3.65).

(3.16) 直接证明(用以群的所有元素作用的办法),函数 xy 和 x^2-y^2 分别生成 C_{4v} 群的表示 $\Gamma^{(2)}$ 和 $\Gamma^{(3)}$.

(3.17) 分别从下列诸函数出发生成 C_{4v} 群的表示: (i) z, (ii) x^2, (iii) x^3, (iv) x^2y, (v) e^{ix}, (vi) $\cos x$, (vii) $\cos(mx)\sin(ny)$, (viii) $\exp(ax+by)$, $(a\neq b)$. 当表示可约时,约化它,并求出生成因子不可约表示的适当的函数线性组合.

(3.18) 同上题,群改为 C_{3v} 群,函数换为: (i) z, (ii) xy, (iii) x^2-y^2, (iv) x^2, (v) x^3, (vi) x^2y.

(3.19) 构造 C_{3v} 群的正规表示. 选择生成该表示的一组六个函数. 约化这个表示,并求出按 C_{3v} 群各种不可约表示变换的六个对称化的基函数.

(3.20) 试证,有限群 G 的两个表示 Γ_1 和 Γ_2 不包含公共的不可约表示,当且仅当它们的特征标正交:

$$\sum_{k=1} n_k \chi_{1k} \chi^*_{2k} = 0,$$

式中 χ_{1k} 和 χ_{2k} 分别是 Γ_1 和 Γ_2 中第 k 类的特征标值.

(3.21) 试证,两个函数 $e^{i(x+y)}$ 和 $e^{i(x-y)}$ 生成群 (E, m_x) 的正规表示,其中 m_x 如正文中定义的那样是反射. 求出按 (E, m_x) 的不可约表示变换的这两个函数的两个线性组合.

(3.22) 试证函数 $\exp[i(ax+by)]$ $(a\neq b)$ 是生成群 (E, C_4^2, m_x, m_y) 的正规表示的四函数之一. 试求按此群不可约表示变换的这些函数的四个对称化的线性组合.

参 考 文 献

Boerner (1963); Burrow (1965); Dixon (1967); Falicov (1967); Hamermesh (1964); Kahan (1965); Margenau 和 Murphy (1966), 第十五章; Meijer 和 Bauer (1962); Murnagham (1963); Tinkham (1964); Wigner (1959).

第四章　连续群及其表示

在第一章里，我们介绍了有限群和无限群的概念，并给出了它们的一些例子．我们看到，无限群可以分成两类——分立的与连续的．在此，我们把它们的定义重述一遍：当群的元素的个数是可数无穷时，称此群是分立的，而当其元素个数是不可数无穷时，则称之为连续的．

第一、三章所讲的关于有限群的理论，对分立无限群几乎全都成立．当我们处理连续群时，需要作某些修正．除此之外，还要引入一些新的概念，它们是连续群理论与其它数学分支的汇合．虽然有限群理论是独立存在的，不依赖数学的其他部分，但是，如 Wigner[1] 所指出的，连续群的理论却广泛地应用常微分方程、偏微分方程和拓扑学等理论．在本章，我们将发展连续群及其表示的理论．

本章不打算对所讨论的课题作严格的数学描述．我们的目的在于，以一种易于理解的方式向读者介绍连续群的基本概念．

4.1　拓扑群和李群

连续群的元素可由一组实参数 $a_1, a_2, \cdots, a_n$ 所标明，其中至少有一个参数在某一区域上连续变化．这组参数对标明群的所有元素应该是必需的而且是足够的．换言之，应该不能以一组数目更少的参数标明群的所有元素．令连续参数的

1) Talman (1968).

个数是 $r(1 \leqslant r \leqslant n)$，若此数是有限的，则称连续群是有限维的，而 r 称为连续群的维数。

例 1. 所有实数的集合是一维连续群，因为任一实数可由一个参数，譬如说取值于区间 $(-\infty, +\infty)$ 的 x 标明。

例 2. 考虑如下形式的由 x 到 x' 的一个变量的线性变换

$$x' = ax + b, a, b \in (-\infty, \infty), \quad a \neq 0 \tag{4.1}$$

所有这种变换的集合是一个两参数群，其元素可用符号 $T(a, b)$ 记之：

$$T(a, b)x = ax + b, \tag{4.2}$$

于是合成法则可以这样求得：

$$\begin{aligned} T(a_1, b_1)T(a_2, b_2)x &= T(a_1, b_1)(a_2x + b_2) \\ &= a_1(a_2x + b_2) + b_1 \\ &= a_1a_2x + a_1b_2 + b_1. \end{aligned} \tag{4.3}$$

因而

$$T(a_3, b_3) = T(a_1b_1)T(a_2b_2) = T(a_1a_2, a_1b_2 + b_1) \tag{4.4a}$$

$$a_3 = a_1a_2, \ b_3 = a_1b_2 + b_1. \tag{4.4b}$$

由此可以看出单位元是 $T(1, 0)$，而逆元为

$$T(c, d) \equiv T^{-1}(a, b) = T(1/a, -b/a); \tag{4.5a}$$

$$c = 1/a, \ d = -b/a, \tag{4.5b}$$

注意：(4.4b)中的 a_3 和 b_3 是 a_1, b_1, a_2, b_2 的解析函数，(4.5b)中的 c 和 d 是 a, b 的解析函数。

例 3. 三维实矢量空间中所有如下形式的位移的集合：

$$x' = x + a, \ y' = y + b, \ z' = z + c, \tag{4.6}$$

是一个三参数的连续群。若令 $T(a, b, c)$ 代表平移算符，则单位元是 $T(0, 0, 0)$，$T(a, b, c)$ 的逆是 $T(-a, -b, -c)$。

例 4. 考虑如下形式的两个变量的齐次线性变换

$$x' = a_{11}x + a_{12}y,$$

$$y' = a_{21}x + a_{22}y, \tag{4.7}$$

或者写成矢量形式

$$\mathbf{r}' = A\mathbf{r}, \tag{4.8}$$

其中

$$\det A = |a_{ij}| \neq 0. \tag{4.9}$$

使 a_{ij} 取满足条件(4.9)的所有可能的实数值而得到的所有这种变换的集合是一个群. 这是一个四参数的连续群，称作二维线性群，记作 $GL(2)$. 可以看出，它同构于全体二阶非异矩阵的乘法群.

例 5. 考虑 n 个变量的齐次线性变换(例 4 的推广):

$$x_i' = \sum_{j=1}^{n} a_{ij}x_j, \quad 1 \leqslant i \leqslant n, \ |a_{ij}| \neq 0, \tag{4.10}$$

所有这种变换的集合是 n^2 个参数的连续群，称为 n 维线性群，记作 $GL(n)$. 此群同构于所有非异 n 阶矩阵的乘法群.

例 6. 绕某个轴的所有旋转的集合是一个一维连续群，可以方便地把转角 θ 当参数. θ 在区间 $[-\pi, \pi]$ 或 $[0, 2\pi]$ 上取值. 这个群记作 $SO(2)$，我们将在 § 4.2 详细地加以讨论.

例 7. 绕通过三维空间中固定点的所有轴的旋转的全体是一个群，其元素可由欧拉角表征. 此群记作 $SO(3)$，我们将在 § 4.3 加以讨论.

4.1.1 *拓扑群* 由于群元素的连续性质，需要在群中引入拓扑. 为简单起见，我们只讨论这样的群，其元素可与 r 维实内积空间的某个子集 S_r 的点建立一一对应关系. 我们将称此子集为参数空间.

令 $P(x)$ 代表与群 G 的元素 x 对应的 S_r 中的点[2]. 称 $P(x)$ 是元素 x 的象.

---

2) 本章中，将以带撇或带指标的 x 代表连续群的各个元素.

现在考虑 S_r 中点 $P(x)$ 的一个邻域. 这是 S_r 中满足下列条件

$$\|P' - P(x)\| < \epsilon, \quad (\epsilon \text{ 为一正实数}). \tag{4.11}$$

的所有点 P' 的集合. 也可以把它称作 $P(x)$ 的 ϵ 邻域，记作 N_ϵ [见图 (4.1)]. 于是邻域 N_ϵ 的点就是构成 G 的元素 x 的邻域 z_ϵ 的元素的象. 以符号表示，x 的邻域 z_ϵ 是满足下面条件的 G 中元素 x' 的集合:

$$\|P(x') - P(x)\| < \epsilon. \tag{4.12}$$

利用这些概念，我们可以定义极限以及群元素合成法则和取逆法则的连续性.

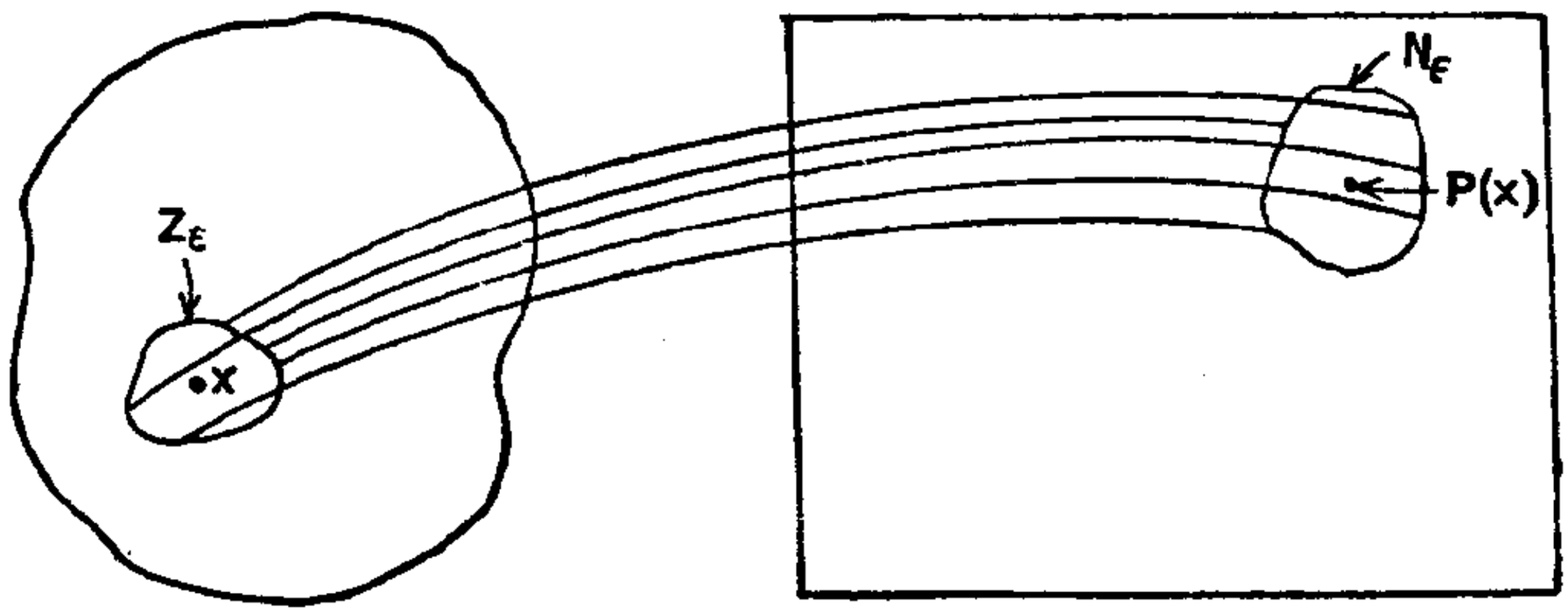
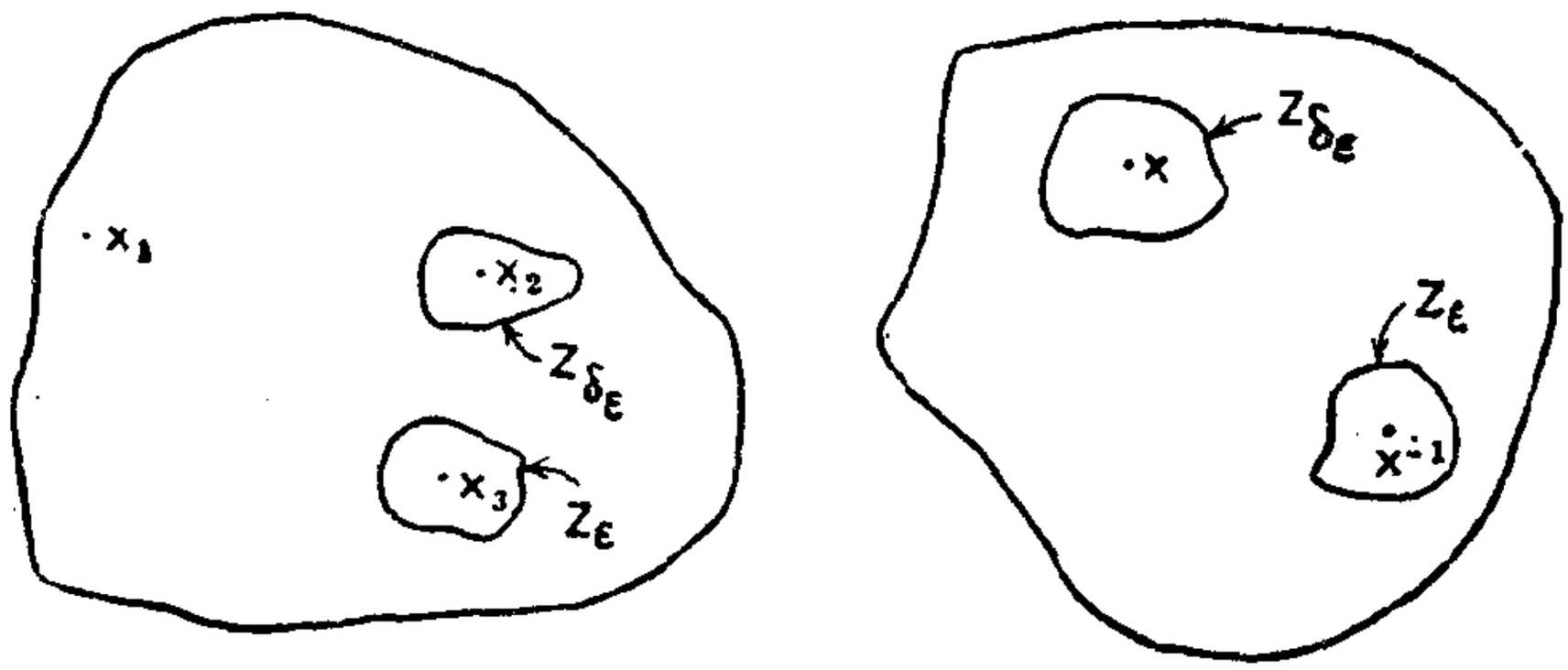


图 4.1　S_r 中 $P(x)$ 的邻域 N_ϵ 是 G 中 x 的邻域 Z_ϵ 的元素象的集合

我们来考虑如下的群元素的合成:

$$x_1 x_2 = x_3. \tag{4.13}$$

称群元素的合成法则对 x_2 是连续的，其意义是，对每一 $\epsilon > 0$，可以找到实数 $\delta_\epsilon > 0$，使 x_2 的邻域 z_{δ_ϵ} 中的所有元素 x (即所有满足 $\|P(x) - P(x_2)\| < \delta_\epsilon$ 的 x) 都使元素 $x_1 x$ 属于 x_3 的邻域 z_ϵ (即 $\|P(x_1 x) - P(x_3)\| < \epsilon$). 这就是说，乘积因子之一的微小改变，只引起乘积的微小改变. 当然，用类似方法可以定义群元素取逆法则的连续性[见图 (4.2) 和习题 (4.1)]，它意味着元素的微小变化引起其逆的微小变化.



(a) (b)

图 4.2

(a) 合成法则的连续性：对每一 $x \in Z_{\delta_\varepsilon}$ (x_2 的邻域) 有 $x_1 x \in Z_\varepsilon$ (x_3 的邻域)，其中 $x_1 x_2 = x_3$。

(b) 群元素取逆法则的连续性：对每一 $x' \in Z_{\delta_\varepsilon}$ (x 的邻域)，有 $x'^{-1} \in Z_\varepsilon$ (x^{-1} 的邻域)，其中 $xx^{-1} = e$ (单位元)。

现在我们可以定义*拓扑群*了：合成法则和取逆法则在群的所有元素处都连续的群叫做拓扑群。

4.1.2 *连通性与紧致性* 考虑拓扑群 G 的任意两个元素 x_1 和 x_2，它们在 S_r 中的象分别是 $P(x_1)$ 和 $P(x_2)$。如果能够用一条或多条完全在参数空间内的道路连接 $P(x_1)$ 和 $P(x_2)$，则称参数空间是*连通的*，否则，称参数空间是*不连通的*。设 G 是具有连通的参数空间的群，现考虑连接 $P(x_1)$ 和 $P(x_2)$ 的一条道路。其象是该道路上的点的 G 中元素的集合称为连接 x_1 和 x_2 的*道路*。若存在连接任意两个元素的道路，则称群是*连通的*，换言之，连通群即参数空间连通的群。

作为一个例子，我们看到绕固定轴的转动群是连通群，三维空间中真转动群也是连通群。

应该注意，群的连通性与连续性不同，后者依赖于一个或多个群参数的连续变化。于是连续群可以不连通，如我们将要看到的那样，三维转动-反演群就是一个重要的例子。如图(4.3)所示，不连通的连续群的参数空间包含两个或多个不相

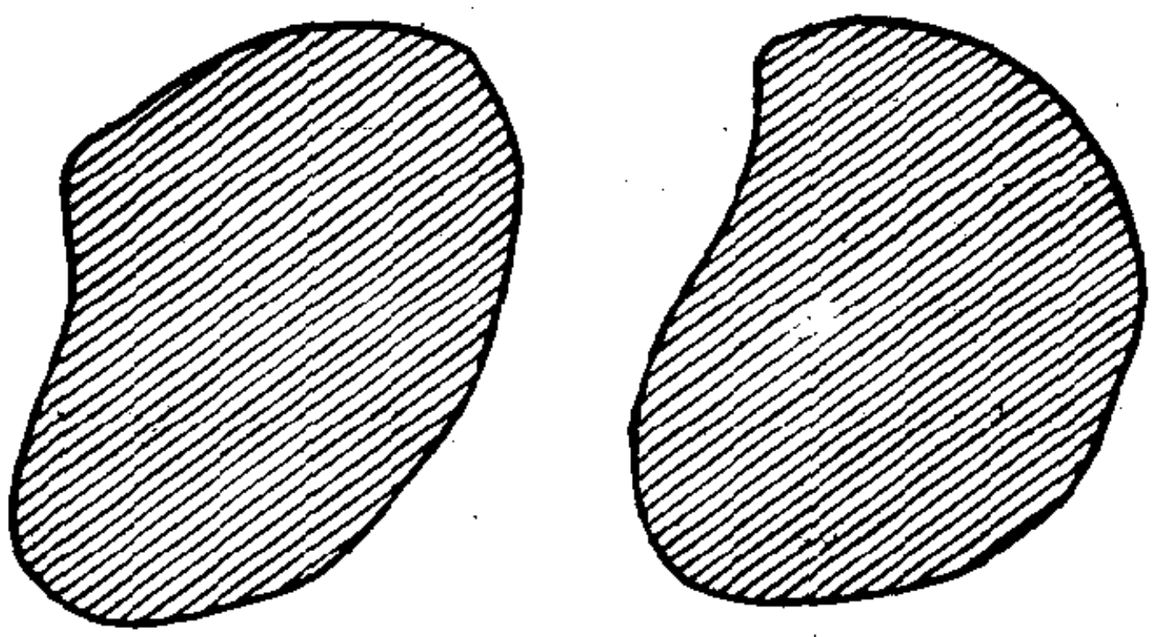


图 4.3　一个不连通连续群的参数空间的结构示意图.

交的子集，每一子集都是连通空间，但是不能由一个子集的一点连续地走到另一子集的一点而不跑出参数空间之外.

连通的连续群可根据其参数空间的拓扑，进一步分成单连通和多连通的. 如果欧氏空间的子集 S_r 中，连结任意两点的不同道路恰有 k 条，则称 S_r 是 k 重连通的*. 所谓不同道路，是指不能经由内部连续变形达到重合的道路. 多重连通空间的结构示于图 (4.4). 于是，若群的参数空间是 k 重连通的，则称群是 k 重连通的.

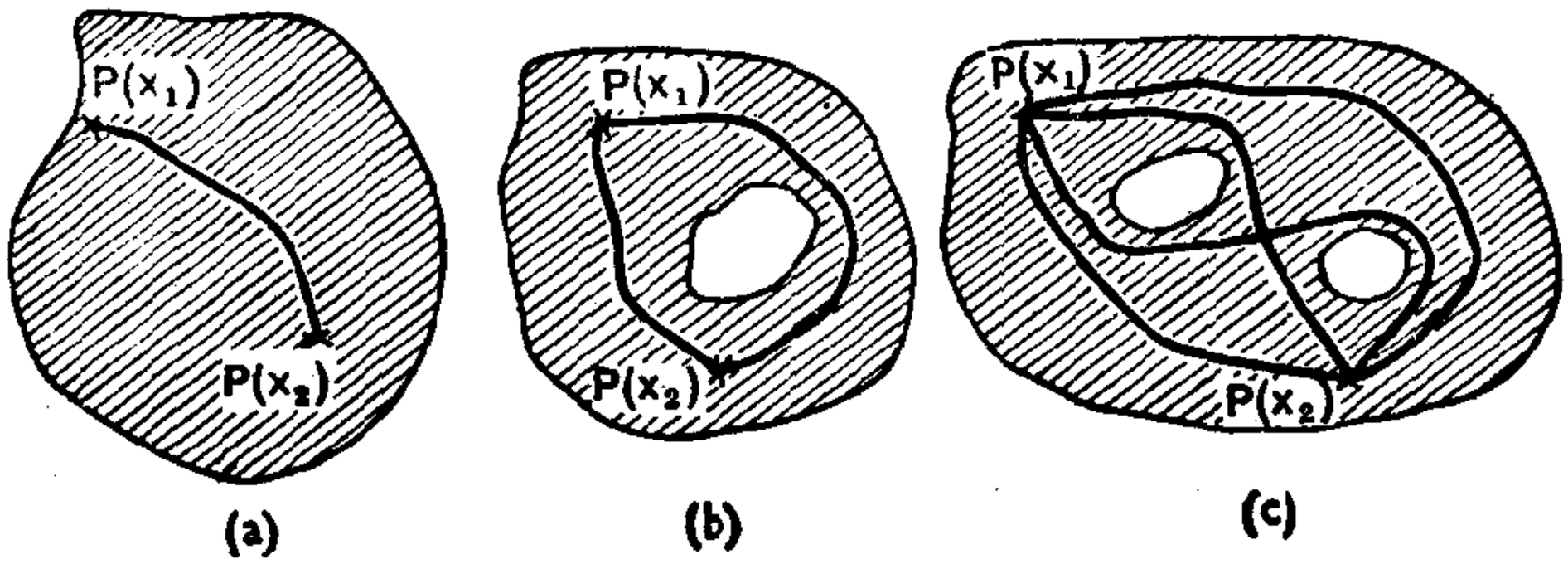


图 4.4　结构示意图: (a) 单连通空间，(b) 双连通空间，(c) 四连通空间. 在三种情况下所考虑的空间都是阴影区域.

---

* 这个定义似不确切. 正确的定义要用到同伦群的概念，可参阅代数拓扑方面的书，如 E. H. Spainer 的 «Algebraic Topology» 的第 51 页.
——译者注

若一拓扑群有 r 个连续参数和 $n-r$ 个分立参数，则它的参数空间将由 $n-r$ 个不相交子空间组成. 群空间的任意不相交的两叶间存在一一对应，通常只对包含单位元的一叶(子空间)讨论群的解析性质.

最后，若一拓扑群的参数空间是紧致空间，亦即闭而有界的空间[3,4]，则称该群为紧致的.

4.1.3 *李群* 拓扑群 G 的元素 x_1, x_2 等等，为表明它们对 r 个连续参数的依赖性，可以写作 $x_1 \equiv x_1(a_1, a_2, \cdots, a_r)$，$x_2 \equiv x_2(b_1, b_2, \cdots, b_r)$，等等. 令 $x_1x_2 = x_3(c_1, c_2, \cdots, c_r)$，$x_1^{-1} = x_4(d_1, d_2, \cdots, d_r)$. x_3 和 x_4 的参数可以表作 x_1 和 x_2 的参数的函数，即对所有的 $1 \leqslant i \leqslant r$，

$$c_i \equiv c_i(a_1, \cdots, a_r;\ b_1, \cdots, b_r),$$
$$d_i \equiv d_i(a_1, \cdots, a_r), \tag{4.14}$$

称一个拓扑群为一 r 维李群，条件是：存在单位元 e 的一个邻域 N，使得 N 中两个元素积的连续参数或 N 中一个元素逆的连续参数都是其宗量参数的连续可微函数，亦即，只要当 x_1, x_2 在 N 中时，x_3 和 x_4 也在 N 中，则 (4.14) 的诸 c_i，d_i 是诸 a_i，b_i 的解析函数. 此外，还有合成其余 $n-r$ 个分立参数的法则.

选取李群的连续参数比较方便的方法是：使单位元的象是参数空间的原点，即 $e \equiv x(0, 0, \cdots, 0)$. 如果这样选取参数，则由于李群的解析性质，靠近单位元的元素可以写作

$$x(0, 0, \cdots, \varepsilon_j, \cdots, 0)$$
$$\simeq x(0, 0, \cdots, 0) + i\varepsilon_j I_j(0, 0, \cdots, 0), \tag{4.15}$$

此式准确到 ε_j 的一级近似. 算符 I_j 可由 (4.15) 求得为

---

3) 若元素的任意 Cauchy 序列在一个集中有极限，则称该集是闭的，见 2.1.4 节.

4) 见 Simmons (1963) p. 58.

$$I_j = \lim_{\epsilon_j \to 0} \left[\frac{1}{i\epsilon_j} \{ x(0, \cdots, \epsilon_j, \cdots, 0) - x(0, 0, \cdots, 0) \} \right], \tag{4.16}$$

李群的全部性质可由这 r 个算符 $I_j (1 \leqslant j \leqslant r)$ 推出，而它们只须在群的单位元附近加以定义.

通过相继应用乘法法则，我们可以得到与单位元相隔一有限距离的群元素. 假如我们希望生成群的元素 $x(0, \cdots, a_j, \cdots, 0)$，让我们把 a_j 写作 $a_j = N\epsilon_j$，这里的 N 是一个大正整数，使得 ϵ_j 是一个小量. 于是

$$\begin{aligned} x(0, 0, \cdots, a_j, \cdots, 0) &= [x(0, 0, \cdots, \epsilon_j, \cdots, 0)]^N \\ &= [e + i\epsilon_j I_j]^N \\ &= [e + i(a_j/N) I_j]^N. \end{aligned} \tag{4.17}$$

让 N 趋于无穷并利用代数恒等式

$$\lim_{N \to \infty} (1 + x/N)^N = \exp(x),$$

(4.17) 变作

$$x(0, 0, \cdots, a_j, \cdots, 0) = \exp(i a_j I_j). \tag{4.18}$$

这个结果是准确的. (4.18) 右侧的指数函数应理解为与算符 I_j 的幂级数展开形式上等价. 我们可把上述结果推广到群的一般元素

$$x(a_1, a_2, \cdots, a_r) = \exp\left[\sum_{j=1}^{r} i a_j I_j \right]. \tag{4.19}$$

赋于诸参数 a_j 在各自指定的变化区间上的各种值，我们可以得到李群包含单位元的子集中的所有元素. 因而把算符 I_j 叫做李群的生成元. 具有 r 个连续参数的李群有 r 个生成元.

李群的无穷小元素自身构成一阿贝尔群. 令

$$x_k \equiv x(0, 0, \cdots, \epsilon_k, \cdots, 0) = e + i\epsilon_k I_k,$$

$$x_j \equiv x(0, 0, \cdots \epsilon_j, \cdots, 0) = e + i\epsilon_j I_j,$$

则

$$x_k x_j = x_j x_k \simeq e + i(\varepsilon_k I_k + \varepsilon_j I_j). \tag{4.20}$$

准确到 ε 的一级近似，$x_k x_j$ 仍是 G 的无穷小元素.

4.1.4 连续群的表示　令矩阵 $\Gamma(x)$ 的集合生成李群 G 的一个表示. 我们称 Γ 是 G 的连续表示，若

$$\Gamma(x) \to \Gamma(x'), \quad 当\ x \to x'\ 时. \tag{4.21}$$

矩阵群 Γ 同态于 G，此外可以用表征 G 的元素的参数来表征 Γ 的矩阵. 于是等式 (4.21) 意味着当参数值在参数空间中由 x 连续地变到 x' 时，对应的矩阵 $\Gamma(x)$ 连续地变到 $\Gamma(x')$.

如果我们只考虑紧致连续群的连续表示，则有如下几个重要的定理(我们只陈述其内容而不予证明). 它们是对有限群成立的某些结果的推广.

(a) 任一表示有等价的幺正矩阵表示. 在 3.2.2 节我们对有限群证明过此定理.

(b) 任一幺正表示是完全可约的，即可以化成 (3.24) 形式.

(c) 任一不可约表示是有限维的.

4.2 轴转动群 $SO(2)$

有一个圆，绕垂直于它所在的平面并通过其圆心的轴作旋转，形成一个集合. 这个集合的每一元素可以用一个参数标明，我们可以选定这个参数为在区间 $[0, 2\pi]$ 上取值的转角 ϕ. 很明显，这是一个单参数的、连续的、连通的、阿贝尔的、紧致的李群，称作轴转动群，记作 $SO(2)$. 因为旋转 ϕ 与旋转 $\phi + 2\pi n$ (n 是整数) 相同，故参数空间是实数轴的子集 $[0, 2\pi]$. 此群是无穷多重连通的，因为有无穷多条道路连接群的任意两个元素，如果不跑出空间之外，它们不能经由连续变形互相转换. 绕 n 圈的道路不同于绕 $n+1$ 圈的道路 [见

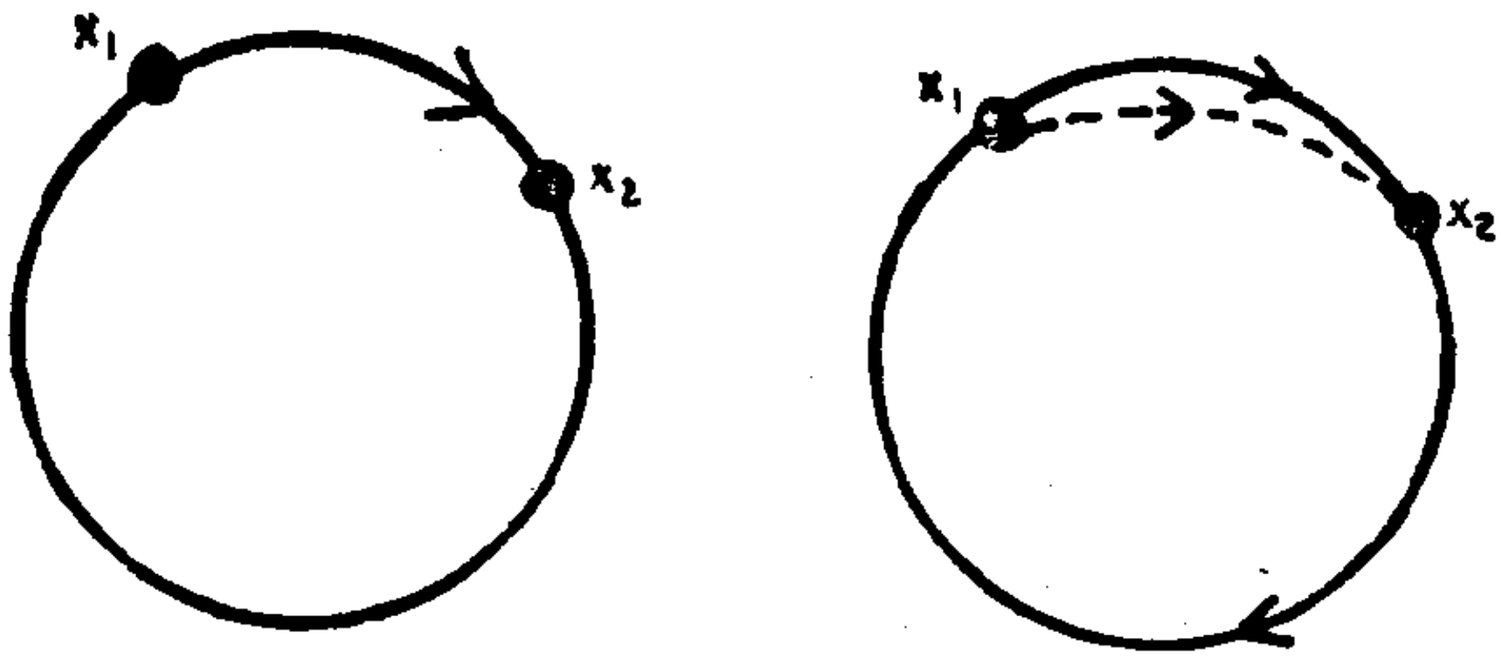


图 4.5　$SO(2)$ 群是无穷多重连通的

图 (4.5)].

如果我们以 $T(\phi)$ 代表此群的元素，则合成法则是

$$T(\phi)T(\theta)=\begin{cases}T(\phi+\theta), & \text{当 } \phi+\theta<2\pi,\\ T(\phi+\theta-2\pi), & \text{当 } \phi+\theta\geqslant 2\pi.\end{cases}\tag{4.22}$$

单位元是 $T(0)$ 而 $T(\phi)$ 的逆元是 $T(2\pi-\phi)$.

圆所在平面内的笛卡儿坐标系 (x, y) 在 $SO(2)$ 群的旋转下的变换，可用以生成群的一个表示.元素 $T(\phi)$ 对 (x, y) 的作用由下式给出:

$$T(\phi)(x, y)\equiv(x', y')=(x, y)\begin{bmatrix}\cos\phi, & \sin\phi\\ -\sin\phi, & \cos\phi\end{bmatrix}.\tag{4.23}$$

右边的变换矩阵是 2 阶正交矩阵. 群的每一元素 $T(\phi)$ 对应着一个行列式为 $+1$ 的 2×2 正交矩阵，这种对应显然是一对一的.所有行列式为 $+1$ 的 2 阶正交矩阵的集合是一个群，它与轴转动群同构，故提供了 $SO(2)$ 群一个二维表示. 此矩阵群也用同一个符号 $SO(2)$ 记之.

因为轴转动群是阿贝尔群，其所有的不可约表示都应是一维的. 为求出所有这种不可约表示，我们求助于乘法规则 (4.22)，并注意到满足 (4.22) 的仅有的数 (1×1 矩阵) 形为

$$\chi(\phi)=\exp(c\phi),\tag{4.24}$$

式中 c 是一数而 $\chi(\phi)$ 是 $T(\phi)$ 的特征标. 但由于 $T(2\pi)=$

e（单位元），在任意维表示中 e 必由单位矩阵表示，我们得到 $\exp(2\pi c)=1$，给出 $c=im$，其中 m 是一整数，此即

$$\chi(\phi)=\exp(im\phi). \tag{4.25}$$

对 m 的每一个整数值，我们有一个由(4.25)给出的 $SO(2)$ 的不可约表示．关于特征标的正交性定理(3.55)此时变作

$$\int_0^{2\pi}\chi^{(m)*}(\phi)\chi^{(m')}(\phi)d\phi=2\pi\delta_{mm'} \tag{4.26}$$

若我们允许多值表示，则

$$\chi^{(m)}(\phi)=\exp(im\phi/2),\ \chi^{(m)}(\phi)=\exp(im\phi/3),$$

等等也可以当作 $SO(2)$ 的表示，因为很明显，

$$\exp(im\phi/k)\exp(im\theta/k)=\exp[im(\phi+\theta)/k],$$

满足群的乘法规则（k 是任一整数）．一般说 $\chi^{(m)}(\phi)=\exp(im\phi/k)$ 是 $SO(2)$ 群的 k 值表示．然而，真实物理体系的数学模型，只有单值表示和双值表示．对这类表示的进一步讨论，见§4.5.3之末．

4.2.1 $SO(2)$ 的生成元　由于 $SO(2)$ 群是单参数群，故它只有一个生成元．这个生成元依赖于所考虑的是哪个同构于 $SO(2)$ 的群．我们将举四个例子说明这点．

例1．对固定的 m，所有复数 $\{\exp(im\phi)\}(0\leqslant\phi<2\pi)$ 的群．此群很明显与 $SO(2)$ 同构．按(4.6)，生成元由下式给出：

$$I=\lim_{\phi\to0}\left\{\frac{1}{i\phi}[\exp(im\phi)-1]\right\}$$

$$=m. \tag{4.27}$$

根据(4.18)，群的任一元素可以写作 $\exp(im\phi)$，在我们这种情况下，这显然是对的．

例2．所有行列式为1的2阶正交矩阵的群．我们已看到此群的一代表元可以写成 $\begin{bmatrix}\cos\phi & \sin\phi\\ -\sin\phi & \cos\phi\end{bmatrix}$．于是生成元为

$$I = \lim_{\phi\to 0}\left[\frac{1}{i\phi}\left\{\begin{bmatrix}\cos\phi & \sin\phi\\ -\sin\phi & \cos\phi\end{bmatrix} - \begin{bmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{bmatrix}\right\}\right]$$

$$= \begin{bmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{bmatrix}. \tag{4.28}$$

这是通常记作 σ_y 的一个泡利矩阵. 任一行列式为 1 的 2×2 正交矩阵可以写作

$$\begin{bmatrix}\cos\phi & \sin\phi\\ -\sin\phi & \cos\phi\end{bmatrix} = \exp(i\phi\sigma_y), \tag{4.29}$$

上式的验证留作习题 (4.4).

例 3. 考虑一半径为 a 的圆. 设 x 表沿圆周的距离. 令 $f \equiv f(x)$. $T(\phi)$ 代表把函数绕通过圆心并与圆平面垂直的轴转一 ϕ 角. 因为 f 只定义在圆周上, $T(\phi)$ 的作用是使它移动一个距离 $a\phi$, 亦即 $T(\phi)f(x) = f(x + a\phi)$. 于是生成元 I 是这样一个算符,它对 $f(x)$ 的作用是

$$If(x) = \lim_{\phi\to 0}\left\{\frac{1}{i\phi}[T(\phi)f(x) - f(x)]\right\}$$

$$= \lim_{\phi\to 0}\left\{\frac{1}{i\phi}[f(x + a\phi) - f(x)]\right\}$$

$$= -ia\partial f/\partial x. \tag{4.30}$$

可见, 算符 I 正比于量子力学中的动量算符 $P_x = -i\hbar\dfrac{\partial}{\partial x}$, 由下式给出

$$I = ap_x/\hbar. \tag{4.31}$$

于是群的一个算符可以写作

$$T(\phi) = \exp(i\phi aP_x/\hbar). \tag{4.32}$$

例 4. 令 $f \equiv f(x, y)$, 而算符 $T(\phi)$ 如 (4.13) 那样代表坐标系的正交变换. 于是 $T(\phi)$ 对 f 的作用为

$$T(\phi)f(x, y)$$

$$= f(x\cos\phi + y\sin\phi,\ -x\sin\phi + y\cos\phi) \tag{4.33}$$

生成元可以这样求得

$$If(x,y)=\lim_{\phi\to 0}\frac{1}{i\phi}\times[f(x\cos\phi+y\sin\phi,$$

$$-x\sin\phi+y\cos\phi)-f(x,y)]$$

$$=\lim_{\phi\to 0}\left\{\frac{1}{i\phi}[y\phi\partial f/\partial x-x\phi\partial f/\partial y]\right\}$$

$$=-i(y\partial/\partial x-x\partial/\partial y)f(x,y). \tag{4.34}$$

因此

$$I=-L_z/\hbar, \tag{4.35}$$

式中 L_z 是垂直于平面 (x,y) 的角动量分量算符:

$$L_z=i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

$$=xp_y-yp_x=-i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}. \tag{4.36}$$

于是在二维平面 (x,y) 内,坐标的正交变换由下式给出:

$$T(\phi)=\exp(-i\phi L_z/\hbar). \tag{4.37}$$

4.3 三维转动群 $SO(3)$

考虑三维实矢量空间(定义在实数域上的空间)上所有正交变换的集合. 它构成一个群,我们将以 $O(3)$ 记之,此群也可以定义为所有 3×3 正交矩阵的群. 这两个群是同构的.

若 R 是一正交矩阵,则它满足方程

$$R\tilde{R}=\tilde{R}R=E, \tag{4.38}$$

式中 E 是单位矩阵而 $\tilde{R}$ 是 R 的转置矩阵. 取 (4.38) 两边的行列式,并注意 $\det R=\det\tilde{R}$, 我们有

$$(\det R)^2=1,\quad 或\quad \det R=\pm 1, \tag{4.39}$$

这样 $O(3)$ 群的矩阵就分成两组. 一组矩阵行列式为 $+1$, 而另一组矩阵行列式为 -1. 容易验证, 第一组是一个群. 我们以 $SO(3)$ 代表此群——所有行列式为 $+1$ 的实正交矩阵

的群.

考虑到正交矩阵与正交变换间的同构，我们看到，行列式为 $+1$ 的正交矩阵对应于坐标系的纯转动或*真转动*. 行列式为 -1 的正交矩阵对应于可以表作真转动和反演乘积的正交变换. 这种变换叫做*非真转动*. 与反演对应的矩阵是单位矩阵的变号:

$$J=\begin{bmatrix}-1 & 0 & 0\\ 0 & -1 & 0\\ 0 & 0 & -1\end{bmatrix}. \tag{4.40}$$

反演和恒等变换构成一个二阶群. 因为反演与所有转动交换[5]，我们有下述重要关系:

$$O(3)=SO(3)\otimes(E,J), \tag{4.41}$$

群 (E,J) 只有两个一维不可约表示. 于是 $O(3)$ 群的表示，很容易根据直积群理论由 $SO(3)$ 群的表示得出. 因而下面我们将只考虑 $SO(3)$ 群的不可约表示. $O(3)$ 群叫作*三维转动-反演群*.

$SO(3)$ 群的参数有很多种选法. 让我们在所考虑的空间选一笛卡儿坐标系 (x,y,z). 可以用 $R_u(\psi)$ 代表绕 **u** 轴转 ψ 角. 要确定相对于坐标系的一个方向需要两个参数. 例如，我们可以把它们选作 **u** 轴上一点的角极坐标 (θ,ϕ). 群的三个参

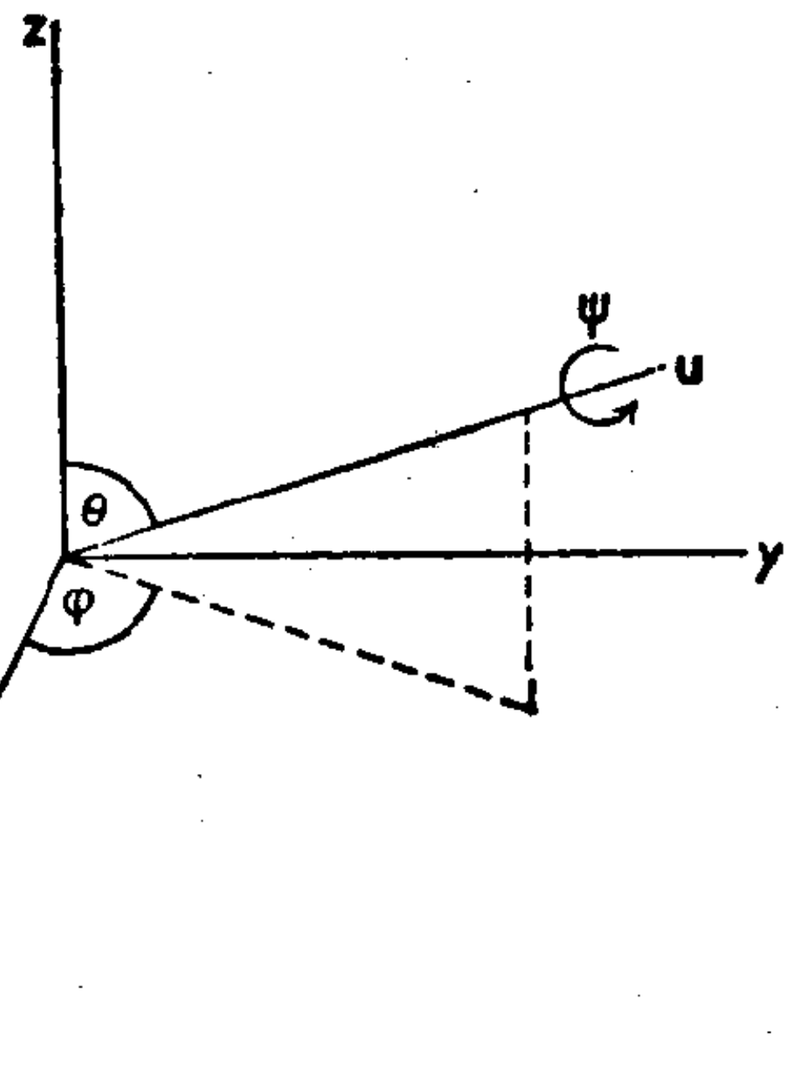


图 4.6　$SO(3)$ 群的三个参数 θ,ϕ,ψ.

5) 在矩阵群中，J 是常数矩阵. 因而与所有 3 阶方阵交换.

数 θ, ϕ, ψ 示于图 (4.6).

另一方法是用欧拉角表示旋转. 这种方法对进一步发展理论更方便一些. 具有欧拉角 (α, β, γ) 的旋转记作 $R(\alpha, \beta, \gamma)$, 它包含下述三个相继的旋转: (i) 绕 z 轴转 α 角, 接着 (ii) 绕新 y 轴转 β 角, 最后 (iii) 绕变换后的 z 轴转 γ 角. 于是

$$R(\alpha, \beta, \gamma) = R_z(\gamma) R_y(\beta) R_z(\alpha). \tag{4.42}$$

不难求出 $R(\alpha, \beta, \gamma)$ 对应的变换矩阵. 首先考虑 $R_z(\alpha)$; 很明显,其变换矩阵是

$$\begin{bmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha & 0 \\ -\sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}.$$

类似地写下 $R_y(\beta)$ 和 $R_z(\gamma)$ 的矩阵,并按 (4.42) 取积, 我们得到[6]

$$R(\alpha, \beta, \gamma)$$

$$= \begin{bmatrix} \cos\alpha\cos\beta\cos\gamma - \sin\alpha\sin\gamma & \sin\alpha\cos\beta\cos\gamma + \cos\alpha\sin\gamma & \sin\beta\cos\gamma \\ -\cos\alpha\cos\beta\sin\gamma - \sin\alpha\cos\gamma & -\sin\alpha\cos\beta\sin\gamma + \cos\alpha\cos\gamma & -\sin\beta\sin\gamma \\ -\cos\alpha\sin\beta & -\sin\alpha\sin\beta & -\cos\beta \end{bmatrix}. \tag{4.43}$$

这是一个行列式为 $+1$ 的正交矩阵, 它给出了矩阵群 $SO(3)$ 的一般元素.

$SO(3)$ 群的生成元可由考虑绕 $\mathbf{u}$ 轴转 ε 角的无穷小旋转得到. 由旋转 $R_{\mathbf{u}}(\phi)(0 \leqslant \phi < 2\pi)$ 构成的群是 $SO(3)$ 的一个子群,它同构于 $SO(2)$ 群, 因此, 用得出 (4.35) 的方法, 我们求得

$$I_{\mathbf{u}} = -L_{\mathbf{u}}/\hbar. \tag{4.44}$$

式中 $L_{\mathbf{u}} = \mathbf{L} \cdot \hat{\mathbf{u}}$ 是角动量算符 $\mathbf{L}$ 沿 $\mathbf{u}$ 的分量, 而 $\hat{u}$ 是沿 $\mathbf{u}$

---

6) 详见 Messiah (1965), §c. 10; Ziman (1969), § 7.9.

的单位矢量. 因为每一旋转都可以表作沿笛卡儿坐标轴的三个旋转的乘积,我们看到,我们需要三个算符

$$I_x = -L_x/\hbar,\ I_y = -L_y/\hbar,\ I_z = -L_z/\hbar, \tag{4.45}$$

任一旋转算符于是可以写作

$$R_{\mathbf{u}}(\phi) = \exp[-i\phi(\mathbf{L}\cdot\hat{\mathbf{u}})/\hbar], \tag{4.46}$$

在展开指数函数时,应记住角动量算符的分量不对易.

全转动-反演群 $O(3)$ 有四个参数,它们可以取作 $(\alpha, \beta, \gamma, d)$, 其中 α, β, γ 是 $SO(3)$ 的参数, 而 d 是 $O(3)$ 元素的行列式,可取值 ± 1. 因此 $O(3)$ 群的参数空间包含两个不连通的区域. 故它是一个四参数群, 其中三个参数是连续的. $O(3)$ 群是一连续的紧致李群,但它不连通.

4.3.1 *$SO(3)$ 的不可约表示* 和通常一样, 求 $SO(3)$ 群不可约表示的特征标要比求其具体矩阵来得容易. 如同在 3.6.2 节之末所讨论的那样, 问题在于找寻一组适当的基函数, 它们在 $SO(3)$ 群元素的作用下变成自己的线性组合. 众所周知, $2l+1$ 个球谐函数 $Y_l^m(\theta, \varphi)(l = 0, 1, 2, \cdots -l \leqslant m \leqslant l)$ 的集合, 在坐标系旋转时变成它们自己的线性组合. 若 $Y_l^m(\theta, \varphi)$ 在旋转下的变换性质已知, 我们自然可以立即得到由 $2l+1$ 个函数 $Y_l^m(\theta, \varphi)$ 所生成的不可约表示的矩阵. 稍后我们将讨论这个问题, 现在我们指出一个确定由 $Y_l^m(\theta\varphi)$ 生成的不可约表示的特征标的方法.

让我们先来考虑 $SO(3)$ 群的类结构. 考虑两个操作 $R_{\mathbf{u}}(\alpha)$ 和 $R_{\mathbf{v}}(\alpha)$, 它们分别是绕两个不同的轴 $\mathbf{u}$ 和 $\mathbf{v}$ 转同一角 α ($\mathbf{u}$ 和 $\mathbf{v}$ 都通过原点). 由于 $SO(3)$ 中有把 $\mathbf{u}$ 轴变到 $\mathbf{v}$ 轴的操作, 根据 § 1.3 中求共轭类的法则 (iii), 我们看到 $R_{\mathbf{u}}(\alpha)$ 和 $R_{\mathbf{v}}(\alpha)$ 一定属于同一共轭类. 换言之,若 $R_{\mathbf{w}}(\beta)$ 是使 $\mathbf{u}$ 变到 $\mathbf{v}$ 的旋转,则 $R_{\mathbf{u}}(\alpha)$ 和 $R_{\mathbf{v}}(\alpha)$ 由下述相似变换相连:

$$R_{\mathbf{u}}(\alpha) = [R_{\mathbf{w}}(\beta)]^{-1} R_{\mathbf{v}}(\alpha) R_{\mathbf{w}}(\beta). \tag{4.47}$$

于是得到重要结论：*在 $SO(3)$ 群中，绕所有轴转过同一角的旋转属于同一类*. 所以在任一表示中，$SO(3)$ 群元素的特征标只依赖于转角的大小而与转轴无关.

因此，无需知道在所有旋转下球谐函数的复杂的变换性质. 我们可以选 z 轴为旋转轴；而 $R_z(\alpha)$ 对球谐函数 $Y_l^m(\theta, \varphi)$ 的作用已知是

$$\begin{aligned} R_z(\alpha)Y_l^m(\theta, \varphi) &= Y_l^m(\theta, \phi - \alpha) \\ &= \exp(-im\alpha)Y_l^m(\theta, \varphi). \end{aligned} \tag{4.48}$$

因此，在基 $\{Y_l^m(\theta, \varphi)\}(-l \leqslant m \leqslant l)$ 下，$R_z(\alpha)$ 的矩阵表示是对角的[7]：

$$R_z(\alpha) = \begin{bmatrix} e^{-il\alpha} & & & \\ & e^{-i(l-1)\alpha} & & 0 \\ & & \ddots & \\ & 0 & & e^{il\alpha} \end{bmatrix}. \tag{4.49}$$

很容易求出 $R_z(\alpha)$ 的特征标

$$\begin{aligned} x^{(l)}(\alpha) &= \sum_{m=-l}^{l} e^{im\alpha} \\ &= e^{-il\alpha}(1 + e^{i\alpha} + e^{2i\alpha} + \cdots + e^{2il\alpha}) \\ &= \frac{\exp\left[i\left(l + \frac{1}{2}\right)\alpha\right] - \exp\left[-i\left(l + \frac{1}{2}\right)\alpha\right]}{\exp(i\alpha/2) - \exp(-i\alpha/2)} \\ &= \frac{\sin\left(l + \frac{1}{2}\right)\alpha}{\sin(\alpha/2)}. \end{aligned} \tag{4.50}$$

---

7) 尽管操作 $R_z(\alpha)$ 具有对角矩阵表示 (4.49)，但不应把这表示看成是可约的. 绕除 z 轴以外任一其它轴的旋转，将使球谐函数混杂，因而由非对角矩阵表示.

现在讨论实际的表示，我们有

$$R(\alpha, \beta, \gamma)Y_l^m(\theta, \varphi)$$

$$= \sum_{m'=-l}^{l} Y_l^{m'}(\theta, \phi)D_{m', m}^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma), \quad (4.51)$$

球谐函数生成一个$(2l+1)$维的不可约表示. 单位元是 $R(0, 0, 0)$，由 (4.50) 我们看到 $\chi^{(l)}(0) = 2l + 1$，正好应该如此. 此表示记作 $D^{(l)}$. 当 $l=0, 1, 2, \cdots$ 时，它们给出 $SO(3)$ 群的所有连续单值不可约表示. 在 § 4.4.3 将讨论一种求矩阵 $D^{(l)}(\alpha, \beta, \gamma)$ 的方法.

4.3.2 *$SO(3)$ 的连通性* 我们已经看到 $SO(3)$ 群的每一旋转可由一矢量表征，其长度等于转角而方向沿着转轴. 所有这种矢量的末端将充满一个半径为 π 的球. $SO(3)$ 的每一元，除了转角为 π 的外，都与球内一个确定的点对应. 然而，由于绕任一轴转 π 角和转 $-\pi$ 角代表同一元，我们必须认为所考虑的球的每一直径的两个端点是同一点. 这样就引人了 $SO(3)$ 群的某些重要的拓扑连通性质.

考虑 $SO(3)$ 的两个元素 R_1 和 R_2. 如图 (4.7) 所示，在参数空间内有两个不同的道路连接 R_1 和 R_2 的象：(a) 由 R_1 直接到 R_2，(b) 由 R_1 首先到达球面上的点 x，跳到直径的另一端 x'，再走到 R_2. 道路 (b) 不能经连续变形变得与 (a) 重

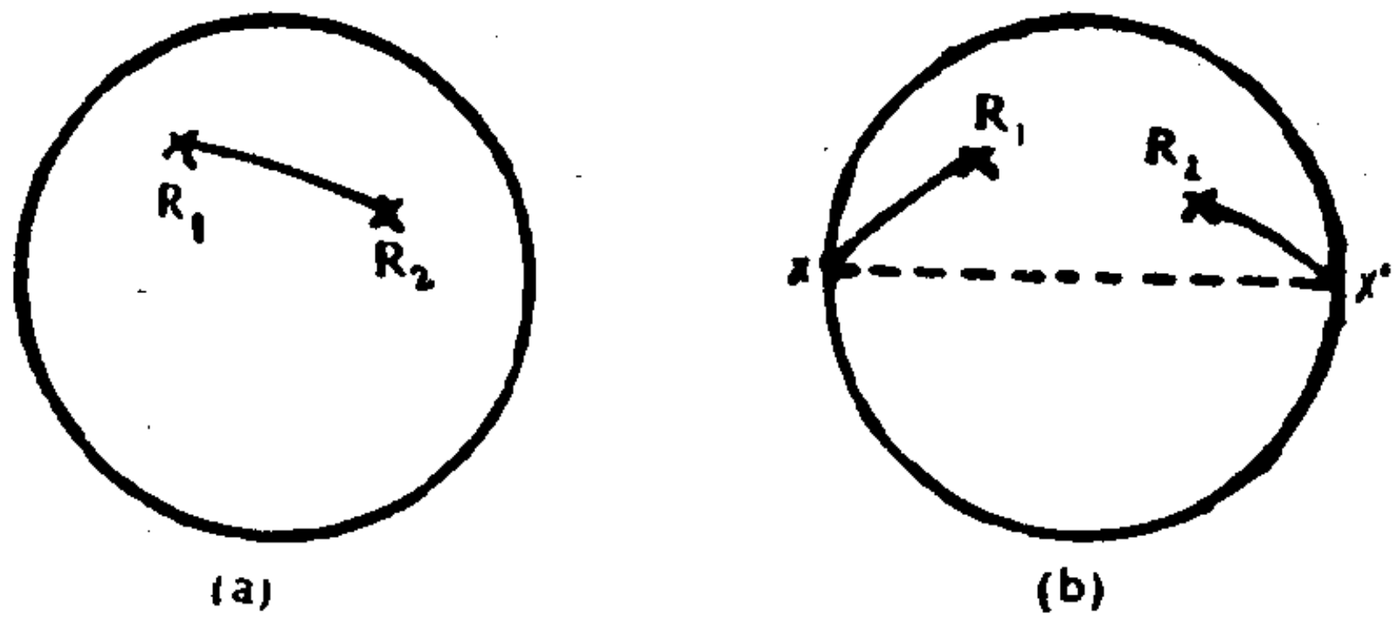


图 4.7 连接 R_1 和 R_2 象点的两条不同的道路：(a) 直接道路 (b) 带有一个贯穿直径的跳跃的道路.

合，因为当我们移动点 x 时，其等价点 x' 也随之移动，保持与 x 在同一直径的两端.

现在我们可以证明连接 R_1 和 R_2 的任一其它道路可以经连续变形变得与图 (4.7) 所示道路之一重合. 例如考虑道路 $R_1xx'yy'R_2$，如图 (4.8) 所示，它包含两次贯穿球面的跳跃.图 (4.8) 表明这一道路可以经连续变形变成 (a) 型道路. 当我们令 x 在球面上趋向 y 时，x' 将趋向 y'，最后当 x 与 y 重合时，x' 也与 y' 重合起来，道路显然变成了 (a) 型. 同样，可以证明，包含 n 次贯穿球面的跳跃的道路依照 n 是奇数或偶然而分别属于 (b) 型或 (a) 型.

因此，$SO(3)$ 群是双连通的.

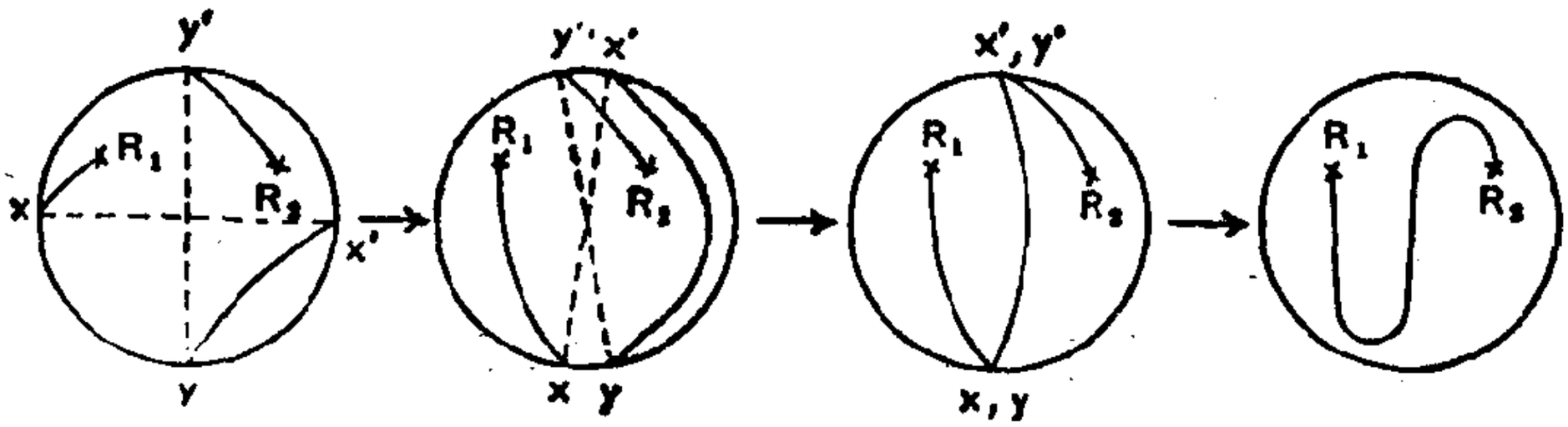


图 4.8　由带两次贯穿球面跳跃的道路到 (a) 型道路的连续变形.
(此图似有误——译者注.)

4.3.3　$O(n)$ 群　应该知道，所有 n 阶实正交矩阵的集合是一个群，以 $O(n)$ 记之. 这是一个连续的紧致李群，但不是连通的. 还可以把它看成是实 n 维矢量空间中所有正交变换的集合. 若 $x_1, x_2, \cdots, x_n$ 是此空间的正交归一基，则 $O(n)$ 的变换保持二次型 $\sum_{i=1}^{n} x_i^2$ 不变*. $O(n)$ 群的参数空间由两个不连通的叶组成，其一对应于行列式为 $+1$ 的矩阵(真转动) 而另一对应于行列式为 -1 的矩阵 (反射). 由真转动

* $x_1, x_2 \cdots x_n$ 似应理解为坐标. ——译者注

构成的子群是一连通的 $\frac{n(n-1)}{2}$ 个参数的李群[8]. 记作 $SO(n)$. $O(n)$ 群除 $SO(n)$ 群的 $\frac{n(n-1)}{2}$ 个连续参数外，还多一个分立的参数.

例如，$O(4)$ 是使二次型 $x^2+y^2+z^2+u^2$ 不变的全体正交变换的群. 若我们把 x, y, z, u 看作四维欧氏空间中的笛卡儿坐标轴，则可以认为 $SO(4)$ 群的六个参数代表六个坐标平面内的转动. 由 $SO(2)$ 和 $SO(3)$ 的理论 [等式 (4.34) 和 (4.45)] 可以看出，$SO(4)$ 的六个生成元可以方便地取作

$$\begin{aligned}
A_1 &= -i\left(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y}\right),\\
A_2 &= -i\left(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z}\right),\\
A_3 &= -i\left(x\frac{\partial}{\partial y}-y\frac{\partial}{\partial x}\right),\\
B_1 &= -i\left(x\frac{\partial}{\partial u}-u\frac{\partial}{\partial x}\right),\\
B_2 &= -i\left(y\frac{\partial}{\partial u}-u\frac{\partial}{\partial y}\right),\\
B_3 &= -i\left(z\frac{\partial}{\partial u}-u\frac{\partial}{\partial z}\right).
\end{aligned} \tag{4.52}$$

可以求出它们之间的对易子是

$$\begin{aligned}
&[A_1, A_2]=iA_3,\ [B_1, B_2]=iA_3,\\
&[A_1, B_1]=0,\ [A_1, B_2]=iB_3,\ [A_1, B_3]=-iB_2,
\end{aligned} \tag{4.53}$$

其余对易子可由上面各式通过指标的循环置换得到.

变到由下式定义的一组新的线性无关的生成元：

---

8) n 阶正交矩阵包含 $n(n-1)/2$ 个独立的矩阵元素.

$$J_l = \frac{1}{2}(A_l + B_l),\ K_l = \frac{1}{2}(A_l - B_l),$$

$$l = 1, 2, 3, \tag{4.54}$$

我们看到对易关系变为

$$[J_1, J_2] = iJ_3,\ [K_1, K_2] = iK_3, \tag{4.55a}$$

$$[J_l, K_j] = 0,\quad l, j = 1, 2, 3, \tag{4.55b}$$

以及 (4.55a) 中各式的指标循环. 这表明集合 $(J_1J_2J_3)$ 和 (K_1, K_2, K_3) 都生成 $SO(3)$ 群,故 $SO(4)$ 群同构于 $SO(3)$ 与自身的直积. $SO(4)$ 群的一个物理应用将在 5.8.1 节中加以讨论.

4.4 洛伦兹群

研究使二次型 $x_1^2 + x_2^2 + \cdots + x_p^2 - x_{p+1}^2 - \cdots - x_n^2$ $(0 < p < n)$ 不变的变换群是有意义的. 这类群被称作伪转动群[9]. 尽管有些作者也把所有这种群都叫成洛伦兹群[10], 但习惯上洛伦兹群一词专指上述二次型中 $p = 3$, $n = 4$ 的情况,即专指保持 $x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 - x_4^2$ 不变的变换群. 这是由于它在狭义相对论中的重要性. 在狭义相对论中四维空时连续统由下述度规描述:

$$ds^2 = dx^2 + dy^2 + dz^2 - c^2dt^2. \tag{4.56}$$

伪转动群记作 $O_{p,n-p}$, 可令 $p \geqslant n - p$, 而不失一般性. 最简单的伪转动群是 $p = 1$, $n = 2$ 的情况,即 $O_{1,1}$, 它使二次型 $x^2 - y^2$ 不变. $O_{1,1}$ 的一个一般变换是

$$x' = x\cosh\theta + y\sinh\theta,$$

$$y' = x\sinh\theta + y\cosh\theta. \tag{4.57}$$

式中 θ 是实数, $-\infty < \theta < +\infty$, 从而

9) Englefield (1972) § 1.9.

10) Hamermesh (1962) p. 307.

$$x'^2 - y'^2 = x^2 - y^2. \tag{4.58}$$

可以用一个实参数 θ 表征该群的每一元素．矩阵集合

$$\begin{bmatrix} \cosh\theta & \sinh\theta \\ \sinh\theta & \cosh\theta \end{bmatrix}, \quad -\infty < \theta < +\infty. \tag{4.59}$$

是此群的一个二维表示．此外，$O_{1,1}$ 群还包含反射（如 $x \to -x$，$y \to y$），相应矩阵的行列式为 -1．因而它是一个连续的单参数李群．由于参数空间无界，它不是紧致的．又由于参数空间分成两个不相交的子空间，它是不连通的．要注意，伪转动群的变换不是正交的．

仿照 4.2.1 节的例 4，此群唯一的生成元是

$$B = -i\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right). \tag{4.60}$$

若我们令 $y = iv$，使 $x^2 - y^2 = x^2 + v^2$，则保持 $x^2 - y^2$ 不变的变换也保持 $x^2 + v^2$ 不变．但保持二次型 $x^2 + v^2$ 不变的群正好是 $SO(2)$ 群，其变换为

$$\begin{aligned} x' &= x\cos\theta + v\sin\theta, \\ v' &= -x\sin\theta + v\cos\theta. \end{aligned} \tag{4.61}$$

若令 $\alpha = i\theta$，则 (4.61) 化为 (4.57)，故可以把伪转动群看作是旋转虚角度的转动群，或者坐标之一是虚数的坐标轴的转动群．

现在来看二次型 $x^2 + y^2 - z^2$，我们知道在 xy 平面内的通常的旋转 (4.61) 下，以及在 xz 平面内和 yz 平面内的洛伦兹旋转 (4.57) 下，它保持不变．因而，二次型 $x^2 + y^2 - z^2$ 的群 $O_{2,1}$ 是一个三参数连续非紧致的李群．群的三个生成元可以选作

$$B_1 = -i\left(y\frac{\partial}{\partial z} + z\frac{\partial}{\partial y}\right),$$

$$B_2 = -i\left(x\frac{\partial}{\partial z} + z\frac{\partial}{\partial x}\right),$$

$$A_3 = -i\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right). \tag{4.62}$$

容易求出它们之间的对易关系：

$$[B_1, B_2] = iA_3, \quad [B_2, A_3] = -iB_1,$$
$$[B_1, A_3] = -iB_2, \tag{4.63}$$

(4.63)的后两个对易关系中的负号是 B_1, B_2 生成虚转动这一事实的标志.

最后,让我们考虑使二次型 $x^2 + y^2 + z^2 - u^2$ 不变的群. 这个洛伦兹群显然包含三维空间 (x, y, z) 的实正交变换群 $O(3)$ 作为它的一个子群. 此外它还包含 xu, yu 和 zu 平面内的虚转动. 因而它是一个六参数连续非紧致李群 .它的六个生成元可以选作 A_j, 和 $B_k(j, k = 1, 2, 3)$:

$$A_1 = -i\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right),$$
$$A_2 = -i\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right),$$
$$A_3 = -i\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right),$$
$$B_1 = -i\left(x\frac{\partial}{\partial u} + u\frac{\partial}{\partial x}\right),$$
$$B_2 = -i\left(y\frac{\partial}{\partial u} + u\frac{\partial}{\partial y}\right),$$
$$B_3 = -i\left(z\frac{\partial}{\partial u} + u\frac{\partial}{\partial z}\right). \tag{4.64}$$

生成元之间的对易关系与(4.53)相同,只是在(4.53)的第二等式中改变一下符号. 它们是:

$$[A_1, A_2] = iA_3, \quad [B_1, B_2] = -iA_3,$$
$$[A_1, B_1] = 0, \quad [A_1, B_2] = iB_3, \quad [A_1, B_3] = -iB_2. \tag{4.65}$$

其它对易关系可由上面各式轮换指标得到.

进一步的讨论，读者可参考文献[11]。

4.5 特殊幺正群 $SU(2)$

设 u 和 v 是二维复矢量空间中的一对矢量。此空间中的旋转把 u 和 v 变成它们的线性组合。

$$u' = au + bv,\quad v' = cu + dv, \tag{4.66a}$$

亦即

$$[u', v'] = [u, v]\begin{bmatrix} a & c \\ b & d \end{bmatrix}. \tag{4.66b}$$

式中 a, b, c, d 是复数，因而变换矩阵包含八个参数。如果只考虑使二次型 $uu^* + vv^* = |u|^2 + |v|^2$ 不变的旋转，我们看到 (4.66b) 的变换矩阵一定是幺正矩阵。换言之，如果要求 $|u'|^2 + |v'|^2 = |u|^2 + |v|^2$，则从 (4.66)，我们得到条件

$$aa^* + cc^* = 1,\ bb^* + dd^* = 1,\ ab^* + cd^* = 0. \tag{4.67}$$

因为这些数都是复数，(4.67) 的最后一等式等价于两个条件。这些条件把 (4.66) 中参数的个数由 8 减为 4。利用 (4.67) 可以推知，包含四个实参数的最一般的 2 阶幺正矩阵可以表成[12]

$$\begin{bmatrix} \cos\theta e^{i\alpha} & \sin\theta e^{i\gamma} \\ -\sin\theta e^{i(\beta-\gamma)} & \cos\theta e^{i(\beta-\alpha)} \end{bmatrix}. \tag{4.68}$$

此矩阵的行列式为 $\exp(i\beta)$，上式中的 α，β，γ 和 θ 是四个实参数。

所有这种变换的集合构成 $U(2)$ 群，它与所有 2 阶幺正矩阵的群同构，为 4 参数、连续的、连通的、紧致的李群。

$U(2)$ 的包含所有行列式为 $+1$ 的 2 阶幺正矩阵的子群，

11) Wyboûrne (1974).

12) 见 Joshi (1975) 的等式 (5.50)。

在物理学中特别重要. 它是下述矩阵的集合:

$$\begin{bmatrix} a & -b^* \\ b & a^* \end{bmatrix}, \quad (aa^* + bb^* = 1). \tag{4.69}$$

此群叫做单模幺正群或特殊幺正群，记为 $SU(2)$. 由于关于行列式的附加条件，$SU(2)$ 是 -3 参数群. 在下面，我们将以 $R(a, b)$ 表此群的一般元 (4.69).

4.5.1 $SU(2)$ 的不可约表示　矩阵(4.69)自身构成了 $SU(2)$ 群的一个表示. 其余的表示可以由考虑下列 $2j+1$ 个 u 和 v 的 $2j$ 次对称乘积的变换得出:

$$f_j^m = \frac{u^{j+m}v^{j-m}}{[(j+m)!(j-m)!]^{1/2}}, \tag{4.70}$$

其中 $m = -j, -j+1, \cdots, j-1, j$, 而 j 是整数或半奇数. 因为 u 和 v 按(4.66)变换成它们的线性组合;很明显，在 $SU(2)$ 的作用下，$2j+1$ 个函数(4.70)也变换成它们的线性组合. 这提供了 $SU(2)$ 群的一个 $(2j+1)$ 维表示，其矩阵可由以 $R(a, b)$ 作用于 f_j^m 并利用 (4.66) 得出:

$$R(a, b)f_j^m = \frac{1}{[(j+m)!(j-m)!]^{1/2}} \times (au + bv)^{j+m}(-b^*u + a^*v)^{j-m}. \tag{4.71}$$

用二项式定理展开括号我们得到

$$\begin{aligned} R(a, b)f_j^m = \sum_{k,l} & \frac{1}{[(j+m)!(j-m)!]^{1/2}} \\ & \times \frac{(j+m)!}{k!(j+m-k)!}(au)^{j+m-k}(bv)^k \\ & \times \frac{(j-m)!}{l!(j-m-l)!}(-b^*u)^{j-m-l}(a^*v)^l \\ = \sum_{k,l} & \frac{[(j+m)!(j-m)!]^{1/2}}{k!(j+m-k)!l!(j-m-l)!} \\ & \times a^{j+m-k}(a^*)^l b^k(-b^*)^{j-m-l}u^{2j-k-l}v^{k+l}. \end{aligned} \tag{4.72}$$

虽然 k 和 l 的求和上限分别是 $(j+m)$ 和 $(j-m)$，下限是零，但我们无需明显地提及．只要 k 和 l 取使分母中所有阶乘的宗量非负的全体整数值就能自动顾及这点．

现在我们把 (4.72) 式右侧写成诸 f_l^m 的线性组合．如果作变量变换 $m'=j-k-l$，则有 $2j-k-l=j+m'$，$k+l=j-m'$，而 (4.72) 变作

$$R(a,b)f_l^m=\sum_{m'=-j}^{j}f_j^{m'}D_{m'm}^{(j)}(a,b), \qquad (4.73a)$$

其中

$$D_{m'm}^{(j)}(a,b)=\sum_k \frac{[(j+m)!(j-m)!(j+m')!(j-m')!]^{1/2}}{(j+m-k)!k!(j-m'-k)!(m'-m+k)!} \times a^{j+m-k}(a^*)^{j-m'-k}b^k(-b^*)^{m'-m+k}. \qquad (4.73b)$$

这里，k 仍是取使分母中全部阶乘的宗量非负的一切可能的整数值 (对固定的 j，m 和 m')．因而 k 的取值范围对不同的 m 和 m' 值可以不同．如果我们记住求和范围而让变量变动，一样可以得到相同的结果．k 的下限由 $m'-m$ 值确定．若 $m'-m<0$，则 k 的下限是 $m-m'$；而若 $m'-m>0$，则 k 的下限是 0．同样 k 的上限受制于两个因子 $j+m-k$ 和 $j-m'-k$，它等于两个整数 $j+m$ 和 $j-m'$ 中较小者．

(4.70) 定义的函数 f_j^m 很明显构成 $2j+1$ 维希尔伯特空间 L_{2j+1} [(4.73) 中表示 $D^{(j)}$ 的空间]中一组 $2j+1$ 个独立的函数．我们注意到

$$\sum_{m=-j}^{j}|f_j^m|^2=\sum_m \frac{|u^{j+m}v^{j-m}|^2}{(j+m)!(j-m)!}.$$

但右边是 $(|u|^2+|v|^2)^{2j}/(2j)!$ 的二项式展开，因而

$$\sum_m |f_j^m|^2=\frac{1}{(2j)!}(|u|^2+|v|^2)^{2j}. \qquad (4.74)$$

由于 $|u|^2+|v|^2$ 在 $SU(2)$ 的变换下是不变量，故 $\sum_m |f_j^m|^2$

也是不变量，这表明表示 $D^{(j)}$ 是幺正的.

现在我们可以来证明，表示 $D^{(j)}$ 是不可约的. 我们将利用 Schur 引理 1 的逆来证明. 就是说，我们将证明，若矩阵 P 与所有 $D^{(j)}(a, b)(|a|^2 + |b|^2 = 1)$ 交换，则 P 必为常数矩阵. 为此，我们求出两种特殊情况下 $D^{(j)}$ 的矩阵. 首先选 $a = \exp(i\alpha/2)$, $b = 0$ (α 是实数). 我们发现 (4.73b) 中只有 $k = 0$ 的项不为零，这给出

$$D_{m'm}^{(j)}(e^{i\alpha/2}, 0) = \delta_{m'm}e^{im\alpha}. \tag{4.75}$$

其次，如果我们在一般元素的表达式 (4.73b) 中令 $m' = j$，又可看到 k 的唯一可能值是 0，这给出

$$D_{jm}^{(j)}(a, b) = \left[\frac{(2j)!}{(j+m)!(j-m)!}\right]^{1/2} a^{j+m}(-b^*)^{j-m}. \tag{4.76}$$

现在，若 P 与 (4.75) 形式的所有矩阵 $D^{(j)}$ 交换，这些矩阵都是对角矩阵，对角元都不相等，则 P 一定也是一对角矩阵，即 $P_{ik} = p_i\delta_{ik}$. 考虑矩阵等式 $PD^{(j)}(a, b) = D^{(j)}(a, b)P$ 的 j 行 m 列元素，并利用 (4.76) 我们求得 $P_jD_{jm}^{(j)} = D_{jm}^{(j)}p_m$. 因为 $D_{jm}^{(j)}(a, b)$ 不恒等于零，从而 $p_j = p_m$，亦即 P 必为一常数矩阵. 由此可见，$D^{(j)}$ 是一不可约表示. 事实上，$D^{(j)}$ 是 $SU(2)$ 群唯一的 $2j + 1$ 维不可约表示. 此外，因为对不同 j 值，表示 $D^{(j)}$ 的维数不同，故它们互不等价. 换言之，$SU(2)$ 群对每一个整数 n，有且仅有一个不等价的 n 维不可约表示.

现在不难求出 $D^{(j)}$ 的特征标了. 为此，我们首先来确定 $SU(2)$ 的类结构. 事实上，我们将证明，$SU(2)$ 群的元素 (4.69) 中参数 a 的实数部分相同者属于同一类. 让我们计算 $SU(2)$ 群一般元的本征值. 若 λ 是幺正矩阵 (4.69) 的本征值，则一定可以推出 λ 满足二次方程

$$\lambda^2 - (a + a^*)\lambda + 1 = 0.$$

于是两个本征值是

$$\lambda_1 = [\beta + (\beta^2 - 4)^{1/2}]/2,$$
$$\lambda_2 = [\beta - (\beta^2 - 4)^{1/2}]/2. \qquad (4.77)$$

其中 $\beta = a + a^*$ 是实数. 由条件 $aa^* + bb^* = 1$ 显然有 $-1 \leqslant \mathrm{Re}(a) \leqslant 1$ [$\mathrm{Re}(a)$ 是 a 的实数部分], 故 $-2 \leqslant \beta \leqslant 2$. 等式 (4.77) 表明 $\lambda_2 = \lambda_1^*$. 由 (4.77) 还可看出 $\lambda_1\lambda_2 = 1$, 于是有 $|\lambda_1| = |\lambda_2| = 1$. 因此, α 由下述关系定义,

$$\cos(\alpha/2) = \beta/2, \quad \sin(\alpha/2) = (1 - \beta^2/4)^{1/2},$$

就可看到两个本征值变作

$$\lambda_1 = \exp(i\alpha/2), \quad \lambda_2 = \exp(-i\alpha/2). \qquad (4.78)$$

因为 $-2 \leqslant \beta \leqslant 2$, 我们有 $-1 \leqslant \cos(\alpha/2) \leqslant 1$ 和 $0 \leqslant \sin(\alpha/2) \leqslant 1$. 这给出 $0 \leqslant \alpha \leqslant 2\pi$. 由于本征值只依赖 a 的实数部分, 故 $SU(2)$ 的 $\mathrm{Re}(a)$ 值相同的所有元素本征值将相同, 从而相互共轭. 于是在区间 $[0, 2\pi]$ 上的每一实 α 值, 将确定 $SU(2)$ 的一个共轭类.

现在我们可以来求不可约表示 $D^{(j)}$ 中 α 所标志的共轭类的特征标了. 因为同一类中所有元素的特征标相同, 我们显然可以选取所考虑的 $SU(2)$ 中使 $a = \exp(i\alpha/2)$, $b = 0$ 的元素 $R(a, b)$. 在 $D^{(j)}$ 中此元素的矩阵已经求出[见 (4.75)]. 此矩阵的迹给出所考虑元素的特征标. 于是

$$\chi^{(j)}(e^{i\alpha/2}, 0) = \sum_{m=-j}^{j} D_{mm}^{(j)}(e^{j\alpha/2}, 0)$$
$$= \sum_{m=-j}^{j} e^{im\alpha}$$
$$= \frac{\sin\left(j + \frac{1}{2}\right)\alpha}{\sin \alpha/2}. \qquad (4.79)$$

这与转动群 $SO(3)$ 的特征标 (4.50) 相似, 一个重要的区

别在于，对 $SU(2)$ 群，j 可取非负整数也可以取非负半奇数。而对 $SO(3)$ 群，j 只能取非负整数.

4.5.2 $SU(2)$群到 $SO(3)$群的同态　　考虑函数(4.70)，$j=1$ 的特殊情况. 这时我们有三个函数:

$$x_1 \equiv f_1^{\,1} = u^2/\sqrt{2}\,,\quad x_2 \equiv f_1^{\,0} = uv\,,$$
$$x_3 \equiv f_1^{\,-1} = v^2/\sqrt{2}\,. \tag{4.80}$$

在 $SU(2)$ 群的一般元素 $R(a,b)$ 作用下它们这样变换:

$$\begin{aligned} x_1' &= R(a,b)x_1 = a^2x_1 + abx_2 + b^2x_3\,,\\ x_2' &= R(a,b)x_2 = -2ab^*x_1 + (aa^* - bb^*)x_2 + 2a^*bx_3\,,\\ x_3' &= R(a,b)x_3 = b^{*2}x_1 - a^*b^*x_2 + a^{*2}x_3\,. \end{aligned} \tag{4.81}$$

定义三个新的变量

$$x = x_1 - x_3\,,\quad y = -i(x_1 + x_3)\,,\quad z = x_2\,. \tag{4.82a}$$

它们的逆变换是

$$x_1 = (x + iy)/2\,,\quad x_2 = z\,,\quad x_3 = (-x + iy)/2\,. \tag{4.82b}$$

带撇变量之间的关系也是这样. 我们看到(4.81)变作

$$\begin{aligned} x' &= \frac{1}{2}(a^2 + a^{*2} - b^2 - b^{*2})x\\ &\quad + \frac{i}{2}(a^2 - a^{*2} + b^2 - b^{*2})y + (ab + a^*b^*)z\,,\\ y' &= \frac{-i}{2}(a^2 - a^{*2} - b^2 + b^{*2})x\\ &\quad + \frac{1}{2}(a^2 + a^{*2} + b^2 + b^{*2})y - i(ab - a^*b^*)z\,,\\ z' &= -(a^*b + ab^*)x + i(a^*b - ab^*)y\\ &\quad + (aa^* - bb^*)z\,. \end{aligned} \tag{4.83}$$

我们注意到(4.83)中所有系数都是实的. 此外，记住 $aa^* + bb^* = 1$，我们可以证明 $x'^2 + y'^2 + z'^2 = x^2 + y^2 + z^2$. 这样我们就已成功地把行列式为 1 的 2 阶幺正矩阵和行

列式为 1 的 3 阶实正交矩阵联系起来，后者对应于三维实矢量空间中的一个纯转动，因而是 $SO(3)$ 群的一个元素.

现在我们来证明逆命题，即 $SO(3)$ 群的所有旋转与 $SU(2)$ 中一个(或多个)元素相联系. 任一具有欧拉角 (α, β, γ) 的旋转，可以按 (4.42) 表作三个旋转之积. 首先选 $a = \exp(i\alpha/2)$，$b = 0$ 的一个幺正变换，等式 (4.83) 给出

$$x' = x\cos\alpha - y\sin\alpha,\quad y' = x\sin\alpha + y\cos\alpha,\quad z' = z, \tag{4.84}$$

即 $SU(2)$ 的元素 $R(e^{i\alpha/2}, 0)$，对应于 $SO(3)$ 群中绕子轴转 α 角的旋转:

$$R(e^{i\alpha/2}, 0) = \begin{bmatrix} e^{i\alpha/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\alpha/2} \end{bmatrix} \to \begin{bmatrix} \cos\alpha & -\sin\alpha & 0 \\ \sin\alpha & \cos\alpha & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \tag{4.85}$$

同样，选 $a = \cos(\beta/2)$，$b = \sin(\beta/2)$，我们看到

$$R\left(\cos\frac{\beta}{2}, \sin\frac{\beta}{2}\right) = \begin{bmatrix} \cos\beta/2, & -\sin\beta/2 \\ \sin\beta/2, & \cos\beta/2 \end{bmatrix}$$

$$\to \begin{bmatrix} \cos\beta & 0 & \sin\beta \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\beta & 0 & \cos\beta \end{bmatrix}. \tag{4.86}$$

把 (4.85) 和 (4.86) 用于 (4.42)，我们看到幺正变换

$$\begin{bmatrix} e^{i\gamma/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\gamma/2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos\beta/2 & -\sin\beta/2 \\ \sin\beta/2 & \cos\beta/2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{i\alpha/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\alpha/2} \end{bmatrix},$$

对应于 $SO(3)$ 中的旋转 $R(\alpha, \beta, \gamma)$:

$$\begin{bmatrix} \cos\frac{\beta}{2}\, e^{i(\alpha+\gamma)/2} & -\sin\frac{\beta}{2}\, e^{i(\gamma-\alpha)/2} \\ \sin\frac{\beta}{2}\, e^{i(\alpha-\gamma)/2} & \cos\frac{\beta}{2}\, e^{-i(\alpha-\gamma)/2} \end{bmatrix} \to R(\alpha, \beta, \gamma). \tag{4.87}$$

现在我们必须来检验 $SO(3)$ 群与 $SU(2)$ 群间的这种对应是同态还是同构. 由 (4.83) 我们已知 $SU(2)$ 的每一幺正

矩阵对应于 $SO(3)$ 的唯一的旋转. 我们要确定的是 $SO(3)$ 的每个旋转有多少个 $SU(2)$ 中的矩阵与之对应. 由 (4.87) 我们注意到两个旋转 $R(0,0,0)$ 和 $R(0,2\pi,0)$ 在 $SO(3)$ 中都代表恒等元,对应着两个幺正矩阵

$$E=\begin{bmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{bmatrix},\quad \text{和}\quad -E=\begin{bmatrix}-1 & 0\\ 0 & -1\end{bmatrix}.$$

事实上,我们注意在 $SO(3)$ 中代表同一元素的运算 $R(\alpha,\beta,\gamma)$ 和 $R(\alpha,\beta+2\pi,\gamma)$ 对应于 $SU(2)$ 中两个不同的幺正矩阵 (相差一个符号). 于是存在一个由 $SU(2)$ 到 $SO(3)$ 上的 2 对 1 的同态映射.

4.5.3 由 $SU(2)$ 的表示得来的 $SO(3)$ 的表示 讨论 $SO(3)$ 群的不可约表示时,实际上只求出了它们的特征标 (4.50),而没有得到 (4.51) 中的不可约表示的全部矩阵 $D^{(j)}(\alpha,\beta,\gamma)$. 现在我们可以由(4.73)所生成的 $SU(2)$ 的不可约表示 $D^{(j)}$ 来求它们了. 因为我们刚才已经证明 $SO(3)$ 同态于 $SU(2)$,故我们可以由 $SU(2)$ 的一个表示出发,挑出其中对应于 $SO(3)$ 群的元素的矩阵,从而得到 $SO(3)$ 的一个表示. (4.87) 表明, $SU(2)$ 中参数为

$$a=\cos(\beta/2)e^{i(\alpha+\gamma)/2},\quad b=\sin(\beta/2)e^{i(\alpha-\gamma)/2}.$$

2 阶幺正矩阵对应于 $SO(3)$ 的元素 $R(\alpha,\beta,\gamma)$. 因而可以这样得出 $SO(3)$ 群的一个表示: 把代表 $SU(2)$ 群的元素 $R(a,b)$ 的矩阵 $D^{(j)}(a,b)$ 与 $SO(3)$ 群的元 $R(\alpha,\beta,\gamma)$ 联系起来. 于是所要求的矩阵为

$$D_{m'm}^{(j)}(\alpha,\beta,\gamma)\equiv D_{m'm}^{(j)}\left(\cos\frac{\beta}{2}e^{i(\alpha+\gamma)/2},\ \sin\frac{\beta}{2}e^{i(\alpha-\gamma)/2}\right)$$

$$=\sum_k(-1)^{m'-m+k}[(j+m)!(j-m)!(j+m')!$$

$$\times(j-m')!\,]^{1/2}[(j+m-k)!$$

$$\times (j-m'-k)!\,k!\,(m'-m+k)!\,]^{-1}$$
$$\times e^{i\alpha m}e^{im'\gamma}\left(\cos\frac{\beta}{2}\right)^{2j+m-m'-2k}\left(\sin\frac{\beta}{2}\right)^{m'-m+2k}. \tag{4.88}$$

由 (4.85) 我们注意到，$SU(2)$ 的元素 $(e^{i\alpha/2}, 0)$ 对应于 $SO(3)$ 的元素 $R(\alpha, 0, 0)$. 因此转动群 $SO(3)$ 的元素的特征标可以由特殊形式 (4.79) ($\beta = \gamma = 0$) 得到

$$\chi^{(j)}(\alpha) = \frac{\sin(j+1/2)\alpha}{\sin(\alpha/2)}. \tag{4.89}$$

我们看到，在 j 为整数时，这些特征标与 $D^{(j)}$ 的由 (4.50) 得出的特征标一致. 换言之，整数 j 的表示 $D^{(j)}$ 就是表示 $D^{(j)}$. 然而，j 为半奇数值时，$SO(3)$ 的每个旋转是两个矩阵 $\pm D^{(j)}(\alpha, \beta, \gamma)$ 的象，这是由于上小节末所提到的 2 到 1 对应.

例如，恒等元是下面两个矩阵的象

$$\begin{bmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{bmatrix} \text{ 和 } \begin{bmatrix}-1 & 0\\ 0 & -1\end{bmatrix}.$$

另一元素，譬如说绕 y 轴转 π 角 ($\beta = \pi$, $\alpha = \gamma = 0$; $R(0, \pi, 0)$) 是 $\begin{bmatrix}0 & -1\\ 1 & 0\end{bmatrix}$ 和 $\begin{bmatrix}0 & 1\\ -1 & 0\end{bmatrix}$ 的象，因为 $R(0, 3\pi, 0)$ 与 $R(0, \pi, 0)$ 相同. 让我们暂且以 c_2 代表 $R(0, \pi, 0)$. 若选择表示矩阵为

$$D(E) = \begin{bmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{bmatrix} \text{ 和 } D(c_2) = \begin{bmatrix}0 & -1\\ 1 & 0\end{bmatrix},$$

则得到

$$D(E)D(C_2) = \begin{bmatrix}0 & -1\\ 1 & 0\end{bmatrix} = D(C_2)D(E) = D(C_2),$$

但

$$D(C_2)D(C_2)=\begin{bmatrix}-1 & 0\\ 0 & -1\end{bmatrix}=-D(C_2^2)=-D(E).$$

(4.90)

一般说，若 R 和 S 是 $SO(3)$ 的两个旋转，j 为半奇数值时，我们将有，

$$D^{(j)}(R)D^{(j)}(S)=\pm D^{(j)}(RS). \tag{4.91}$$

这种表示叫做双值表示.

不难找到这种不确定的根源. 考虑 $SU(2)$ 的两个元素 $R(a,b)$ 和 $R(-a,-b)$，由矩阵元形式 (4.73b) 容易看出

$$D_{m'm}^{(j)}(-a,-b)=(-1)^{2j}D_{m'm}(a,b),$$

故

$$D^{(j)}(-a,-b)=\begin{cases}D^{(j)}(a,b), & \text{对整数 } j,\\ -D^{(j)}(a,b), & \text{对半奇数 } j.\end{cases}$$

在 j 为整数的不可约表示中，元素 $R(a,b)$ 和 $R(-a,-b)$ 由同一矩阵表示，而当 j 为半奇数时，它们的矩阵相差一符号. 特别是当 $j=1/2$ 时，我们恰好得到矩阵群 $SU(2)$，

$$R(a,b)=\begin{bmatrix}a & -b^*\\ b & a^*\end{bmatrix},\quad R(-a,-b)=\begin{bmatrix}-a, & b^*\\ -b & -a^*\end{bmatrix}.$$

当我们考虑 $SU(2)$ 到 $SO(3)$ 的同态时，(4.91) 中的符号是不确定的. 因而可以做出结论: $SU(2)$ 的 j 为整数的表示 $D^{(j)}$ 是 $SO(3)$ 的单值表示 $D^{(j)}$，而 j 为半奇数的表示 $D^{(j)}$ 是 $SO(3)$ 的双值表示.

考虑一个元素个数为 $SO(3)$ 群的两倍的群，可以消除符号不确定的问题. 在新群中，绕任意轴转 2π 角不同于恒等元，但转 4π 角是恒等元. 这样我们定义了一个新元素 $\bar{E}$，代表 (譬如说绕 z 轴) 转 2π 角. 于是我们所构造的群包含 $SO(3)$ 的所有旋转加上 $\bar{E}$ 与 $SO(3)$ 群所有旋转的乘积. 显然应有: 对 j 的半奇数值，$D^{(j)}$ 是新群的单值表示. 此群叫做 $SO(3)$

群的双群，往往记作 $SO'(3)$. 它与 $SU(2)$ 同构. 但注意 $SO(3)$ 不是 $SO'(3)$ 的子群. 事实上，$SO(3)$ 的元现在不再构成一个群了，因为它们在乘法下已不是封闭的了. 例如，考虑 $SO(3)$ 的元 C_n（代表绕某轴转 $2\pi/n$ 角，n 是整数）其 n 次幂不等于单位元，而等于上面定义的 $\bar{E}$，它不属于 $SO(3)$. 只是 $(C_n)^{2n}$ 才等于 $SO'(3)$ 群的单位元(恒等元).

应该指出的是，在物理学中，只要我们处理的是有自旋的粒子或有自旋的粒子的体系，这种情况就会发生. 例如，电子的轨道角动量是 $\hbar$ 的整数倍，而自旋角动量是 $\hbar/2$. 当我们处理含有奇数个电子的体系时，总角动量就是 $\hbar$ 的半整数倍. 众所周知，在这种情况下，经旋转 2π 角后，体系的波函数不回到原来的值，而是改变一个符号；仅当转 4π 角时，它才取原来的值. 用群论的语言说，这表示波函数的对称性服从双群的不可约表示，而不服从原来的对称性群的表示. 在第七章，我们将较详细地讨论一些双群.

应该认识到，$SO(3)$ 群存在双值表示，是其双连通性的结果. 一般而言，若 G 是 k 重连通的连续李群，则它有单值，双值，三值，…，k 值表示. 若 C_n 代表绕某轴的 n 次旋转，并且是 G 的一个元素，则 $(C_n)^n$ 是 G 的恒等元 E. 让我们构造一个群 G'，其中绕任意轴转 2π 角，就不是单位元，只有转 $2\pi k$ 角才是单位元. 令 E_1 是转 2π 角，E_2 是转 4π 角，…，E_{k-1} 是转 $2\pi(k-1)$ 角，最后 E_0 是转 $2\pi k$ 角，它是 G' 的单位元. 于是显然有

$$G' = G + E_1G + E_2G + \cdots + E_kG.$$

集 G（G' 的子集）对乘法不再封闭，因为 $(C_n)^n = E_1$ 不是单位元，不属于 G 了. 群 G' 按 k 到 1 对应，同态于 G，G' 的每个表示给出 G 的一个表示. 然而，其中有些表示是 G 的单值表示，有些是双值的，…，有些是 k 值表示. G' 称作 G 的泛复

盖群. 尽管这种群对拓扑学很重要，但至今还未发现有什么物理情况需要利用多于二重的连通群.

4.5.4 *SU*(2) 表示的直积. 求出 *SU*(2)群不可约表示的直积并把它们约化成不可约表示的线性组合是有意义的. 考虑 *SU*(2) 的两个不可约表示的直积 $D = D^{(j)} \otimes D^{(j')}$. 令 χ 代表 D 的特征标，它们是 $D^{(j)}$ 和 $D^{(j')}$相应特征标的乘积. 于是

$$\chi(\alpha) = \chi^{(j)}(\alpha)\chi^{(j')}(\alpha) = \sum_{m=-j}^{j} e^{im\alpha} \sum_{m'=-j'}^{j'} e^{im'\alpha}$$

$$= \sum_{m=-j}^{j} \sum_{m'=-j'}^{j'} e^{i(m+m')\alpha}$$

$$= \sum_{J=|j-j'|}^{j+j'} \sum_{M=-J}^{J} e^{iM\alpha} = \sum_{J=|j-j'|}^{j+j'} \chi^{(J)}(\alpha). \quad (4.92)$$

这给出了一个关于两个不可约表示直积的非常简单的公式

$$D^{(j)} \otimes D^{(j')} = \sum_{J=|j-j'|}^{j+j'} D^{(J)}. \quad (4.93)$$

它表明，每个不可约表示至多在直积表示的约化结果中出现一次，此外，只有 J 值满足三角形不等式 $|j-j'| \leqslant J \leqslant j+j'$ 的不可约表示 $D^{(J)}$ 包含在约化结果中. 等式(4.93)称为 Clebsch-Gordan 级数.

4.6 *U*(*n*) 和 *SU*(*n*) 的生成元

所有 n 阶幺正矩阵的群称为 $U(n)$ 群，而所有行列式为 1 的 n 阶幺正群叫 $SU(n)$ 群 (*SU* 代表“特殊幺正”). 显然，$SU(n)$ 是 $U(n)$ 的子群. 因为一个 n 阶幺正矩阵有 n^2 个独立元素，故 $U(n)$ 是一个连续的、连通的、n^2 个参数的紧致李群. $SU(n)$ 群的元素还满足一个条件 (行列式为 1)，故 $SU(n)$ 群是一连续的、连通的，(n^2-1) 个参数的紧致李群.

不难求出 $U(n)$ 群的 n^2 个生成元. 对此，我们注意到，若

H是厄米矩阵，则 $\exp(iH)$ 是幺正矩阵，其逆亦真，即若U是幺正矩阵、则总可以写作

$$U = \exp(iH). \tag{4.94}$$

其中H是厄米矩阵．而厄米矩阵的实系数的线性组合仍是厄米矩阵[13]．因而至多有 n^2 个独立的 n 阶厄米矩阵．令 $H_1, H_2, \cdots, H_N$ 是 n^2 个独立的 n 阶厄米矩阵，为简便计，在此以N表示 n^2．设 $a_j(1 \leqslant j \leqslant N)$ 是 n^2 个独立的实参数．很明显，任一 n 阶幺正矩阵可以写作

$$U = \exp\left[i \sum_{j=1}^{N} a_j H_j\right]. \tag{4.95}$$

换言之，$U(n)$的所有元素，可由赋于 (4.95) 右边N个实参数 a_j 各种可能值得到．故N个独立的厄米矩阵是 $U(n)$ 的生成元．显然它们不是唯一的，它们的N个独立的线性组合同样可以作为 $U(n)$ 的生成元．

若A是任意方阵，容易看出[14]

$$\det(e^A) = e^{\operatorname{trace} A}. \tag{4.96}$$

所以利用 (4.94)，我们得到

$$\det U = \det(e^{iH}) = \exp(i \operatorname{trace} H). \tag{4.97}$$

厄米矩阵的所有对角元都是实的，故 $\operatorname{trace} H = \alpha$ 是实数．这也附带证明了 $\det U = \exp(i\alpha)$ 的模为 1．

至于 $SU(n)$，我们利用其元素的行列式为 +1 这个事实．若以 $U_0 = \exp(iH_0)$ 代表 $SU(n)$ 的元，则由条件 $\det U_0 = 1$ 得到 $\operatorname{trace} H_0 = 0$．如前所述[15]至多有 $n^2 - 1$ 个独立的 n 阶迹零厄米矩阵，它们可以选作 $SU(n)$ 的对应 $n^2 - 1$ 个独立实参数的生成元．

---

13) 注意所有 n 阶厄米矩阵的集合是 n^2 维实矢量空间．

14) 见 Joshi (1975)，例 12.12，p. 133.

15) 所有迹为零的 n 阶厄米矩阵的集合，是一个 $(n^2 - 1)$ 维的实矢量空间．

先选定 $SU(n)$ 的 n^2-1 个生成元，再加上 n 阶单位矩阵以得到 $U(n)$ 的 n^2 个生成元是方便的.

作为一个例子，$SU(2)$ 的三个生成元可以选作泡利自旋矩阵

$$\sigma_x=\begin{bmatrix}0 & 1\\ 1 & 0\end{bmatrix},\ \sigma_y=\begin{bmatrix}0 & -i\\ i & 0\end{bmatrix},\ \sigma_z=\begin{bmatrix}1 & 0\\ 0 & -1\end{bmatrix},\quad (4.98)$$

它们是一组三个独立的二阶迹零厄米矩阵. 于是我们可以把 $(E,\sigma_x,\sigma_y,\sigma_z)$ 选作 $U(2)$ 的生成元，其中 E 是二阶单位矩阵.

4.7 李代数和李群表示

考虑具有 r 个参数 a_k 的李群，其生成元为 $I_1, I_2,\cdots, I_r$. 我们知道，此李群的任一元可表示为

$$\mathrm{x}(a_1,a_2,\cdots,a_r)=\exp\left(i\sum_{k=1}^{r}a_kI_k\right).\quad (4.19)$$

我们已知在有限群情况，群的所有性质可由它的乘法表的结构得出. 对连续群，与乘法表相当的是什么呢？我们可以证明，对于一个李群，它的生成元的对易子决定群的结构.

为此，考虑李群的两个特殊元素

$$\mathrm{x}(0,0,\cdots,a_k,\cdots,0)=\exp(ia_kI_k)$$

$$\mathrm{x}(0,0,\cdots,a_l,\cdots,0)=\exp(ia_lI_l)$$

这两个元素的积 $\exp(ia_kI_k)\exp(ia_lI_l)$ 一定属于此群，故一定可表成 (4.19) 形状，其参数具有某一组值. 由于李群的生成元一般说来是不对易的[16]，故没有写下这个乘积的简单方法. 然而我们可以利用此积包含 I_k 和 I_l 的对易子的事实. 因为积 $\exp(ia_kI_k)\exp(ia_lI_l)$ 属于此群，故对易子 $[I_kI_l]$ 必为

16) 只有在所考虑的李群是阿贝尔群时，这些生成元才是对易的.

诸生成元的线性组合，即

$$[I_k I_l] = \sum_{j=1}^{r} c_{kl}{}^{j} I_j, \quad 1 \leqslant k, l \leqslant r; \qquad (4.99)$$

其中 $c_{kl}{}^{j}$ 是某些系数. 类似于有限群的乘法表，李群生成元的对易子完全确定李群的结构，故系数 $c_{kl}{}^{j}$ 称作李群的结构常数. 它们是李群的固有性质，不依赖于生成元的特殊表象. 然而它们不是唯一的，因为李群的生成元本身不是唯一的.

如我们前面所提到的那样，生成元的任一实系数线性组合，仍可当作群的生成元. 于是很明显，李群的 r 个生成元是 r 维实矢量空间的基.

等式 (4.99) 使我们更前进一步，它提供我们以一个二元合成法则，其合成矢量仍是矢量空间中的元素. 李群生成元的所有实线性组合的集合事实上是一个李代数（见第二章脚注 2).

一般而言，李代数是被赋予满足下列条件的二元合成法则的 r 维实线性空间 $L \equiv (x, y, z, \cdots)$:

(i) $[x, y] \in L$,

(ii) $[x, y] = -[y, x], \qquad \forall x, y, z \in L$

(iii) $[x, [y, z]] + [y, [z, x]] + [z, [x, y]] = 0$,

式中 $[x, y]$ 代表元素 x, y 的二元合成. 合成法则 $[x, y]$ 称为 x, y 的对易子. L 的一组 r 个独立的矢量，叫做李代数的一个基，这与矢量空间中的基类似.

因为 (4.99) 定义的李群生成元的对易子满足上述定义，我们可以得出结构常数间的下述关系:

$$c_{kl}{}^{j} = -c_{lk}{}^{j},$$

$$\sum_{m=1}^{r} [c_{kl}{}^{m} c_{jm}{}^{s} + c_{lj}{}^{m} c_{km}{}^{s} + c_{jk}{}^{m} c_{lm}{}^{s}] = 0. \qquad (4.100)$$

此外，因为生成元 I_k 是厄米的，(4.99) 表明结构常数 $c_{kl}{}^{j}$ 是

纯虚数.

李代数的重要性在于这样一个事实：研究李代数的一个矩阵表示，就能生成李群的一个表示．例如，若我们能找到一组 r 个 p 阶方阵，它们满足具有给定结构常数的对易关系(4.99)，则把它们当作 I_k 代入 (4.19)，就可生成李群的一个 p 维表示．我们可以把它当作一个一般法则，李代数的一个表示可用以生成相应李群的一个表示．

作为一个例子，把上述结果用于 $SU(2)$ 群．它的生成元(4.98) 满足对易关系

$$[\sigma_j, \sigma_k] = 2i \sum_l \varepsilon_{jkl}\sigma_l, \tag{4.101}$$

这里的 ε_{jkl} 是全反对称三阶张量，其仅有的非零元是

$$\varepsilon_{123} = \varepsilon_{231} = \varepsilon_{312} = -\varepsilon_{213} = -\varepsilon_{132} = -\varepsilon_{321} = 1. \tag{4.102}$$

指标 j, k, l 代表 x, y, z 或 1，2，3．以后 (4.102) 的六个等式将略作："$\varepsilon_{123} = 1$ 以及它的所有加适当符号的置换"．此张量的分量 ε_{jkl} 乘以 $2i$ 显然就是 $SU(2)$ 的结构常数．于是 $SU(2)$ 的李代数是 σ_x, σ_y 和 σ_z 的所有实线性组合的集．

让我们看看下面三个矩阵：

$$\lambda_1 = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad \lambda_2 = \begin{bmatrix} 0 & -i & 0 \\ i & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix},$$

$$\lambda_3 = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \tag{4.103}$$

不难验证，它们满足的对易关系，跟 σ_1, σ_2 和 σ_3 的对易关系一样：

$$[\lambda_j, \lambda_k] = 2i \sum_l \varepsilon_{jkl}\lambda_l. \tag{4.104}$$

这些 λ 生成 $SU(2)$ 李代数的一个表示，因而能用以生成 $SU(2)$ 群自身的一个表示.

李群的互相对易的生成元的最大个数称为它的阶. 因而 $SO(3)$ 群的阶数是 1，因为它的生成元 L_x，L_y 和 L_z 互不对易. $SU(2)$ 群的阶也是 1.

与一李群的所有生成元对易的算子叫做李群的卡塞米尔（Casimir）算子. 按拉卡（Racah）定理，李群的独立的卡塞米尔算子数等于它的阶. 卡塞米尔本人发现，这种算子总能由取生成元的适当的双线性组合得到.

$SO(3)$ 群的唯一卡塞米尔算子是 $\mathbf{L}^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$，它与 L_x，L_y，L_z 都对易. 与此类似，$SU(2)$ 群的唯一的卡塞米尔算子是 $\boldsymbol{\sigma}^2 = \sigma_x^2 + \sigma_y^2 + \sigma_z^2$.

因为李群的卡塞米尔算子可以与生成元同时对角化，故卡塞米尔算子的本征值可用以标志李群的不可约表示. $SO(3)$ 群的卡塞米尔算子 $\mathbf{L}^2$ 的本征值为 $l(l+1)$（l 取非负整数值），因而 $SO(3)$ 群的不可约表示可由指标 l 标志，我们在 4.3 节正是这样做的. 我们已经看到表示 $D^{(l)}$ 的维数是 $2l+1$. 与此类似，$SU(2)$ 群的卡塞米尔算子 $\boldsymbol{\sigma}^2$ 的本征值一般为 $j(j+1)$，这里 j 取非负的整数、半奇数值[生成元的表示 (4.98) 是 $j = 1/2$ 的特殊情况]. 因此，$SU(2)$ 群的不可约表示可用 j 来标志，它们是前面所考虑的表示 $D^{(j)}$，其维数是 $2j+1$.

4.8 特殊幺正群 $SU(3)$

顾名思义，$SU(3)$ 是所有行列式为 1 的 3 阶幺正矩阵群. 它有 $3^2 - 1 = 8$ 个生成元，通常记作 $\lambda_1, \lambda_2, \cdots, \lambda_8$. 虽然有很多种选法，但习惯上采用下述 8 个迹零矩阵当作 $SU(3)$ 的生成元:

$$\lambda_1=\begin{bmatrix}0&1&0\\1&0&0\\0&0&0\end{bmatrix},\quad \lambda_2=\begin{bmatrix}0&-i&0\\i&0&0\\0&0&0\end{bmatrix},$$

$$\lambda_3=\begin{bmatrix}1&0&0\\0&-1&0\\0&0&0\end{bmatrix},\quad \lambda_4=\begin{bmatrix}0&0&1\\0&0&0\\1&0&0\end{bmatrix},$$

$$\lambda_5=\begin{bmatrix}0&0&-i\\0&0&0\\i&0&0\end{bmatrix},\quad \lambda_6=\begin{bmatrix}0&0&0\\0&0&1\\0&1&0\end{bmatrix},$$

$$\lambda_7=\begin{bmatrix}0&0&0\\0&0&-i\\0&i&0\end{bmatrix},\quad \lambda_8=\frac{1}{\sqrt{3}}\begin{bmatrix}1&0&0\\0&1&0\\0&0&-2\end{bmatrix}. \tag{4.105}$$

可以算出它们的对易子是

$$[\lambda_j,\lambda_k]=2i\sum_l f_{jkl}\lambda_l, \tag{4.106}$$

式中 f_{jkl} 的非零分量是

$$f_{123}=1,$$

$$f_{147}=f_{516}=f_{246}=f_{257}=f_{345}=f_{637}=\frac{1}{2},$$

$$f_{458}=f_{678}=\sqrt{3}/2,$$

以及它们的加以适当符号的置换. (4.107)

必须知道，这些结构常数是 $SU(3)$ 的固有性质，与在 (4.105) 中选择的特殊表象无关.

由 (4.105) 看到，λ_3 和 λ_8 是对角矩阵，因而相互对易. 我们可以验证 [由 (4.107) 的结构常数] (4.105) 中的其它矩阵都不同时与 λ_3 和 λ_8 对易，故 $SU(3)$ 的阶是 2.

$SU(3)$ 因而有两个卡塞米尔算子. 其一是生成元的二次组合:

$$C_1 = \sum_{i=1}^{8} \lambda_i^2. \qquad (4.108)$$

不难验证 C_1 与所有生成元对易，即 $[C_1, \lambda_i]=0(1 \leqslant i \leqslant 8)$（见习题 4.7）. 另一个卡塞米尔算子是生成元的很复杂的一个三线性组合.

$SU(3)$群的两个卡塞米尔算子的本征值可由两个指标 p，q 标志，故 $SU(3)$ 的不可约表示可以用 (p, q) 记之，其中 p, q 取所有非负整数值. 可求出不可约表示 (p, q) 的维数是[17]

$$d = (1 + p)(1 + q)(2 + p + q)/2, \qquad (4.109)$$

只用维数代表不可约表示现已成为惯例. 即不用 (p, q) 标志它，而根据 $p < q$ 还是 $p > q$，简单地用 **d** 或 **d*** 标志. 若 $p = q$，相应维数的表示只有一个，记之以 **d**.

$SU(3)$ 的最低维的不可约表示是 $(0, 0) \equiv \mathbf{1}(p = 0, q = 0)$. 其它一些不可约表示是 $(0, 1) \equiv \mathbf{3}$，$(1, 0) \equiv \mathbf{3^*}$，$(0, 2) \equiv \mathbf{6}$，$(2, 0) \equiv \mathbf{6^*}$，$(1, 1) \equiv \mathbf{8}$，$(0, 3) \equiv \mathbf{10}$，等等. 可以取这些不可约表示的直积并把它们约化成不可约表示的直和. 在此不拟详述[18]，我们只列出几个特例的分解

$$\begin{aligned} &\mathbf{3} \otimes \mathbf{3} = \mathbf{6} \oplus \mathbf{3^*}, \\ &\mathbf{3} \otimes \mathbf{3^*} = \mathbf{8} \oplus \mathbf{1}, \\ &\mathbf{3} \otimes \mathbf{3} \otimes \mathbf{3} = \mathbf{10} \oplus \mathbf{8} \oplus \mathbf{1}. \end{aligned} \qquad (4.110)$$

4.8.1 *$SU(2)$ 和 $SU(3)$ 的物理应用* 正如单电子的轨道波函数（球谐振子）按 (4.51) 生成 $SO(3)$ 的不可约表示 $D^{(l)}$（或者说按 $D^{(l)}$ 变换）一样，可以看出，单电子的自旋波函数应生成 $SU(2)$ 的表示. 考虑具有自旋角动量 $S = \frac{1}{2}\hbar\sigma$

17) 关于 $SU(3)$ 群的详细讨论，参考 Fonda 和 Ghirardi (1970).

18) 关于约化 $SU(3)$ 不可约表示直积的规则，可参考 Fonda 和 Ghirardi (1970).

[其中 $\boldsymbol{\sigma} \equiv (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z)$ σ_i 是泡利矩阵]的一个电子. 两个正交归一的自旋函数可记作 $\chi^{(1/2)}$ 和 $\chi^{(-1/2)}$, 它们是 S^2 和 S_z 共同的本征函数. 在坐标的正交变换下, 这些自旋函数要经受由 $\chi^{(1/2)}$ 和 $\chi^{(-1/2)}$ 张成的 2 维希尔伯特空间中的一个幺正变换. 这个空间叫旋量空间,其中的任一矢量(两基矢的任一线性组合)都叫做一个旋量.于是自旋函数 $\chi^{(1/2)}$ 和 $\chi^{(-1/2)}$ 生成 $SU(2)$ 的一个二维表示,我们知道它是 $D^{(1/2)}$.

让我们现在考虑两个电子的情况. 因为每个电子的自旋函数按 $D^{(1/2)}$ 变换,体系的自旋函数将按 $D^{(1/2)} \otimes D^{(1/2)}$ 变换.这是 $SU(2)$ 群的一个四维表示. 由 $SU(2)$ 群不可约表示直积的分解定律 (4.93) 可知

$$D^{(1/2)} \otimes D^{(1/2)} = D^{(1)} \oplus D^{(0)}. \tag{4.111}$$

如果我们以 $\chi_1(+)$ 和 $\chi_1(-)$ 代表第一个电子的自旋函数, 以 $\chi_2(+)$ 和 $\chi_2(-)$ 代表第二个电子的自旋函数, 则直积表示 (4.111) 的基矢显然是 $[\chi_1(+)\chi_2(+),\ \chi_1(+)\chi_2(-),\ \chi_1(-)\chi_2(+),\chi_1(-)\chi_2(-)]$. 利用标准方法, 我们可以求出这些函数的四个对称化的线性组合,使其一生成表示 $D^{(0)}$, 而其余三个生成表示 $D^{(1)}$. 归一化后,它们是

$$D^{(0)}:\ \psi_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_1(+)\chi_2(-) - \chi_1(-)\chi_2(+)];$$

$$D^{(1)}:\ \begin{cases} \psi_{1,1} = \chi_1(+)\chi_2(+), \\ \psi_{1,0} = \dfrac{1}{\sqrt{2}}[\chi_1(+)\chi_2(-) + \chi_1(-)\chi_2(+)], \\ \psi_{1,-1} = \chi_1(-)\chi_2(-). \end{cases} \tag{4.112}$$

在态 $\psi_{0,0}$ 中,体系的总自旋是零(单态),而在 ψ_{1+1}, $\psi_{1,0}$, $\psi_{1,-1}$ 这三个态中,总自旋都是 $\hbar$ (三重态).

$SU(2)$ 群的另一重要应用是,描述基本粒子的同位旋.在

基本粒子表中，可以看到很多成对的粒子，性质实际上一样，只差电荷不同．一个明显的例子是质子和中子，除电磁性质外，它们的全部性质几乎都一样．我们可以把质子和中子当作单一核子场的两种状态，分别记作 $|p\rangle$ 和 $|n\rangle$．定义一个算符 τ_3，使 $|p\rangle$ 和 $|n\rangle$ 分别是 τ_3 的本征值为 $+1/2$ 和 $-1/2$ 的本征态：

$$\tau_3|p\rangle = \frac{1}{2}|p\rangle,\ \tau_3|n\rangle = -\frac{1}{2}|n\rangle. \qquad (4.113)$$

态 $|p\rangle$ 和 $|n\rangle$ 张成一个 2 维希尔伯特空间，其中 τ_3 的表示与 (4.98) 中 σ_z 的表示相同．与电子自旋问题类比，我们假定存在一个算符 $\boldsymbol{\tau}$，叫同位旋算符，它由下式给出：

$$\boldsymbol{\tau}^2 = \tau_1^2 + \tau_2^2 + \tau_3^2.$$

其中 τ_1、τ_2 和 τ_3 是矢量算符 $\boldsymbol{\tau}$ 的分量．所有物理上可观测的态必须是 $\boldsymbol{\tau}^2$ 和 τ_3 的共同的本征函数，于是态 $|p\rangle$ 和 $|n\rangle$ 生成 $SU(2)$ 的二维不可约表示 $D^{(1/2)}$．在任一本征态中核子的电荷是 $Q = \frac{1}{2} + \tau_3$．

这种理论在数学上同电子自旋问题完全一样．正如我们不把自旋“向上”和自旋“向下”的电子当成两种粒子，而把它们都看作称为电子的同一客体，我们必须学会把质子和中子看作同一“核子”的不同状态．必须知道这两种情况的一致并非巧合．可以由下述事实看出：和经典力学情况不同，在量子力学中角动量是用纯粹数学方法定义的算符，它与某些物理可观测量相对应[19]．因此，把同位旋算符看成角动量跟把一个电子的轨道或自旋角动量算符看成角动量一样合理．

对基本粒子的研究表明，有某些粒子群，除了同位旋角动

19) 关于角动量的量子力学定义，见 6.4.1 节．

量外，还可以赋予更多的量子数，如重子数，奇异数，超荷等。于是提出了这些粒子的对称性群可能比 $SU(2)$ 大，事实上可能是 $SU(3)$。有一些粒子群，它们的态按 $SU(3)$ 的不可约表示变换，它们对强相互作用是简并的，但电荷与奇异性不同。按 $SU(3)$ 的不可约表示了变换的基本三重态是 (p, n, Λ)，这里的 Λ 是超子。现在已经清楚，有两群基本粒子（分别包含 8 个和 10 个粒子）它们按 $SU(3)$ 的不可约表示 **8** 和 **10** 变换。事实上，当 Gell-Mann[20] 提出 $SU(3)$ 模型时，他只知道有九个基本粒子可填到表示 **10** 的十个态中去，这样就一个态空着。Gell-Mann 因而预言有某种性质的粒子，很快在实验室被发现，并命名为 Ω^- 粒子。这件事与门氏周期表的空白以后被新发现的元素所填满基本上类似。

习　　题

(4.1)　参照图 (4.2b)，试述拓扑群的逆运算连续性的定义。

(4.2)　试证下列集合是群：

(a) 矩阵集合 $\begin{bmatrix} 1 & \alpha \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$，　$(-\infty < \alpha < \infty)$；

(b) 矩阵集合

$$A(u) = \begin{bmatrix} (1 - u^2/c^2)^{-1/2} & -u(1 - u^2/c^2)^{-1/2} \\ -uc^{-2}(1 - u^2/c^2)^{-1/2} & (1 - u^2/c^2)^{-1/2} \end{bmatrix},$$

其中 $-c \leqslant u \leqslant c$，$c$ 是正的实常数。利用相对论速度相加定理 $w = (u + v)/(1 + uv/c^2)$。

(4.3)　试证变换集合

(a) $x' = ax$，　$y' = by$，

(b) $x' = ax$，　$y' = y/a$，　$a \neq 0$，

是李群，并求出它们的生成元。

(4.4)　证明等式 (4.29)。　[提示：　把右边展成形式上的指数级

---

20) 见 Néeman 和 Gell-Mann (1964).

数，并利用泡利矩阵的性质 $\sigma_r^2 = E$.]

(4.5) $U(1)$ 群是什么？试证 $U(n) = SU(n) \otimes U(1)$.

(4.6) 试证偶数维实矢量空间中反演等价于真转动.

(4.7) 试证 (4.103) 的算符是 $SU(3)$ 的卡塞米尔算子，即 $[C_1, \lambda_i] = 0$，对 $1 \leqslant i \leqslant 8$.

(4.8) 设 H 是 n 阶厄米矩阵，令 $U = \exp(iH)$. 把 H 扩充（加上若干行零和若干列零）为 m 阶厄米矩阵

$$H' = \begin{bmatrix} H & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix},$$

(a) 证明 $\exp(iH') = \begin{bmatrix} U & 0 \\ 0 & E \end{bmatrix}$，（$E$ 是 $m-n$ 阶单位矩阵）.

(b) 证明矩阵组 $\begin{bmatrix} U & 0 \\ 0 & E \end{bmatrix}$（$U$ 是任意 n 阶幺正矩阵）是一个与 $U(n)$ 同构的群[在此意义下，若 $n<m$，常称 $U(n)$ 是 $U(m)$ 的一个子群].

(c) 试证，在上述意义下，若 $n<m$，则 $SU(n)$ 是 $SU(m)$ 的一个子群.

(4.9) 设 a_i^+ 和 a_i 分别代表核子的产生和湮灭算符，其中 i 代表 p（质子）或 n（中子）. 这些算符满足下述玻色对易关系：

$$[a_i, a_j^+] = \delta_{ij}, \quad [a_i, a_j] = [a_i^+, a_j^+] = 0.$$

(a) 试证：算符 $\tau_x = a_p^+ a_n + a_n^+ a_p$，$\tau_y = -i(a_p^+ a_n - a_n^+ a_p)$，$\tau_z = a_p^+ a_p - a_n^+ a_n$ 满足对易关系 (4.101) [因此它们生成 $SU(2)$ 的代数，这就是中子-质子同位旋代数].

(b) 试证：算符 $E = a_p^+ a_p + a_n^+ a_n$ 与所有 τ 对易 [故 $E, \tau_x, \tau_y, \tau_z$ 生成 $U(2)$ 的代数].

(4.10) 一体系包含三个自旋为 $\frac{1}{2}\hbar$ 的电子. 试证它只能处于一个四重态 $\left(\text{自旋 } S = \frac{3}{2}\hbar\right)$ 和二个双重态 $\left(\text{每个自旋都是 } S = \frac{1}{2}\hbar\right)$. 求这些态的对称化的自旋函数.

(4.11) 在转动下，矢量 $\mathbf{r} = (x, y, z)$ 的变换由 (4.43) 的矩阵 $R(\alpha, \beta\gamma)$ 决定. 若我们定义 $\mathbf{r}$ 的球分量或标准分量为

$$r_1 = -(x + iy)/\sqrt{2}, \quad r_0 = z, \quad r_{-1} = (x - iy)/\sqrt{2},$$

试证这些分量的变换方式为

$$r_n' = \sum_{m=-1}^{1} r_m D_{mn}^{(1)}(\alpha, \beta, \gamma), \quad n = -1, 0, 1,$$

其中矩阵元 $D_{mn}^{(1)}(\alpha, \beta, \gamma)$ 是由 (4.88) 定义的. [也可参看 (6.77) $j = 1$ 的情况.]

参 考 文 献

Carruthers (1966); Edmonds (1968); Englefield (1972); Falicov (1967); Fonda 和 Ghirardi (1970); Gelfand, Minlos 和 Shapiro (1963); Gottfried (1966); Gourdin (1968); Hamermesh (1964); Heine (1960); Hermann (1966); Kahan (1965); Lipkin (1965); Loebl (1968); Meijer 和 Bauer (1962); Messiah (1965), 第十三章; Naimark (1964); Rose (1967); Schiff (1968); 第七章; Sudarshan 和 Mukunda (1974); Tinkham (1964); Wigner (1959); Wybourne (1974).

第五章　量子力学中的群论 I

量子物理学的基本问题是研究薛定谔方程

$$\mathscr{H}\psi = E\psi, \tag{5.1}$$

式中 $\mathscr{H}$ 是与所处理的问题相适应的一个线性厄米算符，而 ψ 和 E 分别是它的本征函数和本征值. 算符 $\mathscr{H}$ 可对应于任何可观测物理量，例如：位置、动量、角动量(自转的或轨道的)、能量等等. 一般说来，有若干个解满足(5.1)，可用 ψ_i 表示它们，相应的本征值为 E_i. 在大多数量子力学问题中，$\mathscr{H}$ 的本征函数的数目实际上是无限的. 量子力学的一个公理是：厄米算符的所有本征函数的集合构成一完备集. 这些本征函数定义一个希尔伯特空间，各种算符作用于这个空间.

除了某些非常简单的“严格可解的”情况外，一般来说，要求出任何算符的严格准确的本征函数和本征值是非常困难的. 但是，应用群论方法能使问题大为简化. 在本章中，我们将在群论和量子力学之间建立起联系，指出应用群论将怎样有助于：

(a) 简化本征值问题；

(b) 利用算符的对称性群的不可约表示来将算符的不同本征函数进行分类；

(c) 通过考虑算符的对称性质来描述本征值与本征函数的一般性质.

5.1　量子力学中的希尔伯特空间

在开始应用群论之前，我们将在本节中阐明：与可观测

物理量相对应的每个厄米算符，都与一个希尔伯特空间相联系，该算符即作用于其上．我们通过考虑几个典型的例子来阐明这一点．

5.1.1 *具有理想刚性壁的一维方势阱*　这种势阱的形式是：$|x|>a$ 时，$V(x)=+\infty$，而 $|x|\leqslant a$ 时，$V(x)=0$，此处 a 是某个有限的正的常数．我们知道，此问题的本征函数是[1]：n 为偶数时，$\psi_n(x)=\sin(n\pi x/2a)$；而 n 为奇数时，$\psi_n(x)=\cos(n\pi x/2a)$，这里 n 取所有的正整数值，而 x 取区间 $[-a, a]$ 上的值．显然，这些本征函数构成 $[-a, a]$ 上的一个正交集，因而可选取它为此问题中哈密顿算符的希尔伯特空间的基函数．我们用 L 表示此空间．

人们可能会立即下结论说，L 是 2.3.2 节中讨论过的空间 L_e 和 L_0 的直和．但稍一思考，便知并非如此，因为在正弦和余弦函数中 n 只能取交错的数值．但我们能怎样来描述这个空间呢？它不是周期为 $4a$ 的所有周期函数的空间．稍作考虑即可知，它是在边界 $|x|=a$ 处为零的所有连续的、平方可积函数的空间[2]．此空间 L 中的任意函数能展开为基函数完备集的线性组合如下：

$$\begin{aligned}\psi(x)&=\sum_{n=1}^{\infty}c_n\psi_n(x)\\&=\sum_{n=1}^{\infty}a_n\sin(n\pi x/a)\\&\quad+\sum_{n=0}^{\infty}b_n\cos[(2n+1)\pi x/2a].\end{aligned}\tag{5.2}$$

现在来考虑另一情况，其中在 $|x|\leqslant a$ 的区域内势不是常数，但在 $|x|=a$ 处仍然具有理想刚性壁．这时本征函数

1) Schiff (1968), p. 39.

2) 这一点顺便指出了量子力学中边界条件的重要性．

不再是简单的正弦或余弦函数，但必须仍满足同样的边界条件[3]，即必须在 $|x| = a$ 处为零．这蕴涵着：新问题中的本征函数必须也属于原问题的希尔伯特空间 L，因而能按(5.2)展开[4]．如所周知，形如(5.2)中 $\phi(x)$ 的函数表示一个波包(其空间广延依赖于系数 a_n 和 b_n 的相对大小)，而这正是我们期望从所处理的问题中得到的．

5.1.2 类氢原子　类氢原子中一个电子的哈密顿算符在质心坐标系中的表达式为

$$\mathscr{H} = -\hbar^2\nabla^2/2\mu + V(r). \tag{5.3}$$

式中 $V(r) = -Ze^2/r$，Z 为核电荷，e 为电子电荷，r 为电子与核的径向距离，而 μ 为有效质量．我们知道，此问题的本征函数是[5]：

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi), \tag{5.4}$$

式中 $R_{nl}(r)$ 是径向薛定谔方程的解，$Y_l^m(\theta, \phi)$ 是球谐函数而 $\mathbf{r} = (r, \theta, \phi)$ 代表球极坐标．如函数 R_{nl} 是归一化的，则这些函数是正交归一的，因此有

$$\int \psi_{nlm}(\mathbf{r})\psi_{n'l'm'}^*(\mathbf{r})d^3r = \delta_{nn'}\delta_{ll'}\delta_{mm'}. \tag{5.5}$$

所以这些函数构成无限维希尔伯特空间的基函数．此处的边界条件是：当 $r\to\infty$ 时，每个本征函数 $\psi_{nlm}(\mathbf{r})\to 0$．满足这些边界条件的任何函数(连续和平方可积的)皆可展开为束缚态本征函数(5.4)的线性组合．但是我们必须记住：这不是哈密顿算符(5.3)的全希尔伯特空间；全希尔伯特空间除了包括(5.4)型的本征函数外，还包括相应于连续本征值的本征函数．

5.1.3 角动量　若用 **J** 表示物理体系的角动量算符，

---

3) Schiff (1968)，节 8．

4) 这一点正是微扰理论中下述规则的基础：假若边界条件相同，则微扰问题的本征函数能展开为无微扰问题本征函数的线性组合．

5) 我们不考虑电子自旋，且只限于考虑束缚能级．

我们知道，它的分量互不对易，但 $\mathbf{J}^2$ 与 $\mathbf{J}$ 的所有分量皆可对易. 因此问题是要构成 $\mathbf{J}^2$ 和(譬如说) J_z 的共同本征函数.不需要得到本征函数的表达式. 本征函数可用两个指标 j 和 μ 来表征[6],任何本征函数均可用狄拉克符号 $|j\mu\rangle$ 表示. $j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \cdots$, 和 $\mu = -j, -j+1, \cdots, j-1, j$ 的所有这种本征函数的集合构成角动量算符的无限维希尔伯特空间中的一个完备集. 此算符的分量对基函数的作用由下列各式给出:

$$\begin{aligned}
&\mathbf{J}^2|j\mu\rangle = j(j+1)\hbar^2|j\mu\rangle,\\
&J_z|j\mu\rangle = \mu\hbar|j\mu\rangle,\\
&(J_x + iJ_y)|j\mu\rangle =\\
&[j(j+1) - \mu(\mu+1)]^{1/2}\hbar|j, \mu+1\rangle,\\
&(J_x - iJ_y)|j\mu\rangle =\\
&[j(j+1) - \mu(\mu-1)]^{1/2}\hbar|j, \mu-1\rangle. \qquad (5.6)
\end{aligned}$$

式(5.6)表明，J 的无限维希尔伯特空间分解为无穷多个有限维希尔伯特子空间的直和. 相应于某个特定允许值 j 的子空间的维数是 $(2j+1)$，而相应的基函数是 $|j\mu\rangle$，其中 $-j \leqslant \mu \leqslant j$. 这就是熟知的角动量为 $j\hbar$ 的体系的自旋空间，也就是定义了 $SU(2)$ 的表示 $D^{(j)}$ 的空间.

5.1.4 *周期势场中的电子* 最后让我们来考虑结晶格子(点阵)中的一个电子. 在此情况下，哈密顿算符的本征函数可写成布洛赫 (Bloch) 形式:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \qquad (5.7)$$

其中 $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 是具有晶格周期的周期函数. 此处的边界条件是周期性边界条件. 矢量 $\mathbf{k}$ 的允许值的数目等于晶体中晶胞

---

6) Schiff (1968), 节 27; Messiah (1965), 节 13.1.

的数目，而 n 是带指标，它取所有的正整数值(也要考虑到能带中由原子实的各个能级所得的许多态)。 这些本征函数构成晶体哈密顿算符的无限维希尔伯特空间的基，因而具有同样周期性边界条件的任何函数皆能表示为此完备集中的函数的线性组合.

5.1.1 节，5.1.2 节和 5.1.4 节的例子表明，当所考虑的算符是哈密顿算符时，其希尔伯特空间不是取决于势的具体形式，而取决于边界条件.

5.2 函数的变换

假定 R 是与坐标系 e_i 的变换相应的算符，即:

$$Re_i = e_i', \quad i = 1, 2, 3, \cdots, \tag{5.8}$$

其中 e_i' 是变换后坐标系的轴. 方程(5.8)也可以明显地写成:

$$e_i' = \sum_i e_j R_{ji}, \quad j = 1, 2, 3, \cdots, \tag{5.9}$$

其中 $[R_{ij}]$ 是算符 R 在基 $\{e_i\}$ 下的表示.

我们感兴趣的是要知道，当坐标系发生变换时，函数(定义在$\{e_i\}$ 空间中的)的形式如何变化. 首先，让我们考虑一个单变量的(一维空间)简单函数，例如 $f(x) = \cos x$. 作为坐标变换，我们取坐标原点移到点 $x = a$ 的平移. 如用 R 表示此变换，新坐标可表示为:

$$x \to x' \equiv Rx = x - a. \tag{5.10}$$

因而逆变换显然是 $R^{-1}x = x + a$.

在新坐标系中函数 $f(x)$ 发生了什么变化呢? 我们用 $f_t(x')$ 表征变换后 x' 的函数，用 P_R 表征与 R 相对应的作用在 x 函数上的算符[7]，于是可写下代数式:

---

7) 注意，算符 R 只作用在坐标 x 上.

$$P_R f(x) = f_t(x). \tag{5.11}$$

在我们所考虑的情况中，$f(x) = \cos x$，由图(5.1)显然可看出：变换后函数的形式为 $f_t(x') = \cos(x' + a)$. 去掉撇号，可写成 $f_t(x) = \cos(x + a)$，或：

$$P_R f(x) = \cos(R^{-1}x) \tag{5.12}$$

如果我们将坐标系保持不变而将函数 $f(x) = \cos x$ 向左移动距离 a，将仍得到同样的结果（主动观点）. 如第一章中所讨论的，这一事实表明，一般情况下，坐标系 e_i 的一个变换等价于作用在函数 f 上的一个逆变换. 将此结果推广到位置矢量的三维空间，则意味着：变换后函数 f_t 在点 $\mathbf{r}$ 的值等于原来函数 f 在点 $R^{-1}\mathbf{r}$ 的值. 因此我们有：

$$f_t(\mathbf{r}) = P_R f(\mathbf{r}) = f(R^{-1}\mathbf{r}). \tag{5.13}$$

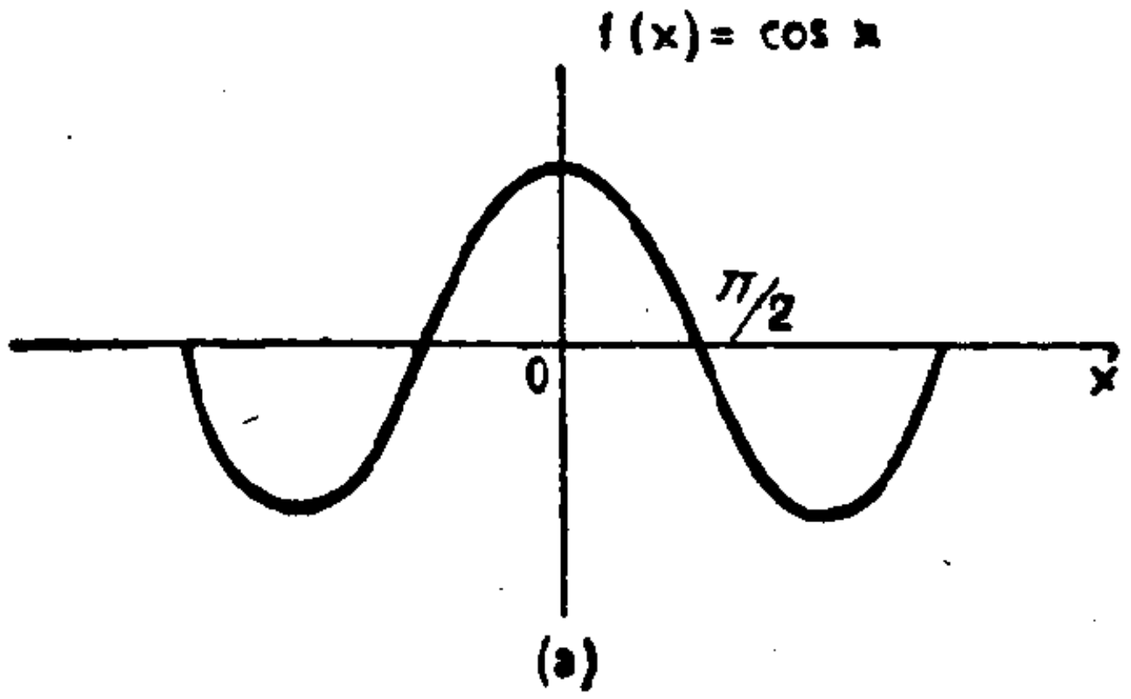


图 5.1 (a) 函数 $f(x) = \cos x$; (b) 原点移到点 $x = a$ 的坐标变换，因此 $x' = x - a$, $f_t(x') = \cos(x' + a)$.

由于此变换非常重要，所以再考虑一个三维空间中的例子是值得的．我们取函数为

$$f(r) = \exp i(k_1x_1 + k_2x_2 + k_3x_3). \qquad (5.14)$$

此处 (x_1, x_2, x_3) 为正交坐标系 $\{e_i\}$ 中 $\mathbf{r}$ 的分量，而 k_i 是量纲为(长度)$^{-1}$ 的一些标量．令 R 是坐标轴绕 e_3 转 90° 的旋转，即：

$$R(e_1, e_2, e_3) = (e_1', e_2', e_3')$$

$$= (e_1, e_2, e_3)\begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \qquad (5.15)$$

函数 $f(\mathbf{r})$ 在点 $P = (x_1, x_2, x_3)$ 的值由(5.14)给出．在带撇的坐标系中，点 P(见图 5.2)的坐标为 (x_1', x_2', x_3')，此处 $x_1' = x_2$，$x_2' = -x_1$，$x_3' = x^3$．因为函数 f 在 P 点的值在变换时是不变的(或者换言之，函数 f 在 P 点的值是与坐标系无关的)，所以变换后函数的形式必须是：

$$f_t(\mathbf{r}') = \exp i(-k_1x_2' + k_2x_1' + k_3x_3'). \qquad (5.16)$$

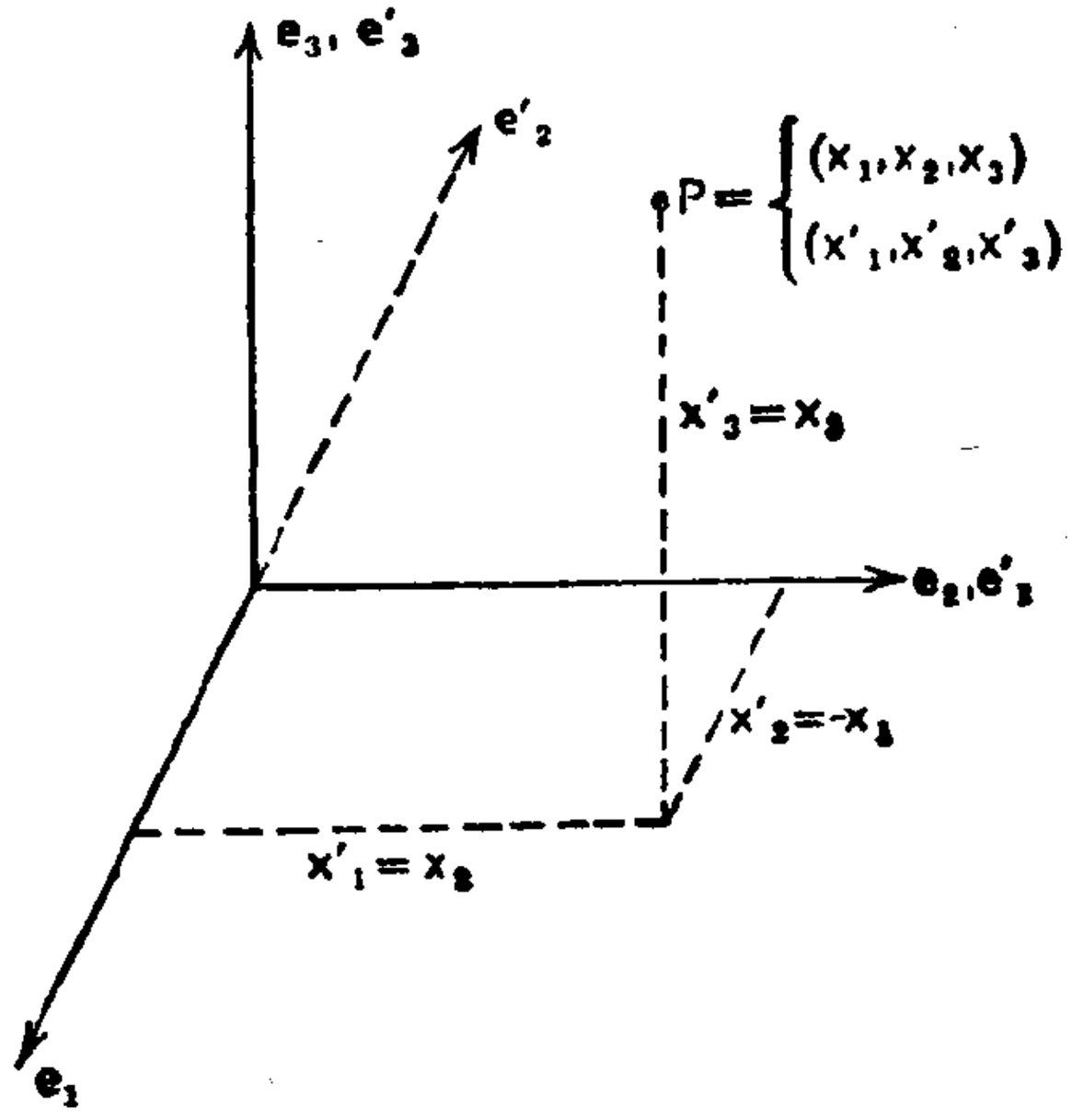


图 5.2　坐标系 e_i 到 e_i' 的变换。

因为 $\mathbf{r}'$ 只是 f_t 的自变量的符号，故可去掉撇而写成

$$f_t(\mathbf{r}) = \exp i(-k_1x_2 + k_2x_1 + k_3x_3). \tag{5.17}$$

变换后函数的这种形式显然能由下列运算得到：

$$R^{-1}(x_1, x_2, x_3) = (-x_2, x_1, x_3)$$

$$= (x_1, x_2, x_3)\begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}. \tag{5.18}$$

上式中的矩阵是 (5.15) 中矩阵的逆. 因此，我们再次得到：

$$f_t(\mathbf{r}) = P_Rf(\mathbf{r}) = f(R^{-1}\mathbf{r}).$$

它正是 (5.13). 应当在此强调指出，(5.14) 中的函数 f 和 (5.17) 中的函数 f_t 是同一个；唯一的差别是：在 (5.14) 中位置 $\mathbf{r}$ 是在原坐标系中测量的，而在 (5.17) 中则是在变换后的坐标系中测量的.

现在考虑由算符 R 和 S 代表的坐标系相继变换的结果. 令 P_R 和 P_S 为分别相应于 R 和 S 而作用在 $\mathbf{r}$ 的函数上的算符. 由 (5.13)，第一次作用的结果是：

$$P_Rf(\mathbf{r}) = f(R^{-1}\mathbf{r}) \equiv F(\mathbf{r}), \tag{5.19}$$

它定义函数 $F(\mathbf{r})$. 现在 P_S 作用在 $F(\mathbf{r})$ 上的结果是：

$$P_SF(\mathbf{r}) = F(S^{-1}\mathbf{r}). \tag{5.20}$$

在 (5.19) 中用 $S^{-1}\mathbf{r}$ 代替 $\mathbf{r}$，得：

$$F(S^{-1}\mathbf{r}) = f(R^{-1}S^{-1}\mathbf{r})$$

在此式中应用 (5.19) 和 (5.20) 则得：

$$P_SP_Rf(\mathbf{r}) = f(R^{-1}S^{-1}\mathbf{r}). \tag{5.21}$$

注意，在上式右侧的函数 f 的宗量中，逆算符换了顺序.

5.3 空间平移和时间平移

5.3.1 空间平移　考虑一个用波函数 $\psi(\mathbf{r})$ 表征的物理体系. 令此物理体系移动一矢量 $\boldsymbol{\rho}$. 因为这等价于坐标系

移动 $-\boldsymbol{\rho}$，所以根据前面的讨论，表征物理体系的波函数是

$$\psi'(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}) \tag{5.22}$$

如果我们用 $P_r(\boldsymbol{\rho})$ 表征相应的平移算符（下标 r 代表空间平移），于是有：

$$P_r(\boldsymbol{\rho})\psi(\mathbf{r}) = \psi'(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}) \tag{5.23}$$

我们现在的目的是要得到平移算符 $P_r(\boldsymbol{\rho})$ 的表达式．首先考虑位移 $\boldsymbol{\rho}$ 平行于 x 轴的特殊情况。因为物理体系的波函数是空间所有点上的连续可微函数，所以我们可将 $\psi(\mathbf{r}-\boldsymbol{\rho})$ 展开为泰勒级数：

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}) &\equiv \psi(x - \rho, y, z)\\ &= \left\{1 - \rho\frac{\partial}{\partial x} + \frac{\rho^2}{2!}\frac{\partial^2}{\partial x^2} - \cdots\right\}\psi(x, y, z)\\ &= \exp\left(-\rho\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi(x, y, z)\end{aligned} \tag{5.24}$$

将此推广到任意的一般位移 $\boldsymbol{\rho}$，我们得到：

$$\begin{aligned}\psi(\mathbf{r} - \boldsymbol{\rho}) &= \exp(-\boldsymbol{\rho}\cdot\boldsymbol{\nabla})\psi(\mathbf{r})\\ &= \exp(-i\boldsymbol{\rho}\cdot\mathbf{P}/\hbar)\psi(\mathbf{r})\end{aligned} \tag{5.25}$$

其中 $\mathbf{P} = i\hbar\boldsymbol{\nabla}$ 是相应于体系的线动量的量子力学算符．将此式与(5.23)比较，得到：

$$P_r(\boldsymbol{\rho}) = \exp(-i\boldsymbol{\rho}\cdot\mathbf{P}/\hbar). \tag{5.26}$$

因为 $\boldsymbol{\rho}$ 是实的，$\mathbf{P}$ 是厄米算符，所以 $P_r(\boldsymbol{\rho})$ 是幺正算符．

现在还需证明，平移后的函数是否仍描述体系的一个可能状态．为此，我们首先要注意到，函数 $\psi(\mathbf{r})$ 作为体系的波函数，满足依赖于时间的薛定谔方程：

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r}) = \mathscr{H}\psi(\mathbf{r}). \tag{5.27}$$

式中 $\mathscr{H}$ 是体系的哈密顿算符．计算平移后波函数对时间的导数得出：

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi'(\mathbf{r}) = i\hbar P_r(\boldsymbol{\rho}) \frac{\partial}{\partial t} \psi(\mathbf{r})$$

$$= P_r(\boldsymbol{\rho}) \mathscr{H} \psi(\mathbf{r})$$

$$= P_r(\boldsymbol{\rho}) \mathscr{H} P_r^+(\boldsymbol{\rho}) \psi'(\mathbf{r}). \qquad (5.28)$$

由此显然可见，当且仅当

$$P_r(\boldsymbol{\rho}) \mathscr{H} P_r^+(\boldsymbol{\rho}) = \mathscr{H} \quad 或 \quad [P_r(\boldsymbol{\rho}), \mathscr{H}] = 0, \qquad (5.29)$$

函数 $\psi'(\mathbf{r})$ 才满足具有同样哈密顿算符 $\mathscr{H}$ 的依赖于时间的薛定谔方程. 考虑到(5.26)给出的幺正算符 $P_r(\boldsymbol{\rho})$ 的形式，我们得到，当且仅当 $\mathbf{P}$ 与 $\mathscr{H}$ 对易时，(5.29) 对所有的矢量 $\boldsymbol{\rho}$ 才都成立. 这意味着：若物理体系在所有的空间平移下是不变的，则其线动量是运动恒量，或者说是守恒的.

所有平移算符 $P_r(\boldsymbol{\rho})$ 的集合(对所有的 $\boldsymbol{\rho}$ 值)显然构成一个连续的、连通的、三参数非紧致阿贝尔群. 此群的合成法则是:

$$P_r(\boldsymbol{\rho}) P_r(\boldsymbol{\delta}) = P_r(\boldsymbol{\delta}) P_r(\boldsymbol{\rho}) = P_r(\boldsymbol{\rho} + \boldsymbol{\delta}).$$

这就是所考虑物理体系的对称性群.

对此处所讨论的概念，考虑两个简单的例子是有益的. 首先考虑自由粒子的情况，其哈密顿算符只包含动能部分: $\mathscr{H} = -\hbar^2\nabla^2/2m \equiv \mathbf{P}^2/2m$. 其波函数的形式为 $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})$，其中 $\mathbf{k}$ 表示粒子的波矢量. 如果我们将体系移动一个矢量 $\boldsymbol{\rho}$，则新函数 $\exp[i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\boldsymbol{\rho})]$ 也表示自由粒子的一个可能状态. 这一点应该对任何矢量 $\boldsymbol{\rho}$ 都成立，因为粒子的动量与 $\mathscr{H}$ 对易，因而它是一个运动恒量 ($\mathbf{P} = \hbar\mathbf{k}$).

其次，考虑氢原子中的电子的情况. 电子波函数的形式为 $R_{nl}(r)Y_l^m(\theta, \phi)$. 此处位置矢量 $\mathbf{r}$ 是在原点位于核的坐标系中度量的. 如果我们将体系平移某个矢量，使核不再位于坐标原点，平移后的函数不能写成标准形式，从而不表示体系的一个可能状态. 因此，对于氢原子中的电子而言，线动量

不是运动恒量，这当然是人所共知的结果.

5.3.2 时间平移　类似上面考虑过的物理体系的空间平移，我们可以将体系在时间上移动，并试图弄清楚，移动后的函数是否还表示体系的可能状态.

假定 $\psi(t)$ 是物理体系的波函数[8]，令 $P_t(\tau)$ 表示将时间的函数平移一个量 τ 的算符. 于是我们有

$$P_t(\tau)\psi(t) \equiv \psi'(t) = \psi(t-\tau). \tag{5.30}$$

将函数 $\psi(t-\tau)$ 在点 t 附近展开为泰勒级数得:

$$P_t(\tau)\psi(t) = \exp(-\tau\partial/\partial t)\psi(t). \tag{5.31}$$

因此我们有

$$P_t(\tau) = \exp(-\tau\partial/\partial t). \tag{5.32}$$

量子力学的能量算符为 $\mathscr{H} = i\hbar\partial/\partial t$. 如 $\mathscr{H}$ 本身不依赖于时间，即能量是运动恒量，则我们可在(5.32)的指数中用 $\mathscr{H}$ 代替 $\partial/\partial t$ 而得到

$$P_t(\tau) = \exp(i\tau\mathscr{H}/\hbar). \tag{5.33}$$

这是一个幺正算符，因为 τ 是实数而 $\mathscr{H}$ 是厄米的.

这一点再次表明，若体系对所有的时移是不变的，则体系的能量是运动恒量. 在此情况下，变换后的函数仍然遵守薛定谔方程. 所有的时移算符 $P_t(\tau)$ 都与哈密顿算符对易，即:

$$[P_t(\tau), \mathscr{H}] = 0, \quad \text{对所有的 } \tau. \tag{5.34}$$

所有时移算符的集合也是一个连续的、连通的、单参数非紧致阿贝尔群，它是物理体系的对称性群.

我们可以再次考虑氢原子的例子. 如果我们考虑一无微扰的孤立氢原子，则其哈密顿算符对所有的时间平移是不变的. 如果原子在一给定的时刻处于一特定的状态，则它在所有的时刻都继续处于此同一状态，且体系的总能量是一不变

---

8) 我们对 ψ 可能依赖的其它变量不感兴趣，因此在这里都略去了.

量．另一方面，如我们施加一依赖于时间的微扰，则哈密顿算符在时间平移下不再是不变的，原子可以从一个状态跃迁到另一个状态，而原子的能量不再是运动恒量．

5.4 哈密顿算符的对称性

在前一节中，我们通过两个例子看到，当一体系具有某种对称性时，就存在一个与之相应的可观测物理量，是运动恒量．这里，我们要从一般性角度来发展这一概念．以后，我们将用(5.1)的算符 $\mathscr{H}$ 来表征体系的哈密顿算符(能量算符)．

哈密顿算符 $\mathscr{H}$ 本身是体系的一些参量(如：位置矢量、时间、动量、角动量等)的函数，它反映所描述体系的对称性．在单粒子近似中，其熟知的形式为

$$\mathscr{H} = -\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + V. \tag{5.35}$$

式中第一项是它所描述的粒子的动能算符，而 V 包括所有其它项．拉普拉斯算符 ∇^2 在坐标系的所有正交变换下[即在旋转-反射群 $O(3)$ 下] 是不变的．因此，$\mathscr{H}$ 的对称性实质上取决于函数 V 的对称性．例如，若(5.35)表示氢原子中的电子，这时电子的势能是球对称的，因而 $\mathscr{H}$ 在 $O(3)$ 群下是不变的；若(5.35)表示的是晶体中的电子，则 $\mathscr{H}$ 在晶体的对称变换下(即，在第七章要讨论的晶体的空间群的作用下)是不变的．

让我们来考虑对应于某个坐标变换 R 的算符 P_R 对薛定谔方程(5.1)的作用：

$$P_R\mathscr{H}\psi = P_R E\psi,$$

或

$$(P_R\mathscr{H}P_R^{-1})(P_R\psi) = EP_R\psi,$$

或

$$\mathscr{H}'(P_R\psi) = E(P_R\psi), \tag{5.36}$$

其中

$$\mathscr{H}' = P_R \mathscr{H} P_R^{-1} \tag{5.37}$$

是与变换后的坐标系相应的哈密顿算符. 如果算符 P_R 使得 $\mathscr{H}' = \mathscr{H}$，这就意味着新坐标系中哈密顿函数的形式和原坐标系中的形式相同，于是由 (5.37) 求得:

$$\mathscr{H} P_R = P_R \mathscr{H}. \tag{5.38}$$

此式指出，哈密顿算符与使其不变的所有算符皆对易.

使体系保持不变的所有变换 R 的集合是一个群. 相应的变换 P_R 的集合也保持体系的哈密顿量不变，因而也是一个群. 这两个群是互相同构的，二者都将用同一符号 G 表示，这就是所谓哈密顿算符对称性群或薛定谔方程群(见习题 5.7).

当将对易关系 (5.38) 应用于 (5.36) 时，得出:

$$\mathscr{H}(P_R\psi) = E(P_R\psi), \tag{5.39}$$

即 $P_R\psi$ 与 ψ 一样，也是 $\mathscr{H}$ 的一个本征矢并具有相同的本征值 E. 因此函数 $P_R\psi$ 和 ψ 是简并的，除非它是 ψ 的倍数.

5.4.1 对称性和简并　从 $\mathscr{H}$ 的本征值为 E 的一个给定本征函数 ψ_1 出发，通过群 G 的所有元素的作用，可生成一组独立的本征函数 $\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n (n \leqslant g, g$ 为 G 的阶). 这些函数构成 G 的某个表示的一个基，此表示可以是可约的或是不可约的. 如果群 G 中已包括了使哈密顿算符保持不变的所有可能的对称变换，则一般说来，由诸简并的本征函数生成的表示必是不可约表示. 反之，属于 G 的一个不可约表示的各本征函数(在一特定时间出现的)可通过 G 中元素的作用而互相变换，因此由 (5.39) 可清楚看出，它们必是简并的.

现在我们可以提出这样一个问题: 按照 G 的不同表示变换的本征函数是否总具有不同的本征值? 一般来说，应该是这样的. 这是由于下述事实: 例如，假定 ψ 和 φ 是属于 G 的不同不可约表示的函数，则 G 中的任何算符都不能把它们混合. 但是可能遇到这样的情况: 我们未能将哈密顿算符的一

切对称变换都包括在G中，在此情况下，简并波函数所生成的表示可能是可约的．这时属于两个或两个以上不同的不可约表示的基函数可能是简并的．但是，如果情况总是如此，即我们发现属于G的两个或两个以上不可约表示的基函数总是简并的，则我们可以下结论说：我们忽略了哈密顿算符的某种对称性．当我们考虑到了哈密顿算符的一切可能的对称变换后，属于G的不同不可约表示的基函数一般说来必具有不同的本征值．

但是，在实际中我们很难肯定我们已经发现了物理体系的全部不变性．当我们在本章的第 8 节中讨论物理体系的动力学对称性时，将发现有关这一点的极好的例证．

还可能有这样的情况：对于某些参量值(例如：核电荷、电子质量、分子和晶体中的原子间距等，本征函数依赖于这些参量)，属于不同不可约表示的两个或两个以上的本征函数具有相同的能量本征值．这种简并不是体系的对称性所要求的，而且是不能由群论的考虑推断出来的．这种简并称为偶然简并，以区别于到目前为止我们所讨论过的由体系的对称性所引起的本质简并．降低体系的对称性能消除本质简并．另一方面，改变参量时，偶然简并的位置也随之改变，但对本质简并却没有影响．

作为例子，我们来考虑图(5.3)所示的一个简单的二能

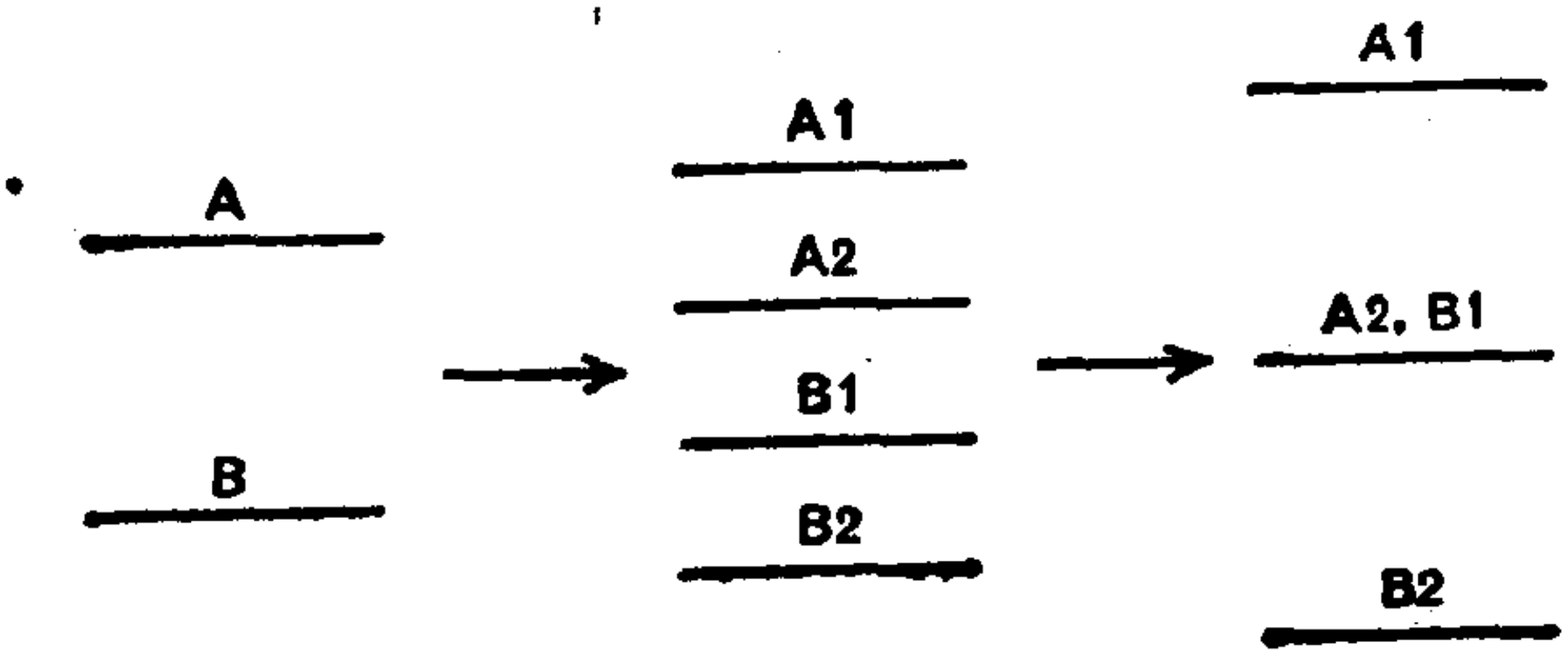


图 5.3　在磁场作用下能级的分裂和 $A2$ 与 $B1$ 的偶然简并．

级费米系统. 能级 A 和 B 都是双重简并的，即每个能级可容纳两个费米子，一个自旋“向上”，一个自旋“向下”. 如果加上一个磁场，则每个能级分裂为二. 当磁场强度增大时，能级 $A1$ 和 $A2$ 之间的距离以及能级 $B1$ 和 $B2$ 之间的距离都随之增大. 图(5.4)表示这四个能级的能量随磁场强度变化的情况. 显然，对于某个磁场值，$A2$ 和 $B1$ 两个能级的能量会重合，例如在图(5.4)中的 P 点.

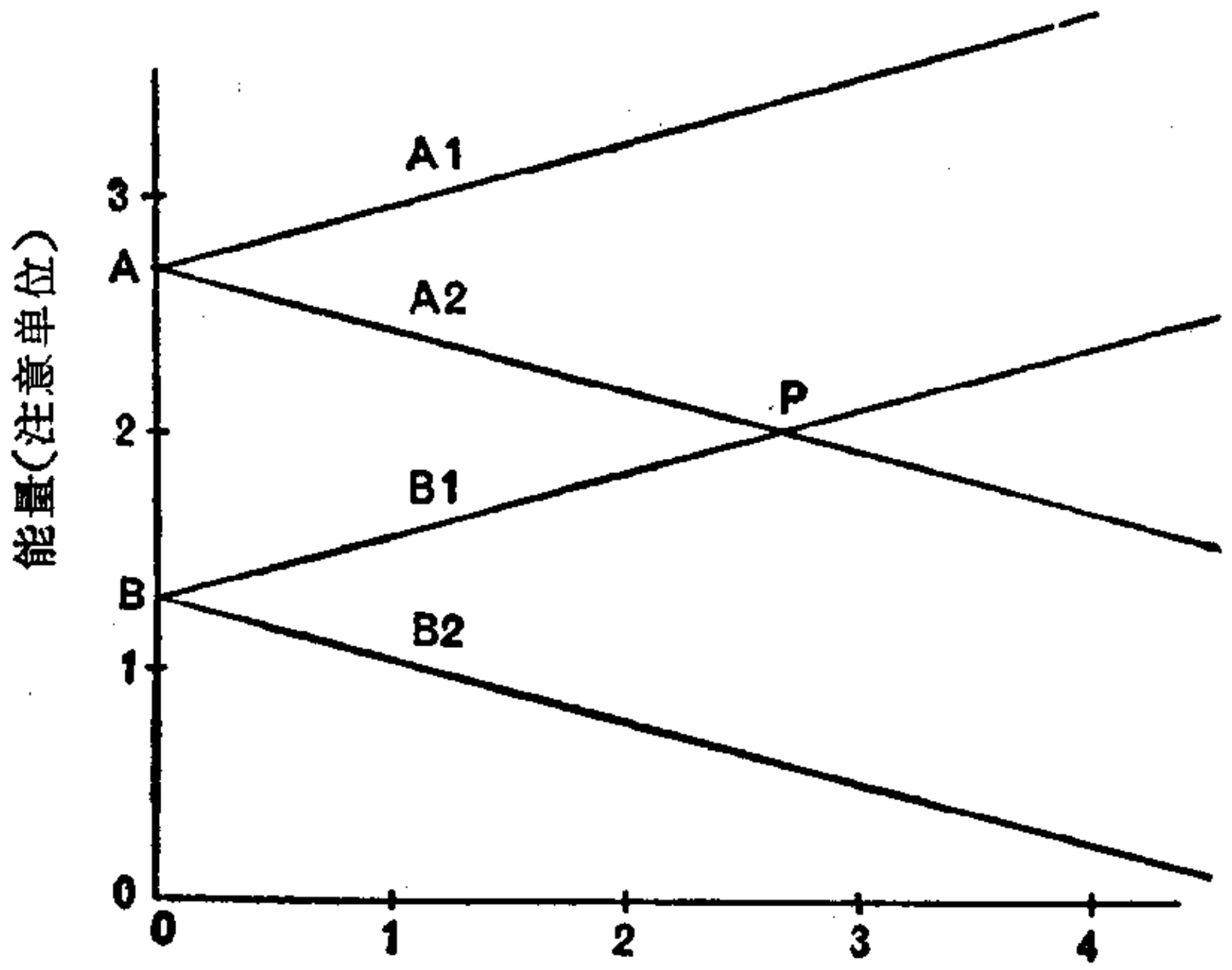


图 5.4 A 和 B 处的双重简并是本质简并，而 P 点的双重简并是偶然简并.

没有磁场时二能级 A 和 B 的双重简并是由体系的对称性引起的. 在无磁场时，“向上”的自旋和“向下”的自旋不能区分，因此这是本质简并. 另一方面，对于磁场的一个特定值，图(5.4)中 P 点处的双重简并是偶然简并，因它不能根据对称性考虑而实现. A 和 B 处的本质简并只能通过降低体系的对称性来消除，但是改变费米子的电荷或质量就能改变偶然简并的位置（甚至改变光速也行，因为玻尔磁子依赖于光速）.

在本书其余部分处理某些问题时，我们将要遇到这两类

简并的其它一些例子.

5.4.2 好量子数 让我们回过来讨论不可约表示的维数和能级的简并度之间的联系. 我们马上就要看到，此讨论结果的重要性在于,它提供了一种方法,利用体系的对称性群的不可约表示来标记体系的能级和本征函数，并确定所预期的各种简并度.

因此,如 $\psi_{pm}{}^{\alpha}$ 是一个属于级能图中第 p 次出现的第 α 个不可约表示中第 m 列的本征函数，则 α 和 p 是标记本征值的适宜指标，此本征值可用 $E_{\alpha p}$ 表示. 例如，氢原子中一个电子的哈密顿算符具有旋转不变性. 此问题的本征函数是 $R_{nl}Y_l{}^m(\theta,\phi)$，而电子的能级可用指标 n 和 l 来标记(此处 n 相当于 p). 提前用一下 8.3 节将要讨论的结果，我们可以考虑周期性晶格中一个电子的例子. 在此情况下，哈密顿算符群的不可约表示用一波矢量 $\mathbf{k}$ 表征. 因此,我们可用 $\psi_{n\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ 表示本征函数而用 $E_n(\mathbf{k})$ 表示能量本征值,在这里 n 是能带指标.

这实际上就是好量子数的群论解释. 所以，对于氢原子中的电子而言，n 和 l 是好量子数；对于晶体中的电子而言，n 和 $\mathbf{k}$ 是好量子数. 好量子数是物理系统的本征函数的特征量,它在该系统的对称变换下保持不变,因此是最适合于标记系统的本征函数和本征值的变量.

5.5 对称性所引起的约化

如果任意选择了一组基函数,则一般来说,哈密顿算符在任何一对基函数之间的矩阵元皆不为零. 因而哈密顿算符的矩阵既有对角元素也有非对角元素.但在本节中我们将看到，适当选择基函数时,哈密顿矩阵能取分块对角(拟对角)形式，这就大大简化了求其本征值的问题.

5.5.1 基函数的正交性　作为走向目标的第一步，我们将证明，属于群的不同不可约表示或属于同一不可约表示的两个不同列的基函数是正交的.

令 $\psi_{pm}{}^{\alpha}$ 是按照能级图中第 p 次出现的对称性群 G 的不可约表示 $\Gamma^{(\alpha)}$ 的第 m 列变换的基函数；$\psi_{qn}{}^{\beta}$ 为按照能级图中第 q 次出现的不可约表示 $\Gamma^{(\beta)}$ 的第 n 列变换的基函数. 对称性群 G 由幺正变换算符组成. 因为两个函数的标积在幺正变换下是不变的，故对于所有的 $A \in G$，我们有：

$$(\psi_{pm}{}^{\alpha},\ \psi_{qn}{}^{\beta}) = (A\psi_{pm}{}^{\alpha},\ A\psi_{qn}{}^{\beta}). \tag{5.40}$$

在此式的右边将 A 对基函数的作用写成显示的形式，则得：

$$(\psi_{pm}{}^{\alpha},\ \psi_{qn}{}^{\beta}) = \left(\sum_{k=1}^{l_\alpha} \psi_{pk}{}^{\alpha}\Gamma_{km}{}^{(\alpha)}(A),\ \sum_{l=1}^{l_\beta} \psi_{ql}{}^{\beta}\Gamma_{ln}{}^{(\beta)}(A)\right) \tag{5.41}$$

$$= \sum_{k=1}^{l_\alpha}\sum_{l=1}^{l_\beta} \Gamma_{km}{}^{(\alpha)}(A)\Gamma_{ln}{}^{(\beta)}(A)(\psi_{pk}{}^{\alpha},\ \psi_{ql}{}^{\beta}). \tag{5.42}$$

让我们暂时只考虑有限群.因为上式的左边与群元素 A 无关，我们可以将右边对所有的群元素求和并除以 G 的阶 g. 利用不可约表示之间的正交关系，我们求得：

$$(\psi_{pm}{}^{\alpha},\ \psi_{qn}{}^{\beta})$$

$$= \frac{1}{g}\sum_{k=1}^{l_\alpha}\sum_{l=1}^{l_\beta}\sum_{A\in G} \Gamma_{km}{}^{(\alpha)*}(A)\Gamma_{ln}{}^{(\beta)}(A)(\psi_{pk}{}^{\alpha},\ \psi_{ql}{}^{\beta})$$

$$= \delta_{\alpha\beta}\delta_{mn}(1/l_\alpha)\sum_{k=1}^{l_\alpha}\sum_{l=1}^{l_\beta}\delta_{kl}(\psi_{pk}{}^{\alpha},\ \psi_{ql}{}^{\beta}) \tag{5.43}$$

此式表明，若 $\alpha \neq \beta$ 或 $m \neq n$，则基函数 $\psi_{pm}{}^{\alpha}$ 与 $\psi_{qn}{}^{\beta}$ 正交.

但是若 $\alpha = \beta$ 且 $m = n$，则从上式求得：

$$(\psi_{pm}{}^{\alpha},\ \psi_{qn}{}^{\beta}) = \frac{1}{l_\alpha}\sum_{k=1}^{l_\alpha}(\psi_{pk}{}^{\alpha},\ \psi_{qk}{}^{\alpha}) \qquad (5.44a)$$

因为右边与 m 无关，我们得到一个重要结果：当 $1 \leqslant m$，$k \leqslant l_\alpha$ 时有：

$$(\psi_{pm}{}^{\alpha},\ \psi_{qm}{}^{\alpha}) = (\psi_{pk}{}^{\alpha},\ \psi_{qk}{}^{\alpha}) \qquad (5.44b)$$

即，按照同一不可约表示的同一列变换的两个基函数的标积与列指标无关.

虽然我们是对有限群推导出这些结果的，但是有充分理由可以说明，它们对紧致的连续群也成立.

因此，如果我们有一些按照一个群的各个不同不可约表示变换的基函数，则只有按照同一不可约表示的同一列变换的基函数之间的标积才可能不为零[9].

我们是在普遍情况下对任意群的不可约表示的基函数求得上述结果的. 但是，如果我们考虑哈密顿算符的本征函数，它们同时也是其对称性群的不可约表示的基函数，这时我们可以再前进一步. 从初等量子力学知道，$\mathscr{H}$ 的两个本征函数 $\psi_{pm}{}^{\alpha}$ 和 $\psi_{qn}{}^{\beta}$ 若具有不同的本征值 $E_{\alpha p}$ 和 $E_{\beta q}$，则它们必正交. 将此结论与上述正交关系 (5.43) 结合可知：若将哈密顿算符的所有本征函数的集合取作其对称性群的不可约表示的基函数，则它们构成一正交集. 换句话说，用这些本征函数作基时，表示 $\mathscr{H}$ 的矩阵是一对角矩阵.

5.5.2 哈密顿算符的分块对角化　上面所讨论的哈密顿算符完全对角化的情况实际上只是一种理想情况，仅当我们知道了哈密顿算符的本征函数时方能实现. 但是，实际上我们事先并不知道哈密顿算符的本征函数. 然而我们可以构造一组能生成哈密顿算符的对称性群的各个不可约表示的近

9) 当然，在特殊情况下，由于对称性以外的原因，甚至连这些标积也可能为零.

似本征函数，并用它们作为出发点来定出所要求的本征函数．我们能证明：如果用这些基函数构造出表示哈密顿算符的矩阵，则它虽然不是完全对角化的形式，但也会是分块对角形式．

例如，令 $\psi_{pm}{}^{\alpha}$ 和 $\psi_{qn}{}^{\beta}$ 为前节所定义的两个基函数．现在它们不必是哈密顿算符的本征函数．于是我们的目的是，求出这两个态之间的哈密顿算符矩阵元，即 $(\psi_{pm}{}^{\alpha}, \mathscr{H}\psi_{qn}{}^{\beta})$．因为 $\mathscr{H}$ 在其对称性群的所有作用下是不变的，故容易看出，函数 $\mathscr{H}\psi_{qn}{}^{\beta}$ 和 $\psi_{qn}{}^{\beta}$ 具有同样的对称性．因为假定 A 是群中的一个对称元素，则有

$$A\psi_{qn}{}^{\beta} = \sum_{l} \psi_{ql}{}^{\beta}\Gamma_{ln}{}^{(\beta)}(A) \quad \forall A \in G.$$

现在考虑 A 对函数 $\mathscr{H}\psi_{qn}{}^{\beta}$ 的作用．利用 A 和 $\mathscr{H}$ 对易这一事实，我们得到：

$$A(\mathscr{H}\psi_{qn}{}^{\beta}) = \mathscr{H}A\psi_{qn}{}^{\beta} = \sum_{l}(\mathscr{H}\psi_{ql}{}^{\beta})\Gamma_{ln}{}^{(\beta)}(A) \forall A \in G.$$

此式表明，在对称性群的作用下，$\mathscr{H}\psi_{qn}{}^{\beta}$ 也按照不可约表示 $\Gamma^{(\beta)}$ 的第 n 列变换．因此根据 (5.43)，$\psi_{pm}{}^{\alpha}$ 和 $\psi_{qn}{}^{\beta}$ 的标积将会有 $\delta_{\alpha\beta}\delta_{mn}$ 这样的因子．于是只有在函数 $\psi_{pm}{}^{\alpha}$ 和 $\psi_{qn}{}^{\alpha}$ 之间，$\mathscr{H}$ 的矩阵元才不为零，即：

$$(\psi_{pm}{}^{\alpha}, \mathscr{H}\psi_{qn}{}^{\beta}) = \delta_{\alpha\beta}\delta_{mn}(\psi_{pm}{}^{\alpha}, \mathscr{H}\psi_{qm}{}^{\alpha}). \quad (5.45)$$

因此，哈密顿矩阵将取分块对角形式，每块的维数等于指标 p 所取数值的个数，即 (3.87) 中定义的数 a_{α}．最大的方块的维数等于一个不可约表示在能级图中出现的最大次数，即 a_{α} 中的最大者．于是问题大大简化了，因为本质上已简化为分别确定各分块的本征值的问题了．

为了用例子来说明这一点，让我们来考虑哈密顿算符在反演算符 J 作用下是不变的这个很简单的情况．令 U_J 是对应于 J 的幺正算符，它作用在位置矢量的函数上．我们在前

面已经知道，算符 U_J 与 $\mathscr{H}$ 对易：

$$U_J\mathscr{H} = \mathscr{H}U_J. \tag{5.46}$$

将 U_J 左作用于 (5.1) 的两边(式中 ψ 是 $\mathscr{H}$ 的一个未知本征函数)并利用 (5.46)，我们得：

$$\mathscr{H}(U_J\psi) = E(U_J\psi). \tag{5.47}$$

令 ϕ 是 U_J 的一个本征函数，则：

$$U_J\phi = c\phi, \tag{5.48}$$

此处 c 是对应于 ϕ 的 U_J 的本征值． 因为 J 的两次作用使坐标系不变，我们有：

$$(U_J)^2\phi = cU_J\phi = c^2\phi \equiv \phi;$$

因此

$$c = \pm 1. \tag{5.49}$$

事实上，在坐标反演下是纯偶或纯奇的任何物理上允许的函数都是 U_J 的本征函数，其本征值分别为 $+1$ 或 -1.

假定 $\mathscr{H}$ 的本征函数 ψ 已写成一个偶函数和一个奇函数之和．即令：

$$\psi = \phi_e + \phi_0. \tag{5.50a}$$

其中

$$\phi_e = (\psi + U_J\psi)/2;\ \phi_0 = (\psi - U_J\psi)/2. \tag{5.50b}$$

若 ψ 在反演下既不是纯偶的，也不是纯奇的，$U_J\psi$ 与 ψ 线性无关，它们必是 $\mathscr{H}$ 的简并本征函数． ψ 和 $U_J\psi$ 的任意两个线性无关的组合，例如 ϕ_e 和 ϕ_0，也将是 $\mathscr{H}$ 的具有同样本征值 E 的本征函数。用群论的语言，我们看到： ϕ_e 和 ϕ_0 是反演群 (E, J) 的不可约表示的对称化基函数． 显然，用本征函数 ϕ_e 和 ϕ_0 比用 ψ 和 $U_J\psi$ 更方便些，因为 $\mathscr{H}$ 在 ϕ_e 和 ϕ_0 之间的矩阵元为零.

我们必须将以上结果推广到包括 $\mathscr{H}$ 的所有本征函数． 令 $\{\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_n\}$ 是 $\mathscr{H}$ 的本征函数集，它们定义一个希

尔伯特空间 L_n，这里 n 可以是有限的，也可以是无限的．由前面的讨论可知，每个本征函数或是(i)纯偶或纯奇，或是(ii)与另一本征函数简并．在简并的情况下，我们能选取两个适当的线性组合，使之为纯偶或纯奇．因此我们可将 $\mathscr{H}$ 的所有本征函数造成在坐标反演下是纯偶的或是纯奇的，即它们是 $\mathscr{H}$ 和 U_I 的共同本征函数[10]．因此我们看到，具有空间反演对称性的哈密顿算符的每个本征函数具有一确定的宇称，或偶或奇取决于 U_I 对此本征函数的作用的性质．

除了非常简单的系统以外，(5.1)的严格解是非常困难的，即难以求出 $\mathscr{H}$ 的严格本征函数．但是一般来说，我们能够选择 n 个适当的基函数 ψ_i 的集合，它们构成 $\mathscr{H}$ 的无限维希尔伯特空间的一个不变子空间．这些基函数 ψ_i 不必是 $\mathscr{H}$ 的本征函数，因此我们可写出 $\mathscr{H}$ 对函数 ψ_i 的作用：

$$\mathscr{H}\psi_i = \sum_{j=1}^{n} \psi_j \mathscr{H}_{ji}. \tag{5.51}$$

与 2.4.2 节中的讨论类似，我们现在的目的是通过构造 ψ_i 的线性组合尽可能正确地求出 $\mathscr{H}$ 的本征函数．如果我们能求出 $\mathscr{H}$ 的所有 n 个本征函数 χ_i [如(2.69)]，则有：

$$\mathscr{H}\chi_i = E_i\chi_i. \tag{5.52}$$

但是正如我们刚才说过，要求出严格的本征函数是很困难的．但我们可以选取 ψ_i 的适当的线性组合构造近似的“零级”本征函数 $\chi_i^{(0)}$，使得在方程

$$\mathscr{H}\chi_i^{(0)} = \sum_{j=1}^{n} \chi_j^{(0)} \mathscr{H}_{ji} \tag{5.53}$$

中，非对角元 $\mathscr{H}_{ji}(j \neq i)$ 远小于对角元 $\mathscr{H}_{ii}$．做到了这一

---

10) 这一点和量子力学中的一个重要结果一致，即：对于两个对易的算符可找到它们的共同本征函数（或在矩阵代数中：对两个可对易的矩阵可找到它们的共同本征矢）．

点，我们就说，在某级近似下求得了 $\mathscr{H}$ 的本征函数和本征值，此近似级取决于非对角元比对角元小多少．在此近似级下，我们可将上述方程写成：

$$\mathscr{H}\chi_i^{(0)} = E_i^{(0)}\chi_i^{(0)},\quad E_i^{(0)} = \mathscr{H}_{ii}. \tag{5.54}$$

在此过程中，群论是大有用处的．例如，在本小节前面所考虑的例子中，由于利用了 $\mathscr{H}$ 在反演下的不变性，并选取 $\mathscr{H}$ 和 U_I 的共同本征函数作为近似本征函数而使问题大为简化．假定将这 n 个基函数排列成前 m 个是偶的，而其余 $n-m$ 个是奇的．这时在这些基函数上表示 $\mathscr{H}$ 的矩阵将取分块对角形式：

$$[\mathscr{H}_{ij}] = \left[\begin{array}{c|c} & 0 \\ \hline 0 & \end{array}\right] \begin{matrix} \}m \\ \\ \}n-m \end{matrix} \qquad (m \quad n-m) \tag{5.55}$$

于是显然可看出，当考虑到 $\mathscr{H}$ 的所有对称变换时，我们能将 $\mathscr{H}$ 的矩阵进一步对角化．

在 5.7 节中将看到，群论会告诉我们，根据对称性，$\mathscr{H}$ 矩阵的哪些元素应为零，虽然它没有告诉我们有关非零元素的任何知识．

在此还可提及：按 n 个基函数 ψ_i 的展开式（5.51）本身就是一个近似．原则上 n 应是无限大，但是实际上我们取它为有限的．我们通常只对 $\mathscr{H}$ 的 n 个最低的本征值感兴趣，而这些值是不会受到很大影响的，只要 n 取得足够大并且恰当地选取了相应的 n 维子空间．这时取 n 为有限值是一种很好的近似．

5.6 微扰和能级分裂

在初等量子力学中即已熟知，只有少数几个问题是严格

可解的. 在一般情况下,如果哈密顿算符能分成如下两部分:

$$\mathscr{H} = \mathscr{H}_0 + V. \tag{5.56}$$

其中第一部分 $\mathscr{H}_0$ 是简单的,其本征值比较容易求得;而第二部分 V 对 $\mathscr{H}_0$ 的本征值只有较小的影响,则问题可大大简化.

假定 G 是 $\mathscr{H}_0$ 的对称变换群. 一般说来, G 的所有作用不会保持 V 不变,或者换句话说, V 的对称变换群 K 小于 G. 我们将假设群 K 是 G 的一个子群. 总哈密顿算符 $\mathscr{H}$ 只在 $\mathscr{H}_0$ 和 V 的共同对称变换下才保持不变. 这意味着 K 也是 $\mathscr{H}$ 的对称性群.

根据假设, $\mathscr{H}_0$ 的本征函数是已知的. 前面已讨论过,这些本征函数能划分成一些不变的子集(按照它们的简并情况),每个子集构成 G 的一个不可约表示的一组基. 我们用 $E_\alpha^{(0)}$ 表示 $\mathscr{H}_0$ 的本征值,它是 l_α 度简并的,因此有 l_α 个独立的本征函数 $\{\psi_1, \psi_2, \cdots, \psi_{l_\alpha}\}$,它们都具有同一本征值 $E_\alpha^{(0)}$. 这 l_α 个本征函数构成 G 的一个不可约表示 $\Gamma^{(\alpha)}$ 的一组基. 如果我们现在想象"加上"了微扰 V,则系统的对称性群将缩小为 K. 因为 K 是 G 的子群,函数组 $\{\psi_i\}$ 将仍然生成一个 K 的 l_α 维表示,但是这个表示一般说来将是可约的. 于是我们可用第三章中讨论过的标准方法来约化这个表示. 这样我们就从函数集 $\{\psi_i\}$ 得到一些新的子集,使得子集中的一个函数在群 K 的作用下只和同一子集的函数混合. 这些子集必须都属于不同的本征值(偶然简并的情况除外),由于降低了对称性,因而原来的能级 $E_\alpha^{(0)}$ "分裂"成为若干个能级.

我们用一个例子来阐明这一点. 考虑一个简单的二维正方分子或具有正方点阵的晶体. 系统的对称性群是群 C_{4v}. 假设沿着正方形的一边压缩此晶体,压缩后系统(初基长方点阵)的对称性低于正方形. 事实上,压缩后点阵的对称性群是 $K = \{E, C_4^2, m_x, m_y\}$,它在结晶学中用 C_{2v} 表示. 我们将

看到，当加上微扰时，对应于 C_{4v} 的各个不可约表示的能级将如何分裂.

群 C_{2v} 具有四个元素并且是阿贝尔群. 因此它有四个不可约表示，且都是一维的. 在表 5.1 中，我们示出了 C_{2v} 的特征标表和 C_{4v} 的不可约表示中的 C_{2v} 各元素的特征标.

表 5.1 C_{2v} 的特征标表和在 C_{4v} 的不可约表示中的 C_{2v} 各元素的特征标

		E	C_4^2	m_x	m_y
C_{2v} 的特征标表	D_1	1	1	1	1
	D_2	1	1	−1	−1
	D_3	1	−1	1	−1
	D_4	1	−1	−1	1
在 C_{4v} 的不可约表示中的，C_{2v} 的特征标表	$\Gamma^{(1)}$	1	1	1	1
	$\Gamma^{(2)}$	1	1	−1	−1
	$\Gamma^{(3)}$	1	1	1	1
	$\Gamma^{(4)}$	1	1	−1	−1
	$\Gamma^{(5)}$	2	−2	0	0

因为属于 C_{4v} 的不可约表示 $\Gamma^{(i)}(1 \leqslant i \leqslant 4)$ 的能级是非简并的，故它们不能进一步分裂. 仔细查看表 5.1，我们会发现，在 C_{4v} 下按照 $\Gamma^{(1)}$ 或 $\Gamma^{(3)}$ 变换的基函数在 C_{2v} 的作用下将按照 D_1 变换. 与此类似，在 C_{4v} 下按照 $\Gamma^{(2)}$ 或 $\Gamma^{(4)}$ 变换的基函数在 C_{2v} 作用下将按照 D_2 变换. 最后，属于 C_{4v} 的不可约表示 $\Gamma^{(5)}$ 的能级在压缩晶体时必然发生分裂，因为 C_{2v} 没有二维的不可约表示. 假定简并函数 ψ_1^5 和 ψ_2^5 是 $\Gamma^{(5)}$ 的基函数. 此两函数现在生成 C_{2v} 的一个表示，其特征标在表5.1的最后一行中给出. 查看一下特征标就容易看出，就群 C_{4v} 来说，我们可以写出

$$\Gamma^{(5)} \rightarrow D_3 \oplus D_4. \tag{5.57}$$

将 C_{2v} 的元素作用于 ψ_1^5 和 ψ_2^5 上即可证明，D_3 和 D_4 的基函数分别为 ψ_1^5 和 ψ_2^5. 因此，分子或晶格中属于 $\Gamma^{(5)}$ 的任何一个能级要分裂为两个非简并能级，分别属于具有对称性群 C_{2v} 的晶体中的不可约表示 D_3 和 D_4.

一种最重要和最著名的情况——立方晶体场中一个原子的电子能级——将在第七章中处理.

5.7 矩阵元定理和选择定则

假定系统的哈密顿算符由 (5.56) 给出，并假设，开始时微扰 V 不存在. 假定用 ψ_{pm}^{α} 表示 $\mathscr{H}_0$ 的本征函数，它们描述无微扰系统的定态. 这就是说，如果哈密顿算符 $\mathscr{H}_0$ 没有加上微扰，则系统若在一给定瞬间处于某状态 ψ_{pm}^{α}，它将继续处于同一状态中. 加上具有较低对称性的微扰不仅如前节所述要使系统的能级发生分裂，而且也引起系统从 $\mathscr{H}_0$ 的一个本征态向其它本征态跃迁. 例如，经过一段时间之后，在 $\mathscr{H}_0$ 的另一个本征态中找到此系统的几率将不为零. 群论的矩阵元定理使我们能根据本征函数和微扰的对称性来预言哪些跃迁是完全被禁止的. 现在我们来研究这种情况.

5.7.1. **矩阵元定理** 假定 ψ_{pm}^{α} 和 ψ_{qn}^{β} 是 $\mathscr{H}_0$ 的两个本征函数，它们也属于生成 $\mathscr{H}_0$ 的群的不可约表示的基函数. 假定现在将微扰 V 加在系统上. 我们能用 $\mathscr{H}_0$ 的本征函数来生成算符 V 的一个表示. 这是容易做到的，只需考虑 V 对一个本征函数(譬如说 ψ_{pm}^{α}) 的作用，并将作用后的函数按 $\mathscr{H}_0$ 的所有本征函数的完备组展开. 即

$$V\psi_{pm}^{\alpha} = \sum_{\beta, q, n} \psi_{qn}^{\beta} c(\alpha, p, m; \beta, q, n), \qquad (5.58)$$

此处 $c(\alpha, p, m; \beta, q, n)$ 是一些标量. 取 $V\psi_{pm}^{\alpha}$ 和某个别的本征函数的标积，并利用本征函数之间的正交关系，就能确定这些系数 c. 由此给出

$$c(\alpha, p, m; \beta, q, n) = (\psi_{qn}{}^{\beta}, V\psi_{pm}{}^{\alpha}), \qquad (5.59)$$

它正是微扰V在基函数$\psi_{qn}{}^{\beta}$和$\psi_{pm}{}^{\alpha}$之间的矩阵元. 利用这些系数,(5.58)变成:

$$V\psi_{pm}{}^{\alpha} = \sum_{\beta, q, n} \psi_{qn}{}^{\beta}(\psi_{qn}{}^{\beta}, V\psi_{pm}{}^{\alpha}). \qquad (5.60)$$

如果(5.59)中给出的矩阵元为零,则在微扰V作用下,从态$\psi_{pm}{}^{\alpha}$到态$\psi_{qn}{}^{\beta}$的跃迁将被禁止.

从(5.60)看出,函数$V\psi_{pm}{}^{\alpha}$不是一个"纯"对称性的函数,而是一些基函数的线性组合. 因此我们有矩阵元定理: 若函数$V\psi_{pm}{}^{\alpha}$不包含按照不可约表示$\Gamma^{(\beta)}$的第n列变换的部分,则矩阵元(5.59)必为零(对所有的q值). 这就意味着在此情况下,在微扰V的作用下,态$\psi_{pm}{}^{\alpha}$和$\psi_{qn}{}^{\beta}$之间的跃迁是被禁止的.

我们可以用函数$V\psi_{pm}{}^{\alpha}$本身来生成$\mathscr{H}_0$的对称群G的一个表示. 这样一个表示,譬如说Γ,一般来说是可约的,因为$V\psi_{pm}{}^{\alpha}$不是$\mathscr{H}_0$的本征函数(除非V与$\mathscr{H}_0$对易).

微扰V本身是坐标的函数(或者说,它是作用在坐标上的),因此能用来生成群G的一个表示,譬如说Γ_V. 函数$V\psi_{pm}{}^{\alpha}$被看作是两个函数V和$\psi_{pm}{}^{\alpha}$的乘积,因此它生成的表示必是Γ_V和$\Gamma^{(\alpha)}$的直积[11],即:

$$\Gamma = \Gamma_V \otimes \Gamma^{(\alpha)} \equiv \sum_r \alpha_r \Gamma^{(r)}. \qquad (5.61)$$

其中我们已将Γ表示为G的不可约表示的直和. 于是显然可看出,如果直积$\Gamma_V \otimes \Gamma^{(\alpha)}$不包含不可约表示$\Gamma^{(\beta)}$,则矩阵元(5.59)将为零.

请注意,此条件比前面在矩阵元定理中所叙述的条件要弱一些. 因此,为了确定某个元素,例如(5.59),是否不为零,

11) 作为一种特殊情况,我们可以看出,$\mathscr{H}_0$在G的所有元素作用下是不变的,因此它生成G的恒等表示. 故$\mathscr{H}_0\psi_{pm}{}^{\alpha}$和$\psi_{pm}{}^{\alpha}$的对称性相同.

我们首先应用较弱、但较简单的条件来求出 $\Gamma_V \otimes \Gamma^{(\alpha)}$ 是否包含 $\Gamma^{(\beta)}$. 如果得出否定的结果，就不需要再应用更严格的条件了. 但如果得出了肯定的结果，我们就必须进一步弄清楚，$V\psi_{pm}{}^{\alpha}$ 是否包含一个按照 $\Gamma^{(\beta)}$ 的第 n 列变换的成分.

通过取 Γ 和 $\Gamma^{(\beta)*}$ 的直积能得到一等效的条件. 此条件是：如果表示 $\Gamma^{(\beta)*} \otimes \Gamma_V \otimes \Gamma^{(\alpha)}$ 不包含 G 的恒等表示，则 $\psi_{qn}{}^{\beta}$ 和 $\psi_{pm}{}^{\alpha}$ 之间的矩阵元为零[12].

这样，我们看到，系统的对称性禁止了某些跃迁. 但是，对称性并不要求其为零的那些 V 的矩阵元，群论并不给出任何知识. 必须强调指出，这些矩阵元也可能由于某些其它原因或仅仅因为偶然的原因而变成零.

5.7.2 电偶极跃迁的选择定则　为了阐明怎样应用矩阵元定理，我们将考虑在具有对称群 C_{4v} 的分子中电子的偶极跃迁的选择定则. 另一个例子将在下一章处理，那时我们将得到孤立原子中电子跃迁的选择定则. 电偶极矩算符是 $\boldsymbol{\mu} = e\mathbf{r}$; 它是分量为 $e(x, y, z)$ 的矢量算符. 它是上述理论中的算符 V，而且容易看出：它生成 C_{4v} 的表示 $\Gamma_V = \Gamma^{(1)} + \Gamma^{(5)}$ [算符 ez 生成 $\Gamma^{(1)}$，而另二分量 $e(x, y)$ 生成 $\Gamma^{(5)}$]. 假使我们想求出分别属于 $\Gamma^{(1)}$ 和 $\Gamma^{(2)}$ 的两个态之间的跃迁是否允许，我们就利用表 (3.4) 求出直积 $\Gamma_V \otimes \Gamma^{(2)} = (\Gamma^{(1)} \oplus \Gamma^{(5)}) \otimes \Gamma^{(2)} = \Gamma^{(2)} \oplus \Gamma^{(5)}$. 因为此表示不包含 $\Gamma^{(1)}$，故我们得出结论：在电偶极辐射的作用下，跃迁 $\Gamma^{(1)} \longleftrightarrow \Gamma^{(2)}$ 是被禁止的.

当以类似的方式求出所有可能跃迁的选择定则时，我们发现，对于在 z 方向极化的电磁辐射（分量 ez）允许跃迁是 $\Gamma^{(i)} \longleftrightarrow \Gamma^{(i)}$，其中 $1 \leqslant i \leqslant 5$. 在 (x, y) 平面内极化的电磁

12) 请注意，此两条件的等效性是习题 (3.11) 结果的推论.

辐射（分量 ex 和 ey）的作用下，允许跃迁是 $\Gamma^{(i)} \longleftrightarrow \Gamma^{(5)}$，此处 $1 \leqslant i \leqslant 4$. 其余跃迁在电偶极矩算符的作用下是被禁止的，这些（禁戒跃迁）是 $\Gamma^{(1)} \longleftrightarrow \Gamma^{(2)}$, $\Gamma^{(3)}$, $\Gamma^{(4)}$; $\Gamma^{(2)} \longleftrightarrow \Gamma^{(3)}$, $\Gamma^{(4)}$ 和 $\Gamma^{(3)} \longleftrightarrow \Gamma^{(4)}$.

现在来考虑在具有给定对称性的两个态之间，电偶极矩算符矩阵元的选择定则. 当较弱的条件应用于不可约表示的直积时，我们在前面已知，跃迁 $\Gamma^{(5)} \longleftrightarrow \Gamma^{(4)}$ 和 $\Gamma^{(5)} \longleftrightarrow \Gamma^{(5)}$ 是允许的. 但是假设我们现在想要求出从态 $\psi_{p1}{}^5$ 到态 $\psi_{q2}{}^5$ 或 $\psi_{r1}{}^4$ 的跃迁是否可能（此处的符号是明显的）. 所考虑的矩阵元是 $(\psi_{q2}{}^5, \boldsymbol{\mu}\psi_{p1}{}^5)$ 和 $(\psi_{r1}{}^4, \boldsymbol{\mu}\psi_{p1}{}^5)$. 现在 $\psi_{p1}{}^5$ 按照 $\Gamma^{(5)}$ 的第一列变换而 $\boldsymbol{\mu}$ 具有三个分量，它们按照 $\Gamma^{(1)}$ 以及 $\Gamma^{(5)}$ 的两列变换. 因此乘积函数 $\boldsymbol{\mu}\psi_{p1}{}^5$ 具有三部分，可用 $x\psi_{p1}{}^5$, $y\psi_{p1}{}^5$ 和 $z\psi_{p1}{}^5$ 表示. 通过 C_{4v} 的所有元素的作用，我们就清楚看出，函数 $z\psi_{p1}{}^5$ 按照 $\Gamma^{(5)}$ 的第一列变换，函数 $y\psi_{p1}{}^5$ 按照 $\Gamma^{(2)}$ 变换（见表 3.3）而 $x\psi_{p1}{}^5$ 是生成表示 $\Gamma^{(1)} \oplus \Gamma^{(3)}$ 的两个函数之一［见习题（3.17）］. 因此函数 $\boldsymbol{\mu}\psi_{p1}{}^5$ 不包含任何按照 $\Gamma^{(4)}$ 或按照 $\Gamma^{(5)}$ 的第二列变换的部分. 因此，所考虑的两部分矩阵元都必须为零，而相应的跃迁是禁戒的. 另一方面，譬如说 $\psi_{p1}{}^5$ 和 $\psi_{q1}{}^5$ 之间的跃迁显然是允许的，因为 $\boldsymbol{\mu}\psi_{p1}{}^5$ 包含按照 $\Gamma^{(5)}$ 的第一列变换的成分. 由此可清楚看出，当较弱的试验给出肯定结果时，还必须进一步用较强的试验来检验跃迁是否确实是允许的.

求磁偶极跃迁的选择定则留作习题 5.2. 我们只指出，磁偶极矩算符是一轴矢量. 因此它的 x 和 y 分量仍然生成 $\Gamma^{(5)}$，但其[13] z 分量生成 $\Gamma^{(4)}$.

---

13) 轴矢量的旋转性质和极矢量相同，但在反演下是不变的. 一个反射可看作是绕反射面法线旋转 π，然后再作一反演. 因此，m_x、m_y、σ_u 和 σ_v 对轴矢量的 z 分量的作用相当于将它乘以 -1.

5.8 动力学对称性

到目前为止，我们讨论的物理系统的对称性(除时间平移对称性以外)，均可称之为几何对称性；因为它们涉及的是系统的外部几何结构. 这些对称性中包括旋转、反射和反演. 在本节中我们将考虑一种称为内部对称性的不同类型的对称性，它们涉及力定律的特定形式或系统的各部分之间相互作用的特定形式.

在本章的前部，我们已讨论过对称性和简并之间的关系，并且知道了如果物理系统的可观测量的本征值谱显示出简并，则将预期该系统具有某种对称性或不变性. 例如，氢原子中电子的哈密顿算符在所有的旋转下不变，因此几何对称群是 $O(3)$. 前一章的讨论告诉我们，不可约表示 $D^{(l)}$ 的维数是 $2l+1$，因此它就是所预期的电子能级的简并度. 但是我们知道，事实上主量子数取给定值 n，l 取 0 和 $n-1$ 之间全部值的所有能级都是简并的. 因此，实际的简并度[14]是

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1)=n^2. \tag{5.62}$$

我们马上就会看到，这些简并度是由氢原子的内部对称性产生的.

几何对称性群的算符是这样的一些算符，在它们的作用下，粒子的势能保持不变. 但是，还存在另外一些运算，它们同时变换坐标和动量，并使哈密顿算符作为整体保持不变. 这些通常称为动力学对称性. 我们将要考虑两个比较简单的情况，氢原子和各向同性谐振子，并将看出，它们的动力学对称群分别是 $O(4)$ 和 $SU(3)$. 系统的动力学对称性群当然包括

---

14) 此处我们忽略了自旋简并度.

其几何对称性群作为一个子群.

5.8.1 氢原子　　核电荷为 Ze 的类氢原子中一个电子具有的势能由下式给出:

$$V(\mathbf{r}) = -Ze^2/r. \tag{5.63}$$

其中 e 为电子电荷而 r 为电子与核的距离. 此势能是球对称的, 因而在几何对称群 $O(3)$ 下是不变的. 类氢原子中一个电子的全哈密顿算符是:

$$\mathscr{H}(\mathbf{r}) = \frac{\mathbf{P}^2}{2\mu} - \frac{Ze^2}{r}. \tag{5.64}$$

在经典力学中这是熟知的开普勒问题, 并且知道, 具有势能(5.63)的粒子的经典轨道为椭圆, 引力中心位于其一个焦点上. 必须认识到, 只靠势的球对称性虽然足以使粒子的轨道位于一平面内, 但不足以使轨道是闭合的. 仅当势是库伦势时, 轨道才成为闭合的椭圆, 见图(5.5). 因此, 在库伦势的情况下, 我们具有一个附加的不变性, 例如矢量 OA 或 OP 的不变性. 在量子力学中知, 称为 Runge–Lenz 矢量的矢量

$$\mathbf{M}' = \frac{1}{2\mu}(\mathbf{P}\times\mathbf{L} - \mathbf{L}\times\mathbf{P}) - \frac{Ze^2\mathbf{r}}{r} \tag{5.65}$$

是一运动恒量, 即它与哈密顿算符对易. 此处 $\mathbf{L}$ 为轨道角动量算符, 它垂直于轨道平面. 由(5.65)我们容易看出:

$$\mathbf{M}'\cdot\mathbf{L} = 0, \tag{5.66}$$

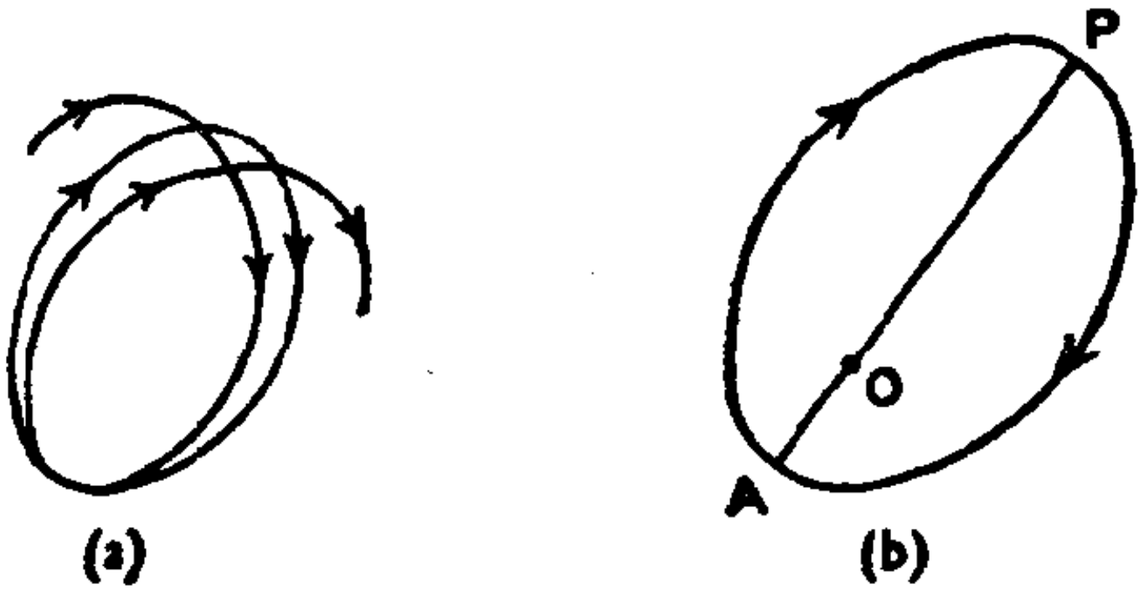


图5.5　围绕力心 O 的经典粒子的轨道: (a) 具有任意的球对称势; (b) 具有形式为 $V(r)\propto 1/r$ 的库伦势.

因此 $\mathbf{M}'$ 是轨道平面内的一个矢量. 轨道角动量也和哈密顿算符对易，因而是运动恒量. 因此我们有

$$[\mathbf{M}', \mathscr{H}] = 0, \quad [\mathbf{L}, \mathscr{H}] = 0. \tag{5.67}$$

利用 $\mathbf{r}$ 和 $\mathbf{P}$ 的分量之间的对易关系，经过一段较长的计算，能得出：

$$\mathbf{M}'^2 = \frac{2\mathscr{H}}{\mu}(\mathbf{L}^2 + \hbar^2) + Z^2e^4. \tag{5.68}$$

现在我们有六个算符（$\mathbf{L}$ 和 $\mathbf{M}'$ 的各三个分量），它们相应于所考虑的问题的不变量. 我们可用这些算符来生成一些幺正变换[15]，如 (4.19)，根据 (5.67)，在它们的作用下哈密顿算符是不变的. 按照前一章中所叙述的连续群的理论，我们可求出 $\mathbf{L}$ 和 $\mathbf{M}'$ 的各分量之间的对易关系. 共有 15 个对易关系，它们由下述五个等式给出：

$$[L_x, L_y] = i\hbar L_z, \quad [M_x', L_x] = 0$$
$$[M_x', L_y] = i\hbar M_z', \quad [M_x', L_z] = -i\hbar M_y'$$
$$[M_x', M_y'] = -\frac{2i\hbar}{\mu}\mathscr{H} L_z. \tag{5.69}$$

其中每一个代表三个等式，可由 x，y 和 z 作循环置换得到.

L 的三个分量自身构成一封闭的代数，因而如前一章所指出，能用来生成李群 $O(3)$. 但是如式 (5.69) 所示，6 个算符 $\mathbf{L}$ 和 $\mathbf{M}'$ 不构成一闭合的代数，因为在 $\mathbf{M}'$ 的各分量的对易关系中出现了新的算符——哈密顿算符 $\mathscr{H}$. 但是让我们讨论氢原子的一个特定的束缚态能级 ($E < 0$)，且只限于考虑(全空间中)对应于本征值 E 的一个不变子空间. 在此子空间中，我们可用 E 代替 $\mathscr{H}$，并用下式定义一新算符[16]

$$\mathbf{M} = (-\mu/2E)^{1/2}\mathbf{M}'. \tag{5.70}$$

---

15) 这一点首先是泡利提出的.

16) 算符 $\mathbf{M}$ 只作用在对应于本征值 E 的不变子空间.

在 (5.69) 的前四个对易关系中，**M** 的分量可以简单地取代 **M′** 的分量. 但最后一个对易关系取如下形式:

$$[M_x, M_y] = ihL_z. \tag{5.71}$$

于是 6 个算符 **L** 和 **M** 的代数就是闭合代数了. 因此这些算符可用来生成一个 6 参数的李群，它将是氢原子的动力学对称性群.

为了证明此群是 $O(4)$，我们用下列各式定义 6 个新算符:

$$J_{ij} = \sum_k \varepsilon_{ijk} L_k \quad \text{对于 } i, j, k = x, y, z; \tag{5.72a}$$

$$J_{iw} = -J_{wi} = M_i. \tag{5.72b}$$

此处 ε_{ijk} 为三阶完全反对称张量. 这些算符之间的对易关系求出如下:

$$\begin{gathered}[J_{xy}, J_{yz}] = i\hbar J_{2x}, \quad [J_{xw}, J_{yz}] = 0, \\ [J_{xw}, J_{zx}] = i\hbar J_{zw}, \quad [J_{xw}, J_{yw}] = i\hbar J_{xy}, \\ [J_{xw}, J_{yx}] = i\hbar J_{yw}.\end{gathered} \tag{5.73}$$

其中每个等式仍代表由 x, y, z 的循环置换得到的三个等式. 6 个算符 $J_{\rho\sigma}(\rho, \sigma = x, y, z, w)$ 是一个群的无穷小生成元，此群的作用使二次型 $x^2 + y^2 + z^2 + w^2$ 保持不变，此即四维矢量空间中的实全正交变换群，或 $O(4)$. 每一个算符产生在六个坐标面之一中的旋转.

构成 **L** 和 **M** 的下列线性组合是特别方便的:

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2}(\mathbf{L} + \mathbf{M}), \quad \mathbf{B} = \frac{1}{2}(\mathbf{L} - \mathbf{M}). \tag{5.74}$$

A 和 **B** 的各分量之间的对易关系为:

$$\begin{gathered}\mathbf{A} \times \mathbf{A} = i\hbar\mathbf{A}, \quad \mathbf{B} \times \mathbf{B} = i\hbar\mathbf{B}, \\ [A_i, B_j] = 0, \quad \text{对于 } i, j = x, y, z.\end{gathered} \tag{5.75}$$

此外，因为 **L** 和 **M** 都与 $\mathscr{H}$ 对易，所以 **A** 与 **B** 也与 $\mathscr{H}$

对易．上述方程这时表明 **A** 和 **B** 的李代数分别都是封闭的，因此每一个都能用来生成 $SU(2)$ 群．这就告诉我们 $O(4)$ 与 $SU(2)\otimes SU(2)$ 同态．

由 (5.69) 看出，$O(4)$ 的阶是 2；我们可选取 **A** 的任何一个分量和 **B** 的任何一个分量作为两个对易的生成元．因此有两个卡塞米尔算符能与所有六个生成元对易．它们显然是 $\mathbf{A}^2$ 和 $\mathbf{B}^2$ 或二者的任何两个独立的线性组合．与 $SU(2)$ 的理论类似，它们的本征值可以写成：

$$\mathbf{A}^2 = a(a+1)\hbar^2,\quad \mathbf{B}^2 = b(b+1)\hbar^2. \tag{5.76}$$

此处 a 和 b 取所有的非负整数或半奇数值．取 $\mathbf{A}^2$ 和 $\mathbf{B}^2$ 的和与差，我们求得：

$$C \equiv \mathbf{A}^2 + \mathbf{B}^2 = \frac{1}{2}(\mathbf{L}^2 + \mathbf{M}^2),$$

$$C' \equiv \mathbf{A}^2 - \mathbf{B}^2 = \mathbf{L}\cdot\mathbf{M} \tag{5.77}$$

利用 (5.66) 和 (5.70)，上面第二式表明 $C'=0$，因此我们所考虑的系统（氢原子）只相应于 $O(4)$ 中 $\mathbf{A}^2=\mathbf{B}^2$ 或 $a(a+1)=b(b+1)$ 的那部分．此式有两个解：$a=b$ 和 $a=-(b+1)$；但是第二个解应去掉，因为 a 和 b 限定为非负值．这就告诉我们：只有 $a=b$ 的那些 $O(4)$ 的表示，即 (a,a) 形式的表示才表示氢原子的状态．

于是卡塞米尔算符 C 的本征值为

$$C = 2a(a+1)\hbar^2. \tag{5.78}$$

因此应用式 (5.68)、(5.70) 和 (5.71)，我们求得：

$$C = \frac{1}{2}\left[\mathbf{L}^2 - \frac{\mu}{2E}\left\{\frac{2E}{\mu}(\mathbf{L}^2+\hbar^2) + Z^2e^4\right\}\right]$$

$$= -\frac{1}{2}\left[\hbar^2 + \frac{\mu Z^2e^4}{2E}\right]. \tag{5.79}$$

在此式中应用 (5.78)，最后得出：

$$E = \frac{\mu Z^2 e^4}{2\hbar^2(2a+1)^2}. \tag{5.80}$$

如果我们作等式 $n = 2a + 1$，使得 n 取所有的正整数值，则 (5.80) 与更为熟知的氢原子中电子能级的量子力学结果一致. 因为 $O(4)$ 的不可约表示 (a, a) 的维数是 $(2a+1)^2 = n^2$，这也说明了能级的 n^2 度简并.

在本章的前部 5.4.1 节中，我们已经论及物理系统的本征值谱的简并度与其对称性群的不可约表示的维数有关. 我们也曾提及，如果属于群的不同不可约表示的本征函数总是简并的，我们就可得出结论说，我们忽略了系统的某种对称性，对称性群必比已经找出的那个更大. 上述例子提供了这种情况的一个极好的例子. 在 $O(3)$ 群的基础上，预期的简并度只是 $2l+1$. 但是实际上我们发现，具有不同 l 值、但具有相同 n 值的所有电子能级总是简并的，即对于每个 n 值，具有所有允许的 l 值的能级都是简并的. 此事实本身就暗示了氢原子的对称性群应比 $O(3)$ 更大. 现在我们发现氢原子的哈密顿算符在 $O(4)$ 下不变，于是我们得到了能级的正确简并度.

5.8.2 **各向同性谐振子** 我们知道，三维各向同性谐振子的能级是高度简并的，而且每个能级的简并度大于几何对称性群 $O(3)$ 所要求的程度. 我们将再次看到，其原因是三维各向同性谐振子的动力学对称性群是 $SU(3)$.

各向同性谐振子的哈密顿算符是:

$$\mathscr{H} = \frac{\mathbf{P}^2}{2\mu} + \frac{K\mathbf{r}^2}{2}$$

$$= \frac{1}{2\mu}\sum_{j=1}^{3}(P_j^2 + \mu^2\omega^2 r_j^2). \tag{5.81}$$

式中 $\omega^2 = K/\mu$，P_j 和 r_j 分别是 $\mathbf{P}$ 和 $\mathbf{r}$ 的笛卡儿分量. 我们将用 $\mathscr{H}$ 本征值的上升和下降算符进行讨论，它们的定义为:

$$a_j = \frac{1}{(2\mu\hbar\omega)^{1/2}}(P_j - i\omega\mu r_j),$$

$$a_j^{\dagger} = \frac{1}{(2\mu\hbar\omega)^{1/2}}(P_j + i\omega\mu r_j). \qquad (5.82)$$

利用 p_j 和 r_j 之间的对易关系，可求出 a_i 和 $a_j^{\dagger}$ 之间的对易关系为：

$$[a_i, a_j^{\dagger}] = \delta_{ij},$$

$$[a_i, a_j] = [a_i^{\dagger}, a_j^{\dagger}] = 0. \qquad (5.83)$$

将变换式 (5.82) 作逆变换并代入 (5.81)，哈密顿算符成为：

$$\mathscr{H} = \hbar\omega \sum_j \left(a_j^{+} a_j + \frac{1}{2}\right) = \frac{\hbar\omega}{2} \sum_j \{a_j^{\dagger}, a_j\}, \quad (5.84)$$

此处 $\{A, B\} = AB + BA$ 表示 A 和 B 的反对易子。

上升和下降算符与哈密顿算符的对易子为：

$$[\mathscr{H}, a_i^{\dagger}] = \hbar\omega a_i^{\dagger}, \quad [\mathscr{H}, a_i] = -\hbar\omega a_i. \quad (5.85)$$

占有数算符 $a_i^{\dagger} a_i$ 具有本征值 n_i，此处 n_i 可取任何非负整数值。因此哈密顿算符 (5.84) 的本征值为：

$$E_n = \left(n + \frac{3}{2}\right)\hbar\omega. \qquad (5.86)$$

其中

$$n = n_1 + n_2 + n_3;\ n_1, n_2, n_3 = 0, 1, 2, \cdots \quad (5.87)$$

于是容易看出，能级 E_n 的简并度[17]为 $(n+1)(n+2)/2$。利用 (5.82) 的逆变换可求出角动量算符为：

$$L_j = (\mathbf{r} \times \mathbf{P})_j = \frac{i\hbar}{2} \sum_{k,l=1}^{3} \varepsilon_{jkl}(a_k a_l^{\dagger} - a_k^{\dagger} a_l). \quad (5.88)$$

我们可进一步证明，$a_i^{\dagger} a_i$ 形式的算符与哈密顿算符对易。算符 $a_i^{\dagger} a_j$ 的作用是将一个量子从 j 方向变换到 i 方向，因此保

17）这是一个正整数分解为三个非负整数之和的不同方式的总数

持总量子数不变. 共有九个这种算符，能够证明，它们生成 $U(3)$ 的代数. 我们从 (5.84) 看出，总量子数的算符由下式给出:

$$\sum_{i=1}^{3} a_i^{\dagger} a_i = \frac{\mathscr{H}}{\hbar\omega} - \frac{3}{2}, \tag{5.89}$$

因此它与所有的算符 $a_i^{\dagger} a_j$ 对易. 能够构造出生成 $SU(3)$ 的代数的另外八个独立的算符 $a_i^{\dagger} a_j$ 的线性组合. 它们是:

$$\begin{aligned}
&\lambda_1 = a_1^{\dagger} a_2 + a_2^{\dagger} a_1, && \lambda_2 = -i(a_1^{\dagger} a_2 - a_2^{\dagger} a_1),\\
&\lambda_3 = a_1^{\dagger} a_1 - a_2^{\dagger} a_2, && \lambda_4 = a_1^{\dagger} a_3 + a_3^{\dagger} a_1,\\
&\lambda_5 = -i(a_1^{\dagger} a_3 - a_3^{\dagger} a_1), && \lambda_6 = a_2^{\dagger} a_3 + a_3^{\dagger} a_2,\\
&\lambda_7 = -i(a_2^{\dagger} a_3 - a_3^{\dagger} a_2), && \lambda_8 = \frac{1}{\sqrt{3}}(a_1^{\dagger} a_1 + a_2^{\dagger} a_2 - 2a_3^{\dagger} a_3).
\end{aligned} \tag{5.90}$$

可以证明，它们满足对易关系 (4.106) (将此留作一个练习). 因此，三维各向同性谐振子[18]的动力学对称性群是 $SU(3)$.

5.9 时间反转对称性和空间反演对称性

在本章中，迄今我们已考虑过一些重要的连续群，诸如空间和时间平移群以及 n 维矢量空间（实或复）中的广义转动群. 在本节中，我们将再考虑许多物理系统所具有的两种对称性. 它们是时间反转对称性和空间反演对称性[19]. 这些对称性具有一些非常有趣的结论.

5.9.1 时间反转对称性　　许多物理系统在时间流逝的方向反转时具有不变性. 这对经典系统和量子力学系统都是正确的. 例如，在经典力学中，只具有保守力(与速度无关)的系统在时间反转运算下是不变的. 因为力是质量乘以加速

18) n 维各向同性谐振子的动力学对称性群是 $SU(n)$.

19) 某些作者也称之为空间反射对称性.

度，而加速度是位置矢量对时间的二阶导数. 因此若用 $-t$ 代 t，力是不变的. 但是，如果粒子在一有摩擦或粘滞性的介质中运动，则介质对粒子施加与速度有关的力；如这类力包含速度的奇次幂，则粒子的运动在时间反转下不是不变的.

在具有时间反转对称性的系统中，在时间反转后粒子的轨道保持不变，但粒子的运动方向反转了. 速度本身被反转了，因为它是位置矢量对时间的一阶导数. 例如，在行星绕太

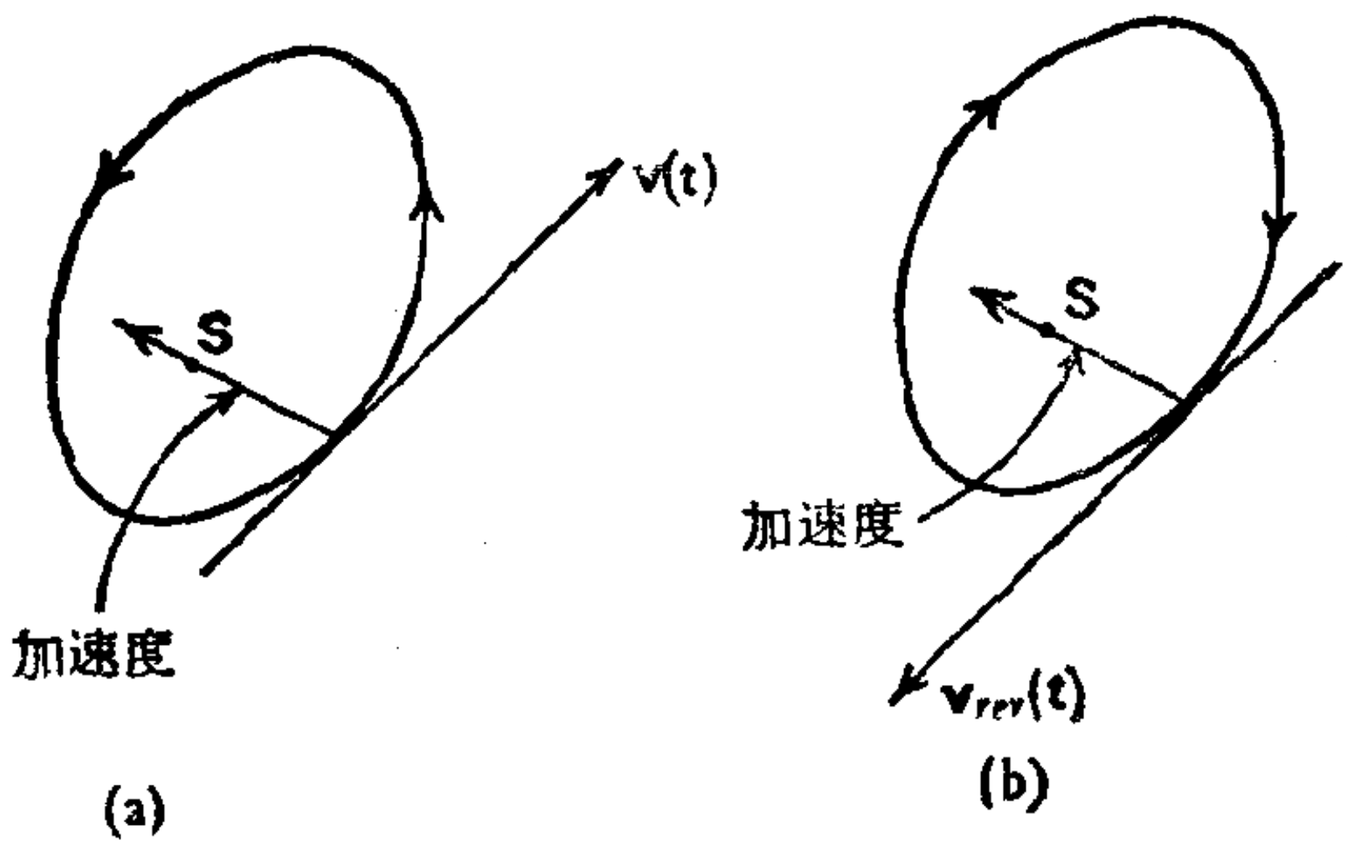


图 5.6　行星绕太阳 S 的轨道. 时间反转后，(b) 中行星的速度为 $\mathbf{V}_{反}(t) = -\mathbf{V}(t)$，此处 $\mathbf{V}(t)$ 为时间反转前 (a) 中行星的速度. 加速度在时间反转下不变.

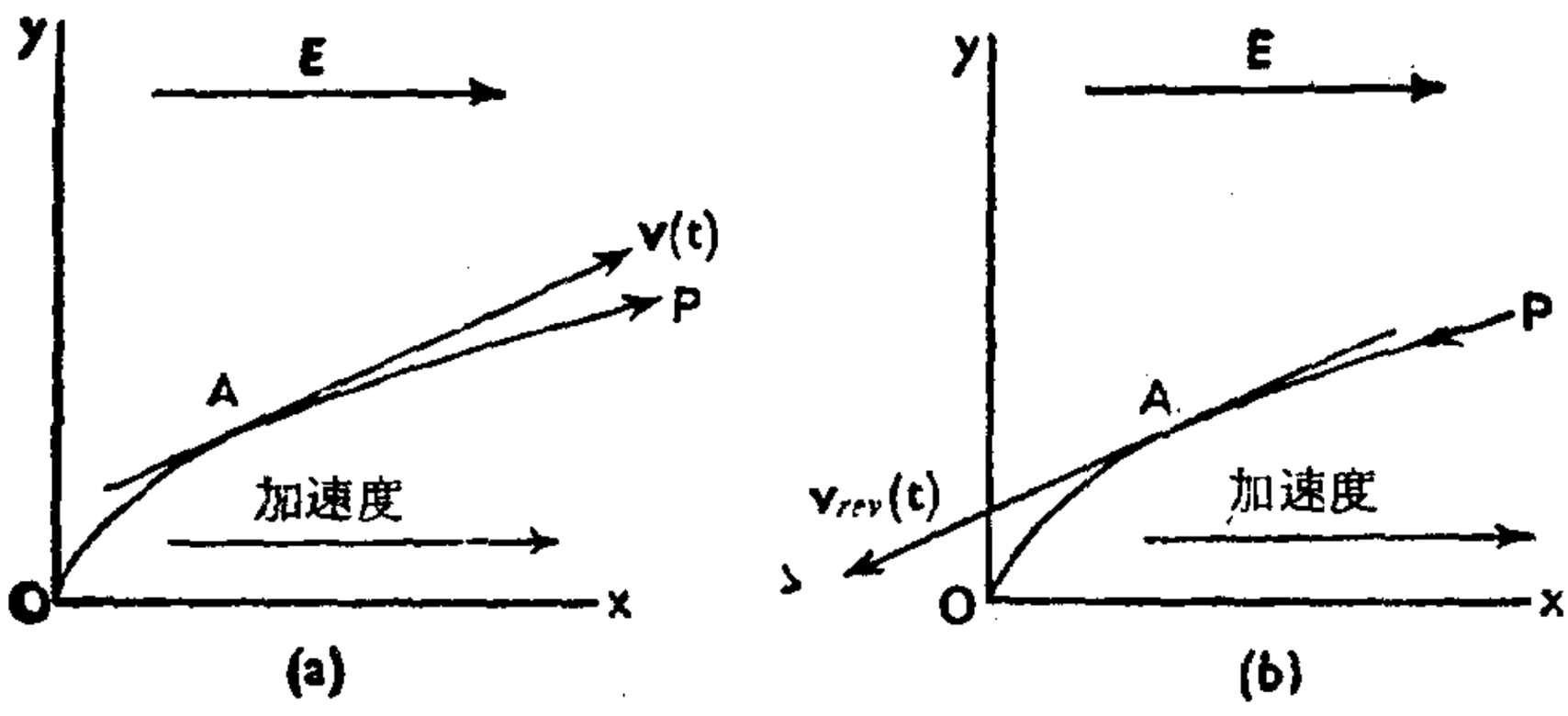


图 5.7　(a) 带电粒子在电场 $\mathbf{E}$ 中的轨道 OAP，$\mathbf{E}$ 的方向沿 x 轴，粒子速度在 y 轴方向的分量为常数. (b) 在 P 点作时间反转后，粒子按 PAO 方向沿其原轨道返回.

阳运动的经典开普勒问题中，如果时间流逝的方向反转了，行星轨道将保持不变，但行星的运动方向将反转(见图 5.6). 对于电场中的带电粒子这也是正确的，因为场作用在带电粒子上的力是 $q\mathbf{E}$(此处 q 为电荷，$\mathbf{E}$ 为电场)，此力与粒子的速度无关 (见图 5.7). 但是，在磁场中带电粒子的运动不是时间反转不变的. 这是因为磁场施加的力与 $\mathbf{V}\times\mathbf{H}$ 成正比(此处 $\mathbf{V}$ 是速度，$\mathbf{H}$ 是磁场)，它包含速度的一次幂(见图 5.8).

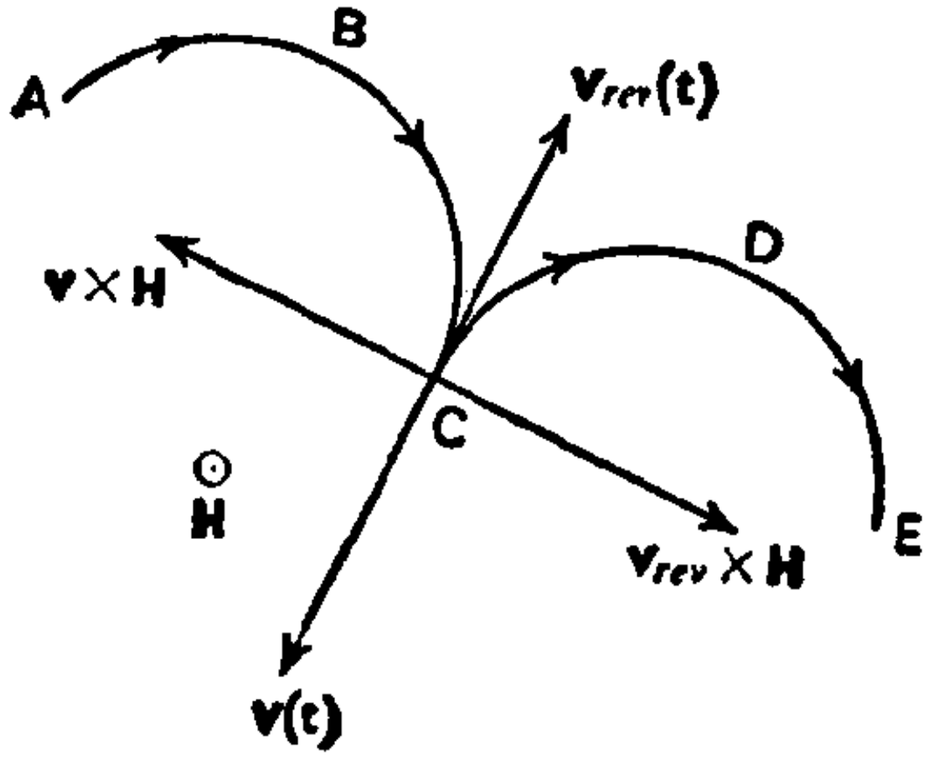


图 5.8　带电粒子在磁场 $\mathbf{H}$ 中（垂直于平面，用⊙表示）沿圆形轨道 ABC 运动. 当在 C 点作时间反转时，瞬时速度反转，力 $\mathbf{V}\times\mathbf{H}$ 的方向也反转. 粒子不沿其原轨道返回，即在时间反演下不是不变的.

5.9.2　自旋为零粒子的时间反转算符　考虑处在静势场 $V(\mathbf{r})$ 中的一个粒子. 其经典哈密顿量为:

$$\mathscr{H}(\mathbf{P},\mathbf{r})\equiv\frac{\mathbf{P}^2}{2m}+V(\mathbf{r})$$

$$=\mathscr{H}(-\mathbf{P},\mathbf{r}). \quad (5.91)$$

因为它依赖于动量的二次方，从而依赖于速度的二次方，而这是在时间反转下不变的. 于是可清楚看出，如果 $\mathbf{r}\equiv\mathbf{r}(t)$ 是运动方程的一个解，则 $\mathbf{r}_{反}(t)\equiv\mathbf{r}(-t)$ 也是运动方程的一个解. 在一个解中 t 时刻粒子的位置和时间反转解中 $-t$ 时刻粒子的位置相同. 在一个解中的粒子速度和动量与时间反转解中的速度和动量相反.

这样就导至定义动力学变量的一个变换，它把 $\mathbf{r}$ 和 $\mathbf{P}$ 分别变为 $\mathbf{r}$ 和 $-\mathbf{P}$. 此变换称为时间反转，用 T 表示，它具有下列性质:

$$T\mathbf{r}T^{\dagger}=\mathbf{r},\quad T\mathbf{P}T^{\dagger}=-\mathbf{P}. \quad (5.92)$$

现在考虑一个用依赖于时间的薛定谔方程

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi(\mathbf{r},t)=\left\{-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m}+V(\mathbf{r})\right\}\psi(\mathbf{r},t) \quad (5.93)$$

描述的量子力学体系. 用 $-t$ 代替 t, 并将上式两边取复共轭得

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\psi^*(\mathbf{r},-t)=\left\{-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m}+V(\mathbf{r})\right\}\psi^*(\mathbf{r},-t). \quad (5.94)$$

此式表明, 如果 $\psi(\mathbf{r},t)$ 是薛定谔方程的一个解, 则 $\psi^*(\mathbf{r},-t)$ 也是一个解. 因此态 $\psi^*(\mathbf{r},t)$ 沿 $+t$ 方向的演化和态 $\psi(\mathbf{r},t)$ 沿 $-t$ 方向的演化完全相同.

这样,我们看到,对于自旋为零的粒子,复共轭算符(我们将用K表示它) 具有使时间流逝的方向反转的作用. 这一点也能从下述事实看出: 在波动力学的通常表象中, $\mathbf{r}$ 和 $\mathbf{P}$ 的矩阵分别是实的和纯虚的, 因此复共轭算符K对 $\mathbf{r}$ 和 $\mathbf{P}$ 有下列作用:

$$K\mathbf{r}K^\dagger=\mathbf{r},\quad K\mathbf{P}K^\dagger=-\mathbf{P}. \quad (5.95)$$

所以对于自旋为零的粒子,时间反转算符正是复共轭算符,只能相差一个相因子. 如果取相因子为 1, 我们得

$$T=K. \quad (5.96)$$

T 对波函数的作用是使之成为它的复共轭,即:

$$T\psi(\mathbf{r})=\psi^*(\mathbf{r}). \quad (5.97)$$

于是哈密顿算符在变换 $\mathbf{P}\to-\mathbf{P}$ 下的不变性等价于说它和 T 对易,即:

$$[T,\mathscr{H}]=0. \quad (5.98)$$

记住 $\mathbf{P}=-i\hbar\nabla$, 我们即可看出, 如 $\mathscr{H}$ 不含 $\mathbf{P}$ 的奇次幂, 即 $\mathscr{H}$ 是实的(如稳定物理系统的情形),则(5.98) 成立.

时间反转算符显然不是线性算符. 事实上, 它是一个反么正算符 (即反线性算符和么正算符的结合). 因此, 作用

在矢量空间 L 上的算符 T 为反么正的条件是：

对于任意 $\psi, \phi \in L$，有：

$$(T\phi, T\psi) = (\psi, \phi) = (\phi, \psi)^*, \qquad (5.99a)$$

$$T(a\phi + b\psi) = a^*T\phi + b^*T\psi, \qquad (5.99b)$$

式中 a 和 b 是标量，复共轭算符 K 也是反么正算符.

5.9.3 具有自旋的粒子的时间反演算符　如果我们想把时间反转概念推广到具有角动量的粒子的更一般情况，我们就需要知道角动量在时间反转算符作用下的变换性质. 由 (5.92) 可知，轨道角动量按照下式变换

$$T(\mathbf{r} \times \mathbf{P})T^\dagger = -(\mathbf{r} \times \mathbf{P}), \qquad (5.100)$$

即轨道角动量与时间反转算符反对易.因为自旋是一角动量，我们予期它也和 T 反对易；因此如用 $\mathbf{s}$ 和 $\mathbf{j}$ 分别表示自旋角动量和总角动量算符，则有

$$T\mathbf{s}T^\dagger = -\mathbf{s}, \quad T\mathbf{j}T^\dagger = -\mathbf{j}. \qquad (5.101)$$

在角动量算符的 z 分量取对角形式的标准 $(\mathbf{r}, s_z)$ 表象中，表示 s_x 和 s_z 的矩阵是实的，而表示 s_y 的矩阵是纯虚的[20]. 因此在复共轭算符的作用下我们有：

$$Ks_xK^\dagger = s_x, \quad Ks_yK^\dagger = -s_y, \quad Ks_zK^\dagger = s_z. \qquad (5.102)$$

因此，对于有自旋的粒子，可以写下

$$T = UK. \qquad (5.103)$$

因为 K^2 等于 1，所以我们有

$$TK = U, \qquad (5.104)$$

此处 U 是待定的.因为 T 和 K 都是反么正算符，故其乘积 U 应该是么正算符. 考虑到 (5.92)、(5.95)、(5.101) 和 (5.102) 各式，我们求得么正变换 U 的作用由下列各式给出：

$$U\mathbf{r}U^\dagger = \mathbf{r}, \quad U\mathbf{P}U^\dagger = \mathbf{P}.$$

---

20) Schiff (1968), p203.

$$Us_xU^\dagger = -s_x,\ Us_yU^\dagger = s_y,\ Us_zU^\dagger = -s_z. \quad (5.105)$$

因为U与$\mathbf{r}$, $\mathbf{P}$皆对易,故U只对粒子的自旋变量有作用. 实际上(5.105)的后三个式子表明,U相当于在粒子的自旋空间中绕y轴旋转π角. 按照(4.46),这样一个转动的算符可写成

$$U = \exp(-i\pi s_y/\hbar), \quad (5.106)$$

于是给出

$$T = \exp(-i\pi s_y/\hbar)K. \quad (5.107)$$

对于自旋1/2粒子的特殊情况,$s_y = \frac{1}{2}\hbar\sigma_y$,由(4.29)得出:

$$\exp(-i\pi\sigma_y/2) = -i\sigma_y, \quad (5.108)$$

因此

$$T = -i\sigma_y K. \quad (5.109)$$

上述结果容易推广到具有任意自旋角动量的n个粒子的体系. 如果用s_i表示第i个粒子的自旋角动量算符,于是我们可将T写成每个粒子的U的乘积再乘以K. 即:

$$T = \exp(-i\pi s_{1y}/\hbar)\cdots\exp(-i\pi s_{ny}/\hbar)K. \quad (5.110)$$

其中s_{iy}是s_i的y分量. 因为每个s_{iy}都是纯虚的,(5.110)中的每个指数都是实的,故都与K对易. 此外,各s_{iy}也相互对易,因为算符s_{iy}只作用在第i个粒子的自旋变量上. 因此(5.110)中各因子的顺序是无关紧要的.

5.9.4 *克拉默斯定理* 将(5.110)中的算符取平方,我们得:

$$T^2 = \exp(-2i\pi s_{1y}/\hbar)\cdots\exp(-2i\pi s_{ny}/\hbar). \quad (5.111)$$

此方程右边的每个因子都表示2π的旋转. 按照第i个粒子的自旋是$\hbar$的整数倍或是半奇数倍,决定第i个因子等于$+1$或-1. 因此T^2等于$+1$或-1,取决于系统中半奇数自旋

粒子的数目是偶还是奇.

在本小节前面的讨论中已得出，如ψ是系统的一个本征函数（它具有时间反转对称性），则$T\psi$也是一个本征函数. 假定ψ是非简并的本征函数,则$T\psi$必是ψ的倍数,比如说:

$$T\psi = c\psi. \tag{5.112}$$

用T再作用一次,我们得:

$$T^2\psi = T[c\psi] = c^*T\psi = c^*c\psi. \tag{5.113}$$

因此,如$T^2 = +1$，则$|c|^2 = 1$，从而c正是相因子. 但是，如$T^2 = -1$，则不存在使$|c|^2 = -1$的数c，因此本征函数$T\psi$必与ψ线性无关. 因为ψ和$T\psi$具有相同的本征值，故至少有二重简并. 由于ψ和$T\psi$是独立的本征矢，而且$T^2\psi = -\psi$是原本征矢ψ的常数倍,所以能级的净简并度必是偶数.因此就得到克拉默斯定理：具有奇数个电子的系统，当存在任何电场而不存在磁场时，其每一能级的简并度都是偶数. 这种简并就是所谓克拉默斯简并.

我们能进一步证明，当$T^2 = -1$时ψ和$T\psi$正交. 为此,在(5.99a)中用$T\psi$代ψ,得到

$$(T^2\psi,\ T\psi) = (\psi,\ T\psi),$$

或

$$-(\psi,\ T\psi) = (\psi,\ T\psi).$$

因为$T^2 = -1$. 这表明$(\psi, T\psi)=0$，因此ψ与$T\psi$正交.

必须强调，加上一个外磁场即可消除克拉默斯简并. 外磁场将在哈密顿量中引入诸如$\mathbf{V}\times\mathbf{H}$、$\mathbf{L}\cdot\mathbf{H}$或$\mathbf{s}\cdot\mathbf{H}$之类的项,它们在时间反转下不是不变的. 因此,外磁场要破坏时间反转对称性.

可能有人会问：内磁场的作用如何？包含运动带电粒子的系统总是具有内磁场的. 它是否会破坏系统的时间反转对称性呢？回答是：不会. 原因是：当对这样的系统作时间反

转时，所有带电粒子的速度都反转了，电流就反转了，因而内磁场的方向也就反转了.这就使 $\mathbf{V}\times\mathbf{H}$、$\mathbf{L}\cdot\mathbf{H}$ 或 $\mathbf{s}\cdot\mathbf{H}$（现在 $\mathbf{H}$ 是内磁场）之类的项在时间反转下保持不变. 所以在考虑时间反转对称性时，内磁场不会给我们添麻烦[21]. 因此，自旋-轨道和自旋-自旋之类相互作用项不破坏哈密顿量的时间反转对称性.

5.9.5 空间反演对称性. 空间反演算符的作用是将所考虑系统的所有粒子的位置坐标反演而不影响粒子的角动量变量.我们在 5.5.2 节中早已引入了此算符，在那里用 J 表示. 在该节中已看到，如系统的哈密顿量具有反演对称性，则本征函数可选成纯偶的或纯奇的；换言之，本征函数具有确定的宇称.

令 $\phi(\mathbf{r})$ 为一任意函数，而 $\phi'(\mathbf{r})$ 为进行空间反演后得到的函数. 于是:

$$\phi'(J\mathbf{r}) = w\phi(\mathbf{r}). \tag{5.114}$$

此处 w 为马上要讨论的一个数. 数 w 出现在 (5.114) 中而不出现在 (5.22) 或 (5.30) 中，这是空间反演变换的非连续性质的一个结果. 我们还有

$$U_J\phi(\mathbf{r}) = \phi'(\mathbf{r}) = w\phi(-\mathbf{r}), \tag{5.115}$$

此处在最后一步应用了 (5.114) 而 U_J 是在 § 5.5.2 中定义的算符. 对 (5.115) 再作用一次 U_J 得出:

$$U_J^2\phi(\mathbf{r}) = wU_J\phi(-\mathbf{r}) = w^2\phi(\mathbf{r}). \tag{5.116}$$

两次反演恢复了原来的坐标系，因此 U_J^2 的作用不可能改变函数 $\phi(\mathbf{r})$ 的模；至多是乘上一个模为 1 的相因子. 因此 w^2 和 w 必是模为 1 的复数. 现在我们将要证明，$w^2 = +1$ 或 -1 取决于系统的自旋是整数或半奇数.

---

21) 一个磁场被当作内的或外的，当然只是取决于我们怎样定义物理系统.

设 G 为系统的对称性群（空间反演对称性除外），$\phi(\mathbf{r})$ 为生成 G 的某一表示的基函数中的一个．如系统的净自旋为整数，G 的表示是单值的，而且恒等元 E 只能用单位矩阵表示．因此 $U_f^2\phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r})$，而且根据 (5.116) 得出 $w^2 = 1$ 或 $w = \pm 1$．但是若系统的净自旋为半奇数，群 G 也允许有双值表示．在此情况下，恒等元对应于两个矩阵：单位矩阵和负的单位矩阵．因此我们有 $U_f^2\phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}) = \pm\phi(\mathbf{r})$，故 $w^2 = \pm 1$，$w = 1, -1, i$ 或 $-i$．

我们预期每一类粒子应具有一确定的 w 值．但我们要注意，所有具有物理意义的结果，诸如选择定则之类，不受 w 值的选取的影响，因为所有的物理可观测量都含有 $\phi_i^*\phi_j$ 之类的乘积（此处 ϕ_i 和 ϕ_j 是粒子的不同状态），故有因子 $w^*w = 1$．

如果一函数在空间反演下保持不变 ($w = +1$)，则说它具有偶宇称，用这种函数表示的粒子称为标量粒子．反之，如一函数在空间反演下改变符号 ($w = -1$)，则说它具有奇宇称，用它表示的粒子称为赝标量粒子．流行的惯例是：核子具有偶宇称而 π 介子具有奇宇称．

习　　题

(5.1)　空间平移群和时间平移群的生成元是什么?

(5.2)　如对称性群是 C_{4v}，求磁偶极跃迁的选择定则．

(5.3)　如对称性群是 C_{3v}，求电偶极和磁偶极跃迁的选择定则．

(5.4)　(a) 证明对易关系 (5.85)

(b) 证明 $a_i^\dagger a_j$ 与哈密顿量 (5.84) 对易．

(5.5)　证明：(5.90)中的各算符满足 $SU(3)$ 的对易规则(4.106)，并具有 (4.107) 所给出的同样常数．

(5.6)　证明：二维各向同性谐振子的动力学对称性群为 $SU(2)$．

(5.7)　令 $G = (R, S, T, \cdots)$ 为使物理系统保持不变的变换群．

令 P_R, P_S, … 等为作用在波函数上的相应算符，它们使系统的哈密顿量保持不变. 证明：算符 P_R, P_S 等也构成一个与群 G 同构的群. [提示：利用 (5.21) 证明，如 P_R 对应于 R 而 P_S 对应于 S，则 P_RP_S 对应于 RS.]

参 考 文 献

Bhagavantam and Venkatarayndu (1969); Englefield (1972); Eyring, Waltev and Kimball (1944); Falicov (1967); Fonda and Ghirardi (1970); Gottfried (1966); Hamermesh (1964); Heine (1960); Kahan (1965); Lipkin (1965); Lynbarskii (1960); Meijer and Bauer (1962); Messiah (1965), Chapter 15; Schiff (1968) Chapter 7; Tinkham (1964); Wigner (1959).

第六章　量子力学中的群论 II

原子的对称性在研究其结构时有非常重要的作用．因为在原子中我们必须处理一些全同粒子，即电子，所以一种显然的对称性是置换对称性．核的情况也一样，这时处理的是一个包含若干个全同核子的系统．众所周知，这导至海森堡和狄拉克的假设：全同费米子系统的波函数在交换两个全同粒子时必须是反对称的，这就使我们能将波函数表示为斯莱特(Slater）行列式的形式．除了置换对称性外，原子还具有旋转不变性．在单粒子模型中，原子在 $SO(3)$ 群的所有作用下是不变的．虽然有许多原子方面的问题不用群论也能解决，但是当系统包含大量原子时，诸如分子和晶体之类，群论几乎成为不可避免的了．即使在原子物理学中，群论方法也比较简洁，比较普遍适用，而且借助于群论的解释，许多结果可以理解得更好．

在本章中，我们将主要研究三个问题——原子系统的对称性，两个角动量的加法问题以及不可约张量算符．

6.1　原子对称性

在本节中，我们将考虑一些重要的原子对称性群，如前所述，它们是三维转动-反演群及对称群．我们将用单粒子模型进行讨论，即假定原子中的每个电子都是在核与其余电子的平均势场中运动的．这样，势是球对称的，因而原子中单个电子的哈密顿算符在转动-反演群下是不变的．

6.1.1　转动反演群　在第四章中我们已经讨论过三维

转动群 $SO(3)$ 和转动反演群 $O(3)$. 在本节中，我们将考虑 $SO(3)$ 的不可约表示. 我们已知:

$$O(3) = SO(3) \otimes (E, J), \tag{6.1}$$

此处 J 是反演算符. 我们用 $\Gamma^{(+)}$ 和 $\Gamma^{(-)}$ 来表示群 (E, J) 的两个不可约表示，此处有

$$\Gamma^{(+)}(X) = +1, \qquad X = E \text{ 或 } J;$$

$$\Gamma^{(-)}(E) = +1, \quad \Gamma^{(-)}(J) = -1. \tag{6.2}$$

显然，$\Gamma^{(+)}$ 是群 (E, J) 的恒等表示. 因此，$O(3)$ 的不可约表示是 $SO(3)$ 的不可约表示与 (E, J) 的不可约表示的直积. 若用 $D^{(l,\sigma)}$ 表征 $O(3)$ 的不可约表示，则得:

$$D^{(l,\sigma)} = D^{(l)} \otimes \Gamma^{(\sigma)}. \tag{6.3}$$

此处 σ 代表+或−. 因为 $\Gamma^{(\sigma)}$ 是一维表示，故 $D^{(l,\sigma)}$ 的维数与 $D^{(l)}$ 相同，即 $2l+1$. 因此群 $O(3)$ 具有两个不同的不可约表示，都是奇数阶的.

为了得到不可约表示 $D^{(l,\sigma)}$ 的实际矩阵，我们注意，$O(3)$ 的元素能分成两类: $\{X\}$ 和 $\{JX\}$，X 遍历群 $SO(3)$. 因此 $D^{(l,\sigma)}$ 的矩阵由下式给出:

$$D^{(l,\sigma)}(EX) = D^{(l)}(X) \otimes \Gamma^{(\sigma)}(E) = D^{(l)}(X), \tag{6.4a}$$

$$D^{(l,\sigma)}(JX) = D^{(l)}(X) \otimes \Gamma^{(\sigma)}(J), \tag{6.4b}$$

因此，对于所有的 $X \in SO(3)$ 有:

$$D^{(l,+)}(JX) = D^{(l)}(X), \quad D^{(l,-)}(X) = -D^{(l)}(X). \tag{6.4c}$$

$O(3)$ 的类与 $SO(3)$ 的类之间有很简单的关系. 实际上，$SO(3)$ 的每一类 $\{R_u(\alpha)\}$ 给出 $O(3)$ 的两个类 $\{ER_u(\alpha)\}$ 和 $\{JR_u(\alpha)\}$. 不可约表示 $D^{(l,\sigma)}$ 中一个类的特征标可用 (6.4) 求得，即:

$$\begin{aligned} \chi^{(l,\sigma)}(E\alpha) &= \chi^{(l)}(\alpha), \\ \chi^{(l,+)}(J\alpha) &= \chi^{(l)}(\alpha), \\ \chi^{(l,-)}(J\alpha) &= -\chi^{(l)}(\alpha). \end{aligned} \tag{6.5}$$

其中 $\chi^{(l)}(\alpha)$ 由 (4.50) 给出，为了简单起见，我们用 $(E\alpha)$ 和 $(J\alpha)$ 表征 $O(3)$ 的类；$(E\alpha)$ 类包括所有转角为 α 的旋转，而 $(J\alpha)$ 包括所有旋转 α 角再接着一个反演的元素.

因此原子中一个电子的本征函数可以属于任何不可约表示 $D^{(l,\sigma)}$. 如一本征函数属于 $D^{(l,+)}$，则它在反演下保持不变，称为具有偶宇称，相应的谱项称为正的或偶的. 如一本征函数属于 $D^{(l,-)}$，它在 J 的作用下改变符号，称为具有奇宇称，相应的谱项称为负的或奇的. 粒子系的波函数的宇称只依赖于粒子的空间坐标，而与它们的自旋无关. 自旋角动量(或任何角动量)在位置坐标反演时是不变的.

但是，人们发现，并非所有的不可约表示 $D^{(l,\sigma)}$ 都出现在单电子原子中. 这是因为单电子的波函数是 x, y, z 的 l 次齐次多项式，此处 l 为轨道量子数. 显然，当坐标反演 $x\to -x$, $y\to -y$, $z\to -z$ 时，这种多项式要乘上 $(-1)^l$. 因为能出现的不可约表示只有 $D^{(0,+)}$, $D^{(1,-)}$, $D^{(2,+)}$, $D^{(3-)}$ 等

表 6.1 单电子原子中的电子能级

名　称	l	宇　称	表　示	简并度[1]
$1s$	0	偶	$D^{(0,+)}$	1
$2s$	0	偶	$D^{(0,+)}$	1
$2p$	1	奇	$D^{(1,-)}$	3
$3s$	0	偶	$D^{(0,+)}$	1
$3p$	1	奇	$D^{(1,-)}$	3
$3d$	2	偶	$D^{(2,+)}$	5
$4s$	0	偶	$D^{(0+)}$	1
$4p$	1	奇	$D^{(1,-)}$	3
$4d$	2	偶	$D^{(2,+)}$	5
$4f$	3	奇	$D^{(3,-1)}$	7

1) 此处我们忽略了电子的自旋. 如考虑自旋，相应的对称性群是 $SU(2)$ 而不是 $O(3)$，而简并度必须再乘以 2.

等. 对应于谱项 s, p, d, f 等等，它们的宇称符号是交错的. 下面我们将看到,在多电子原子中,这是不成立的. 表 6.1 列出各个电子能级与不可约表示，单电子原子的本征函数即属于这些表示.

在多电子原子中，所有电子的总波函数的宇称为 $\prod_i (-1)^{l_i}$, 此处 l_i 为第 i 个电子的轨道量子数.总轨道量子数和总自旋量子数用 L 和 S 表示，它们分别由各个电子的 $\mathbf{l}_i$ 和 $\mathbf{s}_i$ 通过矢量加法得到,相加时要满足 $M_L = \sum m_{l_i}$ 和 $M_s = \sum m_{s_i}$. 此处 m_{l_i} 和 m_{s_i} 分别是 $\mathbf{l}_i$ 和 $\mathbf{s}_i$ 的量子化投影. 原子的谱项用 L 的值表征，$L = 0, 1, 2, 3, \cdots$ 分别对应于字母 $S, P, D, F, \cdots$.

与单电子原子的情况不同，多电子原子的 S, P, D 等波函数可具有任意宇称. 例如，单电子原子的 P 函数必具有奇宇称,但多电子原子的 P 函数可具有偶宇称或奇宇称,取决于 $\sum_i l_i$ 是偶或奇. 例如,考虑两个电子的情况. 如二个电子皆处于 P 壳层中，其波函数按照 $D^{(1,-)}$ 变换. 因此乘积波函数按照下述直积表示变换:

$$D^{(1,-)} \otimes D^{(1,-)} = D^{(0,+)} \oplus D^{(1,+)} \oplus D^{(2,+)}. \tag{6.6}$$

此式表明，原子可具有 $L = 0, 1$ 或 2，而且在这些状态的任一个,其宇称皆为偶。另一方面,如一个电子在 p 壳层中而另一个在 d 壳层,则乘积波函数将按下列表示变换:

$$D^{(1,-)} \otimes D^{(2,+)} = D^{(1,-)} \oplus D^{(2,-)} \oplus D^{(3,-)}. \tag{6.7}$$

即原子可具有 $L = 1, 2$ 或 3，在这些状态的任一个，其宇称为奇.根据上述考虑,我们得到一很重要的规则: 虽然单电子波函数的宇称取决于其轨道量子数 l，但多电子波函数的宇称与总轨道量子数 L 无关，而是依赖于各个电子的 l 值. 我们将发现,此规则在本章后面求选择定则时有很大的用处.

6.1.2　波函数的角对称性与球谐函数　在第四章中我们已看到，$2l+1$ 个球谐函数 $Y_l^m(\theta,\phi)(-l\leqslant m\leqslant l)$ 生成 $SO(3)$ 的不可约表示 $D^{(l)}$. 单电子原子的本征函数的形式为 $R_m(r)Y_l^m(\theta,\phi)$，此处 $R_m(r)$ 是球对称的. 因此本征函数的角关系完全包含在球谐函数 Y_l^m 中. 为了完整起见，我们在本小节中列出最前面几个球谐函数和相应的原子本征函数. 表6.2列出 $l=0,1,2$ 和 3 时本征函数的对称性及其角参数部分，这部分是利用下列变换求得的：

$$x=r\sin\theta\cos\phi,\quad y=r\sin\theta\sin\phi,\quad z=r\cos\theta. \tag{6.8}$$

此式在半径为 r 的球面上成立.

表 6.2　$l=0,1,2$ 和 3 时原子本征函数的角对称性

l	本征函数的对称性	本征函数的角参数部分
0	s: 1	constant
1	p: x	$\sin\theta\cos\phi$
	y	$\sin\theta\sin\phi$
	z	$\cos\theta$
2	d: xy	$\sin^2\theta\sin 2\phi$
	yz	$\sin\theta\cos\theta\sin\phi$
	zx	$\sin\theta\cos\theta\cos\phi$
	x^2-y^2	$\sin^2\theta\cos 2\phi$
	$2z^2-x^2-y^2$	$3\cos^2\theta-1$
3	f: $2z^3-3z(x^2+y^2)$	$5\cos^3\theta-3\cos\theta$
	$x(4z^2-x^2-y^2)$	$\sin\theta(5\cos^2\theta-1)\cos\phi$
	$y(4z^2-x^2-y^2)$	$\sin\theta(5\cos^2\theta-1)\sin\phi$
	$z(x^2-y^2)$	$\sin^2\theta\cos\theta\cos 2\phi$
	xyz	$\sin^2\theta\cos\theta\sin 2\phi$
	x^3-3xy^2	$\sin^3\theta\cos 3\phi$
	$3x^2y-y^3$	$\sin^3\theta\sin 3\phi$

表 6.3 列出与 l 级和 m 阶球谐函数成正比的函数的线

性组合[2]。Y_l^m 构成单位球上平方可积函数的一个完备的正交归一集。

表 6.3 生成 $SO(3)$ 的表示 $D^{(l)}$ 的标准对称化组合

$D^{(l)}$	线 性 组 合	与之成正比的球谐函数
$D^{(0)}$	1	$Y_0^0 = 1/\sqrt{4\pi}$
$D^{(1)}$	$x \pm iy$	$Y_1^{\pm 1} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}} \sin\theta \exp(\pm i\phi)$
	z	$Y_1^0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$
$D^{(2)}$	$2z^2 - x^2 - y^2$	$Y_2^0 = \sqrt{\frac{5}{16\pi}} (3\cos^2\theta - 1)$
	$zx \pm iyz$	$Y_2^{\pm 1} = \mp\sqrt{\frac{15}{8\pi}} \sin\theta\cos\theta \exp(\pm i\phi)$
	$(x^2 - y^2) \pm i(2xy)$	$Y_2^{\pm 2} = \sqrt{\frac{15}{32\pi}} \sin^2\theta \exp(\pm 2i\phi)$
$D^{(3)}$	$2z^3 - 3z(x^2 + y^2)$	$Y_3^0 = \sqrt{\frac{7}{16\pi}} (5\cos^3\theta - 3\cos\theta)$
	$(x \pm iy)(4z^2 - x^2 - y^2)$	$Y_3^{\pm 1} = \mp\sqrt{\frac{21}{64\pi}} \sin\theta(5\cos^2\theta - 1) \times \exp(\pm i\phi)$
	$z(x^2 - y^2) \pm 2ixyz$	$Y_3^{\pm 2} = \sqrt{\frac{105}{32\pi}} \sin^2\theta \cos\theta \exp(\pm 2i\phi)$
	$(x^3 - 3xy^2) \pm i(3x^2y - y^3)$	$Y_3^{\pm 3} = \mp\sqrt{\frac{35}{64\pi}} \sin^3\theta \exp(\pm 3i\phi)$

6.1.3 **对称群** 在 § 1.7 中我们已引入对称群. 这里我们将考虑这些群的另一些性质.

首先，我们要讨论对称群 S_n 的类结构. 有一特别简单的方法来求得 S_n 的类的数目. 此规则是: S_n 的类的数目等于将整数 n 分解成正整数之和的不同分法的数目. 每一种分法

2) 关于这些函数的形状，见 White (1934). p. 63.

唯一地对应于 S_n 的一个类.

例如，对于 $n=3$，我们能将 3 写成：3，2 + 1 和 1 + 1 + 1，因此 S_3 的类数为 3. 对应于(3)的一类包含对三个对象进行循环置换的那些元素，即(1.36)中定义的元素 A 和 B. 分法 2 + 1 给出的一类包含这样一些元素：其中两个对象进行循环置换(对换)而第三个对象不变，S_3 的这种元素是 C，D 和 F. 最后，分法 1 + 1 + 1 给出每个对象都不变的元素，即是恒等元素. 因此 S_3 的类是 (E)，(A, B) 以及 (C, D, F).

对于 $n=4$，有五种分法：4，3 + 1，2 + 2，2 + 1 + 1，1 + 1 + 1 + 1. 最后一种分法给出恒等元. 对应于分法 2 + 1 + 1 的一类包括这样的元素：含有一个对换而另两个对象保持不变；共有 6 个这种元素. 分法 2 + 2 意味着两个对换；这一类有 3 个元素. 对应于 3 + 1 的一类，元素含有三个对象的循环置换而第四个不变；其数目为 8. 最后，对应于分法 4 的一类由剩下的 6 个元素组成.

这样我们看到群 S_3 和 S_4 分别具有三个类和五个类. 这也就是它们的不同不可约表示的数目. 于是这些表示的维数便可利用条件 (3.79) 求出. 这样求出 S_3 的不可约表示的维数是 1，1 和 2. 对于 S_4，我们求得维数是 1，1，2，3 和 3.

对于 n 的任何值，S_n 的类一般都可用同样的方法求得. 结果是对于每个 n 值，S_n 有且仅有两个不同的一维不可约表示. 其中之一显然是恒等表示，在此表示中 S_n 的每个元素都对应于 1. 在另一个一维表示中，S_n 的偶置换对应 +1 而奇置换对应 −1. 我们将用 Γ_* 来表征这个不可约表示.

这对我们是一个很重要的结果，因为我们马上能看出，它关系到 n 个全同粒子系统的对称波函数和反对称波函数的构造. 例如，假定 $\psi(1, 2, \cdots, n)$ 表征系统的一个特定状态，并构造下列波函数

$$\psi_{偶} = \sum_{A \in S_n} A\psi(1, 2, \cdots, n). \tag{6.9}$$

于是很清楚，S_n 的任何元素作用在 $\psi_{偶}$ 上，仍使它不变，即：

$$A\psi_{偶} = \psi_{偶} \quad \forall A \in S_n. \tag{6.10}$$

因此波函数 $\psi_{偶}$ 生成 S_n 的一个恒等表示. 另一方面，如果我们构造如下波函数

$$\psi_{奇} = \sum_{A \in S_n} (-1)^a A\psi(1, 2, \cdots, n). \tag{6.11}$$

式中 a 为元素 A 中的对换数，于是我们求得

$$A\psi_{奇} = (-1)^a \psi_{奇}. \tag{6.12}$$

因此波函数 $\psi_{奇}$ 在任何两个元素的对换下改变符号.

如果我们有一个由 n 个全同玻色子构成的系统，其波函数应取 $\psi_{偶}$ 形式，它生成 S_n 的一个恒等表示. 另一方面，n 个全同费米子的系统应用 $\psi_{奇}$ 形式的波函数表征，它生成 S_n 的表示 $\Gamma_{奇}$. 如果我们假定粒子之间没有相互作用，则态函数 $\psi(1, 2, \cdots, n)$ 能按照下式表为单粒子本征函数的乘积：

$$\psi(p_1, p_2, \cdots, p_n) = u_1(p_1)u_2(p_2)\cdots u_n(p_n), \tag{6.13}$$

其中 $u_i(p_j)$ 是第 j 个粒子处在第 i 个单粒子轨道的波函数. 此处 p_j 代表第 j 个粒子的所有坐标（位置和自旋投影）. 因此，按照 $\Gamma_{奇}$ 变换的系统的反对称波函数为斯莱特行列式：

$$\psi_{奇} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_1(1) & u_1(2) \cdots u_1(n) \\ u_2(1) & u_2(2) \cdots u_2(n) \\ \vdots & \vdots \quad \vdots \\ u_n(1) & u_n(2) \cdots u_n(n) \end{vmatrix}. \tag{6.14}$$

例如，如果我们有三个全同粒子，它们的坐标和自旋以及三个自旋-轨道状态均用 1，2，3 标记，于是系统的一个特定状态的波函数可写成：

$$\psi(p_1, p_2, p_3) = u_1(p_1)u_2(p_2)u_3(p_3), \tag{6.15}$$

式中每个 p_i 可取值 1，2 或 3，但不能有两个 p_i 具有相同的值．于是，反对称化的基函数为：

$$\psi_{*} = \frac{1}{\sqrt{6}}\begin{vmatrix} u_1(1) & u_1(2) & u_1(3) \\ u_2(1) & u_2(2) & u_2(3) \\ u_3(1) & u_3(2) & u_3(3) \end{vmatrix}$$
$$= [\psi(123) - \psi(213) + \psi(231) - \psi(321) + \psi(312) - \psi(132)]/\sqrt{6}. \tag{6.16}$$

6.2 原子跃迁的选择定则

我们已看到，多电子原子的状态可以属于 $O(3)$ 的所有不可约表示，但单电子原子的状态只能属于 $O(3)$ 的某些不可约表示．因此，这两种系统的选择定则自然是不同的．我们将分别考虑这两种情况．

6.2.1 多电子原子　我们首先要求得出多电子原子对电偶极跃迁的选择定则．电偶极矩算符 $\boldsymbol{\mu} = e(x、y、z)$ 是一极矢量(在反演下变号)，显然生成 $O(3)$ 的不可约表示 $D^{(L,\sigma)}$．因此，如果直积表示 $D^{(1,-)} \otimes D^{(L,\sigma)}$ 包含 $D^{(L',\sigma)}$，则多电子原子在电偶极辐射下从 $D^{(L,\sigma)}$ 态跃迁到 $D^{(L',\sigma)}$ 态是允许的．现在我们有：

$$D^{(1,-)} \otimes D^{(L,\sigma)} = \begin{cases} D^{(L-1,\sigma)} \oplus D^{(L,\sigma)} \oplus D^{(L+1,-\sigma)} & \text{如 } L \neq 0, \\ D^{(L,\sigma)} & \text{如 } L = 0. \end{cases} \tag{6.17}$$

上式的第二部分表明，$L = 0$ 的两个态之间的跃迁是禁戒的．如果下式成立

$$L' = \begin{cases} L, L \pm 1 & \text{如 } L \neq 0, \\ 1 & \text{如 } L = 0; \end{cases} \quad \text{且 } \sigma' = -\sigma. \tag{6.18a}$$

则表示 $D^{(L',\sigma')}$ 出现在直积中．如果我们令 $L' - L = \Delta L$，

就给出电偶极跃迁的选择定则：

$$\Delta L = 0,\ \pm 1(0\not\leftarrow/\rightarrow 0);\ \text{宇称改变.} \qquad (6.18b)$$

因为电偶极矩算符不作用在原子的自旋变量上，我们还有选择定则 $\Delta S = 0$.

6.2.2 单电子原子　众所周知，氢和碱金属之类单电子原子的光谱是特别简单的．为了求得电偶极跃迁，我们再一次考查直积 $D^{(l,\sigma)}\otimes D^{(1,-)}$．这就得出一个类似 (6.17) 的式子，其中用 l 代替了 L．但是，现在我们必须考虑到单电子原子的波函数的宇称是取决于其 l 值的．因此，如果有属于表示 $D^{(l,\sigma)}$ 的状态，就不可能有属于 $D^{(l,-\sigma)}$ 的任何状态，但是有属于 $D^{(l\pm1,-\sigma)}$ 的状态．所以，这就禁止了 $l' = l$ 的跃迁，并给出选择定则：

$$\Delta l = \pm 1. \qquad (6.19)$$

另一方面，磁偶极矩算符生成表示 $D^{(1,+)}$，而对于 $l \neq 0$，我们有：

$$D^{(1,+)}\otimes D^{(l,\sigma)} = D^{(l-1,\sigma)}\oplus D^{(l,\sigma)}\oplus D^{(l+1,\sigma)}. \qquad (6.20)$$

因此，其中允许跃迁只是 $D^{(l,\sigma)}\longleftrightarrow D^{(l,\sigma)}$，我们得到选择定则：

$$\Delta l = 0,\ \text{宇称不变.} \qquad (6.21)$$

此外，由于磁偶极矩算符也不作用于自旋变量，故我们有：

$$\Delta S = 0. \qquad (6.22)$$

6.3 塞曼效应

在本节中，我们将研究塞曼效应，它是由于磁场中原子能级的分裂而引起的．

考虑一个处于 j 态的原子，它具有 $2j+1$ 度简并的能级 E_{nj}．如将原子置于恒定的均匀磁场 $\mathbf{H}$ 中(假定是沿 z 轴的)，则能级 E_{nj} 的简并全部消除，并分裂为 $2j+1$ 个非简并能级．

此结果是容易用群论得到的.

令 ψ_j^m 为能级 E_{nj} 的 $2j+1$ 个简并本征函数 ($-j \leqslant m \leqslant j$). 如 j 为整数，原子的对称性群是 $SO(3)$; 如 j 为半奇数，则为 $SU(2)$. 如群是 $SO(3)$，则 ψ_j^m 包含球谐函数 $Y_j^m(\theta, \phi)$; 而如群是 $SU(2)$，则 ψ_j^m 的变换性质与 § 4.5.1 中定义的函数 f_j^m 相同. 在任何一种情况下，绕 z 轴旋转 α 角的效果都是:

$$R_z(\alpha)\psi_j^m = \exp(im\alpha)\psi_j^m. \tag{6.23}$$

令 λV 为加上磁场所产生的微扰，其中 λ 为一参数[3]. 微扰 λV，从而微扰系统(即,原子＋磁场),只在绕 z 轴的旋转下是不变的. 因此物理系统的对称性群是 $SO(2)$，它是 $SO(3)$ 或 $SU(2)$ 的一个子群. 因为 $SO(2)$ 是阿贝尔群,它只有一维不可约表示. 这就足以说明函数 ψ_j^m 不可能对于从 $-j$ 到 j 之间的所有 m 值都仍然是简并的了. 现在函数 ψ_j^m 属于 $SO(2)$ 的第 m 个不可约表示,从而 $(2j+1)$ 度简并就完全被磁场所消除.

一般来说，微扰 V 对未微扰系统的一个本征函数 ψ_j^m 的作用是使所有的简并本征函数发生混合. 因此,我们写成

$$V\psi_j^m = \sum_{m'=-j}^{j} \psi_j^{m'} v_{m'm}, \tag{6.24}$$

式中 $v_{m'm} = (\psi_j^{m'}, V\psi_j^m)$ 是 V 在两个简并的未微扰本征函数之间的矩阵元. V 在两个非简并本征函数 $\psi_{j'}^{m}$ 和 ψ_j^m 之间的矩阵元恒等于 0，这是因为 V 作用在 ψ_j^m 上并不使任何具有不同 j 值的函数发生混合. 由于 V 在 $SO(2)$ 下是不变的,所以 $V\psi_j^m$ 在 $SO(2)$ 下的变换性质与 ψ_j^m 相同,即:

$$R_z(\alpha)(V\psi_j^m) = \exp(im\alpha)(V\psi_j^m). \tag{6.25}$$

---

3) 这里引用参数 λ 是为了便于将各级微扰分开. 这在微扰理论中是一种很平常而熟知的技巧.

因此，函数 $V\psi_j^m$ 也属于 $SO(2)$ 的第 m 个不可约表示，而且根据矩阵元定理，我们看到：$(\psi_j^{m'}, V\psi_j^m)$ 与 $\delta_{m'm}$ 成正比，或：

$$v_{m'm} \equiv v_m\delta_{m'm}. \tag{6.26}$$

此式将 v_m 定义为 V 在无微扰态 ψ_j^m 中的期待值. 因此，以 $\{\psi_j^m\}$ 为基矢时，表示 V 的矩阵是对角的，v_m 为其本征值. 于是新的能级显然由下式给出：

$$E_{njm} = E_{nj} + \lambda v_m, \quad -j \leqslant m \leqslant j. \tag{6.27}$$

借助于群论我们只能得到这样的结论了. 实际计算 v_m 则需要知道微扰的明显形式和严格的原子本征函数.

一条谱线在磁场中会分裂成若干条，其数目有助于确定未微扰态的 j 值. 索末菲起初就是借助于这种方法提出 j 必须取整数或半奇数值的.

6.4 角动量的加法

在许多量子力学问题中，常常需要耦合两个或更多个角动量，并求得合成系统的角动量. 我们可能涉及具有两个角动量(轨道的和内禀的)的单个粒子，或者涉及两个粒子的系统(比如同一原子中的两个电子). 在本节中，我们的目的是求得总角动量的可能值及其量子化投影，并求得合成系统的本征态作为原来的两个角动量各自的本征态的(对称化的)线性组合.

在讨论角动量加法问题之前，我们在下面的第一小节中先讨论一下角动量的量子力学性质. 包括该小节不过是为了完整性，实际上其结果在本书的前面部分已经用过了.

6.4.1 *量子力学中的角动量* 在经典力学中，角动量是一个容易理解的对象. 它定义为 $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$，此处 $\mathbf{r}$ 是位置矢量，$\mathbf{p}$ 是线动量，$\mathbf{p}$ 与 $\mathbf{r}$ 的关系是 $\mathbf{p} = m\mathbf{dr}/dt$，$m$ 是系统的质量. 角动量描述系统的旋转性质. 例如，若一系统

具有绕一轴的旋转对称性，则沿此轴的角动量分量是一个运动积分．若系统在所有旋转下不变，则角动量 **L** 守恒．

虽然这些结果在量子力学中也很好地成立，但是将角动量的前述定义搬到量子力学中来却是不可以的．这是因为按照量子力学的基本公理，**r** 与 **p** 本身并不是经典量，而分别是位置矢量算符与线动量算符，它们的相互联系是 $\mathbf{P} = -i\hbar\nabla_{\mathbf{r}}$ 或 $\mathbf{r} = -i\hbar\nabla_{\mathbf{p}}$．当然，我们仍可定义 $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$，并称之为角动量算符，如系统具有完全的旋转对称性，则算符 **L** 与哈密顿算符可对易，因而是一运动恒量．但是，它不是量子力学各向同性系统的唯一不变量．量子力学系统还有其它自由度（内禀的自旋角动量，同位旋角动量等等），如哈密顿量在希尔伯特空间中的旋转下不变，则这些自由度所对应的可观测量都是不变量．这些额外的自由度在经典力学中没有与之类似的概念．

因为整个量子力学是以对应于可观测量的算符为基础的，我们必须以抽象的和数学的方式来定义量子力学中的角动量．为此，我们首先定义角动量算符．

具有笛卡儿分量 A_x，A_y 和 A_z 的一个算符**A**若满足下列条件，则称为一角动量算符：

（i）算符 $A_i(i = x, y, z)$ 对应于物理可观测量；

（ii）它们在旋转下的变换类似于矢量的分量（即变换矩阵与(4.43)相同）；

(iii) 满足下述对易关系

$$[A_x, A_y] = i\hbar A_z,\ [A_y, A_z] = i\hbar A_x,$$
$$[A_z, A_x] = i\hbar A_y. \tag{6.28}$$

与算符 **A** 相联系的物理可观测量称为角动量．

算符 $\mathbf{L} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$ 是角动量算符的一个特例，因为它满足上述三假设．与它相关联的可观测量称为轨道角动量．内禀

自旋角动量 **S** 和同位旋角动量 $\boldsymbol{\tau}$ 是角动量算符的其它例子. 与它们有关的物理可观测量分别称为自旋角动量[4](或简称自旋)和电荷.

以后,我们将常常把角动量算符简称为角动量,并用 **J** 来表示它.

由 (6.28) 可证明,角动量的平方 $\mathbf{J}^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2$ 与 **J** 的各个分量皆对易. 但 (6.28) 表明, **J** 的任何两个分量都不对易. 因此在任何表示中,能同时对角化的 **J** 的分量不超过 1 个. 按照惯例,我们取 $\mathbf{J}^2$ 和 J_z 的共同本征函数作为表示的基态. 已求出 $\mathbf{J}^2$ 可具有本征值 $j(j+1)\hbar^2$, 其中 $j = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \cdots$; 而 J_z 可具有本征值 $m\hbar$, 其中 $m = -j, -j+1, \cdots, j$. $\mathbf{J}^2$ 和 J_z 的共同本征态可用 $|jm\rangle$ 表征, 从而有:

$$J^2|jm\rangle = j(j+1)\hbar^2|jm\rangle, \quad J_z|jm\rangle = m\hbar|jm\rangle. \tag{6.29}$$

通常还有其它算符和 $\mathbf{J}^2$, J_z 都对易. 相应地, 除 j 和 m 外,系统还具有别的好量子数. 我们应该精确地用 $|Njm\rangle$ 来表征所有对易算符的共同本征函数, 此处 N 是所有其它好量子数的集合. 但是,这些量子数并不是与本征态 $|Njm\rangle$ 的旋转性质有关的,它们决定其它事情,例如本征态的径向依赖关系. 除非必要,我们常常略去这些量子数,而把本征态简写成 $|jm\rangle$, 虽然它对其它量子数的依赖关系还是隐含着的.

两个算符 $J_\pm = J_x \pm iJ_y$ 互为厄米共轭,它们的作用分别是使角动量的 z 分量增加和减少一个单位,即[5]

$$J_+|jm\rangle = [j(j+1) - m(m+1)]^{\frac{1}{2}}\hbar|j, m+1\rangle,$$

---

4) 把具有自旋角动量的粒子想象成真正在绕自身旋转, 这仅仅是一种虚构的图象;自旋不过是给许多粒子 (诸如电子,中子等) 和许多复合系统(诸如核,原子,分子等)所具有的一种额外的自由度所取的一个名字罢了.

5) Heine (1960), § 8; Schiff (1968), § 27.

$$J_-|jm\rangle = [j(j+1) - m(m-1)]^{\frac{1}{2}}\hbar|j, m-1\rangle. \quad (6.30)$$

上式中的系数是用基矢组 $\{|jm\rangle\}$ 表征 J_+ 和 J_- 时的矩阵元. 用此基矢组表征 $\mathbf{J}^2$ 及其分量 (J_x, J_y, J_z 或 $J_\pm$, J_z) 称为角动量的标准表示. 显然, 在此表示中只有 J_y 的矩阵是纯虚的, 而所有其它矩阵都是实的. 当然 $\mathbf{J}^2$ 和 J_z 的矩阵是对角的, 而 J_x, J_y, J_+ 和 J_- 的矩阵是分块对角的, 其分块的维数是 $2j+1$. 态 $\{|jm\rangle\}$ 在算符 $\mathbf{J}^2$ 和 $\mathbf{J}$ 的希尔伯特空间中的广义旋转下生成 $SU(2)$ 的表示 $D^{(j)}$, 因此我们有

$$U_R|jm\rangle = \sum_{m'} |jm'\rangle D_{m'm}^{(j)}(R), \quad (6.31)$$

此处为了简便起见, 我们用 U_R 代表一个旋转, 例如: $SO(3)$ 的 $R_n(\phi)$ 或 $R(\alpha, \beta, \gamma)$.

在特殊情况下, 并不是 j 的所有容许值都必定出现. 例如, 考虑的是轨道角动量 $\mathbf{L}^2$, 其容许的本征值是 $l(l+1)$, l 只取非负的整数值, 而排除了所有的半奇数值. 此外, 对于一个给定的 j 值, 对应于它可以存在不止一组 $(2j+1)$ 个线性独立的本征函数(对应于其余量子数 N 的不同值).

6.4.2 两个角动量的加法和本征态的对称化组合 设 $\mathbf{J}_1$ 和 $\mathbf{J}_2$ 为两个角动量. 如 $\mathbf{J}_1$ 的每个分量皆与 $\mathbf{J}_2$ 的每个分量对易, 则能证明 $\mathbf{J} = \mathbf{J}_1 + \mathbf{J}_2$ 也是一角动量. 例如, 考虑对易子

$$\begin{aligned}[J_x, J_y] &= [J_{1x} + J_{2x}, J_{1y} + J_{2y}] \\ &= [J_{1x}, J_{1y}] + [J_{2x}, J_{2y}] \\ &= i\hbar(J_{1z} + J_{2z}) = i\hbar J_z, \end{aligned} \quad (6.32)$$

此式与(6.28)第一式相同. 与此类似, 将 x, y 和 z 进行循环置换便可求得 $[J_y, J_z] = i\hbar J_x$ 和 $[J_z, J_x] = i\hbar J_y$, 因此 $\mathbf{J}$ 是角动量. $\mathbf{J}$ 与 $\mathbf{J}_1$ 或 $\mathbf{J}_2$ 的对易子可求得如下:

$$[J_x, J_{ix}] = [J_{1x} + J_{2x}, J_{ix}] = 0,$$

$$[J_x, J_{iy}] = [J_{1x} + J_{2x}, J_{iy}] = i\hbar J_{iz},$$
$$[J_x, J_{iz}] = [J_{1x} + J_{2x}, J_{iz}] = -i\hbar J_{iy}. \qquad (6.33)$$

其中 $i=1$ 或 2，将 x, y 和 z 作循环置换可得到类似的式子.

令 $|j_1m_1\rangle$ 为 $\mathbf{J}_1^2$ 和 J_{1z} 的本征态，$|j_2m_2\rangle$ 为 $\mathbf{J}_2^2$ 和 J_{2z} 的本征态. 这四个相互对易的算符的共同本征态正是上述两个本征态的乘积，可用 $|j_1m_1\rangle|j_2m_2\rangle \equiv |j_1m_1, j_2m_2\rangle$ 表征. 对于给定的 j_1 和 j_2，这种本征态共有 $(2j_1+1)(2j_2+1)$ 个，并具有下列性质：

$$\mathbf{J}_i^2|j_1m_1, j_2m_2\rangle = j_i(j_i+1)\hbar^2|j_1m_1, j_2m_2\rangle,$$
$$J_{iz}|j_1m_1, j_2m_2\rangle = m_i\hbar|j_1m_1, j_2m_2\rangle. \qquad (6.34)$$

这 $(2j_1+1)(2j_2+1)$ 个本征函数按照 $SU(2)$ 的表示 $D^{(j_1)}\otimes D^{(j_2)}$ 变换. 此表示可约化为不可约表示之和如(4.93)所示，其中对于 $|j_1-j_2|$ 和 j_1+j_2 间的每个 j 值，不可约表示 $D^{(j)}$ 出现一次. 每个表示 $D^{(j)}$ 与它的 $(2j+1)$ 个态相联系，这些态正是 $|j_1m_1, j_2m_2\rangle$ 的线性组合. 这些态的数目是：

$$\sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2}(2j+1) = (2j_1+1)(2j_2+1). \qquad (6.35)$$

正应如此.

为了构造新的本征态，我们注意到总角动量的平方 $\mathbf{J}^2$ 与 $\mathbf{j}_1^2$, $\mathbf{j}_2^2$ 皆对易，J_z 也如此. 为了得到这些本征态，我们选取线性无关的相互对易算符组为 $(\mathbf{J}_1^2, \mathbf{J}_2^2, \mathbf{J}^2, J_z)$ 而不选用 $(\mathbf{J}_1^2, J_{1z}, \mathbf{J}_2^2, J_{2z})$. $\mathbf{J}^2$ 的本征值可用 $j(j+1)\hbar^2$ 表示，其中 $|j_1-j_2| \leqslant j \leqslant j_1+j_2$. 前一组算符的共同本征态可用 $|jm\rangle$ 表征，此处 $m\hbar$ 是 J_z 在 $|jm\rangle$ 态中的本征值. 我们将这个态表示为各个 $|j_1m_1, j_2m_2\rangle$ 态的线性组合的形式：

$$|jm\rangle = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1}\sum_{m_2=-j_2}^{j_2}|j_1m_1, j_2m_2\rangle C(j_1m_1, j_2m_2; jm). \qquad (6.36)$$

将此式与某个态，比如说 $|j_1m_1', j_2m_2'\rangle$，取标积并利用这些态

的正交归一性即可得到此展开式的系数[6]，即：

$$\langle j_1 m_1', j_2 m_2' | jm \rangle = C(j_1 m_1', j_2 m_2'; jm). \qquad (6.37)$$

于是 (6.36) 成为：

$$|jm\rangle = \sum_{m_1, m_2} |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle\langle j_1 m_1, j_2 m_2 | jm\rangle. \qquad (6.38)$$

这些就是我们所寻求的本征态，它们具有下列性质：

$$\mathbf{J}^2 |jm\rangle = j(j+1)\hbar^2 |jm\rangle, \quad J_z |jm\rangle = m\hbar |jm\rangle,$$
$$\mathbf{J}_i^2 |jm\rangle = j_i(j_i+1)\hbar^2 |jm\rangle, \quad i = 1, 2. \qquad (6.39)$$

系数 $\langle j_1 m_1, j_2 m_2 | jm \rangle$ 称为克莱布施-戈登系数或维格纳系数或矢量耦合系数. 将 $J_z = J_{1z} + J_{2z}$ 作用在态 (6.38) 上，我们得到

$$m\hbar |jm\rangle = \sum_{m_1, m_2} (m_1 + m_2)\hbar |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle \times \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | jm\rangle. \qquad (6.40)$$

将 (6.38) 再次应用于上式的左边，得到

$$\sum_{m_1, m_2} (m - m_1 - m_2)\hbar |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle \times \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | jm\rangle = 0. \qquad (6.41)$$

因为对于 m_1 和 m_2 的不同值，态 $|j_1 m_1, j_2 m_2\rangle$ 是线性无关的，所以当且仅当下式成立时，上式才成立：

$$(m - m_1 - m_2)\langle j_1 m_1, j_2 m_2 | jm\rangle = 0. \qquad (6.42)$$

此式表明：

$$\langle j_1 m_1, j_2 m_2\rangle = 0, \quad \text{除非 } m = m_1 + m_2. \qquad (6.43)$$

这说明，总角动量的 z 分量必等于各角动量的 z 分量之和[7]. 简言之，C-G 系数[8] $\langle j_1 m_1, j_2 m_2 | jm \rangle$ 不为零的条件为

$$|j_1 - j_2| \leqslant j \leqslant j_1 + j_2, \quad m = m_1 + m_2,$$

---

6) 可以证明，这些系数与其它量子数 N 无关，见 Messiah (1965) 节 XIII. 27.
7) 此规则是很普遍的，它对两个以上角动量的加法也成立.
8) 为简单起见，我们将“克莱布施-戈登系数”写为“C-G 系数”.

以及 $$|m| \leqslant j. \tag{6.44}$$

(6.38) 的 $C-G$ 系数正是在 $(2j_1+1)(2j_2+1)$ 维希尔伯特空间中从一组基到另一组基的变换元素. 如果假设初态的集合 $\{|j_1m_1, j_2m_2\rangle\}$ 和终态的集合 $\{|jm\rangle\}$ 都是正交归一组，则这些变换元素的矩阵是 $(2j_1+1)(2j_2+1)$ 维么正矩阵.

m 的最大值是 j_1+j_2，仅当 j 也取其最大值 j_1+j_2 时才能出现这种情况. 因此，如 $j=m=j_1+j_2$，则由规则 (6.44) 可看出，(6.38) 中不为零的 $C-G$ 系数只有 $m_1=j_1$ 和 $m_2=j$ 的那一个，由此得出:

$$|j_1+j_2, j_1+j_2\rangle = |j_1j_1, j_2j_2\rangle\langle j_1j_1|j_2j_2|j_1+j_2, j_1+j_2\rangle. \tag{6.45}$$

现在，因为态矢 $|j_1+j_2, j_1+j_2\rangle$ 和 $|j_1j_1, j_2j_2\rangle$ 是归一的，所以上式中的 $C-G$ 系数只能是一个模为 1 的复数. 根据约定，我们适当选取位相使得此系数为 $+1$:

$$\langle j_1j_1, j_2j_2|j_1+j_2, j_1+j_2\rangle = 1. \tag{6.46}$$

我们将看到，利用这一点以及下面要说的一个类似的约定，可得出所有的 $C-G$ 系数都是实的，所以此么正变换矩阵实际上简化为一个正交矩阵.

6.4.3 *克莱布施-戈登系数的计算* 我们将证明，$C-G$ 系数的 $(2j_1+1)(2j_2+1)$ 维矩阵可约化为一些较小的矩阵的直和，每个容许值 $m=m_1+m_2$ 对应一个小分块矩阵.

因为 (6.38) 中的变换矩阵是么正的，而且由于相因子的约定，所有的矩阵元都是实的，所以有:

$$\langle j_1m_1, j_2m_2|jm\rangle^* = \langle j_1m_1, j_2m_2|jm\rangle, \tag{6.47a}$$

$$\sum_{j=|j_1-j_2|}^{j_1+j_2}\sum_{m=-j}^{j}\langle j_1m_1, j_2m_2|jm\rangle\langle j_1m_1', j_2m_2'|jm\rangle = \delta_{m_1m_1'}\delta_{m_2m_2'}, \tag{6.47b}$$

$$\sum_{m_1=-j_1}^{j_1}\sum_{m_2=-j_2}^{j_2}\langle j_1m_1,\ j_2m_2|jm\rangle\langle j_1m_1,\ j_2m_2|j'm'\rangle$$

$$=\delta_{mm'}\delta_{jj'}. \tag{6.47c}$$

要注意，此矩阵的行和列是用不同方式标记的．每一行用双重符号 $(m_1,\ m_2)$ 标记，而每一列用双重符号 $(j,\ m)$ 标记．例如，对于给定的 j_1 和 j_2 值，第一行应该为 $(j_1,\ j_2)$ 行(因为 $m_1=j_1,\ m_2=j_2$)，而第一列应为 $(j_1+j_2,\ j_1+j_2)$ 列(因为 $j=m=j_1+j_2$)．因此，不易写下一个元素 $\langle j_1m_1,\ j_2m_2|jm\rangle$ 的转置元素．换言之，矩阵元 $\langle jm|j_1m_1,\ j_2m_2\rangle$ 不是 $\langle j_1m_1,\ j_2m_2|jm\rangle$ 的转置元素．根据惯例，我们将用这两种符号表示同一元素，即:

$$\langle jm|j_1m_1,\ j_2m_2\rangle\equiv\langle j_1m_1,\ j_2m_2|jm\rangle, \tag{6.48}$$

两者都代表 $(m_1,\ m_2)$ 行 $(j,\ m)$ 列的元素．

我们已表明，当 $j=m=j_1+j_2$ 时出现 m 的最大值，而且在此情况下只存在一个 C-G 系数．m 的下一个最大值是 j_1+j_2-1，它可以两种方式出现：$j=j_1+j_2$ 或 $j=j_1+j_2-1$．又由于 $m=m_1+m_2$，所以或者有 $m_1=j_1,\ m_2=j_2-1$，或者 $m_1=j_1-1,\ m_2=j_2$．这表明，两个终态 $|j_1+j_2,\ j_1+j_2-1\rangle$ 和 $|j_1+j_2-1,\ j_1+j_2-1\rangle$ 都只是两个初态 $|j_1j_2,\ j_2j_2-1\rangle$ 和 $|j_1j_1-1,\ j_2j_2\rangle$ 的线性组合；或者按照(6.38)我们可写成:

$$\begin{aligned}
&|j_1+j_2,\ j_1+j_2-1\rangle\\
&\quad=|j_1j_1,\ j_2j_2-1\rangle\langle j_1j_1,\ j_2j_2-1|j_1+j_2,\ j_1+j_2-1\rangle\\
&\qquad+|j_1j_1-1,\ j_2j_2\rangle\langle j_1j_1-1,\ j_2j_2|j_1+j_2,\ j_1+j_2-1\rangle,\\
&|j_1+j_2-1,\ j_1+j_2-1\rangle\\
&\quad=|j_1j_1,\ j_2j_2-1\rangle\langle j_1j_1,\ j_2j_2-1|j_1+j_2-1,\ j_1+j_2-1\rangle\\
&\qquad+|j_1j_1-1,\ j_2j_2\rangle\langle j_1j_1-1,\ j_2j_2|j_1+j_2-1,\ j_1+j_2-1\rangle.
\end{aligned} \tag{6.49}$$

因此，在 C-G 矩阵的第二和第三行和列中只有两个不为零的系数. 继续往下进行，我们能看到，如按m的降序标记列时，C-G 矩阵将是分块对角形式. 分块矩阵的维数从 1 开始增加，然后再减小，到m的最小值时减小为 1，这时 $-m = j = j_1 + j_2$, $m_1 = -j_1$, $m_2 = -j_2$.

为了明显求得 C-G 系数，我们首先要求得相互联系的递推关系，根据此关系，各系数可由其中之一算出. 为此，我们将上升算符 $J_+ = J_{1+} + J_{2+}$ 作用于 (6.38) 的两边，利用 (6.30) 并用 $\hbar$ 除各项求得:

$$\begin{aligned}
&[j(j+1) - m(m+1)]^{1/2} |j, m+1\rangle \\
&\quad = \sum_{m_1, m_2} \{[j_1(j_1+1) - m_1(m_1+1)]^{1/2} |j_1 m_1 + 1, j_2 m_2\rangle \\
&\qquad + [j_2(j_2+1) - m_2(m_2+1)]^{1/2} |j_1 m_1, j_2 m_2 + 1\rangle\} \\
&\qquad \times \langle j_1 m_1, j_2 m_2 | jm\rangle. \qquad (6.50)
\end{aligned}$$

在左边，我们再次用 (6.38) 代 $|j, m+1\rangle$. 在右边，我们在第一项中将求和变量改为 $m_1' = m_1 + 1$ 而保留 m_2 不变，在第二项中将求和变量改为 $m_2' = m_2 + 1$ 而保留 m_1 不变. 这时第一项成为:

$$\sum_{m_1'=-j_1+1}^{j_1+1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} [j_1(j_1+1) - (m_1'-1)m_1']^{1/2} |j_1 m_1', j_2 m_2\rangle \times \langle j_1 m_1' - 1, j_2 m_2 | jm\rangle.$$

现在我们能看出，当 $m' = j_1 + 1$ 或 $-j$ 时，上面方括号内的平方根为零. 因此，m_1' 的求和范围可改为 $-j_1$ 至 j_1. 最后去掉 m_1' 上的撇，第一项成为

$$\sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} [j_1(j_1+1) - m_1(m_1-1)]^{1/2} |j_1 m_1, j_2 m_2\rangle \times \langle j_1 m_1 - 1, j_2 m_2 | jm\rangle.$$

第二项可用类似的方式处理. 然后注意到态 $|j_1 m_1, j_2 m_2\rangle$ 是

互相正交的，我们使它们在两边的系数相等，于是得到：

$$[j(j+1)-m(m+1)]^{1/2}\langle j_1m_1,\ j_2m_2|j,\ m+1\rangle$$
$$=[j_1(j_1+1)-m_1(m_1-1)]^{1/2}\langle j_1m_1-1,\ j_2m_2|jm\rangle$$
$$+[j_2(j_2+1)-m_2(m_2-1)]^{1/2}\langle j_1m_1,\ j_2m_2-1|jm\rangle. \tag{6.51}$$

与此类似，用下降算符 $J_-=J_{1-}+J_{2-}$ 代替 J_+ 作用在(6.38)的两边，并遵循与上述相同的步骤，我们能得到下面给出的另一个关系式：

$$[j(j+1)-m(m-1)]^{1/2}\langle j_1m_1,\ j_2m_2|j,\ m-1\rangle$$
$$=[j_1(j_1+1)-m_1(m_1+1)]^{1/2}\langle j_1m_1+1,\ j_2m_2|jm\rangle$$
$$+[j_2(j_2+1)-m_2(m_2+1)]^{1/2}\langle j_1m_1,\ j_2m_2+1|jm\rangle. \tag{6.52}$$

从 $m=j_1+j_2$ 时的唯一系数，即第一个系数(6.46)出发，利用上述两个递推关系就足以求得所有的 C-G 系数.

例如，假定我们想求得 $m_1=j_1+j_2-1$ 的所有 C-G 系数. 在式(6.52)中令 $m_1=j_1$，$m_2=j_2-1$，$j=j_1+j_2$ 和 $m=j_1+j_2$，利用选择定则(6.44)和(6.46)我们得到：

$$\langle j_1\ j_1,\ j_2j_2-1|j_1+j_2,\ j_1+j_2-1\rangle$$
$$=\langle j_2/(j_1+j_2)]^{1/2}. \tag{6.53}$$

与此类似，如我们在(6.52)中令 $m_1=j_1-1$，$m_2=j_2$ 和 $j=m=j_1+j_2$，则求得：

$$\langle j_1j_1-1,j_2j_2|j_1+j_2,j_1+j_2-1\rangle=[j_1/(j_1+j_2)]^{1/2}. \tag{6.54}$$

这是 $j=j_1+j_2$ 和 $m=j_1+j_2-1$ 的两个 C-G 系数. 还有两个 C-G 系数是 $m=j_1+j_2-1$ 和 $j=j_1+j_2-1$ 的. 它们可利用正交关系(6.47)算出. 为了阐明计算步骤，我们在表(6.4)中列出所考虑的矩阵元，用 a 和 b 分别表示(6.53)和(6.54)的矩阵元. 要计算的矩阵元用 c 和 d 表示. $(j_1,\ j_2-1)$ 行的归一化条件给出 $a^2+c^2=1$，由此式并对 a 用

表 6.4 *C–G* 系数的计算

m_1	m_2	j	m					
		j_1+j_2	j_1+j_2	j_1+j_2-1	•	•	•	
j_1	j_2	j_1+j_2	j_1+j_2-1	j_1+j_2-1	•	•	•	
j_1	j_2-1	1	0	0	0	•	•	
j_1-1	j_2	0	a	c	0	•	•	
•	•	0	b	d	0	•	•	
•	•	0	0	0	•			
•	•	•	•	•		•		
•	•	•	•	•			•	

(6.53)，则得出：

$$c^2 = j_1/(j_1 + j_2). \tag{6.55}$$

与此类似，由 $(j_1 - 1, j_2)$ 行的归一化条件和对 b 用 (6.54)，则给出：

$$d^2 = j_2/(j_1 + j_2). \tag{6.56}$$

所考虑的两列的正交性则要求 $ac + bd = 0$ 或 $c = -d(b/a) = -d(j_1/j_2)^{1/2}$. 这表明 c 和 d 都是实数且符号相反. 这里又有一个符号的任意选择问题，这是按照下述惯例确定的：这些元素中的第一个，也就是能让 $j = m$，$m_1 = j_1$ 且一般形式为 $\langle j_1 j_1, j_2 j - j_1 | jj\rangle$ 的那一个元素，定义为正实数. 由此得出：

$$\begin{aligned} c &\equiv \langle j_1 j_1, j_2 j_2 - 1 | j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle \\ &= [j_1/(j_1 + j_2)]^{1/2}, \end{aligned} \tag{6.57a}$$

$$\begin{aligned} d &\equiv \langle j_1 j_1 - 1, j_2 j_2 | j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 1\rangle \\ &= -[j_2/(j_1 + j_2)]^{1/2}. \end{aligned} \tag{6.57b}$$

然后我们考虑 $m = j_1 + j_2 - 2$ 的情况. 这时对于 $j =$

$j_1 + j_2, j_1 + j_2 - 1, j_1 + j_2 - 2$ 和 $(m_1, m_2) = (j_1, j_2 - 2)$,

表 6.5 *C-G* 系数矩阵

(a) $j_1 = j_2 = \frac{1}{2}$

m_1	m_2	j	m
1/2	1/2	1	1
1/2	−1/2	1	0
−1/2	1/2	0	0
−1/2	−1/2	1	−1

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

(b) $j_1 = 1, j_2 = \frac{1}{2}$

m_1	m_2	j	m
1	1/2	3/2	3/2
1	−1/2	3/2	1/2
0	1/2	1/2	1/2
0	−1/2	1/2	−1/2
−1	1/2	3/2	−1/2
−1	−1/2	3/2	−3/2

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

(c) $j_1=j_2=1$

m_1	m_2	j=2	j=1	j=0
1	0	$\sqrt{1/2}$	$\sqrt{1/2}$	
0	1	$\sqrt{1/2}$	$-\sqrt{1/2}$	
1	−1	$\sqrt{1/6}$	$\sqrt{1/2}$	$\sqrt{1/3}$
0	0	$\sqrt{2/3}$	0	$-\sqrt{1/3}$
−1	1	$\sqrt{1/6}$	$-\sqrt{1/2}$	$\sqrt{1/3}$
0	−1		$\sqrt{1/2}$	$\sqrt{1/2}$
−1	0		$\sqrt{1/2}$	$-\sqrt{1/2}$
−1	−1			1

(j_1-1, j_2-1)，(j_1-2, j_2) 给出 3×3 的 C-G 系数子矩阵. 将(6.53)、(6.54)和(6.57)应用于(6.52)可求得头两列 ($j=j_1+j_2$ 和 j_1+j_2-1). 利用行的正交归一性可求得最后一列 ($j=j_1+j_2-2=m$). 归一化过程又导致一个任意的符号，它是由下述惯例确定的：最后一列的第一个元素要为正实数.

重复上述步骤即可确定所求矩阵的所有其余的方块. 表6.5给出某些特定的小的 j_1 和 j_2 值的 C-G 系数矩阵.

与 C-G 系数有关的维格纳 3-j 符号，在许多文献[9]中已经列出了详尽的数字表.

---

9) Rotenberg 等 (1959).

6.5 不可约张量算符

除了由电和磁偶极辐射所引起的物理系统的跃迁外，还存在由电或磁的四极，八极等等辐射引起的更高阶跃迁．虽然它们的强度是很小的，但当电偶极辐射被禁戒时，它们就变得重要了．第五章中的矩阵定理容易被用来求高阶跃迁的选择定则．下一节中将要讨论的维格纳-艾卡特（Wigner-Eckart）定理将进一步给出各跃迁几率的比值而不必显示地计算矩阵元．应用本节的主题——不可约张量算符的概念——便可很好地进行这些计算．

一个算符的旋转性质决定于它与总角动量算符 $\mathbf{J}$ 的对易关系．为了看出这一点，用 $R(\boldsymbol{\phi})$ 代表一个坐标旋转，此处矢量 $\boldsymbol{\phi}$ 的大小等于旋转角，方向平行于旋转轴．设 $U_R(\boldsymbol{\phi})$ 是作用在函数上的相应的算符．令 P 为变换前的任一算符，而 P' 是旋转后的同一算符．于是有：

$$P' = U_R(\boldsymbol{\phi})^\dagger P U_R(\boldsymbol{\phi}). \tag{6.58}$$

旋转算符 $U_R(\boldsymbol{\phi})$ 具有如下形式：

$$U_R(\boldsymbol{\phi}) = \exp(-i\boldsymbol{\phi}\cdot\mathbf{J}/\hbar). \tag{6.59}$$

对于无穷小角度的旋转，准确到 ϕ 的一次项，(6.58) 成为：

$$P' \simeq (1 + i\boldsymbol{\phi}\cdot\mathbf{J}/\hbar)P(1 - i\boldsymbol{\phi}\cdot\mathbf{J}/\hbar)$$

$$\simeq P + \frac{i}{\hbar}[\boldsymbol{\phi}\cdot\mathbf{J}, P]. \tag{6.60}$$

现在我们要来一般地定义标量算符，矢量算符和张量算符．

6.5.1 标量算符　如一个量在所有的旋转下不变，我们称之为标量．标量的明显例子是质量，长度，能量等等．与此类似，如一算符 S 在所有的旋转下不变，则称之为标量算符．例如，一各向同性系统（比如一个原子）的哈密顿算符就是一个标量算符．自旋-轨道相互作用算符 $\mathbf{L}\cdot\mathbf{S}$ 也是一标

量算符. 因此，标量算符生成转动群的表示 $D^{(0)}$. 于是由矩阵元定理可知，在属于 $SO(3)$ 的不同不可约表示或属于同一表示的不同列的态之间，标量算符的所有矩阵元皆为零. 此外还能证明，在按照 $SO(3)$ 的某个不可约表示的同一列变换的任何两个态之间，标量算符的矩阵元与列指标无关.

因此，如 S 是一标量算符，它在所有的旋转下不变，所以 $S'=S$. 在(6.60)中用 S 代替 P，我们看到，如 S 与系统的总角动量 $\mathbf{J}$ 的所有分量皆对易，即:

$$[\mathbf{J}, S]=0. \tag{6.61}$$

则 $S'=S$. 令 $|Njm\rangle$ 为 $\mathbf{J}^2$ 与 J_z 的共同本征函数组. 我们的目的是要考虑这些本征态中的任何两个之间的 S 的矩阵元，即 $\langle N'j'm'|S|Njm\rangle$. 因为 S 与 $\mathbf{J}$ 对易，所以 $\mathbf{J}^2$ 和 $\mathbf{J}$ 的分量对矢量 $S|Njm\rangle$ 的作用就和它们对 $|Njm\rangle$ 的作用一样. 因此，矢量 $S|Njm\rangle$ 按照转动群的第 j 个不可约表示的第 m 列变换. 于是利用基函数的正交性(见 §5.5.1)，我们有

$$\langle N'j'm'|S|Njm\rangle=\delta_{jj'}\delta_{mm'}\langle N'jm|S|Njm\rangle. \tag{6.62}$$

在(6.30)第一式中用 $m-1$ 代 m，我们可写出:

$$|Njm\rangle=[\{j(j+1)-m(m-1)\}\hbar^2]^{-1/2}J_+|Njm-1\rangle. \tag{6.63}$$

利用此式，(6.62)右边的矩阵元成为:

$$\begin{aligned}&\langle N'jm|S|Njm\rangle\\&=[\{j(j+1)-m(m-1)\}\hbar^2]^{-1/2}\langle N'jm|SJ_+|Njm-1\rangle\\&=[\{j(j+1)-m(m-1)\}\hbar^2]^{-1/2}\langle N'jm|J_+S|Njm-1\rangle.\end{aligned} \tag{6.64}$$

取(6.30)第二式的共轭式，我们有:

$$\langle Njm|J_+=\langle Njm-1|[j(j+1)-m(m-1)]^{1/2}\hbar. \tag{6.65}$$

将此式代入(6.64)，我们最后得到:

$$\langle N'jm|S|Njm\rangle=\langle N'jm-1|S|Njm-1\rangle. \tag{6.66}$$

这表明，矩阵元与m无关而只依赖于j和其它的量子数. 因此我们定义一个量

$$S_{NN'}{}^{(j)} \equiv \langle Njm|S|N'jm\rangle. \tag{6.67}$$

我们称之为标量算符S的约化矩阵元. 于是(6.62)式成为:

$$\langle Njm|S|N'j'm'\rangle = \delta_{jj'}\delta_{mm'}S_{NN'}{}^{(j)}. \tag{6.68}$$

6.5.2 矢量算符　再考虑一下我们怎样理解矢量是有益的. 除了具有大小和方向以外，矢量的特征是它在旋转下的变换性质. 如果$\mathbf{r}$是一矢量，而$\mathbf{r}'$是作一无穷小旋转$\boldsymbol{\phi}$后得到的矢量，由矢量代数可看出:

$$\mathbf{r}' \simeq \mathbf{r} + \boldsymbol{\phi} \times \mathbf{r}. \tag{6.69}$$

矢量算符是以完全相同的方式用其变换性质定义的. 具有三个笛卡儿分量(V_x, V_y, V_z)的算符$\mathbf{V}$，在作无穷小旋转$\boldsymbol{\phi}$后，其变换后的算符$\mathbf{V}'$如由下式给出

$$U_R(\boldsymbol{\phi})^{\dagger}\mathbf{V}U_R(\boldsymbol{\phi}) \equiv \mathbf{V}' \simeq \mathbf{V} + \boldsymbol{\phi} \times \mathbf{V}. \tag{6.70}$$

则说$\mathbf{V}$是一矢量算符.

与(6.60)比较表明，矢量算符$\mathbf{V}$必须满足对易关系

$$\frac{i}{\hbar}[\boldsymbol{\phi}\mathbf{J}, \mathbf{V}] = \boldsymbol{\phi} \times \mathbf{V}. \tag{6.71}$$

我们顺便指出，如果用$\mathbf{J}$代替$\mathbf{V}$，上式变为一恒等式，其证明留做习题(6.7). 因此角动量算符$\mathbf{J}$是一矢量算符. 矢量算符的其他例子是: 量子力学的位置算符，线动量算符，轨道角动量算符，自旋角动量算符，同位旋角动量算符，电和磁偶极矩算符，等等.

用矢量算符V的球分量(也就是所谓标准分量)比用笛卡儿分量更为方便. 这些分量的定义是:

$$V_1 = -(V_x + iV_y)\sqrt{2}, \quad V_0 = V_z,$$
$$V_{-1} = (V_x - iV_y)\sqrt{2}. \tag{6.72}$$

在(6.71)中应用这些关系，我们最后求得$\mathbf{J}$的分量与$\mathbf{V}$的这

些分量之间的下述九个对易关系

$$[J_+, V_1] = 0, \qquad [J_-, V_1] = \sqrt{2}\hbar V_0,$$
$$[J_z, V_1] = \hbar V_1, \qquad [J_+, V_{-1}] = \sqrt{2}\hbar V_0,$$
$$[J_-, V_{-1}] = 0, \qquad [J_z, V_{-1}] = -\hbar V_{-1},$$
$$[J_+, V_0] = \sqrt{2}\hbar V_1, \quad [J_-, V_0] = \sqrt{2}\hbar V_{-1},$$
$$[J_z, V_0] = 0. \tag{6.73}$$

这些对易关系还可进一步压缩成如下形式:

$$[J_\pm, V_q] = [2 - q(q \pm 1)]^{1/2}\hbar V_{q\pm 1},$$
$$[J_z, V_q] = q\hbar V_q; \quad q = 1, 0, -1. \tag{6.74}$$

这些式子可作为矢量算符的另一种定义: 如果 $\mathbf{V}$ 的分量与总角动量的分量满足对易关系 (6.74) 则说 $\mathbf{V}$ 是一矢量算符.

作为第三种定义, 我们可利用下列事实: 矢量 $\mathbf{r}$ 的球分量在一确定的旋转 $R(\alpha, \beta, \gamma)$ 下按照下式变换:

$$R(\alpha, \beta, \gamma) r_m = r_m' = \sum_{m'=-1}^{1} r_{m'} D_{m'm}^{(1)}(\alpha, \beta, \gamma). \tag{6.75}$$

(见习题 4.8). 因此, 如 $\mathbf{V}$ 的分量按照下式变换:

$$U_R(\boldsymbol{\phi})^\dagger V_m U_R(\boldsymbol{\phi}) = V_m' = \sum_{m'=-1}^{1} V_{m'} D_{m'm}^{(1)}(\alpha, \beta, \gamma), \tag{6.76}$$

其中 $U_R(\boldsymbol{\phi})$ 对应于旋转 $R(\alpha, \beta, \gamma)$, 则说 $\mathbf{V}$ 是一矢量算符.

为了供参考, 我们在此给出 $j = 1$ 时由 (4.88) 求得的矩阵 $D^{(1)}(\alpha, \beta, \gamma)$ 的明显形式:

$$D^{(1)}(\alpha, \beta, \gamma)$$
$$= \begin{bmatrix} \cos^2\frac{\beta}{2} e^{i(\alpha+\gamma)} & -\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta e^{i\gamma} & \sin^2\frac{\beta}{2} e^{i(\gamma-\alpha)} \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta e^{i\alpha} & \cos\beta & -\frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta e^{-i\alpha} \\ \sin^2\frac{\beta}{2} e^{i(\alpha-\gamma)} & \frac{1}{\sqrt{2}}\sin\beta e^{-i\gamma} & \cos^2\frac{\beta}{2} e^{-i(\alpha+\gamma)} \end{bmatrix}. \tag{6.77}$$

可以证明这是一个幺正矩阵.

我们早已定义了两类矢量——极矢量和轴矢量. 在纯旋转下两者具有相同的变换性质，但极矢量在反演下变号而轴矢量在反演下不变. 极矢量算符和轴矢量算符也可用同样的定义. 因此，用 U_J 表示反演算符时，我们有:

$$U_J^{\dagger}\mathbf{V}U_J=\begin{cases}-\mathbf{V}, & \text{对极矢量算符,}\\ \mathbf{V}, & \text{对轴矢量算符.}\end{cases}\tag{6.78}$$

极矢量(算符)属于 $O(3)$ 的表示 $D^{(1,-)}$，而轴矢量(算符)属于 $O(3)$ 的表示 $D^{(1,+)}$. 在本小节上面所叙述的例子中，位置算符，线动量算符和电偶极矩算符是极矢量算符，而角动量算符(轨道的，自旋的或同位旋的)和磁偶极矩算符是轴矢量算符.

6.5.3 张量和不可约张量算符　　如 $\mathbf{u}$ 和 $\mathbf{V}$ 是二矢量，则由初等张量代数知道，九个量 $u_m v_q(m, q=-1, 0, 1)$ 构成一个二阶张量的九个分量，它们在旋转下按下式变换:

$$\begin{aligned}R(\alpha,\beta,\gamma)u_m v_q &\equiv u_m' v_q'\\ &=\sum_{n,l=-1}^{+1} u_n v_l D_{nm}^{(1)}(\alpha,\beta,\gamma)\cdot D_{lq}^{(1)}(\alpha,\beta,\gamma).\end{aligned}\tag{6.79}$$

与此类似，如 $\mathbf{U}$ 和 $\mathbf{V}$ 为矢量算符，则九个算符 $U_m V_q$ 构成二阶张量算符 $\mathbf{UV}$ 的分量的条件是: 变换后的分量

$$U_m' V_q' \equiv U_R^{\dagger} U_m V_q U_R \tag{6.80}$$

能够以与(6.79)相同的方式用 $U_m V_q$ 来表示. 张量算符 $\mathbf{UV}$ 是矢量算符 $\mathbf{U}$ 和 $\mathbf{V}$ 的克隆内克积或直积.

显然，张量 $\mathbf{UV}$ 的 9 个分量生成 $SO(3)$ 的一个 9 维表示 $D^{(1)}\otimes D^{(1)}$. 此表示能约化为 $D^{(0)}\oplus D^{(1)}\oplus D^{(2)}$ 的形式. 由此得出，可以构造出 $\mathbf{UV}$ 的 9 个分量的适当线性组合，使得其中有一在所有的旋转下不变，有三个生成 $D^{(1)}$，而其余五个则生成

$D^{(2)}$. 那个不变的线性组合显然是矩阵[10] **UV** 的迹，它是：

$$T_0^0 = U_xV_x + U_yV_y + U_zV_z$$
$$= \sum_{m=-1}^{1} (-1)^m U_m V_{-m}. \qquad (6.81)$$

因此 T_0^0 是一标量算符，它生成表示 $D^{(0)}$. 显然，它等于两矢量算符 **U** 和 **V** 的标积 $\mathbf{U}\cdot\mathbf{V}$.

可以看出，生成 $D^{(1)}$ 的三个线性组合是矢积 $\mathbf{T}^{(1)} = \mathbf{U}\times\mathbf{V}$ 的分量. 其笛卡尔分量为：

$$T_x^{(1)} = U_yV_z - U_zV_y, \quad T_y^{(1)} = U_zV_x - U_xV_z,$$
$$T_z^{(1)} = U_xV_y - U_yV_x \qquad (6.82)$$

在旋转下的变换方式类似 x、y 和 z. 利用(6.72)我们求得 $\mathbf{T}^{(1)}$ 的球分量为：

$$T_{\pm1}^{(1)} = U_{\pm1}V_0 - U_0V_{\pm1}, \quad T_0^{(1)} = U_1V_{-1} - U_{-1}V_1. \qquad (6.83)$$

它们的变换方式类似于 $x\pm iy$ 和 z，或类似于一阶球谐函数.

最后，可求出生成 $D^{(2)}$ 的五个线性组合，除了常数因子外，用 **U** 和 **V** 的笛卡儿分量表示为：

$$T_{xy}^{(2)} = U_xV_y + U_yV_x, \quad T_{yz}^{(2)} = U_yV_z + U_zV_y,$$
$$T_{zx}^{(2)} = U_zV_x + U_xV_z, \quad T_{x^2-y^2}^{(2)} = U_xV_x - U_yV_y,$$
$$T_{2z^2-x^2-y^2}^{(2)} = 2U_zV_z - U_xV_x - U_yV_y. \qquad (6.84)$$

它们的变换方式类似于五个独立的二次多项式，后者可用适当的下标来标记. 再次将它们转换为球分量，我们得到下列与二阶球谐函数成正比的分量：

$$T_{\pm2}^{(2)} \sim T_{x^2-y^2}^{(2)} \pm 2iT_{xy}^{(2)} \sim U_{\pm1}V_{\pm1} \propto Y_2^{\pm2}(\theta, \phi),$$
$$T_{\pm1}^{(2)} \sim \mp(T_{zx}^{(2)} \pm iT_{yz}^{(2)}) \sim U_{\pm1}V_0 + U_0V_{\pm1} \propto Y_2^{\pm1}(\theta, \phi),$$
$$T_0^{(2)} \sim T_{2z^2-x^2-y^2}^{(2)} \sim 2U_0V_0 + U_1V_{-1} + U_{-1}V_1 \propto Y_2^0(\theta, \phi). \qquad (6.85)$$

---

10) **UV** 之类二阶张量可用一矩阵元为 U_iV_j 的方阵表达，$i, j = x, y, z$.

用符号～代替等号是为了表示去掉了常数因子.

上面所构造的算符 $\mathbf{T}^{(0)}$, $\mathbf{T}^{(1)}$ 和 $\mathbf{T}^{(2)}$ 称为不可约张量算符. 一般地,我们将 k 次 (degree)[11] $\left(k=0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \cdots\right)$ 不可约张量算符(或球张量算符) $\mathbf{T}^{(k)}$ 定义为一个具有 $2k+1$ 个分量 $T_q^{(k)}$ 的算符,其中 $q=-k, -k+1, \cdots, k-1, k$, 这些分量称为球分量或标准分量, 它们在旋转下按下式变换:

$$U_R^{\dagger} T_q^{(k)} U_R = \sum_{m=-k}^{k} T_m^{(k)} D_{mq}^{(k)}(R). \qquad (6.86)$$

换言之, 如 $\mathbf{T}^{(k)}$ 的 $2k+1$ 个分量生成 $SU(2)$ 的不可约表示 $D^{(k)}$, 则它是一不可约张量算符. $2l+1$ 个球谐函数 $Y_l^m(\theta, \phi)$ 被看作算符时, 就是 l 次不可约张量算符 $\mathbf{Y}^{(l)}$ 的标准分量. 电 2^l 极矩和磁 2^l 极矩算符是 l 次不可约张量算符. 对于 $l=0, 1, 2, 3, \cdots$, 我们得到单极矩,偶极矩, 四极矩, 八极矩,…算符.

事实表明, 所有物理上有意义的不可约张量算符的 k 值都是整数. 因为 k 是整数的一个不可约张量算符 $\mathbf{T}^{(k)}$ 的分量跟 k 次球谐函数具有相同的变换性质, 所以它们与总角动量算符 $\mathbf{J}$ 的分量的对易关系也与球谐函数的相同. 这是由(6.60)得出的,此式说明:一个算符在旋转下的变换由它与 $\mathbf{J}$ 的对易关系唯一决定.知道了 $\mathbf{J}$ 的分量与 Y_k^m 的对易关系[12], 我们马上可写出下列对易关系:

$$\begin{aligned} [J_z, J_q^{(k)}] &= q\hbar T_q^{(k)}, \\ [J_{\pm 1}, T_q^{(k)}] &= [k(k+1) - q(q+1)]^{1/2} \hbar T_{q\pm 1}^{(k)}. \end{aligned} \qquad (6.87)$$

---

11) 某些作者称之为阶 (rank), 但这容易引起混淆,因为算符 $\mathbf{UV}$ 也是二阶 (rank) 的张量.

12) Schiff (1968), 式 (28.16) 和 (28.17).

这些式子提供了不可约张量算符的另一个定义. 拉卡[13]的这个定义是: 如果 $2k+1$ 个算符 $T_q^{(k)}$ 与总角动量算符的分量之间满足对易关系 (6.87), 则它们是一不可约张量算符 $\mathbf{T}^{(k)}$ 的标准分量. 请注意, 对于 $k=1$ 的情况, 我们在前一小节中已经证明了两个定义 (6.86) 和 (6.87) 对于矢量算符是等价的. 在一般情况下, 虽然很费事, 但在原则上也是可以通过比较 (6.60) 和 (6.68) 来求得对易关系 (6.87) 的.

6.5.4 *不可约张量算符的直积* 我们在前一小节中已经指出, 两个矢量算符的直积可约化为三个不可约张量算符之和. 我们可以推广这个概念并证明: 任何两个不可约张量算符的直积能约化为若干不可约张量算符之和.

令 $\mathbf{S}^{(k)}$ 和 $\mathbf{T}^{(p)}$ 分别为 k 次和 p 次的不可约张量算符. 二者的直积定义为一个张量算符, 它具有 $(2k+1)(2p+1)$ 个分量 $S_q^{(k)}T_r^{(p)}$, 其中 $-k \leqslant q \leqslant k$, $-p \leqslant r \leqslant p$. 为了研究这些分量的变换性质, 我们来考虑旋转 R 对其中一个分量的作用. 变换后的分量由下式给出:

$$U_R^{\dagger} S_q^{(k)} T_r^{(p)} U_R = U_R^{\dagger} S_q^{(k)} U_R U_R^{\dagger} T_r^{(p)} U_R$$

$$= \sum_{l,n} S_l^{(k)} T_n^{(p)} D_{lq}^{(k)}(R) D_{nr}^{(p)}(R). \qquad (6.88)$$

此式表明: $(2k+1)(2p+1)$ 个算符 $S_q^{(k)}T_r^{(p)}$ 按照直积表示 $D^{(k)} \otimes D^{(p)}$ 变换. 由此得出, 算符 $S_q^{(k)}T_r^{(p)}$ 可通过 C-G 系数表为不可约张量算符 $U_t^{(s)}$ 的一个线性组合 ($|k-p| \leqslant s \leqslant k+p$ 而 $-s \leqslant t \leqslant s$), 其形式如下:

$$S_q^{(k)} T_r^{(p)} = \sum_s \sum_t U_t^{(s)} \langle kq, pr | st \rangle. \qquad (6.89)$$

让我们来由上式反求 $U_t^{(s)}$. 将 (6.89) 两边乘以 $\langle kq,$

13) Fano 与 Racah (1959).

$pr|s't'\rangle$，对 q 和 r 求和并利用正交关系 (6.47c)，我们得到：

$$U_t^{(s)} = \sum_{q=-k}^{k} \sum_{r=-p}^{p} S_q^{(k)} T_r^{(p)} \langle kq, pr|st\rangle. \qquad (6.90)$$

能够显示地证明 $U_t^{(s)}$ 是一不可约张量算符的分量. 为此，我们求 $U_t^{(s)}$ 与角动量算符的对易关系. 利用算符恒等式 $[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]$，我们求得：

$$\begin{aligned}[J_z, U_t^{(s)}] &= \sum_{q,r} \{[J_z, S_q^{(k)}]T_r^{(p)} + S_q^{(k)}[J_z, T_r^{(p)}]\} \\ &\quad \times \langle kq, pr|st\rangle \\ &= \sum_{q,r} (q + r)\hbar S_q^{(k)} T_r^{(p)} \langle kq, pr|st\rangle \\ &= t\hbar U_t^{(s)}. \end{aligned} \qquad (6.91)$$

此处，我们利用了 (6.87) 和如下事实： 仅当 $q + r = t$ [见 (6.44)] 时，C-G 系数 $\langle kq, pr|st\rangle$ 才不为零.

其次，我们求 J_+ 与 $U_t^{(s)}$ 的对易关系. 利用(6.87)得出：

$$\begin{aligned}[J_+ U_t^{(s)}] = \sum_{q,r} \{&[k(k+1) - q(q+1)]^{1/2}\hbar S_{q+1}^{(k)} T_r^{(p)} \\ &+ [p(p+1) - r(r+1)]^{1/2}\hbar S_q^{(k)} T_{r+1}^{(p)}\}\langle kq, pr|st\rangle. \end{aligned} \qquad (6.92)$$

和求得 (6.50) 时类似，现在我们在第一项中用对 $q' = q + 1$ 求和来代替对 q 求和. q' 的上下限可取成与 q 的相同 ($-k$ 到 k). 与此类似，在第二项中我们用对 $r' = r + 1$ 求和来代替对 r 求和. 对表达式重新整理，并去掉 q' 和 r' 上的撇，最后得到

$$\begin{aligned}[J_+, U_t^{(s)}] = \sum_{q,r} \{&[k(k+1) - q(q-1)]^{1/2} \\ &\times \hbar\langle kq-1, pr|st\rangle + [p(p+1) - r(r-1)]^{1/2} \\ &\times \hbar\langle kq, pr-1|st\rangle\} S_q^{(k)} T_r^{(p)} \end{aligned} \qquad (6.93)$$

利用递推关系 (6.51) 上式成为：

$$[J_+U_t^{(s)}] = \sum_{q,r} [s(s+1) - t(t+1)^{1/2}\hbar S_q^{(k)} T_r^{(p)} \times \langle kq, pr | st+1\rangle. \quad (6.94)$$

将定义(6.90)代入,我们最后求得:

$$[J_+, U_t^{(s)}] = [s(s+1) - t(t+1)]^{1/2}\hbar U_{t+1}^{(s)}. \quad (6.95)$$

类似的处理表明:

$$[J_-, U_t^{(s)}] = [s(s+1) - t(t-1)]^{1/2}\hbar U_{t-1}^{(s)} \quad (6.96)$$

式(6.91),(6.95)和(6.96)证明了 $U^{(s)}$ 是 s 次不可约张量算符.

6.5.5 张量算符对角动量本征态的作用 在本小节中,我们将证明,不可约张量算符 $\mathbf{T}^{(k)}$ 的一个分量作用在一个角动量本征态 $|jm\rangle$ 上所产生的态能展开成角动量本征态的一个线性组合. 为此,我们考虑态 $T_q^{(k)}|jm\rangle$ 的旋转性质. 将对应于旋转 R 的算符 U_R^+ 作用于其上,并利用(6.86)和(6.31)我们得到:

$$U_R^+ T_q^{(k)}|jm\rangle = U_R^+ T_q^{(k)} U_R U_R^+ |jm\rangle = \sum_{q',m'} T_{q'}^{(k)}|jm'\rangle D_{q'q}^{(k)}(R) D_{m'm}^{(j)}(R). \quad (6.97)$$

此式表明,$(2k+1)(2j+1)$ 个态 $T_q^{(k)}|jm\rangle$ 按照直积表示 $D^{(k)}\otimes D^{(j)}$ 变换. 由此直接得出,这些态能写成角动量本征态 $|j'm'\rangle$ 的线性组合,并以如下的形式按照不可约表示 $D^{(j')}$ 变换,其中 $|k-j| \leqslant j' \leqslant k+j$:

$$T_q^{(k)}|jm\rangle = \sum_{j',m'} |j'm'\rangle\langle j'm'|kq, jm\rangle. \quad (6.98)$$

将上式逆转,我们求得:

$$|j'm'\rangle = \sum_{q,m} T_q^{(k)}|jm\rangle\langle kq, jm|j'm'\rangle. \quad (6.99)$$

能够证明:(6.99)中所构成的态是量子数为 j' 和 m' 的角动量本征态. 这是上述问题的逆命题. 为此目的,我们将 J_z 作

用于(6.99)两边，并利用(6.87)第一式，求得：

$$J_z|j'm'\rangle = \sum_{q,m} J_z T_q^{(k)}|jm\rangle\langle kq, jm|j'm'\rangle$$

$$= \sum_{q,m} (T_q^{(k)} J_z + q\hbar T_p^{(k)}|jm\rangle\langle kq, jm|j'm'\rangle$$

$$= \sum_{q,m} (m+q)\hbar T_q^{(k)}|jm\rangle\langle kq, jm|j'm'\rangle$$

$$= m'\hbar|j'm'\rangle. \qquad (6.100)$$

与此类似，我们可以将 $J_\pm$ 作用于(6.99)的两边，并利用对易关系(6.87)，做法同前. 现在读者应该熟悉了这种方法. 其最后结果是：

$$J_\pm|j'm'\rangle = [j'(j'+1) - m'(m'\pm 1)]^{1/2}\hbar|j'm'\pm 1\rangle. \qquad (6.101)$$

此式和(6.100)证明了(6.99)是一角动量本征态.

6.6 张量算符的矩阵元

张量算符及其本征态的实际变换性质本身并不如这些算符在本征态之间的矩阵元那么重要，因为这些矩阵元是有物理意义的. 维格纳-艾卡特定理，用 C-G 系数表示张量算符在角动量本征态之间各矩阵元的比值. 这使计算大为简化，因为一个张量算符的所有矩阵元都能和一个特定的矩阵元联系起来，这个矩阵元可选最简单的，而且常常是通过实验确定的.

6.6.1 维格纳-艾卡特定理 将其它量子数直接写进式(6.98)，可得到如下结果：

$$T_q^{(k)}|Njm\rangle = \sum_{j',m'} |N'j'm'\rangle\langle j'm'|kq, jm\rangle. \qquad (6.102)$$

令 $\mathbf{T}^{(k)}$ 为我们对其矩阵元感兴趣的张量算符. 由于 C-G 系数的出现，(6.102)中对 m' 的求和中只有一项不为零，即 $m' = m + q$ 的那一项. 如 $|m+q| > j'$，甚至这一项也为

零. 此外，j' 本身限于范围 $|k-j| \leqslant j' \leqslant k+j$ 中. 由于 C-G 系数中蕴含着这些选择规则，式 (6.102) 说明: 态 $T_q^{(k)}|Njm\rangle$ 包含按照不可约表示 $D^{(j')}$ 的 $(m+q)$ 列变换的各个成分,其系数为 $\langle j'm'|kg, jm\rangle$. 仅当 $m_1 = m+q$, $|k-j| \leqslant j_1 \leqslant k+j$ 和 $|m+q| \leqslant j_1$ 时，$T_q^{(k)}|Njm\rangle$ 与某个角动量本征态 $|N_1 j_1 m_1\rangle$ 的标积才不为零. 当这三个条件都满足时,(6.102)表明,该标积(它实际上是矩阵元 $\langle N_1 j_1 m_1|T_q^{(k)} \cdot |Njm\rangle$) 与 $\langle j_1 m_1|kq, jm\rangle$ 成正比,这是由于态 $|Njm\rangle$ 对不同的 j 和 m 具有正交性. 如果破坏了三个条件中的任一个，则 C-G 系数为零,因而所考虑的矩阵元为零. 因此,在任何一种情况下，我们都能将矩阵元 $\langle N_1 j_1 m_1|T_q^{(k)}|Njm\rangle$ 写成系数 $\langle j_1 m_1|kq, jm\rangle$ 和某个量的乘积,后者我们写成如下形式:

$$\langle N_1 j_1 m_1|T_q^{(k)}|Njm\rangle = F(N_1 j_1 m_1, T_q^{(k)}, Njm)\langle j_1 m_1|kq, jm\rangle. \quad (6.103)$$

我们现在的目的是要证明，量 $F(N_1 j_1 m_1, T_q^{(k)}, Njm)$ 与 m, m_1 和 q 无关.

直接取 $|N_1 j_1 m_1\rangle$ 与 (6.102) 的乘积,我们求得:

$$\langle N_1 j_1 m_1|T_q^{(k)}|Njm\rangle = \langle N_1 j_1 m+q|N' j_1 m+q\rangle\langle j_1 m_1|kq, jm\rangle. \quad (6.104)$$

与此类似，但用 m_1', q' 和 m' 分别代替 m_1, q 和 m，我们得到:

$$\langle N_1 j_1 m_1'|T_{q'}^{(k)}|Njm'\rangle = \langle N_1 j_1 m'+q'|N' j_1 m'+q'\rangle\langle j_1 m_1'|kq', jm'\rangle. \quad (6.105)$$

我们在 5.5.1 节中已经指出过,按照同一不可约表示的同一列变换的两个基函数的标积不依赖于列指标 (式 (5.44b)). 因此我们有:

$$\langle N_1 j_1 m+q|N' j_1 m+q\rangle = \langle N_1 j_1 m'+q'|N' j_1 m'+q'\rangle. \quad (6.106)$$

于是式(6.104)表明,比值

$$\langle N_1 j_1 m_1 | T_q^{(k)} | N j m \rangle / \langle j_1 m_1 | k q, j m \rangle$$

与 m, q 无关,因而与 m_1 无关. 因此我们能将(6.103)写成如下形式:

$$\langle N_1 j_1 m_1 | T_q^{(k)} | N j m \rangle = \langle N_1 j_1 \| \mathbf{T}^{(k)} \| N j \rangle \langle j_1 m_1 | k q, j m \rangle. \quad (6.107)$$

此处,量 $\langle N_1 j_1 \| \mathbf{T}^{(k)} \| N j \rangle$ 只依赖于张量算符的性质和量子数 N, j, N_1 以及 j_1. 它与 m、q 以及 m_1 无关. 它称为约化矩阵元或双线矩阵元[14].

式(6.107)体现了维格纳-艾卡特定理. 用语言来表达时,它是:一张量算符 $\mathbf{T}^{(k)}$ 的第 q 标准分量在角动量本征态 $|N j m\rangle$ 和 $|N_1 j_1 m_1\rangle$ 之间的矩阵元等于 C-G 系数 $\langle j_1 m_1 | k q, j m \rangle$ 和一个与 m、q 以及 m_1 无关的数的乘积.

矩阵元(6.107)与其中出现的 C-G 系数具有同样的选择定则,即: 除非 $|k - j| \leqslant j_1 \leqslant k + j$, $m_1 = m + q$ 且 $|m_1| \leqslant j_1$,否则为零. 一旦对于给定的 j、j_1、N 和 N_1 各值确定了约化矩阵元 $\langle N_1 j_1 \| \mathbf{T}^{(k)} \| N j \rangle$,则所有 $(2j + 1)(2k + 1)(2j_1 + 1)$ 个矩阵元都能很容易地从 C-G 系数表求得. 此外,取(6.107)形式的同一张量算符的任意两个矩阵元之比,我们求得:

$$\frac{\langle N_1 j_1 m_1 | T_q^{(k)} | N j m \rangle}{\langle N_1 j_1 m_1' | T_{q'}^{(k)} | N j m' \rangle} = \frac{\langle j_1 m_1 | k q, j m \rangle}{\langle j_1 m_1' | k q', j m' \rangle}, \quad (6.108)$$

因此,确定矩阵元之比不需要任何其它知识.

从理论上计算约化矩阵元不是一件轻易的任务,一般是用实验方法计算一个特定的矩阵元,来确定约化矩阵. 通常是选一个最简单的来观察,即 $q = 0$ 且 $m = m_1 = 0$ 或 $1/2$,

14) 它不是量子力学意义下的"矩阵元",因此用双线表示.

视系统的角动量为整数或半奇数而定. 维格纳-艾卡特定理在原子物理和核物理中有许多应用.

6.6.2 多极跃迁的选择定则　电和磁 2^l 极矩算符是 $(2l+1)$ 个分量的 l 次不可约张量算符. 在反演下，电多极矩算符的宇称为 $(-1)^l$ 而磁多极矩算符的宇称为 $(-1)^{l+1}$. $l=1$ 的情况(偶极矩算符)已经在 6.2 节中处理过了. 我们现在要来求多电子原子和单电子原子中电四极跃迁的选择定则.

电四极矩算符是对应于 $k=2$ 的不可约张量算符，在反演下具有偶宇称. 注意(6.107)我们能看出: 在一多电子原子的 $|NLM\rangle$ 态和 $|N'L'M'\rangle$ 态之间电四极矩算符的矩阵元与 C-G 系数 $\langle L'M'|2q, LM\rangle$ 成正比，此处 $-2\leqslant q\leqslant 2$. 由此直接给出选择定则

$$\Delta L=0,\ \pm1,\ \pm2(0\leftarrow/\rightarrow0,\ 0\leftarrow/\rightarrow1);$$

$$\Delta M=0,\ \pm1,\ \pm2. \tag{6.109}$$

对于总角动量的本征态 $|NJM\rangle$ 和 $|N'J'M'\rangle$ 之间的跃迁，我们有类似的选择定则. 记住 J 能取整数和半奇数值，我们得到选择定则

$$\Delta J=0,\ \pm1,\ \pm2,\left(0\leftarrow/\rightarrow0,\ \frac{1}{2}\leftarrow/\rightarrow\frac{1}{2},\ 0\leftarrow/\rightarrow1\right);$$

$$\Delta M=0,\ \pm1,\ \pm2. \tag{6.110}$$

在单电子原子中，还有一个起因于宇称的限制. 因此，如果存在一个属于 $D^{(l,\sigma)}$ 的单电子原子的态，则也能存在属于 $D^{(l\pm2,\sigma)}$ 的态，但不能存在属于 $D^{(l\pm1,\sigma)}$ 的态. 因为电四极矩算符具有偶宇称，对于单电子原子我们具有如下的选择定则:

$$\Delta l=0,\ \pm2(0\leftarrow/\rightarrow0). \tag{6.111}$$

作为这些选择定则的一个重要推论，让我们来考虑电或磁 2^l 极矩算符在角动量本征态中的期待值，即 $\langle Njm|T_q^{(l)}\cdot$

$|Njm\rangle$. 除非 $|l-j| \leqslant j \leqslant |l+j|$，也就是除非 $l \leqslant 2j$，则此期待值为零，换言之，自旋为零的粒子不能具有任何偶极矩. 与此类似，自旋为零或 1/2 的粒子不能具有任何四极矩，如此等等.

习　　题

(6.1) 证明 S_n 的每一个类中必须或者全是偶置换或者全是奇置换.

(6.2) 证明 S_n 的所有类都是自逆的类(定义见习题 3.13).

(6.3) 令 $\mathbf{J}_1$ 和 $\mathbf{J}_2$ 都是角动量.

(a) 证明：如 $\mathbf{J}_1$ 和 $\mathbf{J}_2$ 对易，则矢量 $\mathbf{K}=\mathbf{J}_1-\mathbf{J}_2$ (其分量 $K_x=J_{1x}-J_{2x}$，等等)不是一个角动量.

(b) 证明：如 $\mathbf{J}_1$ 和 $\mathbf{J}_2$ 的分量满足对易关系 $[J_{1x}, J_{2x}]=0$，$[J_{1x}, J_{2y}]=i\hbar J_{2z}$，$[J_{1x}, J_{2z}]=-i\hbar J_{2y}$，以及它们的循环置换式，则 $\mathbf{K}=\mathbf{J}_1-\mathbf{J}_2$ 是一角动量.

(6.4) 令 $\mathbf{U}$ 和 $\mathbf{V}$ 是两个矢量算符.

(a) 证明：

$$\sum_{m=-1}^{+1}(-1)^m U_m V_{-m}=\mathbf{U}\cdot\mathbf{V}\equiv T_0^{(0)}.$$

(b) 证明：上面构造的算符 $T_0^{(0)}$ 是一标量算符. [提示：将(6.79)应用于上式的左边，你将得到一个因子

$$\sum_m (-1)^m D_{nm}^{(1)} D_{l,-m}^{(1)}.$$

注意到矩阵(6.77)，可以证明：$(-1)^m D_{l,-m}^{(1)}=(-1)^l D_{-l,m}^{(1)*}$. 这就给出了因子

$$\sum_m (-1)^l D_{nm}^{(1)} D_{-l,m}^{(1)*},$$

由于 $D^{(1)}$ 的幺正性，此因子等于 $(-1)^l\delta_{n,-l}$. 由此即得出结果.]

(6.5) 这是上述问题的推广：如果 $\mathbf{U}^{(k)}$ 和 $\mathbf{V}^{(k)}$ 是次数 k 相同的两个张量算符，证明：

$$\sum_{q=-k}^{k}(-1)^q U_q^{(k)} V_{-q}^{(k)}$$

是一标量算符.（这称为两个张量算符的**标积**）[提示：你必须证明，一般说来，从 (4.73b) 能证明下式：

$$(-1)^q D_{m,-q}^{(k)} = (-1)^m D_{-m,q}^{(k)*}].$$

(6.6) 给定角动量 $j_2 = \frac{1}{2}$，而 j_1，m_1 和 m 如通常一样，求 C-G 系数. 你将得到一个 2×2 矩阵，其行指标为 $m_2 = \pm\frac{1}{2}$，而列指标为 $j = j_1 \pm \frac{1}{2}$.

(6.7) 证明：如在 (6.71) 中用 **J** 代 **V**，则此式成为一恒等式，即 $i[\boldsymbol{\phi}\cdot\mathbf{J}, \mathbf{J}] = \hbar\boldsymbol{\phi}\times\mathbf{J}$.

参 考 文 献

Edmonds (1968); Englefield (1972); Eyring, Walter and Kimball (1944); Fano and Racah (1959); lteino (1960); Judd (1969); Kuhn (1969); Loebl (1968); Messiah (1965), Chapter 14; Rose (1967); Rotenberg, Birins, Metropolis and Wooten (1959); Slater (1960); Slater (1963).

第七章　晶体对称性和分子对称性

晶体的特点是，组成它们的原子在三维空间中的排列是规则的. 晶体可以认为是由晶格和基元[1]所构成. 晶格(也称点阵)不过是点子在一维、二维、或三维空间中的规则格子. 如果与晶格的每个点子(称为格点)相联系的是含有一定数目的原子的基元，这样的结构便是晶体. 我们假定在所有三维方向上晶格都延伸到无穷远(可以用周期边界条件来处理).

晶体的对称性对于研究晶体性质（例如波在晶体上的衍射、晶体的电子结构等等)具有非常重要的意义. 其他一些现象，如含杂质和缺陷的晶体能显示颜色，杂质原子的顺磁共振以及研究基质晶体中杂质离子的穆斯堡尔效应，也都与杂质原子周围环境的对称性有关. 因此群论就自然成为研究各种固态现象不可少的有用工具.

由于假设晶体在一切方向都是无限延伸的，对晶体可能的转动对称性便有一些严格的限制. 例如，一个分子可有 n 重对称性，这里 n 是包括无限大在内的任意正整数. 但是对于晶体只允许某几个 n 值.

晶体的几何对称变换共有三种形式：(i) 平移；(ii) 转动、反射和反演，统称之为点对称操作；(iii) 上列两种操作的组合. 让体系一个点保持位置不变（即形式 (ii)）的操作所构成的变换群称为点群. C_{4v}, $O(2)$, $O(3)$ 等就是点群的例子. 包含空间平移的群不是点群. 因此晶体对称性群可以分

---

1) Kittel (1971).

成两种范畴——使晶体的至少一个点保持不动的晶体点群和含有晶体平移对称性的晶体空间群．另一方面，分子只具有点的对称性．长链聚合物的分子是个例外，这种分子可以认为具有某种平移对称性．在这里将不讨论它们．

本章讨论晶体点群和空间群、分子点群、双群，以及它们的不可约表示．空间群的不可约表示将在下章讨论．

7.1 晶体点群

晶体平移对称性要求对可能的晶体点群的数目加以限制．这一点容易从下面看出来．首先注意到晶格的一切格点在下述意义上是相互等价的：从一个格点和从任何别的格点来看，晶格都是严格一样的．这表明，如果绕通过格点的某个轴转动 $2\pi/n$ (n 为正整数)，晶格是不变的，则绕通过任何别的格点的平行轴转动 $2\pi/n$，也是晶格的对称变换．这就给可能的晶格以严格的限制．事实上，可以证明，只有 $n=1, 2, 3, 4$ 和 6 的 n 重转动能与平移对称性相协调，这是固体物理[2]中的一个初等问题．总共有 32 个晶体点群，下面将一一列举．

如选择在点群作用下不变的点为笛卡儿坐标系原点，则点群只包含以下几种操作：

(a) 绕任一条过原点的轴的转动，

(b) 在过原点的平面上的反射，

(c) 反演．

应该指出，上列三种操作并不是相互独立的．其中任意一种操作可以由其余两种操作的适当组合来构成．例如反演可以看成绕通过原点的任意轴转 π 角再在与此轴垂直并过原

2) Azaroff (1960), pp. 16—17.

点的平面上进行反射.

转动以后有反射或反演，则称之为非真转动，以区别于真转动. 容易验证，两个真转动的乘积或两个非真转动的乘积都是真转动，而一个真转动与一个非真转动的乘积是一个非真转动[3].

注意到以下情况是有益的： 点群的下列两种操作可对易：(a) 反演与任何别的操作，(b) 绕同一轴的两个转动，(c) 绕两个垂直轴各转 π 角，(d) 转动与在垂直于转轴的平面上的反射，(e) 转动 π 角与在含此转轴的平面上的反射，(f) 两个互相垂直平面上的反射. 利用对书本一类的常见物体进行操作很容易验证上述这些结论.

7.1.1 列举 32 种点群　现在列举晶体的三维 32 种点群. 在 §1.1 就正方形的例子引入了群的概念. 一般说来，如果有 n 边的正多边形，绕多边形平面的中心法线轴转 $2\pi/n$ 角是它的对称操作. 由 n 个转动 $(C_n, C_n^2, \cdots, C_n^n = E)$ 组成的循环群通常(用同一符号)[4]表成 C_n.

晶体内与平移对称性相协调的转动群只有 C_1, C_2, C_3, C_4 和 C_6. 这些对称性群的几何图样如图(7.1)所示. 这种图表示原子在平面上的投影，称为极射赤面投影. 在此图和本

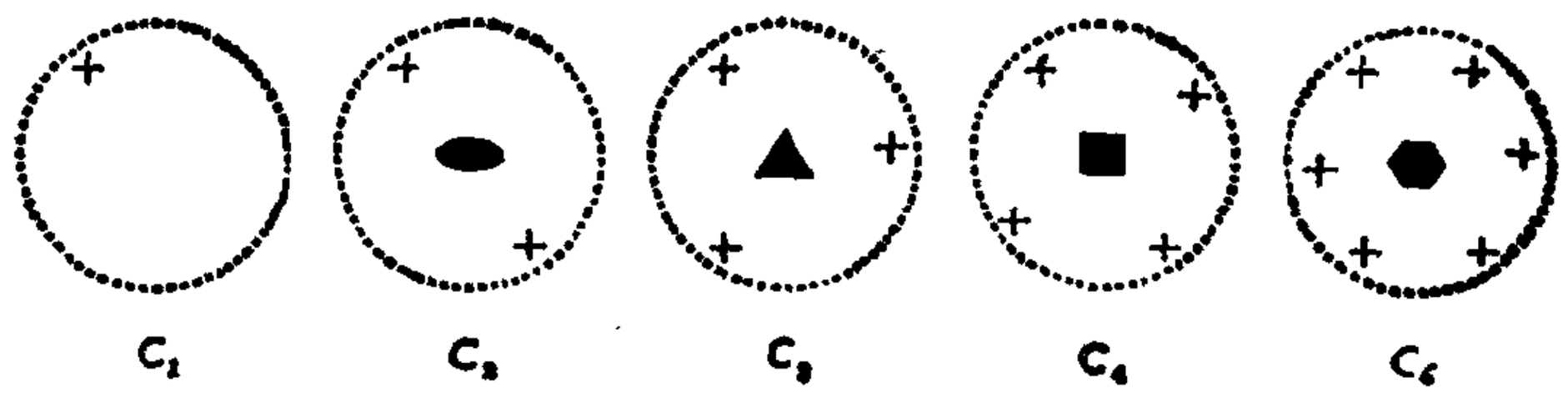


图 7.1　点群 C_n 的极射赤面投影.

3) 这与 +1 和 −1 间的乘积完全类似.

4) 对于点群，我们将用熊夫利记号. 另一种通称为国际记号的将在本章末叙述.

章以后的图中，平面上方的点用＋、平面下方的点用○标记.转轴的性质用圆心处的符号标记.例如对于真转动，实心椭圆代表二重轴，实心三角代表三重轴，实心正方形代表四重轴，实心六边形代表六重轴. 对应的空心符号［见图(7.4)和(7.7)］代表非真转动的 n 重轴.

增加在水平面上反射的对称元素(用 σ_h 代表)，又可以得到五个点群. 二阶群 (E, σ_h) 表成 C_{1h}. 注意到 σ_h 与绕竖直轴的转动对易，就可知道，这样形成的群是 C_n 与群 (E, σ_h) 的直积，记为 C_{nh}，即

$$C_{nh} = C_n \otimes C_{1h}. \tag{7.1}$$

群 C_{nh} 包含 $2n$ 个元素. 具备这些对称性群的几何图样如图(7.2)所示. 有水平反射面的用实线圆标记而不用虚线圆标记.

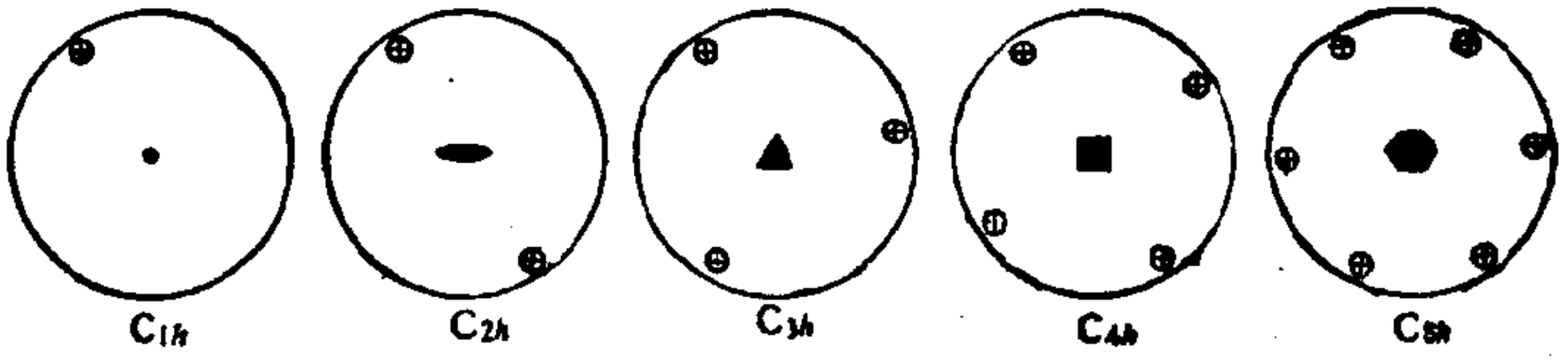


图 7.2　点群 C_{nh} 的极射赤面投影.

给图(7.1)后四个群增加一个竖直反射平面(过 n 重轴)，便得到另外四个点群.有一个过 n 重转动对称轴的反射平面，便意味着存在其他 $n-1$ 个竖直反射面，它们都过转动轴.这些群记为 C_{nv}，其极射赤面投影如图(7.3)所示. 反射平面用实线代表. 虽然这些群也有 $2n$ 个元素，但不能表成两个较小群的直积. 因为容易看出，反射与绕反射面上的轴的转动不能对易.

在上述情形中，因为对 C_1 区分不了‘竖直’和‘水平’，不会有 C_{1v} 这样的新群. 换言之，群 C_{1v} 与 C_{1h} 相等.

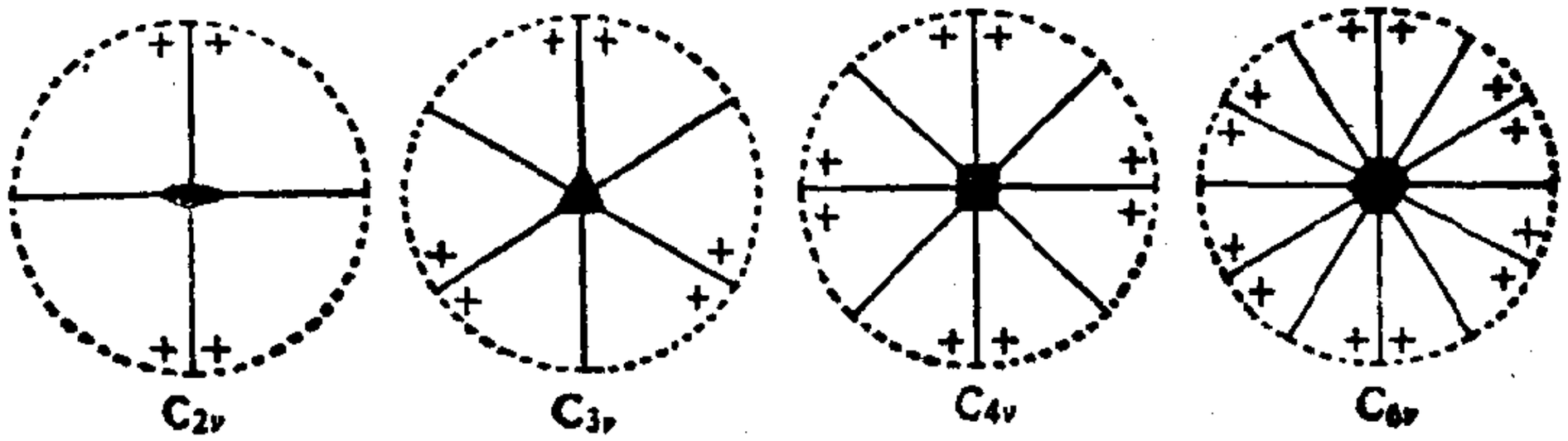


图 7.3　点群 C_{nv} 的极射赤面投影

我们可以给最初五个群增加反演对称性 J. 用符号 S_2 代表二阶群 (E, J)，此群与 C_{1h} 同构. 因为反演同一切转动都对易，故可以有五个直积群，它们可表成

$$S_{2n} = C_n \otimes S_2. \tag{7.2}$$

但是所有这些群不都是新的群. 事实上，如果 n 是偶数 ($n = 2, 4$ 或 6)，则 $C_n \otimes S_2$ 与 C_{nv} 相同. 剩下的两种情形 ($n = 1$ 和 3)，可以有两个新的群 S_2 和 S_6. 第三个群 S_4 与至今讨论过的所有的点群均不同，它由四个元素组成. 注意 $J^2 = E$，这些元素是元素 $JC_4 = S_4$ 的幂，即 $S_4 = (E, S_4, C_4^2, S_4^3)$. 这些群如图(7.4)所示. 对称性群 S_2 和 S_6 的图样具有反演对称性，而群 S_4 则否. 如已论及，群 S_2 和 S_6 分别是直积 $C_1 \otimes S_2$ 和 $C_3 \otimes S_2$，但 S_4 不是两个较小群的直积.

上述 17 个点群只包含一个 n 重对称轴. 除竖直轴以外，在水平面上再引入一个对称轴，就可以得到新的点群. 一个

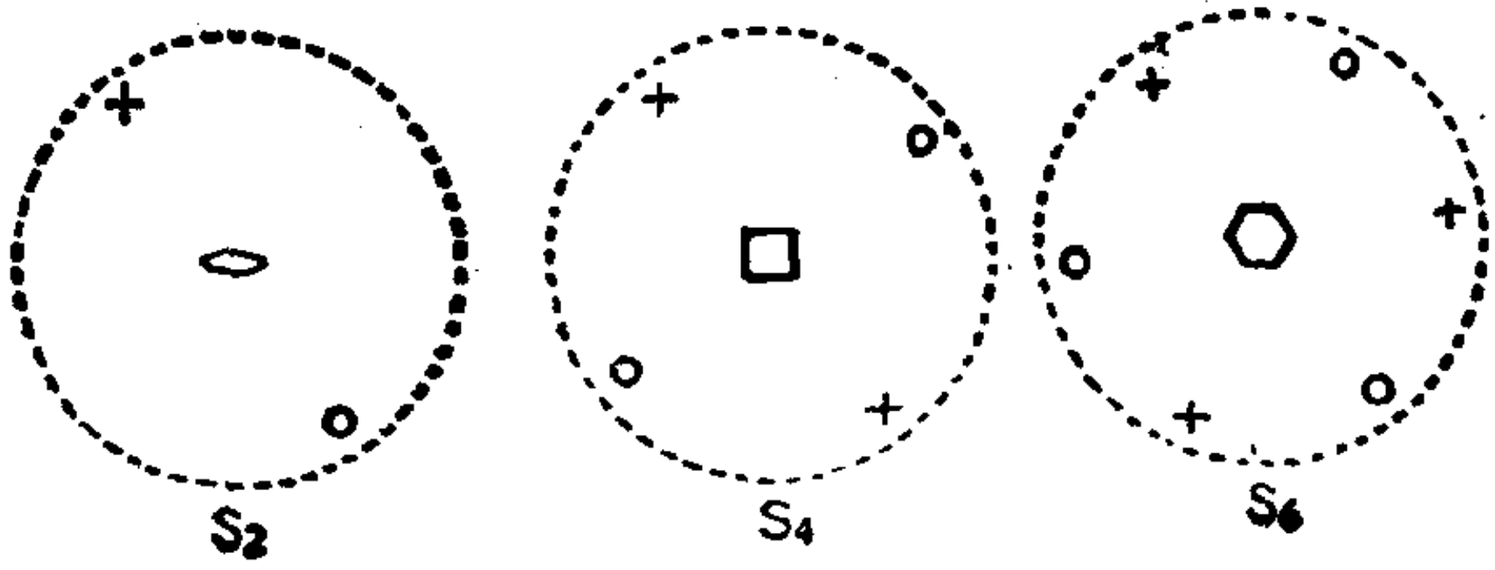


图 7.4　点群 S_n 的极射赤面投影

水平 n 重对称轴联同 n 重竖直对称轴，意味着存在 $n-1$ 个另外的 m 重水平对称轴. 如果取 $m=2$，则有如图(7.5)所示的记为 D_n 的四个新群.

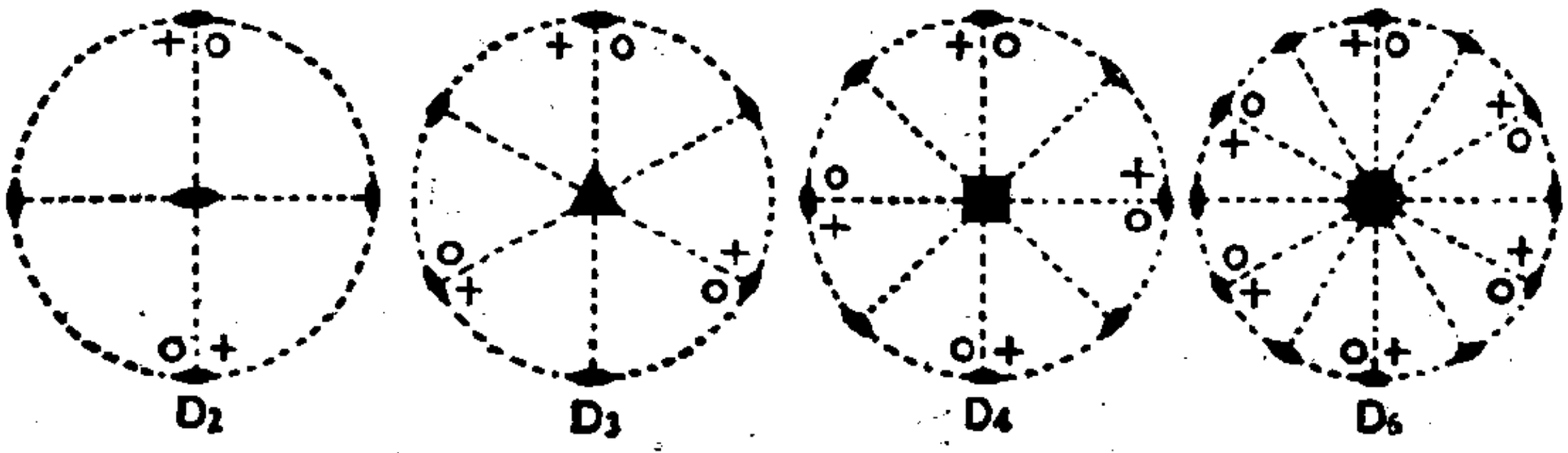


图 7.5　点群 D_n 的极射赤面投影

给图(7.2)的五个群 C_{nh} 增加水平 2 重轴，得到如图(7.6)所示的、记为 D_{nh} 的四个新群. 具有水平 2 重轴的 C_{1h} 与 C_{2v} 相同. 群 D_{nh} 也可以认为是由群 D_n 增加一个水平镜面得到的，对比图(7.5)和(7.6)容易看到这一点. 群 D_{nh} 有 $4n$ 个元素并对偶数 n 具有反演对称性.

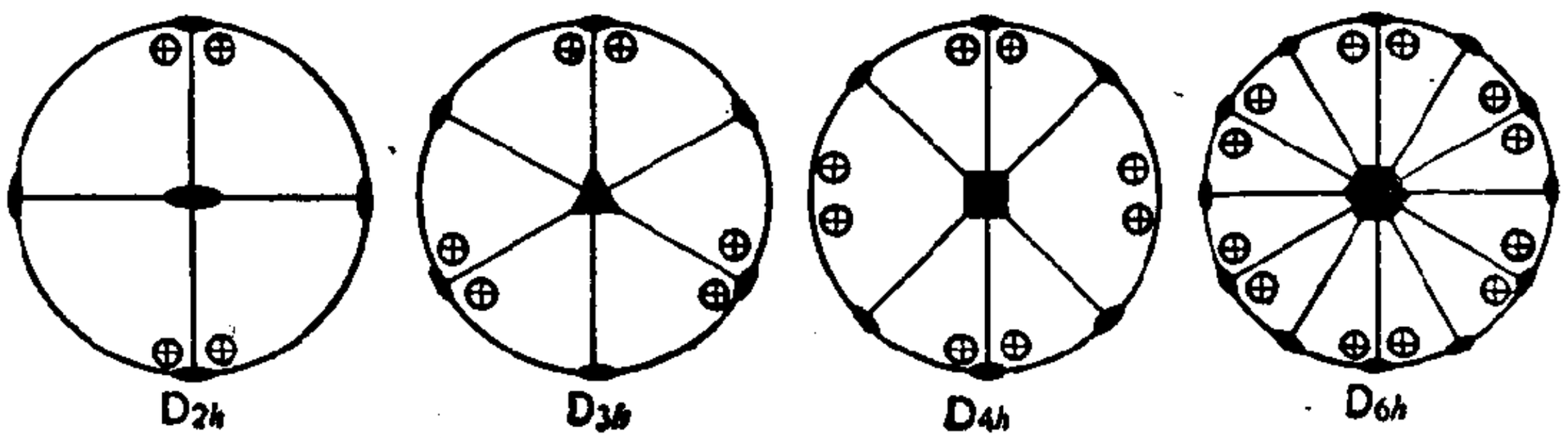


图 7.6　点群 D_{nh} 的极射赤面投影

最后，给群 D_n 增加平分水平 2 重轴间夹角的对角反射面，对 $n=2$ 和 3 又得出两个群，记为 D_{nd}. 这两个新的群如图(7.7)所示.

上面列举的 27 个点群都有一个 n 重主轴(选为竖直轴)，在水平面上还可有 n 个 2 重轴. 这些通称为简单点群. 我们是按其复杂程度一步一步地讨论的. 这些也是在二维晶体中

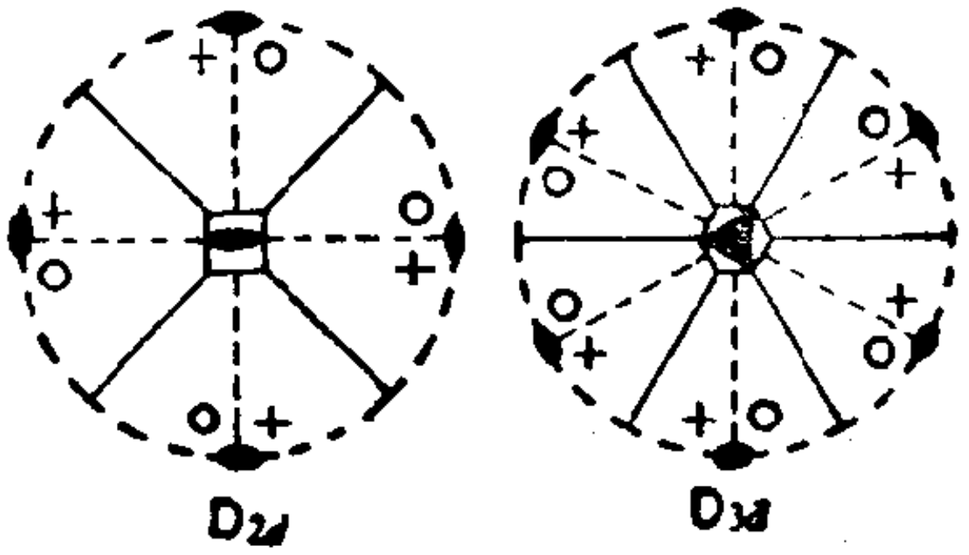


图 7.7　点群 D_{nd} 的极射赤面投影

要出现的点群．还有五个较高对称性的群，它们有一个以上的高于 2 重对称性（$m > 2$）的轴．即高对称性的主轴不止一条．有四条 3 重对称轴(例如立方体的四根对角线)也是这些群的特征．这些 3 重对称轴跟三个相互垂直的方向成相同的角度．事实上，由于有这种对称性，这些群是与立方系有关的．下面将讨论这些群．

最大的点群，称为 O_h，就是立方体的完全对称群；图(7.8)．它有 48 个元素，其中 24 个是真转动，24 个是非真转动．24 个真转动组成 O_h 的子群，表为 O，称为真转动立方

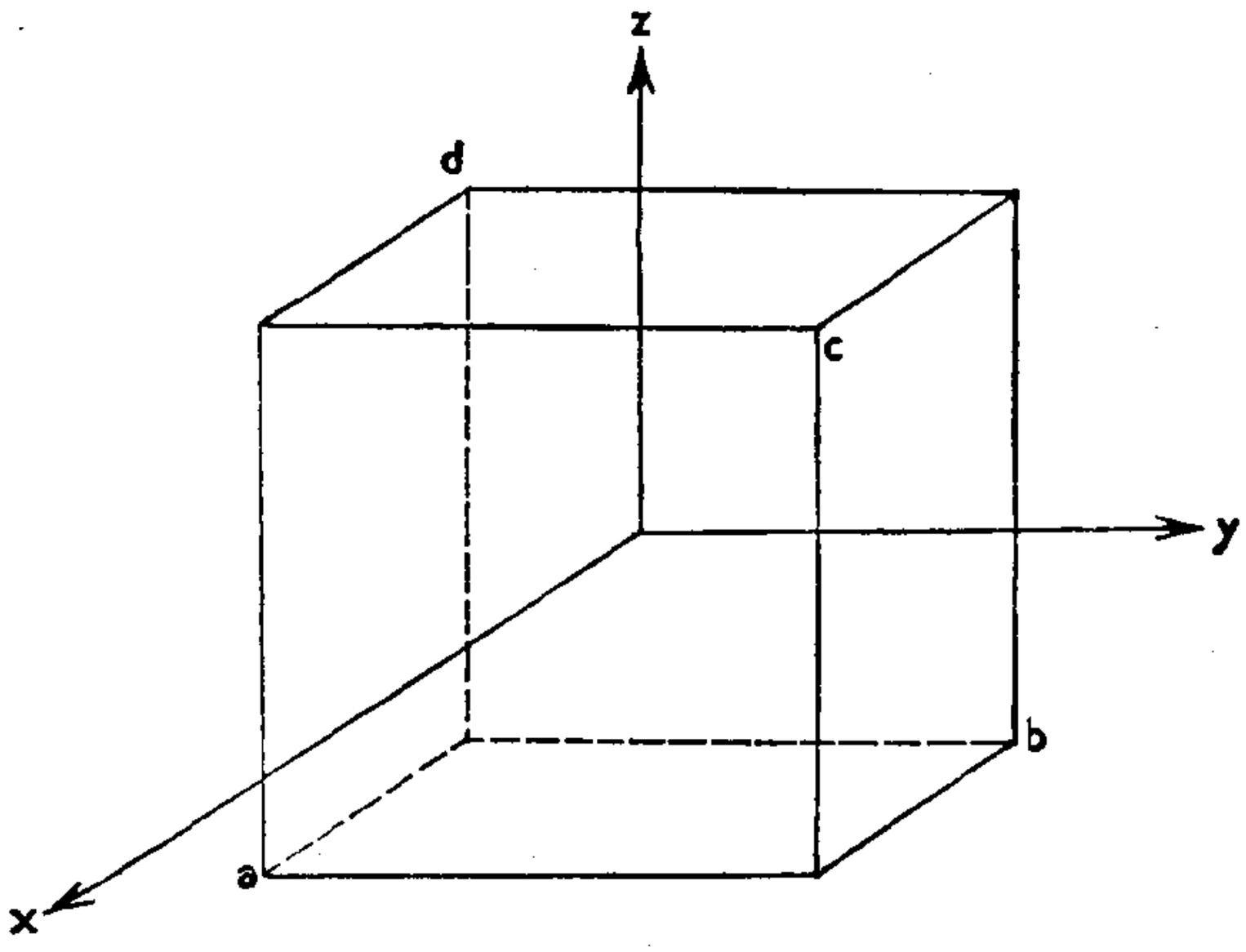


图 7.8　立方体对称性的说明(参照正文)．

群，此子群分类列在表 7.1 中．这些群对笛卡儿坐标系 (x, y, z) 的作用也在表的最后一列标出．

表 7.1 群 O 元素的分类以及它们对笛卡儿坐标系的操作．

类	操　　作	(x, y, z) 变到
(E)	恒等操作(1 个元素)	(x, y, z)
$(3C_4, 3C_4^3)$ 或 $(6C_4)$	绕 x, y 和 z 转 90° 和 270° (6 个元素)	$(y, -x, z)$ 等
$(3C_4^2)$	绕 x, y 和 z 转 180° (3 个元素)	$(-x, -y, z)$ 等
$(6C_2)$	绕任意一对相对棱中点的连线转 180° (6 个元素)	$(y, x, -z)$ 等
$(4C_3, 4C_3^2)$ 或 $(8C_3)$	绕立方体四根对角线转 120° 和 240° (8 个元素)	(y, z, x) 等

O_h 的其余 24 个元素可由 O 的 24 个元素与反演算符 J [由 (x, y, z) 变到 $(-x, -y, -z)$] 组合而得到．复合操作表为 JC_4^2, JC_3 等．注意，J 自身是立方体的对称操作．这 24 个新元素给出五个新的类，O_h 中一共有 10 个类．显然

$$O_h = O \otimes (E, J). \tag{7.3}$$

注意下面事实是有益的：(x, y, z) 自身间的置换数是 6，可以用八种不同的方式给每个置换加以正负号，于是 $\pm x$, $\pm y$ 和 $\pm z$ 的总排列数是 48．换句话说，48 是笛卡儿坐标轴平行于立方体各棱时可以选择的方式的数目．

正八面体与立方体有相同的全对称性群．如果把正八面体构造得使它的顶角在立方体的六个面心上，就可以看出这一点．因此，通常也称群 O_h 和 O 分别为全八面体群和真转动八面体群．

另一重要的群是通常表为 T_d 的正四面体对称性群. 它有 24 个元素并且也是 O_h 的子群.将图 (7.8) 中标出的 a, b, c, d 点彼此联接起来，在立方体内便刻划出一个正四面体. 我们注意到，对于四面体，反演和 4 重转动都不是对称操作. 但是相继运用这两个操作，则使四面体保持不变(只是给 a, b, c, d 点以不同的标记). 这可以从图(7.9)看出. 这里 C_4 取为绕图 (7.8) 上的 z 轴的转动. T_d 的 24 个元素分类是: (E), $(3C_4^2)$, $(4C_3, 4C_3^2)$, $(3JC_4, 3JC_4^3)$ 和 $(6JC_2)$. 群 T_d 与群 O 同构.

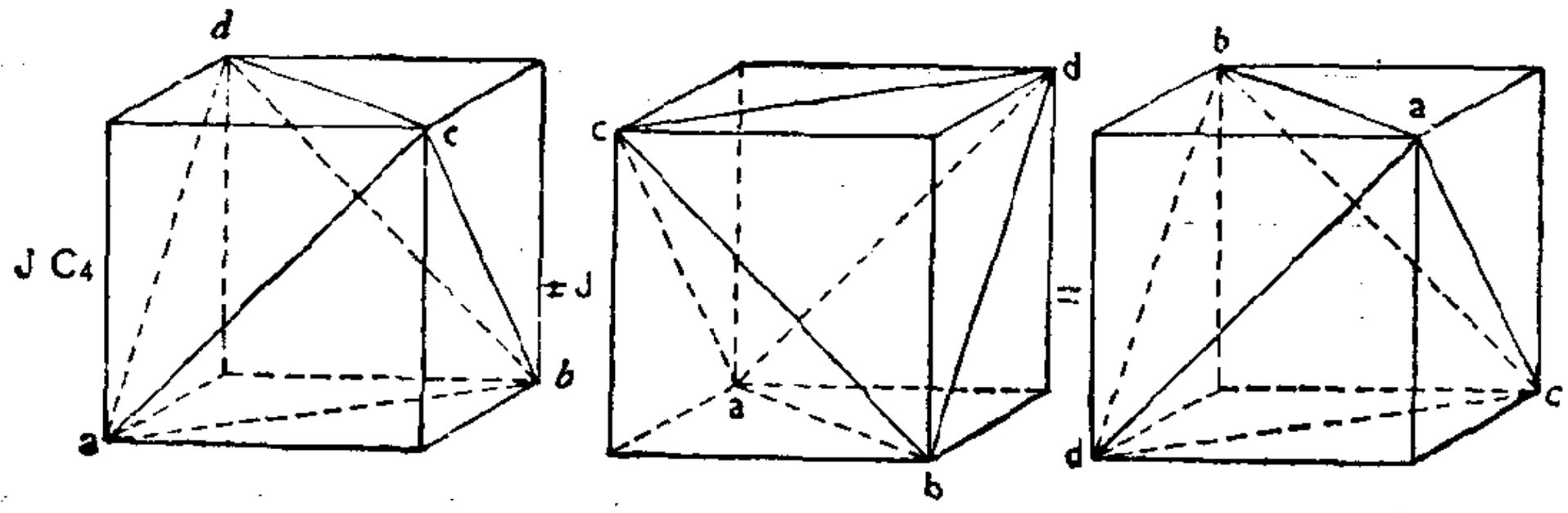


图 7.9 对正四面体的非真转动 JC_4 是对称变换.

T_d 的子群包含 12 个真转动 $(E, 3C_4^2, 4C_3, 4C_3^2)$，这个群记为 T. 然而要注意，在群 T 中，C_3 和 C_3^2 属于不同的类，这不同于它们在大群 T_d、O 和 O_h 中的情况. T 的类结构是 (E), $(3C_4^2)$, $(4C_3)$ 和 $(4C_3^2)$. 这是因为 T 中不存在使立方体对角线方向反转的操作[见 1.3 节关于求类的规则 (ii) 的讨论].

最后，可以用 T 与反演群 (E, J) 的直积来构造一个 24 阶的群. 此群记为 T_h, 它也是 O_h 的子群，但不是正四面体的对称性群. T_h 也不与 O 或 T_d 同构,因为它有八类.

将上述全部 32 个晶体点群列表是方便的. 虽然我们将采用上面讲过的熊夫利符号,但结晶学者常用另一种符号,通

称为国际符号．在这种符号里，真转动的 n 重轴简单地记为 n，而用 $\bar{n}$ 代表非真转动的 n 重轴．反射面表为 m，它跟 n 一起写成 nm 或 n/m；后一符号代表水平反射面．在下表中，国际符号写在点群熊夫利符号后面的圆括号内：

$C_1(1)$	$C_2(2)$	$C_3(3)$	$C_4(4)$	$C_6(6)$
$C_{1h}(m)$	$C_{2h}(2/m)$	$C_{3h}(\bar{6})$	$C_{4h}(4/m)$	$C_{6h}(6/m)$
	$C_{2v}(2mm)$	$C_{3v}(3m)$	$C_{4v}(4mm)$	$C_{6v}(6mm)$
	$S_2(\bar{1})$		$S_4(\bar{4})$	$S_6(\bar{3})$
	$D_2(222)$	$D_3(32)$	$D_4(422)$	$D_6(622)$
	$D_{2h}(mmm)$	$D_{3h}(\bar{6}m2)$	$D_{4h}(4/mmm)$	$D_{6h}(6/mmm)$
	$D_{2d}(\bar{4}2m)$	$D_{3d}(\bar{3}m)$		
$T(23)$	$T_d(\bar{4}3m)$	$T_h(m3)$	$O(432)$	$O(m3m)$

如经常提到的，许多点群是彼此同构的．下面的同构群表很有用，其中每个序列后面圆括号内的数字代表这些群的阶．

(a) C_2，C_{1h}，和 $S_2(2)$；

(b) C_4 和 $S_4(4)$；

(c) C_{2v}，C_{2h} 和 $D_2(4)$；

(d) C_{3v}，和 $D_3(6)$；

(e) C_{4v}，D_4 和 $D_{2d}(8)$；

(f) C_{6v}，D_6，D_{3h} 和 $D_{3d}(12)$；

(g) O 和 $T_d(24)$.

在结束本节之前，按对称性增加的顺序将七种三维晶格系（晶系）中可能出现的点群列成表 7.2．表中每个系也可以有其前面各系［表 7.2］中的点群．每系末项的点群，具有该系的最高对称性[5]．

---

5) Landau and Lifshitz (1968). Chap. 13.

表 7.2　与七种晶格系对应的点群

系	点　　群
三斜	C_1, S_2;
单斜	C_{1h}, C_2, C_{2h};
正交	C_{2v}, D_2, D_{2h};
三方	C_3, S_6, C_{3v}, D_3, D_{3d};
四方	S_4, D_{2d}, C_4, C_{4h}, C_{4v}, D_4, D_{4h};
六方	C_6, C_{3h}, D_{3h}, C_{6h}, C_{6v}, D_6, D_{6h};
立方	T, T_h, T_d, O, O_h.

7.2　平移群和空间群

我们讨论一个晶格常数为 a 的由 N 个格点组成的线性晶格. 我们采用周期边界条件使得 $x - Na \equiv x$, 这里 x 是沿线性晶格量度的坐标. 这样,对于沿晶格做 a 的整数倍平移,晶格不变. 令 T_1 代表平移 a 的操作而 T_n 代表平移距离 na 的操作. 则

$$T_1 x \equiv x - a, \quad T_n x \equiv (T_1)^n x \equiv x - na. \tag{7.4}$$

由周期边界条件有

$$T_N x \equiv (T_1)^N x \equiv x - Na \equiv x. \tag{7.5}$$

很明显, T_1 的幂生成 N 阶循环群. 这个群通常称为平移群,并表示为

$$T \equiv \{T_N \equiv E, T_1, T_2, \cdots, T_{N-1}\}. \tag{7.6}$$

T 的每个元素自成一类,因此 T 是阿贝尔群.

三维晶格的平移对称算符也构成群. 令晶格由三维初基平移矢量 $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ 和 $\mathbf{a}_3$ 生成. 我们采用下列周期边界条件:

$$\mathbf{r} - N_1\mathbf{a}_1 \equiv \mathbf{r}, \quad \mathbf{r} - N_2\mathbf{a}_2 \equiv \mathbf{r}, \quad \mathbf{r} - N_3\mathbf{a}_3 \equiv \mathbf{r}, \tag{7.7}$$

这里 $\mathbf{r}$ 是晶格中某点的位置矢量,初基胞数为 $N_1N_2N_3$.

令算符 $T(n_1, n_2, n_3)$ 代表经过矢量 $\mathbf{t}(n_1, n_2, n_3)$ 的平

移:

$$T(n_1, n_2, n_3)\mathbf{r} = \mathbf{r} - n_1\mathbf{a}_1 - n_2\mathbf{a}_2 - n_3\mathbf{a}_3$$
$$= \mathbf{r} - \mathbf{t}(n_1, n_2, n_3), \qquad (7.8)$$

这里 $1 \leqslant n_i \leqslant N_i$. 可以看出，相继运用两次平移算符等价于另一个平移算符. 于是

$$T(m_1, m_2, m_3)T(n_1, n_2, n_3)\mathbf{r}$$
$$= T(m_1 + n_1, m_2 + n_2, m_3 + n_3)\mathbf{r}. \qquad (7.9)$$

所有这样的算符构成 $N_1N_2N_3$ 阶群，这是三维晶格的全平移群 T. 单位元是 $T(0, 0, 0) = T(N_1, N_2, N_3)$. 群 T 的一切平移都相互对易. 因此，群也是阿贝尔的，虽然它不是循环的.

实际的三维晶格在点群变换和平移变换下都是不变的. 对于每个初基胞内多于一个原子的复杂晶体，可能发生下列情况：晶体在点群操作后又在平移下是不变的，虽然单独一种都不是晶体的对称操作. 图(7.10)所示的体系便是这种晶体的例子. 这里是晶格常数为 a 的一维晶格. 用黑点表示的每个格点，有两个原子与之相连，它们表为＋和○. 晶格平移矢量是 a 的整数倍. 此外，体系平移 $(2n + 1)a/2$，然后再绕实线二重转动下是不变的. 这样的操作称为*螺旋转动*. 于是，图(7.10)的体系有二重螺旋轴的对称元素.

类似的，如晶体在平面反射后又在此平面上平移一个矢量而保持不变，便称它为有滑移反射面或简称有*滑移面*[6]. 像

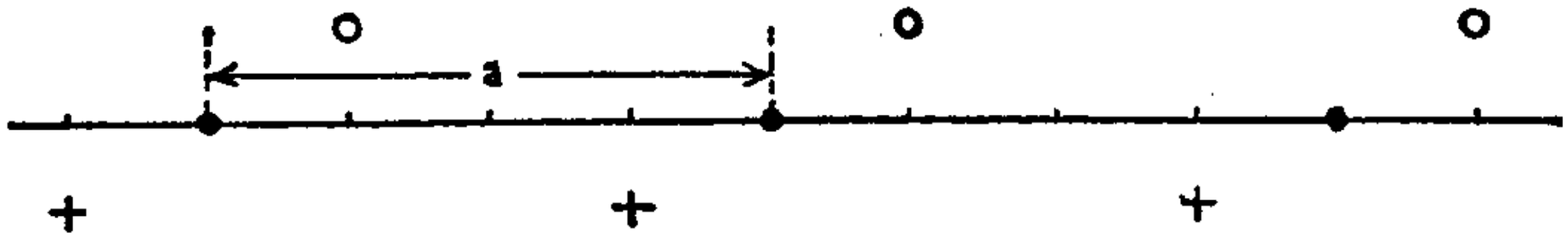


图 7.10 有二重螺旋对称的一维体系.

6) 关于螺旋转动和滑移面的清晰的陈述，参阅 Azaroff (1960) pp. 20—23.

螺旋轴情况那样，矢量本身不必是晶格的对称平移矢量．注意，组成滑移面的两个操作，像组成螺旋轴的两个操作一样，都是相互对易的．

晶体的全对称性群称为它的空间群．从上面的讨论很清楚，空间群的元素是点群操作和平移的组合．因此，空间群的一般元素可以表成$\{A|\boldsymbol{\tau}\}$，这里A是点群操作，$\boldsymbol{\tau}$是平移．后者不一定是晶体平移群的一个元素．$\{A|\boldsymbol{\tau}\}$对位置矢量的操作是

$$\{A|\boldsymbol{\tau}\}\mathbf{r} = A\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}. \tag{7.10}$$

可以很容易地写出两个这种元素的相继操作，如下：

$$\begin{aligned}\{B|\boldsymbol{\tau}_2\}\{A|\boldsymbol{\tau}_1\}\mathbf{r} &= \{B|\boldsymbol{\tau}_2\}\{A\mathbf{r} - \boldsymbol{\tau}_1\}\\ &= BA\mathbf{r} - B\boldsymbol{\tau}_1 - \boldsymbol{\tau}_2,\end{aligned}$$

由此得出

$$\{B|\boldsymbol{\tau}_2\}\{A|\boldsymbol{\tau}_1\} = \{BA|B\boldsymbol{\tau}_1 + \boldsymbol{\tau}_2\}. \tag{7.11}$$

空间群的单位元显然是$\{E|0\}$，而一个元素的逆则为

$$\{A|\boldsymbol{\tau}\}^{-1} = \{A^{-1}|-A^{-1}\boldsymbol{\tau}\}. \tag{7.12}$$

利用(7.11)这是容易证明的．

在本章和下一章里，晶体的空间群将表为S．应记住，平移一般与点群操作并不对易．因此刚才提出的表面上看来是复杂化了的记号就是不可免的．

三维晶体可以分成七个系和十四个型．晶体的平移对称性完全决定于它所属的型．换句话说，每型有自己的平移群．已知共有 230 个晶体空间群[7]．我们在这里不一一列举．在文献目录里可以找到适当的参考书．

在讨论螺旋轴和滑移面时，我们已经看到，如$\{A|\boldsymbol{\tau}\}$是空间群的一个元素，$\{A|0\}$不一定还在空间群中．换句话说，

---

7) Buerger (1967).

$\{A|0\}$不一定是晶体的对称操作．如果在一个群中，所有操作 $\{A|0\}$（对于所有 $A \in G$，G 是点群）都是空间群 S 的元素，这样的空间群 S 称为同型群．全部空间群有 73 个同型群和 157 个非同型群．显然，当且仅当所有的 $\boldsymbol{\tau}$ 等于晶格平移矢量 $\mathbf{t}$，空间群才是同型群．因此，一个同型空间群既不包含螺旋轴也不包含滑移面．

在一个给定的空间群中，每个点群操作 A 有一与之相连的特征最小平移矢 $\boldsymbol{\delta}$，其形如 $\boldsymbol{\delta} = \xi\mathbf{a}_1 + \eta\mathbf{a}_2 + \zeta\mathbf{a}_3$，这里 $0 \leqslant \xi, \eta, \zeta < 1$．点群元素 A 在空间群中总以 $\{A|\boldsymbol{\delta} + \mathbf{t}\}$ 的形式出现，这里 $\mathbf{t}$ 是晶格平移矢量．如果 $\boldsymbol{\delta}$ 对一切点群元素都为 0，则有同型空间群，这时对于所有 $A \in G$，形如 $\{A|0\}$ 的操作都是空间群的元素．但是，如果 $\boldsymbol{\delta}$ 对于某些点群元素不为零，便有非同型空间群．作为例子，讨论金刚石晶体．晶格是面心立方，于是点群是全八面体群 O_h．然而，该晶体的基元是每个格点有两个原子，表成与简单立方晶格相连的正交平移矢量 $\mathbf{a}_1$，$\mathbf{a}_2$ 和 $\mathbf{a}_3$，一个原子在(0, 0, 0)，而另一个原子在 $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right)$．现在应当明确，虽然在八面体群下晶格是不变的，但不是 O_h 的所有操作都能使这晶体保持不变．换句话说，金刚石晶体具有四面体对称性，它只在四面体群 T_d 操作下才是不变的．O_h 的这个子群有 24 个元素，它们都以 $\{A|\mathbf{t}\}$ 形式出现在空间群内，此处 $\boldsymbol{\delta} = 0$，而 $A \in T_d$．至于剩下的 24 个元素，观察金刚石的晶体结构可以证明：进行其中一个元素的操作，然后再平移 1/4 空间对角线，晶体将保持不变．因此，这些元素以 $\{B|\boldsymbol{\delta} + \mathbf{t}\}$ 形式出现在空间群内，此处对 O_h（但不是 T_d）中所有的 B，$\boldsymbol{\delta} = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_3)/4$．在这两种情况，$\mathbf{t}$ 都是面心立方晶格的任意平移矢量．

即使在同型群的情形，由于操作不可对易，空间群也不是

点群与平移群的直积. 然而可以证明，平移群T是任何空间群（同型的或非同型的）一个正规子群. 令$\{\{A|\boldsymbol{\delta}+\mathbf{t}\}\}$代表使晶格平移矢量$\mathbf{t}$具有一切可能值而$A$和$\boldsymbol{\delta}$保持固定的一组操作，然后讨论平移群 $T=\{\{E|\mathbf{t}\}\}$ 对于S的特定元素$\{A|\boldsymbol{\delta}\}$的右陪集和左陪集:

$$\{\{E|\mathbf{t}\}\}\{A|\boldsymbol{\delta}\}=\{\{A|\boldsymbol{\delta}+\mathbf{t}\}\},$$

$$\{A|\boldsymbol{\delta}\}\{\{E|\mathbf{t}\}\}=\{\{A|\boldsymbol{\delta}+A\mathbf{t}\}\}. \qquad (7.13)$$

因为$\mathbf{t}$跑遍晶格所有的平移矢量，不论$\boldsymbol{\delta}$是不是平移矢量，式(7.13)右侧的两个陪集显然是相等的. 因此平移群不但是同型空间群的不变子群，也是非同型空间群的不变子群. 还可证明，商群S/T同构于点群G.

7.3 分子点群

分子可以有7.1节列举的任何一种晶体点群对称性. 此外，分子还可属于别的对称性群，例如，含有五重转动或绕一个轴的全转动对称性的对称性群. 因为分子没有平移对称性的限制，原则上可以有n重对称轴，n是任意正整数或无限大. 下面将讨论分子中出现的几种附加的点对称性群.

C_∞, $C_{\infty v}$. 如图(7.11)所示的双原子分子，或任意线状分子，都有绕原子联线的全转动对称性. LiH, NH, CO 等等，以及一般讲MX都是这类分子的例子，此处M是一个碱原子或氢原子，X是一个卤素原子. 现在以C_∞标记的转动群正是第四章的轴转动群$SO(2)$. 而且，当一体系有轴转动对称性时，对含AB直线的任意竖直面，它也有反射对称性. 这使分子AB的全对称性群成为$C_{\infty v}$而不是C_∞. 应注意，在AB的平面上进行的反射与绕直线AB的转动不可对易，因此$C_{\infty v}$不是阿贝尔群.

$C_{\infty v}$的类结构是这样的: 在一切竖直面上的反射属于一



图 7.11　含有相异二原子 A 和 B 的双原子分子具有对称性群 $C_{\infty v}$.

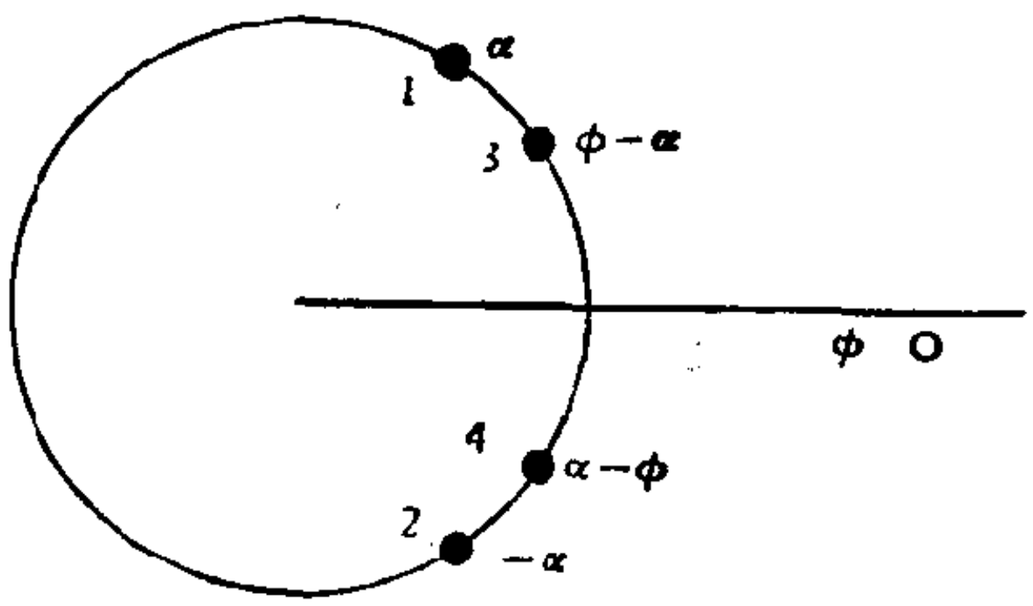


图 7.12　转动 $R(\phi)$ 和 $R(-\phi)$ 在群 $C_{\infty v}$ 内是彼此共轭的.

类. 而且绕 AB 转过 ϕ 和 $-\phi$ 属于一类. 观察图 (7.12) 以及图上说明便容易证明这一点. 令 $R(\phi)$ 代表绕通过圆心的竖直轴的逆时针转动，σ_v 代表在竖直面 $\phi = 0$ 上的反射. 对方位角为 α 的位置 1 处的原子施以操作 $\sigma_v^{-1}R(\phi)\sigma_v$，使它相继取图 (7.12) 所示的位置 2、3 和 4. 使 α 处一个原子变换到 $\alpha - \phi$ 处的联合操作等效于转动 $R(-\phi)$. 因此 $\sigma_v^{-1}R(\phi)\sigma_v = R(-\phi)$，这表明，$R(\phi)$ 和 $R(-\phi)$ 属于一类.

$D_{\infty h}$.　如果图 (7.11) 中的双原子分子的一对原子是相同的 (如图 7.13a)，则还有另一些对称元素. 图 (7.13b) 和 (7.13c) 所示的线形分子 ABA 和 ABBA 也是如此. 除了绕原子联线的轴转动对称性外，我们注意到还有通过分子中心‘水平’面上的反射对称性. 记为 σ_h. 也有绕通过分子中心的任意水平轴的二重转动对

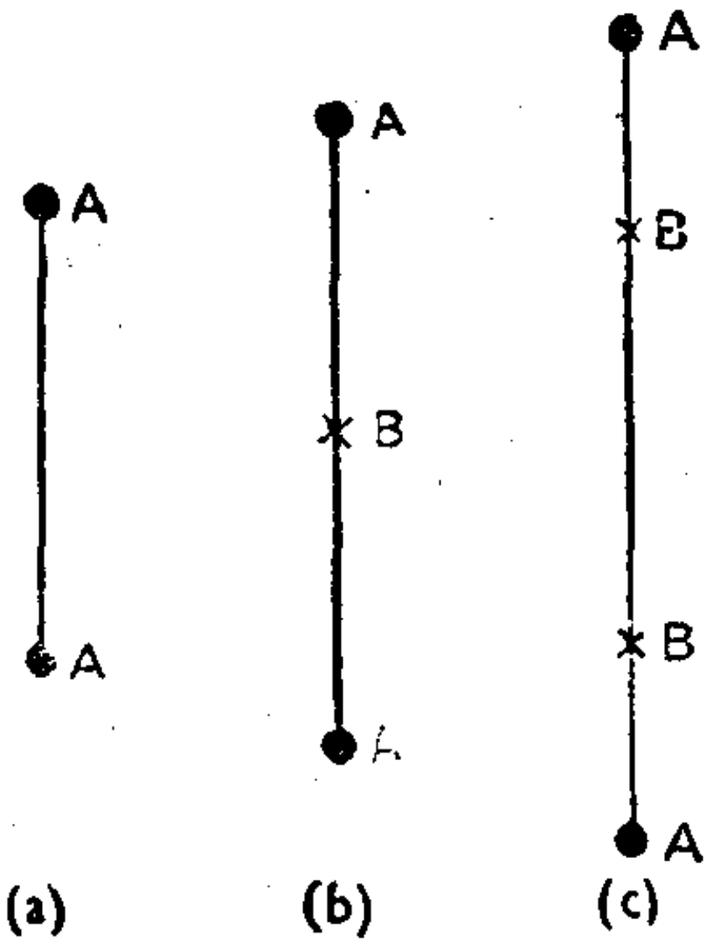


图 7.13　具有对称性群 $D_{\infty h}$ 的分子. (a) 型的例子是 H_2, N_2, O_2, Cl_2 等; (b) 型的例子是 CO_2, 而 (c) 型的是 C_2H_2.

称性[8] C_2'. 绕竖直轴转 π 角连同 σ_h 则得出反演对称性 J. 反演连同 C_2' 给出竖直面上的反射 σ_v. 因此 $D_{\infty h}$ 的类结构如下：两转动 $R(\phi)$ 和 $R(-\phi)$ 属于一类；$JR(\phi)$ 和 $JR(-\phi)$ 属于一类；E 和 J 各构成不同的类，因为它们跟所有别的元素都可对易；所有的竖直反射 σ_v 属于一类；最后，所有 $J\sigma_v = C_2'$ 属于一类.

群 D_∞（不含水平反射面）表示绕原子连线的轴转动对称性以及绕经分子中心的任意水平轴的二重对称性. 于是很明显

$$D_{\infty h} = D_\infty \otimes (E, J). \tag{7.14}$$

复杂分子也可以有别的对称性，例如五重、六重对称性等等. 容易得到包含已知 n 重对称主轴的全部点群. 例如共有五个点群，它们每个都有五重转动轴. 这些点群是 C_5, C_{5v}, C_{5h}, D_5 和 D_{5h}. 留作习题，求出这些点群的极射赤面投影.

7.4 点群的不可约表示

求点群特征标表以及求不可约表示的一般方法在 3.6 节的 C_{4v} 例子中已经讨论得相当详尽. 因此我们不再分别研究全部点群的特征标表. 然而作为一般原则，我们注意到，一个群如能表成两个较小的群的直积，正如 3.11 节讨论过的，这个群的特征标表可以从小群的特征标得出. 在这里我们举两个例子来说明，其一是关于立方群 O 和 O_h 的，另一是关于连续群 $C_{\infty v}$ 或 D_∞ 和 $D_{\infty h}$ 的.

群 O 有五个类，从而有五个不可约表示. 它们的维数可用下述关系求出：

$$l_1^2 + l_2^2 + l_3^2 + l_4^2 + l_5^2 = 24. \tag{7.15}$$

---

8) 用于 C_2' 的撇标记这里的转动轴不同于原子联线的主对称轴.

这给出维数 1，1，2，3，3．于是容易求出特征标表．不可约表示的特征标和基函数一同列于表 7.3 中．不可约表示的各个符号都是通用的．表 7.3 以及整个本书均沿用 Bouckaert, Smoluchowski 和 Wigner[9] 的符号．

得出 O 的不可约表示，便容易求 O_h 的不可约表示．（因为 $O_h = O \otimes (E, J)$，O_h 将有十个不可约表示，它们是 O 与反演群 (E, J) 的不可约表示的直积．O_h 的特征标表在表 7.4 中给出．注意，O 的每一个不可约表示给出 O_h 的两个不

表 7.3 立方群 O 的特征标表

基　出　数	不可约表示	E	$6C_4$	$3C_4^2$	$6C_2$	$8C_3$
$x^n + y^n + z^n$（n 为偶数）	Γ_1	1	1	1	1	1
xyz	Γ_2	1	−1	1	−1	1
$\{x^2 - y^2,\ 2z^2 - x^2 - y^2\}$	Γ_{12}	2	0	2	0	−1
$\{x,\ y,\ z\}$	Γ_{15}'	3	1	−1	−1	0
$\{xy,\ yz,\ zx\}$	Γ_{25}'	3	−1	−1	1	0

表 7.4 O_h 的特征标表

	E	$6C_4$	$3C_4^2$	$6C_2$	$8C_3$	J	$6JC_4$	$3JC_4^2$	$6JC_2$	$8JC_3$
Γ_1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	−1	1	−1	1	1	−1	1	−1	1
Γ_{12}	2	0	2	0	−1	2	0	2	0	−1
Γ_{15}'	3	1	−1	−1	0	3	1	−1	−1	0
Γ_{25}'	3	−1	−1	1	0	3	−1	−1	1	0
Γ_1'	1	1	1	1	1	−1	−1	−1	−1	−1
Γ_2'	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1	1	−1
Γ_{12}'	2	0	2	0	−1	−2	0	−2	0	1
Γ_{15}	3	1	−1	−1	0	−3	−1	1	1	0
Γ_{25}	3	−1	−1	1	0	−3	1	1	−1	0

9) Bouckaer, Smoluchowski and Wigner (1936).

可约表示，在反演下有一个是偶表示，另一个是奇表示.

我们用群 $C_{\infty v}$ 或 D_{∞} 作为第二个例子. 它们是非阿贝尔连续群，有下列的类：$C_{\infty v}=(E, 2R_{\phi}, \sigma_v)$和 $D_{\infty}=(E, 2R_{\phi}, C_2')$. 每类有两个一维不可约表示，一个是恒等表示，另一个是与恒等表示正交的表示. 而且，每个群都有无穷多个二维不可约表示. 为此我们注意，对任何正整数 n，$(x+iy)^n$ 的实部和虚部生成 $C_{\infty v}$ 和 D_{∞} 的一个二维不可约表示. 这两个群的全部特征标表列于表 7.5 中. 这两个群没有高于二维的不可约表示. 此处以及在表 7.6 中关于不可约表示的符号是分子物理学和化学中所惯用的.

表 7.5 $C_{\infty v}$ 和 D_{∞} 的特征标表

不可约表示	E	$2R_{\phi}$	σ_v 或 C_2'	基函数	
				$C_{\infty v}$	D_{∞}
A_1	1	1	1	x^2+y^2	
A_2	1	1	−1	—— | z	
E_1	2	$2\cos\phi$	0	(x, y)	
E_2	2	$2\cos 2\phi$	0	$(x^2-y^2, 2xy)$	
E_3	2	$2\cos 3\phi$	0	$(x^3-3xy^2, 3x^2y-y^3)$	
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	

最后，我们讨论群 $D_{\infty h}$，它可按不同的方式表示为直积. 例如，

$$D_{\infty h}=D_{\infty}\otimes(E, \sigma_h)=C_{\infty v}\otimes(E, \sigma_h)$$
$$=C_{\infty v}\otimes(E, J). \tag{7.16}$$

$D_{\infty h}$ 的类是 E，$2R_{\phi}$，C_2'，J，$2J$ C_{ϕ} 和 $JC_2'=\sigma_v$. $C_{\infty v}$ 或 D_{∞} 的每个不可约表示又一次给出 $D_{\infty h}$ 的两个不可约表示，在反演下一个是偶表示，另一是奇表示. 它们分别用下标 g（因德文 gerade 表偶）和 u（德文 Ungerade 表奇）标记. $D_{\infty h}$ 的特

表 7.6 $D_{\infty h}$ 的特征标表

	E	$2R_\phi$	C_2'	J	$2JR_\phi$	JC_2'
A_{1g}	1	1	1	1	1	1
A_{1u}	1	1	1	−1	−1	−1
A_{2g}	1	1	−1	1	1	−1
A_{2u}	1	1	−1	−1	−1	1
E_{1g}	2	$2\cos\phi$	0	2	$2\cos\phi$	0
E_{1u}	2	$2\cos\phi$	0	−2	$-2\cos\phi$	0
E_{2g}	2	$2\cos 2\phi$	0	2	$2\cos 2\phi$	0
E_{2u}	2	$2\cos 2\phi$	0	−2	$-2\cos 2\phi$	0
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

征标表见表 7.6.

全部晶体点群和某些分子点群的不可约表示均列在表 7.7 内. 只要有 Bouckaert[10] 等人的不可约表示符号，就把它们列在左方. 这种记号通常用来标记立方晶格的能带. 二维正方晶格能带的符号列在右方. 许多点群的不可约表示没有标准的符号. 在时间反转[11]对称下，成对的复共轭表示是简并的，我们用括号括在一起的方式来标示它们是简并的. 作为小群直积的群也照此标示，它们的特征标表不再列出. 由带 (E, J) 或 (E, σ_h) 的小群直积构成的各群，其附加的表示均用撇来标记. 例如 D_4 的五个不可约表示用 M_i 或 X_i 标示; D_{4h} 的十个不可约表示用 M_i 和 M_i' 或 X_i 和 X_i' 标记，其中 $1 \leqslant i \leqslant 5$. 关于各种常用符号一览表，读者可参阅文献[12].

10) Bouckaert, Smouluchowski and Wigner (1936); Koster (1957).

11) 见附录 C.

12) Tinkham (1964); Rosenthal and Murphy (1936); Koster (1957).

表 7.7　晶体点群和某些分子点群的特征标表。

C_1	E
	1

C_2	E	C_2
	1	1
	1	−1

C_3	E	C_3	C_3^2
	1	1	1
	1	w	w^2
	1	w^2	w

$w = \exp(2\pi i/3)$

C_4	E	C_4	C_4^2	C_4^3
	1	1	1	1
	1	−1	1	1
	1	$-i$	−1	i
	1	i	−1	$-i$

C_5	E	C_5	C_5^2	C_5^3	C_5^4
	1	1	1	1	1
	1	w	w^2	w^3	w^4
	1	w^4	w^3	w^2	w
	1	w^2	w^4	w	w^3
	1	w^3	w	w^4	w^2

$w = \exp(2\pi i/5)$

表 7.7 （续）

C_6	E	C_6	C_6^2	C_6^3	C_6^4	C_6^5
	1	1	1	1	1	1
	1	−1	1	−1	1	−1
{	1	w	w^2	w^3	w^4	w^5
{	1	w^5	w^4	w^3	w^2	w
{	1	w^2	w^4	1	w^2	w^4
{	1	w^4	w^2	1	w^4	w^2

$w = \exp(2\pi i/6)$

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v'	
D_1 G_1 S_1 Z_1 Σ_1	1	1	1	1	x_1
D_2 G_2 S_2 Z_2 Σ_2	1	1	−1	−1	x_2
D_3 G_3 S_3 Z_3 Σ_3	1	−1	1	−1	x_3
D_4 G_4 S_4 Z_4 Σ_4	1	−1	−1	1	x_4

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$F_1\Lambda_1$	1	1	1
$F_2\Lambda_2$	1	1	−1
$F_3\Lambda_3$	2	−1	0

C_{4v}	E	$2C_4$	C_4^2	$2m$	2σ	
W_1 T_1 Δ_1	1	1	1	1	1	M_1 Γ_1
W_1' T_1' Δ_1'	1	1	1	−1	−1	M_2 Γ_2
W_2 T_2 Δ_2	1	−1	1	1	−1	M_3 Γ_3
W_2' T_2' Δ_2'	1	−1	1	−1	1	M_4 F_4
W_3 T_5 Δ_5	2	0	−2	0	0	M_5 Γ_5

表 7.7 （续）

C_{5v}	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5\sigma_v$	
	1	1	1	1	
	1	1	1	−1	
	2	$2\cos x$	$2\cos 2x$	0	$x = 2\pi/5$
	2	$2\cos 2x$	$2\cos 4x$	0	

C_{6v}	E	$2C_6$	$2C_6^2$	C_6^3	$3\sigma_d$	$3\sigma_v$
	1	1	1	1	1	1
	1	1	1	1	−1	−1
	1	−1	1	−1	−1	1
	1	−1	1	−1	1	−1
	2	1	−1	−2	0	0
	2	−1	−1	2	0	0

C_{1h}	E	σ_h	
Q_1	1	1	$Z_1\ \Sigma_1\ \Delta_1$
Q_2	1	−1	$Z_2\ \Sigma_2\ \Delta_2$

$C_{nh} = C_n \otimes C_{1h}$。

S_2	E	J
	1	1
	1	−1

S_4	E	S_4	C_4^2	S_4^3
	1	1	1	1
	1	−1	1	−1
	1	i	−1	$-i$
	1	$-i$	−1	i

表 7.7 （续）

$S_6 = C_3 \otimes S_2$。

D_2	E	C_{2x}	C_{2y}	C_{2z}
N_1	1	1	1	1
N_2	1	1	−1	−1
N_3	1	−1	1	−1
N_4	1	−1	−1	1

D_3	E	$2C_3$	$3C_2'$
L_1	1	1	1
L_2	1	1	−1
L_3	2	−1	0

D_4	F	$2C_4$	C_4^2	$2C_2'$	$2C_2''$
X_1 M_1	1	1	1	1	1
X_2 M_2	1	1	1	−1	−1
X_3 M_3	1	−1	1	1	−1
X_4 M_4	1	−1	1	−1	1
X_5 M_5	2	0	−2	0	0

D_5	E	$2C_5$	$2C_5^2$	$5C_2'$	
	1	1	1	1	
	1	1	1	−1	
	2	$2\cos x$	$2\cos 2x$	0	$x = 2\pi/5$
	2	$2\cos 2x$	$2\cos 4x$	0	

表 7.7 (续)

D_6	E	$2C_6$	$2C_6^2$	C_6^3	$3C_2'$	$3C_2''$
	1	1	1	1	1	1
	1	1	1	1	−1	−1
	1	−1	1	−1	1	−1
	1	−1	1	−1	−1	1
	2	1	−1	−2	0	0
	2	−1	−1	2	0	0

D_{2d}	E	$2S_4$	C_2	$2C_2'$	$2\sigma_d$
W_1	1	1	1	1	1
W_1'	1	1	1	−1	−1
W_2	1	−1	1	1	−1
W_2'	1	−1	1	−1	1
W_3	2	0	−2	0	0

$D_{3d} = D_3 \otimes S_2$;
$D_{nh} = D_n \otimes s_2$, $n = 2, 4, 6$;
$D_{nh} = D_n \otimes (E, \sigma_n)$, $n = 3, 5$。

T	E	$3C_2$	$4C_3$	$4C_3^2$	
	1	1	1	1	
	1	1	w	w^2	$w = \exp(2\pi i/3)$
	1	1	w^2	w	
	3	−1	0	0	

$T_h = T \otimes S_2$;

表 7.7 （续）

O：见表 7.3

$O_h = O \otimes S_2$ 见表 7.4

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
P_1	1	1	1	1	1
P_2	1	1	1	−1	−1
P_3	2	−1	2	0	0
P_4	3	0	−1	1	−1
P_5	3	0	−1	−1	1

7.5 双群

在第四章讨论 $SO(2)$ 和 $SO(3)$ 时，我们已经看到，它们既有单值表示也有双值表示．我们注意，如果体系有一个整数角动量，其对称性群，譬如说是 $SO(2)$ 或 $SO(3)$；则对半奇数角动量，其真对称性群便是对应的双群 $SO'(2)$ 或 $SO'(3)$．上述论断甚至对于对称性低于 $SO(3)$ 或 $SO(2)$ 的体系，如分子或晶体，也是有效的．对于整数角动量，如果一个体系的对称性群是某点群 G，则对于半奇数角动量，对称性群将是对应的双群 G'．

双群的概念产生于这样的事实：一个体系绕任意轴转动 2π 角之后，不能恢复它的原始状态．这就需要引入一个代表绕任意轴转 2π 角的元素 $\bar{E}$（见 146 页）．这里重要的是区别转动 2π 角对坐标系的效果和对物理波函数的效果．坐标系绕通过原点的任意轴转 2π 角后，能够恢复其原始状态．然而自旋角动量为半奇数的粒子，其旋量波函数经过 2π 角的转动后要乘以 -1，只有转动 4π 角后才能恢复其原始值．因此，作为对旋量波函数的一个操作，$\bar{E}$ 不是单位元．

7.5.1 *双群的类* 一般说来，双群 G' 包含 G 的全部操作，再加上与元素 $\bar{E}$ 相结合的 G 操作. 这里 $\bar{E}$ 代表绕某轴转 2π 角，且具有如下性质：$(\bar{E})^2 = E$，E 为单位元. 若 A 是 G 的一个元素，我们将用 $\bar{A}$ 代表乘积 $\bar{E}A = A\bar{E}$ 并称作画横线的操作. G' 的阶是 G 的二倍，但是 G' 中类的数目不一定是 G' 中的二倍. 元素 $\bar{E}$ 跟 G 的所有点群操作均可对易. 因此对于所有 $A \in G$，在 A 和 $\bar{A}$ 属于不同类的特殊情况下，G' 的类的数目必为 G 的二倍. 对应于 G 的每一类. 如 $(A, B, C, \cdots)$，在 G' 中有两个类：$(A, B, C, \cdots)$ 和 $(\bar{A}, \bar{B}, \bar{C}, \cdots)$. 另一方面，若对于某些 $A \in G$，A 和 $\bar{A}$ 属于同一类，G' 的类数将少于 G 的类数的二倍. 已经找到[13]确定 A 和 $\bar{A}$ 是否属于同一类的下述规则.

(i) 单位元 E 和算符 $\bar{E}$ 构成两个不同的类. 在含反演对称性的群中，反演 J 和 $\bar{E}J = \bar{J}$ 也构成不同的类.

(ii) 若 A 是绕某轴的二重转动，当且仅当下列两情况之一，A 和 $\bar{A}$ 才属于同一个类. 即在 G 中绕与 A 的轴相垂直的轴有另一个二重转动；或在含 A 的轴的平面内有一反射. 例如，D_2 包含绕三个相互垂直轴的二重转动. 这些转动用 C_{2x}，C_{2y}，C_{2z} 代表. 在对应的双群 D_2' 内，C_{2x} 和 $\bar{C}_{2x}$ 在同一类中，同理 $(C_{2y}, \bar{C}_{2y})$ 和 $(C_{2z}, \bar{C}_{2z})$ 是 D_2' 的另外两个类. 群 C_{4v} 有通过四重轴的各反射面，于是 C_4^2 和 $\bar{C}_4^2$ 属于双群 C_{4v}' 中的一个类. 但是，在双群 C_{2h}'，C_{4h}' 和 C_{6h}' 中，由于明显的理由 C_2 和 $\bar{C}_2$ 将分属于不同的类（这里 C_2 代表绕对称轴的二重转动）.

(iii) 对于所有别的转动（即转 $2\pi/n$ 角的转动，这里 $n > 2$），画横线的和不画横线的操作的各类是不同的. 例如，在

13) Koster (1957).

群 C_{3v} 中，两个三重转动在一个类 $(2C_3)$ 中．在双群 C_{3v}' 中，得到两个类 $(2C_3)$ 和 $(2\bar{C}_3)$．与这些元素对应的类的数目加倍．

(iv) 若 A 是在某平面内的反射，当且仅当在下列两情况之一，A 和 $\bar{A}$ 才属于一个类：即在与该平面垂直的平面内有另一反射；或绕在 A 的平面内的一个轴有二重转动．例如，群 C_{2v}，C_{4v} 和 C_{6v} 有垂直的诸反射面，于是在对应的双群中，σ_v 和 $\bar{\sigma}_v$ 属于一个类．然而，在群 C_{3v} 内，各反射面不相互垂直，因此在双群 C_{3v}' 中，σ_v 和 σ_v' 分属于不同的类．由于同样的理由，在双群 D_{nh}' 中，水平反射 σ_h 和 $\bar{\sigma}_h$ 属于一个类；但是在 D_{3d}' 中，σ_v 和 $\bar{\sigma}_v$ 属于不同的类．

(v) 最后，若群 G 含有非真转动，形如 JC_n 的这些转动遵从同样的规则 (ii) 和 (iii)．

一旦得知对应点群的各个类，便可借助这些规则将任意双群分解成它的各个类．下面我们讨论几个双群，示例说明这些规则的用法，以便读者了解上述规则的应用．

C_n．　有 n 个元素 C_n，C_n^2，$\cdots$，$C_n^n = E$，它们每个自成一类．各双群 C_n' 也是 $2n$ 阶的循环群，它们的元素是 $(C_n, C_n^2, \cdots, C_n^n = \bar{E}, \bar{C}_n, \bar{C}_n^2, \cdots, \bar{C}_n^n = E)$．

C_{nv}．　对于偶数 n，这些群有绕 n 重主轴的二重转动．因为有通过此轴的诸反射面，根据规则 (ii)，在双群中，二重转动 $C_2 \equiv C_n^{n/2}$ 和 $\bar{C}_2$ 属于一个类．根据规则 (iv)，竖直反射 σ_v 和对应的画横线的操作 $\bar{\sigma}_v$ 属于同一个类．对于奇数 n，规则 (ii) 或 (iv) 均不适用，于是在 C_{nv}' 中对于奇数 n，一切画横线的和对应的不画横线的操作属于不同的类．在此情形下，类的数目加倍．例如，C_{3v}' 的类是 (E)，$(\bar{E})$，$(2C_3)$，$(2\bar{C}_3)$，$(3\sigma_v)$ 和 $(3\bar{\sigma}_v)$；C_{4v}' 的类是 (E)，$(\bar{E})$，$(2C_4)$，$(2\bar{C}_4)$，$(C_4^2, \bar{C}_4^2)$，$(2m, 2\bar{m})$ 和 $(2\sigma, 2\bar{\sigma})$．　这里我们用符号 $(2C_4)$ 代替

(C_4, C_4^3)，用 $(2m)$ 代替 (m_x, m_y)，等等.

C_{nh}. 在所有对应的双群中，类的数目都加倍：C_{nh} 的每一个类给出 C_{nh}' 的两个类. 与群 C_{nh} 一样，对所有的 n，双群都是阿贝尔的.

D_2. 这个阿贝尔群有四个元素 $(E, C_{2x}, C_{2y}, C_{2z})$，后三个元素属于规则 (ii) 的情形. 于是 8 阶的双群 D_2' 有下列五个类: (E), $(\bar{E})$, $(C_{2x}, \bar{C}_{2x})$, $(C_{2y}, \bar{C}_{2y})$ 和 $(C_{2z}, \bar{C}_{2z})$.

于是显然，与一切简单点群所对应的双群的各个类是很容易求出的. 现在我们讨论立方晶系典型的两个群和一个连续群.

T. 上面已经研究过，这个 12 阶群有四个类: (E), $(3C_4^2)$, $(4C_3)$ 和 $(4C_3^2)$. 因为有三个相互垂直的二重轴，第二类属于规则 (ii) 的情形并且在双群 T' 中，有类 $(3C_4^2, 3\bar{C}_4^2)$. T 的后两个类属于规则 (iii) 的情形并给出 T' 的四个类. 于是 T' 的类是 (E), $(\bar{E})$, $(3C_4^2, 3\bar{C}_4^2)$, $(4C_3)$, $(4\bar{C}_3)$, $(4C_3^2)$, $(4\bar{C}_3^2)$.

O. 此群有 24 个元素和 5 个类 (E), $(3C_4, 3C_4^3)$, $(3C_4^2)$, $(6C_2)$ 和 $(4C_3, 4C_3^2)$. 第三和第四类属于规则 (ii) 的情形，而第二和第五类属于规则 (iii) 的情形. 于是双群 O 的类是: (E), $(\bar{E})$, $(3C_4, 3C_4^3)$, $(3\bar{C}_4, 3\bar{C}_4^3)$, $(3C_4^2, 3\bar{C}_4^2)$, $(6C_2, 6\bar{C}_2)$, $(4C_3, 4C_3^2)$ 和 $(4\bar{C}_3, 4\bar{C}_3^2)$.

$C_{\infty v}$. 此群的类是: (E), $(2R_\phi)$ 和 (σ_v). 类 $(2R_\phi)$ 对于 $\phi \neq \pi$ (不包括 $\phi = 0$，它是单位元)，包含两个元素；对于 $\phi = \pi$，只包含一个元素 C_2. 对应的双群 $C_{\infty v}'$ 的类是 (E), $(\bar{E})$, $(2R_\phi)$, $(2\bar{R}_\phi)$, $(C_2, \bar{C}_2)$ 和 $(\sigma_v, \bar{\sigma}_v)$，其中 $\phi \neq 0$ 或 π.

7.5.2 双群的不可约表示 群 G 的双群 G' 与 G 同态. 选择二对一的映射如 $A, \bar{A} \to A$; $B, \bar{B} \to B$ 等便容易看清

这一点. 在群G中令 $AB=C$, 则G'中集合 $(A, \bar{A})$ 的元素与集合 $(B, \bar{B})$ 的元素的乘积给出集合 $(C, \bar{C})$, 它的元素映射在G的C上. 这就证明了同态性.

设G是无限群,它有 c 个类,并设对应的双群 G' 有 c' 个类. 则群 G' 有 c' 个不可约表示,它们全都是单值的,而且可以用它们得出G的不可约表示. 我们将看到, 其中有 c 个单值的和 $c'-c$ 个双值的表示.

$\bar{E}$ 对任意基函数的作用显然是给出原来的函数或原来函数的负值, 视体系的角动量是整数或是半奇数而定. 这表明 $\bar{E}$ 在任何表示中的矩阵或是单位矩阵, 或是负单位矩阵. 因此,其特征标是 $\pm l_i$, 这里 l_i 是表示的维数. 同理, 对所有的 $A \in G$, 在任何表示中 $\chi(\bar{A})=\pm\chi(A)$. 如取 $\chi(\bar{A})=\chi(A)$, 就可以很简单地从较小的群 G 的不可约表示写出群 G' 的前 c 个不可约表示. 容易看出, G' 的这些 c 个不可约表示满足各行的正交归一关系. 对于剩余的 $c'-c$ 个不可约表示, 我们知道,选择 $\chi(\bar{A})=-\chi(A)$可使这些不可约表示中的每一个都跟前 c 行中的每一个正交(因为 G' 的半数元素是不画横线的操作,另外的半数元素是画横线的操作). 这给出群G的双值表示. 在特殊情况下, 当对于某些 A, A 和 $\bar{A}$ 属于同一个类, $\chi(\bar{A})=\chi(A)$, 于是在所有的双值表示里必有 $\chi(\bar{A})=-\chi(A)=0$.

讨论几个特殊的例子: 从 C_2 的简单情况开始,它有元素 (E, C_2), 分属两个类. C_2 有两个不可约表示. 双群 C_2' 有四个元素 $(E, C_2, \bar{E}, \bar{C}_2)$ 且是一个循环群. 它的不可约表示列在表 7.8 中. 显然,其中头两个是单值表示,后两个则是 C_2的双值表示.

接着讨论群 D_2, 它有四个类和四个不可约表示. 双群 D_2' 有八个元素分在五个类中, 于是 D_2' 的附加不可约表示必是

表 7.8　C_2' 的特征标表

C_2'	E	C_2	$\bar{E}$	$\bar{C}_2$
Γ_1	1	1	1	1
Γ_2	1	−1	1	−1
Γ_3	1	i	−1	$-i$
Γ_4	1	$-i$	−1	i

二阶的．而且因为 C_{2x} 和 $\bar{C}_{2x}$ 属于一个类，它们的特征标在第五个表示中必为零．这对于 C_{2y}，$\bar{C}_{2y}$，C_{2z} 和 $\bar{C}_{2z}$ 也一样．D_2' 的特征标表列在表 7.9 中．

表 7.9　D_2' 的特征标表

D_2'	E	$\bar{E}$	$(C_{2x}, \bar{C}_{2x})$	$(C_{2y}, \bar{C}_{2y})$	$(C_{2z}, \bar{C}_{2z})$
Γ_1	1	1	1	1	1
Γ_2	1	1	1	1	−1
Γ_3	1	1	−1	1	−1
Γ_4	1	1	−1	−1	1
Γ_5	2	−2	0	0	0

可以证明，D_2' 与 C_{4v} 或 D_4 不同构．然而，它与习题(1.7)中生成的八个矩阵的群却同构．在那里已强调过，元素数目和类的数目都相同的两个群不一定同构．事实上，这正是 D_2' 的不可约表示 Γ_5 的八个矩阵．

双群 C_{4v}' 有16 个元素分在七个类中，而 C_{4v} 有 8 个元素分在 5 个类中．若用 $\Gamma^{(6)}$ 和 $\Gamma^{(7)}$ 代表 C_{4v}' 的附加的不可约表示，它们的维数 l_6 和 l_7 必须满足关系式

$$\sum_{i=1}^{7} l_i^2 = 16.$$

但是前五个不可约表示的维数是已知的，因为它们满足关系式

$$\sum_{i=1}^{5} l_i^2 = 8.$$

因而 $l_6^2 + l_7^2 = 8$，给出 $l_6 = l_7 = 2$. 类 $(C_4^2, \bar{C}_4^2)$、$(2m, 2\bar{m})$ 和 $(2\sigma, 2\bar{\sigma})$ 的特征标在这两个附加表示中必为零，因为像刚刚提到的，画横线和不画横线操作属于同一类. E 在 $\Gamma^{(6)}$ 和 $\Gamma^{(7)}$ 中的特征标必为 2，而 $\bar{E}$ 的必为 -2. 最后，C_4 和 $\bar{C}_4$ 在这两个表示中的特征标彼此必相差一个负号. 于是求 C_{4v}' 的全部特征标就是很简单的事情了. 表 7.10 列出 C_{4v}' 的两个附加的特征标.

表 7.10　C_{4v}' 的附加特征标

	(E)	$(\bar{E})$	$(2C_4)$	$(2\bar{C}_4)$	$(C_4^2, \bar{C}_4^2)$	$(2m, 2\bar{m})$	$(2\sigma, 2\bar{\sigma})$
$\Gamma^{(6)}$	2	-2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	0
$\Gamma^{(7)}$	2	-2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	0

末了，我们讨论立方群 O 的双群 O'. 群 O 有 24 个元素分在五个类中，而 O' 有 48 个元素分在 8 个类中. 用 Γ_6、Γ_7 和 Γ_8 代表 O' 的附加不可约表示. 我们知道，它们的维数由 $l_6^2+l_7^2+l_8^2=24$ 给出，$l_6 = l_7 = 2$，$l_8 = 4$. 类 $(3C_4^2, 3\bar{C}_4^2)$ 和 $(6C_2, 6\bar{C}_2)$ 在全部三个附加表示中又都必为零. 特征标用第三章讨论的方法不难求出. O' 的附加特征标列于表7.11.

表 7.11　O' 的附加特征标

	(E)	$(\bar{E})$	$(6C_4)$	$(6\bar{C}_4)$	$(3C_4^2, 3\bar{C}_4^2)$	$(6C_26\bar{C}_2)$	$(8C_3)$	$(8\bar{C}_3)$
Γ_6	2	-2	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}$	0	0	1	-1
Γ_7	2	-2	$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}$	0	0	1	-1
Γ_8	4	-4	0	0	0	0	-1	1

Koster[14] 已经列出全部晶体点群所对应的双群的特征标。

7.6 原子能级的晶体场分裂

一个原子若处于分子或晶体内，它的对称性便要缩减。一个孤立原子的对称性是全转动-反演群 $O(3)$，可是它在分子或晶体内，便只具有分子或晶体所属的点群对称性了。全部点群是 $O(3)$ 的子群。因此，一个孤立原子的电子能级的 $(2l+1)$ 度简并，将根据点群的不可约表示分裂。这是 §5.6 的理论的最重要的应用。下面将讨论八面体群 O 和 O_h 内的能级分裂。

开始时我们将忽略电子自旋，只考虑(整数)轨道角动量。双群中的能级分裂在本节稍后再讨论。

首先让我们讨论八面体群 O。此群包含二重、三重和四重转动。可以用公式（4.50）来研究这些元素在 $SO(3)$ 的表示 $D^{(L)}$ 中的特征标。表 7.12 给出对 L 头几个值的特征标。将此表跟 O 的特征标表 7.3 对比，我们发现 $L=0$ 和 $L=1$ 的能级不分裂。$D^{(0)}$ 的 S 函数现在生成 O 的恒等表示 Γ_1，而 $D^{(1)}$ 的三个 P 函数生成 O 的 Γ_{15}'。$L>1$ 的诸原子能级在八面体场中必分裂，因为 O 没有大于三维的不可约表示。再将

表 7.12 $SO(3)$ 的不可约表示中，点群 O 的元素的特征标

	E	$6C_4$	$3C_4^1$	$6C_2$	$8C_3$
$D^{(0)}$	1	1	1	1	1
$D^{(1)}$	3	1	−1	−1	0
$D^{(2)}$	5	−1	1	1	−1
$D^{(3)}$	7	−1	−1	−1	1

14) Koster (1957)，第 IV 节。

$D^{(2)}$ 和 $D^{(3)}$ 的特征标跟表 7.3 的对比，就得出下列关于 $D^{(2)}$和 $D^{(3)}$ 的分裂的方式：

$$D^{(2)} = \Gamma_{12} \oplus \Gamma_{25}', \quad D^{(3)} = \Gamma_2 \oplus \Gamma_{15}' + \Gamma_{25}'. \tag{7.17}$$

这表明，五度简并的原子 D 函数在立方对称中分裂成两个能级：一个二度简并能级，它的基函数的变换与 $(x^2 - y^2, 2z^2 - x^2 - y^2)$ 一样；还有一个三度简并能级，它的基函数的变换与 (yz, zx, xy) 一样. 同样，七度简并的 F 能级分裂成一个非简并能级和两个三度简并能级. 非简并能级的基函数是 xyz，而两个三度简并能级的基函数的变换分别与 (x, y, z) 和 (yz, zx, xy) 一样，全部七个函数都是三阶球谐函数 Y_3^m 的线性组合.

不难将上面的分析推广到有反演对称（即群 O_h）的情形. $L = 0$ 和 $L = 1$ 的能级仍然不分裂，但是对于 $L = 1$ 的三个 P 函数由于反演下的奇宇称而属于 Γ_{15}（见表 7.4）. D 能级的分裂由于 D 函数的偶宇称仍然与 (7.17) 中的一样，而 F 能级的分裂为

$$D^{(3)} = \Gamma_2' \oplus \Gamma_{15} \oplus \Gamma_{25}. \tag{7.18}$$

现在来讨论电子的自旋角动量. 如果原子在非满壳层内有偶数个电子，总角动量便是整数. 于是属于 $D^{(J)}$ 的各能级将严格按照刚刚得出的方式分裂. 但是若有奇数个电子，对应的函数将生成若干 J 为半奇数的双值表示 $D^{(J)}$. 基函数（现在是轨道和自旋函数的乘积）在转动 2π 时将乘以 -1. 因此，我们要涉及双群 O'. 如果已求出由这些基函数生成 O' 的 $(2J + 1)$ 维表示的特征标，对于全部 $A \in O'$，我们就得到 $\chi^{(J)}(\bar{A}) = -\chi^{(J)}(A)$. 这样的表示将跟 O' 的所有单值表示正交，因此在约化时将只有 O' 的双值表示.

我们将对 J 的几个半奇数值约化 $D^{(J)}$. 应用 $D^{(J)}$ 的特征标 (4.89)，可以得出 $D^{(J)}$ 中 O' 元素的特征标. 在表 (7.13)

表 7.13 对半奇数 J，在不可约表示 $D^{(J)}$ 中双群 O' 的元素的特征标；n 取所有非负整数值.

	(E)	$(\bar{E})$	$(6C_4)$	$(6\bar{C}_4)$
$D^{(J)}$	$2J+1$	$-(2J+1)$	$\sqrt{2}$	$-\sqrt{2}(J=(8n+1)/2)$
			0	$0(J=(4n+3)/2)$
			$-\sqrt{2}$	$\sqrt{2}(J=(8n+5)/2)$

	$(3C_4^2, 3\bar{C}_4^2)$	$(6C_2, 6\bar{C}_2)$	$(8C_3)$	$(8\bar{C}_3)$
$D^{(J)}$	0	0	1	$-1\left(J=\dfrac{6n+1}{2}\right)$
			-1	$1\left(J=\dfrac{6n+3}{2}\right)$
			0	$0\left(J=\dfrac{6n+5}{2}\right)$

中给出的是总表. 与表 7.11 中 O' 的双值表示对比，得出总角动量能级的下述分裂方式:

$$
\begin{aligned}
&D^{(1/2)} = \Gamma_6,\\
&D^{(3/2)} = \Gamma_8,\\
&D^{(5/2)} = \Gamma_7 \oplus \Gamma_8,\\
&D^{(7/2)} = \Gamma_6 \oplus \Gamma_7 \oplus \Gamma_8, \text{ 等等.}
\end{aligned}
\tag{7.19}
$$

我们注意到，(7.19) 中所有分解能级的简并都是偶数度的. 这正是 §5.9.4 讨论的 Kramer 定理的结论，此定理表明，对于半奇数角动量体系，由于时间反转对称性，一切能级必是偶数度简并.

习　　题

(7.1) 试画点群 C_1, C_{3v}, C_{3h}, D_3 和 D_{3h} 的极射赤面投影.

(7.2) 分子 NH_3, CH_4, C_6H_6, H_2O 和 NaCl 的点对称性群为

何?

(7.3) 试证三个函数 (x, y, z) 生成 O 的表示 Γ_{15}' 和 O_h 的表示 Γ_{15}.

(7.4) 写出双群 C_2', C_{2h}', D_2', C_{3v}' 和 D_3' 的乘法表.

(7.5) 试求双群 C_{3v}', D_3', S_4', D_4' 和 C_5' 的附加特征标.

(7.6) 讨论配位体如 $Ni(CN)_4^{2-}$, 它有点群 D_{4h} 的对称性 (Ni 在中心). 在孤立的 Ni 情况下, 五个 d 轨道 $(yz, zx, xy, x^2-y^2, 2z^2-x^2-y^2)$ 是简并的. 试求由这五个函数生成的 D_{4h} 表示的特征标并约化此表示. 试求按 D_{4h} 不可约表示变换的、这些 d 轨道的对称化的线性组合.

(7.7) 试证 §7.2 末的论断: 商群 S/T 与点群 G 同构. 这可按下列方式进行: (a) 求出平移群关于空间群元素如 (7.13) 的各陪集. (b) 证明 T 的不同陪集的数目等于 G 的阶. (c) 求出陪集乘法的合成法则并进而证明 S/T 和 G 的同构性.

(7.8) 试证:

(a) $\{A|\boldsymbol{\tau}\}^{-1}\{E|\mathbf{t}\}\{A|\boldsymbol{\tau}\} = \{E|A^{-1}\mathbf{t}\}$,

(b) $\{A|\boldsymbol{\tau}\}^{-1}\{B|\boldsymbol{\sigma}\}\{A|\boldsymbol{\tau}\} = \{A^{-1}BA|A^{-1}(B\boldsymbol{\tau}+\boldsymbol{\sigma}-\boldsymbol{\tau})\}$.

(7.9) 试求四面体群 T_d 中原子能级的分裂.

(7.10) 试定出所有二维点阵型的点群对称性.

(7.11) 试定出在下列情况下的晶格点群和点群的子群, 这些子群保持晶体不变: (i) NaCl, (ii) CsCl, (iii) Zn (六方晶系的相), (iv) Cu,Au(Au 原子在顶角, Cu 原子在面心的立方结构)和 (v) $MgAl_2O_4$ (立方尖晶石型结构).

(7.12) 若 δ_A 和 δ_B 分别是对于某空间群中两个点群元素 A 和 B 的特征非初基平移变换. 试证: 对于元素 AB 的特征非初基平移变换是 $A\delta_B + \delta_A$.

(7.13) 试求一个孤立原子能级 $D^{(4)}$ 和 $D^{(5)}$ 在立方体群 O_h 中的分裂.

(7.14) 试求一个孤立原子能级 $D^{(9/2)}$ 和 $D^{(11/2)}$ 在双群 O' 中的分裂.

參 考 文 献

Azaroff (1960); Ballhausen (1962); Bell (1954); Bhagavantam (1966); Bloss (1971); Bradley and Cracknell (1972); Buerger (1967); Cracknell (1968); Falicov (1967); Koster (1957); Koster, Dimmock and Wheeler (1963); Kovalev (1965); Loebl (1968); Nussbaum (1966); Phillips (1963); Slater (1965); Tinkham (1964); Zak, Casher, Gluck and Gur (1970).

第八章　固体物理中的群论

上一章已充分详尽地讨论了三十二个晶体点群以及平移群和空间群的基本概念，这一章我们要进入真正的固体物理．因为研究群论对固体物理各式各样的应用已超出本书的范围，我们只拟讨论晶体的电子结构这一重点问题．我们希望这有助于学生牢固地掌握固体物理中的群论方法．此外，虽然在附录中简要地讨论了几个重要应用，我们相信详细讨论电子结构问题，连同上一章研究过的原子能级在结晶场中的分裂问题，将为群论在固体物理中任何其他应用铺平道路．这些应用有：杂质态和色心，结晶场理论和顺磁共振，晶体动力学等等．例如，群论在晶格动力学中的作用，完全与它在能带结构问题中的作用相同．

8.1　晶体的电子结构问题

在晶体中一个电子的能量和波函数是薛定谔方程

$$\mathscr{H}\phi(\mathbf{r}) = \left\{-\frac{\hbar^2\nabla^2}{2m} + V(\mathbf{r})\right\}\phi(\mathbf{r}) = E\phi(\mathbf{r}) \quad (8.1)$$

的解，式中 $V(\mathbf{r})$ 是电子在周期性晶格中所经受的势能．晶体哈密顿算符的全对称性群是晶体所属的空间群．如下节将要证明的，这个方程的解的形式是布洛赫函数 $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$，相应的能量本征值是 $E(\mathbf{k})$．大家知道，函数关系 $E = E(\mathbf{k})$ 是晶体的电子能带结构或简称电子结构．知道 $E(\mathbf{k})$，就可以确定晶体的一些可观测的性质，尤其是诸如迁移性质和光学性质．从电子结构可以得出的最简单的推断是，一种晶体究竟是金

属、半金属、半导体还是绝缘体.

在一开始就应强调指出，我们将使用第六章已经讨论过的单粒子近似. 我们忽略原子核的振动并假定它们固定在各自晶格的位置上. 还要忽略电子之间的一切相互作用，假定它们表现如自由电子气一样.然后再讨论周期势引起的微扰. 在这些近似下得到的本征态称为单粒子态，并用以表征电子的定态. 电子按泡利不相容原理填充这些状态：每个状态最多容纳两个电子，一个自旋向上，另一个自旋向下.

除了上述各假定以及假定势 $V(\mathbf{r})$ 具有与晶格一样的周期外，对势 $V(\mathbf{r})$ 不加别的限制. 现在已极清楚，群论可以简化久期方程，可以对本征态进行分类，并在标记能带方面大有用途. 但是它不能向我们提供任何关于所涉及的能量的定量估算.

因为我们感兴趣的是电子结构的群论方面的内容，没有必要过多考虑势 $V(\mathbf{r})$ 的严格解析形式. 为简单起见，我们常常讨论 $V(\mathbf{r}) = 0$ 即恒定势的情形. 这是箱内电子的初等量子力学问题，于是(8.1)的解就是平面波

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}). \tag{8.2a}$$

其能量为

$$E(\mathbf{k}) = \hbar^2k^2/2m. \tag{8.2b}$$

这称为自由电子近似. 此简单情形有助于深入理解晶体的电子能带结构问题.

8.2 平移群和倒格子

由于晶体的平移对称性，(8.1)中周期势的哈密顿算符的本征函数具有由布洛赫定理给出的特殊形式.根据这个定理，本征函数有决定于波矢量 $\mathbf{k}$ 的确定的平移性质，不同原胞中等效点上本征函数之值简单地由相因子联系起来. 虽然证明

布洛赫定理是非常简单[1]，但在这一节里将根据群论来证明它，接着讨论波矢量 **k** 和倒格子的性质.

8.2.1 布洛赫定理　有周期边界条件的晶体，其平移群元素如在 7.2 节一样可以表成 $T(n_1, n_2, n_3)$. 我们已经知道，平移群是阿贝尔群. 因此平移群 T 中每个元素自成一类，从而 T 的全部不可约表示必定是一维的.

设 $\phi(\mathbf{r})$ 是(8.1)中哈密顿算符的一个本征函数. 因为在平移群下哈密顿算符是不变的，可用 $\phi(\mathbf{r})$ 生成 T 的一个不可约表示. 于是 T 的任意元素对 $\phi(\mathbf{r})$ 的作用就是乘以一标量. 这个标量就是它的以 $\phi(\mathbf{r})$ 为基的表示. 我们用 $P_{n_1n_2n_3}$ 代表与平移 $T(n_1, n_2, n_3)$ 对应的、并作用于 $\mathbf{r}$ 的函数上的一个算符. 则选择 T 的一个一般元素（也是空间群 S 的一个元素），就有

$$P_{n_1n_2n_3}\phi(\mathbf{r}) = c(n_1, n_2, n_3)\phi(\mathbf{r}). \tag{8.3}$$

式中 $c(n_1, n_2, n_3)$ 是待定常数. 然而根据定义，平移算符操作的效果是

$$P_{n_1n_2n_3}\phi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r} + n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3). \tag{8.4}$$

与 7.2 节一样，式中的 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 是晶格的平移基矢. 特别是应有

$$P_{100}\phi(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r} + \mathbf{a}_1) = c(1, 0, 0)\phi(\mathbf{r}). \tag{8.5}$$

对 $\phi(\mathbf{r})$ 作用 N_1 次 P_{100} 再用周期边界条件 $\phi(\mathbf{r} + N_1\mathbf{a}_1) = \phi(\mathbf{r})$，就得到

$$\begin{aligned} P_{N100}\phi(\mathbf{r}) &= \phi(\mathbf{r}) = c(N_1, 0, 0)\phi(\mathbf{r}) \\ &= [c(1, 0, 0)]^{N_1}\phi(\mathbf{r}). \end{aligned} \tag{8.6}$$

这表明

$$c(1, 0, 0) = \exp(2\pi i m_1/N_1), \quad -N_1/2 \leqslant m_1 \leqslant N_1/2. \tag{8.7a}$$

---

1) Kittel (1971), p. 105.

和

$$c(n_1, 0, 0) = \exp(2\pi i m_1 n_1/N_1). \tag{8.7b}$$

对 $c(0, n_2, 0)$ 和 $c(0, 0, n_3)$ 可以得到类似的表式. 将它们乘到一起就得到

$$c(n_1, n_2, n_3) = \exp\left[2\pi i\left(\frac{m_1 n_1}{N_1} + \frac{m_2 n_2}{N_2} + \frac{m_3 n_3}{N_3}\right)\right]. \tag{8.8}$$

现在我们定义倒格子的平移基矢如下

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)/v_c,\ \mathbf{b}_2 = 2\pi(\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1)/v_c,$$
$$\mathbf{b}_3 = 2\pi(\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2)/v_c,\ v_c = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3). \tag{8.9}$$

可以证明,这些基矢有下述性质:

$$\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij},\quad i, j = 1, 2, 3. \tag{8.10}$$

于是倒易空间的一般矢量 $\mathbf{k}$ 可以写成 $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$ 和 $\mathbf{b}_3$ 下述形式的线性组合

$$\mathbf{k} = (m_1/N_1)\mathbf{b}_1 + (m_2/N_2)\mathbf{b}_2 + (m_3/N_3)\mathbf{b}_3. \tag{8.11}$$

式中 m_i 是任意整数. 如所有 m_i 都分别是 N_i 的整数倍,则有 $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$ 和 $\mathbf{b}_3$ 的整系数的线性组合. 这样的矢量称为倒格矢并表示为

$$\mathbf{G}(h, k, l) = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3. \tag{8.12}$$

这里 h, k, l 均为整数. 所有倒格矢的端点构成的格子称为倒格子,而端点自身称为倒格点. 利用(8.10)可算出倒易空间的矢量 $\mathbf{k}$ 与正格子平移矢量 $\mathbf{t}(n_1, n_2, n_3)$ 的标积

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}(n_1, n_2, n_3) = 2\pi\left(\frac{m_1 n_1}{N_1} + \frac{m_2 n_2}{N_2} + \frac{m_3 n_3}{N_3}\right). \tag{8.13a}$$

作为特例,如取 $\mathbf{G}$ 代替 $\mathbf{k}$, 利用(8.12)则得

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{t} = 2\pi(hn_1 + kn_2 + ln_3) = 2\pi \times \text{整数}. \tag{8.13b}$$

将它回过去用到(8.8)中,得

$$c(n_1, n_2, n_3) = \exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{t}(n_1, n_2, n_3)]. \tag{8.14}$$

将此式与(8.3)和(8.4)联合,得知本征函数 $\phi(\mathbf{r})$ 具有性质

$$\phi(\mathbf{r}+\mathbf{t}) = \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t})\phi(\mathbf{r}). \tag{8.15}$$

但是，当且仅当 $\phi(\mathbf{r})$ 具有下列形式，这个性质才能得到满足:

$$\phi(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \tag{8.16}$$

式中 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 是 $\mathbf{r}$ 的周期函数，其周期就是晶格的周期，即对一切正格子平移矢量 $\mathbf{t}$，有 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{t}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$. 这就是布洛赫定理: *在周期势中电子哈密顿算符的本征函数必具有(8.16)的形式，或具有性质(8.15)*. 注意，布洛赫定理的两种陈述(8.15)和(8.16)是等价的.

矢量 $\mathbf{k}$ 称为 $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 态中电子的波矢量，它由函数 $\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ *在平移算符作用下的性能决定*，即由(8.15)决定. 由此可知，薛定谔方程(8.1)的本征函数和本征值可用波矢量 $\mathbf{k}$ 标记. 从 § 5.4 的讨论可清楚地知道，只要哈密顿算符的平移对称性未被破坏，波矢量 $\mathbf{k}$ 便是晶体中电子的一个好量子数. 在电子与晶体内别的激发进行各种散射现象中，有波矢量 $\mathbf{k}$ 出现，量 $\hbar\mathbf{k}$ 表现为电子的线动量. 然而，这个线动量不能按经典的意义来理解，因为它不一定平行于电子的群速度.

我们把(8.1)写成

$$\mathscr{H}\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = E(\mathbf{k})\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \tag{8.17}$$

的形式. (8.16)的函数 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 不是一个任意函数. 为了使布洛赫函数(8.16)满足薛定谔方程(8.1)，将(8.16)代入(8.1)可证明 $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 必是本征方程

$$\left\{\frac{1}{2m}(-\hbar^2\nabla^2 - i\hbar\mathbf{k}\cdot\nabla + \mathbf{k}^2) + V(\mathbf{r})\right\}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$$

$$= E(\mathbf{k})u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \tag{8.18}$$

的解.

8.2.2 倒格子的对称性　我们首先要证明，倒格子跟正格子有相同的点群对称性，即如果对一个晶格位置进行某

一点群操作时，正格子是不变的，则围绕一个倒格子进行同样操作，对应的倒格子也是不变的，反之亦然.

设A是正格子点群的任一元素，并设$\mathbf{G}$是倒格矢. 对正格子的任一平移矢量$\mathbf{t}$，$A\mathbf{t}$也是一个平移矢量. 于是由(8.13b)得

$$\mathbf{G}\cdot A\mathbf{t}=2\pi\times\text{整数},\quad\text{对所有 }t. \tag{8.19}$$

因为点群操作与平移正交，在这两种操作下，二矢量的标积保持不变，即$A^{-1}\mathbf{G}\cdot A^{-1}(A\mathbf{t})=\mathbf{G}\cdot A\mathbf{t}$，于是(8.19)给出

$$A^{-1}\mathbf{G}\cdot\mathbf{t}=2\pi\times\text{整数},\quad\text{对所有 }t. \tag{8.20}$$

因为这对所有格矢$\mathbf{t}$都正确，(8.20)表明，$A^{-1}\mathbf{G}$必为$q_1\mathbf{b}_1+q_2\mathbf{b}_2+q_3\mathbf{b}_3$的形式，其中$q_i$是整数. 换言之，$A^{-1}\mathbf{G}$必为倒格矢. 因为这对点群的任一元素$A$均成立，故显然有，倒格子与正格子有相同的点群对称性[2].

这个结论在把晶格分为七个晶系方面有一重要推论. 即倒格子跟正格子属于同一晶系，虽然可能不属于同一型. 例如正格子是立方晶系，倒格子也是立方晶系. 然而在谈到型时，体心晶格的倒格子是面心晶格，反之亦然.

8.2.3 布里渊区　方程(8.15)表明，每一个$\mathbf{k}$值为我们提供一个平移群的不可约表示. 然而它们并不都是不同的表示. 例如，考虑两个由倒格矢$\mathbf{G}$相联系的$\mathbf{k}$矢量：$\mathbf{k}'=\mathbf{k}+\mathbf{G}$. 根据(8.13b)，对所有的$\mathbf{t}$显然有，$\exp(i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{t})=\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t})$，这表明，在形如$\mathbf{k}+\mathbf{G}$的倒易空间内($\mathbf{k}$一定，而$\mathbf{G}$取遍所有倒格矢)有一大批格点与$T$的一个不可约表示对应. 换句话说，一个布洛赫函数的$\mathbf{k}$矢量不是单值的，它

2) 事实上，这个证明尚不完全，还需证明倒格子没有别的对称元素，即如果A是倒格子的一个对称操作，它也是正格子的一个对称操作. 这是我们现在所证明的定理的逆. 我们将它留作习题.

可用集合 $\mathbf{k}+\mathbf{G}$ 中任一个波矢量来表征.

为了避免含糊以及为了用唯一的 $\mathbf{k}$ 矢量表征每个布洛赫函数和 T 的每个不可约表示,我们在倒格子内选择一个原胞. 在等效格点集合 $\mathbf{k}+\mathbf{G}$ 中，我们选择位于选定原胞内的格点.倒易空间的任何格点均可约化为此原胞内一个等效格点，因而前述的含糊便被消除掉了. 于是在原胞内 $\mathbf{k}$ 的每个允许值给出 T 的唯一的一个不可约表示. 如下面将要看到的，它的数目等于平移群 T 的元素的数目，这个数目本身又等于正格子初基胞数 $N_1N_2N_3$.

在一个给定的晶格内,无论是正格子还是倒格子,原胞的选择方式可以有无限多种. 作为例子，图(8.1)中平移基矢以及对应的二维斜晶格原胞的选法都有三种不同的方式. 图(8.2)是三套不同的平移基矢，它们分别与图(8.1)中斜晶格倒格子的各套平移基矢相对应.图(8.2a)、(8.2b)和(8.2c)当中的每一个都画出两个不同的原胞，其区别仅在于对(8.11)定义的 $\mathbf{k}$ 选择不同的独立值而已. 三个图中第一个原胞对应于选取 $0 \leqslant m_i < N_i$，而第二个原胞对应于选取 $-N_i/2 \leqslant m_i < N_i/2$. 对于二维晶格，注意 $\mathbf{a}_3$ 是无限大，因而 $\mathbf{b}_3 = 0$. 图(8.2d)表示构造原胞的一种完全不同的方式. 这个图上的六角形称为维格纳-赛兹原胞. 对于三维晶格，一般说来，

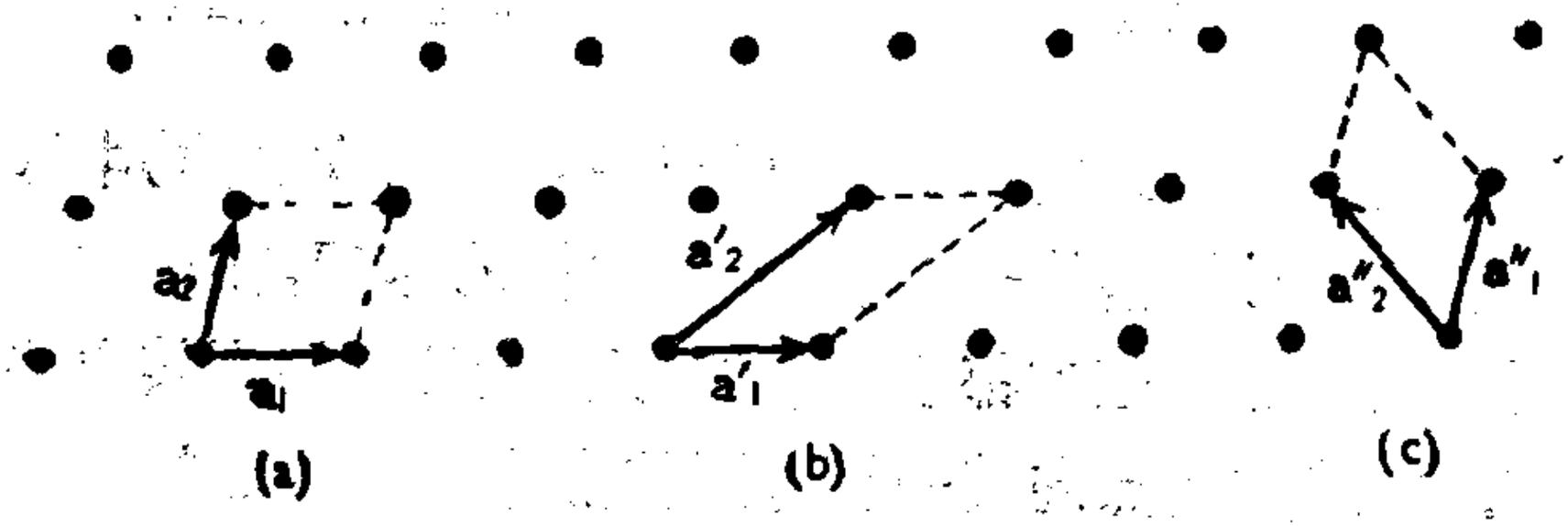


图 8.1 (a),(b)和(c)为在二维斜晶格无限多种选法中的三种原胞. 在每种情况下，原胞都是由所示平移基矢构成的平行四边形. 各原胞的面积都相等.

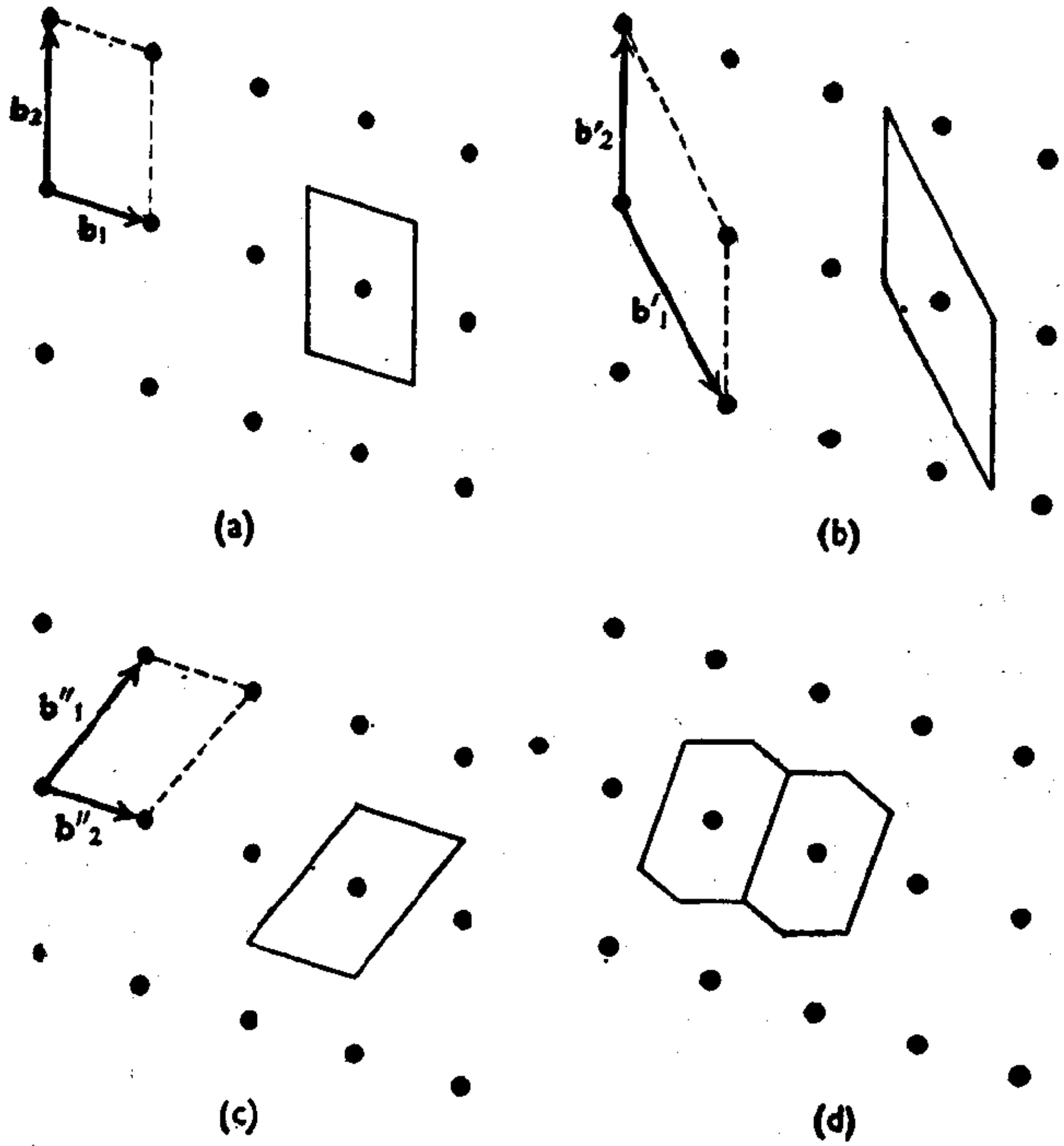


图 8.2 (a) 与图 (8.1a) 平移格矢 $\mathbf{a}_1$ 和 $\mathbf{a}_2$ 对应的倒格子的初基平移矢量 $\mathbf{b}_1$ 和 $\mathbf{b}_2$. 对这样选定的 $\mathbf{b}_1$ 和 $\mathbf{b}_2$, 其原胞如图示有两种方式. 注意 $\mathbf{b}_1$ 与 $\mathbf{a}_2$ 垂直, 而 $\mathbf{b}_2$ 与 $\mathbf{a}_1$ 垂直. 而且 $\mathbf{b}_1$ 和 $\mathbf{b}_2$ 的长度分别与 $\mathbf{a}_1$ 和 $\mathbf{a}_2$ 成反比. (b) 和 (c) 分别对应于图 (8.1b) 和图 (8.1c). (d) 维格纳-赛兹原胞或布里渊区作为倒格子的原胞, 这与初基平移矢量的选取无关. 倒易空间内原胞的面积仍然相等.

这种原胞按下面方式定义: 在已给晶格(正的或倒的)中选定某一格点. 于是维格纳-赛兹原胞是这样的体积, 在此体积内的点到选定格点的距离都小于(或最大等于)它们到其它格点的距离. 由选定格点向其一切邻近格点作矢量, 这些矢量的垂直平分面围成的体积, 显然就是维格纳-赛兹原胞.

选择这样的原胞有一个特别的优点. 维格纳-赛兹原胞

具有晶格的全点群对称性，在定义的基础上，证明这种对称性是极其容易的. 最后，倒格子的维格纳-赛兹原胞就是所谓布里渊区. 由于它有全点群对称性，在研究晶体的电子结构时，选取布里渊区作为倒格子的原胞是非常方便的. 应当清楚，对于布里渊边界(面、稜或隅角)上的每一点，至少在边界上有另一点与它差一倒格矢. 因此布里渊边界上一切这样的点应看作是等效的. 它们可以用同一个 $\mathbf{k}$ 值标记.

8.3 空间群的不可约表示

薛定谔方程 (8.1) 的群是晶体所属的空间群. 因此，电子能级及其简并度是由空间群的不可约表示决定，而不是单独由平移群或点群的不可约表示决定. 下面讨论空间群的不可约表示，我们将严格遵循 Koster[3] 的论述.

设有一空间群的不可约表示 S，其矩阵形式为 $D(\{A|\boldsymbol{\tau}\})$，这里 A 是点群 G 的一个元素，$\boldsymbol{\tau}$ 如 §7.2 所讨论的具有 $\boldsymbol{\delta}+\mathbf{t}$ 的形式. 由于群 S 是有限阶的，可以假设矩阵是幺正的.

对任意空间群 S，纯平移 $\{E|\mathbf{t}\}$ 群 T 是 S 的一个子群. 我们选择表示 D 中与纯平移对应的矩阵. 因为 T 只有一维的不可约表示，可以找到一个幺正变换，使形如 $D(\{E|\mathbf{t}\})$ 的所有矩阵都变成完全对角的. 换言之，若给定空间群 S 的一个不可约表示，便存在一个等价表示，在此表示中 T 的所有元素均可表示为完全对角矩阵.

但表式 $\{E|\mathbf{t}\}$ 的矩阵的对角元只能取 $\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t})$ 形式，因为只有它们是 T 的不可约表示. 设全部 q 个不同的波矢量 $\mathbf{k}_1, \mathbf{k}_2, \cdots, \mathbf{k}_q$ 都出现在 $D(\{E|\mathbf{t}\})$ 的对角元里. 不失去普遍性，我们还可假定，所有包含 $\mathbf{k}_1$ 的对角元都集中到一起，其

3) Koster (1957).

余的也是这样. 于是，与T的元素对应的不可约表示的矩阵取下面的形式

$$D(\{E|\mathbf{t}\})$$

$$=\begin{bmatrix} \exp(i\mathbf{k}_1\cdot\mathbf{t}) & & & & \\ & \exp(i\mathbf{k}_2\cdot\mathbf{t}) & & \mathbf{0} & \\ & & \ddots & & \\ & & & \exp(i\mathbf{k}_j\cdot\mathbf{t}) & \\ & \mathbf{0} & & & \ddots \\ & & & & \exp(i\mathbf{k}_q\cdot\mathbf{t}) \end{bmatrix}. \tag{8.21}$$

因为已知(见习题 7.8)

$$\{A|\boldsymbol{\tau}\}^{-1}\{E|\mathbf{t}\}\{A|\boldsymbol{\tau}\}=\{E|A^{-1}\mathbf{t}\},$$

对应的矩阵必满足关系式

$$[D(\{A|\boldsymbol{\tau}\})]^{-1}D(\{E|\mathbf{t}\})D(\{A|\boldsymbol{\tau}\})=D(\{E|A^{-1}\mathbf{t}\}). \tag{8.22}$$

利用 $\mathbf{k}\cdot A^{-1}\mathbf{t}=A\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}$ 这一事实，可知表示 $\{E|A^{-1}\mathbf{t}\}$ 的矩阵为

$$D(\{E|A^{-1}t\})$$

$$=\begin{bmatrix} \exp(iA\mathbf{k}_1\cdot\mathbf{t}) & & & & \\ & \exp(iA\mathbf{k}_2\cdot\mathbf{t}) & & \mathbf{0} & \\ & & \ddots & & \\ & & & \exp(iA\mathbf{k}_j\cdot\mathbf{t}) & \\ & \mathbf{0} & & & \ddots \\ & & & & \exp(iA\mathbf{k}_q\cdot\mathbf{t}) \end{bmatrix}. \tag{8.23}$$

如果两个对角矩阵通过幺正变换相联系 [如(8.22)]，则它们应有相同的对角元，只是顺序可能不同. 所以除了顺序外，(8.21) 和 (8.23) 的对角元是相同的. 于是，若在 (8.23) 中有 $\exp(iA\mathbf{k}_j\cdot\mathbf{t})$，则在 (8.21) 中也应出现. 而且每当在 (8.21)

中出现 $\exp(i\mathbf{k}_1\cdot\mathbf{t})$，在(8.23)中也必出现 $\exp(iA\mathbf{k}_1\cdot\mathbf{t})$. 可是$A$是任意的，我们不能取点群$G$的任意元素当作$A$. 这意味着，对所有 $A\in G$，在(8.21)中必出现像 $\exp(iA\mathbf{k}_1\cdot\mathbf{t})$ 的元素.

我们可以进一步证明，在(8.21)中没有 $\exp(i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{t})$ 形式的元素出现，这里对于G的任何元素，$\mathbf{k}'$ 都不等于 $A\mathbf{k}_1$. 因为如果有这样的元素出现，则可证明，所考虑的空间群的表示就是可约的. 在此情况下，在矩阵(8.21)中，可以把对于所有 $A\in G$ 的全部 $\exp(iA\mathbf{k}_1\cdot\mathbf{t})$ 形式的项先集中起来，然后写出 $\exp(i\mathbf{k}'\cdot\mathbf{t})$ 形式的剩余的项，使矩阵取下面的形式

$$D(\{E|\mathbf{t}\})=\left[\begin{array}{c|c}\exp(iA\mathbf{k}_1\cdot\mathbf{t})\text{ 型的项} & \mathbf{0}\\ \hline \mathbf{0} & \exp(iA\mathbf{k}'\cdot\mathbf{t})\text{ 型的项}\end{array}\right]. \tag{8.24}$$

让我们将(8.22)写成下面的形式

$$D(\{A|\boldsymbol{\tau}\})D(\{E|A^{-1}\mathbf{t}\})=D(\{E|\mathbf{t}\})D(\{A|\boldsymbol{\tau}\}). \tag{8.25}$$

并设 $D(\{A|\boldsymbol{\tau}\})$ 取下面形式的矩阵

$$D(\{A|\boldsymbol{\tau}\})=\left[\begin{array}{c|c}D'(\{A|\boldsymbol{\tau}\}) & X\\ \hline Y & D''(\{A|\boldsymbol{\tau}\})\end{array}\right]. \tag{8.26}$$

这里 D' 和 D'' 是方阵，它们的阶分别与(8.24)第一和第二对角分块的阶相同. 利用(8.24)、(8.25)和(8.26)，可以证明，分块矩阵X和Y必恒为零矩阵. 但是这样，(8.26)就表明表示是可约的，这与我们是从不可约表示出发的假设相矛盾.

迄今的讨论导致这样的结论： 对于所有的 $A\in G$，矩阵(8.21)只包含 $\exp(iA\mathbf{k}_1\cdot\mathbf{t})$ 形式的对角元，而且不相同的元素出现的次数相同. 如已假设的那样，对所有的 $A\in G$，在集合 $A\mathbf{k}_1$ 内有 q 种不同的波矢量. 如每种出现 d 次，则(8.21)

变为

$$D(\{E|\mathbf{t}\}) = \begin{bmatrix} \exp(i\mathbf{k}_1\cdot\mathbf{t})E_d & & & \\ & \exp(iA_2\mathbf{k}_1\cdot\mathbf{t})E_d & & \mathbf{0} \\ & & \ddots & \\ \mathbf{0} & & & \exp(iA_q\mathbf{k}_1\cdot\mathbf{t})E_d \end{bmatrix}, \tag{8.27}$$

这里 E_d 是 d 阶单位矩阵. 由于已将 $n\times n$ 矩阵分成各为 d 阶的 q 个分块，故 $n=qd$. 又 $A_1\equiv E$（单位元），$A_2,\cdots,A_q$ 是点群中所选定的元素，它们作用在 $\mathbf{k}_1$ 上给出 q 种不同的波矢量，即

$$A_i\mathbf{k}_1=\mathbf{k}_i,\quad 1\leqslant i\leqslant q. \tag{8.28}$$

注意，每个 $\mathbf{k}_i$ 对应 T 的一种表示.

我们暂时放下对空间群不可约表示的讨论，等过两小节后再回头研究它.

8.3.1 布洛赫函数作为不可约表示的基 矩阵(8.27)的形式对应于纯平移，它提醒我们，表示D的基函数为布洛赫函数. 这是很显然的，因为只有布洛赫函数在平移 $\mathbf{t}$ 下才具有乘以 $\exp(i\mathbf{k}_j\cdot\mathbf{t})$ 的性质.

假设有 d 个正交布洛赫函数 $\phi_{1j}(1\leqslant j\leqslant d)$，每个函数与波矢量 $\mathbf{k}$ 相对应. 用这些函数构成下述 n 个函数：

$$\phi_{ij}=P(\{A_i|\boldsymbol{\delta}_i\})\phi_{1j},\quad 1\leqslant i\leqslant q, \tag{8.29}$$

式中 $\boldsymbol{\delta}_i$ 是与点群元素 A_i（见 §7.2）相联系的特征平移，$P(\{A|\boldsymbol{\delta}\})$ 是作用于函数上与元素 $\{A|\boldsymbol{\delta}\}$ 对应的算符，A_i 是本节先前定义的点群中选定的元素. 我们将证明，函数 ϕ_{ij} 是波矢量为 $A_i\mathbf{k}$ 的布洛赫函数.

可将 ϕ_{ij} 写成下面的形式

$$\phi_{ij}(\mathbf{r})=\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})u_{\mathbf{k}}{}^{j}(\mathbf{r}), \tag{8.30}$$

式中 $u_{\mathbf{k}}{}^{j}(r)$ 具有晶格的周期. 以空间群元素 $\{A_i|\boldsymbol{\delta}_i\}$ 作用在它上面得到

$$\begin{aligned}\phi_{ij}(\mathbf{r}) &= P(\{A_i|\boldsymbol{\delta}_i\})[\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})u_{\mathbf{k}}{}^{j}(r)]\\ &= \exp[i\mathbf{k}\cdot A_i^{-1}(\mathbf{r}+\boldsymbol{\delta}_i)]u_{\mathbf{k}}{}^{j}(A_i^{-1}(\mathbf{r}+\boldsymbol{\delta}_i))\\ &= \exp(i\mathbf{k}\cdot A_i^{-1}\mathbf{r})[\exp(i\mathbf{k}\cdot A_i^{-1}\boldsymbol{\delta}_i)\\ &\quad\cdot u_{\mathbf{k}}{}^{j}(A_i^{-1}\mathbf{r}+A_i^{-1}\boldsymbol{\delta}_i)]. \qquad (8.31)\end{aligned}$$

现在可以证明,上述方程中方括号内的函数具有晶格的周期. 因为如果 $\mathbf{t}$ 是晶格平移矢量,则 $A_i^{-1}\mathbf{t}$ 也是,而 $u_{\mathbf{k}}{}^{j}$ 是周期函数. 故以 $\mathbf{r}+\mathbf{t}$ 代 $\mathbf{r}$ 得

$$u_{\mathbf{k}}{}^{j}(A_i^{-1}(\mathbf{r}+\mathbf{t})+A_i^{-1}\boldsymbol{\delta}_i)=u_{\mathbf{k}}{}^{j}(A_i^{-1}\mathbf{r}+A_i^{-1}\boldsymbol{\delta}_i). \qquad (8.32)$$

因此 (8.31) 的 ϕ_{ij} 中用 $\mathbf{r}+\mathbf{t}$ 代替 $\mathbf{r}$ 就得到

$$\phi_{ij}(\mathbf{r}+\mathbf{t})=\exp(i\mathbf{k}\cdot A_i^{-1}\mathbf{t})\phi_{ij}(\mathbf{r}). \qquad (8.33)$$

然而,因为 $\mathbf{k}\cdot A_i^{-1}\mathbf{t}=A_i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t}$, 最后有

$$\phi_{ij}(\mathbf{r}+\mathbf{t})=\exp(iA_i\mathbf{k}\cdot\mathbf{t})\phi_{ij}(\mathbf{r}). \qquad (8.34)$$

这表明 ϕ_{ij} 是波矢量为 $A_i\mathbf{k}$ 的布洛赫函数. 因为 $\{A_i|\boldsymbol{\delta}_i\}$ 对于 (8.1) 的哈密顿算符是对称操作, 从而 (8.29) 的所有 n 个布洛赫函数都是简并的. 换句话说,对所有的 $A\in G$, 我们有 $E(A\mathbf{k})=E(\mathbf{k})$, 这表明倒易空间中的等能面具有晶格的全点群对称性.

这 n 个布洛赫函数, 显然生成迄今我们一直讨论的空间群的不可约表示 D, 因为纯平移有 (8.27) 的形式, 它以这些布洛赫函数为基. 对于给定的波矢量 $\mathbf{k}$ 的值, 正交布洛赫函数的数目 d 的重要意义将在 § 8.3.3 解释.

8.3.2 *波矢量的星和群* 我们在晶格的布里渊区内或区上选择某个 $\mathbf{k}$ 矢量, 对 $\mathbf{k}$ 施以晶格点群的全部变换. 一般说来,可得 g 个波矢量, 这里 g 是点群 G 的阶. 但是, 应当记起,相差一个或几个倒格矢的波矢量是被看作是相同的,上述 g 个波矢量不一定都不相同. 设有 q 个不同的波矢量 (我们

将证明 q 是 g 的因子). 这 q 个波矢量形成的集合称为波矢量的星.

如果 $q=g$, 则点群的每一元素给出一个不同的 $\mathbf{k}$ 矢量. 我们说有一个一般的 $\mathbf{k}$ 矢量. 反之, 如果 $q<g$, $\mathbf{k}$ 矢量的端点必定或者在一对称平面上或者在一对称线上, 或者它本身就是布里渊区内的一特殊点.

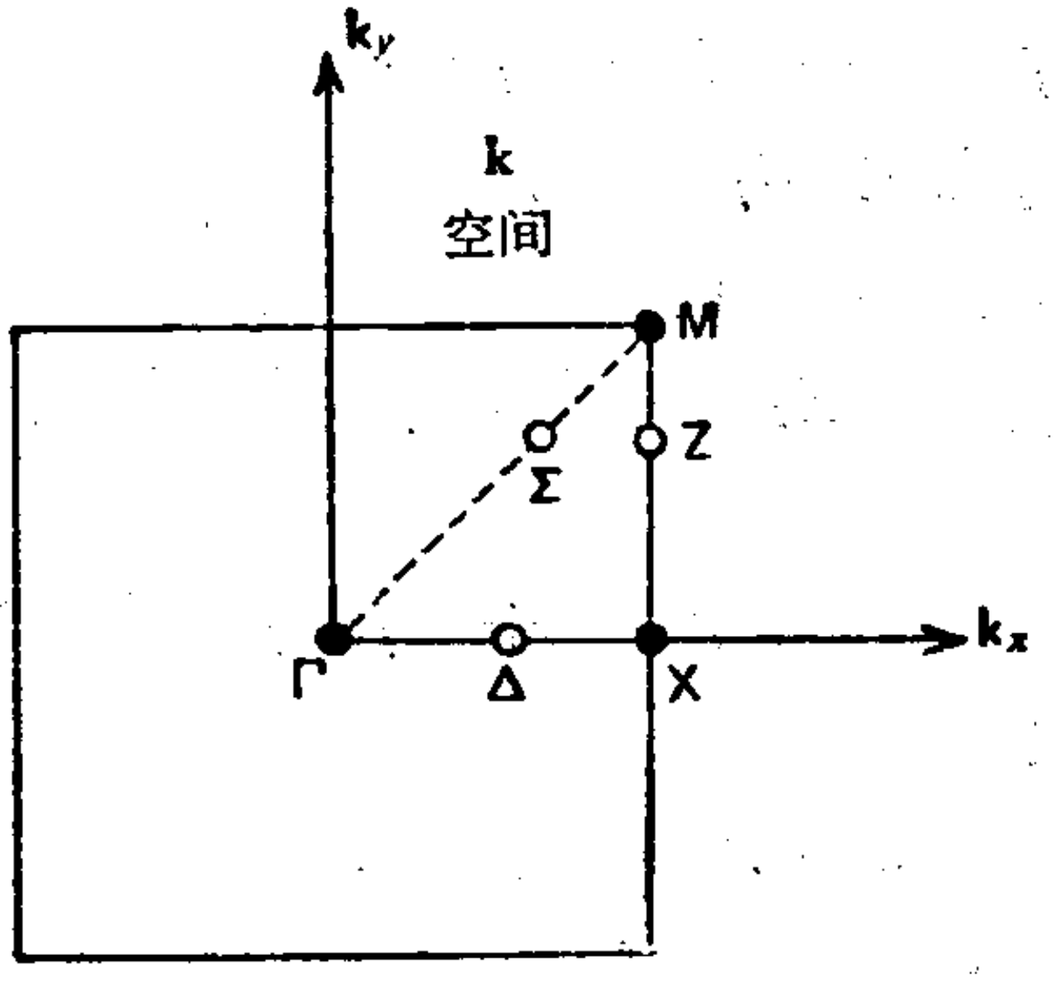


图 8.3 平面正方晶格的特殊点和对称线

为了说明这种情况, 我们用图(8.3)表示晶格常数为 a 的平面正方晶格的布里渊区. 布里渊区是边界为 $2\pi/a$ 的正方形. 这种结构的特殊点和对称线都用特殊记号标记, 这些记号是已经确立多年的约定了. 存在三个特殊点, 用 $2\pi/a$ 为单位[4]它们记为 $\Gamma:\mathbf{k}=(0,0)$, $X:\mathbf{k}=\left(\frac{1}{2},0\right)$ 和 $M:\mathbf{k}=\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$. 还有三条对称线, 线上的一般点分别记为 $\Delta:\mathbf{k}=(k_x,0)$, $Z:\mathbf{k}=\left(k_x,\frac{1}{2}\right)$ 和 $\Sigma:\mathbf{k}=(k_x,k_x)$, 其中 $0<k_x<\frac{1}{2}$. 图(8.4)是对平面正方晶格同样情况下各种 $\mathbf{k}$ 矢量的星.

现在讨论 $\mathbf{k}$ 矢量的对称性. 让我们考虑能使 $\mathbf{k}$ 矢量在一倒格矢内保持不变的一切点群元素, 即具有下列性质的元素

$$B\mathbf{k}=\mathbf{k}+\mathbf{G}. \tag{8.35}$$

---

4) 在整个这章里都将用单位 $2\pi/a$ 表示正方和立方晶格 $\mathbf{k}$ 矢量的笛卡儿分量.

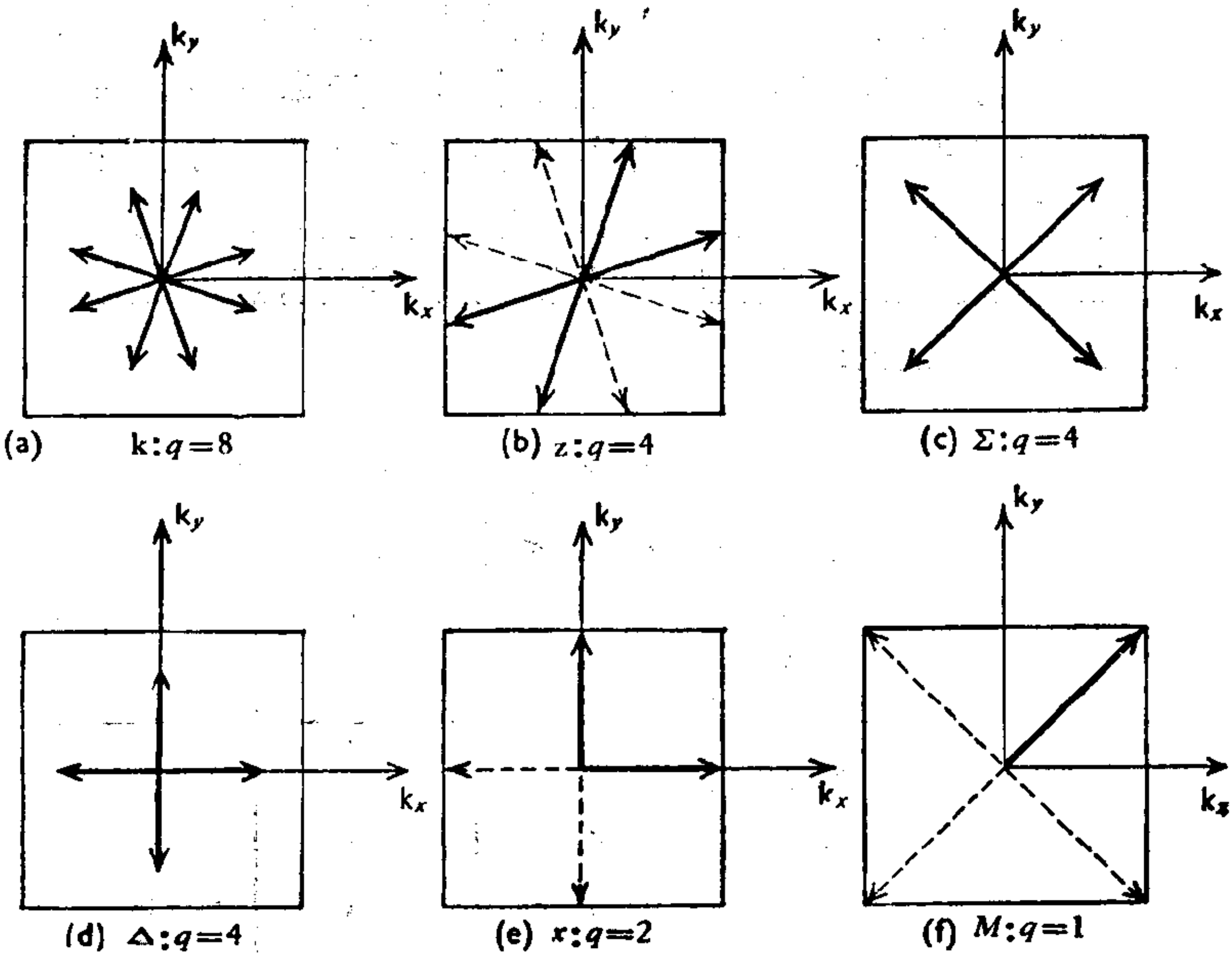


图 8.4　平面正方晶格各种 **k** 矢量的星．每一虚线矢量借助于倒格矢对应于一个粗线矢量，因此未另外计及．q 代表星内不同矢量的数目。

式中 **G** 是包括零在内的任一倒格矢．这种变换的集合显然是一个群，因为若有分别使 **k** 不变的两算符，它们的乘积也使 **k** 不变．算符的逆以及单位算符也包含在这个集合内，此群称为波矢量的群．在本章中将把它记为 K．显然，它是点群 G 的一个子群．

对于布里渊区内一个一般的 **k** 矢量，**k** 的群只由单位元组成．对于一个特殊点或对称线上或对称平面上的一个点，K 的阶将大于1．事实上，容易证明下列规则：

$$\text{点群的阶} = \mathbf{k}\text{ 的群的阶} \times \mathbf{k}\text{ 的星内矢量的数目}. \tag{8.36}$$

参照图(8.4)，这是不难验证的．考虑图(8.3)上的点 Z．记住正方晶格的点群是 C_{4v}，就可知，能使这个特殊的 **k** 矢量保

持不变的 C_{4v} 的元素是 E 和 m_y. 于是对于点 Z 的 K 群是 $(E, m_y) = C_{1h}$. 在点 X 的 $\mathbf{k}$ 矢量有四个对称元素——E, m_x, m_y, C_4^2 [见图 (8.4e)]. 因此对于点 X 的 K 群是 C_{2v}. 在表 8.1 中列出各特殊点、对称线以及它们的符号和 $\mathbf{k}$ 的群. 注意,点 M 具有全点群对称性,因为布里渊区的所有隅角全由倒格矢相互联系起来[见图 (8.4f)].

表 8.1 平方晶格平面的布里渊区中特殊点和对称线. 我们有 $0 < k_x, k_y < \frac{1}{2}$ 和 $k_x \neq k_y$.

$\mathbf{k}$	符 号	q	K 群	K 的阶
(k_x, k_y)	一般的	8	C_1	1
(k_x, k_x)	Σ	4	C_{1h}	2
$\left(k_x, \frac{1}{2}\right)$	Z	4	C_{1h}	2
$(k_x, 0)$	Δ	4	C_{1h}	2
$\left(\frac{1}{2}, 0\right)$	X	2	C_{2v}	4
$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	M	1	C_{4v}	8
$(0, 0)$	Γ	1	C_{4v}	8

我们以前已把 $A_1, A_2, \cdots, A_q$ 定义为点群 G 的选定元素,这些元素作用在 $\mathbf{k}_1$ 给出 q 个不同的矢量. 这恰好是点群的 q 个元素,它们生成 $\mathbf{k}_1$ 矢量的星. 因为 K 是 G 的一个子群,可以将 G 分解成 K 的相对于元素 A_i 的陪集:

$$G = K \cup A_2K \cup A_3K \cup \cdots \cup A_qK. \tag{8.37}$$

可以证明,陪集 A_iK 的元素使 $\mathbf{k}_1$ 变成 $\mathbf{k}_i$.

8.3.3 *空间群的不可约表示(续)* 让我们回头来讨论方程 (8.28) 留下来的空间群的表示. 我们在这里不详细说

明，而满足于只叙述一些重要结论，而不加证明. 至于严格的处理，读者还可参阅 Koster 文章[5]

最重要的结论是：空间群的所有不可约表示，都可由 **k** 矢量的 K 群不可约表示得出，此 **k** 矢量可以取遍布里渊区（内部及表面）. 我们将指出获得空间群不可约表示的主要步骤.

设有空间群的一个 n 维不可约表示，在 (8.27) 中已经证明，与纯平移对应的矩阵有特殊的形式，即其开始的 $\frac{n}{q}=d$ 个对角元是 $\exp(i\mathbf{k}_1\cdot\mathbf{t})$，其次 d 个元素是 $\exp(iA_2\mathbf{k}_1\cdot\mathbf{t})=\exp(i\mathbf{k}_2\cdot\mathbf{t})$ 等等. 考虑空间群的一个一般元素 $\{A|E\}$，将矩阵 $D(\{A|\boldsymbol{\tau}\})$ 划分成下列形式：

$$D(\{A|\boldsymbol{\tau}\})=\begin{bmatrix} D_{11}(\{A|\boldsymbol{\tau}\}) & \cdots & D_{1q}(\{A\cdot|\boldsymbol{\tau}\}) \\ \vdots & & \\ D_{q1}(\{A|\boldsymbol{\tau}\}) & \cdots & D_{qq}(\{A|\boldsymbol{\tau}\}) \end{bmatrix}. \tag{8.38}$$

这里 $1\leqslant l, m\leqslant q$ 的每一块 $D_{lm}(\{A|\boldsymbol{\tau}\})$ 都是 d 阶方阵. 此表示的基函数是 n 个布洛赫函数，其中 d 个函数的波矢量是 $\mathbf{k}_1$，d 个函数的波矢量是 $\mathbf{k}_2$ 等等. 结果在这个称为标准形的表示里，(8.38) 的每行只包含一个不为零的方块. 我们的目的是确定此方块.

让我们考虑矩阵 (8.38) 的第 l 行. 选出 $\mathbf{k}_1$ 的星中的第 l 矢量即 $\mathbf{k}_l$，用 A 作用在它上，其效果是给出 $\mathbf{k}_1$ 的星的某一矢量，例如

$$A\mathbf{k}_l=\mathbf{k}_m. \tag{8.39}$$

于是式 (8.38) 第 l 行中唯一不为零的方块是第 m 块，即

$$D_{li}(\{A|\boldsymbol{\tau}\})=D_{lm}(\{A|\boldsymbol{\tau}\})\delta_{im},\quad 1\leqslant i\leqslant q. \tag{8.40}$$

根据 $\mathbf{k}_1$ 的群 K 的不可约表示可以得出不为零的方块

---

5) Koster (1957). 也见 Heine (1960).

$D_{lm}(\{A|\boldsymbol{\tau}\})$. 这点对于下列情况是容易办到的: 空间群为同型群的晶体的布里渊区内和区上的所有 **k** 矢量; 空间群为非同型群的晶体的布里渊区内的 **k** 矢量. 对于余下的情况, 即空间群为非同型群的晶体的布里渊区上的 **k** 矢量, 对于空间群一般元素 $\{A|\boldsymbol{\tau}\}$ 不存在求方块 D_{lm} 的普遍方法. 当然, 利用在讨论中的非同型群的特殊性质, 还有可能求出方块 D_{lm}. 然而在这里我们就不再讲述了.

对于同型群情况下的全部 **k** 矢量, 以及对于非同型群情况下布里渊区内的 **k** 矢量, 求 $D_{lm}(\{A|\boldsymbol{\tau}\})$ 的方法如下. 选择一个特殊的 **k** 矢量, 把它记为 $\mathbf{k}_1$, 求出 $\mathbf{k}_1$ 的星的其余的矢量, 记为 $\mathbf{k}_2, \mathbf{k}_3, \cdots \mathbf{k}_q$. 于是选定 q 个满足 (8.28) 的点群元素. 为了求得矩阵 D 的第 (l, m) 块, 考虑元素 A_l 和 A_m. 令 $\boldsymbol{\delta}_l$ 和 $\boldsymbol{\delta}_m$ 分别为与 A_l 和 A_m 有关的特征平移. 定义空间群元素 $\{B|\boldsymbol{\sigma}\}$:

$$\{B|\boldsymbol{\sigma}\} = \{A_m|\boldsymbol{\delta}_m\}^{-1}\{A|\boldsymbol{\tau}\}\{A_l|\boldsymbol{\delta}_l\}. \tag{8.41}$$

算出右侧的乘积得

$$B = A_m^{-1}AA_l, \quad \boldsymbol{\sigma} = A_m^{-1}(A\boldsymbol{\delta}_l + \boldsymbol{\tau} - \boldsymbol{\delta}_m). \tag{8.42}$$

可以证明, B 是矢量 $\mathbf{k}_1$ 的群 K 中的一个元素. 我们选择 K 的一个特殊的 d 维不可约表示, 例如 Γ, 并定义

$$D(B, \boldsymbol{\sigma}) = \exp(i\mathbf{k}_1 \cdot \boldsymbol{\sigma})\Gamma(B). \tag{8.43}$$

于是 $D(\{A|\boldsymbol{\tau}\})$ 的第 (l, m) 方块便是此矩阵, 即

$$D_{lm}(\{A|\boldsymbol{\tau}\}) = D(B, \boldsymbol{\sigma}). \tag{8.44}$$

让 $\{A|\boldsymbol{\tau}\}$ 取遍空间群 S, 对全部空间群元素重复上述步骤, 得到的表示显然是 qd 维的. 对 **k** 的每一值, K 的每个不可约表示都能给出 S 的一个不可约表示. 然而, 这些表示不全是不同的. 为了得到 S 的全部不同的不可约表示, 我们必须令 **k** 取遍布里渊区适当选定的 $1/g$ 部分 (g = 点群 G 的阶), 以便只包含 **k** 的给定的星中的一个矢量.

归纳本章迄今所得到的结果，我们首先得到周期势哈密顿算符的能量本征态是布洛赫函数. 色散关系 $E = E(\mathbf{k})$ 是第一布里渊区内的多值函数. 用 $E(\mathbf{k}) =$ 常数表征的等能面，具有晶格的全点群对称性. 由于本征函数的布洛赫形式，求解薛定谔方程只须在一个原胞中而不必对整个晶体进行. 布洛赫函数可以用来生成空间群 S 的不可约表示. 最后，任一 $\mathbf{k}$ 值的简并度可以简单地从 $\mathbf{k}$ 的群的不可约表示以及 $\mathbf{k}$ 的星中的矢量数推出.

8.4 自由电子能带：一维和二维晶格

§ 8.1 已经提到，在自由电子近似下，在扩展区方案中，能量是波矢量量值的二次函数. 更加方便的是，在约化区方案中，发展和研究能带. 在本章中我们将讨论一维晶格和正方晶格的例子.

8.4.1 一维晶格　在扩展区方案中，能量与波矢量的关系恰好是一条抛物线，如图 (8.5) 所示. 为了在约化区方案中表征能量，我们注意，晶格的第一布里渊区是倒易空间的 $-\pi/a \leqslant k \leqslant \pi/a$ 区，而倒格矢是 $G = 2\pi m/a$，这里 a 是正晶格常数，m 是任意整数. 为了在此方案内画能带，我们设想图 (8.5) 的抛物线，其顶点画在每一倒格点上，并且只考虑每条抛物线在第一布里渊区的那部分. 这就如图 (8.6) 所示. 显

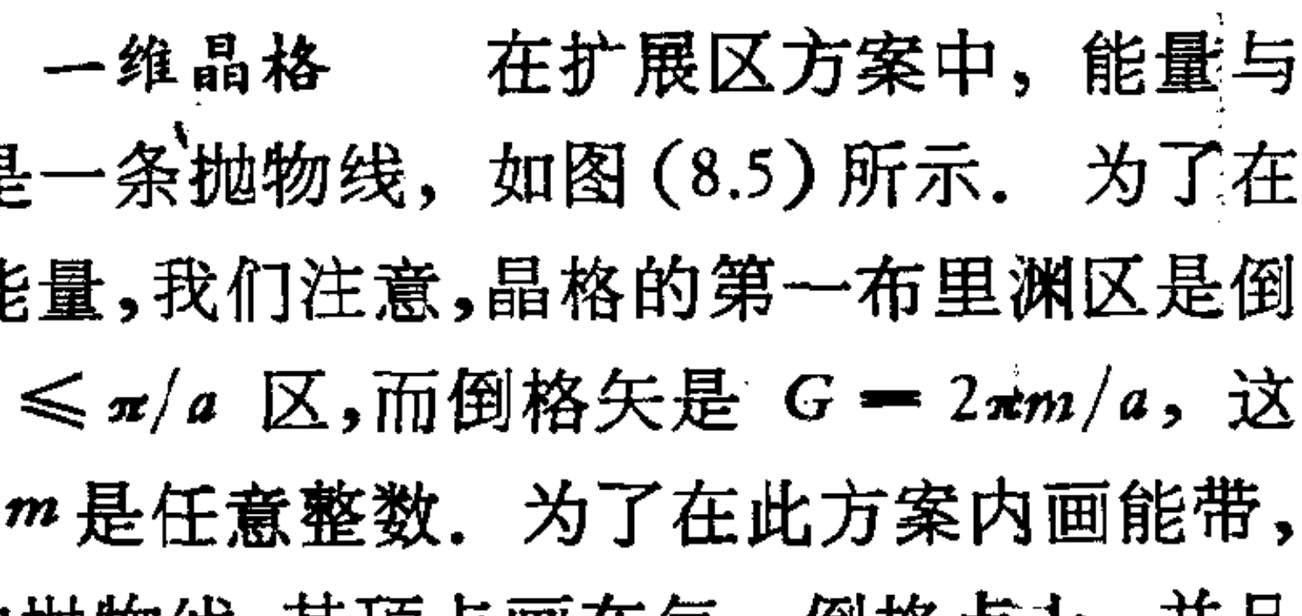


图 8.5　自由电子近似下扩展区方案中一维晶格的能量与波矢量关系

然，抛物线在此图中的各部分(即各能带)用下列方程表达

$$E = (\hbar^2/2m)(k - G)^2, \qquad (8.45)$$

式中G相继取 0，$\pm 2\pi/a$，$\pm 4\pi/a$ 等值。

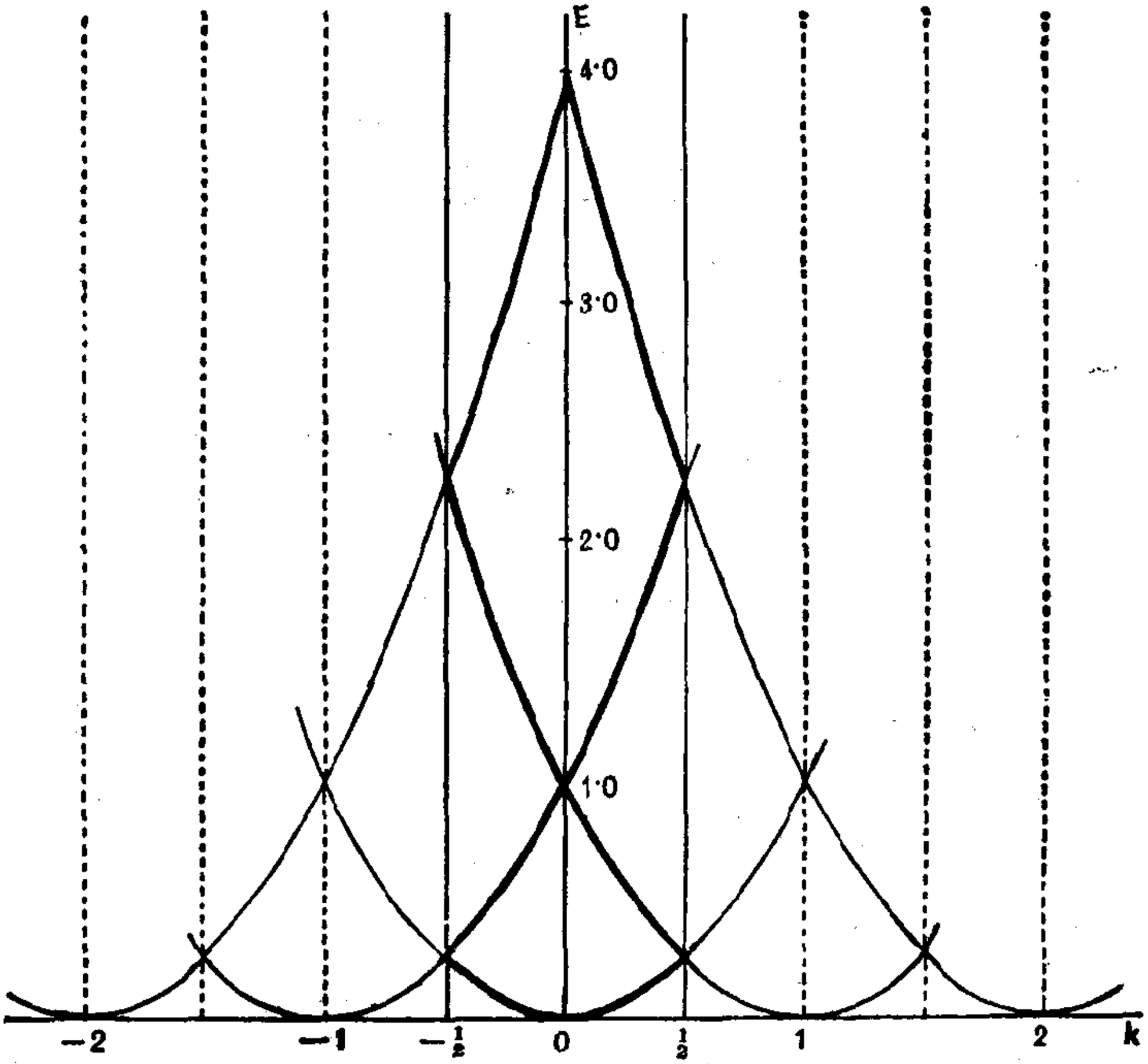


图 8.6　约化区方案中一维晶格的自由电子能带．k 的单位是 $2\pi/a$，E 的单位是 $2\hbar^2\pi^2/ma^2$，后者系 $k = 2\pi/a$ 情形下自由电子的能量．

8.4.2　正方晶格　　二维晶格能量与波矢量的关系可以表成三维空间中的曲面，这空间的二维是 k_x 和 k_y，而第三维是能量 E．对任意二维晶格，在扩展区方案中和在自由电子近似下，这个曲面是图(8.5)中的抛物线绕 E 轴旋转而得的旋转抛物面。在约化区方案中，该曲面与晶格有关，它将呈现出复杂的形式．然而，可以展示这个曲面沿第一布里渊区各

种对称线的截面. 在此我们以具有点对称群 C_{4v} 的正方晶格为例来说明.

正方晶格的倒格子仍然是正方晶格. 倒格矢是

$$\mathbf{G} = m\hat{\mathbf{k}}_x + n\hat{\mathbf{k}}_y. \tag{8.46}$$

式中 $\hat{\mathbf{k}}_x$ 和 $\hat{\mathbf{k}}_y$ 是倒易空间内的正交归一矢量，m 和 n 是任意整数. 设想一族上述的抛物面，它们的顶点在各个倒格点上. 各个抛物面在第一布里渊区 $\left(-\frac{1}{2} \leqslant k_x, k_y < \frac{1}{2}\right)$ 的部分，构成约化区方案中函数 $E = E(\mathbf{k})$ 的一个分支. 然而，将

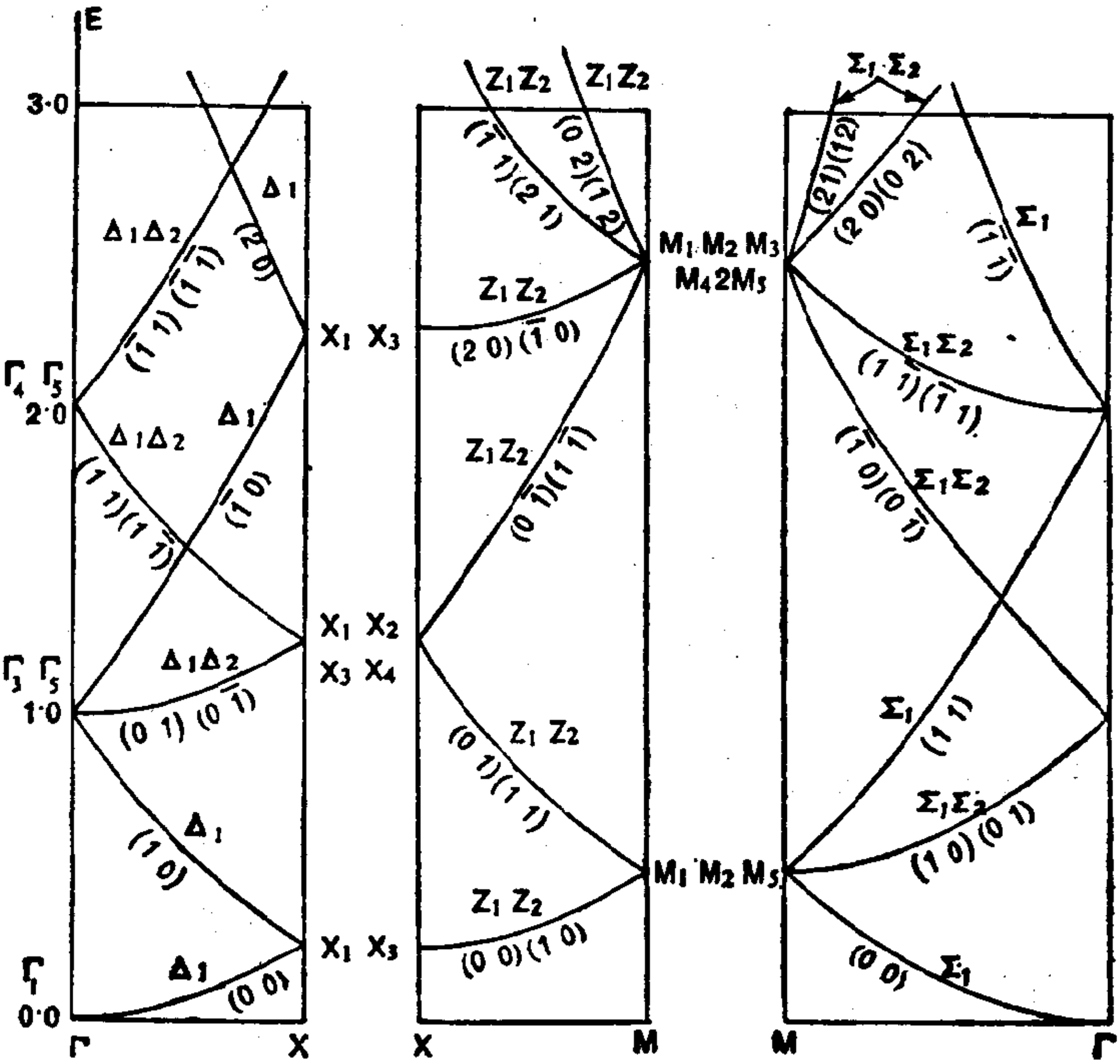


图 8.7 正方晶格沿对称线的自由电子能带，以及用波矢量群的不可约表示对它们的标记. 与能带对应的平面波标在每个能带下(见 § 8.4.3).

这种曲面展示在一个图中是很不容易的. 对三维晶格，这个问题更加复杂，因为这时 $E=E(\mathbf{k})$ 是四维空间 (k_x, k_y, k_z, E) 内的一个曲面.

如考虑多值函数 $E=E(\mathbf{k})$ 沿布里渊区内不同对称线的各种截面，可使问题大为简化. 例如，可以从布里渊区中心点 Γ 出发沿线 Δ 行进到点 X. 沿着线 ΓX，则有 $k_y=0$，$0 \leqslant k_x \leqslant \frac{1}{2}$. 其次可以沿着线 Z $\left(\text{这里 } k_x=\frac{1}{2},\ 0 \leqslant k_y \leqslant \frac{1}{2}\right)$ 从 X 行进到 M. 最后，可以展示 $\mathbf{k}$ 沿着线 Σ（这里 $k_x=k_y=k/\sqrt{2}$）从 M 行进到 Γ 时能量相对于 $\mathbf{k}$ 值的变化. 对于正方晶格，图(8.7)是沿这些对称线的自由电子能带. 获得能带的方法以及用波矢量的群的不可约表示对各能带的标记法，将在下一小节内讲述.

8.4.3 自由电子能带的获得方法及其标记　显然，顶点在倒格点 $\mathbf{G}(m, n)$ 的自由电子抛物面方程为

$$E=\hbar^2[(G_x-k_x)^2+(G_y-k_y)^2]/2m. \tag{8.47}$$

式中 G_x 和 G_y 是 $\mathbf{G}$ 的笛卡儿分量. 将 E 和 k 换成约化单位（k 的单位是 $2\pi/a$，E 的单位是 $2\pi^2\hbar^2/ma^2$），上述方程变成

$$E=(m-k_x)^2+(n-k_y)^2, \quad -\frac{1}{2} \leqslant k_x, k_y \leqslant \frac{1}{2}. \tag{8.48}$$

薛定谔方程对应的平面波解是

$$\begin{aligned}(mn) \equiv \phi_k(m, n) &= \exp[i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}] \\ &= \exp[i\{(k_x-m)x+(k_y-n)y\}].\end{aligned} \tag{8.49}$$

下面考虑三个对称线 Δ，Z 和 Σ.

Δ.　沿着线 ΓX，有 $k_y=0$ 并可将 k_x 限于 $\left(0, \frac{1}{2}\right)$ 区间内，因为区间另一部分 $\left(-\frac{1}{2}, 0\right)$ 给出对称带. 于是抛物

面 (8.48) 沿线 Δ 的截面便是

$$E(\Delta) = (m - k_x)^2 + n^2, \quad 0 < k_x < \frac{1}{2}. \tag{8.50}$$

对应的平面波是

$$(mn)_\Delta = \exp[i\{(k_x - m)x - ny\}]. \tag{8.51}$$

整数 m 和 n 的每一组值都给出一个带。从 (8.50) 还可看出，m，n 的绝对值越小，对应的能带越低。我们按量值增加的顺序开始讨论依次的倒格矢.

最短的倒格矢是 (00)，由 (8.50) 给出能带

$$E_{0,0}(\Delta) = k_x^2, \quad 0 < k_x < \frac{1}{2}. \tag{8.52}$$

对应的平面波是 $(00)_\Delta = \exp(ik_x x)$. 这是图 (8.7) 中沿线 ΓX 的最低能带.

沿着线 Δ (端点 Γ 和 X 除外) 的 **k** 矢量的群是 C_{4v} 的子群 (E, m_x)，对于线 Δ 上的点，此群的两个不可约表示记为 Δ_1 和 Δ_2. 于是显然，平面波 $(00)_\Delta$ 在群 (E, m_x) 下按 Δ_1 变换.

下一组倒格矢是 (10)，$(\bar{1}0)$，(01) 和 $(0\bar{1})$. 将这些值逐个代替 (8.50) 的 m 和 n，得到三个能带. 其中两个是非简并的，并分别由平面波 $(10)_\Delta$ 和 $(\bar{1}0)_\Delta$ 生成；第三个是双重简并能带，由平面波 $(01)_\Delta$ 和 $(0\bar{1})_\Delta$ 生成. 每一平面波 $(10)_\Delta$ 和 $(\bar{1}0)_\Delta$ 都按 Δ_1 变换. 另一方面，$(01)_\Delta$ 和 $(0\bar{1})_\Delta$ 两平面波有下面的明显形式:

$$\begin{aligned}(01)_\Delta &= \exp[i(k_x x - y)], \\ (0\bar{1})_\Delta &= \exp[i(k_x x + y)].\end{aligned} \tag{8.53}$$

显然，它们在 m_x 作用下相互变换，因 m_x 的作用是将 y 换成 $-y$. 所以它们生成 (E, m_x) 的表示 $\Delta_1 \oplus \Delta_2$. 容易看出，两线性组合

$$(01)_\Delta \pm (0\bar{1})_\Delta \propto \exp(ik_x x) X \begin{cases} \cos y, \\ \sin y. \end{cases} \tag{8.54}$$

分别按 Δ_1 和 Δ_2 变换.

下一组倒格矢是 $\{(11), (1\bar{1}), (\bar{1}1), (\bar{1}\bar{1})\}$, $\{(20), (\bar{2}0), (02), (0\bar{2})\}$ 等等. 与所有这些平面波对应的能带可按相同的步骤得出，而且可得出任意多的能带. 图(8.7)示出直到 $E = 3$ 的全部能带.

Z. 对于线 XM 上的一般点(X 和 M 两点除外), $\mathbf{k}$ 矢量的群是 (E, m_y),其不可约表示记为 Z_1 和 Z_2. $\mathbf{k}$ 矢量的形式是 $\left(\frac{1}{2}, k_y\right)$, $0 < k_y < \frac{1}{2}$. 于是能量和平面波由下面两式给出:

$$E(Z) = \left(m - \frac{1}{2}\right)^2 + (n - k_y)^2, \quad 0 < k_y < \frac{1}{2};$$

$$(mn)Z = \exp i\left[\left(\frac{1}{2} - m\right)x + [k_y - n)y\right]. \tag{8.55}$$

再依次讨论各平面波,可得沿 Z 的各能带. 可以发现,沿 XM 的每一能带都是双重简并的，与每一能带对应的两平面波按表示 $Z_1 \oplus Z_2$ 变换.

Σ. 对于沿 ΓM 的一般点(Γ 和 M 二点除外), $\mathbf{k}$ 矢量的群是 (E, σ_v). 其不可约表示记为 Σ_1 和 Σ_2. $\mathbf{k}$ 矢量的形式是 (k_x, k_x). 能量和平面波如下

$$E(\Sigma) = (m - k_x)^2 + (n - k_x)^2, \quad 0 < k_x < \frac{1}{2};$$

$$(mn)_\Sigma = \exp[i\{(k_x - m)x + (k_x - n)y\}]. \tag{8.56}$$

用上面对 Δ 的方法不难得到能带和平面波的对称性.

在特殊点 Γ、X 和 M 上对平面波状态的标记可按下面方式得到.

Γ. 在 Γ 的 $\mathbf{k}$ 矢量的群是全点群 C_{4v}, 其不可约表示

(对正方晶格)记为 Γ_i, $1 \leqslant i \leqslant 5$ (见表 7.7 中的 C_{4v} 表).

与最低能量对应的平面波是 $(00)_\Gamma$, 其能量 $E = 0$. 事实上, $\mathbf{k} = 0$ 时这个平面波是一常数,属于表示 Γ_1.

下面四个平面波 $(10)_\Gamma$, $(\bar{1}0)_\Gamma$, $(01)_\Gamma$ 和 $(0\bar{1})_\Gamma$ 在 Γ 是简并的,其能量 $E = 1$. 在 $\mathbf{k} = 0$, 这些平面波明显的表式是

$$(10)_\Gamma = \exp(-ix), \quad (\bar{1}0)_\Gamma = \exp(ix),$$
$$(01)_\Gamma = \exp(-iy), \quad (0\bar{1})_\Gamma = \exp(iy). \qquad (8.57)$$

求出特征标, 可证明它们生成 C_{4v} 的表示 $\Gamma_1 \oplus \Gamma_3 \oplus \Gamma_5$. 再下面四个平面波 $(11)_\Gamma$, $(1\bar{1})_\Gamma$, $(\bar{1}1)_\Gamma$ 和 $(\bar{1}\bar{1})_\Gamma$ 在 Γ 是简并的, 其能量 $E = 2$, 而且在 C_{4v} 下按表示 $\Gamma_1 \oplus \Gamma_4 \oplus \Gamma_5$ 变换.

X. 在 X, $\mathbf{k}$ 矢量的群是 C_{4v} 的子群(E, m_x, m_y, C_4^2), 它的不可约表示(对于正方晶格) 记为 X_i, $1 \leqslant i \leqslant 4$ (见表 7.7 的 C_{2v} 表). 在点 X 得出下列各组简并平面波: (i) 对应表示 $X_1 \oplus X_3$ 的一组是 $\{(00)_X, (10)_X\}$, 它的 $E = 0.25$; (ii) 按 $X_1 \oplus X_2 \oplus X_3 \oplus X_4$ 变换的一组 $\{(01)_X, (0\bar{1})_X, (1\bar{1})_X, (11)_X\}$, $E = 1.25$; (iii) 一组 $\{(\bar{1}0)_X, (20)_X\}$ 仍属于 $X_1 \oplus X_3$, 但 $E = 2.25$ 等等.

M. 在 M, $\mathbf{k}$ 矢量的群是全群 C_{4v}, 其不可约表示记为 $M_i (1 \leqslant i \leqslant 5)$, 它们分别等价于 Γ_i. 可得出下列各组简并平面波: (i) $E = 0.5$ 的一组 $\{(00)_M, (10)_M, (11)_M\}$ 对应表示 $M_1 \oplus M_2 \oplus M_5$; (ii) $E = 2.5$ 的一组 $\{(0\bar{1})_M, (1\bar{1})_M, (20)_M, (10)_M, (\bar{1}1)_M, (21)_M, (02)_M, (12)_M\}$ 属于 C_{4v} 的正则表示等等.

8.4.4 **相容性关系** 从图 (8.7) 可看出, 一般说来在特殊点上比在对称线上有更多的简并度. 而且如果离开对称线到布里渊区的一般点 (这里 $\mathbf{k}$ 矢量的群只由单位元构成), 所有能带的简并度将全部消除.

讨论一个高度对称性的点如 Γ, 此时波矢量的群是 C_{4v}.

当我们沿一对称线如 Δ 离开 Γ，则对称群约化成 C_{1h}. 现在来讨论点 Γ 上的不可约表示 Γ_i. 由于对称性已由 C_{4v} 约化成 C_{1h}，一般说来，表示 Γ_i 可分解成不可约表示 Δ_1 和 Δ_2 的直和. 可以用第三章讨论的方法进行约化，即直接观察 C_{4v} 和 C_{1h} 的特征标表. 这个约化过程与生成特殊表示 Γ_i 的基函数无关. 但是它与大群（在此是 C_{4v}）中哪些元素是属于小群（在此是 C_{1h}）这一问题有关.

例如，我们得出在 Γ 和在 Δ 的表示间的下列关系：

$$\Gamma_1 \to \Delta_1, \quad \Gamma_2 \to \Delta_2, \quad \Gamma_3 \to \Delta_1,$$
$$\Gamma_4 \to \Delta_2, \quad \Gamma_5 \to \Delta_1 \oplus \Delta_2. \tag{8.58}$$

于是我们说，表示 Δ_1 跟 Γ_1 和 Γ_3 是相容的，Δ_2 跟 Γ_2 和 Γ_4 是相容的，Δ_1 和 Δ_2 跟 Γ_5 都是相容的. 在 Γ_i 跟 Σ_1 和 Σ_2 之间、甚至在特殊点 X 和 M 之间都可建立类似的关系. 对于给定点群，以列表形式表达相容性关系是很方便的，这些相容性关系是建立在一些特殊点的不可约表示和沿交于该点的各种对称线的不可约表示之间的. 这提供一个简单的检查方法，用来判断晶体电子结构图中能带标记得是否正确. 具有点群 C_{4v}

表 8.2 正方晶格的相容性关系

Γ_1	Γ_2	Γ_3	Γ_4	Γ_5
Δ_1	Δ_2	Δ_1	Δ_2	$\Delta_1\Delta_2$
Σ_1	Σ_1	Σ_2	Σ_1	$\Sigma_1\Sigma_1$

M_1	M_2	M_3	M_4	M_5
Z_1	Z_2	Z_1	Z_2	Z_1Z_2
Σ_1	Σ_2	Σ_2	Σ_1	$\Sigma_1\Sigma_2$

X_1	X_2	X_3	X_4
Δ_1	Δ_2	Δ_1	Δ_2
Z_1	Z_2	Z_2	Z_1

的正方晶格的相容性关系列于表 8.2 中.

8.5 自由电子能带：三维晶格

继续上节的研究，本节将讨论三种类型立方晶格的自由电子能带. 我们已经就正方晶格，讨论了获得自由电子能带以及对其标记的方法. 因为相同的步骤也适用于三维晶格，故在此不再详述.

8.5.1 简单立方晶格 简单立方晶格的倒格子仍然是简单立方的，倒格矢由下式给出

$$\mathbf{G}(mnp) = m\hat{k}_x + n\hat{k}_y + p\hat{k}_z.$$

式中 $\hat{k}_x$, $\hat{k}_y$ 和 $\hat{k}_z$ 是倒易空间中的正交归一矢量，m, n 和 p 可取所有整数值. 第一布里渊区是边长为 1 的立方体. 布里渊区中的特殊点和对称线如图(8.8)所示. 表 8.3 列出特殊点、对称线和对称平面、其 **k** 矢量的星和 **k** 矢量的群. 四面体 ΓXMR 是布里渊区适当的 1/48 部分，因点群 O_h 的 48 个元素对此四面体的操作将完全填满布里渊区而无任何空隙或重迭.

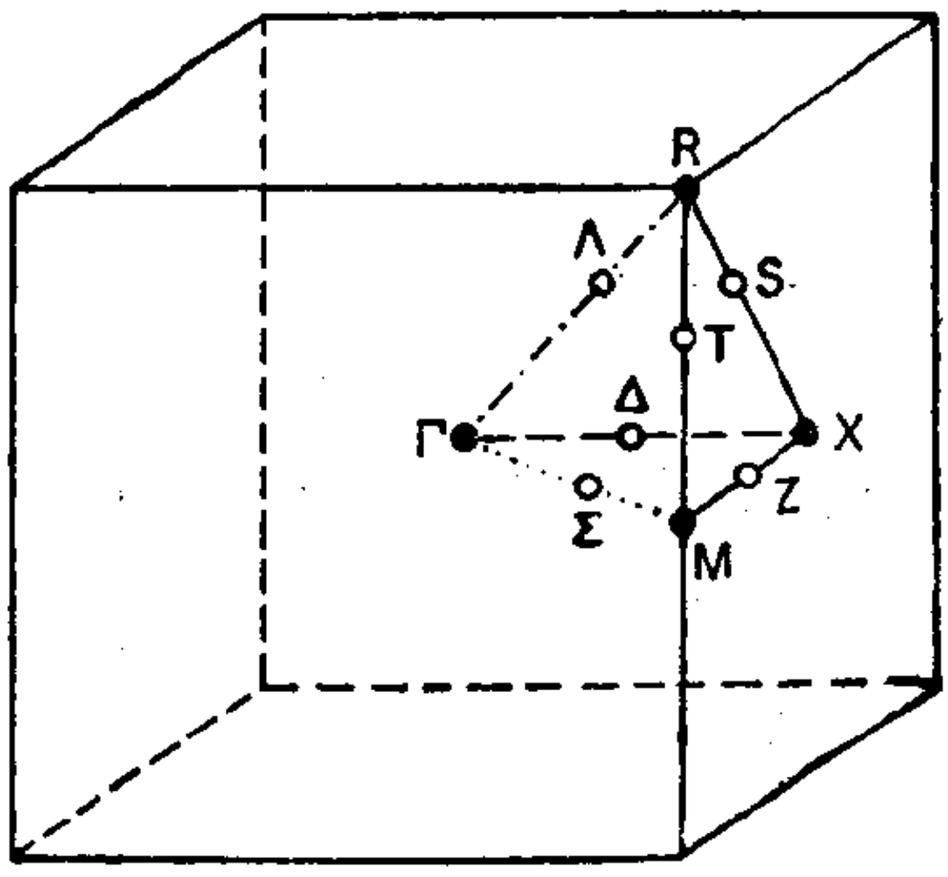


图 8.8 在简单立方晶格的布里渊区内的特殊点和对称线

为了得到约化区方案中自由电子能带，我们注意，顶点在倒格点 $\mathbf{G}(mnp)$ 的自由电子超抛物面方程是

$$\begin{aligned} E &= [\mathbf{G}(mnp) - \mathbf{k}]^2 \\ &= (m - k_x)^2 - (n - k_y)^2 + (p - k_z)^2. \end{aligned} \quad (8.59)$$

图(8.9)示出简单立方晶格的沿线 ΓX 和 ΓR 的自由电子能

表 8.3 对于简单立方晶格的特殊点、对称线和对称平面，波矢量的星和群。我们取 $0 < k_x, k_y, k_z < \frac{1}{2}$ 和 $k_x \neq k_y \neq k_z \neq k_x$

k	符　号	k 的星内的矢量数	K_i (k 的群)	K 的阶
(k_x, k_y, k_z)	无	48	C_1	1
(k_x, k_x, k_z)	无	24	C_{1h}	2
$(k_x, k_y, 0)$	无	24	C_{1h}	2
$\left(k_x, k_y, \frac{1}{2}\right)$	无	24	C_{1h}	2
$(k_x, k_x, 0)$	Σ	12	C_{2v}	4
$\left(k_x, \frac{1}{2}, 0\right)$	Z	12	C_{2v}	4
$\left(k_x, k_x, \frac{1}{2}\right)$	S	12	C_{2v}	4
(k_x, k_x, k_x)	Δ	8	C_{3v}	6
$\left(k_x, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	T	6	C_{4v}	8
$(k_x, 0, 0)$	Δ	6	C_{4v}	8
$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right)$	M	3	D_{4h}	16
$\left(\frac{1}{2}, 0, 0\right)$	X	3	D_{4h}	16
$\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right)$	R	1	O_h	48
$(0, 0, 0)$	Γ	1	O_h	48

带. 表 8.4 列出在特殊点 Γ, X, M、R 和由这些点引出的对称线之间的相容性关系.

8.5.2　体心立方晶格　　体心立方晶格 (bcc) 的倒格子是面心立方晶格 (fcc)，而倒格矢是

$$\mathbf{G}(mnp) = m\mathbf{b}_1 + n\mathbf{b}_2 + p\mathbf{b}_3, \tag{8.60}$$

其中

$$\mathbf{b}_1 = \hat{k}_y + \hat{k}_z, \quad \mathbf{b}_2 = \hat{k}_z + \hat{k}_x, \quad \mathbf{b}_3 = \hat{k}_x + \hat{k}_y. \tag{8.61}$$

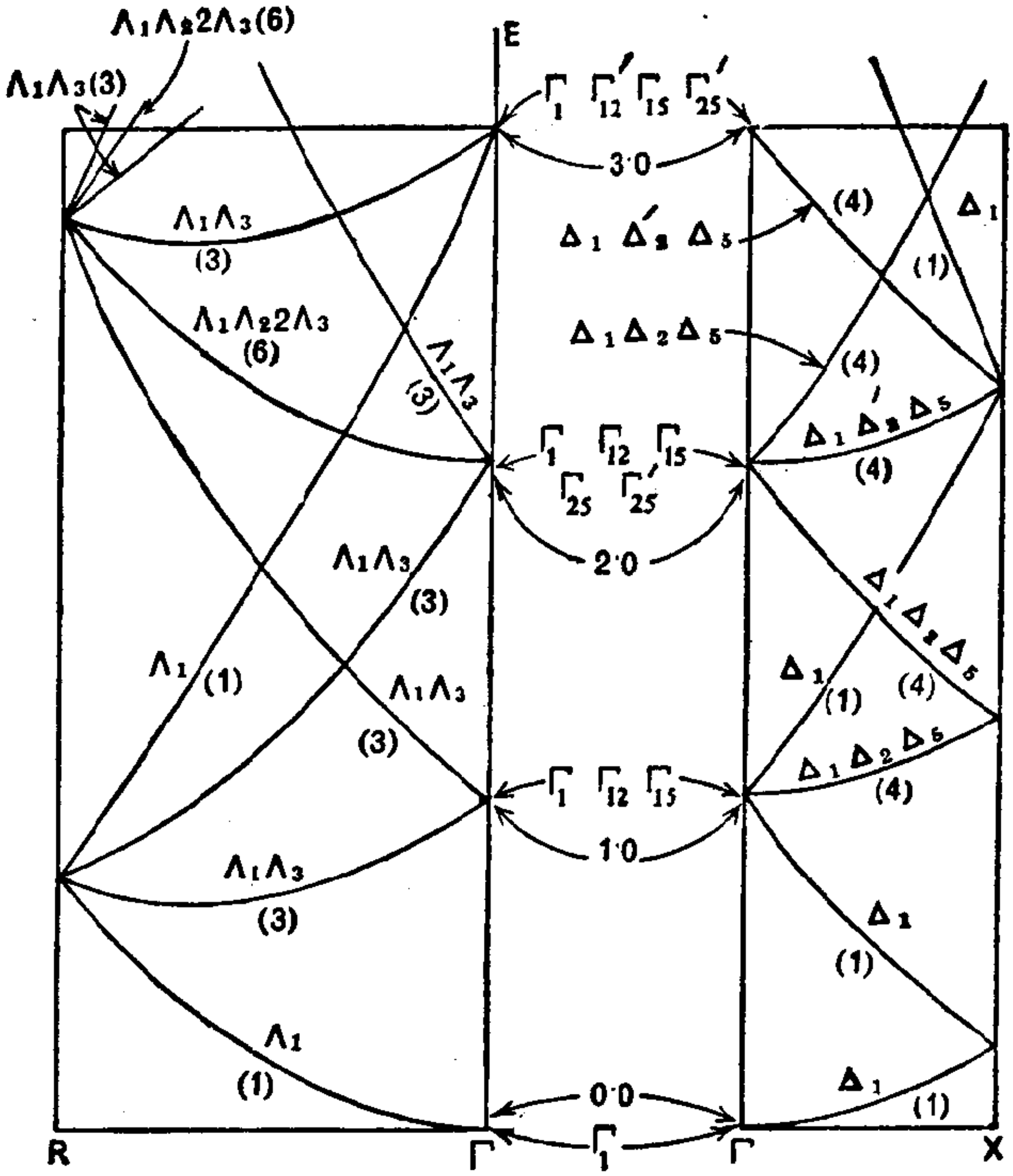


图 8.9　简单立方晶格的自由电子能带，沿着 ΓX 和 ΓR 直到 $E=3$. 在 Γ 和沿着 Δ 和 Λ 的能带也示出. 每个能带的简并度是括号内的数字.

非零最短的倒格矢是十二个矢量：　$\pm\hat{k}_x \pm\hat{k}_y$，　$\pm\hat{k}_y \pm\hat{k}_z$ 和 $\pm\hat{k}_z \pm\hat{k}_x$.　第一布里渊区是平分这些矢量的十二个面所围成的菱形十二面体 (12 个面).　图 (8.10) 表示出第一布里渊区连同特殊点和 bcc 晶格的对称线.　只须计算在四面体 ΓHNP (它是布里渊区的 1/48 部分)内的电子结构. 图 (8.11) 表明，具有 bcc 结构的晶体的自由电子能带结构，其中沿 ΓH 和 TP 线每个格点有一个原子. bcc 晶格的相容性关系列在表 8.5 中.

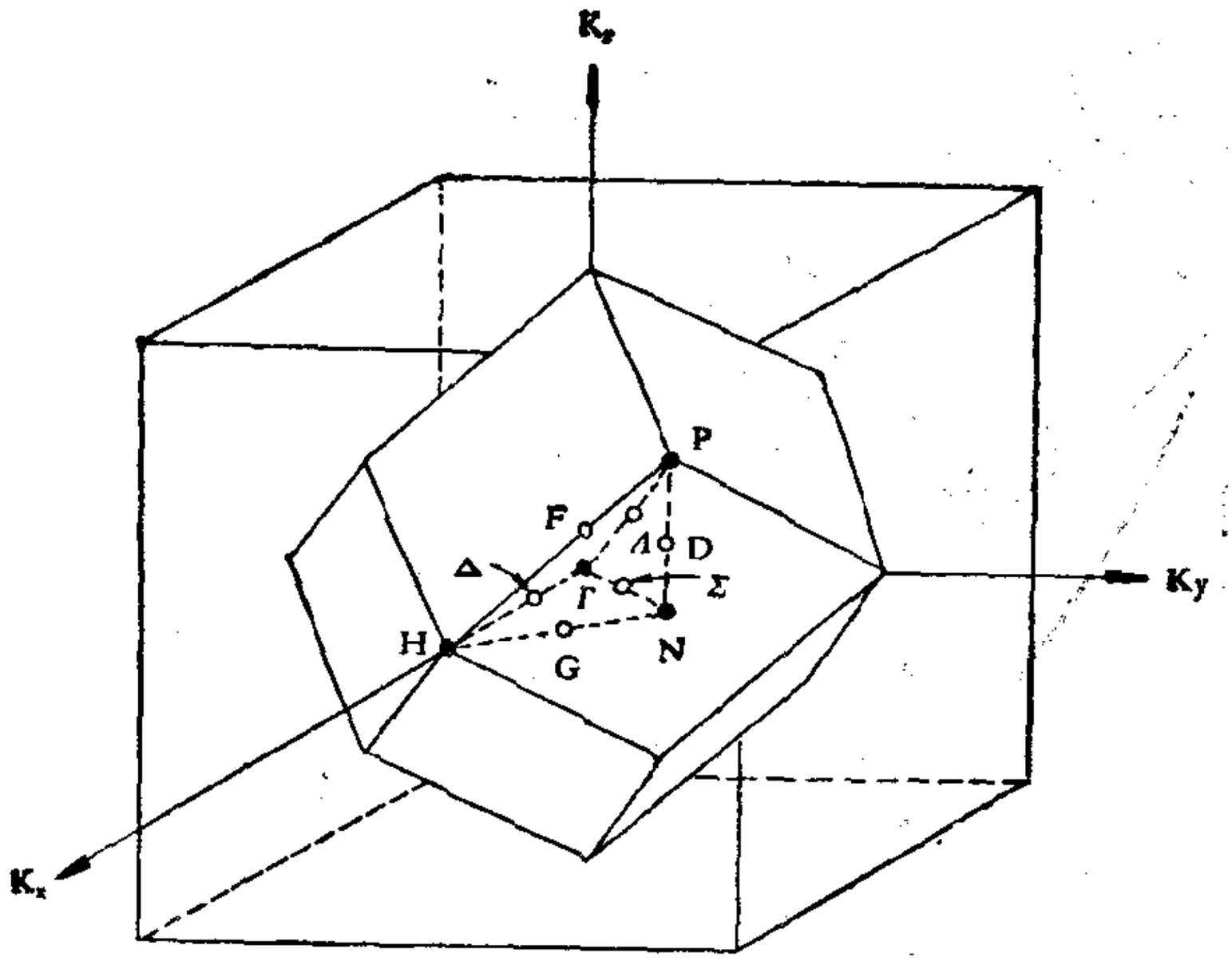


图 8.10　bcc 晶格第一布里渊区的特殊点和对称线．倒格点标在立方体中心和棱的中点处．立方体边长为 2．

表 8.4　简单立方晶格的相容性关系

Γ_1	Γ_2	Γ_{12}	Γ_{15}'	Γ_{25}'	Γ_1'	Γ_2'	Γ_{12}'	Γ_{15}	Γ_{25}
Δ_1	Δ_2	$\Delta_1\Delta_2$	$\Delta_1'\Delta_5$	$\Delta_2'\Delta_5$	Δ_1'	Δ_2'	$\Delta_1'\Delta_2'$	$\Delta_1\Delta_5$	$\Delta_2\Delta_5$
Λ_1	Λ_2	Λ_3	$\Lambda_2\Lambda_3$	$\Lambda_1\Lambda_3$	Λ_2	Λ_1	Λ_3	$\Lambda_1\Lambda_3$	$\Lambda_1\Lambda_3$
Σ_1	Σ_4	$\Sigma_1\Sigma_4$	$\Sigma_2\Sigma_3\Sigma_4$	$\Sigma_1\Sigma_2\Sigma_3$	Σ_3	Σ_2	$\Sigma_2\Sigma_3$	$\Sigma_1\Sigma_2\Sigma_4$	$\Sigma_1\Sigma_3\Sigma_4$

X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_1'	X_2'	X_3'	X_4'	X_5'
Δ_1	Δ_2	Δ_2'	Δ_1'	Δ_5	Δ_1'	Δ_2'	Δ_1	Δ_1	Δ_5
Z_1	Z_1	Z_4	Z_4	Z_2Z_3	Z_2	Z_2	Z_3	Z_3	Z_1Z_4
S_1	S_4	S_1	S_4	S_2S_3	S_2	S_3	S_2	S_3	S_1S_4

表 8.4（续）

M_1	M_2	M_3	M_4	M_5	M_1'	M_2'	M_3'	M_4'	M_5'
Σ_1	Σ_4	Σ_1	Σ_4	$\Sigma_2\Sigma_3$	Σ_2	Σ_3	Σ_2	Σ_3	$\Sigma_1\Sigma_4$
Z_1	Z_1	Z_3	Z_3	Z_2Z_4	Z_2	Z_2	Z_4	Z_4	Z_1Z_3
T_1	T_2	T_2'	T_1'	T_5	T_1'	T_2'	T_2	T_1	T_5

R_1	R_2	R_{12}	R_{15}'	R_{25}'	R_1'	R_2'	R_{12}'	R_{15}	R_{25}
Λ_1	Λ_2	Λ_3	$\Lambda_2\Lambda_3$	$\Lambda_1\Lambda_3$	Λ_2	Λ_1	Λ_3	$\Lambda_1\Lambda_3$	$\Lambda_2\Lambda_3$
S_1	S_4	S_1S_4	$S_2S_3S_4$	$S_1S_2S_3$	S_2	S_3	S_2S_3	$S_1S_3S_4$	$S_1S_2S_4$
T_1	T_2	T_1T_2	$T_1'T_5$	$T_2'T_5$	T_1'	T_2'	$T_1'T_2'$	T_1T_5	T_2T_5

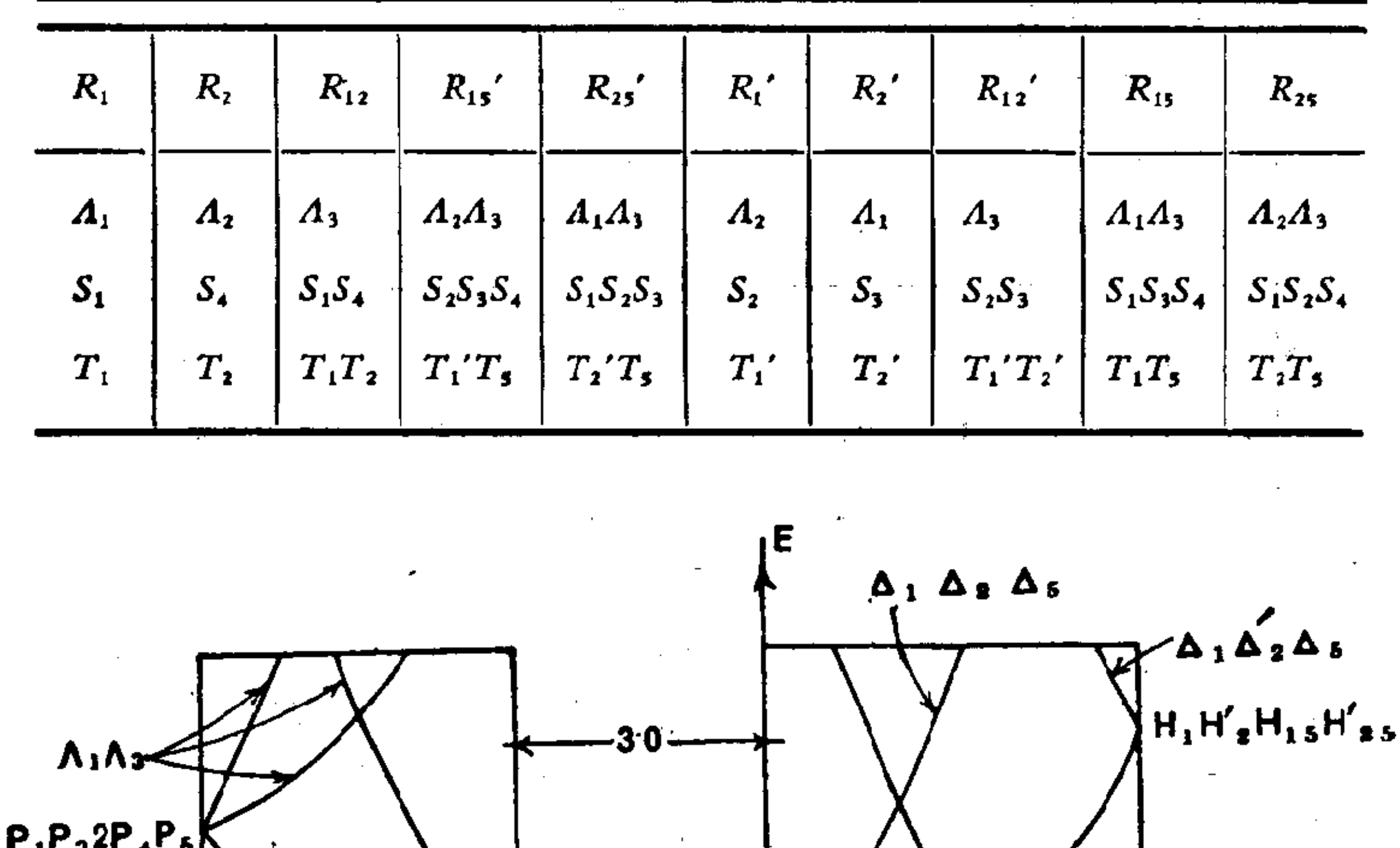


图 8.11　bcc 晶格沿 ΓH 和 ΓP 的自由电子能带，直到 $E = 3$ 稍上.

表 8.5 体心立方晶格的相容性关系。第一列代表波矢量群 Γ：与表 8.4 一样。

O_h	H_1	H_2	H_{12}	H_{15}'	H_{25}'	H_1'	H_2'	H_{12}'	H_{15}	H_{25}
C_{4v}	Δ_1	Δ_2	$\Delta_1\Delta_2$	$\Delta_1'\Delta_5$	$\Delta_2'\Delta_5$	Δ_1'	Δ_2'	$\Delta_1'\Delta_2'$	$\Delta_1\Delta_5$	$\Delta_2\Delta_5$
C_{3v}	F_1	F_2	F_3	F_2F_3	F_1F_3	F_2	F_1	F_3	F_1F_3	F_2F_3
C_{2v}	G_1	G_4	G_1G_4	$G_2G_3G_4$	$G_1G_2G_3$	G_2	G_3	G_2G_3	$G_1G_3G_4$	$G_1G_2G_4$

T_d	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5
C_{3v}	Λ_1	Λ_2	Λ_3	$\Lambda_1\Lambda_3$	$\Lambda_2\Lambda_3$
C_{3v}	F_1	F_2	F_3	F_1F_3	F_2F_3
C_{2v}	D_1	D_2	D_1D_2	$D_1D_3D_4$	$D_2D_3D_4$

D_{2h}	N_1	N_2	N_3	N_4	N_1'	N_2'	N_3'	N_4'
C_{2v}	Σ_1	Σ_2	Σ_3	Σ_4	Σ_1	Σ_2	Σ_3	Σ_4
C_{2v}	D_1	D_3	D_4	D_2	D_4	D_2	D_1	D_3
C_{2v}	G_1	G_3	G_2	G_4	G_4	G_2	G_3	G_1

8.5.3 面心立方晶格　fcc 晶格的倒格子是 bcc 晶格，倒格子的元平移矢量是

$$\mathbf{b}_1 = \hat{k}_x + \hat{k}_y - \hat{k}_z,\ \mathbf{b}_2 = \hat{k}_x - \hat{k}_y + \hat{k}_z,$$
$$\mathbf{b}_3 = -\hat{k}_x + \hat{k}_y + \hat{k}_z. \tag{8.62}$$

八个非零最短倒格矢是

$$\pm\hat{k}_x \pm \hat{k}_y \pm \hat{k}_z. \tag{8.63}$$

如作这八个矢量的垂直平分面，则可构成一个八面体．然而这个八面体并不是 fcc 晶格的布里渊区，因其隅角附近区域距别的倒格点比距中心倒格点更近．从而八面体的六个隅角须用六个矢量的垂直平分面来截平，这六个矢量指向六个次邻近倒格点，它们是

$$\pm 2\hat{k}_x,\quad \pm 2\hat{k}_y,\quad \pm 2\hat{k}_z. \tag{8.64}$$

于是 fcc 晶格的布里渊区便是图 (8.12) 所示的有对称点和线的 14 个面的平截八面体． 五面体 $\Gamma XULKW$ (5 个面，6 个顶角)是布里渊区适当的 1/48 部分，需要计算的就是这里面的电子结构．

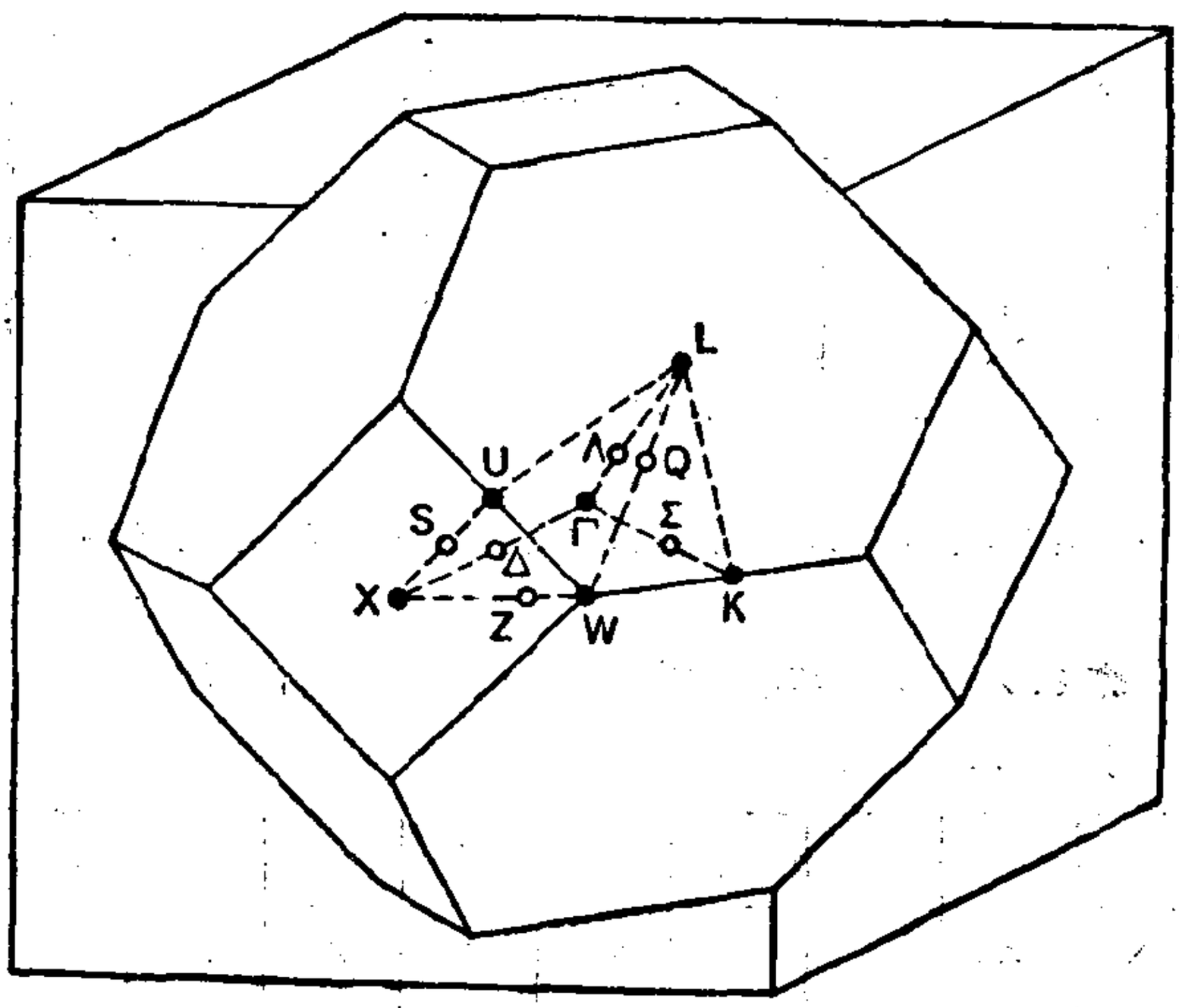


图 8.12 fcc 晶格布里渊区内的特殊点和对称线，倒格点标在立方体中心和隅角处．立方体边长为 2.

沿 ΓX 线和 ΓL 线每个格点有一原子的 fcc 结构的晶体，其自由电子能带结构如图 (8.13) 所示． fcc 晶格的相容性关系列于表 8.6.

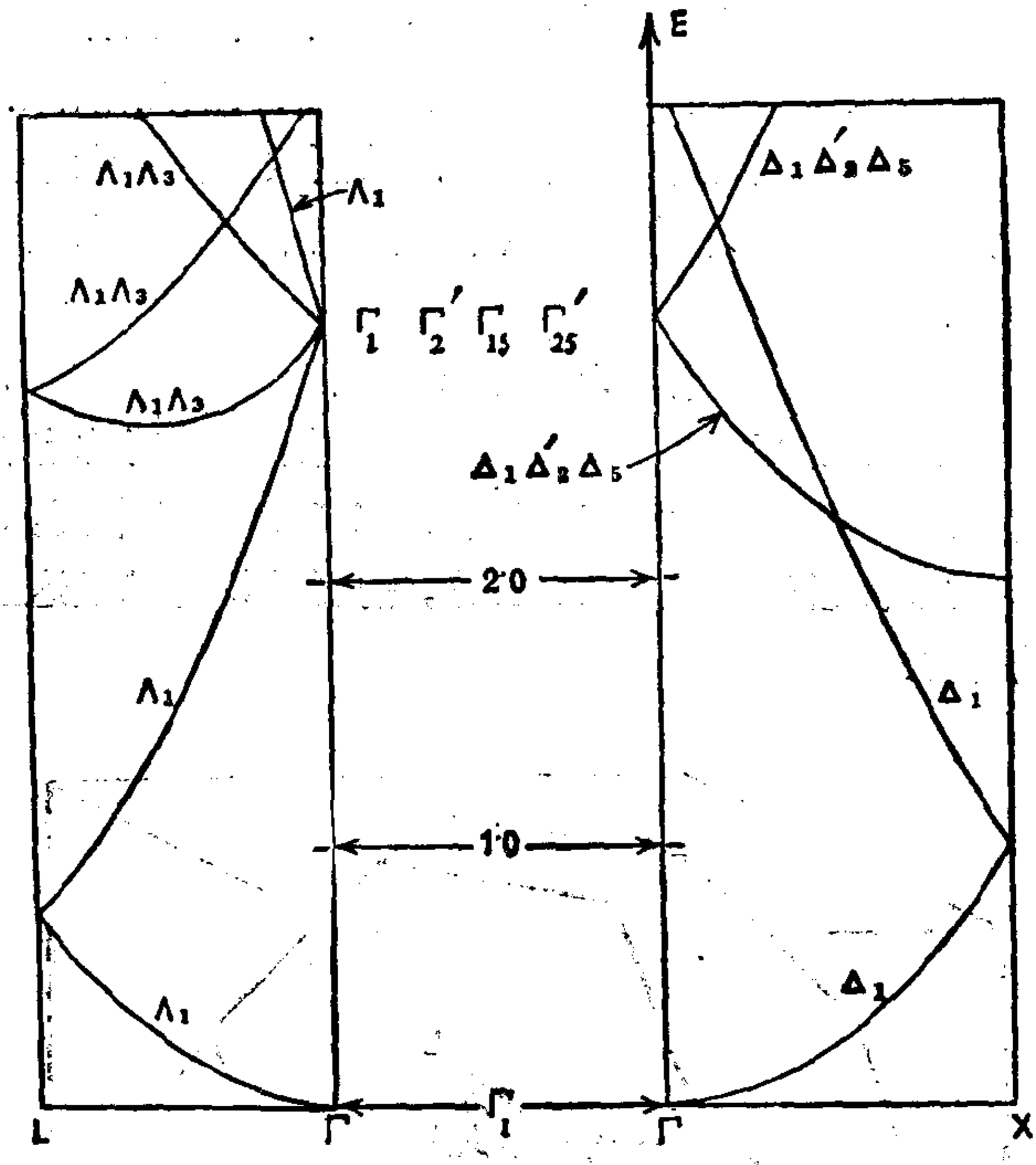


图 8.13　沿 ΓX 和 ΓL 的 fcc 晶格自由电子能带一直到刚在 $E=3$ 上面.

表 8.6　fcc 晶格的相容性关系. 第一列代表波矢量

Γ: 与表 8.4 一样.

D_{4h}	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_1'	X_2'	X_3'	X_4'	X_5'
C_{4v}	Δ_1	Δ_2	Δ_2'	Δ_1'	Δ_5	Δ_1'	Δ_2'	Δ_2	Δ_1	Δ_5
C_{2v}	Z_1	Z_1	Z_4	Z_4	Z_2Z_3	Z_1	Z_2	Z_3	Z_3	Z_1Z_4
C_{2v}	S_1	S_4	S_1	S_4	S_2S_3	S_2	S_3	S_2	S_3	S_1S_4

D_{3h}	L_1	L_2	L_3	L_1'	L_2'	L_3'
C_{3v}	Λ_1	Λ_2	Λ_3	Λ_2	Λ_1	Λ_3
C_{1h}	Q_1	Q_2	Q_1Q_2	Q_1	Q_2	Q_1Q_2

C_{4v}	W_1	W_2	W_1'	W_2'	W_3
C_{2v}	Z_1	Z_2	Z_2	Z_1	Z_3Z_4
C_{1h}	Q_1	Q_2	Q_1	Q_2	Q_1Q_2

8.6 实际晶体的能带

在前面两节里，我们讨论了晶体的自由电子能带．在此近似下我们完全忽略了由离子和电子所产生的复杂的晶体势，并且假设单电子是在晶格内的恒定势中运动．这个模型虽与实际相差很远，但能帮助我们相当透彻地理解电子能带的本质．已经清楚，许多金属的能带，特别是单电子金属(碱金属)的能带，与自由电子能带没有多大差别．当我们从自由电子模型过渡到具有周期势的实际晶体时，值得提出的有下述几点变化：(a) 自由电子模型所特有的高简并度的分裂，和(b) 对称性相同的能带的杂化．在本节适当的地方我们将讨论这些效应．我们只讨论决定实际晶体能带的一个也许是最简单的方法，即平面波展开法．

8.6.1 *平面波展开法*　我们已经看到，自由电子近似中的电子波函数就是平面波 $\exp[i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}]$．当 $\mathbf{k}$ 取遍第一布里渊区，$\mathbf{G}$ 取遍全部倒格矢集合时，对展开实际晶体单电子波函数来说，这些平面波构成完备集合．考虑势为 $V(\mathbf{r})$ 的完整的薛定谔方程 (8.1)，可以将本征函数 $\phi(\mathbf{r})$ 表为平面波的线性组合．另外，周期势 $V(\mathbf{r})$ 可以表成按倒格矢求和的付立叶级数．大家还知道，周期势只将波矢量相差倒格矢的各平面波混合起来．因此有

$$\phi(\mathbf{r})=\sum_{\mathbf{G}} c(\mathbf{k}-\mathbf{G})\exp[i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}], \tag{8.65a}$$

$$V(\mathbf{r})=\sum_{\mathbf{G}} V_G\exp(i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}). \tag{8.65b}$$

将此代入 (8.1) 并重新整理各项得

$$\sum_{\mathbf{G}}\Big[(\lambda_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}-E)c(\mathbf{k}-\mathbf{G})$$

$$+\sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}'}c(\mathbf{k}-\mathbf{G}-\mathbf{G}')\Big]\exp[i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}]=0, \tag{8.66}$$

式中 $\lambda_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}=\hbar^2(\mathbf{k}-\mathbf{G})^2/2m$ 是自由电子能量. 因为对于不同的 $\mathbf{G}$ 所有平面波构成独立的函数集合，上述方程各项系数必分别为零. 于是对于所有 $\mathbf{G}$ 应有

$$(\lambda_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}-E)c(\mathbf{k}-\mathbf{G})+\sum_{\mathbf{G}'} V_{\mathbf{G}'}c(\mathbf{k}-\mathbf{G}-\mathbf{G}')=0. \tag{8.67}$$

对于一特定的 $\mathbf{k}$ 值和不同的 $\mathbf{G}$ 值的未知系数 $c(\mathbf{k}-\mathbf{G})$ 以及未知的能量本征值 $E=E(\mathbf{k})$ 均可由 (8.67) 定出. 很明显，对每一个 $\mathbf{G}$ 值，我们可以写出一个 (8.67) 那样的方程. 这就给出一组关于未知系数 $c(\mathbf{k}-\mathbf{G})$ 的线性齐次方程. 这些系数有非平凡解的条件是 (8.67) 中与 $c(\mathbf{k}-\mathbf{G})$ 相乘的诸元素的行列式为零. 这可简写为

$$\det|(\lambda_{\mathbf{k}-\mathbf{G}}-E)\delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'}+V_{\mathbf{G}'-\mathbf{G}}|=0. \tag{8.68}$$

方程 (8.67) 或 (8.68) 称为问题的久期方程.

作为例子，讨论单原子的一维晶体，假定 (8.65b) 中只对 $G=0$ 和 $\pm G_1$ 的三个傅里叶系数有有限的值，其余的均可略去，这里 G_1 是最短的非零倒格矢. 因为势是实的，故有 $V_{-\mathbf{G}}=V_{\mathbf{G}}^*$. V_0 是一个附加的常数势，可以舍去(换言之，取 $V_0\equiv 0$). 在波函数 (8.65a) 中，类似地也假定只有三个常数 $c(k)$, $c(k-G_1)$ 和 $c(k+G_1)$ 起支配作用，其余的都可略去. 写出对于 $G=0$ 和 $\pm G_1$ 三个值的 (8.67)，得到关于三个未知系数的三个线性齐次方程. 它们有非平凡解的条件是

$$\begin{vmatrix} (\lambda_{k-G_1}-E) & V_1^* & 0 \\ V_1^* & (\lambda_k-E) & V_1 \\ 0 & V_1 & (\lambda_{k+G_1}-E) \end{vmatrix}=0. \tag{8.69}$$

式中 $V_1\equiv V_{G_1}$. 解之即给出三个本征值 (很可能是最低的)，

再将这些本征值代回到三个齐次方程内，可以解出三个系数．除差一个归一化常数外，得出的波函数是

$$\phi_k(x) = c(k)\exp(ikx) + c(k - G_1)\exp[i(k - G_1)x] + c(k + G_1)\exp[i(k + G_1)x]. \qquad (8.70)$$

如果想提高解的准确度，在此方法的范围内，明显的步骤是在周期势 (8.65b) 的傅里叶展开式内计算大量的项，例如 n 项．在波函数 (8.65a) 中也必须包含相应的项．于是久期行列式是 n 阶的，并将给出 n 个本征值．至少其中几个最低本征值是相当准确的．

问题是显然的．要想得到更准确的结果，必须求解更高阶的行列式．即令使用现代化的计算机，求解 30 × 30 或 50 × 50 的行列式，也是相当困难的任务．群论出现后，因为它有大家熟知的分块对角化的技术，因之求解 300 × 300 或 500 × 500 一类的行列式[6]就可能了．下一小节就来讨论此问题．

8.6.2 *久期行列式的因子分解* 考虑三维简单立方单原子晶体．倒格矢可根据其量值划分成若干组．例如，有一个长度为零的倒格矢，有六个长度为 1 的倒格矢，有十二个长度为$\sqrt{2}$的，等等．在势的展开式中，有理由相信，与大倒格矢对应的傅里叶系数很小．因此我们可以只计及展开式 (8.65b) 的开头几项．然而，因为势 $V(\mathbf{r})$ 具有晶格的对称性，我们必须或者不计入或者全部计入每一等效倒格矢组的矢量．对于简单立方晶格，表 8.7 按长度增加的顺序列出倒格矢组的数目．下面考虑将波函数展成 33 个平面波（表 8.7 内开头的五组）的例子，用来说明此步骤．

---

6) 虽然，现在已有一些方法，收敛得比平面波展开法更快，但它们本质上都是基于久期方程的求解．我们的目的只是示例说明群论在约简久期行列式中的用处，因此简单的平面波展开法已经颇为适用了．

表 8.7　简单立方晶格几组最短的倒格矢

组	长　　度	数　　目	累计总数
{000}	0	1	1
{100}	1	6	7
{110}	$\sqrt{2}$	12	19
{111}	$\sqrt{3}$	8	27
{200}	2	6	33
{210}	$\sqrt{5}$	24	57
{211}	$\sqrt{6}$	24	81
{220}	$\sqrt{8}$	12	93
{221}	3	24	117
{300}	3	6	123
{310}	$\sqrt{10}$	24	147
{311}	$\sqrt{11}$	24	171
{222}	$\sqrt{12}$	8	179
{320}	$\sqrt{13}$	24	203
{321}	$\sqrt{14}$	48	251
{400}	4	6	257

考虑点 Γ，这里波矢量的群是 O_h. 平面波的形式是 $\exp(-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r})$. 表 8.7 中列出的每组平面波都可用来生成 O_h 的表示. 表 8.8 列出由前五组生成的表示的特征标及其分解的不可约表示. 于是用每组平面波，我们均可构成对称化的、按 O_h 的不可约表示变换的线性组合. 例如，由组 $\{100\}_\Gamma$ 的六个平面波组成的对称化组合是

$$\Gamma_1:(100)_\Gamma+(\bar{1}00)_\Gamma+(010)_\Gamma+(0\bar{1}0)_\Gamma+(001)_\Gamma+(00\bar{1})_\Gamma\sim 1;$$

表 8.8 由表 8.7 头五组生成的 O_h 的表示的特征标及其约化

组	E	$6C_4$	$3C_4^2$	$6C_2$	$8C_3$	J	$6JC_4$	$3JC_4^2$	$6JC_2$	$8JC_3$	表　　示
$\{000\}_\Gamma$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	Γ_1
$\{100\}_\Gamma$	6	2	2	0	0	0	0	4	2	0	$\Gamma_1\oplus\Gamma_{12}\oplus\Gamma_{15}$
$\{110\}_\Gamma$	12	0	0	2	0	0	0	4	2	0	$\Gamma_1\oplus\Gamma_{12}\oplus\Gamma_{15}\oplus\Gamma_{25}\oplus\Gamma_{25}'$
$\{111\}_\Gamma$	8	0	0	0	2	0	0	0	4	0	$\Gamma_1\oplus\Gamma_2'\oplus\Gamma_{15}\oplus\Gamma_{25}'$
$\{200\}_\Gamma$	6	2	2	0	0	0	0	4	2	0	$\Gamma_1\oplus\Gamma_{12}\oplus\Gamma_{15}$

$$\Gamma_{12}:\begin{cases}(100)_\Gamma+(\bar{1}00)_\Gamma-(010)_\Gamma-(0\bar{1}0)_\Gamma\sim x^2-y^2,\\ (100)_\Gamma+(\bar{1}00)_\Gamma+(010)_\Gamma+(0\bar{1}0)_\Gamma-2(001)_\Gamma\\ \qquad-2(00\bar{1})_\Gamma\sim x^2+y^2-2z^2;\end{cases}$$

$$\Gamma_{15}:\begin{cases}(100)_\Gamma-(\bar{1}00)_\Gamma\sim x,\\ (010)_\Gamma-(0\bar{1}0)_\Gamma\sim y,\\ (001)_\Gamma-(00\bar{1})_\Gamma\sim z.\end{cases}$$

如将波函数不展成平面波而展成对称化平面波，立即得到所需的分块对角化．如用第三、五两章的记号表达对称化平面波，则波函数可表为

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})=\sum_{\alpha,p,m}a_{\alpha pm}\psi_{pm}{}^{\alpha}. \tag{8.71}$$

将此展式用到薛定谔方程(8.1)中，则有

$$[\mathscr{H}_0-E+V(\mathbf{r})]\sum_{\alpha,p,m}a_{\alpha pm}\psi_{pm}{}^{\alpha}=0. \tag{8.72}$$

式中 $\mathscr{H}_0$ 代表动能算符．上式与对称化平面波 $\psi_{qn}{}^{\beta}$ 取标积并注意 $\mathscr{H}_0$、E 和 $V(\mathbf{r})$ 在 O_h 作用下是不变的，则有

$$\left(\psi_{qn}{}^{\beta},\sum_{\alpha,p,m}a_{\alpha pm}[\mathscr{H}_0-E+V(\mathbf{r})]\psi_{pm}{}^{\alpha}\right)=0,$$

或者，对所有 β，q 和 n 有

$$\sum_p a_{\beta pn}(\psi_{qn}{}^{\beta}, [\mathscr{H}_0 - E + V(\mathbf{r})]\psi_{pn}{}^{\beta}) = 0. \quad (8.73)$$

这还是一组关于未知系数 $a_{\beta pn}$ 的线性齐次方程，解各元素 $(\psi_{qn}{}^{\beta}, [\mathscr{H}_0 - E + V(\mathbf{r})]\psi_{pn}{}^{\beta})$ 的行列式可以得出本征值 E 和系数 $a_{\beta pn}$. 然而这里有着重大的差别，即此行列式的阶是相当小的——对于一定的 β 和 n 值，此阶等于 p（或 q）之值.

再回到我们已经讲过的例子. 从表 (8.8) 可知，表示 Γ_1 出现五次. 于是在此情形 $1 \leqslant p \leqslant 5$，要求解一个 5×5 的行列式，可解出与 Γ_1 对应的五个本征值. 表示 Γ_2' 和 Γ_{25} 各只出现一次. 这给出对应的 1×1 的方块，本身即是本征值. 表示 Γ_{25}' 出现两次，是三维的. 与 Γ_{25}' 的三个列 ($n = 1, 2, 3$; $p, q = 1, 2$) 相对应，有三个 2×2 的行列式. 解出其中任一个，得到两个各为三度简并的本征值. 表示 Γ_{12} 出现三次，是二维的. 与 Γ_{12} 的两个列 ($n = 1, 2$; $p, q = 1, 2, 3$) 相对应，有两个 3×3 的行列式. 但是只须解出其中一个行列式，就能得到三个本征值，每个本征值都是二度简并的. 末了，Γ_{15} 出现四次，于是有三个 4×4 的行列式，可以只解出其中一个，就能得到四个三度简并的本征值. 于是求解一个 33×33 的行列式问题简化为求解两个一维行列式和一个 2 阶、一个 3 阶、一个 4 阶以及一个 5 阶行列式的问题. 结果是在 $\mathbf{k} = 0$ 有 33 个电子能级. 不费很大力气便可把另外各组平面波包括进去，还可研究本征值的收敛性. 由自由电子近似情形过渡到近自由电子模型示意地表在图 (8.14) 中. 如本书已强调的，群论只给出简并的分裂. 能级确切的顺序由实际的势决定，并且必须解久期方程才能得出. 可能有这种情况，一个"强"势对能级的顺序可能有强烈的影响，对于 Si 和 Ge 如

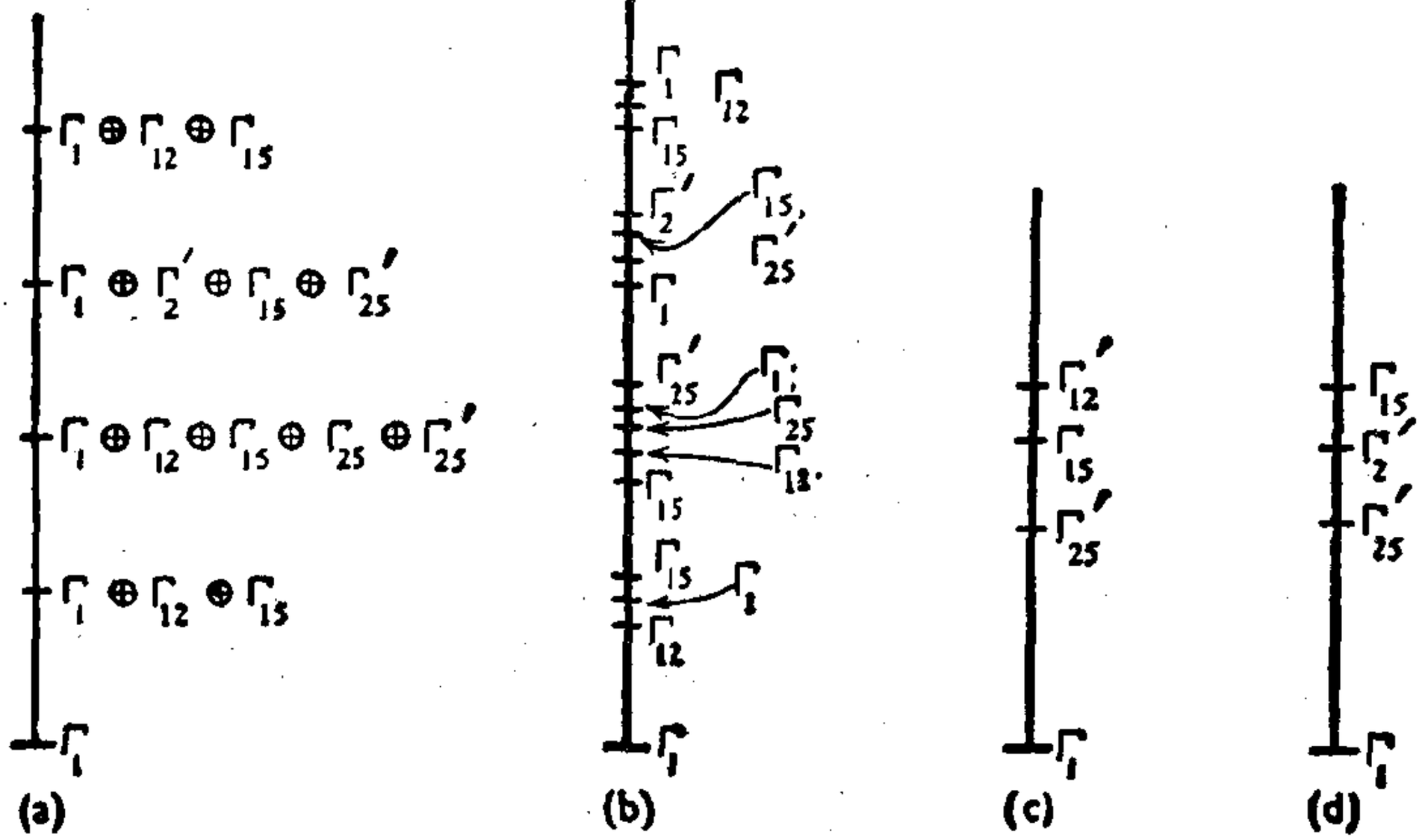


图 8.14　自由电子模型中电子能级的高度简并性 (a)；周期势作用下的分裂 (b)（示意图）；(c) 和 (d) 分别表示 Si 和 Ge 中 $\mathbf{k}=0$ 情形下的头几个能级(未按比例).

图 (8.14c) 和 (8.14d) 所示. 在 Si 的情形，排列顺序是 $\Gamma_1, \Gamma_{25}', \Gamma_{15}, \Gamma_{12}', \cdots$；而对于 Ge，排列顺序是 $\Gamma_1, \Gamma_{25}', \Gamma_2', \Gamma_{15}, \cdots$.

布里渊区中对称性低于全立方对称的任意点上，简化久期方程的办法便不那么有效. 虽然原则上步骤相同，但工作量增加了. 例如，沿着线 Δ 的波矢量的群是 C_{4v}，它有一维和二维不可约表示. 我们可以再次讨论形为 $\exp[i(\mathbf{k}-\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}]$ 的许多平面波，得出按 C_{4v} 的不可约表示变换的适当的对称化组合，并求解久期行列式的问题. 然而一般说来，各分块的维数要大于 Γ 点的. 在波矢量的群只是单位元的一般点上，我们必须解无任何因子分解的整个行列式（上例中的 33 × 33）. 换言之，波矢量的群越大，在一定工作量下本征值的准确度就越大. 显然，比较容易得出在对称点和沿着布里渊区对称线上的本征值.

在本节开始时我们指出过，结晶势在能带上的一个效应是对称性相同的能带的杂化. 在自由电子模型中，具有相同对称性的能带可以交叉. 例如，在图 (8.13) 中沿 ΓX 对称性为 Δ_1 的能带有若干条是交叉的. 引入周期势，这些简并被消除并得到新的能带.

作为例子，在图 (8.9) 的 $1 < E < 2$ 的区域内，考虑对称性为 Δ_1 和 $\Delta_1 \oplus \Delta_2 \oplus \Delta_5$ 的两个能带. 生成第一个能带的平面波是 $(\bar{1}00)_\Delta = \exp[i(k_x + 1)x]$，生成另一个能带的平面波有四个：$(110)_\Delta$，$(1\bar{1}0)_\Delta$，$(101)_\Delta$ 和 $(10\bar{1})_\Delta$. 按 Δ_1 变换的平面波的线性组合，是给出 $\exp(ik_x x)(\cos y + \cos z)$ 的四个平面波之和. 这两个对称化的函数按 Δ_1 变换. 在自由电子模型中它们在 $k = 1/4$ 处是简并的，其能量 $E = 25/16$. 当考虑到结晶势时，在这些对称性相同的函数之间，势将有不为零的矩阵元，而且解将是久期方程中有关分块的根. 这意味着，本征函数必须由对称性相同的所有函数的线性组合来构成. 这个现象称为杂化，并且具有一种明显的效应，即消除对称性相同的各能带之间的简并度. 图 (8.15) 显示的是由 Segall[7] 得到的铜 (fcc 结构) 沿 TX 的能带. 可以清楚地看出，

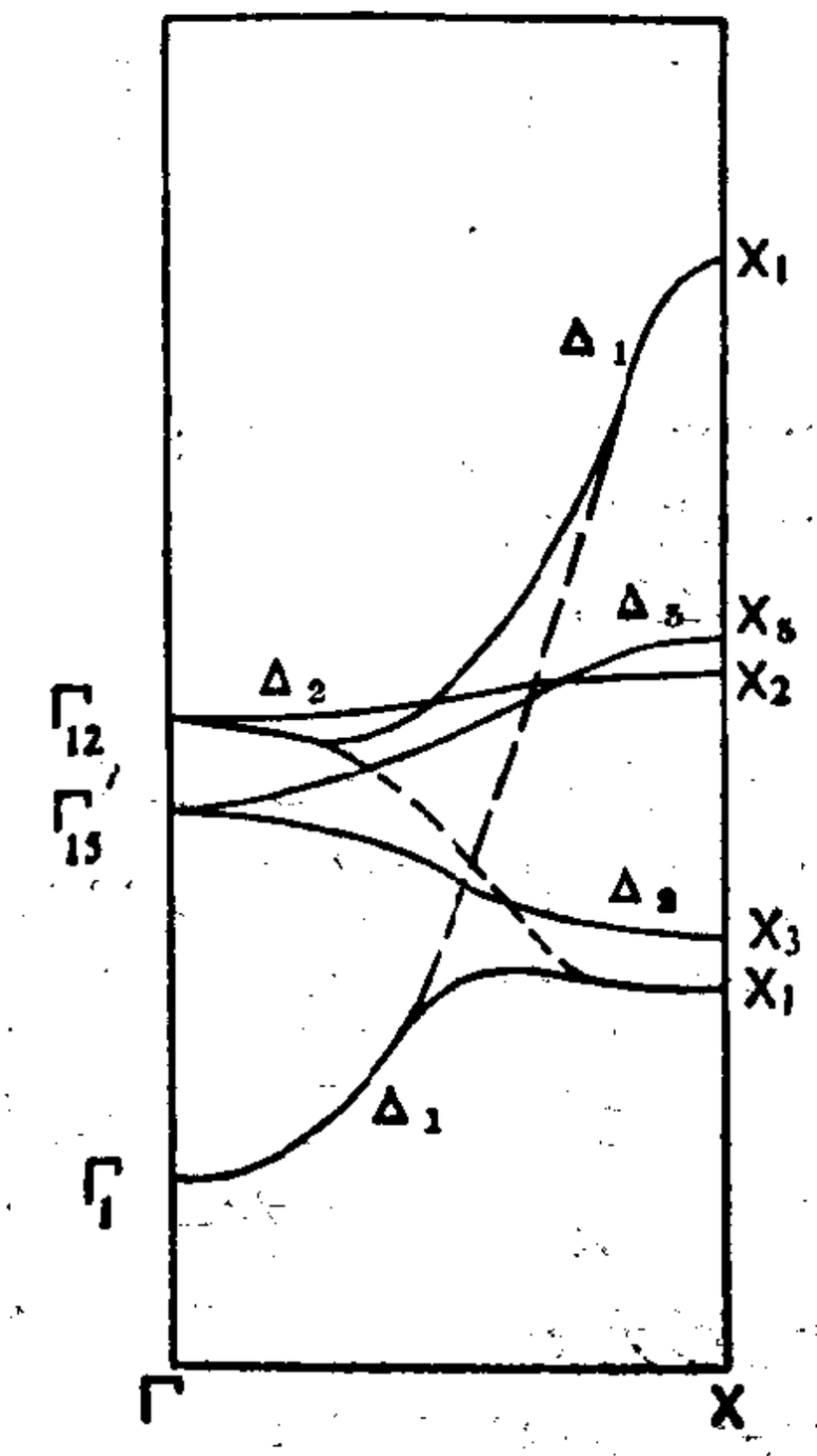


图 8.15 铜沿着 ΓX 的能带结构. 表明对称性 Δ_1 的两个能带杂化，点线是未杂化时的假设能级.

7) Segall (1962). 图是经作者同意后复制的.

对称性为 Δ_1 的两能带的杂化。因此可以把它当做普遍的规则：对称性相同的各能带不相交。

习　　题

(8.1)　证明维格纳-赛兹元胞具有晶格的全点群对称性。

(8.2)　若某矢量 **k** 的群为 K，证明 **k** 的星内任何矢量的群也是 K。

(8.3)　试求立方群 O 的在点 Γ 跟线 Δ、Λ 和 Σ 之间双值表示的相容性关系。

(8.4)　验证表 8.4，表 8.5 和表 8.6 给出的相容性关系。

(8.5)　试求图 (8.11) 和 (8.13) 所示 bcc 和 fcc 晶格的自由电子能带并验证对各种能带的标记。

(8.6)　为 bcc 和 fcc 晶格构造如表 8.3 的表格，列出在相应的布里渊区中各特殊点和对称线及对称面上的波矢量的群。用表 8.5 和表 8.6 给出的波矢量的群核对一下你所得出的结果。

(8.7)　试确定 fcc 晶格的以下各点处波矢量群：(i) U，(ii) K，沿着 (iii) WK，(iv) UL，(v) WU，(vi) KL 的一般点。求出在 W 和沿 WU 一般点处表示的相容性关系。

(8.8)　试确定 bcc 晶格在平面 ΓXP、ΓHN 和 ΓNP 上的一般点的波矢量的群。确定简单立方晶格在平面 ΓXM、ΓMR、ΓXR 和 MXR 上的一般点的波矢量的群。

(8.9)　试求二维长方晶格和六方晶格沿约化区方案的各对称线的自由电子能带。求出对各种能带的标记。

(8.10)　试画出简单立方晶格沿 ΓM、MR、XM 和 XR 的自由电子能带，并用不可约表示为它们标记。验证表 8.4 的相容性关系均满足。

(8.11)　尽管对称性相同的各能带有不相交的规则，试解释为何在自由电子模型中对称性明显相同的许多能带仍彼此相交。

(8.12)　试对 bcc 和 fcc 晶格构造如表 8.7 的表格，列出各组倒格矢。

參 考 文 献

Azaroff (1960); Bell (1954); Bhagavantam (1966); Bhagavantam and Venkatarayudn (1969); Callaway (1964); Falicov (1967); Hamermesh (1964); Harrison (1970); Jones (1960); Kittel (1963); Koster (1957); Koster, Dimmock and Wheeler (1963); Loebl (1968); Mariot (1962); Meijer and Bauer (1962); Nussbaum (1966); Slater (1965); Tinkham (1964).

附录 A　晶体的弹性系数

我们希望本书读者熟悉一下晶体弹性的一些基本事项[1)]. 胁强(或应力),其定义为作用给固体的单位面积上的力,是二秩九分量的张量,分量记为 X_x, Y_y, Z_z, Y_z, Z_x, X_y, Y_x, Z_y 和 X_z. 其中头三个分量是张胁强(张力),而后六个代表切胁强(切应力). 符号的大楷字母代表力的方向，而下标代表力作用面的(外)法线方向. 例如，Y_z 代表固体的法线指向 z 方向的. 单位面积上的作用力沿 y 方向的分量，当固体在静平衡(即不受合力和合力矩作用)时，可证明胁强张量是对称张量,因之

$$X_y = Y_x,\ Y_z = Z_y,\ Z_x = X_z. \tag{A.1}$$

于是我们只有六个独立的弹性胁强分量.

弹性胁变(应变)张量同样是二秩对称张量，有六个独立的无量纲分量 $e_{xx}, e_{yy}, e_{zz}, e_{yz} = e_{zy}, e_{zx} = e_{xz}, e_{xy} = e_{yx}$. 让我们将胁强和胁变分量表成六维列矢量.

$$x = \{e_{xx}, e_{yy}, e_{zz}, e_{yz}, e_{zx}, e_{xy}\},$$

$$X = \{X_x, Y_y, Z_z, Y_z, Z_x, X_y\}. \tag{A.2}$$

这里用曲括号代表列矢量. 胁强与胁变在一级近似上是满足胡克定律的,它们的分量彼此线性相关. 对于微小形变,这是一个好的近似,可以写出形如

$$x = SX,\ X = Cx \tag{A.3}$$

---

1) Kittel (1971), 第四章.

的因果关系，式中 S 和 C 均为六阶方阵[2]. 显然，C 是 S 的逆. S 的元素 $S_{ij}(1 \leqslant i, j \leqslant 6)$ 称为弹性顺性常数或简称为弹顺，而 C 的元素 C_{ij} 称为弹性倔强常数. 它们统称为固体的弹性常数. 虽然 (A.3) 中含有 36 个弹性常数，但它们可以选成对称的，使得 $C_{ij} = C_{ji}(S_{ij} = S_{ji})$. 这导致独立的弹性常数的数目减少为 21 个，甚至完全没有对称性的体系也是如此. 一个对称性最低（三斜晶系）的晶体共有 21 个独立弹性常数.

如晶体具有较高对称性，独立的弹性常数的个数可进一步减少. 这个结论可如下导出. 固体的弹性能密度可表成胁强分量的双线性函数(系数是弹性倔强常数)，其形式如下

$$U = \sum_{l=1}^{6} \sum_{k=1}^{l} \left(1 - \frac{1}{2}\delta_{kl}\right) C_{kl} e_k e_l, \tag{A.4}$$

式中用胁变分量作下标，令

$$\begin{aligned} xx &\equiv 1, \quad yy \equiv 2, \quad zz \equiv 3, \\ yz &\equiv 4, \quad zx \equiv 5, \quad xy \equiv 6. \end{aligned} \tag{A.5}$$

因此普遍的矩阵形为

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix}. \tag{A.6}$$

弹性能密度在晶体的任意对称变换下保持不变. 例如，考虑一个形变中的立方晶体，它的弹性能密度不会只因为重新标记 x, y 和 z 轴而改变. 我们将用两个例子明显地证明，

2) 注意 S 和 C 实际是四秩张量. 因为它们使一个二秩张量变成另一个二秩张量.

对弹性能密度这样的条件等价于对弹性常数的条件.结果是，某些弹性常数恒等于零，而其余常数彼此相等，从而大大减少独立的弹性常数的数目.

立方晶体

立方晶体的特征是绕四条空间对角线中的任意一条都有三重转动对称性. 这些转动对笛卡儿坐标轴的效果如表(A.1)所示.

表 A.1 绕空间对角线的三重转动对笛卡儿坐标轴的效果

编　　号	绕下列轴顺时针转动 $2\pi/3$	效　　果
1	$[111]$	$x\to y\to z\to x$
2	$[11\bar{1}]$	$x\to -z\to y\to x$
3	$[1\bar{1}1]$	$x\to z\to -y\to x$
4	$[\bar{1}11]$	$x\to -z\to -y\to x$

考虑将表(A.1)的第一个操作应用于晶体上，于是弹性能密度(A.4)取下列形式

$$
\begin{aligned}
U = {} & \frac{1}{2}C_{11}e_{yy}^{2} + C_{12}e_{yy}e_{zz} + C_{13}e_{yy}e_{xx} \\
& + C_{14}e_{yy}e_{zx} + C_{15}e_{yy}e_{xy} + C_{16}e_{yy}e_{yz} \\
& + \frac{1}{2}C_{22}e_{zz}^{2} + C_{23}e_{zz}e_{xx} + C_{24}e_{zz}e_{zx} \\
& + C_{25}e_{zz}e_{xy} + C_{26}e_{zz}e_{yz} + \frac{1}{2}C_{33}e_{xx}^{2} \\
& + C_{34}e_{xx}e_{zx} + C_{35}e_{xx}e_{xy} + C_{36}e_{xx}e_{yz} \\
& + \frac{1}{2}C_{44}e_{zx}^{2} + C_{45}e_{zx}e_{xy} + C_{46}e_{zx}e_{yz}
\end{aligned}
$$

$$+\frac{1}{2}C_{55}e_{xy}^2+C_{56}e_{xy}e_{yz}+\frac{1}{2}C_{66}e_{yz}^2. \quad (A.7)$$

若弹性能密度在此变换下保持不变，则对胁变分量的一切值，(A.7) 必恒等于 (A.4)．这仅当 (A.4) 和 (A.7) 对应项的系数彼此恒等时才有可能．对比 (A.4) 和 (A.7)，并计及 $e_{xy}=e_{yx}$，等等，得出

$$\begin{aligned}&C_{11}=C_{22}=C_{33},\ C_{12}=C_{23}=C_{13},\ C_{14}=C_{25}=C_{36},\\&C_{15}=C_{26}=C_{34},\ C_{16}=C_{24}=C_{35},\ C_{44}=C_{55}=C_{66},\\&C_{45}=C_{56}=C_{46}.\end{aligned} \quad (A.8)$$

于是，一个简单的对称变换将独立的弹性常数的数目从 21 个简化到 7 个．弹性能密度于是取下列形式

$$\begin{aligned}U=&\frac{1}{2}C_{11}(e_{xx}^2+e_{yy}^2+e_{zz}^2)\\&+C_{12}(e_{xx}e_{yy}+e_{yy}e_{zz}+e_{zz}e_{xx})\\&+C_{14}(e_{xx}e_{yz}+e_{yy}e_{zx}+e_{zz}e_{xy})\\&+C_{15}(e_{xx}e_{zx}+e_{yy}e_{xy}+e_{zz}e_{yz})\\&+C_{16}(e_{xx}e_{xy}+e_{yy}e_{yz}+e_{zz}e_{xx})\\&+\frac{1}{2}C_{44}(e_{yz}^2+e_{zx}^2+e_{xy}^2)\\&+C_{45}(e_{yz}e_{zx}+e_{zx}e_{xy}+e_{xy}e_{yz}).\end{aligned} \quad (A.9)$$

现在讨论另一个变换，例如表 (A.1) 中的第二个变换．注意到胁变分量的定义，$e_{y(-z)}=e_{(-y)z}=-e_{yz}$，$e_{(-y)(-z)}=e_{yz}$，等等．重复相似的步骤，即算出变换对弹性能密度 (A.9) 的影响，使 (A.9) 中对应项的系数等于新表达式中对应项系数，则得

$$\begin{aligned}&C_{14}=-C_{14},\ C_{15}=-C_{15},\\&C_{16}=-C_{16},\ C_{45}=-C_{45}.\end{aligned} \quad (A.10)$$

这使弹性能密度变为

$$U = \frac{1}{2} C_{11}(e_{xx}^2 + e_{yy}^2 + e_{zz}^2) + C_{12}(e_{xx}e_{yy} + e_{yy}e_{zz} + e_{zz}e_{xx}) + \frac{1}{2} C_{44}(e_{yz}^2 + e_{zx}^2 + e_{xy}^2). \tag{A.11}$$

表（A.1）中的其余两个操作（或者实际上点群 O_h 的所有其余操作）均使能密度（A.11）不变，因此并不引起进一步的简化．这表明立方晶体只有三个独立的弹性系数，这些常数习惯地取作 C_{11}，C_{12} 和 C_{44}．应用关系式（A.8）和（A.10），弹性系数的矩阵（A.6）变为

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix}. \tag{A.12}$$

注意，我们只应用了弹性能密度在绕空间对角线三重转动下的不变性，并未涉及绕坐标轴的四重对称性．因此上述分析结果对任何立方晶体都有效，这样的晶体点群可以是五个立方点群中的任何一个：T，T_d，T_h，O 或 O_h.

换一方式，应用胁强-胁变关系本身的各种变换而不借助于弹性能密度，也可以得出相同的结果．为了说明这一点，让我们全部写出方程（A.3）：

$$X_x = C_{11}e_{xx} + C_{12}e_{yy} + C_{13}e_{zz} + C_{14}e_{yz} + C_{15}e_{zx} + C_{16}e_{xy},$$

$$Y_y = C_{12}e_{xx} + C_{22}e_{yy} + C_{23}e_{zz} + C_{24}e_{yz} + C_{25}e_{zx} + C_{26}e_{xy},$$

$$
\begin{aligned}
Z_z &= C_{13}e_{xx} + C_{23}e_{yy} + C_{33}e_{zz} \\
&\quad + C_{34}e_{yz} + C_{35}e_{zx} + C_{36}e_{xy}, \\
Y_z &= C_{14}e_{xx} + C_{24}e_{yy} + C_{34}e_{zz} \\
&\quad + C_{44}e_{yz} + C_{45}e_{zx} + C_{46}e_{xy}, \\
Z_x &= C_{15}e_{xx} + C_{25}e_{yy} + C_{35}e_{zz} \\
&\quad + C_{45}e_{yz} + C_{55}e_{zx} + C_{56}e_{xy}, \\
X_y &= C_{16}e_{xx} + C_{26}e_{yy} + C_{36}e_{zz} \\
&\quad + C_{46}e_{yz} + C_{56}e_{zx} + C_{66}e_{xy}. \qquad \text{(A.13)}
\end{aligned}
$$

现在对上述各方程施以表(A.1)的第一变换 $(x\to y\to z\to x)$。于是上述各方程变成

$$
\begin{aligned}
Y_y &= C_{11}e_{yy} + C_{12}e_{zz} + C_{13}e_{xx} \\
&\quad + C_{14}e_{zx} + C_{15}e_{xy} + C_{16}e_{yz}, \\
Z_z &= C_{12}e_{yy} + C_{22}e_{zz} + C_{23}e_{xx} \\
&\quad + C_{24}e_{zx} + C_{25}e_{xy} + C_{26}e_{yz}, \\
X_x &= C_{13}e_{yy} + C_{23}e_{zz} + C_{33}e_{xx} \\
&\quad + C_{34}e_{zx} + C_{35}e_{xy} + C_{36}e_{yz}, \\
Z_x &= C_{14}e_{yy} + C_{24}e_{zz} + C_{34}e_{xx} \\
&\quad + C_{44}e_{zx} + C_{45}e_{xy} + C_{46}e_{yz}, \\
X_y &= C_{15}e_{yy} + C_{25}e_{zz} + C_{35}e_{xx} \\
&\quad + C_{45}e_{zx} + C_{55}e_{xy} + C_{56}e_{yz}, \\
Y_z &= C_{16}e_{yy} + C_{26}e_{zz} + C_{36}e_{xx} \\
&\quad + C_{46}e_{zx} + C_{56}e_{xy} + C_{66}e_{yz}. \qquad \text{(A.14)}
\end{aligned}
$$

将此与(A.13)对比,使对应项的系数相等,则得出与(A.8)同样的关系式. 类似地,利用表(A.1)的第二个变换并应用胁强-胁变关系的不变性,则得出关系(A.10)。作这些变换时,必须借助下述事实,即类似于胁变分量,胁强分量满足关系式 $X_{(-y)} = (-X)_{(y)} = -(X_y)$,而 $(-X)_{(-y)} = X_y$,等等. 于是最终得到(A.12)形式的弹性常数矩阵.

四方晶体

四方晶体的特征关系是 $a_1 = a_2 \neq a_3$ 和 $\alpha=\beta=\gamma=90°$. 晶格的点对称群是 D_{4h}. 取 x 和 y 轴分别沿 $\mathbf{a}_1$ 和 $\mathbf{a}_2$, z 轴沿 $\mathbf{a}_3$. 于是晶格绕 z 轴具有四重对称性. 绕 z 轴转动 90° 的效果是 $x \to y \to -x$, $z \to z$. 对弹性能密度 (A.4) 应用此操作, 使 (A.4) 和变换后的表达式中对应项的系数相等, 则得弹性常数的下列关系式:

$$\begin{aligned} &C_{11} = C_{22}, \quad C_{44} = C_{55}, \quad C_{13} = C_{23}, \\ &C_{16} = -C_{26}, \quad C_{34} = -C_{35}, \\ &C_{14} = C_{25} = C_{15} = C_{24} = C_{36} \\ &\quad = C_{45} = C_{46} = C_{56} = 0. \end{aligned} \tag{A.15}$$

这使独立的弹性常数的数目减少到 8, 并使弹性能密度变成

$$\begin{aligned} U = &\frac{1}{2} C_{11}(e_{xx}^2 + e_{yy}^2) \\ &+ \frac{1}{2} C_{33} e_{zz}^2 + C_{12} e_{xx} e_{yy} + C_{13}(e_{xx} + e_{yy}) e_{zz} \\ &+ C_{16}(e_{xx} - e_{yy}) e_{xy} + C_{34}(e_{yz} - e_{zx}) e_{zx} \\ &+ \frac{1}{2} C_{44}(e_{yz}^2 + e_{zx}^2) + \frac{1}{2} C_{66} e_{xy}^2. \end{aligned} \tag{A.16}$$

群 D_{4h} 也含有绕 x 或 y 轴的二重对称性. 考虑绕 x 轴转 π 角的转动, 它的效果是 $y \to -y$, $z \to -z$, $x \to x$. 将此用到能密度 (A.16) 上, 发现除含系数 C_{16} 和 C_{34} 的项应为零外, 所有其它项均不变. 于是能密度最终形式为

$$\begin{aligned} U = &\frac{1}{2} C_{11}(e_{xx}^2 + e_{yy}^2) \\ &+ \frac{1}{2} C_{33} e_{zz}^2 + C_{12} e_{xx} e_{yy} + C_{13}(e_{xx} + e_{yy}) e_{zz} \end{aligned}$$

$$+\frac{1}{2}C_{44}(e_{yz}^2+e_{zx}^2)+\frac{1}{2}C_{66}e_{xy}^2. \qquad \text{(A.17)}$$

可以看出，D_{4h} 的任何其他的变换均使双线性型 (A.17) 保持不变，因而不存在进一步的简化．因此四方晶体有六个独立的弹性常数，而弹性常数矩阵变成形式

$$\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{bmatrix}. \qquad \text{(A.18)}$$

下面列出各晶系的弹性常数矩阵[3]．只在主对角线一侧写出系数，因矩阵是对称的．

1. 三斜晶系：21 个独立常数

$$\begin{matrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ & & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ & & & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ & & & & C_{55} & C_{56} \\ & & & & & C_{66} \end{matrix}$$

2. 单斜晶系：13 个独立常数

$$\begin{matrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & C_{16} \\ & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & C_{26} \\ & & C_{33} & 0 & 0 & C_{36} \\ & & & C_{44} & C_{45} & 0 \\ & & & & C_{55} & 0 \\ & & & & & C_{66} \end{matrix}$$

3) Bhagavantam (1966)，第二章．

3. 正交晶系：9 个独立常数

$$\begin{matrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{55} & 0 \\ & & & & & C_{66} \end{matrix}$$

4. 四方晶系：

（i）点群 C_4, S_4, C_{4h}：7 个独立常数.

$$\begin{matrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & C_{16} \\ & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & -C_{16} \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & & & & C_{44} & 0 \\ & & & & & C_{66} \end{matrix}$$

（ii）点群 C_{4v}, D_{2d}, D_4, D_{4h}：6 个独立常数. 见方程 (A.18).

5. 三角晶系

（i）点群 C_3, S_6：7 个独立常数.

$$\begin{matrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & 0 \\ & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & -C_{15} & 0 \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & -C_{15} \\ & & & & C_{44} & C_{14} \\ & & & & & \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12}) \end{matrix}$$

（ii）点群 C_{3v}, D_3, D_{3d}：6 个独立常数.

$$
\begin{matrix}
C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\
 & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & 0 & 0 \\
 & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\
 & & & C_{44} & 0 & 0 \\
 & & & & C_{44} & C_{14} \\
 & & & & & \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})
\end{matrix}
$$

6. 六角晶系：5 个独立常数.

$$
\begin{matrix}
C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\
 & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\
 & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\
 & & & C_{44} & 0 & 0 \\
 & & & & C_{44} & 0 \\
 & & & & & \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})
\end{matrix}
$$

7. 立方晶系：3 个独立常数. 见方程(A.12).

8. 各向同性介质：2 个独立常数.

$$
\begin{matrix}
C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\
 & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\
 & & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\
 & & & \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12}) & 0 & 0 \\
 & & & & \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12}) & 0 \\
 & & & & & \frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})
\end{matrix}
$$

附录 B　压电现象与介电极化率

某些晶体具有在外电场作用下呈现电偶极矩的性质．某些这类晶体在胁强作用下甚至没有电场时也具有电偶极矩．后一种晶体称为压电晶体．水晶就是这种晶体的一个极好的例子．另一些例子是罗谢尔盐（四水酒石酸钾钠 $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$）和磷酸二氢钾（KH_2PO_4）型的铁电体．

电偶极矩是外电场在晶体内产生胁变的结果，从而一些量便发生了相互联系．如用 P 代表电极化强度（单位体积的电偶极矩），x 为弹性胁变，E 为外加电场而 X 为外加胁强，则这组变量（P, E, x, X）中的任意两个均可视为独立变量，其余两个视为因变量．对于弱场和小胁强，极化强度和胁变都按下式线性地依赖于 E 和 X[1]

$$P = -dX + \chi E, \quad x = -S^E X + \tilde{d}E \qquad \text{(B.1)}$$

这里 d 是压电胁变系数张量，χ 是介电极化率张量，S^E 是顺性张量，指标 E 代表弹性顺性依赖于电场，其量值是在恒定电场下计算的．

方程（B.1）不像看上去那样简单，因为电场 E 和电极化强度 P 均为矢量，而胁强 X 和胁变 x 均为二秩张量．于是得出 χ 是二秩张量（因与两个矢量有关）．d 是三秩张量（因为一个矢量和一个二秩张量有关）．S^E 如附录 A 中所讨论的是四秩张量．但是因为 x 和 X 只有六个而不是九个独立分量．如在附录 A 中一样，我们可以把它们写成列矢量（6 × 1 阶矩

1) Bhagavantam (1966), 第十四章; Fatuzzo and Merz (1967), P. 44; Kaenzig (1957), P. 71.

阵). 此外,由于 E 和 P 都是 3×1 阶的列矢量,因而压电胁变系数张量 d 的独立分量可写成 3×6 的矩阵形式

$$d=\begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix}. \tag{B.2}$$

同样,χ 是 3×3 矩阵,S^E 是 6×6 矩阵;(B.1) 中的 $\tilde{d}$ 代表 d 的转置矩阵,它是 3×3 阶的. 于是方程 (B.1) 第一式的明显形式为

$$\begin{aligned} P_x=&-d_{11}X_x-d_{12}Y_y-d_{13}Z_z-d_{14}Y_z-d_{15}Z_x\\ &-d_{16}X_y+\chi_{11}E_x+\chi_{12}E_y+\chi_{13}E_z,\\ P_y=&-d_{21}X_x-d_{22}Y_y-d_{23}Z_z-d_{24}Y_z-d_{25}Z_x\\ &-d_{26}X_y+\chi_{21}E_x+\chi_{22}E_y+\chi_{23}E_z,\\ P_z=&-d_{31}X_x-d_{32}Y_y-d_{33}Z_z-d_{34}Y_z-d_{35}Z_x\\ &-d_{36}X_y+\chi_{31}E_x+\chi_{32}E_y+\chi_{33}E_z \end{aligned} \tag{B.3}$$

大家普遍感兴趣的是,晶体有反演对称性的情况. 这时,极化强度 P 是一个极矢量,在反演下变为 $-P$. 然而胁强在反演操作下是不变的,于是 P 和 X 之间的线性关系便蕴含着:对有对称中心的晶体,P 必恒为零. 于是得出结论:有反演对称的晶体不能具有压电性. 这排除掉 12 个点群. 作为压电晶体可能有的点群只剩下 20 个. 我们将明显地计算两种情况下不为零的压电胁变系数.

立方晶体(点群 T 和 T_d)

具有点群 T_h、O 和 O_h 的晶体在反演下是不变的. 从上一段的讨论中得知,对有点群 T_h、O 和 O_h 的晶体,$d_{ij}=0$,其中 $1\leqslant i\leqslant3$,$1\leqslant j\leqslant6$. 剩下的立方群有两个:T 和 T_d.

对方程 (B.3) 施以三重转动 $x\to y\to z\to x$,得出下列方程(三个方程中只要考虑两个就够了):

$$P_y = -d_{11}Y_y - d_{12}Z_z - d_{13}X_x - d_{14}Z_z - d_{15}X_y$$
$$- d_{16}Y_z + \chi_{11}E_y + \chi_{12}E_z + \chi_{13}E_x,$$
$$P_z = -d_{21}Y - d_{22}Z_z - d_{23}X_x - d_{24}Z_x - d_{25}X_y$$
$$- d_{26}Y_z + \chi_{21}E_y + \chi_{22}E_z + \chi_{23}E_x. \qquad \text{(B.4)}$$

将它们分别与 (B.3) 的第二、第三方程对比，得到关系式

$$d_{11} = d_{22} = d_{33},\ d_{12} = d_{23} = d_{31},\ d_{13} = d_{21} = d_{32},$$
$$d_{14} = d_{25} = d_{36},\ d_{15} = d_{26} = d_{34},\ d_{16} = d_{24} = d_{35},$$
$$\chi_{11} = \chi_{22} = \chi_{33},\ \chi_{12} = \chi_{23} = \chi_{31},\ \chi_{13} = \chi_{21} = \chi_{32}. \qquad \text{(B.5)}$$

然后对方程 (B.3) 施以三重转动 $x \to -z \to y \to x$。记住 E 和 P 均为极矢量，因此 $P_{(-x)} = -P_x$ 和 $E_{(-x)} = -E_x$，等等，于是得出下列方程(仍只写两个方程)：

$$-P_z = -d_{11}Z_z - d_{12}X_x - d_{13}Y_y + d_{14}X_y - d_{15}Y_z$$
$$+ d_{16}Z_x - \chi_{11}E_z + \chi_{12}E_x - \chi_{13}E_y,$$
$$P_x = -d_{21}Z_z - d_{22}X_x - d_{23}Y_y + d_{24}X_y - d_{25}Y_3$$
$$+ d_{26}Z_x - \chi_{21}E_z + \chi_{22}E_x - \chi_{23}E_y. \qquad \text{(B.6)}$$

再将这些方程分别与 (B.3) 的第三、第一方程进行对比，得到 (B.5) 以外的下列关系：

$$d_{11} = -d_{33},\ d_{12} = -d_{31},\ d_{13} = -d_{32},\ d_{15} = -d_{34},$$
$$d_{24} = -d_{16},\ \chi_{12} = -\chi_{31},\ \chi_{13} = -\chi_{21}. \qquad \text{(B.7)}$$

与 (B.5) 一起，这些方程只留下三个不为零的压电胁变系数，其中只有一个 ($d_{14} = d_{25} = d_{36}$) 是独立的，三个不为零的介电极化率分量中也只有一个 ($\chi_{11} = \chi_{22} = \chi_{33}$) 是独立的。因为立方晶体有点群 T 和 T_d，所以有

$$d = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} \end{bmatrix}, \qquad \text{(B.8a)}$$

$$\chi = \begin{bmatrix} \chi_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{11} \end{bmatrix}. \tag{B.8b}$$

于是方程 (B.3) 变为

$$\begin{aligned} P_x &= -d_{14}Y_z + \chi_{11}E_x, \\ P_y &= -d_{14}Z_x + \chi_{11}E_y, \\ P_z &= -d_{14}X_y + \chi_{11}E_z. \end{aligned} \tag{B.9}$$

四方晶体(点群 C_{4v})

四方晶体可以有七个点群 C_4, S_4, C_{4h}, D_{2d}, C_{4v}, D_4 和 D_{4h} 之一. 其中 C_{4h} 和 D_{4h} 含有反演对称性从而要从压电类中排除掉. 剩下五个群中的每一个都要引出不同的一组不为零的压电胁变系数. 作为示例，我们只讨论一种情况——群 C_{4v}.

令 z 轴为四重对称轴.于是绕 z 轴的四重转动具有 $x \to y \to -x$, $z \to z$ 的效果. 对方程 (B.3) 施此操作得

$$\begin{aligned} P_y &= -d_{11}Y_y - d_{12}X_x - d_{13}Z_z + d_{14}X_z - d_{15}Z_y \\ &\quad + d_{16}Y_x + \chi_{11}E_y - \chi_{12}E_x + \chi_{13}E_z, \\ -P_x &= -d_{21}Y_y - d_{22}X_x - d_{23}Z_z + d_{24}X_z - d_{25}Z_y \\ &\quad + d_{26}Y_x + \chi_{21}E_y - \chi_{22}E_x + \chi_{23}E_z, \\ P_z &= -d_{31}Y_y - d_{32}X_x - d_{33}Z_z + d_{34}X_z - d_{35}Z_y \\ &\quad + d_{36}Y_x + \chi_{31}E_y - \chi_{32}E_x + \chi_{33}E_z. \end{aligned} \tag{B.10}$$

与 (B.3) 对比得出

$$\begin{aligned} &d_{11} = \pm d_{22} \equiv 0, \ d_{12} = \pm d_{21} \equiv 0, \ d_{13} = \pm d_{23} \equiv 0, \\ &d_{16} = \pm d_{26} \equiv 0, \ d_{34} = \pm d_{35} \equiv 0, \ \chi_{13} = \pm \chi_{23} \equiv 0, \\ &\chi_{31} = \pm \chi_{32} \equiv 0, \ d_{36} = -d_{36} \equiv 0, \ d_{14} = -d_{25}, \\ &d_{15} = d_{24}, \ d_{31} = d_{32}, \ \chi_{11} = \chi_{22}, \ \chi_{12} = -\chi_{21}. \end{aligned} \tag{B.11}$$

于是方程 (B.3) 简化为

$$P_x = -d_{14}Y_z - d_{15}Z_x + \chi_{11}E_x + \chi_{12}E_y,$$
$$P_y = -d_{15}Y_z + d_{14}Z_x - \chi_{12}E_x + \chi_{11}E_y,$$
$$P_z = -d_{31}X_x - d_{31}Y_y - d_{33}Z_z + \chi_{33}E_z. \qquad \text{(B.12)}$$

现在对(B.12)施以 xz 平面上的反射，使 y 变成 $-y$. 可以看出，这导致上面两个系数为零:

$$d_{14} = 0, \quad \chi_{12} = 0. \qquad \text{(B.13)}$$

群 C_{4v} 其他的操作不再引起进一步的简化. 于是对有点群 C_{4v} 的四方压电晶体，电极化强度与所施胁强及所施电场的关系为

$$P_x = -d_{15}Z_x + \chi_{11}E_x,$$
$$P_y = -d_{15}Y_z + \chi_{11}E_y,$$
$$P_z = -d_{31}X_x - d_{31}Y_y - d_{33}Z_z + \chi_{33}E_z. \qquad \text{(B.14)}$$

压电胁变系数矩阵和介电极化率矩阵的形式为

$$d = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \qquad \text{(B.15a)}$$

$$\chi = \begin{bmatrix} \chi_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{33} \end{bmatrix}. \qquad \text{(B.15b)}$$

对所有 20 个允许的点群，其不为零的压电胁变系数总表可以在 Bhagavantam[2] 的书中查到.

2) Bhagavantam (1966). P. 161.

附录C　时间反转对称性和简并

我们在第五章已经知道，对称性通常与简并有关．这是因为一个较大的对称性群常常有较大维数的不可约表示，此维数直接决定着简并度．然而，当体系的对称性群也包含时间反转对称时，全对称性群的算符中，有些是幺正的，有些是反幺正的．因此不可能在通常意义下定义群的矩阵表示．这一点可从下面看出．

令G代表无时间反转体系的对称性群．包括与G的全部操作对易的时间反转对称性T后，完全对称性群便是$G\otimes(E, T)$．令$\{\phi_i\}$是生成G的一个表示Γ的函数集合，并设A和B是G的某些元素，则有

$$B\phi_i = \sum_j \phi_j \Gamma_{ji}(B). \tag{C.1}$$

用算符TA作用上式，得到

$$TA(B\phi_i) = \sum_j (TA)[\phi_j \Gamma_{ji}(B)]$$

$$= \sum_j (TA\phi_j)\Gamma_{ji}^*(B). \tag{C.2}$$

这里利用反线性算符的性质(2.55)得出的．可是TA作用于ϕ_j也必定是ϕ_i的一个线性组合，于是

$$TA\phi_j = \sum_k \phi_k \Gamma_{kj}(TA). \tag{C.3}$$

这里$\Gamma_{ki}(TA)$是与算符TA对应的矩阵元．在(C.2)中应用此式，有

$$TAB\phi_i = \sum_{j,k} \phi_k \Gamma_{kj}(TA)\Gamma_{ji}^*(B). \qquad \text{(C.4)}$$

但是考虑算符 TAB 直接作用 ϕ_k 的效果，必有

$$TAB\phi_i = \sum_k \phi_k \Gamma_{ki}(TAB). \qquad \text{(C.5)}$$

对比 (C.4) 和 (C.5) 并记住 ϕ_k 都是相互无关的函数，得到矩阵关系

$$\Gamma(TAB) = \Gamma(TA)\Gamma^*(B) \neq \Gamma(TA)\Gamma(B). \quad \text{(C.6)}$$

这表明，此处的表示矩阵不满足第三章开始时定义的通常表示的性质 (3.1)．因此这些矩阵不构成通常含义的群表示．维格纳称这样一组矩阵为群的既包含幺正算符也包含反幺正算符的*共表示* (corepresentation)．

对于群只含幺正算符的情况，我们在第五章已经讨论过对称性与简并性的关系，并证明了各种简并度等于对称性群的各个不可约表示的维数．但是当群含有反幺正算符时，第三章的表示理论便不再适用．然而维格纳证明，要回答时间反转对称性是否为体系带来额外的简并问题，可从研究只与对称性群（即不计时间反转对称性的对称性群 G）的幺正算符相对应的表示矩阵中得到回答．

令 Γ 为群 G 的一个表示，则习题(3.3)告诉我们，Γ^* 也是 G 的一个表示．于是出现下列三种情况：(a) Γ 和 Γ^* 等价于同样的实不可约表示，即有同样的实特征标；(b) Γ 和 Γ^* 不等价，即有不同的特征标；(c) Γ 和 Γ^* 是等价的，但不能化为实的，即有同样的特征标，然而是复数．

为了运用维格纳的结果，我们必须讨论体系分别有(i)整数自旋，(ii)半奇数自旋．上面三种情况 (a)、(b)、(c) 跟自旋的两种情况 (i) 和 (ii) 结合起来，共有六种可能性．于是维格纳关于额外简并度的结果可以表述如下：

在情况 a(i) 和 c(ii)，无额外简并度；

在情况 b(i)，b(ii)，a(ii) 和 c(i)，加倍简并度. (C.7)

为了确定一个群的给定表示是属于 (a)、(b)、还是 (c)，Frobenius 和 Schur 发现了一个简单的准则，它只与表示 Γ 的特征标 χ 有关. 此准则如下：

$$\sum_{A\in G}\chi(A^2)=\begin{cases} g\text{——情况 (a)}, \\ 0\text{——情况 (b)}, \\ -g\text{——情况 (c)}. \end{cases} \tag{C.8}$$

式中 g 是群 G 的阶.

从准则 (C.7) 我们注意到，在表示 Γ 和 Γ^* 不等价的情况 [情况 (b)]，不论自旋是整数还是半奇数，简并度都加倍. 由于这个缘故，在点群不可约表示的表 (7.7) 中我们把复共轭表示括在一起. 考虑不可约表示 Γ 和 Γ^* 的基函数. 虽然 G 中不存在使 Γ 和 Γ^* 的基函数相混合的算符. 混合这些函数的是时间反转算符. 因此在有时间反转对称性时 Γ 和 Γ^* 是简并的.

能带理论中的时间反转

晶体的对称性群是它的空间群. 因为一个空间群包含大量(实际是无穷多)的元素，Frobenius-Schur 准则(C.8)就不方便了. Herring 制订出一个较简单的准则，它只需要波矢量 $\mathbf{k}$ 群的不可约表示的特征标. 这个准则是

$$\sum_{B}\chi(B^2)=\begin{cases} n\text{——情况 (a)}, \\ 0\text{——情况 (b)}, \\ -n\text{——情况 (c)}. \end{cases} \tag{C.9}$$

式中求和遍及所有使 $\mathbf{k}$ 变到 $-\mathbf{k}$ 的点群元素，n 是这种元素的数目. 显然，B^2 将使 $\mathbf{k}$ 不变，因此是属于波矢量 $\mathbf{k}$ 群的.

时间反转对称性在电子能带结构上的重要结果是

$$E(\mathbf{k}\uparrow) = E(-\mathbf{k}\downarrow), \tag{C.10}$$

式中 $E(\mathbf{k}\uparrow)$ 是波矢量为 $\mathbf{k}$、自旋向上的电子的能量，余类推。为了证明此式，把薛定谔方程写成

$$\mathscr{H}\psi_{\mathbf{k}\uparrow} = E(\mathbf{k}\uparrow)\psi_{\mathbf{k}\uparrow}. \tag{C.11}$$

式中 $\psi_{\mathbf{k}\uparrow}$ 是波矢量 $\mathbf{k}$ 的布洛赫函数与自旋向上的函数之积：

$$\psi_{\mathbf{k}\uparrow} = \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \times \text{自旋向上的函数}. \tag{C.12}$$

如晶体有时间反转对称性，哈密顿算符 $\mathscr{H}$ 与时间反转算符 T 对易，函数 $T\psi_{\mathbf{k}\uparrow}$ 必和 $\psi_{\mathbf{k}\uparrow}$ 简并。记住 $T = i\sigma_y K$，这里 K 是复共轭算符。若用 T 作用 (C.12) 的 $\psi_{\mathbf{k}\uparrow}$，泡利自旋算符 σ_y 只作用在自旋函数上，使自旋向上的函数变为自旋向下的函数。我们有

$$T\psi_{\mathbf{k}\uparrow} = i\sigma_y K\psi_{\mathbf{k}\uparrow} = i\exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})u_{\mathbf{k}}^*(\mathbf{r}) \times \text{自旋向下的函数}. \tag{C.13}$$

显然，波矢量为 $-\mathbf{k}$ 的布洛赫函数与自旋向下的函数之积可以表为 $\phi_{-\mathbf{k}\downarrow}$。但是必须有

$$\mathscr{H}\phi_{-\mathbf{k}\downarrow} = E(-\mathbf{k}\downarrow)\phi_{-\mathbf{k}\downarrow} \tag{C.14}$$

将此与 (C.11) 对比并注意由于时间反转对称性，$\psi_{\mathbf{k}\uparrow}$ 和 $\phi_{-\mathbf{k}\downarrow}$ 必是简并的，我们立即得出结果 (C.10)。不论晶体的空间对称性如何，这个结论都是有效的。

此外，若晶体有反演对称性，容易看出有

$$E(\mathbf{k}\uparrow) = E(-\mathbf{k}\uparrow). \tag{C.15}$$

因为空间反演算符使 $\mathbf{k}$ 变为 $-\mathbf{k}$，但并不作用于自旋。若同时存在着时间反转和空间反演对称性，对于任意自旋，可以将 (C.10) 和 (C.15) 结合起来而直接写出

$$E(\mathbf{k}) = E(-\mathbf{k}). \tag{C.16}$$

参考文献

在脚注与每章之末已开列了参考文献. 现按字母顺序汇集如下:

Albert, A. A. (1956). *Fundamental Concepts of Higher Algebra* (University of Chicago Press, Chicago).

Alexandroff, P.S. (1959), *Introduction to the Theory of Groups* (Blackie and Son, London).

Azaroff, L.V. (1960), *Introduction to Solids* (McGraw-Hill, New York).

Ballhausen, C.J. (1962), *Introduction to Ligand Field Theory* (McGraw-Hill, New York).

Bell, D.G. (1954), *Revs. Mod. Phys.* 26, 106.

Bell, E.T. (1965), *Men of Mathematics* (Penguin Books Ltd., Harmondsworth, Middlesex, England).

Bhagavantam, S. (1966), *Crystal Symmetry and Physical Properties* (Academic Press, London).

Bhagavantam, S., and T. Venkatarayudu (1969), *Theory of Groups and Its Applications to Physical Problems* (Academic Press, New York).

Bloss, F.D. (1971), *Crystallography and Crystal Chemistry* (Holt, Rinehart and Winston, New York).

Boerner, H. (1963), *Representations of Groups* (North-Holland, Amsterdam).

Bouckaert, L.P., R. Smoluchowski and E. Wigner (1936), *Phys. Rev.* **50**, 58.

Bradley, C.J., and A. P. Cracknell (1972), *The Mathematical Theory of Symmetry in Solids* (Clarendon Press, Oxford).

Buerger, M.J. (1967), *Elementary Crystallography* (John Wiley & Sons, New York).

Burrow, M. (1965), *Representation Theory of Finite Groups* (Academic Press, New York).

Callaway, J. (1964), *Energy Band Theory* (Academic Press, New York).

Carruthers, P. (1966), *Introduction to Unitary Symmetry* (Wiley-Interscience, New York).

Cotton, F.A. (1963), *Chemical Applications of Group Theory* (John Wiley & Sons, New York).

Courant, R., and D. Hilbert (1966), *Methods of Mathematical Physics* (Wiley-Interscience, New York).

Cracknell, A.P. (1968), *Applied Group Theory* (Pergamon Press, Oxford).

Dixon, J. D. (1967), *Problems in Group Theory* (Blaisdell Publishing Co., Waltham, Mass.)

Edmonds, A. R. (1968), *Angular Momentum in Quantum Mechanics* (Princeton University Press, Princeton, N.J.).

Englefield, M.J. (1972), *Group Theory and the Coulomb Problem* (Wiley-Interscience, New York).

Eyring, H., J. Walter and G. E. Kimball (1944), *Quantum Chemistry* (John Wiley & Sons, New York).

Falicov, L.M. (1967), *Group Theory and Its Physical Applications* (Chicago University Press, Chicago).

Fano, U., and G. Racah (1959), *Irreducible Tensorial Sets* (Academic Press, New York).

Fatuzzo, E., and W. J. Merz (1967), *Ferroelectricity* (North-Holland, Amsterdam).

Fonda, L., and G. C. Ghirardi (1970), *Symmetry Principles in Quantum Physics* (Marcel Dekker, New York).

Gelfand, I. M., R. A. Minlos and Z. Ya. Shapiro (1963), *Representations of the Rotation and Lorentz Groups and Their Applications* (Pergamon Press, Oxford).

Gottfried, K. (1966), *Quantum Mechanics* (Benjamin, New York).

Gourdin, M. (1968), *Unitary Symmetries* (John Wiley & Sons, New York).

Hall, M. (1968), *Theory of Groups* (Academic Press, New York).

Halmos, P. R. (1958), *Finite Dimensional Vector Spaces* (Van Nostrand, Princeton, N. J.).

Hamermesh, N. (1964), *Group Theory* (Addison-Wesley, Reading, Mass.).

Harrison, W. A. (1970), *Solid State Theory* (McGraw-Hill, New York).

Heine, V. (1960), *Group Theory in Quantum Mechanics* (Pergamon Press, New York)..

Helmberg, G. (1969), *Introduction to Spectral Theory in Hilbert Space* (North-Holland, Amsterdam).

Hermann, R. (1966), *Lie Groups for Physicists* (Benjamin, New York).

Jackson, J.D. (1962), *Mathematics for Quantum Mechanics* (Benjamin, New York.)

Jansen, L., and M. Boon (1967), *Theory of Finite Groups* (North-Holland, Amsterdam).

Jones, H. (1960), *Theory of Brillouin Zones and Electronic States in Crystals* (North-Holland, Amsterdam).

Joshi, A. W. (1975), *Matrices and Tensors in Physics* (Wiley Eastern, New Delhi).

Judd, B. R. (1969), in *Atomic Physics* (Edited by Bederson, Cohen and Pichanick, Plenum Press, New York), p. 199.

Kaenzig, W. (1957), in *Solid State Physics* (Edited by Seitz and Turnbull, Academic Press, New York), Vol. 4, p. 1.

Kahan, T. (1965), *Theory of Groups in Classical and Quantum Physics* (Oliver and Boyd, Edinborough).

Kittel, C. (1963) *Quantum Theory of Solids* (John Wiley & Sons, New York).

Kittel, C. (1971), *Introduction to Solid State Physics*, (John Wiley & Sons, New York).

Koster, G. F. (1957), in *Solid State Physics* (Edited by Seitz and Turnbull, Academic Press, New York), Vol. 5, p. 174.

Koster, G. F., J. Dimmock and R. Wheeler (1963), *Properties of the Thirty-Two Point Groups* (MIT Press, Cambridge, Mass.).

Kovalev, O. V. (1965), *Irreducible Representations of Space Groups* (Gordan and Breach, London).

Kreyszig, E. (1967), *Advanced Engineering Mathematics* (John Wiley & Sons, New York).

Kuhn, H. J. (1969), *Atomic Spectra* (Longmans, Green and Co., London).

Landau, L. D., and E. M. Lifshitz (1968), *Statistical Physics* (Pergamon Press, Oxford).

Lipkin, H. J. (1965), *Lie Groups for Pedestrians* (North-Holland, Amsterdam).

Loebl, E. M. (1968) (Editor), *Group Theory and Its Applications* (Academic Press, New York).

Lyubarskii, G. Yu. (1960), *Application of Group Theory in Physics* (Pergamon Press, Oxford).

Margenau, H., and G. M. Murphy (1966), *Mathematics for Physics and Chemistry* (Affiliated East-West Press, New Delhi).

Mariot, L. (1962), *Group Theory and Solid State Physics* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J.).

Meijer, P. H. E., and E. Bauer (1962), *Group Theory* (North-Holland, Amsterdam).

Meschkowski, H. (1968), *Series Expansions for Mathematical Physicists* (Oliver and Boyd, Edinborough).

Messiah, A. (1965), *Quantum Mechanics* (North-Holland, Amsterdam).

Murnagham, F. D. (1963), *Theory of Group Representations* (Dover, London).

Naimark, M. A. (1964), *Linear Representations of the Lorentz Group* (Pergamon Press, Oxford).

Ne'eman, Y., and M. Gell-Mann (1964), *The Eightfold Way* (Benjamin, New York).

von Neumann, J. (1955), *Mathematical Foundations of Quantum Mechanics* (Princeton University Press, Princeton, N. J.).

Newing, R. A., and J. Cunningham (1967), *Quantum Mechanics* (Oliver and Boyd, Edinborough).

Nussbaum, A. (1966), in *Solid State Physics* (Edited by Seitz and Turnbull, Academic Press, New York), Vol. 18, p. 165.

Phillips, F. C. (1963), *An Introduction to Crystallography* (Longmans, London).

Rose, M. E. (1967), *Elementary Theory of Angular Momentum* (John Wiley and Sons, New York).

Rosenthal, J. E., and G. M. Murphy (1936), *Revs. Mod. Phys.* 8, 317.

Rotenberg, M., R. Bivins, N. Metropolis and J. K. Wooten (1959), *The 3-j and 6-j Symbols* (MIT Press, Cambridge, Mass.).

Schenkman, E. (1965), *Group Theory* (Van Nostrand, Princeton, N. J.).

Schiff, L. I. (1968), *Quantum Mechanics* (McGraw-Hill, New York).

Schmeidler, W. (1965), *Linear Operators in Hilbert Space* (Academic Press, New York).

Segall, B. (1962), *Phys. Rev.* 125, 109.

Shilov, G. E. (1965), *An Introduction to the Theory of Linear Spaces* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J.).

Simmons, G. F. (1963), *Introduction to Topology and Modern Analysis* (McGraw-Hill, New York).

Slater, J. C. (1960), *Quantum Theory of Atomic Structure*, Vol. II, (McGraw-Hill, New York).

Slater, J. C. (1963), *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. I (McGraw-Hill, New York).

Slater, J. C. (1965), *Quantum Theory of Molecules and Solids*, Vol. II (McGraw-Hill, New York).

Sudarshan, E. C. G., and N. Mukunda (1974), *Classical Dynamics : A Modern Perspective* (John Wiley and Sons, New York).

Talman, J. D. (1968), *Special Functions—A Group Theoretic Approach* (Benjamin, New York).

Tinkham, M. (1964), *Group Theory and Quantum Mechanics* (McGraw-Hill, New York).

Trigg, G. L. (1964), *Quantum Mechanics* (Van Nostrand, Princeton, N. J.).

Van der Waerden, B.L. (1949), *Modern Algebra* (Frederick Unger, New York).

White, H. E. (1934). *Introduction to Atomic Spectra* (McGraw-Hill, New York).

Wigner, E. P. (1959), *Group Theory and Its Applications to Quantum Mechanics of Atomic Spectra* (Academic Press, New York).

Wybourne, B. G. (1974), *Classical Groups for Physicists* (John Wiley & Sons, New York).

Zak, J., A. Casher, M. Gluck and Y. Gur (1970), *The Irreducible Representations of Space Groups* (Benjamin, New York).

Ziman, J. M. (1969), *Elements of Advanced Quantum Theory* (Cambridge University Press, London).

[General Information]
书名=物理学中的群论基础
作者=[印度]A.W.约什
页数=349
SS号=10071383
出版日期=